

УДК 538.975\_Л-В:535:935

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА

А. С. Алексеев, А. В. Ефимов<sup>1</sup>, Х. Лемметуйнен<sup>1</sup>

Сравнение полученных количественных расчетов с экспериментальными данными, полученными в различных пленках, полностью подтверждает правильность вычислений.

*В пленках Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), полностью состоявших из молекул диад фталоцианина-фуллерена, изучалось преобразование световой энергии в электрический потенциал в результате фотоиндуцированного направленного переноса электрона. Показано, что в пленках ЛШ амплитуды фотovoltaических сигналов продолжали возрастать в течение ~150 мкс после выключения импульса оптического возбуждения. Амплитуды сигналов и время жизни состояния с разделенными зарядами значительно превосходили аналогичные параметры для пленок Ленгмюра-Блоджетт, сформированных из молекул диады, смешанных с нейтральными молекулами матрицы, а величина относительной чувствительности новых структур к возбуждающему излучению возросла более чем на три порядка.*

Фотоиндуцированному направленному переносу электронов в сложных органических молекулах принадлежит главная роль в процессе конверсии световой энергии в энергию электрическую в организованных молекулярных моно- и мультислойных структурах. При фотовозбуждении донорно-акцепторной диады происходит первичное разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекулы [1]. Изучению этого явления в последние годы посвящено значительное количество научных публикаций [2–9]. Исследовался как внутримолекулярный, так и межслойный перенос зарядов при оптическом возбуждении молекулярных систем. Часто пленочные структуры создавались с

<sup>1</sup>Отделение химии и биоинженерии, Технологический университет, Тампере, Финляндия.

помощью метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Здесь монослои активных молекул можно было перенести с поверхности водной субфазы на твердую подложку как при перемещении последней из субфазы на воздух, так и в противоположном направлении. Это позволяло получать пленочные структуры с противоположной ориентацией молекул донорно-акцепторных диад по отношению к поверхности подложки [10]. Однако для успешного переноса таких сложных молекул на подложку ЛБ методом их смешивали с нейтральными молекулами матрицы, что приводило к снижению содержания активных молекул в пленке до 10–30 молярных процентов. Добиться получения монослоев молекуларных пленок, состоящих на 100% из донорно-акцепторных диад, можно с помощью переноса монослоя на подложку по методу Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) [10]. В этом случае рабочая плоскость подложки устанавливается параллельно поверхности водной субфазы со сформированным на ней монослоем амфи菲尔ных молекул. Перенос монослоя на подложку происходит при ее контакте с пленкой за счет адсорбции.

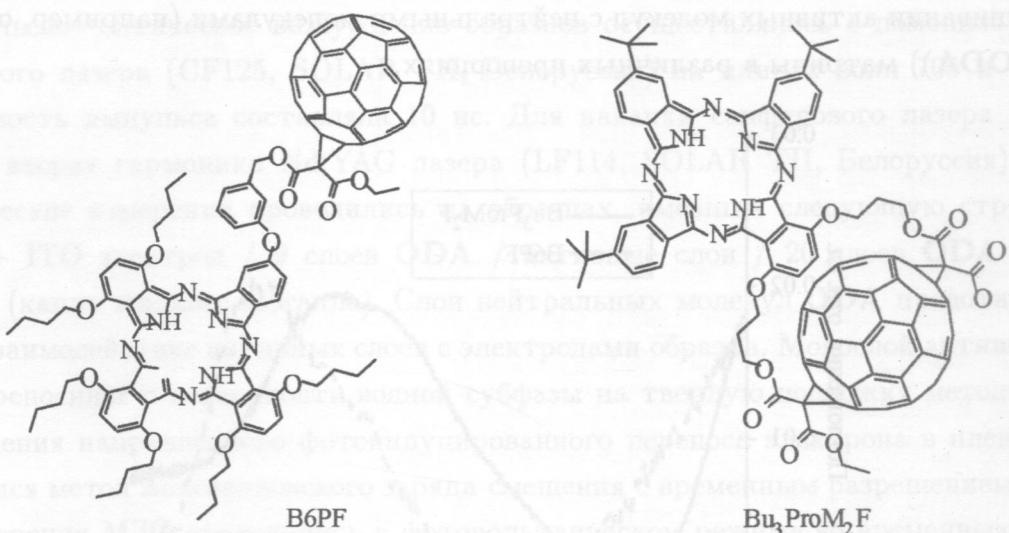


Рис. 1. Схематическое изображение структур двух типов молекул диад фталоцианина-фуллерена B6PF и Bu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F.

