

УДК 541.14;541.49;541.64;535.5

Фотовольтаические свойства полимерных пленочных композитов с комплексами Ni(II), Co(II), Cu(II)

*В. М. Амирханов, Ю. М. Воловенко, Н. А. Давиденко,
Е. А. Кулешова, Е. О. Лицис, Е. В. Мокринская,
Т. Ю. Слива, О. В. Хиля, Н. Г. Чуприна*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

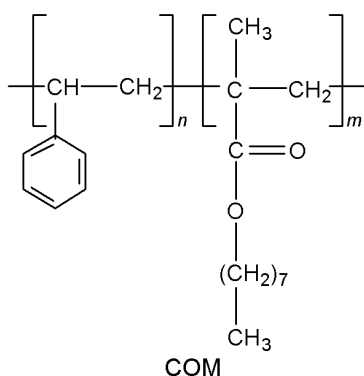
Исследованы фотовольтаические и фотопроводящие свойства пленочных композитов сополимера стирола с октилметакрилатом с добавками мономера (Z)-2-(4-метилтиазол-2-ил)-2-(пирролидин-2-илиден)ацетонитрила (HL) и комплексов NiL₂, CoL₂, CuL₂. Установлено, что эти композиты имеют дырочный тип фотопроводимости, а внутренний фотоэффект определяется фотогенерацией носителей заряда из мономеров HL и транспортом неравновесных носителей заряда по этим мономерам. Фотовольтаический отклик увеличивается в ряду металлокомплексов CuL₂, NiL₂, CoL₂.

Ключевые слова: полимерные композиты, металлокомплексы, фотопроводимость, фотовольтаика, спиновая конверсия.

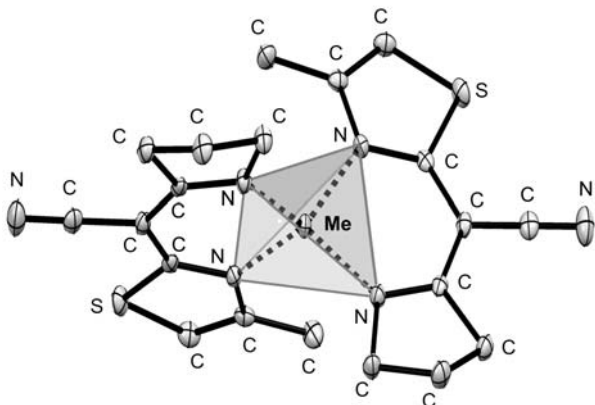
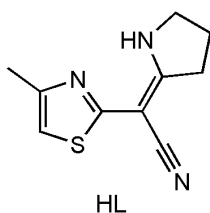
Создание новых материалов, обладающих фотопроводимостью в видимом и ближнем ИК-диапазоне, является весьма актуальной задачей для фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Наряду с неорганическими полупроводниками представляется перспективным использование органических полимеров и композитов с добавками различной природы, включая металлокомплексы [1—7]. Вещества для этих целей подбирают таким образом, чтобы фоточувствительная среда обладала высоким коэффициентом поглощения в спектральной области солнечного излучения, высокой эффективностью фотогенерации носителей заряда, большой подвижностью неравновесных носителей заряда. Этого можно достичь путем уменьшения расстояния между молекулами донора и/или акцептора при увеличении концентрации соответствующих молекул в пленках полимерных композитов (ППК) или путем использования сопряженных полимеров. При этом усиливается перекрывание молекулярных орбиталей соседних молекул и увеличивается вероятность межмолекулярных электронных переходов. Важнейшим условием для получения эффекта фотопроводимости является транспорт носителей заряда в объеме ППК без захвата и рекомбинации. Однако если в состав композита входят различные молекулы, то всегда есть возможность захвата неравновесных носителей

из-за различия энергии разрешенных состояний, по которым осуществляется транспорт. Поэтому представляет интерес поиск материалов, в которых одни и те же молекулы выполняли бы функцию светочувствительного компонента, центра фотогенерации и транспорта носителей заряда. Хорошо известны КПП на основе азотсодержащих поли-N-винилкарбазола и поли-N-эпоксипропилкарбазола, в которых донорные карбазолильные фрагменты являются транспортными центрами дырок. Однако известны и иные органические азотсодержащие соединения, но возможность их использования в фотопроводящих ППК изучена не в достаточной мере. Например, для рассматриваемых применений мало исследованы тиазол и его производные. В настоящей работе принята такая попытка при исследовании фотовольтаических и фотопроводящих свойств нового композита на основе нефотопроводящего полимера с добавками только одного органического компонента (Z)-2-(4-метилтиазол-2-ил)-2-(пирролидин-2-илиден)ацетонитрила (HL) или металлокомплексов на его основе.

