

УДК 538.975-L-B:535:935

## МЕЖСЛОЙНЫЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ С УЧАСТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА И ФТАЛОЦИАНИНА

А. С. Алексеев, А. В. Ефимов<sup>1</sup>, Н. В. Ткаченко<sup>1</sup>, П. А. Салтыков, Х. Лемметюйнен<sup>1</sup>

*В пленках Ленгмюра–Блоджетт изучался фотоиндуцированный направленный перенос электрона. Монослои полипиррола и фталоцианина были использованы в качестве вторичных электронных доноров в многослойных структурах вместе с монослоем молекул донорно-акцепторной диады порфирина-фуллерена, смешанных с октадециламином (1:9). Одновременное участие всех трех соединений при создании трехслойного образца позволило расширить область поглощения структурой видимого света и увеличить в 350 раз относительную чувствительность образца к возбуждающему лазерному излучению по сравнению с чувствительностью отдельного монослоя диады.*

На протяжении последних десяти лет изучению направленного фотоиндуцированного переноса электрона в органических донорно-акцепторных диадах уделяется повышенное внимание [1–4]. Свойства электронного переноса изучаются в различных донорно-акцепторных молекулярных системах с целью использования таких молекул в виде тонкопленочных структур, способных преобразовывать солнечный свет в электрическую энергию. Для приготовления молекулярных пленок было использовано несколько методов, одним из которых является метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), позволяющий получать мономолекулярные пленки однородно ориентированных молекул донорно-акцепторных диад на твердых подложках [5]. При фотовозбуждении в такой

<sup>1</sup>Институт химии материалов, Технологический университет, Тампере, Финляндия.

пленке может происходить первичное разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекул диады [6].

Фуллерены, являющиеся превосходными акцепторами для электронов, часто используются при проведении синтеза донорно-акцепторных диад [7]. Однако фуллерены очень слабо поглощают свет в видимой части спектра. Поэтому для повышения эффективности взаимодействия диады и света в донорно-акцепторных системах используются молекулы красителей, которые обладают значительным поглощением света в видимой области спектра и являются хорошими электронными донорами. В таких диадах фуллерены ковалентно связаны с электронными донорами.

Ранее мы изучали внутримолекулярный фотоиндуцированный перенос электрона в ЛБ пленках молекул фитохлорина-фуллерена, смешанных с нейтральными молекулами октадециламина (**ODA**) в молярном соотношении 1:4 [8]. Фотовольтаические сигналы, возникавшие в результате импульсного лазерного возбуждения, свидетельствовали о перемещении заряда в пленке в направлении перпендикуляра к плоскости образца, а знак сигнала зависел от ориентации донорно-акцепторных комплексов по отношению к поверхности подложки. Для измерения фотовольтаических откликов образцов использовался метод максвелловского заряда смещения (МЗС) с временным разрешением [9]. Данный метод позволял получать прямую информацию о фотоиндуцированном смещении заряда в пленке в направлении перпендикуляра к ее плоскости с временным разрешением около 10 нс.

Следующим этапом исследования явилось изучение процесса межслойного направленного фотоиндуцированного переноса электрона в бислойных ЛБ структурах: полимера поли(3-гексилтиофена) (**PHT**) и диады фитохлорина-фуллерена [10]. Эти вещества использовались в смеси с молекулами **ODA** и имели концентрации 60 и 30 молярных процентов, соответственно. В такой бислойной молекулярной системе был обнаружен двухступенчатый направленный перенос электрона. В результате поглощения возбуждающего излучения хромофором фитохлорина происходила первичная реакция внутримолекулярного переноса электрона в диаде от фитохлорина к фуллерену. Затем электрон из монослоя политиофена (вторичная донорная система) спонтанно переходил на катион фитохлорина. В результате по сравнению с отдельным монослоем диады увеличилось расстояние между разделенными зарядами, и возросла амплитуда фотовольтаического сигнала.