При изучении направленного фотоиндуцированного переноса электрона в монослойных ЛБ пленках донорно-акцепторных диад фитохлорина-фуллерена и порфирина-фуллерена, приготовленных в смесях с нейтральными молекулами ODA, было установлено, что процесс релаксации состояния с разделенными зарядами во времени происходил многоэкспоненциально [7, 9]. При этом в сигнале фотовольтаического отклика всегда присутствовала быстрая компонента, когда амплитуда сигнала падала на 30–

50% в течение нескольких десятков наносекунд после выключения импульса оптического возбуждения. В дальнейшем сигнал медленно затухал в интервале до нескольких сотен микросекунд. Таким образом, в ЛБ пленках, состоявших из молекул диад, разбавленных нейтральными молекулами матрицы, значительная часть фотовозбужденных электронов, перешедших с доноров на акцепторы, возвращалась в исходное состояние за время, меньшее 0.1 мкс.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по созданию с помощью метода Ленгмюра–Шеффера органических молекулярных структур и измерению в них электрического потенциала, возникающего при импульсном оптическом возбуждении пленок. Целью исследования явилось создание мономолекулярных пленок, полностью сформированных из активных донорно-акцепторных молекул, а также молекул вторичных доноров, что предполагало рост величины фотовольтаического отклика образцов по сравнению со структурами, созданными по методу Ленгмюра–Блоджетт. В последнем случае, нередко, монослои высокого качества могли быть получены только при смешивании активных молекул с нейтральными молекулами (например, октадецапропиламин (**ODA**)) матрицы в различных пропорциях.

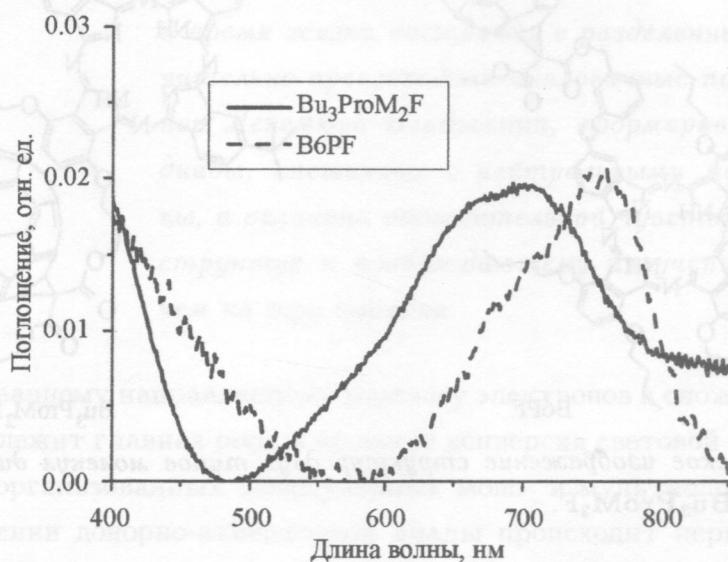


Рис. 2. Спектры поглощения монослойных пленок диад, приготовленных с помощью метода Ленгмюра–Шеффера.

Структуры молекул донорно-акцепторных диад фталоцианина-фуллерена двух типов (**B6PF** и **Bu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F**), использовавшихся в экспериментах, представлены схематически на рис. 1. При нанесении растворов данных молекул в хлороформе на поверхность

водной субфазы и дальнейшем формировании монослоя акцепторные части диад (фуллерены (F)) располагались вблизи водной поверхности в то время, как донорные части (фталоцианины (Pc)) оказывались более гидрофобными и находились над поверхностью субфазы. Помимо этого для получения монослоев вторичного донора использовался коммерчески доступный (Aldrich) поли(3-гексилтиофен) (РНТ). Изолирующие пленки готовились из нейтральных молекул **ODA** (Sigma). Условия синтеза молекул диад будут опубликованы отдельно.