В настоящей работе изучены фотопроводящие свойства ППК на основе сополимера стирола с октилметакрилатом (COM) с добавками HL и металлокомплексов CuL₂, NiL₂, CoL₂:



где $n : m = 3 : 1$; температура размягчения COM $T_s = 50 \pm 2$ °C,



где Me — Cu, Ni, Co.

Образцы для исследований готовили со свободной поверхностью ППК — (стеклянная подложка)/ITO/ППК, где ITO — электропроводящий слой $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$. Для изготовления образцов отфильтрованные растворы HL, CuL_2 , NiL_2 , CoL_2 и COM в хлористом метиле наносили на стеклянную подложку со слоем ITO, высушивали в течение 24 ч при комнатной температуре, а затем в течение 48 ч в сушильном шкафу при температуре 80 °C. Содержание HL и металлокомплексов в COM составляло от 1 до 50 % мас. Увеличение концентрации добавок в COM более 50 % мас. приводит к неоднородности морфологии пленок (рис. 1, а, б), что недопустимо для их использования в фотоэлектрических преобразователях. Толщина ППК составляла $\sim 1,5$ мкм и ее измеряли с помощью интерференционного микро-

скопа МИИ-4. Все исследования проведены при комнатной температуре.

В приготовленных образцах измеряли спектры оптической плотности (D) и интенсивности фотолуминесценции (I_L). В этих же образцах также измеряли величину электрического потенциала свободной поверхности ППК (V_{PH}) относительно электрода ITO до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего слоя ITO, его изменение во время (t) облучения и после выключения света. Фотовольтаические свойства разных образцов сравнивали по величине электрического потенциала поверхности ($V_{\text{PH}}^{\text{max}}$) на квазистационарном участке зависимости $V_{\text{PH}}(t)$. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью ППК применяли методику измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (методом Кельвина [8]). Выбор этой методики для исследований обоснован тем, что в этом случае нет влияния на фотопроцессы в ППК контактной разности потенциала, которая возникает в образцах сэндвич-структуры с электродами из разных материалов. В качестве зонда использована Al-пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда 4 кГц. В тех же образцах измеряли величину электрического потенциала поверхности ППК после зарядки в коронном разряде (V_p) без облучения и при облучении светом. Коронный разряд создавали при положительном и отрицательном потенциале коронирующего электрода относительно слоя ITO. Сразу после зарядки в коронном разряде максимальное значение потенциала поверхности пленок (V_p^{max}) относительно слоя ITO составляет $\pm(180\text{—}200)$ В, что соответствует напряженности электрического поля внутри пленки $\sim 1 \cdot 10^8$ В/м. Для создания коронного разряда использовали специально разработанное устройство, в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения ~ 10 кВ между слоем ITO и металлической нитью над поверхностью ППК. Для измерения V_p так же, как и для измерения V_{PH} , применяли методику с использованием динамического зонда (метод Кельвина). Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивали по отрезку времени ($t_{1/2}$), за который величина V_p^{max} уменьшается в 2 раза. Эту скорость сравнивали по значениям $t_{1/2}$ для положительной ($t_{1/2}(+)$) и отрицательной ($t_{1/2}(-)$) зарядки поверхности ППК. Кинетику $V_{\text{PH}}(t)$ и $V_p(t)$ регистрировали с использованием запоминающего осциллографа. Для облучения образцов использовали светодиоды с одинаковой силой света ~ 3 кд и с максимумом излучения на длине волны света (λ_{irr}) ~ 440 , 530, 580 и 650 нм. Интенсивность света, падающего

