

Elektrochemiczne i optyczne badania pochodnych diimidu naftalenowego: nowego półprzewodnika typu n dla organicznych ogniw słonecznych

Jacek Gąsiorowski¹⁾, Beatriz Meana-Esteban^{1,2)}, Pavel Troshin³⁾,
Helmut Neugebauer¹⁾ oraz Niyazi Serdar Sariciftci¹⁾

¹⁾ Linz Institut for Organic Solar Cells, Johannes Kepler University, Altenbergerstrasse 69, 4040 Linz, Austria, e-mail: jacek.gasiorowski@jku.at

²⁾ Process Chemistry Centre, c/o Laboratory of Analytical Chemistry, Åbo Akademi University, FIN-20500 Åbo-Turku, Finland

³⁾ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Semenov Prospect 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 (Russia)

ABSTRAKT

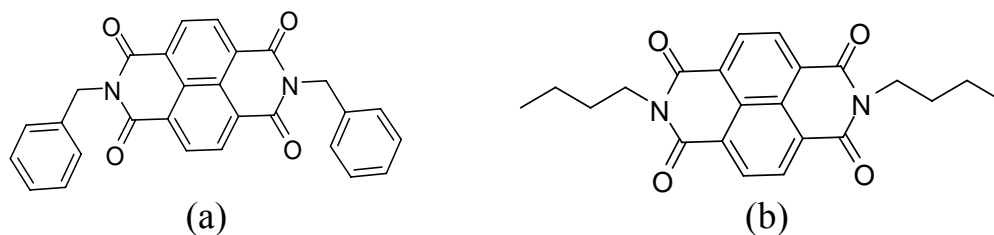
W pracy przedstawione zostały badania metodą cyklicznej woltametrii (CV) oraz spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego wewnętrznego (FTIR-ATR) butylowej (Bu-NDI) i benzenowej (Bn-NDI) pochodnej diimidu naftalenowego. Bazując na elektrochemicznych pomiarach wykazane zostało półprzewodnictwo elektronowe tych pochodnych. Oba materiały zostały zmieszane z materiałem półprzewodzącym typu p - poly(3-hexyl-tiofenem) (P3HT) w różnych stosunkach wagowych. Otrzymane mieszaniny zostały nałożone na substrat w postaci warstwy, a następnie zaanalizowane poprzez spektroskopię UV-Vis oraz spektroskopię fotoluminescencyjną. Wyniki analiz z powyższych pomiarów wykazały istnienie złącza donorowo-akceptorowego, które może zostać wykorzystane do produkcji organicznego ogniwa fotowoltaicznego. Wykonana została również analiza powierzchni warstw za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

1. WSTĘP

Znana jest już ogromna ilość związków organicznych będących półprzewodnikami typu p, które posiadają dużą zdolność absorpcji [1-5] oraz optymalne własności transportu ładunków [6-7]. Ich właściwości fizyczne, optyczne oraz zastosowanie w ogniwach słonecznych znajdują się w centrum uwagi naukowców, stanowiąc temat wielu publikacji naukowych. Do tej pory zainteresowanie nowymi związkami organicznymi, będącymi półprzewodnikami typu n, było bardzo małe. Obecnie najbardziej popularnymi związkami wykazującymi silne przewodnictwo elektronowe są fullereny i ich pochodne [8,9]. Są one również standardowymi materiałami w produkcji organicznych baterii słonecznych [10,11]. Innym często spotykanym organicznym półprzewodnikiem typu n jest diimid perylenowy i jego pochodne [12-15]. Związek ten był szczególnie popularny w latach 80-tych, tj. w okresie przed odkryciem fullerenów. W pracy tej zaprezentujemy elektrochemiczne i optyczne badania nowych organicznych półprzewodników typu n – butylowej i benzenowej pochodnej diimidu naftalenowego i ich mieszaniny z poly (3-hexyl-tiofenem) (P3HT).

2) CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Struktura chemiczna badanych związków przedstawiona została na rysunku 1.