В бислойных структурах, состоявших из монослоя молекул диады фитохлорина-фуллерена (30 мол % в **ODA**) и монослоя молекул диэтиленового спирта (диина)

(100 %) амплитуда фотовольтаического отклика, как и кинетика рекомбинации носителей в состоянии разделенных зарядов, зависели от степени полимеризации (дозы УФ-облучения) мономеров диана в слое и от формы образовавшегося полидиацетилена (“красная” или “голубая”) [11, 12].

Данная работа посвящена приготовлению и изучению ЛБ пленок, состоящих из молекул производной фталоцианина (**В6РН**) и диады порфирина-фуллерепа (**DHD6ee**), а также слоя политиофена (**РНТ**) с целью расширения спектральной области поглощения света пленочными структурами и увеличения эффективности преобразования энергии видимого излучения в электрический потенциал.

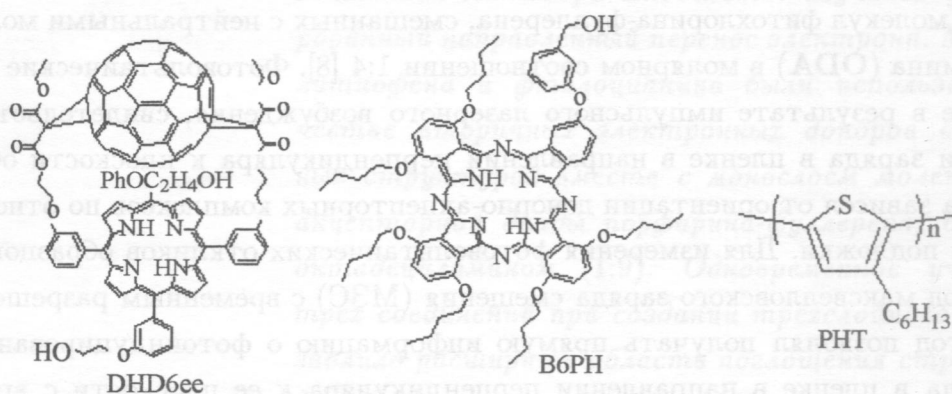


Рис. 1. Схематическое изображение структур молекул диады порфирина-фуллерепа (**DHD6ee**), производной фталоцианина (**В6РН**) и политиофена (**РНТ**).

Структуры молекул соединений, использовавшихся в экспериментах, показаны схематически на рис.1. Для приготовления растворов исследуемых веществ использовался хлороформ аналитической степени чистоты. **ODA** и **РНТ** были получены от фирм Sigma и Aldrich. Условия синтеза молекул диады **DHD6ee** представлены в [13], а производной фталоцианина будут опубликованы отдельно. Для формирования монослоев на поверхности водной субфазы и переноса их на твердые подложки применялась установка KSV LB 5000 system (KSV Instruments Ltd.). В качестве субфазы использовалась вода с pH ~ 7, очищенная с помощью системы Milli-Q и содержащая фосфатный буфер. Спектры поглощения образцов, приготовленных на кварцевых подложках, записывались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2501PC. Образцы для фотоэлектрических измерений готовились на стеклянных подложках, покрытых полупрозрачной проводящей ( $R \sim 10 \text{ Ом}$ ) пленкой сплава индия и окиси олова (ITO).

Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в пленках изучался с помощью МЗС метода. Образцы возбуждались импульсным (10 нс) титан-сапфировым лазером (CF125, SOLAR ТП, Белоруссия) на длинах волн 766 и 436 нм, накачка которого осуществлялась второй гармоникой Nd:YAG лазера (LF114, SOLAR ТП, Белоруссия). Образцы для фотоэлектрических измерений имели следующую структуру: стеклянная пластина/ITO электрод/9–10 слоев ODA/активные слои/20–21 слой ODA/InGa электрод (капля). Изолирующие слои ODA предотвращали прямое взаимодействие активных слоев с электродами образца. Монослой молекул можно было перенести с поверхности водной субфазы на твердую подложку либо при перемещении последней из воды на воздух (“вверх”), либо в противоположном направлении (“вниз”). Это позволяло получать пленочные структуры с противоположной ориентацией молекул донорно-акцепторных диад по отношению к поверхности ITO электрода. Благодаря большому входному сопротивлению предусилителя (100 МОм или 10 ГОм) измерения МЗС проводились в фотовольтаическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 10 мс или 1.0 с, соответственно. Измеренные сигналы МЗС отражали фотоиндуцированное перемещение электрона в слоистых структурах в направлении перпендикуляра к поверхности пленки. Амплитуды сигналов были прямо пропорциональны количеству зарядов и величине их смещения в направлении перпендикуляра к поверхности пленки. Затухание сигнала во времени определялось процессом рекомбинации состояния с разделенными зарядами в исследуемых пленках.

Спектр поглощения бислойной пленки, состоящей из монослоя молекул диады порфирина-фуллерена (DHD6ee, 10 мол %) и монослоя фталоцианина (B6PH, 100 мол %), показан на рисунке (рис. 2). Образцы могли иметь различную последовательность монослоев молекул DHD6ee и B6PH. В одном случае первым на подложку наносился слой диады (направление переноса “вниз”), а вторым монослой фталоцианина (“вверх”). В другом случае монослой B6PH переносился первым (“вниз”), а затем поверх него наносился монослой молекул диады (“вверх”). Монослой фталоцианина выполнял роль вторичного электронного донора. При оптическом возбуждении первичного донора, порфирина, коротким импульсом 10 нс на длине волны 436 нм фотовольтаические сигналы от этих образцов имели примерно равные амплитуды, но противоположные знаки (рис. 3). Последнее было обусловлено противоположной ориентацией молекул диады в структурах двух типов. Амплитуда фотовольтаического отклика бислойного образца B6PH-DHD6ee почти в 20 раз превосходила амплитуду отклика от отдельного монослоя молекул диады.

