

УДК 538.975_L-V:535:935

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ В ПЛЕНОЧНОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

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

Изучался направленный перенос зарядов при импульсном лазерном возбуждении в трехслойных структурах Ленгмюра–Шефера, состоявших на 100% из фотоактивных молекул порфирин-фуллереновой диады, фталоцианина и политиофена. Характер фотовольтаических откликов структуры претерпевал существенные изменения в условиях селективного оптического возбуждения монослоев. Обсуждаются отличия механизмов направленного переноса зарядов в образце при фотовозбуждении отдельных компонентов структуры.

Ключевые слова: монослои Ленгмюра–Шефера, донорно-акцепторные структуры, фотопотенциал, максвелловское смещение зарядов.

Введение. Фотоиндуцированный перенос зарядов в тонких пленках органических соединений активно изучался в последние десять лет [1–4]. К сожалению, квантовая эффективность преобразования энергии фотонов в электрическую энергию в таких структурах оказалась недостаточно высокой для широкого практического применения в энергетике. Однако, с фундаментальной точки зрения создание таких искусственных структур привело к активному изучению и лучшему пониманию процессов фотосинтеза, происходящих в природе. Такие исследования становятся все более важными в связи с нарастанием в мире экологических проблем.

Технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шефера (ЛШ) [5] оказались наиболее эффективными методами для создания тонкопленочных структур, обладающих прецизионными толщинами, высокой однородностью распределения и преимущественной ориентацией молекул в монослоях [4]. Этими способами можно приготовить многослойные структурные композиции с заданными свойствами. Создавались и изучались различные донорно-акцепторные (ДА) молекулярные системы, способные

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

превращать энергию солнечного света в электрическую энергию [6]. Особенно востребованными оказались ДА диады [1, 7, 8]. В качестве акцептора обычно использовался фуллерен, а донорами служили порфирины, фитохлорины и фталоцианины [9–11]. Кроме того, отдельные монослои красителей и ряда полимеров успешно применялись в качестве вторичных доноров электронов в би- и трехслойных пленочных структурах [1, 12, 13].

Внутри- и межмолекулярный перенос электронов при фотовозбуждении активно изучался в различных молекулярных системах [10, 14, 15]. Перенос электрона от донора к акцептору регистрировался в направлении перпендикуляра к поверхности пленки [11, 16, 17]. Сообщалось о внутримолекулярном разделении зарядов и межмолекулярной межслойной передаче электронов в пленках ЛБ и ЛШ [18, 19]. Для изучения фотоиндуцированного переноса электронов в пленках при импульсном оптическом возбуждении применялся метод максвелловского смещения заряда (МСЗ) с временным разрешением, описанный ранее [20, 21]. Этот метод позволяет регистрировать и контролировать возникновение электрического потенциала в монослое или многослойной структуре фотоактивных органических молекул в направлении перпендикуляра к поверхности структуры образца. В экспериментах монослои переносились на стеклянные подложки, покрытые полупрозрачной пленкой из оксида индия и олова (ИТО) (нижний электрод). Верхним электродом могла служить небольшая (~ 1 мм в диаметре) капля жидкого металла, InGa, или тонкая металлическая пленка, нанесенная путем термического испарения в вакууме серебра, золота или алюминия. Слои активных молекул располагаются между изолирующими слоями молекул нейтрального октадециламина (ODA), перенесенными на образец по методу ЛБ. Напряжение между электродами возникало при фотовозбуждении молекул в активных слоях за счет внутри- или межмолекулярных переносов электронов. В этом случае вблизи одного электрода располагались электроны, а вблизи другого электрода дырки, образовавшиеся после ухода электронов. Величина возникающего фотовольтаического сигнала была пропорциональна количеству разделенных зарядов и расстоянию между ними. Расстояние между разделенными зарядами можно было увеличить при добавлении к монослою ДА диады монослоя вторичного донора или акцептора электронов. Такие эксперименты были выполнены, например, с использованием слоя поли(3-гексилтиофена) (ПНТ) в качестве вторичного донора электронов [22–24]. При импульсном лазерном возбуждении ДА диады на длине волны поглощения первичного донора в составе диады сначала электрон переносился с возбужденного донора диады на фуллерен. Затем электрон с полимера спонтанно пере-

носился на катион первичного донора. В результате, расстояние между разделенными электронами и дырками увеличивалось, что приводило к увеличению фотовольтаического отклика в трехкомпонентной структуре. Время жизни состояния с разделенными зарядами также возрастало. Это происходило, в основном, за счет миграции зарядов по полимерным цепям и фуллеренам. Обычно в экспериментах с такими образцами импульсное оптическое возбуждение осуществлялось на длине волны поглощения донорной части диады. В этих условиях в образце происходил последовательный каскадный перенос электронов, как описано выше.

