

УДК 538.975_L-V:535:935

ЭФФЕКТИВНАЯ КОНВЕРСИЯ ЭНЕРГИИ ФОТОНОВ В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ ФОТОАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

А. С. Алексеев, А. Б. Иванов, П. А. Салтыков

Монослои донорно-акцепторной диады с противоположной ориентацией молекул получены с помощью методов Ленгмюра–Блоджетт и Ленгмюра–Шефера. Показано влияние “built-in” потенциала на фотовольтаические отклики образцов. Изучен направленный перенос зарядов при импульсном оптическом возбуждении в структурах, содержащих диаду, фталоцианин и полимер. Относительная чувствительность структур при поглощении света достигала $240 \text{ В}\cdot\text{см}^2 \cdot \text{мДж}^{-1}$.

Ключевые слова: фотопотенциал, донорно-акцепторная диада, разделение и перенос зарядов, монослои Ленгмюра–Шефера.

В процессе преобразования энергии фотонов в электрохимический потенциал в реакционном центре фотосинтеза происходит каскадный эффективный перенос энергии и электрона между захватывающими свет пигментами органических доноров и акцепторов. В результате генерируется химическая энергия с квантовой эффективностью, достигающей 100% [1, 2]. Усилия научного сообщества, приложенные в последние годы, позволили создать различные синтетические структуры на основе фотоактивных органических соединений, моделирующие природные системы фотосинтеза [3]. Для создания эффективных синтетических систем необходимо проводить тщательное изучение их фундаментальных характеристик, включающих химические, структурные и фотоэлектрические свойства [4].

При приготовлении синтетических систем фотосинтеза наиболее востребованными хромофорами оказались порфирины и фталоцианины [5, 6]. Эти вещества обладают интенсивным оптическим поглощением и ярко выраженными окислительно-восстановительными химическими свойствами. Фталоцианины являются идеальными молекулярными компонентами в донорно-акцепторных (Д-А) ансамблях, поскольку они

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: alexanderalekseev@yandex.ru.

работают как антенны, эффективно поглощающие свет в видимой области солнечного спектра, а также выступают в качестве доноров электронов для акцепторной части Д-А диады [7, 8]. Акцепторами в Д-А системах наиболее часто являются фуллерены, обладающие способностью к сверхбыстрому разделению зарядов и их медленной рекомбинации. Эти свойства определили использование фуллеренов в различных Д-А системах [9, 10].

По мере создания искусственных систем фотосинтеза с использованием фуллеренов, фталоцианинов, порфиринов была изучена их способность к фотоиндуцированному разделению зарядов как в растворах, так и в состоянии организованных молекулярных ансамблей на твердых подложках [11–13]. В то же время создание высокоэффективных функциональных устройств на основе таких молекулярных систем остается задачей, требующей решения. Необходимым условием эффективной конверсии световой энергии в другие виды энергии в органических структурах является не только разделение фотовозбужденных зарядов, но и перенос их на максимально возможное расстояние. Здесь важную роль играют процессы генерации и рекомбинации зарядов [14]. Высокая эффективность устройств может быть достигнута только тогда, когда после быстрого разделения зарядов их рекомбинация будет медленной.

Для создания твердотельных фотоэлектрических устройств значительный интерес представляют ковалентно связанные Д-А соединения, диады. Наряду с эффективным разделением зарядов они способны образовывать высокоупорядоченные монослои одномерно ориентированных амфифильных молекул на поверхности водной субфазы Ленгмюровской ванны, сохраняя преимущественную ориентацию молекул и после переноса пленки на твердую подложку с помощью методов Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) или Ленгмюра–Шефера (ЛШ) [15]. Кроме того, в пленочных структурах в качестве дополнительных монослоев, выполняющих функции электронных доноров или акцепторов, могут использоваться различные красители и полимеры. В результате в таких многослойных структурах возрастает время жизни состояния с разделенными зарядами и чувствительность к возбуждающему излучению [16]. При создании и изучении многослойных структур необходимо учитывать не только индивидуальные свойства используемых соединений, включая положения их энергетических уровней (НОМО, ЛУМО), но и реальную пространственную структуру молекул в монослоях. При преодолении фотовозбужденными электронами интерфейса именно расстояние между молекулами соседних слоев будет во многом определять способность зарядов совершать межслойные переходы.

