

УДК 538.975\_L-V:535:935

## НАПРАВЛЕННЫЙ ФОТОТОК В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–ШЕФФЕРА

А. С. Алексеев<sup>1</sup>, А. В. Ефимов<sup>2</sup>, В. И. Чухарев<sup>2</sup>, Х. Лемметюйнен<sup>2</sup>

*В трехслойных пленках Ленгмюра–Шеффера, состоявших из монослоя молекул донорно-акцепторной диады фталоцианина-фуллерена ( $\text{Bu}_3\text{ProM}_2\text{F}$ ) и двух слоев полимера поли(3-гексилтиофена) (PHT), помещенных в электрохимическую ячейку, измерялся электрический ток, возникавший в результате оптического возбуждения образцов в отсутствие внешнего источника напряжения. Возбуждение осуществлялось светом ксеноновой лампы, прошедшим через монохроматор, либо источником, имитирующим солнечный спектр. Показано, что в последнем случае плотность тока в образцах достигала 40–50 мкА/см<sup>2</sup>. Измерены вольт-амперные характеристики образцов, а с помощью метода максвелловского смещения заряда с временным разрешением изучены фотовольтаические отклики трехслойных структур. Продемонстрирована преимущественная ориентация молекул диады в пленке.*

**Ключевые слова:** пленки Ленгмюра–Шеффера, донорно-акцепторная диада, фотоиндуцированный перенос заряда, фототок.

В последние годы в научной литературе уделяется значительное внимание органическим веществам, обладающим фотоэлектрическими свойствами, с целью их использования для создания устройств нанoeлектроники, а также элементов преобразования световой энергии в электричество. Преимуществами таких устройств по сравнению с неорганическими системами являются их низкая себестоимость, малый вес и возможность использования гибких подложек.

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

<sup>2</sup> Отделение химии и биоинженерии, Технологический университет, Тампере, Финляндия.

Тонкопленочные органические фотоэлектрические системы представляют собой ансамбли взаимодействующих функциональных молекул, которые можно изготовить с помощью различных технологических методов, среди которых особое место занимают методы Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) [1]. Данные методы позволяют получать моно- и мультислойные пленки с упорядоченной структурой и преимущественной ориентацией амфифильных молекул в каждом монослое.

Изучению процессов фотоиндуцированного переноса электрона в органических тонкопленочных структурах различных амфифильных молекул посвящен целый ряд публикаций [2–13]. Исследования фотовольтаических свойств структур проводились с помощью метода максвелловского смещения заряда с временным разрешением (МЗС), разработанного ранее [14]. Измерялись фотовольтаические отклики образцов, возникавшие в результате разделения зарядов при фотоиндуцированном переносе электронов с доноров на акцепторы. Благодаря ориентации молекул в монослоях, перенос зарядов происходил в направлении нормали к поверхности пленки.

В данной работе основное внимание было уделено измерениям фототока в упорядоченных тонкопленочных структурах, обладавших свойством направленного фотоиндуцированного переноса заряда. Опытные образцы представляли собой трехслойную пленку, нанесенную на стеклянную подложку с полупрозрачным проводящим слоем окиси индия и олова (ИТО). Исследуемая структура состояла из ЛШ монослоя молекул донорно-акцепторной диады фталоцианина-фуллерена **Bu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F** [11] (далее обозначаемая как **Ph-F**) и двух ЛШ слоев коммерчески доступного (Aldrich) полимера поли(3-гексилтиофена) **ПНТ**, выполнявших роль вторичных электронных доноров [7]. Структура образцов для измерения фототока была следующей:

стекло + ИТО электрод/**ПНТ** (2 слоя)/**Ph-F** (1 слой).

В экспериментах по измерению фотовольтаических откликов методом МЗС слои активных веществ (**ПНТ** и **Ph-F**) отделялись от проводящих электродов образца изолирующими слоями нейтральных молекул октадециламина (**ОДА**). В этих двух случаях внешний источник электрического напряжения отсутствовал. Последовательность переноса слоев на подложку была выбрана с учетом пространственной ориентации молекул диады, когда акцепторные части диад, фуллерены, находились на поверхности трехслойной структуры, наиболее удаленной от ИТО электрода.