Формирование монослоев на поверхности водной субфазы со 100% содержанием активных молекул осуществлялось на установках "KSV Minitrough 2" и "KSV 5000 System 2" (KSV Instruments Ltd.). Субфазой служила вода, очищенная с помощью системы Milli-Q и содержащая фосфатный буфер ( $\text{pH} \sim 7$ ). Образцы для фотоэлектрических измерений готовились на стеклянных подложках, покрытых полупрозрачной проводящей пленкой сплава индия и окиси олова (ITO). Спектры поглощения образцов записывались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

Импульсное оптическое возбуждение образцов осуществлялось с помощью титан-сапфирового лазера (CF125, SOLAR ТII, Белоруссия) на длинах волн 705 и 764 нм. Длительность импульса составляла 10 нс. Для накачки сапфирового лазера использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера (LF114, SOLAR ТII, Белоруссия). Фотоэлектрические измерения проводились на образцах, имевших следующую структуру: Стекло + ITO электрод / 9 слоев **ODA** / активные слои / 20 слоев **ODA** / InGa электрод (капля жидкого металла). Слои нейтральных молекул **ODA** предотвращали прямое взаимодействие активных слоев с электродами образца. Моносвой активных молекул переносился с поверхности водной субфазы на твердую подложку методом ЛШ. Для изучения направленного фотоиндущированного переноса электрона в пленках использовался метод максвелловского заряда смещения с временным разрешением (МЗС) [11]. Измерения МЗС проводились в фотовольтаическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 10 мс или 1.0 с. Измеренные сигналы МЗС отражали перемещение электрона в пленочной структуре в направлении нормали к ее поверхности в результате оптического возбуждения активных молекул. Амплитуды сигналов были прямо пропорциональны количеству зарядов и величине их смещения. Затухание сигнала во времени определялось процессом релаксации состояния с разделенными зарядами.

Спектры поглощения монослойных ЛШ пленок, полностью сформированных из молекул фталоцианина-фуллерена, показаны на рис. 2.

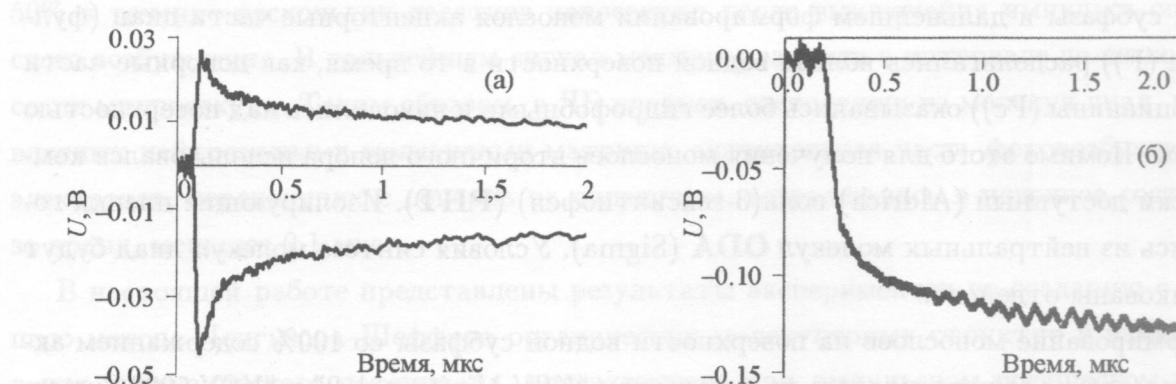


Рис. 3. Фотовольтаические отклики монослойных образцов двух типов: (а) монослой Ленгмюра-Блоджестт смеси молекул **B6PF/ODA** (1/9); (б) монослой Ленгмюра-Шеффера молекул диады **B6PF**.

На рисунке 3 представлены результаты измерения фотовольтаических откликов образцов, активные монослои которых были приготовлены с использованием молекул диады **B6PF**. Сигналы измерялись во временном интервале от 0 до 2 мкс. Импульсное оптическое возбуждение образцов осуществлялось на длине волны 764 нм. Пленки, приготовленные ЛБ методом (рис. 3(а)), состояли из смеси молекул **B6PF** и **ODA** в молярном соотношении 1:9. Пленка, перенесенная на подложку ЛШ методом (рис. 3(б)), полностью состояла из молекул диады **B6PF**. Две кривые, представленные на рис. 3(а) и имеющие противоположные знаки, соответствуют образцам с противоположной ориентацией донорно-акцепторных молекул в ЛБ пленках по отношению к поверхности подложки и перемещению фотовозбужденных электронов с доноров (фталоцианинов) на акцепторы (фуллерены). В случае отрицательного сигнала молекулы в пленке были ориентированы так, что ближе к поверхности подложки располагались донорные части диад. Метод ЛШ в силу своей специфики позволял перенести монослой активных молекул диады на подложку только с одним направлением ориентации молекул по отношению к поверхности подложки. Отрицательный знак сигнала указывал на то, что ближе к поверхности подложки (к ИТО электроду) находились донорные части диад.

