

# Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научный журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 52, № 6, 2016

УДК 541.14; 621.383.51; 544.522.122

## Влияние изомерии полиметиновых красителей на фотовольтаические свойства карбазол- и тиюфенсодержащих полимерных композитов

Г. В. Булавко<sup>1</sup>, Н. А. Давиденко<sup>1</sup>, Н. А. Деревянко<sup>2</sup>, А. А. Ищенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

<sup>2</sup> Институт органической химии НАН Украины  
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина

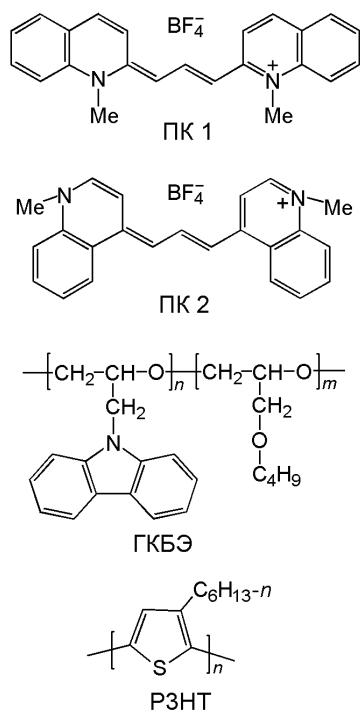
*Исследованы фотовольтаические свойства образцов со свободной поверхностью пленок, содержащих изомерные симметричные катионные полиметиновые красители, внедренные в фотопроводящие полимеры на основе карбазола и тиюфена. Показано, что изомерия красителей в тиюфенсодержащем полимере, поглощающем свет в спектральной области исследуемых красителей, существенно влияет как на величину, так и знак фотовольтаического эффекта. Полученные результаты проанализированы с помощью квантовохимических расчетов неэмпирическим методом DFT/B3LYP.*

**Ключевые слова:** органическая фотовольтаика, изомерные полиметиновые красители, фотопроводящие полимеры, энергия орбиталей.

Полиметиновые красители (ПК), обладая рекордно высокими коэффициентами экстинкции и наиболее широким диапазоном спектрально-люминесцентных свойств [1—6], являются перспективными материалами для решения ряда задач органической электроники, включая фотовольтаику [3—6]. Поэтому на основе полиметиновых красителей активно разрабатываются фотовольтаические ячейки слоистого типа, с объемным гетеропереходом [3—5], фотоэлектрохимические ячейки Гретцеля, а также люминесцентные солнечные концентраторы [6, 7]. К настоящему времени весьма подробно изучено

влияние ключевых структурных факторов катионных и анионных ПК — длины полиметиновой цепи и строения концевых групп на величину фотовольтаического отклика в полимерах различной природы [8, 9]. Еще одним важным структурным фактором ПК является изомерия концевых групп, которая также существенно влияет на их фотофизические и фотохимические свойства [1]. Однако влияние изомерии ПК на их фотовольтаические свойства на сегодняшний день не изучалось. В настоящей работе мы задались целью исследовать эту проблему.

В качестве красителей использованы изомерные катионные симметричные полиметины ПК 1 и 2 [1], которые имеют одинаковую длину полиметиновой цепи и один и тот же гетероцикл хинолин на концах цепи. Различие состоит лишь в том, что полиметиновая цепь сопряжена у ПК 1 с положением 2 хинолина, а у ПК 2 — с положением 4 [1]. Однако такая изомерия весьма контрастно отражается на электронных спектрах. Максимум полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  хино-2-карбоцианина ПК 1 в сополимере N-глицидилкарбазола с *n*-бутилглицидиловым эфиром (ГКБЭ) расположен при 631 нм, тогда как у изомерного ему хино-4-карбоцианина ПК 2 он находится на границе красной и ближней ИК-области спектра — 740 нм (рис. 1, а, таблица). Этот эффект обусловлен увеличением у ПК 2 длины цепи сопряжения по сравнению с ПК 1 за счет участия в сопряжении гетероциклических концевых групп. У изомерных красителей электронодонорность этих групп близка и находится в одном диапазоне (изомерные хинолиновые группы обладают сильной электронодонорностью) [1]. Поэтому различие в спектральных, а следовательно, и фотовольтаических свойствах красителей ПК 1 и ПК 2 должно преимущественно определяться эффектом изомерии ядер. В качестве полимеров для изготовления фотовольтаических композитов использовались ГКБЭ [8—10] и поли-3-*n*-гексилтиофен (РЗНТ) [3, 4].