Целью данной работы явилось изучение переноса электронов в многослойном образце в условиях селективного возбуждения монослоев вторичных доноров. До последнего времени данному вопросу не уделялось достаточного внимания в научных публикациях.

Экспериментальная часть. Для создания трехслойных структур были выбраны порфирин-фуллереновая диада DHDбее [25], фталоцианин В6РН [26] и коммерчески доступный полимер РНТ. Данная комбинация соединений использовалась нами ранее, когда монослои состояли из фотоактивных молекул в смеси с нейтральными молекулами ОДА, а перенос монослоев на подложку осуществлялся по методу ЛБ [12]. В настоящей работе монослои состояли на 100% из фотоактивных молекул и переносились на твердые подложки по методу ЛШ.

Растворы соединений в хлороформе с концентрациями 0.25 мМ для DHDбее, 0.15 мМ для В6РН и 0.5 мМ для РНТ распределяли по поверхности водной субфазы с $pH \approx 7$ (фосфатный буфер: 0.5 мМ Na_2HPO_4 и 0.1 мМ NaH_2PO_4 в воде Milli-Q). Формирование лангмюровского монослоя и его последующий перенос на твердые подложки каждого из соединений ЛШ или ЛБ методом осуществлялись с помощью оборудования “KSV LB 5000 system 2” (Финляндия). Образцы для фотоэлектрических измерений создавались на стеклянных пластинах, покрытых пленкой ИТО. Перед нанесением слоев пластины ИТО очищались в ультразвуковой ванне по известной методике [27]. Для предотвращения прямого контакта функциональных пленок с электродами образца в процессе фотовольтаических измерений на пленку ИТО предварительно наносили одиннадцать слоев ОДА методом ЛБ, и двадцать слоев ОДА покрывали активные слои сверху. Коэффициент переноса пленок на подложки был близок или равен 1.

Стационарные спектры поглощения пленок на стеклянных и кварцевых подложках измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Перенос зарядов в пленочных структурах изучался методом МСЗ.

Импульсное оптическое возбуждение образцов осуществлялось на длине волны 765 или 430 нм с использованием титан-сапфирового лазера, накачиваемого второй гармоникой Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности (532 нм). Длительность импульса возбуждения составляла 10 нс. Исследуемые образцы имели следующую структуру: стекло+ITO/ODA (11 слоев)/активные слои/ODA (20 слоев)/InGa.

Благодаря большому входному сопротивлению предусилителя (100 Мом) измерения МСЗ в образцах могли проводиться в фотовольтаическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 10 мс. Исследуемые образцы обладали высоким темновым сопротивлением (более 10^{10} Ом), что позволяло рассматривать их в качестве конденсаторов с емкостью 100–200 пФ.