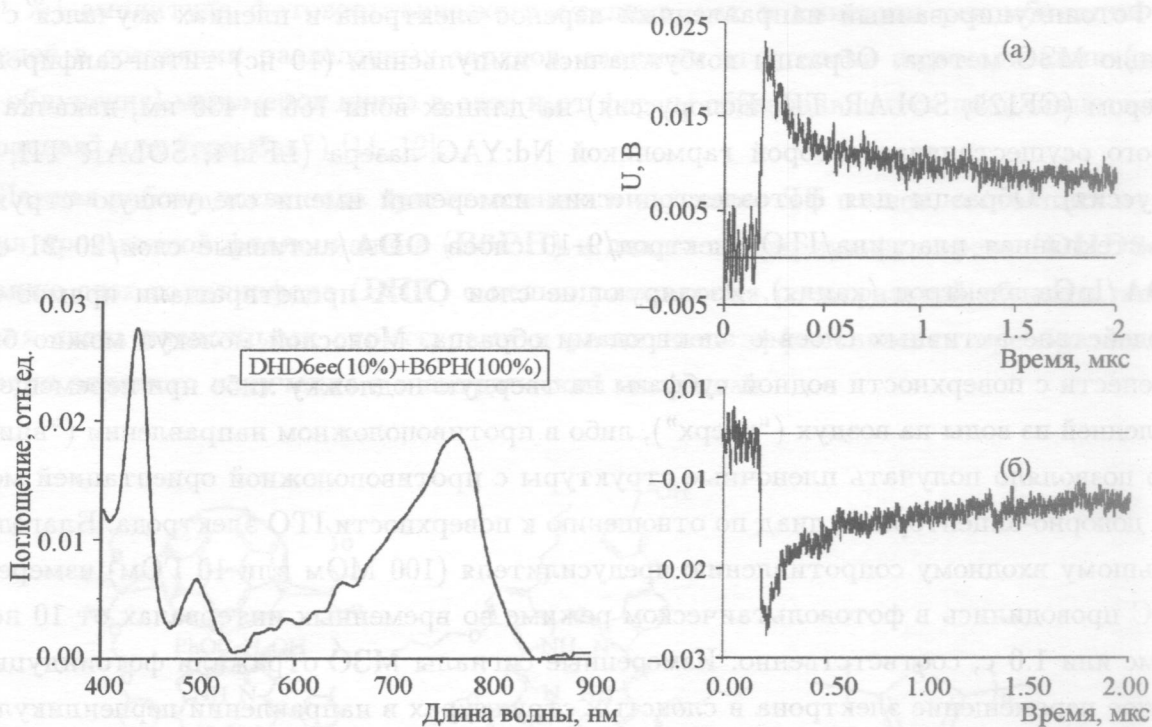


Рис. 2. Спектр поглощения бислойного образца.

Рис. 3. Фотовольтаические сигналы бислойных образцов двух типов. Верхняя кривая: подложка/фуллерен-порфириин/фталоцианин. Нижняя кривая: подложка/фталоцианин/порфириин-фуллерен.

Для увеличения расстояния между разделенными зарядами, а также времени жизни такого состояния к бислойной структуре **В6РН-DHD6ee** был добавлен монослой полимера **РНТ/ОДА** (3:2). Такой трехслойный образец имел следующую структуру: **ITO/ОДА** (10 слоев)/**РНТ**(вверх)/**В6РН**(вниз)/**DHD6ee**(вверх)/**ОДА**(20 слоев)/**InGa**.

Измеренный спектр поглощения образца (рис. 4) показал способность данной структуры поглощать видимый свет в широком диапазоне солнечного спектра.

Добавление монослоя полимера к бислойной структуре привело к увеличению фотовольтаического сигнала и изменению кинетики его затухания (рис. 5). На том же рисунке для сравнения показан сигнал бислойного образца **В6РН-DHD6ee**. Длина волны возбуждающего излучения лазера составляла 436 нм. Плотность энергии возбуждения для образца с бислойной структурой была в 5.3 раза больше, чем для трехслойного

образца. Таким образом, амплитуда сигнала от трехслойного образца была в 18 раз больше по сравнению с бислойной структурой. В то же время, если сравнивать трехслойный образец с монослоем молекул порфирина-фуллереновой диады, то величина фотовольтаического отклика возросла более чем в 350 раз. Процесс переноса заряда в трехслойных образцах может быть описан с помощью трехступенчатой модели. После внутримолекулярного переноса фотовозбужденного электрона с порфирина на фуллерен спонтанно происходил межмолекулярный межслойный переход электрона сначала с фталоцианина на катион порфирина, а затем электрон с политиофена переходил на катион фталоцианина. Таким образом, в результате перемещения электронов отрицательный заряд оказывался на фуллерене, а положительный на политиофене.