Образцы для фотовольтаических исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью пленок фотовольтаических композитов (ФК): [стек-

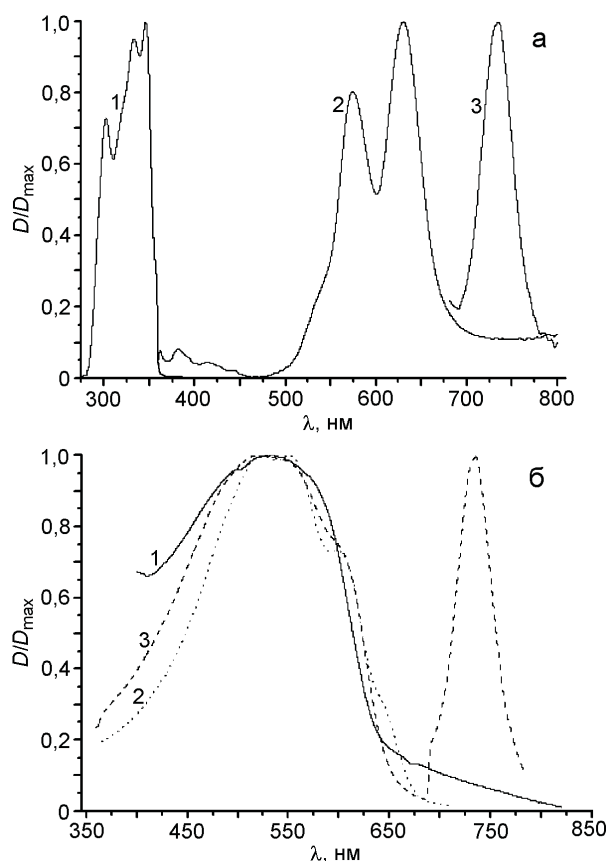


Рис. 1. Нормированные электронные спектры поглощения пленок: а — ГКБЭ (1); ГКБЭ + 10 % мас. ПК 1 (2); ГКБЭ + 10 % мас. ПК 2 (3); б — РЗНТ (1); РЗНТ + 10 % мас. ПК 1 (2); РЗНТ + 10 % мас. ПК 2 (3).

**Фотовольтаические и спектральные характеристики пленочных образцов на основе полимеров ГКБЭ и РЗНТ с красителями ПК 1 и ПК 2**

Состав пленки образца	$U_{\max}$ , мВ	$\lambda_{\max}$ ПК, нм	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм
ГКБЭ + 10 % мас. ПК 1	+100	631	640
ГКБЭ + 10 % мас. ПК 2	+85	740	730
РЗНТ + 10 % мас. ПК 1	+70	633	640
РЗНТ + 10 % мас. ПК 2	+150	745	730
РЗНТ + 10 % мас. ПК 2	-110	745	640

лянная подложка — ИТО — пленка ФК], где ИТО — прозрачный электропроводящий слой  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ . Пленки ФК получали путем полива из растворов на стеклянные подложки со слоем ИТО. Полив осуществляли с использованием центрифуги. В случае образцов, содержащих полимер ГКБЭ, пленки поли-