В настоящей работе представлены результаты создания с помощью ЛБ и ЛШ методов монослоев и трехслойных структур, состоявших на 100% из донорно-акцепторных молекул, а также монослоев молекул, выполнявших функции вторичных доноров электронов. Фотоэлектрические свойства пленок изучались путем измерения фотовольтаических откликов образцов при импульсном оптическом возбуждении. Для создания пленочных структур использовались донорно-акцепторные диады фталоцианина-фуллерена (В6РF) и фталоцианин ($ZnPH_4$), структуры которых представлены в работе [16], а также коммерчески доступный поли(3-гексилтиофен) (РНТ, Aldrich).

Нередко при использовании ЛБ метода эффективный перенос монослоя на твердую подложку мог быть осуществлен только при смешивании активных молекул с нейтральными молекулами октадециламина (ODA) в различных пропорциях [11]. В первую очередь это относилось к Д-А диадам. В данном исследовании монослой диады В6РF (100%) были успешно приготовлены как ЛШ, так и ЛБ методом, что позволило получить два типа образцов, имевших противоположную ориентацию молекул по отношению к поверхности подложки. После распределения раствора амфифильных молекул диады в хлороформе по водной поверхности ленгмюровской ванны акцепторные части диад (фуллерены) находились у поверхности субфазы, а донорные части (фталоцианины), будучи более гидрофобными, оказывались над поверхностью воды. Таким образом, можно было приготовить монослой диады с противоположной ориентацией молекул, используя ЛШ и ЛБ методы (последний при перемещении подложки из субфазы через плавающий монослой на воздух).

Синтез молекул диады и фталоцианина был представлен ранее в [16, 17]. Для формирования монослоев на поверхности водной субфазы и их последующего переноса на твердые подложки применялась установка KSV 5000 System 2 (KSV Ltd. Финляндия). В качестве субфазы использовалась Milli-Q вода, содержащая фосфатный буфер. Температура субфазы составляла 20 °С. Растворы исследуемых веществ в чистом хлороформе (Merck) с концентрацией 0.2–0.3 мМ распределялись по поверхности субфазы с помощью шприца Гамильтона. Барьеры ленгмюровской ванны, двигаясь со скоростью 3 мм·мин⁻¹, формировали монослой вплоть до заданного поверхностного давления (20 мН/м для В6РF, 25 мН/м для $ZnPH_4$ и 10 мН/м для РНТ). В дальнейшем при переносе пленок на твердые подложки заданное давление в монослой на поверхности ванны поддерживалось автоматически.

Для проведения фотоэлектрических измерений пленочные структуры создавались на стеклянных подложках, покрытых полупрозрачной проводящей пленкой окиси олова

и индия (ITO). Экспериментальные образцы имели следующую структуру:

стекло + ITO/9 слоев ODA/активные слои/20 слоев ODA/InGa электрод.

В образцах изолирующие слои ODA (Sigma) препятствовали прямому взаимодействию активных слоев с электродами. Качество образцов контролировалось путем измерения их спектров поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

Оптическое возбуждение образцов в импульсном режиме на длине волны 765 нм осуществлялось с помощью титан-сапфирового лазера (CF125, SOLAR ТП, Белоруссия) при его накачке второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм) (LF114, SOLAR ТП, Белоруссия). Длительность импульса возбуждения составляла 10 нс. Направленный фотоиндуцированный перенос электронов в пленочных структурах изучался с помощью метода максвелловского смещения зарядов с временным разрешением (МСЗ) [18]. В данном случае исследуемые образцы могли рассматриваться как конденсаторы малой емкости, поскольку их “темновая” проводимость была очень низкой ($R_{\text{обр}} > 10^{10}$ Ом). Большое входное сопротивление предусилителя (100 МОм) позволяло проводить измерения МСЗ в фотовольтаическом режиме во временном интервале от 10 нс до 10 мс. В результате оптического возбуждения активных молекул появлялись фотовольтаические сигналы, указывавшие на перемещение электронов в пленочной структуре в направлении нормали к поверхности образца и возникновение состояния с разделенными зарядами – электронами и дырками. Амплитуды измеренных сигналов были прямо пропорциональны количеству перемещенных электронов и пройденному ими расстоянию. Время затухания сигнала определялось процессами релаксации состояния с разделенными зарядами. Знак сигнала указывал направление перемещения зарядов в образце.