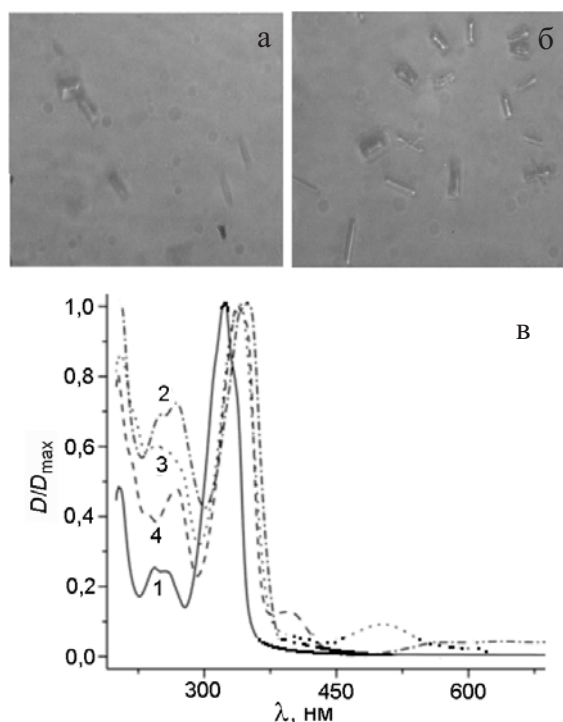


Рис. 1. *a* — Фотография участка поверхности (40×40 мкм) пленки COM + 10 % мас. NiL_2 ; *б* — фотография участка поверхности (40×40 мкм) пленки COM + 50 % мас. NiL_2 ; *в* — нормированные спектры поглощения ППК с HL (1) и металлокомплексами CuL_2 (2), NiL_2 (3), CoL_2 (4).

на образец в активную область зонда со стороны стеклянной подложки, ~ 10 Вт/м².

Пленки COM прозрачны в видимой области света, а с добавками HL и металлокомплексов имеют коричневую окраску, которая вызвана соответствующими добавками. На рис. 1, *в* представлены нормированные спектры поглощения HL и металлокомплексов. В спектрах изученных соединений наблюдаются полосы поглощения в УФ-области, обусловленные переносом электрона с π -связывающей или несвязывающей орбитали на разрыхляющую орбиталь лиганда, имеющую высокую энергию. Причем в спектрах всех координационных соединений наблюдается bathochromic shift этих полос поглощения. Полосы, обусловленные $d-d$ -переходами, находятся в видимой области, имеют низкую интенсивность и, к сожалению, малоинформативны. Присутствие центрального иона металла обуславливает существенное спин-орбитальное взаимодействие между уровнями металла и органического лиганда (эффект тяжелого атома). Фактически роль металла сводится к фиксации определенной конформации молекулы органического лиганда, изменению структуры энергетических уровней моле-

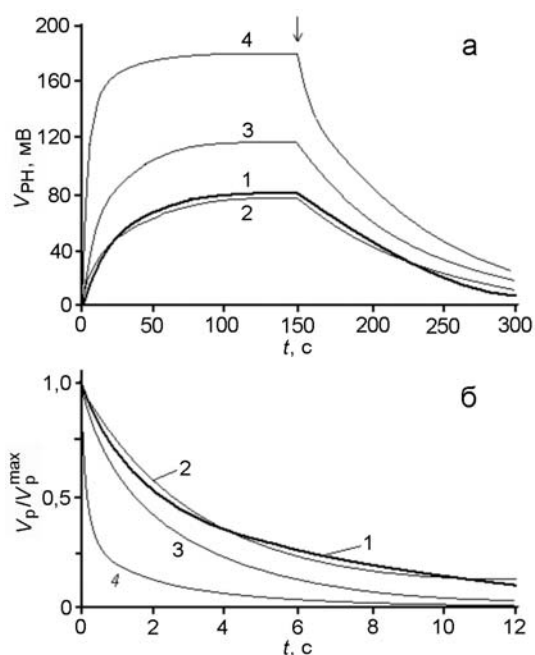


Рис. 2. *a* — Зависимости V_{PH} от t в образцах ППК COM + 50 % мас. HL (1), COM + 50 % мас. CuL_2 (2), COM + 50 % мас. NiL_2 (3), COM + 50 % мас. CoL_2 (4) после начала облучения светом с $\lambda_{ит} = 440$ нм; стрелкой отмечен момент времени выключения света; *б* — зависимости V_p/V_p^{max} от t в образцах ППК COM + 50 % мас. HL (1), COM + 50 % мас. CuL_2 (2), COM + 50 % мас. NiL_2 (3), COM + 50 % мас. CoL_2 (4) после зарядки в коронном разряде с отрицательным потенциалом коронирующего электрода и начала облучения светом с $\lambda_{ит} = 440$ нм.