вали из раствора в дихлорметане, а для аналогичных образцов на основе РЗНТ полив осуществлялся из раствора в хлорбензоле. Полученные пленки высушивали в термошкафу в атмосфере аргона при температуре 80 °С в течение 18 ч. Концентрация красителей составляла 10 % мас. по отношению к массе соответствующего полимера, поскольку именно при данном значении концентрации для таких ФК наблюдается максимальное значение фотовольтаического отклика [8—11]. Толщину полученных пленок измеряли при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4. Она составляла 1,2—1,4 мкм. В приготовленных образцах ФК измеряли спектры электронного поглощения и величину фотовольтаического отклика  $U_{\max}$  (фото-э.д.с.) при облучении образца светом со стороны стеклянной подложки. Для определения величины электрического потенциала поверхности пленок применяли динамический зонд (метод Кельвина [11]). В качестве зонда использовали серебряную пластину диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда составляла 4,5 кГц. Главное преимущество использования зондового метода Кельвина состоит в том, что с его помощью можно быстро и эффективно оценить величину и знак фотовольтаического отклика (фото-э.д.с.) без влияния внешнего электрического поля на движение носителей заряда, которое имеет место в случае использования образцов сэндвич-структур [3, 11]. Величину и кинетику изменения фото-э.д.с. регистрировали при помощи USB-осциллографа ВМ 8020. Для облучения образцов использовали светодиоды с максимумами излучения на длинах волн  $\lambda_{\text{ex}} = 640$  и 730 нм, близкими к максимумам поглощения красителей ПК 1 и 2 соответственно. Интенсивность света, падающего на образец со стороны стеклянной подложки, составляла  $\sim 35$  Вт/м<sup>2</sup>. Электронные спектры поглощения пленок исследуемых образцов регистрировали с помощью спектрофотометра UV 3100 «Shimadzu». Все измерения проводили при комнатной температуре 20 °С.

Значения энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) красителей и полимеров определяли с использованием квантовохимических расчетов. Последние выполнены неэмпирическим методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d, p) с предварительной оптимизацией геометрии основного состояния молекул в том же базисе с использованием программного пакета Firefly [12]. В случае ГКБЭ квантовохимический расчет проводили для молекулы N-метилкарбазола — модельного мономера звена ГКБЭ. Поскольку в полимере РЗНТ мономерные звенья, в отличие от ГКБЭ, не изолированы, а сопряжены между собой, то расчет энергии их орбиталей в

приближении отдельного мономера некорректен. Поэтому энергии ВЗМО и НВМО для РЗНТ взяты из эксперимента [13].

Квантовохимические расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

ГКБЭ имеет весьма узкую полосу поглощения, которая расположена в УФ-области спектра (рис. 1, а). РЗНТ, в отличие от ГКБЭ, характеризуется широкой полосой поглощения, которая находится в видимом диапазоне длин волн света (рис. 1, б). Полосы поглощения образцов состава 10 % мас. ПК 1 + ГКБЭ и 10 % мас. ПК 2 + ГКБЭ (рис. 1, а) имеют типичную для органических красителей форму с колебательным максимумом на коротковолновом краю спектра, однако имеет место незначительное уширение полосы поглощения по сравнению со спектрами этих же красителей в разбавленных растворах. Это свидетельствует о сильном взаимодействии между молекулами красителей в полимерных пленках, что обусловлено высокой концентрацией ПК 1 и 2.

В спектрах поглощения пленок состава 10 % мас. ПК 1 + ГКБЭ и 10 % мас. ПК 2 + ГКБЭ полосы поглощения полимера и красителя не перекрываются (рис. 1, а), тогда как у аналогичных образцов состава 10 % мас. ПК 1 + РЗНТ они практически полностью перекрываются, поскольку РЗНТ имеет значительное собственное поглощение в видимой области спектра (рис. 1, б). Это делает невозможным селективное возбуждение красителя в таком образце. При переходе от образца 10 % мас. ПК 1 + РЗНТ к аналогичному образцу на основе ПК 2 вновь появляется возможность селективного возбуждения красителя благодаря значительному батохромному сдвигу его полосы поглощения. Примечательно, что в последнем случае появляется возможность для возбуждения не только в полосу поглощения красителя ПК 2, но и в полосу поглощения полимера РЗНТ (рис. 1, б).

У всех исследованных образцов при их облучении светом обнаружен фотовольтаический эффект (таблица). У образцов на основе ГКБЭ как для ПК 1, так и для ПК 2 фиксируется положительный знак фото-э.д.с. на поверхности пленки образца. Величина фотовольтаического отклика для 10 % мас. ПК 1 + ГКБЭ составляет +100 мВ, а для аналогичной структуры, содержащей ПК 2, — +85 мВ (таблица). Для образца 10 % мас. ПК 1 + РЗНТ также фиксируется положительный знак фото-э.д.с., однако по величине фотовольтаического отклика (+70 мВ) он уступает аналогичному образцу на основе ГКБЭ.

