

УДК 538.975_L-V:535:935

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ ЛЕНГМЮРА–ШЕФЕРА МОЛЕКУЛ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ДИАДЫ

А. С. Алексеев, А. Б. Иванов

Изучен фотоиндуцированный внутри- и межслойный перенос электронов в пленках Ленгмюра–Шефера (ЛШ) молекул диады порфирина-фуллерена (PF) (1 и 10 слоев) и в бислойных пленках поли(3-гексилтиофена) и диады PF (PHT/PF) (1 и 10 бислоев) методом максвелловского смещения заряда с временным разрешением. Фотовольтаический (PV) отклик, возникавший в результате импульсного лазерного возбуждения образца с 10 ЛШ слоями PF диады, значительно превышал аналогичный сигнал от монослоя диады. В образцах (PHT/PF)×10 имел место разнонаправленный перенос электронов. Напряжение (± 0.5 В) и встроенный потенциал образцов заметно влияли на PV сигналы.

Ключевые слова: монослои, диада порфирина-фуллерен, направленный перенос заряда, фотовольтаический отклик.

Введение. Экспериментальное моделирование и изучение фотохимических реакций переноса электрона в тонкопленочных органических структурах, подобных природному фотосинтезу, является одним из приоритетных направлений научных исследований. Тонкопленочные структуры на основе фотоактивных органических соединений, преобразующие энергию фотонов в электрический потенциал, могут быть полезны, например, при решении некоторых экологических проблем. Создание эффективных преобразователей энергии фотонов в электрическую энергию с использованием пленочных структур на основе органических фотоактивных материалов является актуальной задачей последних десятилетий [1–3]. В структурах исследуемых образцов часто использовались монослои амфифильных молекул, состоящих из донорных и акцепторных фрагментов, донорно-акцепторных диад (ДА). Донорами в диадах выступали фитохлорины,

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

порфирины, фталоцианины. Они обладали значительным поглощением света в видимой области спектра и способностью передавать фотовозбужденные электроны на акцепторы. Наиболее эффективными акцепторами в диадах являются фуллерены [3]. Один фуллерен способен принять до шести избыточных электронов [4]. В частности, диады, состоящие из порфирина и фуллерена, связанных ковалентно, являются перспективными соединениями для фотовольтаических устройств. Это обусловлено высокой эффективностью переноса фотовозбужденных электронов и возможностями создания ориентированных мономолекулярных пленок [5–8].

Методы Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра–Шефера (ЛШ) являются наиболее популярными для получения монослоев твердых молекулярных пленок. Они позволяют создавать монослои с однородным распределением ориентированных амфифильных молекул на поверхности водной субфазы и переносить их на твердые подложки. Преимущественная ориентация молекул особенно важна при работе с монослоями донорно-акцепторных диад.

Внутри- и межмолекулярный перенос электрона при фотовозбуждении активно изучался в различных молекулярных системах [9–11]. В экспериментах перенос электрона от донора к акцептору регистрировался в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [5, 12, 13]. Сообщалось о внутримолекулярном разделении заряда [14–16] и межмолекулярном межслойном переносе зарядов в ЛБ и ЛШ пленках [6, 17].

Генерация зарядов и скорость их рекомбинации играют ключевую роль в органических фотоэлектрических системах. Быстрое разделение зарядов с последующей медленной рекомбинацией является необходимым условием для создания эффективных молекулярных устройств.

Метод максвелловского смещения заряда с временным разрешением (МСЗ) позволяет контролировать генерацию напряжения или тока в направлении перпендикуляра к поверхности пленочной структуры, возникающих в результате импульсного фотовозбуждения, и используется для измерения смещения заряда в слоистых системах [18–21]. Электрический потенциал в активных слоях, образующийся при фотовозбуждении за счет внутри- или межмолекулярного переноса зарядов регистрируется тогда, когда скорость рекомбинации зарядов ниже скорости их генерации. Таким образом, между электродами образца появляется напряжение. Это может индуцировать ток во внешней цепи через резистор. Такие устройства рассматриваются как фотоактивные конденсаторы. В режиме фотонапряжения импульсное фотовозбуждение монослоя вызывает спад напряжения во временной шкале между наносекундами и микросекундами

[7, 22]. Межмолекулярные взаимодействия в организованных монослоях, возникающие при фотовозбуждении активных молекул, приводят к миграции зарядов в акцепторном и донорном слоях. Это оказывает существенное влияние на процесс переноса электронов и время рекомбинации зарядов в образцах. Процесс внутримолекулярного переноса электронов является быстрым (35 пс) и эффективным [23]. При межслойном переносе время жизни состояния с разделенными зарядами находится в интервале от микросекунд до секунд.