Монослои формировались на поверхности водной субфазы на установке “KSV Minitrough 2” (KSV Instruments Ltd.). Субфаза, приготовленная с помощью системы очистки воды Milli-Q, имела pH~7 за счет добавления в нее фосфатного буфера.

Спектры поглощения образцов измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600. На рис. 1(а) представлены спектры поглощения исследуемой структуры, измеренные после переноса на подложку двух слоев полимера **РНТ** и последующего добавления к ним монослоя молекул диады **Ph-F**.

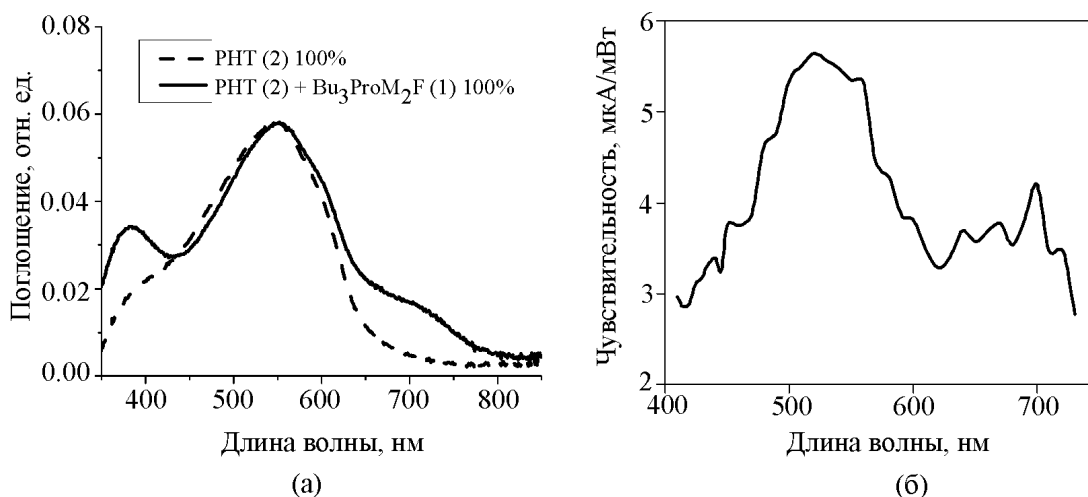


Рис. 1: (а) Спектры поглощения экспериментальных образцов; (б) Спектр действия трехслойного образца.

Вольт-амперные характеристики образцов измерялись с помощью вольтамперметра E5272A (Agilent Technologies). Образец находился в электрохимической ячейке [13]. Пленка ИТО площадью  $0.25 \text{ см}^2$  на подложке образца служила рабочим электродом, а платиновая проволока использовалась в качестве контрэлектрода. Контрольным являлся электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в насыщенном растворе  $\text{KCl}$ . Монослой фотоактивных веществ, предварительно перенесенные на подложку образца, находились в прямом контакте с проводящим электродом ИТО. Измерение фототока осуществлялось с использованием водного электролитического раствора (100 ммоль  $\text{KCl}$ ), содержавшего в качестве электронного акцептора метил виологен,  $\text{MV}^{2+}$ , с концентрацией 5 ммоль.

Кроме вольт-амперных характеристик в образцах измерялся фототок в режиме фотовозбуждения “on-off” при отсутствии внешнего напряжения. Здесь при непрерывном измерении фототока через образец свет от источника периодически перекрывался, и измерялась зависимость амплитуды тока от времени наблюдения. Оптическое возбуждение образцов могло осуществляться двумя способами: 1) Излучение дуговой ксеноновой лампы проходило через монохроматор и возбуждение образца происходи-