Rys. 1 Struktura chemiczna badanych półprzewodników typu n – pochodnej benzenowej (a) oraz butylowej (b) diimidu naftalenowego

Reakcje redoks butylowej i benzenowej pochodnej diimidu naftalenowego zmierzono stosując cykle potencjałowe przyłożone do konwencjonalnego trzy-elektrodowego elementu pomiarowego w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotowej. Przyłożone napięcie było kontrolowane przez komputerowo sterowany potencjostat Jaissle 1030 PC.T. W układzie pomiarowym jako elektroda pracująca i pomocnicza zostały wykorzystane płytki platynowe, natomiast jako elektroda odniesienia - drut Ag/AgCl. Elektroda odniesienia została skalibrowana przy zastosowaniu pary redoksowej ferrocene/ferrocynium. Potencjał redoksy tej pary wynosił +0.35 V w stosunku do elektrody referencyjnej. Wszystkie dane pomiarowe zostały podane w stosunku do elektrody referencyjnej. Pomiar spektroskopowy w podczerwieni wykonano przy użyciu techniki spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR spectrometer Bruker IFS66S), przy użyciu detektora MCT (Mercury Cadmium Telluride) po uprzednim schłodzeniu ciekłym azotem. Dla spektroelektrochemicznego pomiaru w podczerwieni z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (FTIR-ATR) wykorzystano komórkę ATR wykonaną z teflonu. Ustawienia systemu do pomiaru in-situ FTIR-ATR zostały wcześniej opisane [16]. Jako element odbiciowy zastosowano kryształ germanowy, który wraz z płytką platynową i drutem Ag/AgCl odpowiednio jako elektrody pomocnicza i odniesienia, zostały zastosowane w trzy-elektrodowym elemencie pomiarowym cyklicznej woltametrii. Próbkę dla badań metodą CV oraz FTIR-ATR, zostały przygotowane przez nałożenie warstwy materiału metodą „drop casting” z roztworu. Roztwór powstał przez rozpuszczenie badanego materiału w chlorobenzenu (5 mg/mL). W eksperymencie zastosowano również 0,1 M roztwór elektrolitu TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) w acetonitrylu (ACN). Roztwór elektrolitu przechowywany był w atmosferze azotowej w komorze rękawicowej w celu ochrony przed zanieczyszczeniem oraz dostępem tlenu.

Pomiary spektrometrem UV-VIS oraz fotoluminescencji (PL), jak również obrazowanie powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), zostały wykonane na próbkach powstałych poprzez nałożenie na substrat szklany pokryty przewodzącym, transparentnym tlenkiem – w naszym przypadku ITO (Indium-Tin Oxide) (Kintec Co.) - warstwy badanego materiału lub jego mieszniny z P3HT metodą rozwirowywania. Mieszaniny przygotowano w taki sposób, aby całkowita zawartość badanego materiału wynosiła 5 mg w 1mL chlorobenzenu. W eksperymentach zostały wykorzystane różne wagowe stężenia procentowe (80%, 60%, 50%, 40%, 20%) P3HT w stosunku do pochodnych diimidu naftalenowego. Jako standard przygotowane zostały warstwy czystego P3HT, jak również Bn-NDI oraz Bu-NDI. Pomiar spektrometrem UV-Vis przeprowadzono za pomocą systemu Cary 3G UV-Vis (VARIAN). Fotoluminescencja została zbadana stosując system FLUOROLOG FL3-22 (HORIBA JOBIN IVON), a obrazowanie powierzchni techniką „tapping mode” - mikroskopem sił atomowych (Dimension 3100 series, Digital Instruments).