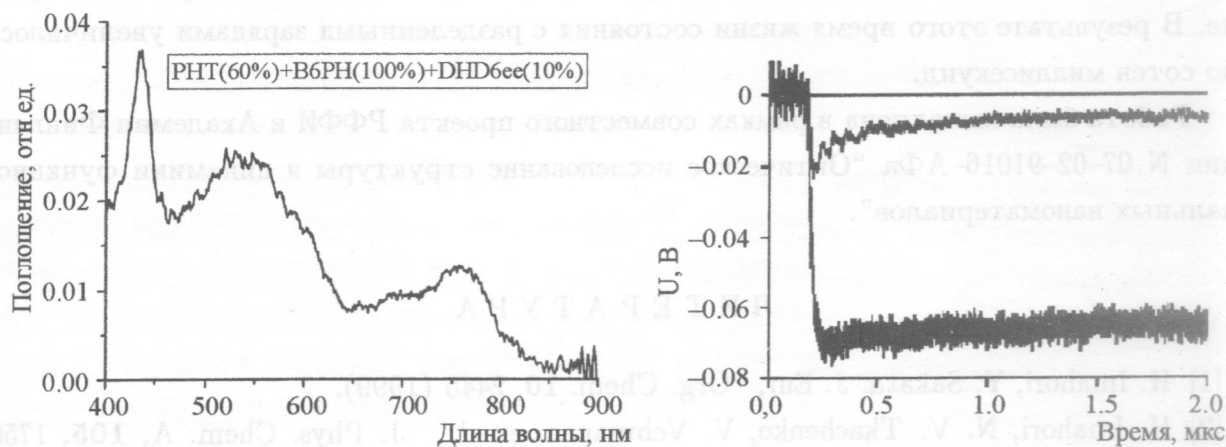


Рис. 4. Спектр поглощения трехслойного образца.

Рис. 5. Фотовольтаические отклики бислойной (верхняя кривая) и трехслойной (нижняя кривая) структур при длине волны возбуждающего излучения 436 нм. Плотность энергии возбуждения образца с бислойной структурой была в 5.3 раза больше, чем для трехслойного образца.

По результатам фотовольтаических измерений были определены относительные чувствительности образцов к возбуждающему излучению с длиной волны 436 нм путем деления величины амплитуды фотовольтаического сигнала (В) на величину плотности энергии возбуждающего излучения ( $\text{мДж}/\text{см}^2$ ). Для монослоя молекул диады **DHD6ee** (10 %), бислойной структуры **B6PH** (100 %) + **DHD6ee** (10 %) и трехслойного образца **PHT** (60 %) + **B6PH** (100 %) + **DHD6ee** (10 %) величины чувствительностей составили соответственно: 0.06, 1.27 и  $23.3 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{мДж}$ . Таким образом, переход от монослоя

молекул DHD6ee/ODA (1:9) к трехслойной структуре позволил существенно увеличить чувствительность образца к лазерному излучению на длине волны 436 нм, когда происходило возбуждение первичного электронного донора порфирина. При оптическом возбуждении вторичного донора фталоцианина на длине волны 766 нм эффект оказался в несколько раз меньше.

Кинетика фотовольтаического сигнала для трехслойного образца значительно отличалась от таковой как для монослоя молекул диады, так и для образца, состоявшего из монослоя фталоцианина и монослоя диады. Для трехслойного образца отсутствовала быстрая часть в затухании сигнала, и процесс рекомбинации зарядов происходил гораздо медленнее благодаря миграции дырок по полимерным цепям политиофена после фотовозбуждения первичного донора и трехступенчатого переноса электронов в образце. В результате этого время жизни состояния с разделенными зарядами увеличилось до сотен миллисекунд.

Работа была выполнена в рамках совместного проекта РФФИ и Академии Финляндии N 07-02-91016-АФа "Оптическое исследование структуры и динамики функциональных наноматериалов".

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Imahori, Y. Sakata, J. Eur, Org. Chem. **10**, 2445 (1999).
- [2] H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, et al., J. Phys. Chem. A, **105**, 1750 (2001).
- [3] F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, et al., J. Phys. Chem. B, **106**, 4952 (2002).
- [4] N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Sonoda, et al., J. Phys. Chem. A, **107**, 8834 (2003).
- [5] G. Roberts, Ed. Langmuir-Blodgett Films (Plenum Press, N. Y., 1990).
- [6] R. A. Marcus, Reviews in Modern Physics **65**, 599 (1993).
- [7] H. Imahori and Y. Sakata, Adv. Mater. **9**, 537 (1997).
- [8] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., J. Phys. Chem. B, **104**, 6371 (2000).
- [9] M. Ikonen, A. Sharonov, N. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, Adv. Mater. Opt. Electron. **2**, 115 (1993).
- [10] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, et al., Chem. Phys. **275**, 243 (2000).
- [11] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 27 (2003).

- [12] А. С. Алексеев, И. Н. Домнин, Н. В. Ткаченко и др., Журн. физич. химии, **78**, 543 (2004).
- [13] А. Efimov, P. Vainiotalo, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, J. Porph. Phthaloc. **7**, 610 (2003).

Институт общей физики  
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 6 февраля 2008 г.