кулярных орбиталей лиганда при комплексообразовании и, как следствие, изменению фотофизических характеристик комплекса по сравнению с исходным органическим лигандом. Фотолуминесценция исследуемых образцов не наблюдается и I_L не превышает уровня шума измерительной схемы.

В образцах со свободной поверхностью исследуемых ППК обнаружен фотовольтаический эффект (рис. 2, *a*). После начала облучения величина V_{PH} нарастает и имеет положительный знак. Фотовольтаический эффект наблюдается для всех используемых длин волн света возбуждения (таблица), но V_{PH}^{max} уменьшается с увеличением $\lambda_{ит}$. Последнее согласуется с ходом полосы поглощения ППК (рис. 1, *в*). Значение V_{PH}^{max} увеличивается в ряду образцов ППК с HL, CuL_2 , NiL_2 , CoL_2 . В этом ряду ППК также уменьшается характерное время нарастания V_{PH} после включения света (рис. 2, *a*, таблица). Однако после выключения света релаксация V_{PH} происходит медленнее, чем нарастание, а характерное время этой релаксации не

Фотовольтаические и фотофизические характеристики ППК

Состав ППК	λ , нм	V_{PH}^{max} , мВ	Постоянная времени $t_{1/2}(-)$, с	Постоянная времени $t_{1/2}(+)$, с
COM + 50 % мас. HL	440	80	8	20
COM + 50 % мас. CuL ₂		80	8	20
COM + 50 % мас. NiL ₂		120	2	13
COM + 50 % мас. CoL ₂		180	0,1	1
COM + 50 % мас. HL	530	70	6	12
COM + 50 % мас. CuL ₂		70	6	12
COM + 50 % мас. NiL ₂		100	10	8
COM + 50 % мас. CoL ₂		150	0,2	2
COM + 50 % мас. HL	580	60	60	75
COM + 50 % мас. CuL ₂		65	60	75
COM + 50 % мас. NiL ₂		80	40	60
COM + 50 % мас. CoL ₂		90	1	4
COM + 50 % мас. HL	650	50	85	110
COM + 50 % мас. CuL ₂		50	80	110
COM + 50 % мас. NiL ₂		60	50	100
COM + 50 % мас. CoL ₂		75	4	10

сильно отличается для всех исследованных образцов и его нельзя описать простой экспоненциальной функцией. При меньших концентрациях добавок в СОМ, чем 50 % мас., величина V_{PH}^{max} меньше, чем это приведено в таблице, но описанные закономерности V_{PH}^{max} и $V_{PH}(t)$ сохраняются.

В образцах со свободной поверхностью ППК отсутствует внутреннее электрическое поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к поверхности пленки. Поэтому можно считать, что появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности этих пленок при их облучении светом связано с диффузией фотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта ИТО к свободной поверхности. Диффузия носителей заряда вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей, которая больше вблизи облучаемого электрода ИТО. Такой диффузионный механизм фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых при облучении образуются разноименные носители заряда (электроны и дырки) с отличающимися подвижностями [9]. Следовательно, в образцах с исследуемыми ППК фотовольтаический эффект определяется фотогенерацией зарядовых пар, транспортом положительных носителей заряда (дырок) к свободной поверхности

ППК, а менее подвижные отрицательные носители заряда вместе с захваченными дырками создают объемный заряд. Наличие объемного заряда может быть причиной медленного спада V_{PH}^{max} после выключения света (рис. 2, а).