Чаще всего направленный фотоиндуцированный перенос электронов (НФПЭ) в органических пленках изучался в двух- или трехслойных образцах. Недавно авторам работы [25] удалось впервые продемонстрировать НФПЭ в образцах, состоявших из 10 слоев молекул донорно-акцепторной диады порфирина-фуллерена. На основании экспериментальных данных была предложена модель внутри- и межслойного переноса фотоиндуцированных зарядов. Показано, что после первичного разделения зарядов в диаде межслойный перенос заряда может происходить только после его внутрислойной миграции на большие расстояния. Количественный вывод заключался в том, что в двухслойном образце диады эффективность электронного переноса составляла 100%. Здесь две диады в соседних слоях образуют единый комплекс с разделенными зарядами. Вероятность образования таких комплексов с участием следующих слоев (более длинных комплексов) следует выражению сходящегося геометрического ряда с коэффициентом преобразования $2/3$. Это является одной из причин невысокой эффективности солнечных батарей с использованием многослойных пленок только на основе диад. Так при добавлении к монослою диады слоя полимера эффективность переноса электронов была на порядок выше, чем в бислое молекул диады.

Настоящая работа явилась продолжением экспериментов, начатых в [24]. Целью исследования было создание моно- и мультислойных органических структур для изучения направленного фотоиндуцированного переноса зарядов, возникающего при импульсном оптическом возбуждении, и изучение влияния внешнего электрического напряжения, а также встроенного потенциала (“built in potential”) на направленный перенос зарядов в образцах.

Экспериментальная часть. Образцы создавались в виде моно- и мультислоев молекул диады порфирина-фуллерена (PF) (рис. 1), а также на основе бислоев, состоявших из слоя молекул политиофена (PHT) и монослоя молекул PF. Синтез диады порфирина-фуллерена TBD6a представлен в [25]. Коммерчески доступный полимер PHT (Sigma Aldrich) использовался без дополнительной очистки.

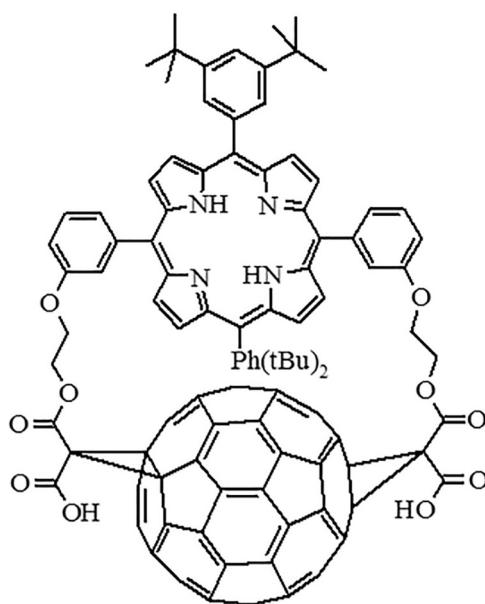


Рис. 1: Дида TBDBa.

Пленки активных соединений наносились на твердые подложки методом ЛШ. Растворы 0.36 мМ PF или 0.5 мМ РНТ в хлороформе распределялись по поверхности водной субфазы с $pH \approx 7$ (фосфатный буфер: 0.5 мМ Na_2HPO_4 и 0.1 мМ NaH_2PO_4 в Milli-Q воде). Более подробная информация об условиях создания таких образцов ЛШ и ЛБ методами представлена в работе [26].