3. WYNIKI I Dyskusja

3.1 PomiAR METODĄ CYKlicZNEJ WOLTAMETRII (CV)

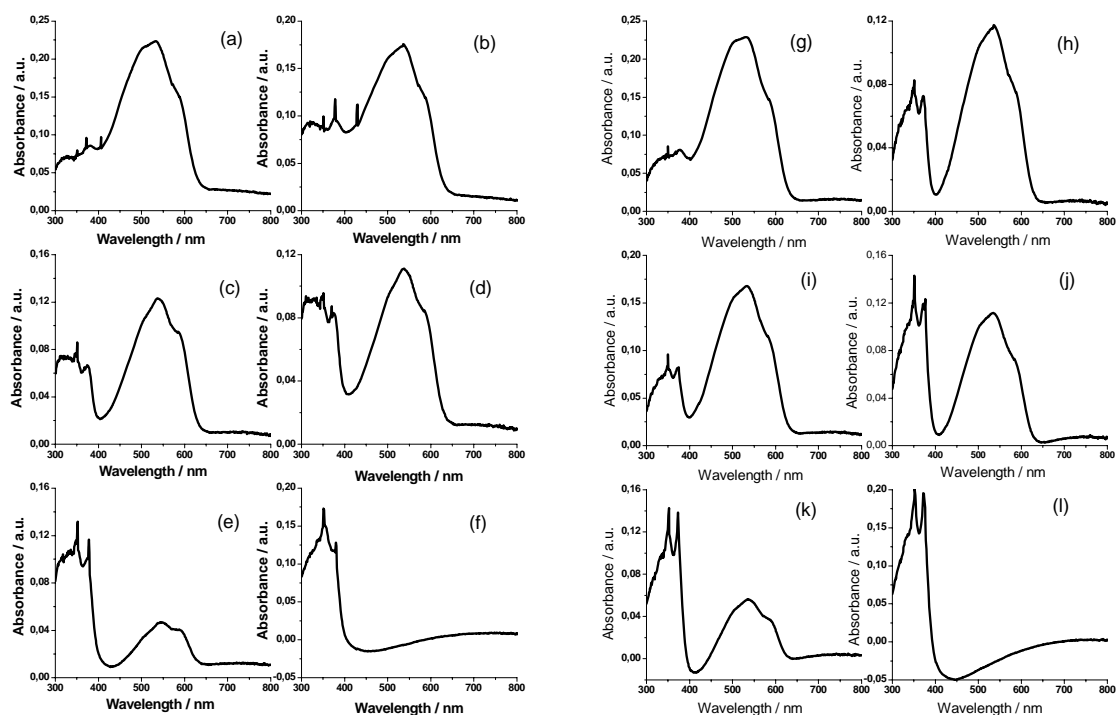
Pomiar metodą cyklicznej woltametrii został przeprowadzony w celu zbadania redoksowej odpowiedzi materiałów przedstawionych na rysunku 1. Elektrochemiczne zachowanie (reakcja redukcji) butylowej i benzenowej pochodnej diimidu naftalenowego zostały wykonane metodą CV przy zastosowaniu szybkości skanowania 50 mV/s 0.1 M roztworu TBAPF₆ w acetonitrylu. Obie substancje mogą być odwracalnie zredukowane. Źródłem takiego zachowania jest pierwszy i drugi jednoelektronowy proces redukcji diimidu naftalenowego. Potencjał początkowy domieszkowania typu n dla obu substancji jako funkcja NHE (Normal Hydrogen Electrode) został wykorzystany do obliczenia poziomu LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) w skali Fermiego. Wartość NHE wykorzystana w tej pracy wynosiła -4.75 eV [17]. Potencjał początkowy został wyznaczony w punkcie przecięcia dwóch stycznych odnoszących się odpowiednio do krzywej wznoszącej prądu związanego z reakcją redukcji oraz prądu tła pochodzącego z cyklicznej woltametrii. Stąd wyznaczona wartość E_{LUMO} dla obu pochodnych diimidu naftalenowego wynosiła -4.2 eV.