Данные о π -A изотермах сжатия монослоев и спектрах оптического поглощения соединений были представлены ранее [16, 19]. Полосы поглощения имели максимумы при ~ 765 нм (В6PF), ~ 705 нм (ZnPH4) и ~ 550 нм (РНТ).

Как отмечалось выше, знак сигнала фотовольтаического отклика монослоя Д-А диады соответствует определенной ориентации молекул по отношению к поверхности подложки. В частности, для диады В6PF впервые это было показано на примере монослоев, приготовленных ЛБ методом из смеси В6PF/ODA в молярном соотношении 1:9 [20]. Пленки, перенесенные на твердые подложки при их перемещении вверх или вниз через монослой на поверхности лэнгмюровской ванны, имели противоположные знаки фотовольтаических откликов.

В настоящей работе нам впервые удалось приготовить монослойные пленки, состоявшие только из молекул диады В6PF, когда противоположная ориентация молекул в

двух образцах была получена с помощью ЛБ и ЛШ методов. ЛБ метод использовался для переноса монослоя диады на подложку при ее перемещении из субфазы на воздух. В обоих случаях коэффициент переноса монослоя молекул на подложку был равен 1. Фотовольтаические отклики указанных образцов, измеренные в одинаковых экспериментальных условиях, представлены на рис. 1. Характер кинетики сигналов обоих образцов значительно отличался от результатов, полученных ранее для смеси молекул диады с ODA, когда амплитуда отклика уменьшалась в два раза в течение первых нескольких сотен наносекунд после выключения импульса оптического возбуждения образца [16]. Причина различий заключалась в характере взаимодействия молекул диады в образцах смеси В6PF/ODA и В6PF. В монослое диады В6PF кроме переноса фотовозбужденных электронов с фталоцианина на фуллерен происходила миграция дырок по донорам (фталоцианинам) и электронов по акцепторам (фуллеренам) диады, что замедляло процесс рекомбинации зарядов в пленке и увеличивало время жизни состояния с разделенными зарядами. Кроме того, фотовольтаические сигналы, измеренные для монослоев диады с противоположной ориентацией молекул, имели различную форму. Здесь сказывалось влияние т.н. встроенного потенциала (“built-in potential”), возникшего из-за различной природы электрических контактов образца ($\approx 0.3-0.4$ В). Очевидно, что в исследуемых образцах указанных двух типов встроенный потенциал должен был по-разному влиять на процесс фотоиндуцированного переноса электронов. Это влияние на фотовольтаические отклики образцов наглядно продемонстрировал эксперимент с подключением к образцу внешнего источника постоянного напряжения (± 0.5 В) (рис. 2). Измерения, выполненные во временном интервале до 2 мкс, показали увеличение амплитуды сигнала для ЛБ монослоя при приложении напряжения -0.5 В, а для ЛШ монослоя при $+0.5$ В. При смене полярности напряжения в каждом образце происходило уменьшение амплитуд сигналов и изменение знака фотовольтаических откликов. Таким образом, в образце с ЛБ монослоем встроенный потенциал препятствовал эффективному переносу фотовозбужденных электронов в направлении электрода ИТО. Это приводило к более быстрой релаксации состояния с разделенными зарядами и через 1 мс после выключения импульса возбуждения амплитуда сигнала уменьшалась в 10 раз. Напротив, в ЛШ монослое, когда возбужденные электроны двигались от ИТО к InGa электроду, встроенный потенциал положительно влиял на процесс переноса зарядов. В этом случае даже после выключения импульса оптического возбуждения сигнал фотовольтаического отклика продолжал расти, а состояние с разделенными зарядами релаксировало медленнее и через 1 мс амплитуда сигнала уменьшалась только в 2 раза.