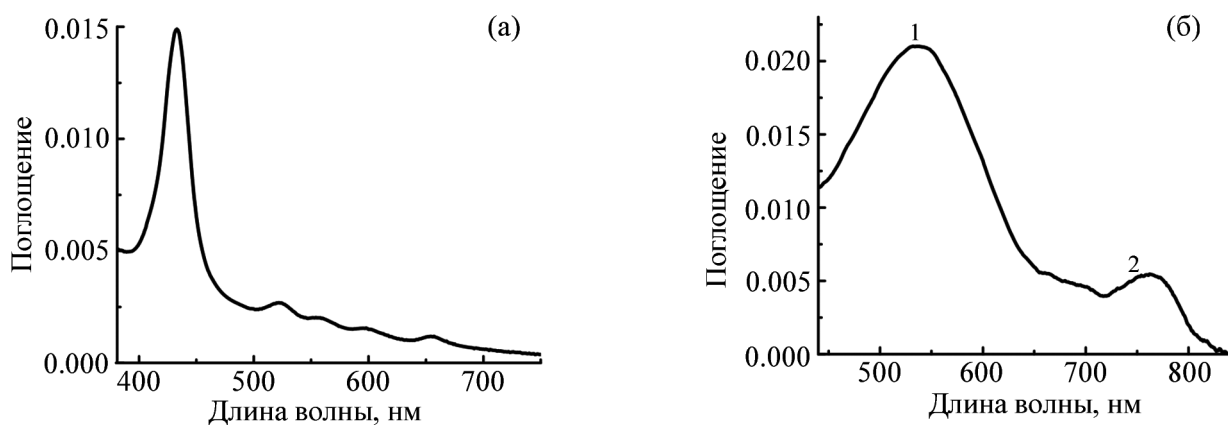


Рис. 1: Спектры поглощения монослойных ЛШ пленок: (а) DHDbee; (б) PHT (1) и B6PH (2).

Результаты и обсуждение. Спектры поглощения монослойных пленок соединений, использованных в данном исследовании, представлены на рис. 1. Спектр поглощения пленки молекул порфирина-фуллереновой диады DHDbee обладает узкой полосой Soret с максимумом при 436 нм (рис. 1(а)). Полимер PHT имеет широкую полосу поглощения с максимумом вблизи 540 нм, а широкая Q-полоса поглощения фталоцианина B6PH занимает область между 600 и 830 нм (рис. 1(б)).

Необходимо отметить, что перенос электронов в трехслойных структурах, приготовленных методом ЛБ на основе тех же соединений, но в смеси с нейтральными молекулами ODA, был изучен нами ранее в коротком временном интервале (до 2 мкс) [12]. Здесь при импульсном оптическом возбуждении образца (PHT/ODA (60%/40%) + B6PH 100% + DHDbee/ODA (10%/90%)) на длине волны 436 нм наблюдался харак-

терный для таких случаев, упоминавшийся выше, каскадный перенос электронов. Фотовольтаический отклик имел отрицательный знак, поскольку движение электронов происходило в направлении ИТО электрода.

Настоящее исследование посвящено изучению направленного фотоиндуцированного переноса электронов в более широком временном интервале в трехслойной структуре при 100% содержании молекул тех же активных соединений при селективном оптическом возбуждении монослоев образца.

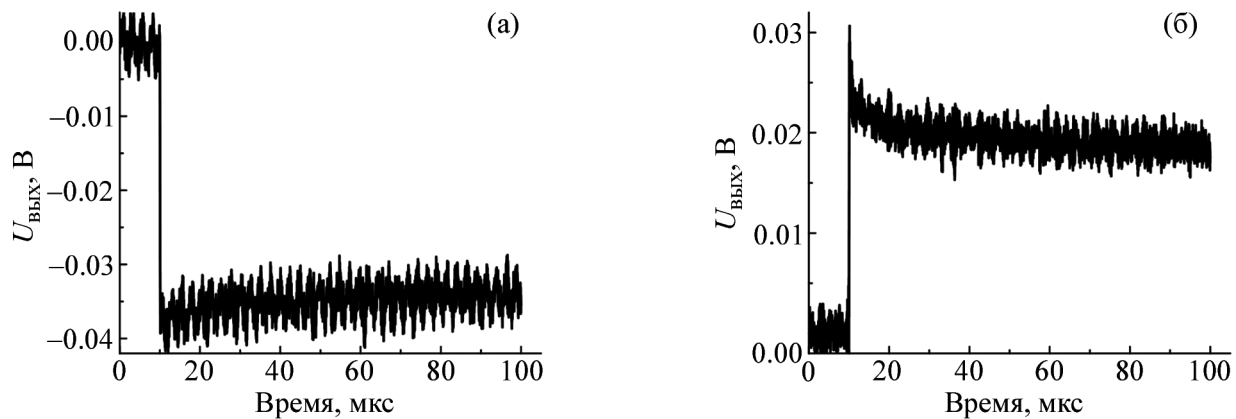


Рис. 2: Фотовольтаические отклики образцов со структурами: (а) РНТ/В6РН и (б) В6РН/РНТ. Длина волны возбуждающего излучения 765 нм. Плотность энергии возбуждения составила $23 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$.