Рисунок 3 наглядно демонстрирует различный характер кинетики фотовольтаических откликов образцов, приготовленных ЛБ и ЛШ методами. Как отмечалось выше, в ЛБ пленках с малым содержанием молекул диады (10–20 мол%), смешанных с молекулами матрицы, амплитуда фотовольтаического сигнала быстро уменьшалась уже в течение нескольких десятков наносекунд после выключения светового импульса (рис. 3(а)).

В случае образца с ЛШ пленкой, состоявшей полностью из молекул диады **B6PF**, несмотря на выключение импульса оптического возбуждения, амплитуда сигнала продолжала нарастать. Исследование такого поведения фотовольтаического сигнала в более широком временном диапазоне было проведено на образце с ЛШ монослоем молекул диады **Vu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F**.

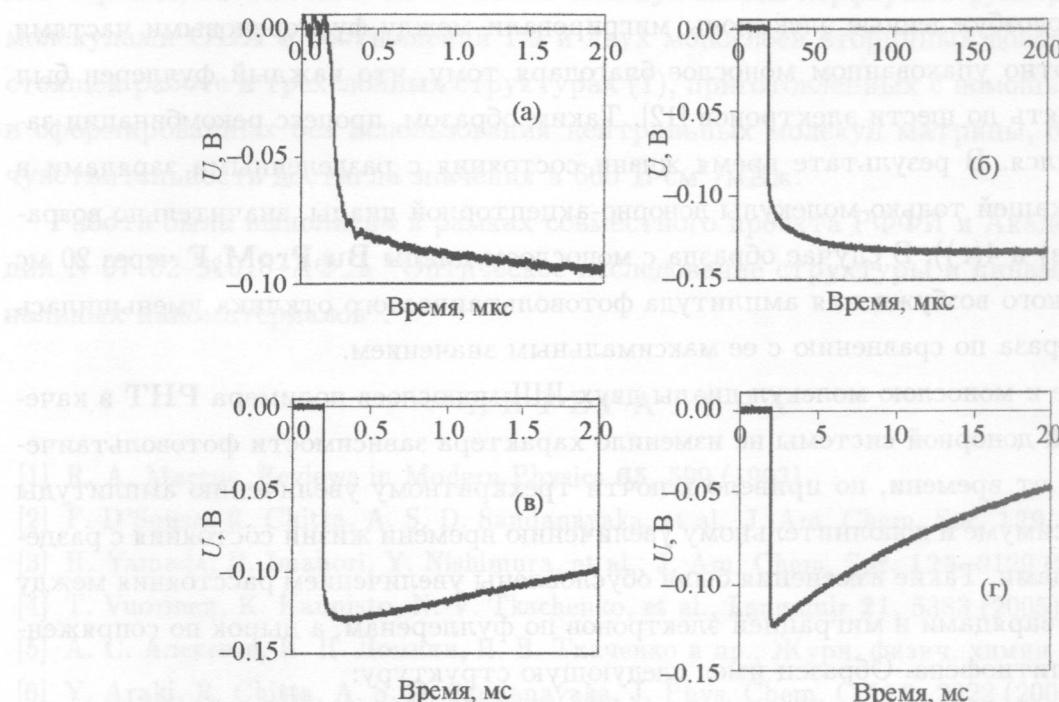


Рис. 4. Фотовольтаический отклик образца с монослоем Ленгмюра–Шеффера молекул диады **Vu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F**, измеренный в различных временных диапазонах. Длина волны возбуждающего излучения 705 нм. Плотность энергии возбуждения образца 0.53 мкДж/см<sup>2</sup>.

На рисунке 4 представлены кривые фотовольтаических откликов образца с монослоем молекул **Vu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F**, измеренные в различных временных интервалах от наносекунд до миллисекунд. Оптическое возбуждение образца осуществлялось лазерным импульсом длительностью 10 нс на длине волны 705 нм. Величина энергии возбуждения составляла 0.53 мкДж/см<sup>2</sup>. Из рис. 4(а) и 4(б) видно, что фотовольтаический сигнал образца, появившийся в результате импульса оптического возбуждения, продолжал увеличиваться и после выключения света в течение  $\sim 150$  мкс. Такое поведение можно объяснить изменившимся характером взаимодействия молекул диады в пленке по сравнению с ЛБ монослоями, в которых молекулы донорно-акцепторных диад были смешаны с нейтральными молекулами **ODA**. В пленках, полностью сформированных из молекул