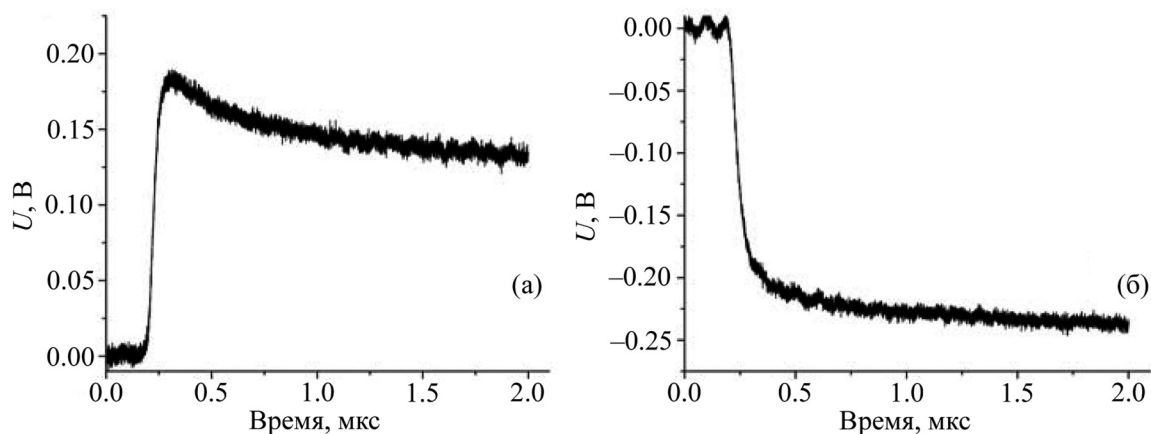


Рис. 1: Фотовольтаические отклики ЛБ (а) и ЛШ (б) монослоя донорно-акцепторной диады.

Попытка создания двухслойной структуры с использованием ЛБ монослоя смеси В6PF/ODA (1/9) и пленки ZnPH₄, приготовленной с помощью вращающегося диска (spin-coated film), для измерения фотоэлектрических характеристик, была предпринята в работе [21]. Однако, по оценке самих авторов, эффективность преобразования энергии фотонов в электрический потенциал была невысокой. Причина заключалась как в малом количестве молекул диады в монослое смеси, так и в способе приготовления и толщине слоя вторичного донора ZnPH₄. Принимая во внимание эти недостатки и используя наши возможности в получении монослоев активных соединений, не содержащих нейтральных молекул матрицы (ODA), мы выполнили эксперименты в иных условиях.

Межслойный фотоиндуцированный перенос зарядов изучался в пленочных образцах, где помимо монослоя молекул диады В6PF присутствовали монослои молекул дополнительных электронных доноров: фталоцианина (ZnPH₄) и политиофена (PHT). Последовательность переноса монослоев на подложки была выбрана с учетом положений энергетических уровней (НОМО, LUMO) молекул диады и вторичных доноров [21, 22].

Трехкомпонентный образец имел следующую структуру:

стекло+ITO/ODA(11)/PHT/ZnPH₄/В6PF/ODA(20)/InGa.

Монослои активных молекул переносились на подложки ЛШ методом, а изолирующие пленки ODA в количестве 11 и 20 монослоев были созданы методом ЛБ. Верхний электрод представлял собой небольшую каплю жидкого металла (InGa), касающуюся поверхности структуры с помощью специального механизма, расположенного в держателе образца.