Для решения поставленных задач прежде всего было необходимо изучить фотоиндуцированный перенос электронов между монослоями соединений вторичных доноров, РНТ и В6РН. Измерения были выполнены на образцах двух типов: стекло+ИТО/ОДА/В6РН/РНТ/ОДА/InGa и стекло+ИТО/ОДА/РНТ/В6РН/ОДА/InGa. Активные слои были перенесены на подложки методом ЛШ. Импульсное оптическое возбуждение осуществлялось на длине волны 765 нм. На рис. 2 представлены фотовольтаические отклики образцов с противоположной последовательностью расположения активных слоев в структуре.

Из результатов измерений следует, что полимер РНТ оказался более сильным донором по сравнению с фталоцианином. Отрицательный знак сигнала фотовольтаического отклика на рис. 2(а) указывает на перенос фотовозбужденных электронов в сторону InGa электрода, т.е. от РНТ к В6РН слою. Положительный сигнал на рис. 2(б) также свидетельствует о движении электронов от РНТ к В6РН слою в сторону ИТО

электрода. Этот факт был принят во внимание при создании трехслойных структур, когда наряду с РНТ и В6РН монослоями в образце должен был присутствовать монослой молекул ДА диады. Структура такого образца была следующей: стекло+ITO/ODA(11)/DHD6ee/В6РН/РНТ/ODA(20)/InGa.

Перенос монослоя диады на подложку ЛШ способом обеспечил однородную ориентацию молекул диады таким образом, что фуллерены располагались на поверхности многослойной пленки ODA, т.е. ближе к ITO электроду. Такое расположение молекул диады должно было обеспечить перенос электронов при фотовозбуждении в направлении ITO электрода и положительный знак фотовольтаического отклика образца.

В экспериментах с трехслойными образцами импульсное лазерное оптическое возбуждение могло осуществляться как на длине волны максимума поглощения первичного донора (порфирина диады), 430 нм, так и на длинах волн вблизи максимумов полос поглощения вторичных доноров: фталоцианина (765 нм), или полимера (532 нм).

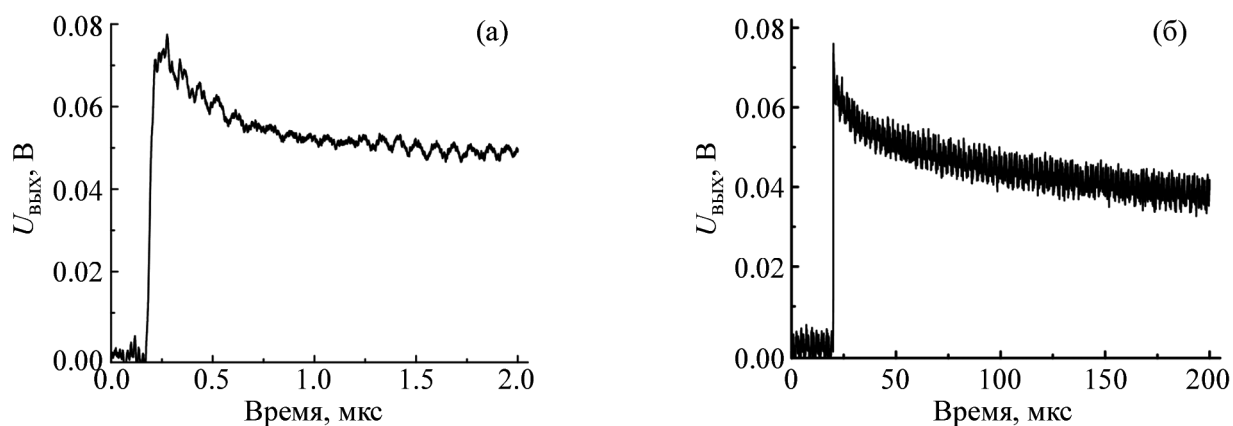


Рис. 3: Фотовольтаические отклики трехслойного образца, измеренные во временных интервалах: (а) 2 мкс и (б) 200 мкс. Плотность энергии оптического возбуждения на длине волны 430 нм составляла $5 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$.