Образцы для фотовольтаических (PV) измерений создавались на стеклянных пластинках, покрытых оптически прозрачными проводящими пленками оксида индия и олова (ITO). ЛБ методом на пленку ITO наносили 11 слоев октадециламина (ODA). Затем происходил перенос слоя (слоев) фотоактивных молекул ЛШ методом. Структуру завершали 20 слоев ODA и капля жидкого металла InGa. Пленки ODA предотвращали прямой контакт фотоактивных молекул с электродами образца при PV измерениях. Измерения стационарных спектров поглощения образцов проводились на спектрофотометре.

Для изучения НФПЭ в пленочных структурах использовался метод МСЗ с временным разрешением [18, 19]. Импульсное оптическое возбуждение образцов на длине волны 434 нм осуществлялось с помощью титан-сапфирового лазера. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс. PV сигналы возникали за счет перемещения электронов сквозь активные слои в направлении от одного электрода к другому. Отрицательный знак сигнала указывал на смещение зарядов в образце от ITO к электроду

InGa, а положительный наоборот. Амплитуда сигнала была прямо пропорциональна числу перемещенных электронов и расстоянию между разделенными электронами и дырками.

Результаты и обсуждение. Были созданы две группы пленочных структур: 1) с 1 и 10 монослоями диады; 2) с 1 и 10 бислоями РНТ/РФ. Направление переноса возбужденных электронов от ИТО к InGa было задано последовательностью слоев и ориентацией молекул диады в бислоях.

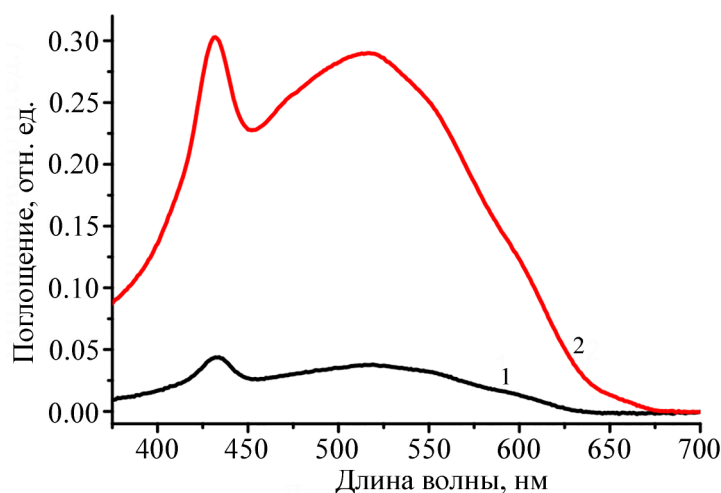


Рис. 2: Спектры поглощения бислоя (1) и 10 бислоев (2) РНТ/РФ.

Спектры поглощения образцов с одним и десятью бислоями РНТ/РФ представлены на рис. 2. Полосы поглощения соединений имели максимумы при 430 нм (РФ) и ~540 нм (РНТ). Важно, что длина волны излучения лазера попадала в полосу поглощения диады, что приводило к возбуждению первичного донора (порфирин), а величины поглощения в максимумах для одного и 10 бислоев указывали на однородность слоев, перенесенных ЛШ методом.

Результаты измерения РВ откликов образцов с монослоем и 10 ЛШ слоями диады во временном интервале от 0 до 4 мс получены с помощью метода МСЗ и представлены на рис. 3 (кривые 1(а) и 1(б)). Необходимо отметить, что плотность энергии импульса оптического возбуждения для монослоя составляла $30 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$, в то время как для образца с 10 слоями диады только $1.9 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$. С учетом плотности энергии возбуждения образцов величина РВ отклика от 10 слоев превышала сигнал от монослоя диады в 40–60 раз. При подключении к образцу источника постоянного напряжения ($\pm 0.5 \text{ В}$) происходило увеличение (кривые 2(а) и 2(б)) или уменьшение (кривые 3(а) и