О дырочном типе фотопроводимости исследованных ППК свидетельствуют результаты измерений зависимости $V_p(t)$ для разной полярности зарядки свободной поверхности в коронном разряде (таблица). Для всех исследуемых образцов $t_{1/2}(-) < t_{1/2}(+)$. Это означает, что во внешнем электрическом поле дырки, которые появляются в объеме ППК в результате фотогенерации, с большей скоростью нивелируют отрицательный заряд ионов на поверхности ППК, заряженной в коронном разряде, чем электроны нивелируют положительный заряд такой же природы. Следовательно, подвижность дырок больше, чем подвижность электронов. Из таблицы также видно, что $t_{1/2}(-)$ и $t_{1/2}(+)$ увеличиваются с ростом $\lambda_{ин}$, что коррелирует со спектром поглощения исследуемых ППК (рис. 1, в), а именно с уменьшением поглощения HL при возрастании λ и, следовательно, с уменьшением эффективности фотогенерации зарядовых пар с ростом λ . Во внешнем электрическом поле, созданном коронным разрядом, именно диссоциация зарядовых пар является причиной разрядки заряженной свободной поверхности

ППК (рис. 2, б). Чем больше концентрация зарядовых пар, тем больше свободных носителей заряда и быстрее происходит эта разрядка. С разной концентрацией фотогенерированных и диссоциирующих зарядовых пар можно также связать и различие $t_{1/2}(-)$ и $t_{1/2}(+)$ в ряду ППК с HL, CuL₂, NiL₂, CoL₂ (таблица). Для этого ряда ППК при фиксированном $\lambda_{\text{ит}}$ значения $t_{1/2}(-)$ и $t_{1/2}(+)$ заметно уменьшаются. Последнее может быть связано с ростом концентрации зарядовых пар, которые образуются в результате возбуждения органических лигандов и диссоциируют во внешнем электрическом поле. Следует отметить, что, хотя в видимой области заметно поглощение ионов Cu и Ni (рис. 1, в), это не коррелирует с данными таблицы. Поэтому можно сделать вывод, что поглощение ионов металлов не вносит существенного вклада в исследуемые фотопроецессы. Известно [10, 11], что в неупорядоченных органических полупроводниках, к которым следует отнести и исследуемые ППК, механизм фотогенерации носителей заряда состоит из двух стадий: образование зарядовых пар и диссоциация зарядовых пар на свободные носители заряда. Причем в отличие от кристаллических полупроводников время жизни зарядовых пар до их диссоциации может быть достаточно большим ($>10^{-7}$ с [12]). Эффективность фотогенерации носителей заряда существенно зависит от спинового состояния (мультиплетности) зарядовых пар на первой стадии фотогенерации. В диссоциации принимают участие в основном те носители заряда, которые «выжили» и не рекомбинировали в центрах фотогенерации, из которых они были образованы. Известно [13, 14], что такие носители образуются в основном из триплетных зарядовых пар. Также известно [13], что на мультиплетность зарядовых пар при их образовании или за время их жизни до диссоциации оказывают влияние высокоспиновые центры или магнитные ионы подобно тому, как на спиновую конверсию влияют специально введенные спиновые катализаторы [15—17]. Как правило, результатом влияния рассматриваемой третьей частицы является изменение мультиплетности зарядовых пар в сторону увеличения концентрации триплетных зарядовых пар и, как следствие, увеличение эффективности фотогенерации свободных носителей заряда [13]. В ряду исследуемых ППК с HL, CuL₂, NiL₂, CoL₂ прослеживается увеличение магнитных свойств третьей частицы — иона металла, а именно при замене Cu(II) на Ni(II) и Co(II) магнитный момент иона металла увеличивается приблизительно от 1,8 до 3,3 и 5,4. Поэтому вполне логично считать, что уменьшение $t_{1/2}(-)$ и $t_{1/2}(+)$ для исследуемого ряда ППК связано с возрастанием эффективности фотогенерации свободных носителей заряда из-за уве-

личения фотогенерации триплетных зарядовых пар. Этот же механизм влияния ионов металла на первую стадию фотогенерации поясняет возрастание $V_{\text{PH}}^{\text{max}}$ в ряду ППК с HL, CuL₂, NiL₂, CoL₂.

Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых ППК центрами фотогенерации и транспортными центрами являются мономеры HL. Исследуемые ППК имеют дырочный тип фотопроводимости. При наличии магнитных ионов в составе молекул металлокомплексов увеличивается эффективность фотогенерации свободных носителей заряда, что является причиной возрастания фотовольтаического отклика. Полученные результаты указывают на возможность расширения множества органических материалов для фотовольтаики за счет создания многофункциональных полимеров и композитов.