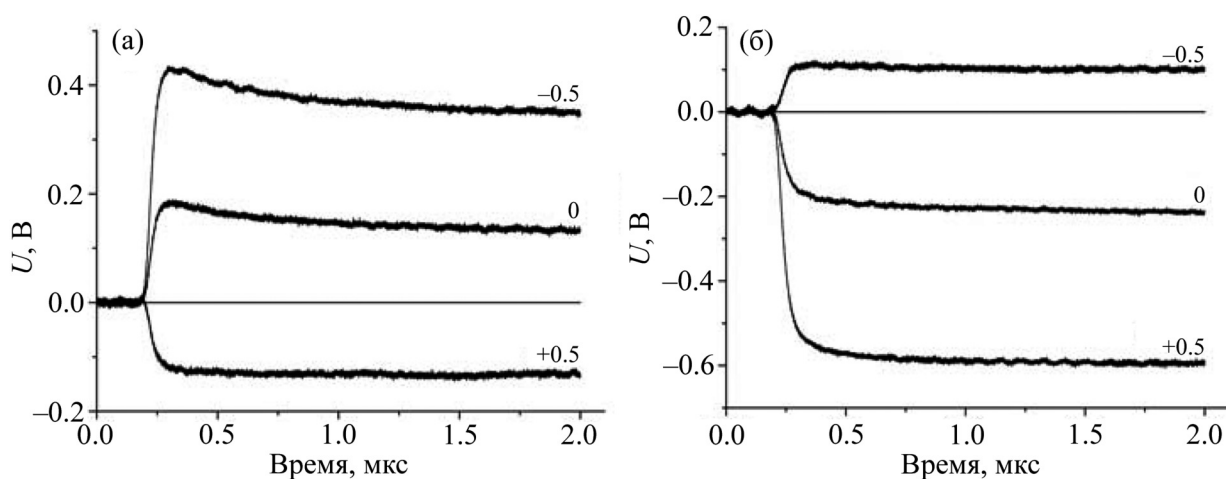


Рис. 2: Влияние внешнего напряжения на фотовольтаические отклики: (а) ЛБ и (б) ЛШ монослоя.

При проведении измерений МСЗ методом было установлено, что наиболее эффективно преобразование в образце световой энергии в электрическую имело место при фотовозбуждении донорной части молекулы диады, т.е. первичного донора. Таким образом, длина волны импульсного оптического возбуждения трехкомпонентного образца составила 765 нм, длительность импульса 10 нс, а плотность энергии возбуждения $4.1 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$.

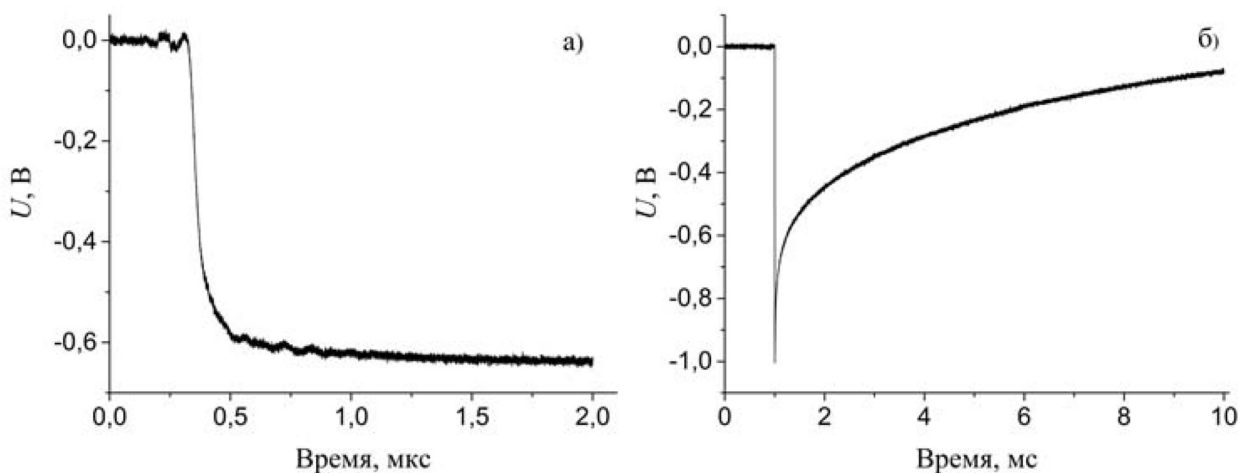


Рис. 3: Фотовольтаические отклики трехслойной структуры, измеренные в интервалах: (а) 2 мкс и (б) 10 мс.