Результаты экспериментов с трехслойными образцами по измерению фотовольтаических откликов в различных временных интервалах как при возбуждении донорной части диады, так и на длине волны поглощения пленки политиофена, мало отличались друг от друга при изучении процесса релаксации сигналов с увеличением времени наблюдения до 200 мкс. На рис. 3 представлены отклики образца, измеренные при возбуждении на длине волны 430 нм с плотностью энергии импульса $5 \text{ мкДж} \cdot \text{см}^{-2}$ в двух временных интервалах, 2 и 200 мкс.

Очевидно, что поглощение энергии фотонов в этих условиях происходило одновременно во всех трех слоях. Это означает, что в образце практически одновременно стартовал каскадный перенос фотовозбужденных электронов в направлении ИТО электрода и миграция зарядов в монослоях. Именно поэтому уменьшение сигнала фотовольтаического отклика после выключения импульса оптического возбуждения происходило медленно (рис. 3(а)) и через ~ 200 мкс уменьшилось менее, чем в 2 раза (рис. 3(б)). При облучении образца на длине волны 532 нм характер поведения фотовольтаических сигналов мало отличался от предыдущего.

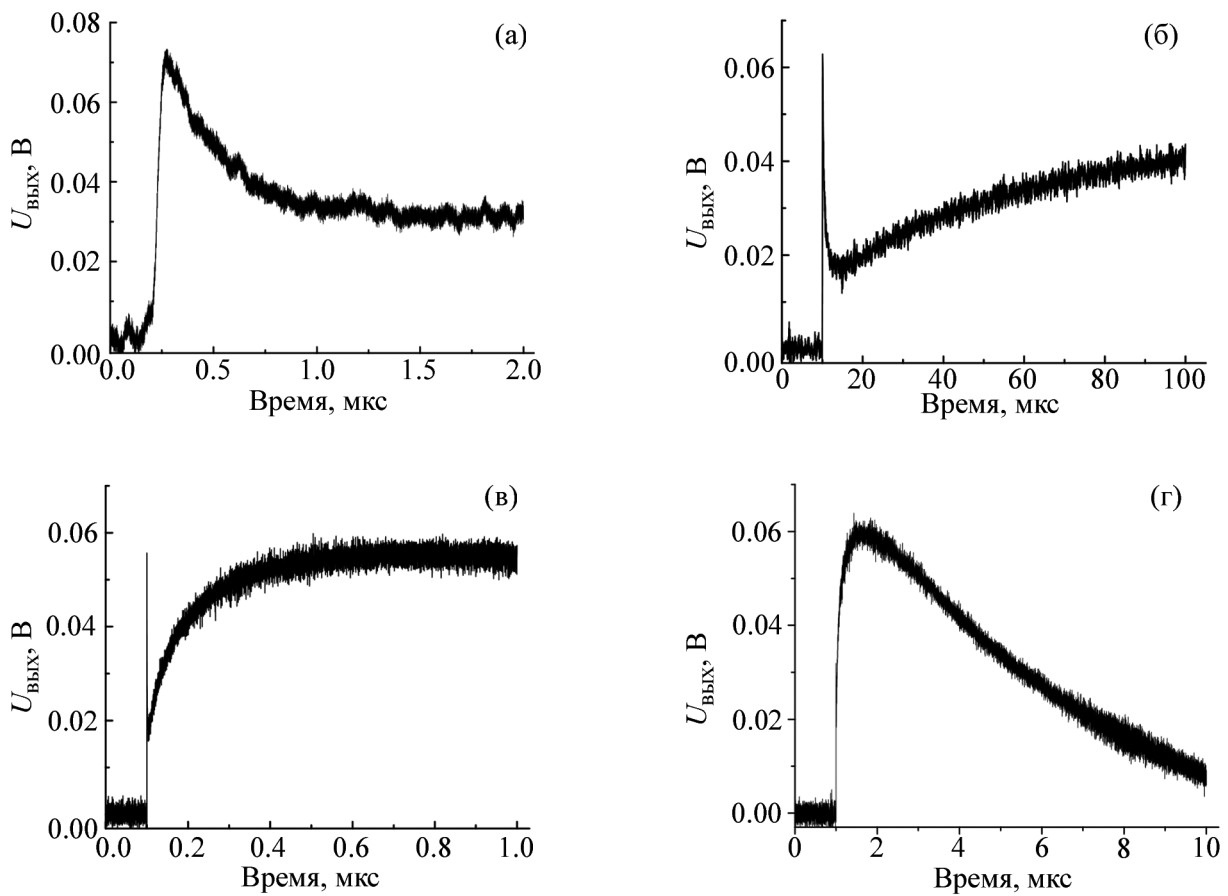


Рис. 4: Фотовольтаические отклики трехслойного образца, измеренные во временных интервалах: (а) 2 мкс, (б) 100 мкс, (в) 1 мс и (г) 10 мс. Плотность энергии возбуждения на длине волны 765 нм составляла $80 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$.

Принципиально иной результат был получен при фотовозбуждении этого образца на длине волны поглощения света монослоем фталоцианина В6РН (765 нм). Здесь энергия фотонов поглощалась, в основном, в монослое фталоцианина. Однако, часть энергии

могла поглотиться как порфирином диады, так и полимером (см. рис. 1). На рис. 4 представлены результаты измерения фотовольтаических откликов образца, измеренные во временном интервале от 2 мкс до 10 мс.