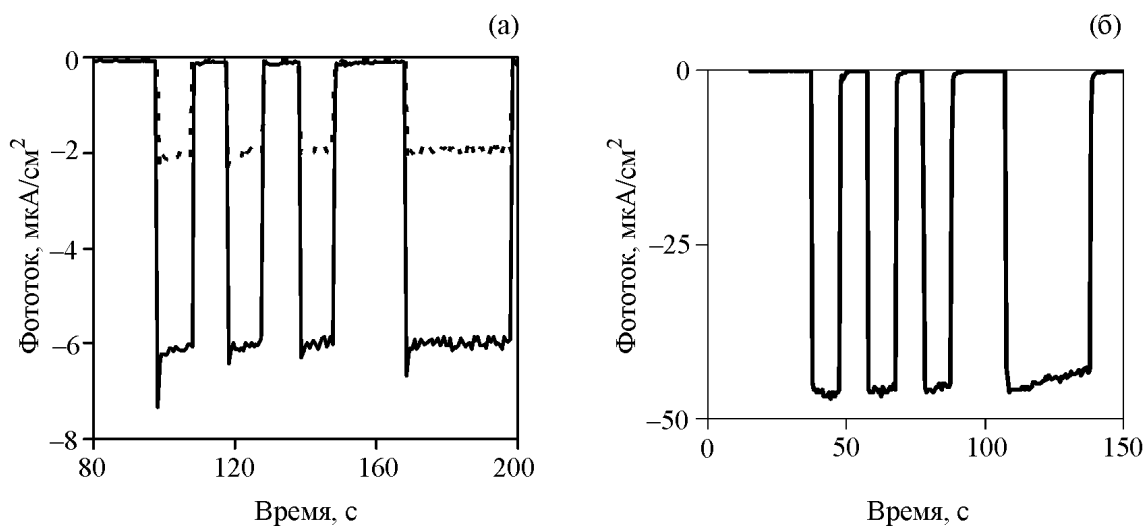


Рис. 2: Фотоиндуцированный ток в образце, измеренный в режиме "on-off". (а) Возбуждение светом ксеноновой лампы, пропущенным через монохроматор, сплошная – при возбуждении на  $\lambda = 540$  нм, пунктир –  $\lambda = 705$  нм. (б) Возбуждение с помощью источника, имитирующего солнечный свет.

ло на длине волны поглощения первичного или вторичного электронного донора; 2) Для фотовозбуждения образца использовался источник света, имитирующий солнечный спектр (LZC-SSR Solar Simulator, Luzchem). В первом случае плотность энергии возбуждения устанавливалась с помощью нейтральных фильтров и находилась в пределах 0.4–0.45 мВт/см<sup>2</sup>. Во втором случае на пути света к образцу помещалось матовое стекло, рассеивавшее свет и препятствовавшее воздействию УФ-излучения на пленочную структуру. Плотность энергии возбуждения (по всему спектру) составляла  $\sim 30$  мВт/см<sup>2</sup>.

Спектр действия образца, представленный на рис. 1(б), измерялся при прохождении света от ксеноновой лампы через монохроматор в интервале длин волн возбуждающего излучения от 400 до 800 нм. При построении данной зависимости была произведена корректировка с учетом реального спектра ксеноновой лампы. Из рисунка видно, что спектр действия по своей структуре соответствует спектру поглощения трехслойной структуры.

Измерения фототока в образцах в режиме оптического возбуждения "on-off" с использованием монохроматора осуществлялись на длинах волн 705 и 540 нм. Результаты измерений показаны на рис. 2(а). Из рисунка видно, что в отсутствие оптического воз-

буждения темновой ток в образце практически отсутствовал. При освещении образца светом с длиной волны 540 нм (в полосе поглощения вторичного донора **РНТ**) в коротко замкнутой цепи с образцом возникал фототок, величина плотности которого составляла 6 мкА/см<sup>2</sup>. При фотовозбуждении молекул диады **Ph-F** на длине волны 705 нм (в полосе поглощения первичного донора) величина плотности фототока достигала 2 мкА/см<sup>2</sup>. Такие результаты находятся в полном соответствии с результатами измерения спектра поглощения трехслойного образца (рис. 1(а)). Здесь необходимо отметить, что наличие двух слоев полимера **РНТ** в структуре образцов было не случайным. Предварительно проведенные эксперименты по измерению как фототока, так и фотовольтаических откликов, показали, что наряду с монослоем молекул диады наличие в структуре образцов именно двух слоев вторичного электронного донора **РНТ** было оптимальным для получения максимального значения измеряемых величин фототока и фотонапряжения.