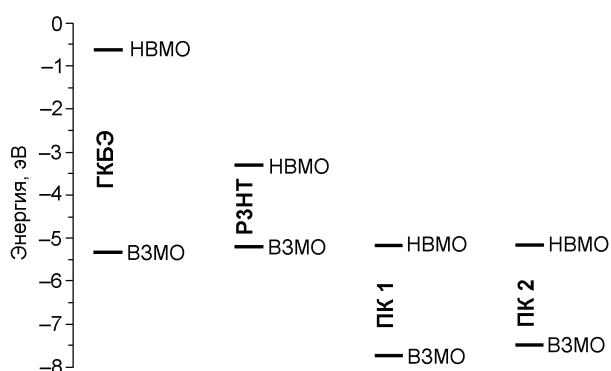


Рис. 2. Энергетическая диаграмма расположения уровней ВЗМО и НВМО молекул ГКБЭ, РЗНТ, ПК 1 и ПК 2.

Неожиданные результаты получены для образца состава 10 % мас. ПК 2 + РЗНТ (таблица). В данном случае как знак, так и величина фотовольтаического отклика зависят от того, в полосу поглощения какого из компонентов фотоактивного слоя производится возбуждение. Так, при возбуждении в полосу полимера РЗНТ фиксируется отрицательный знак фото-э.д.с., величина которого составляет  $-110$  мВ. В случае если возбуждение производится в полосу поглощения красителя, знак фотовольтаического отклика изменяется на положительный ( $+150$  мВ).

Для объяснения обнаруженных особенностей фотовольтаического эффекта в исследованных образцах рассмотрим на энергетической диаграмме (рис. 2) возможность протекания различных электронных процессов, обуславливающих возникновение фото-э.д.с., при возбуждении компонентов фотоактивного слоя. При облучении светом образцов на основе ГКБЭ с ПК 1 и ПК 2 сначала происходит электронный переход с ВЗМО на НВМО соответствующего красителя, в результате чего образуется органический экситон, являющийся связанной электронно-дырочной парой. Образовавшийся экситон может либо рекомбинировать, либо диссоциировать на свободные носители заряда. Процесс диссоциации происходит лишь в том случае, когда экситон достигает поверхности раздела донор — акцептор. При этом экситону передается избыточная энергия за счет разности энергий ВЗМО донора и акцептора. Поэтому процесс диссоциации экситонов будет протекать тем эффективнее, чем больше разность энергий ВЗМО полимера и красителя. На следующем этапе электрон с ВЗМО карбазольного фрагмента молекулы ГКБЭ может безызлучательно переходить на более низко лежащую ВЗМО молекулы красителя [3]. В результате такого межмолекулярного электронного перехода на молекуле донора (ГКБЭ) образуются положительные носители заряда — дырки, а на молекуле акцептора (красителя) — отрица-

тельные носители заряда — электроны. Образовавшиеся свободные носители заряда могут двигаться либо под воздействием электрического поля, либо в результате диффузии. Поскольку исследованные образцы являются пленки со свободной поверхностью, в которых отсутствует верхний электрод, то в таких образцах отсутствует также и внешнее электрическое поле, поэтому транспорт носителей заряда в них возможен лишь по диффузионному механизму [11]. В исследуемых композитах концентрация карбазольных фрагментов молекул ГКБЭ значительно превышает концентрацию красителей. Это приводит к тому, что под действием возбуждающего света в таком образце за счет реализации дырочной проводимости возникает повышенная концентрация дырок. При облучении образца со стороны стеклянной подложки большая часть света поглощается участком пленки, находящимся вблизи подложки. При распространении потока света в глубь пленки его интенсивность ослабевает, что обуславливает возникновение градиента концентрации носителей заряда (дырок) вдоль направления распространения потока возбуждающего света. Эти заряды, двигаясь в результате диффузии против градиента, достигают поверхности пленки, что и объясняет положительный знак фотовольтаического отклика в таких образцах. Такой механизм появления фото-э.д.с. имеет название «эффект Дембера» [14]. Снижение величины фото-э.д.с. от  $+100$  до  $+85$  мВ при переходе от образца с ПК 1 к образцу с ПК 2 можно объяснить тем, что у первого образца разность энергий ВЗМО полимера и красителя, согласно квантовохимическому расчету, составляет  $2,45$  эВ, а у последнего —  $2,16$  эВ, т. е. имеет место сближение ВЗМО полимера и красителя (рис. 2). Это означает, что у образца с ПК 2 образование и диссоциация зарядовых пар происходит менее эффективно по сравнению с аналогичным образцом, содержащим ПК 1, в результате чего количество свободных носителей заряда в структуре с ПК 2 снижается, что и приводит к уменьшению фото-э.д.с.