3(б)) амплитуды PV сигнала. Так при приложении к образцу $U = +0.5$ В амплитуда сигнала возрастала в ~ 2 раза, поскольку электрическое поле действовало в направлении движения фотовозбужденного электрона от порфирина к фуллерену. При $U = -0.5$ В внешнее электрическое поле было направлено против этого движения. Амплитуда PV сигнала уменьшалась. Из приведенных рисунков видно, что изменение амплитуд сигналов в каждом образце при $+0.5$ В оказалось больше, чем при -0.5 В. Здесь сказывалось влияние так называемого встроенного потенциала (built in potential), возникавшего из-за различной природы электрических контактов (работ выхода ИТО и InGa). В каждом ЛШ монослое молекул диады, когда возбужденные электроны двигались от ИТО к InGa электроду, встроенный потенциал положительно влиял на процесс переноса зарядов, увеличивая амплитуду PV отклика и время его затухания.

Представленные на рис. 3(б) данные свидетельствуют об эффективном фотоиндуцированном переносе электронов в 10-слойном образце преимущественно ориентированных молекул донорно-акцепторной диады в направлении нормали к поверхности пленочной структуры от электрода ИТО к электроду InGa. Заметим, что в отсутствие межслойного переноса заряда в многослойной структуре PV сигнал мог увеличиться не более чем в 10 раз (соответственно количеству монослоев в структуре) по сравнению с сигналом от монослойного образца. Процесс рекомбинации разделенных зарядов в монослое диады начинался сразу после выключения импульса оптического возбуждения. Ранее было установлено, что в многослойном образце молекул диады рост PV сигнала продолжался в течение нескольких десятков микросекунд после выключения источника фотовозбуждения, демонстрируя многоступенчатость переноса фотовозбужденных электронов в многослойном образце [24]. Принимая во внимание увеличение расстояния между разделенными дырками (в первом слое) и электронами (в десятом слое), а также высокую активность фуллерена как акцептора [4], амплитуда PV отклика могла увеличиться примерно в 60 раз.

В многослойных структурах, построенных на основе бислоя РНТ/PF, перенос электрона происходил в два этапа: вначале в результате внутримолекулярного переноса электрона в диаде возникало состояние P^+F^- , за которым следовал перенос вторичного электрона от РНТ на катион порфирина P^+ . Значительное увеличение амплитуды PV сигнала возникало за счет увеличения расстояния между разделенными зарядами в двухслойной структуре образца. Кроме того, присутствие РНТ увеличивало время жизни состояния с разделенными электронами и дырками в образце из-за миграции зарядов в полимерных цепях. PV отклики образцов с одним и десятью бислоями, измеренные

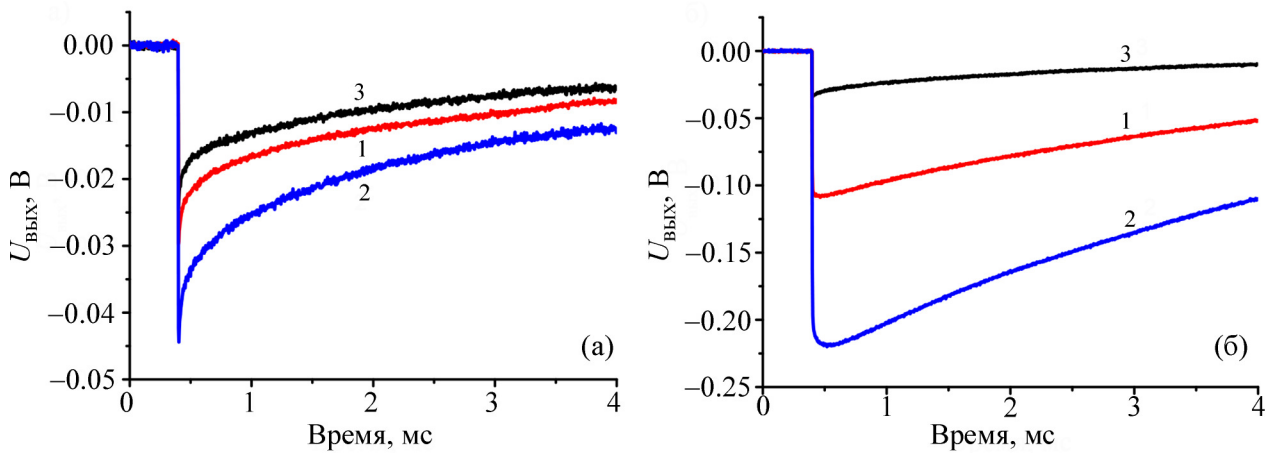


Рис. 3: *PV* отклики образцов при приложении внешнего напряжения: 0 В (1), +0.5 В (2), -0.5 В (3): (а) монослой *PF* диоды; (б) 10 слоев *PF* диоды.