На рис. 3 показаны фотовольтаические отклики трехслойной структуры в двух временных интервалах измерения, отражающие процесс релаксации состояния с разделенными зарядами после выключения импульса оптического возбуждения. Амплитуда отклика такой структуры превышала величину аналогичного параметра для отдельного монослоя молекул диады в несколько раз (с учетом величин плотности энергий оптического возбуждения образцов). Полученный результат указывал на трехступенчатый процесс переноса зарядов в образце. Сначала в результате фотовозбуждения донорной части диады (фталоцианин) электрон переходил на акцептор (фуллерен). Далее на катион фталоцианина диады спонтанно переходил электрон с монослоя вторичного донора ZnPH₄. Наконец, освободившееся место в монослое ZnPH₄ занимал электрон, спонтанно перешедший с полимера РНТ. Таким образом, амплитуда фотовольтаического отклика значительно возрастала за счет увеличения расстояния между разделенными электронами и дырками в образце. При этом время релаксации состояния с разделенными зарядами также увеличилось из-за миграции электронов по фуллеренам и дырок в слое полимера РНТ. Сигнал фотовольтаического отклика уменьшился в 10 раз только через 10 мс после выключения импульса оптического возбуждения (рис. 3(б)).

Относительная чувствительность трехкомпонентного образца к возбуждающему излучению была определена из результатов измерений фотовольтаических откликов путем деления величины максимальной амплитуды сигнала в вольтах на величину плотности энергии возбуждающего излучения в мДж·см⁻² и составила 240 В·см²·мДж⁻¹.

Таким образом, с помощью метода Ленгмюра–Шефера удалось создать трехслойные образцы со 100% содержанием фото-электроактивных молекул донорно-акцепторной диады (B6PF), фталоцианина (ZnPH₄) и полимера (РНТ). Это позволило значительно увеличить эффективность преобразования энергии поглощенных фотонов в электрический потенциал по сравнению со структурами [16, 21], в которых указанные активные молекулы находились в смеси с нейтральными молекулами ODA.

Авторы выражают благодарность А. В. Ефимову за предоставленные вещества.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. R. Wasilewski, *Chem. Rev.* **92**, 435 (1992).
- [2] *The Photosynthetic Reaction Center*, eds. J. Deisenhofer, J. R. Norris (Academic Press, N.Y., 1993).

- [3] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, and B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **110**, 6689 (2010).
- [4] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 471 (2006).
- [5] H. Imahori and S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 525 (2004).
- [6] G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi, and T. Torres, *Chem Rev.* **110**, 6768 (2010).
- [7] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, and F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol. C* **5**, 79 (2004).
- [8] F. D'Souza and O. Ito, *Chem. Commun.* **33**, 4913 (2009).
- [9] *Fullerenes: Principles and Applications*, eds. F. Langa, J.-F. Nierengarten. Nanoscience and Nanotechnology Series; (The Royal Society of Chemistry; Cambridge, U. K., 2007).
- [10] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, et al., *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1587 (2009).
- [11] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 6371 (2000).
- [12] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *Langmuir* **21**, 5383 (2005).
- [13] H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, A. Efimov and M. Niemi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 397 (2011).
- [14] A. S. Alekseev, H. Lemmetyinen, and A. Tolkki, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **9**, 741 (2014).
- [15] G. Roberts, *Langmuir–Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).
- [16] A. С. Алексеев, Н. В. Ткаченко, А. В. Ефимов, Х. Лемметюйнен, *ЖФХ* **84**, 1356 (2010).
- [17] M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, A. Efimov, et al., *Chem. Phys. Lett.* **430**, 36 (2006).
- [18] M. Ikonen, A. Sharonov, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 115, 211 (1993).
- [19] P. Vivo, K. Kaunisto, A. S. Alekseev, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 1212 (2010).
- [20] A. С. Алексеев, А. В. Ефимов, Х. Лемметюйнен, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **35**(12), 14 (2008).
- [21] K. Kaunisto, H. Vahasalo, V. Chukharev, et al., *Thin Solid Films* **517**, 2988 (2009).
- [22] P. Vivo, T. Vuorinen, V. Chukharev, et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 8559 (2010).

Поступила в редакцию 5 апреля 2019 г.

После доработки 9 сентября 2019 г.

Принята к публикации 9 сентября 2019 г.