Аналогичные измерения фототока в режиме “on-off” были проведены с использованием имитатора спектра солнечного света в качестве источника оптического возбуждения образцов. Результаты измерений представлены на рис. 2(б). В условиях одновременного оптического возбуждения первичного и вторичного доноров величина плотности фототока превышала 40 мкА/см<sup>2</sup>. Движение фотовозбужденных электронов в отсутствие внешнего источника напряжения происходило в направлении нормали к поверхности трехслойной структуры со стороны **ITO** электрода на фуллерены молекул диады и далее через электролит к платиновому электроду. В результате фотовозбуждения образца первичный переход электронов происходил в монослое молекул диады с доноров фталоцианинов на акцепторы фуллерены. Затем электроны с ближайшего слоя полимера **РНТ** спонтанно переходили на катионы фталоцианина, а их место занимали электроны из слоя **РНТ**, лежащего на поверхности электрода **ITO**. В свою очередь, ток через электролит обеспечивался наличием в нем акцептора метил виологена, MV<sup>2+</sup>. Темновой ток в этой цепи был близок к нулю.

Вольт-амперные характеристики были измерены при оптическом возбуждении образцов с помощью имитатора спектра солнечного света, а также света ксеноновой лампы, пропущенного через монохроматор. К образцам прикладывалось внешнее напряжение в интервале от -0.5 до 0.7 В. На рис. 3 показаны типичные вольт-амперные характеристики трехслойного образца указанного выше состава, измеренные в темноте и при фотовозбуждении источником, имитирующим солнечный свет в видимой области спектра. Здесь величина фототока при нулевом внешнем напряжении оказалась несколько меньше, чем при измерениях того же образца в режиме “on-off”. Причиной этого могло

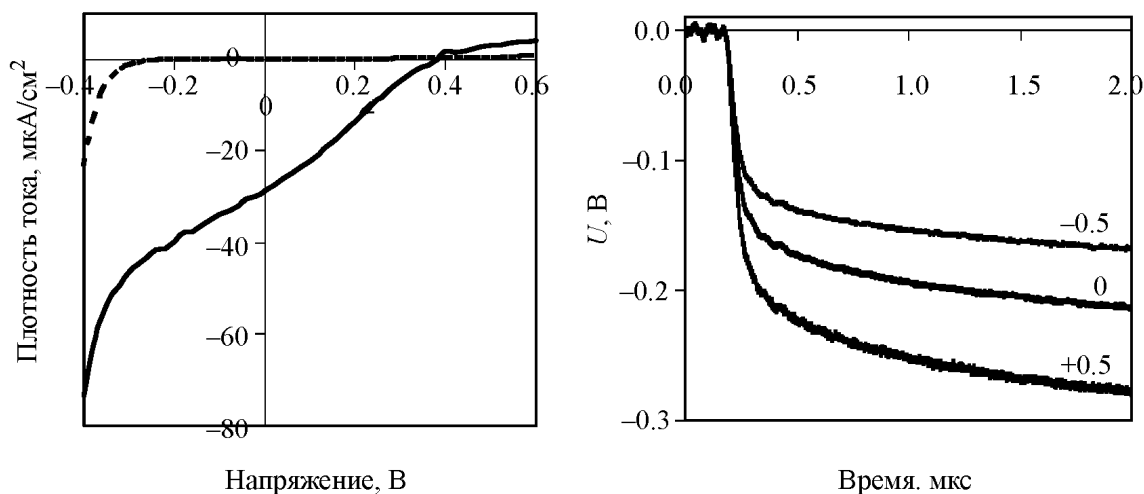


Рис. 3: Вольт-амперные характеристики трехслойного образца, измеренные в темноте (пунктир) и при возбуждении источником, имитирующим солнечный свет.

Рис. 4: Фотовольтаический отклик трехслойного образца при нулевом напряжении смещения и при приложении внешнего напряжения  $\pm 0.5$  В.