во временном интервале 0–4 мс после выключения импульса оптического возбуждения, представлены на рис. 4(а) и 4(б). Здесь плотность энергии возбуждения образцов была одинаковой и составила $1.9 \text{ мкДж}\cdot\text{см}^{-2}$. Амплитуда фотовольтаического отклика бислоя РНТ/*PF* (рис. 4(а), кривая 1) ожидаемо значительно увеличилась по сравнению с монослоем диоды (рис. 3(а), кривая 1).

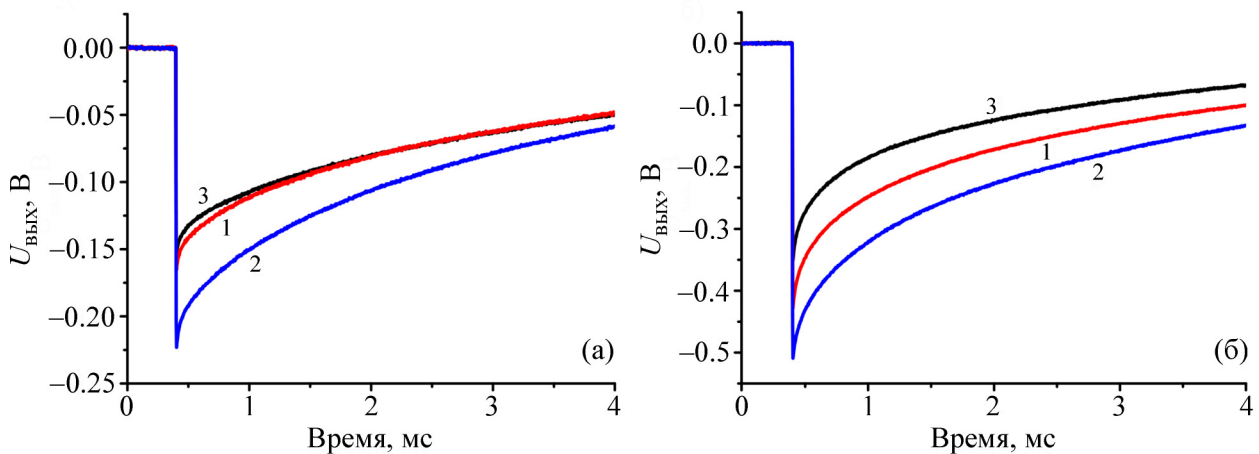


Рис. 4: *PV* отклики образцов при приложении внешнего напряжения: 0 В (1), +0.5 В (2), -0.5 В (3): (а) бислоем РНТ/*PF*; (б) 10 бислоев РНТ/*PF*.