В образце состава РЗНТ/ПК 1, как отмечалось, одновременно возбуждаются как донорная (РЗНТ), так и акцепторная (ПК 1) составляющие. Это приводит к возможности реализации двух различных межмолекулярных электронных переходов. В первом из них аналогично образцам на основе ГКБЭ электрон с ВЗМО молекулы полимера переходит на ВЗМО возбужденной молекулы красителя. Во втором случае межмолекулярный переход электрона возможен с НВМО возбужденной молекулы полимера на более низко лежащую НВМО молекулы ПК 1 (рис. 2). Первый из возможных процессов обуславливает возник-

новение дырочной, а последний — электронной проводимости. Транспорт дырок в таких структурах осуществляется по ВЗМО молекул донора (полимера), а электронов — по НВМО молекул акцептора (красителя). В образце РЗНТ/ПК 1 оба процесса имеют место, но поскольку концентрация молекул РЗНТ превышает концентрацию красителя, то преимущественно реализуется первый из описанных процессов и на поверхности пленок фиксируется положительный знак фото-э.д.с. Реализация процесса, в котором электроны переходят с НВМО донора на НВМО акцептора, приводит к снижению концентрации свободных дырок, поэтому в образце РЗНТ/ПК 1 фиксируется значение фото-э.д.с. на 30 мВ меньше по сравнению со структурой ГКБЭ/ПК 1.

Полоса поглощения ПК 2 лежит в значительно более длинноволновой области спектра по сравнению с таковой у полимера РЗНТ, что дает возможность избирательно возбуждать как донорную, так и акцепторную составляющие. При освещении такого образца светодиодом в полосу поглощения красителя происходит межмолекулярный переход электрона с ВЗМО полимера на ВЗМО возбужденной молекулы ПК 2. В результате такого перехода, как и в случае с ГКБЭ, на донорной составляющей (РЗНТ) образуются положительные носители заряда (дырки), транспорт которых к поверхности пленки происходит по диффузионному механизму, вследствие чего и фиксируется положительный знак фотовольтаического отклика.

При освещении образца РЗНТ/ПК 2 светом с длиной волны, близкой к максимуму поглощения полимера, молекула последнего возбуждается, а молекула ПК 2 при этом остается невозбужденной. На следующем этапе электрон с НВМО возбужденной молекулы полимера может переходить на более низколежащую НВМО молекулы акцептора (ПК 2). В этом случае реализуется электронный тип проводимости. Транспорт электронов осуществляется по НВМО молекул красителя. Вследствие диффузии электроны достигают поверхности пленки и создают на ней электрический потенциал отрицательного знака. Довольно большая величина фотовольтаического отклика (–110 мВ) в данном случае объясняется тем, что разность энергий НВМО РЗНТ и ПК 2 является довольно большой и составляет 1,88 эВ, что, в свою очередь, благоприятствует эффективной диссоциации экситонов на свободные носители заряда.

Полученные результаты показывают, что, используя эффект изомерии полиметиновых красителей, можно создавать фотовольтаические преобразователи, эффективно работающие в широком спектральном диапазоне. В случае сочетания красителя, область поглощения которого перекрывается с

поглощением РЗНТ, фиксируется довольно низкое значение фото-э.д.с. — +70 мВ. Использование изомерного ему красителя в композиции с полимером, обладающим собственным поглощением в значительно более коротковолновой области спектра, чем этот краситель, позволяет получать фотовольтаический отклик значительной величины как положительного, так и отрицательного знаков. Первый возникает за счет реализации дырочной проводимости, а второй — электронной.