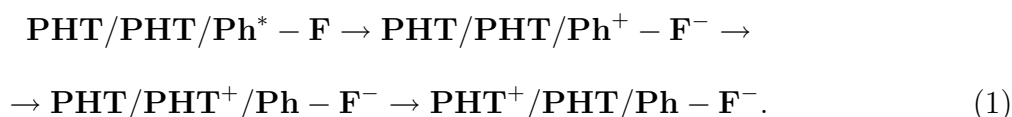
стать более продолжительное непрерывное освещение образца при измерении вольт-амперной характеристики (около 5 минут для одной кривой), вызывавшее некоторые изменения в структурах монослоев при длительном фотовозбуждении. Тенденция к снижению величины фототока была обнаружена и в режиме “on-off” при увеличении количества циклов измерения (рис. 2(б)). Более продолжительные измерения фототока в режиме “on-off” показали, что эти изменения в конечном итоге не превышали 10% от начального значения.

Высокая степень упорядоченности молекул в монослоях образцов и наличие преимущественной ориентации молекул донорно-акцепторной диады были подтверждены измерениями фотовольтаических откликов образцов, имевших следующую структуру:

стекло + ITO электрод/**ODA** (9 слоев)/**PHT/PHT/Ph-F/ODA** (20 слоев)/InGa электрод.

Импульсное оптическое возбуждение образцов осуществлялось с помощью титан-сапфирового лазера (CF125, SOLAR ТП, Белоруссия) на длине волны поглощения первичного донора, фталоцианина, 705 нм. Длительность импульса составляла 10 нс. Для накачки использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера (LF114, SOLAR ТП, Белоруссия). Измерения проводились как в отсутствие внешнего напряжения, так и при

приложении напряжения величиной  $\pm 0.5$  В. Результаты измерений изменения фотовольтаического отклика во временном интервале от 0 до 2 мкс показаны на рис. 4. Нанесение монослоев на подложку в указанной последовательности позволяло изучать процесс фотоиндуцированного переноса зарядов между активными слоями по следующей схеме:



Как и в случае с отдельным монослоем молекул **Ph-F** диады рост амплитуды фотовольтаического отклика продолжался и после выключения импульса оптического возбуждения, что объясняется характером взаимодействия фотовозбужденных молекул и миграцией зарядов в монослоях [11]. Отрицательный знак измеренного сигнала соответствовал схеме, представленной в выражении (1), указывая на перенос электронов в трехслойной структуре в направлении фуллереновых частей монослоя молекул диады. Амплитуда сигнала в трехслойном образце выросла в три раза по сравнению с амплитудой отдельного монослоя диады (при одинаковой плотности энергии оптического возбуждения), в первую очередь, за счет увеличения расстояния между разделенными зарядами. Приложение к образцу внешнего напряжения смещения величиной  $\pm 0.5$  В приводило к незначительным изменениям амплитуды фотовольтаического отклика, что однозначно указывало на преимущественную ориентацию и высокую упорядоченность молекул диады в монослое (рис. 4). Приложение  $-500$  мВ компенсировало так называемый “встроенный потенциал”, наличие которого было обусловлено разностью работ выхода электродов (ITO и InGa) образца.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] G. Roberts, *Ed. Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, N.Y., 1990).
- [2] H. Imahori and Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445 (1999).
- [3] D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, *Acc. Chem. Rev.* **34**, 40 (2001).
- [4] T. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8067 (2002).
- [5] F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde, et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5905 (2006).
- [6] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6371 (2000).
- [7] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, et al., *Chem. Phys.* **275**, 243 (2002).
- [8] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *Langmuir* **21**, 5383 (2005).
- [9] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *J. Photoch. and Photob. A*, **178**, 185 (2006).

- [10] А. С. Алексеев, А. В. Ефимов, Н. В. Ткаченко и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, **35**(4), 36 (2008).
- [11] А. С. Алексеев, А. В. Ефимов, Х. Лемметюйнен, Краткие сообщения по физике ФИАН, **35**(12), 14 (2008).
- [12] К. Kaunisto, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, et al., J. Phys. Chem. C, **113**, 3819 (2009).
- [13] К. Kaunisto, T. Vuorinen, H. Vahasalo, et al., J. Phys. Chem. C, **112**, 10256 (2008).
- [14] M. Ikonen, A. Sharonov, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, Adv. Mater. Opt. Electron. **2**, 115 (1993).

Поступила в редакцию 5 февраля 2010 г.