Результаты измерений МСЗ в образцах, состоявших из 10 бислоев, заметно отличались от таковых для 10 слоев молекул диады. Амплитуда PV сигнала образца с 10 бислоями РНТ/PF оказалась всего в два раза больше величины отклика от одного бислоя (рис. 4(а) и 4(б), кривые 1(а) и 1(б)). Это означает, что в образце с 10 бислоями РНТ/PF однонаправленный межслойный перенос электронов между ITO и InGa электродами отсутствовал. Кроме того, полученный результат не позволяет говорить об однонаправленном движении электронов в каждом отдельном бислое. В противном случае амплитуда PV отклика должна была увеличиться в 10 раз при отсутствии переноса электронов между бислоями. Очевидно, что помимо перемещения электронов в бислое от полимера к фуллерену, происходил перенос электронов от полимера к фуллерену в предыдущем, соседнем бислое. Другими словами, перенос электронов происходил как в направлении верхнего, так и нижнего электродов в каждом бислое. Результатом этого стало только небольшое увеличение PV отклика и ускоренная релаксация сигнала в 10 бислойных образцах по сравнению с отдельной бислойной структурой. В то же время некоторое преимущество в движении электронов к InGa-электроду сохранялось под действием встроенного потенциала образца. По тем же причинам приложение внешнего напряжения (± 0.5 В) к образцу с 10 бислоями РНТ/PF приводило к изменениям амплитуды PV отклика, похожим на эти изменения для образца с 10 слоями PF диады. В случае отдельного бислоя РНТ/PF влияние внешнего напряжения -0.5 В практически не меняло поведение PV отклика, из-за отсутствия перехода электрона с порфирина на полимер РНТ.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: 1) В образцах с 10 слоями PF диады при фотовозбуждении порфиринов происходил однонаправленный перенос электронов от первого к десятому монослою, чему во многом способствовал удачный дизайн диады ТВД6а; 2) Отсутствие такого эффекта в структурах с 10 бислоями РНТ/PF было вызвано наличием фуллерена, активного акцептора, на границе каждых двух бислоев; 3) При создании функциональных пленочных структур следует не только учитывать влияние внешних источников напряжения на работу устройств, но и использовать возможности встроенного потенциала для увеличения эффективности работы прибора путем правильного подбора материалов электрических контактов пленочной структуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, Chem. Rev. **110**, 6689 (2010).

- [2] G. Bottari, G. de la Torre, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. Rev.* **110**, 6768 (2010).
- [3] 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, Springer, Berlin, Heidelberg **159**, 55 (2013).
- [4] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **9**, 537 (1997).
- [5] T. J. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8067 (2002).
- [6] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N. V. Tkachenko, et al., *Langmuir* **21**, 5383 (2005).
- [7] T. Vuorinen, K. Kaunisto, V. Chukharev, et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 19515 (2006).
- [8] W. Zhan, K. Jiang, M. D. Smith, et al., *Langmuir* **26**, 15671 (2010).
- [9] C. J. Kleverlaan, M.T. Indelli, C. A. Bignozzi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2840 (2000).
- [10] M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, et al., *Photobiol. C* **5**, 79 (2004).
- [11] Y. Araki, R. Chitta, A. S .D. Sandanayaka, et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 2222 (2008).
- [12] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 6371 (2000).
- [13] H. Imahori, S. Fukuzumi, *Adv. Funcs. Mater.* **14**, 525 (2004).
- [14] H. Imahori, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, et al., *J. Phys. Chem. A* **105**, 1750 (2001).
- [15] N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, J. -P. Nikkanen, et al., *Chem. Phys. Lett.* **366**, 245 (2002).
- [16] T. Konishi, A. Ikeda, S. Shinkai, et al., *Tetrahedron* **61**, 4881 (2005).
- [17] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. V. Efimov, H. Lemmetyinen, *Russ. J. Phys. Chem. A* **84**, 1230 (2010).
- [18] M. Ikonen, A.Y. Sharonov, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 115 (1993).
- [19] M. Ikonen, A.Y. Sharonov, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2**, 211 (1993).
- [20] T. H. Tran-Thi, T. Fournier, A. Yu. Sharonov, et al., *Thin Solid Films* **273**, 8 (1996).
- [21] N. V. Tkachenko, A.Y. Tauber, H. Lemmetyinen, P. H. Hynninen, *Thin Solid Films* **280**, 244 (1996).
- [22] A. S. Alekseev, N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, et al., *Chem. Phys.* **275**, 243 (2002).
- [23] H. Lehtivuori, T. Kumpulainen, A. Efimov, et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 9896 (2008).
- [24] A. Alekseev, A. Efimov, V. Chukharev, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 25195 (2020).

- [25] A. Efimov, P. Vainiotalo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, J. Porph. Phthalocyan. **7**, 610 (2003).
- [26] P. Vivo, K. Kaunisto, A. S. Alekseev, et al., Photochem. Photobiol. Sci. **9**, 1212 (2010).

Поступила в редакцию 15 сентября 2022 г.

После доработки 6 октября 2022 г.

Принята к публикации 7 октября 2022 г.