3.2 PomiAR METODĄ SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI OSŁABIONEGO WEWNĘTRZNEGO ODBICIA (FTIR-ATR)

Pomiar metodą FTIR-ATR został przeprowadzony w celu lepszego zbadania reakcji redukcji Bu-NDI i Bn-NDI. Spektra w podczerwieni dla badanych substancji zostały wykonane in-situ w trakcie reakcji redukcji w 0.1 M roztworze TBAPF₆ w acetonitrylu. W metodzie tej możliwe było przestudiowanie strukturalnych i elektronowych zmian w Bu-NDI i Bn-NDI jako funkcji elektrochemicznej reakcji redukcji. W eksperymencie wraz z postępowaniem reakcji redukcji, dostrzegalny był wzrost nowych pików w zakresie 2000 and 700 cm⁻¹. Wyniki pomiarowe wykazują, że badane materiały mogą zostać odwracalnie zredukowane w dwóch jednoelektronowych stopniach redukcji. Zmiany w spektrum tłumaczyć można jako przejście molekuly z jej stanu neutralnego do stanu zredukowanego.

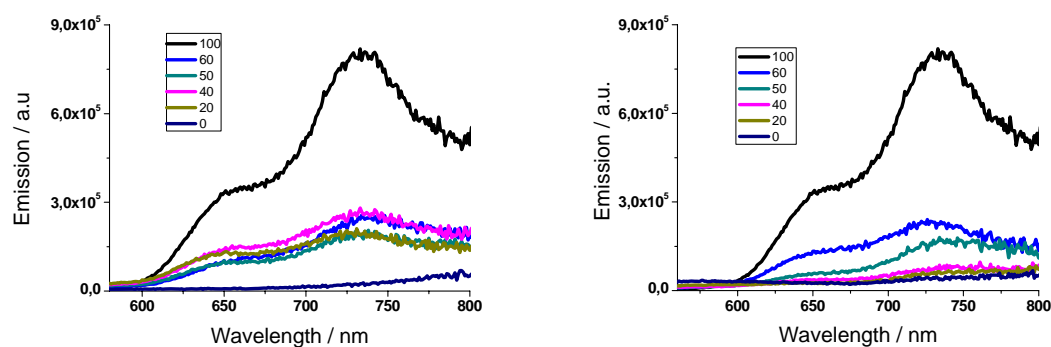
3.3 PomiAR METODĄ SPEKTROSKOPII W ZAKRESIE NADFIOLETOWYM I WIDZIALNYM (UV-VIS) ORAZ PomiAR FOTOLUMINESCENCJI (PL)

W celu zbadania własności optycznych czystego P3HT, Bu-NDI, Bn-NDI - jak również mieszanin P3HT z pochodnymi diimidu naftalenowego w różnych stężeniach - zastosowany został pomiar absorpcji metodą spektroskopii w zakresie nadfioletowym i widzialnym (UV-VIS). Widma absorpcyjne wykonane dla cienkich filmów P3HT:Bu-NDI oraz P3HT:Bn-NDI przedstawione zostały na rysunku 2.



Rys. 2 Widma absorpcyjne wykonane dla próbek z różną zawartością P3HT w mieszaninie P3HT:Bn-NDI: (a) 80%, (b) 60%, (c) 50%, (d) 40%, (e) 20%, (f) czysty Bn-NDI oraz P3HT:Bu-NDI: (g) 80%, (h) 60%, (i) 50%, (j) 40%, (k) 20%, (l) czysty Bu-NDI

Obserwowalne są znaczące zmiany w widmie absorpcyjnym, w zależności od stosunku wagowego materiału będącego donorem elektronów (P3HT) do substancji będącej akceptorem elektronów (NDI). Istnieje zatem silna korelacja pomiędzy składem warstwy a jej widmem. Wraz ze zmniejszaniem się stężenia poly(3-hexyl-tiofenu) następuje spadek intensywności pików z maksimum dla 540 nm oraz wzrost intensywności pików z maksimum ok. 340 nm (Rys.2a-e oraz 2g-k). Z danych eksperymentalnych wynika również, że nowy pik z maksimum ok. 340 nm pochodzi z absorpcji światła przez diimid naftalenowy. Powyższe dane zostały wykorzystane do pomiaru widma emisji w spektrometrze fotoluminescencyjnym. Na rysunku 3 zebrane zostały widma emisji dla obu pochodnych diimidu naftalenowego zmieszanych z poly(3-hexyl-tiofenem). Liczby na rysunku odpowiadają odpowiednim stężeniom P3HT dla każdej próbki.