диады, помимо внутримолекулярного переноса фотовозбужденного электрона от фталоцианина на фуллерен происходил и межмолекулярный перенос энергии от хромофора к хромофору. В этом случае часть молекул, в которых первичный процесс переноса электрона не состоялся на начальном этапе, получив дополнительную энергию, оказывались способными к такому переносу с некоторой задержкой во времени. Процесс рекомбинации зарядов (уменьшение амплитуды сигнала) происходил достаточно медленно в силу того, что фотовозбужденные электроны мигрировали между фуллереновыми частями молекул в плотно упакованном монослое благодаря тому, что каждый фуллерен был способен принять до шести электронов [12]. Таким образом, процесс рекомбинации зарядов замедлялся. В результате время жизни состояния с разделенными зарядами в пленке, содержащей только молекулы донорно-акцепторной диады, значительно возрастило (рис. 4(в) и 4(г)). В случае образца с монослоем диады  $\text{Bu}_3\text{P}(\text{OMe})_2\text{F}$  через 20 мс после оптического возбуждения амплитуда фотовольтаического отклика уменьшилась менее чем в 3 раза по сравнению с ее максимальным значением.

Добавление к монослою молекул диады двух ЛШ монослоев полимера РНТ в качестве вторичной донорной системы не изменило характера зависимости фотовольтаического отклика от времени, но привело к почти трехкратному увеличению амплитуды сигнала в максимуме и дополнительному увеличению времени жизни состояния с разделенными зарядами. Такие изменения были обусловлены увеличением расстояния между разделенными зарядами и миграцией электронов по фуллеренам, а дырок по сопряженным цепям политиофена. Образец имел следующую структуру:



В такой трехслойной структуре первичное разделение зарядов являлось внутримолекулярным процессом, когда в результате оптического возбуждения фталоцианина в диадах ( $\lambda = 705$  нм) электрон с первичного донора переходил на фуллерен (акцептор). Затем электрон с ближайшего монослоя полимера спонтанно переходил на катион фталоцианина, а его место занимал электрон из следующего монослоя политиофена, более удаленного от монослоя молекул диады. Таким образом, после завершения процесса разделения зарядов электроны оказывались в монослое молекул диады на фуллеренах, а дырки располагались на противоположной поверхности трехслойной структуры в монослое полимера.

По результатам фотовольтаических измерений были оценены величины относительных чувствительностей образцов к возбуждающему излучению лазера путем деления величины амплитуды сигнала (в максимуме) в вольтах на величину плотности энергии

возбуждения в мДж/см<sup>2</sup>. В случае монослойных пленок, приготовленных на основе молекул диады, относительные чувствительности составили 0.09, 220 и 230 В·см<sup>2</sup>/мДж для ЛБ пленки смеси **B6PF/ODA** (1/9) и ЛШ пленок, полностью состоявших из молекул **B6PF** или **Bu<sub>3</sub>ProM<sub>2</sub>F**, соответственно. Недавно при определении такой чувствительности в ЛБ структурах максимальное значение, равное 23 В·см<sup>2</sup>/мДж, было получено для образца, состоявшего из монослоя молекул диады порфирина-фуллерена в смеси с молекулами **ODA** в соотношении 1:9 и двух монослоев вторичных доноров [13]. В настоящей работе в трехслойных структурах (1), приготовленных с помощью ЛШ метода и сформированных без использования нейтральных молекул матрицы, относительная чувствительность достигла значения в 600 В·см<sup>2</sup>/мДж.

Работа была выполнена в рамках совместного проекта РФФИ и Академии Финляндии N 07-02-91016-АФ\_а “Оптическое исследование структуры и динамики функциональных наноматериалов”.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. A. Marcus, *Reviews in Modern Physics* **65**, 599 (1993).
- [2] F. D’Souza, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15865 (2007).
- [3] H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9129 (2003).
- [4] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *Langmuir* **21**, 5383 (2005).
- [5] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко и др., *Журн. физич. химии* **78**, 543 (2004).
- [6] Y. Araki, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2222 (2008).
- [7] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, et al., *Chem. Phys.* **275**, 243 (2002).
- [8] F. Ito, Y. Ishibashi, S. R. Khan, et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 12734 (2006).
- [9] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 6371 (2000).
- [10] G. Roberts, Ed. *Langmuir–Blodgett Films*. Plenum Press, N.Y., 1990.
- [11] M. Ikonen, A. Sharonov, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 115 (1993).
- [12] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **9**, 537 (1997).
- [13] А. С. Алексеев, А. В. Ефимов, Н. В. Ткаченко и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **35**(4), 36 (2008).

Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 8 октября 2008 г.