Измерения, выполненные в интервале времени от 0 до 2 мкс, демонстрируют т.н. быструю компоненту фотовольтаического отклика, характерную для процесса генерации состояния с разделенными зарядами в ДА диаде и начала рекомбинации в ней электронов и дырок (рис. 4(а)). На этом временном отрезке участие фотовозбужденных электронов вторичных доноров (фталоцианина и полимера) еще незаметно. Однако, через 3–5 мкс после выключения лазерного импульса падение амплитуды сигнала переходит в плавный рост (рис. 4(б)). Через примерно 1 мс амплитуда сигнала достигает своего максимального значения, после чего происходит постепенное уменьшение сигнала (рис. 4(в)). Время жизни состояния с разделенными зарядами превысило 10 мс (рис. 4(г)). Через 10 мс амплитуда сигнала уменьшилась только в 5 раз.

Очевидно, что через 3–5 мкс после выключения импульса оптического возбуждения основная роль в процессе фотоиндуцированного переноса зарядов в трехслойном образце принадлежала монослоям вторичных доноров электронов, фталоцианину и политиофену. Известно, что перенос фтовозбужденного электрона в диаде с порфирина на фуллерен происходит за примерно 35 пс [22]. Процесс рекомбинации разделенных зарядов в диаде занимает несколько микросекунд. В то же время перенос электронов из монослоя фталоцианина на катион порфирина диады, является, по-видимому, более медленным. Об этом свидетельствует наличие быстрой компоненты в фотовольтаическом отклике образца при рекомбинации зарядов в диаде (рис. 4(а)). В свою очередь, электрон с полимера может спонтанно перейти в монослой фталоцианина после появления там дырки в результате перехода электрона из фталоцианина на катион порфирина диады. Таким образом, после кратковременного уменьшения амплитуда фотовольтаического отклика снова начинает расти в результате включения в процесс переноса электронов вторичных доноров. На увеличение времени жизни состояния с разделенными зарядами значительное влияние оказывает миграция электронов по фуллеренам и дырок в монослоях вторичных доноров.

Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что при создании многослойной многокомпонентной пленочной структуры, пригодной для осуществления направленного фотоиндуцированного переноса зарядов, следует учитывать не только энергетические характеристики входящих в структуру соединений, но и последствия селективности оптического возбуждения компонентов образца. Последнее