### Литература

1. *Ищенко А. А.* // Успехи химии. — 1991. — **60**. — С. 1708—1743.
2. *Ищенко А. А.* // Теорет. и эксперим. химия. — 1998. — **34**, № 4. — С. 214—232. — [Theor. Exp. Chem. — 1998. — **34**, N 4. — P. 191—210. (Engl. Transl.)].
3. *Булавко Г. В., Ищенко А. А.* // Успехи химии. — 2014. — **83**. — С. 575—599.
4. *Mehmood U., Al-Ahmed A.* // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2016. — **57**. — P. 550—561.
5. *Bliznyuk V. N., Gasiowski J., Ishchenko A. A. et al.* // Appl. Surface Sci. — 2016. — **389**. — P. 419—427.
6. *Гранчак В. М., Сахно Т. В., Кучмий С. Я.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 1. — С. 1—20. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 1. — P. 1—20. (Engl. Transl.)].
7. *Ishchenko A. A.* // Polym. Adv. Technol. — 2002. — **13**. — P. 744—752.
8. *Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Давиденко И. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 4. — С. 206—210. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 4. — P. 219—223. (Engl. Transl.)].
9. *Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 1. — С. 34—40. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 37—44. (Engl. Transl.)].
10. *Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.* // Химия высок. энергий. — 2015. — **49**, № 5. — С. 372—376.
11. *Bulavko G. V., Davidenko N. A., Ishchenko A. A. et al.* // Tech. Phys. Lett. — 2015. — **41**, N 2. — P. 191—194.
12. *Granovsky A. A.* Firefly version 8.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
13. *Koppe M., Edelhaaf H.-J., Dennler G. et al.* // Adv. Funct. Mater. — 2010. — **20**. — P. 338—346.
14. *Рывкин С. М.* Фотовольтаические явления в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1963.

Поступила в редакцию 16 октября 2016 г.

В окончательном варианте 26 октября 2016 г.

## Вплив ізомерії поліметинових барвників на фотовольтаїчні властивості карбазол- і тіофенвмісних полімерних композитів

Г. В. Булавко<sup>1</sup>, М. О. Давиденко<sup>1</sup>, Н. О. Дерев'янку<sup>2</sup>, О. О. Ищенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України  
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна

*Досліджено фотовольтаїчні властивості зразків з вільною поверхнею плівок, що містять ізомерні симетричні катіонні поліметинові барвники, введені у фотопровідні полімери на основі карбазолу і тіофену. Показано, що ізомерія барвників у тіофенвмісному полімері, що поглинає світло в спектральній області досліджуваних барвників, істотно впливає як на величину, так і знак фотовольтаїчного ефекту. Одержані результати проаналізовано за допомогою квантовохімічних розрахунків неемпіричним методом DFT/B3LYP.*

**Ключові слова:** органічна фотовольтаїка, ізомерні поліметинові барвники, фотопровідні полімери, енергія орбіталей.

## Effect of Isomerism of Polymethine Dyes on Photovoltaic Properties of Carbazole- and Thiophene-Containing Polymer Composites

G. V. Bulavko<sup>1</sup>, N. A. Davidenko<sup>1</sup>, N. A. Derevyanko<sup>2</sup>, A. A. Ishchenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Vul. Murmanska, 5, Kyiv 02660, Ukraine

*Photovoltaic properties of the samples with a free surface of films containing cationic isomeric symmetrical polymethine dyes which added to a photoconductive polymers based on carbazole and thiophene were investigated. It was shown that dye isomerism in thiophene-containing polymer, which absorbing light in the spectral range of investigated dyes, substantially affects both the magnitude and sign of the photovoltaic effect. The results was analyzed using quantum-chemical calculations ab initio DFT/B3LYP.*

**Key words:** organic photovoltaics, isomeric polymethine dyes, photoconductive polymers, orbital energy.