Литература

1. Konrad M. Photovoltaics. Fundamentals, technology and practice. — Chichester : Wiley, 2014.
2. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A. et al. // Adv. Energy Mater. — 2013. — 3. — P. 472—477.
3. Castro F. A., Benmansour H., Moser J.-E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2009. — 11. — P. 8886—8894.
4. Hains A. W., Liang Z., Woodhouse M. A., Gregg B. A. // J. Chem. Rev. — 2010. — 110, N 11. — P. 6689—6735.
5. Миличко В. А., Шалин А. С., Мухин И. С. и др. // Успехи физ. наук. — 2016. — 186, № 8. — С. 801—852.
6. Князева Е. А., Ракитин О. А. // Успехи химии. — 2016. — 85, № 10. — С. 1146—1183.
7. Ракитин В. В., Новиков Г. Ф. // Успехи химии. — 2017. — 86, № 2. — С. 99—112.
8. Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. // Appl. Phys. Lett. — 1991. — 58. — P. 2921—2923.
9. Рыбкин С. М. Фотозлектрические явления в полупроводниках. — М. : Физматгиз, 1963.
10. Physics of organic semiconductor / Ed. W. Brutting. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
11. Pope M., Swenberg C. E. Electronic processes in organic crystals. — Oxford : Clarendon press, 1982.
12. Давиденко Н. А., Иценко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — 38, № 2. — С. 84—102. — [Theor. Exp. Chem. — 2002. — 38, N 2. — P. 88—108 (Engl. Transl.)].
13. Давиденко Н. А., Кувишинский Н. Г. // Физика твердого тела. — 1997. — 39, № 6. — P. 1020—1023.
14. Davidenko N. A., Ishchenko A. A. // Chem. Phys. — 1999. — 247. — P. 237—243.
15. Buchachenko A. L., Berdinsky V. L. // J. Phys. Chem. — 1996. — 100, N 47. — P. 18292—18299.
16. Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. // Успехи физ. наук. — 1988. — 155, № 1. — С. 3—45.
17. Бучаченко А. Л., Бердинский В. Л. // Успехи химии. — 2004. — 73, № 11. — С. 1123—1129.

Поступила в редакцию 6 июня 2017 г.

В окончательном варианте 13 июня 2017 г.

Фотовольтаїчні властивості полімерних плівкових композитів з комплексами Ni(II), Co(II), Cu(II)

V. M. Amirkhanov, Yu. M. Volovenko, M. O. Davidenko, E. A. Kuleshova, O. O. Litsis, E. V. Mokrinskaya, T. Yu. Sliva, O. V. Khilya, N. G. Chuprina

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ 01601, Україна. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Досліджено фотовольтаїчні і фотопровідні властивості плівкових композитів кополімеру стиролу з октилметакрилатом з домішками мономеру (Z)-2-(4-метилтіазол-2-іл)-2-(піролідин-2-іліден)ацетонітрилу (HL) та комплексів NiL₂, CoL₂, CuL₂. Встановлено, що ці композити мають дірковий тип фотопровідності, а внутрішній фотоефект визначається фотогенерацією носіїв заряду з мономерів HL і транспортом нерівноважних носіїв заряду по цих мономерах. Фотовольтаїчний відгук збільшується в ряду металокомплексів CuL₂, NiL₂, CoL₂.

Ключові слова: полімерні композити, металокомплекси, фотопровідність, фотовольтаїка, спінова конверсія.

Photovoltaic Properties of Polymeric Film Composites with Ni(II), Co(II), Cu(II) Complexes

V. M. Amirkhanov, Yu. M. Volovenko, N. A. Davidenko, E. A. Kuleshova, O. O. Litsis, E. V. Mokrinskaya, T. Yu. Sliva, O. V. Khilya, N. G. Chuprina

Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: ndav@univ.kiev.ua

Photovoltaic and photoconductive properties of film composites including styrene copolymer with octyl methacrylate with additions of monomer (Z)-2-(4-methylthiazol-2-yl)-2-(pyrrolidin-2-ylidene) acetonitrile (HL) and NiL₂, CoL₂, CuL₂ complexes were investigated. It was established that these composites have a hole type of photoconductivity and the inner photoelectric effect is determined by the photogeneration of charge carriers from HL monomers and the transport of nonequilibrium charge carriers over these monomers. The photovoltaic response increases in a following row of complexes: CuL₂, NiL₂, CoL₂.

Key words: polymeric composites, metallic complexes, photoconductivity, photovoltaics, spin conversion.