может оказывать существенное влияние на промежуточные и конечные результаты измерения фотоэлектрических характеристик исследуемых тонкопленочных структур, а также на изменение времени жизни состояния с разделенными зарядами в образце.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Хелге Лемметюйнену (Университет Тампере, Финляндия) за предоставленную возможность проведения данных исследований с использованием оборудования в его Лаборатории.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, A. Efimov and M. Niemi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 397 (2011). DOI: 10.1039/c0cp01106a.
- [2] G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi, and T. Torres, *Chem. Rev.* **110**(11), 6768 (2010). DOI: 10.1021/cr900254z.
- [3] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, and B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **110**, 6689 (2010). DOI: 10.1021/cr9002984.
- [4] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **110**, 6736 (2010). DOI: 10.1021/cr900271s.
- [5] G. Roberts (Ed.), *Langmuir–Blodgett Films* (Plenum Press, N.Y., 1990). DOI: 10.1126/science.249.4966.305-a.
- [6] A. Troeger, V. Sgobba, D. M. Guldi, Multilayer Assembly for Solar Energy Conversion. In: JF Nierengarten. (eds) Fullerenes and Other Carbon-Rich Nanostructures. Structure and Bonding, **159**, 55 (2013). Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/430_2013_112.
- [7] D. M. Guldi, I. Zilbermann, G. A. Anderson, et al., *J. Mater. Chem.* **14**, 303 (2004). DOI: 10.1039/b309843e.
- [8] T. Konishi, A. Ikeda and S. Shinkai, *Tetrahedron* **61**, 4881 (2005). DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.053.
- [9] H. Neugebauer, M. A. Loi, C. Winder, et al., *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **83**(2-3), 201 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.025>.
- [10] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 6371 (2000). <https://doi.org/10.1021/jp000235x>.
- [11] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *Langmuir* **21**, 5383 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/la050347l>.
- [12] А. С. Алексеев, А. В. Ефимов, Н. В. Ткаченко и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **35**(4), 36 (2008). <https://doi.org/10.3103/S1068335608040064>.

- [13] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, et al., Chem. Phys. **275**, 243 (2002). DOI: 10.1016/S0301-0104(01)00515-8.
- [14] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza, J. Photochem. Photobiol. C **5**, 79 (2004). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2004.01.003.
- [15] Y. Araki, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, et al., J. Phys. Chem. C **112**, 2222 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp077699g>.
- [16] H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, et al., J. Phys. Chem. A **105**, 1750 (2001). <https://doi.org/10.1021/jp003207n>.
- [17] H. Imahori, S. Fukuzumi, Adv. Funcs. Mater. **14**, 525 (2004). <https://doi.org/10.1002/adfm.200305172>.
- [18] T. Vuorinen, K. Kaunisto, V. Chukharev, et al., J. Phys. Chem. B **110**, 19515 (2006). <http://dx.doi.org/10.1021/jp063076b>.
- [19] K. Takahashi, B. Shan, Xi. Xu, et al., Appl. Mater. & Interf. **9**, 8211 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13988>.
- [20] M. Ikonen, A. Y. Sharonov, N. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, Adv. Mater. Opt. Electron. **2**, 115 (1993). <https://doi.org/10.1002/amo.860020304>.
- [21] M. Ikonen, A. Y. Sharonov, N. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, Adv. Mater. Opt. Electron. **2**, 211 (1993). <https://doi.org/10.1002/amo.860020502>.
- [22] H. Lehtivuori, T. Kumpulainen, A. Efimov, et al., J. Phys. Chem. C **112**, 9896 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp8026918>.
- [23] K. Kaunisto, T. Vuorinen, H. Vahasalo, et al., Phys. Chem. C **112**, 10256 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp8003008>.
- [24] P. Vivo, K. Kaunisto, A. S. Alekseev, et al., Photochemical & Photophysical Sciences **9**, 1212 (2010). DOI: 10.1039/c0pp00180e.
- [25] A. Efimov, P. Vainiotalo, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, J. Porph. Phthalocyan. **7**, 610 (2003). DOI: 10.1142/S1088424603000768.
- [26] А. С. Алексеев, Н. В. Ткаченко, А. В. Ефимов, Х. Лемметюйнен, ЖФХ **84**(7), 1356 (2010). DOI: 10.1134/S0036024410070253.
- [27] P. Vivo, A. S. Alekseev, K. Kaunisto, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 12525 (2010). DOI: 10.1039/c004539j.

Поступила в редакцию 15 июня 2020 г.

После доработки 1 октября 2020 г.

Принята к публикации 1 октября 2020 г.