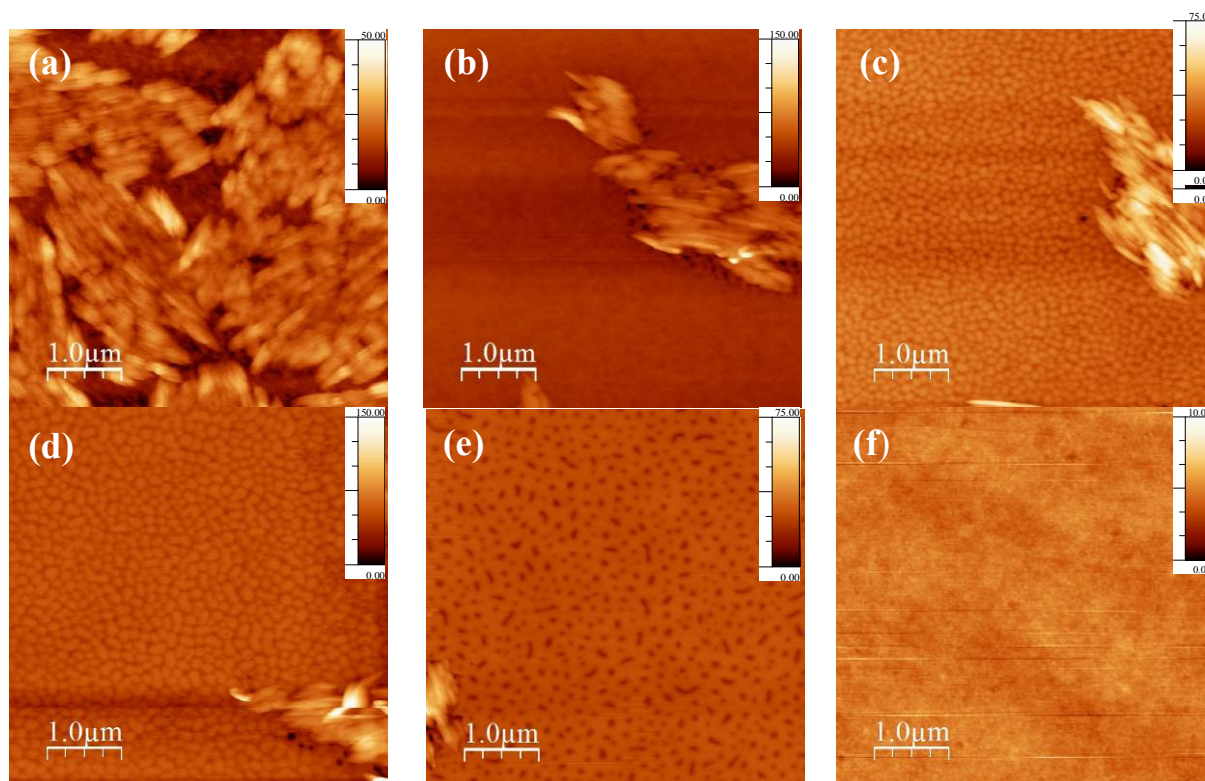


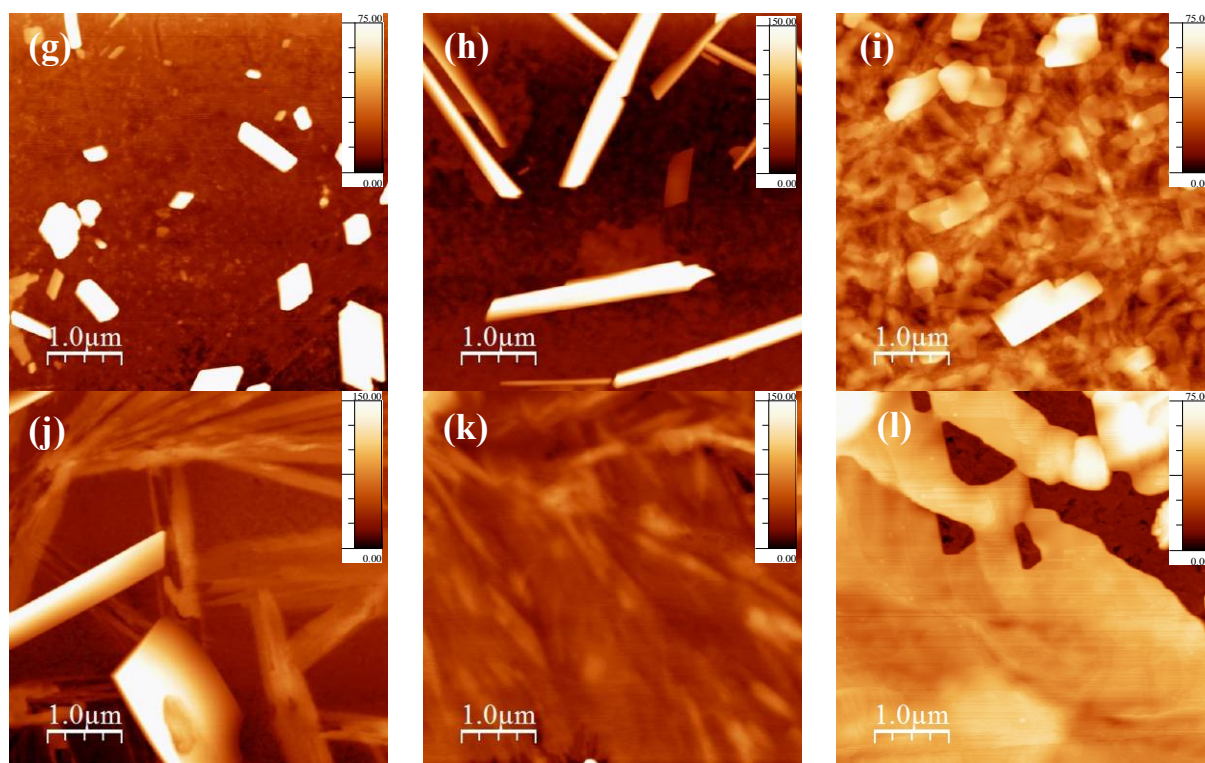
Rys. 3 Zebrane widma emisji w zależności od zawartości P3HT: w P3HT:Bu-NDI (wykres z lewej strony) oraz w P3HT:Bn-NDI (wykres z prawej strony)

Próbki wykonano w standardowy sposób - przez nałożenie metodą rozwirowywania. Po nałożeniu, grubość warstwy została zmierzona przy pomocy mikroskopu sił atomowych i wynosiła $50 \pm 10\text{nm}$ dla wszystkich próbek zawierających P3HT:Bn-NDI oraz $30 \pm 10\text{nm}$ dla próbek zawierających P3HT:Bu-NDI. Próbki zostały następnie poddane optycznemu wzbudzeniu przy użyciu światła o długości fali 540nm odpowiadającej maksimum absorpcji dla polimeru P3HT. Następnie, przy użyciu spektrometru fotoluminescencyjnego zmierzono odpowiedź próbki w postaci wyemitowanego promieniowania świetlnego. Pomiaru dokonano dla długości fali pomiędzy 560 nm a 800 nm (Rys.3). Dla obu typów diimidu naftalenowego obserwowalny jest drastyczny spadek intensywności emisji fotoluminescencyjnej pochodzącej od P3HT. Efekt ten związany jest z istnieniem złącza donorowo-akceptorowego. W układzie takim wzbudzony materiał donorowy nie emituje energii w postaci promieniowania, lecz przekazuje w formie energii do materiału akceptorowego, który następnie emituje ją w formie promieniowania świetlnego.

3.4 OBRAZOWANIE POWIERZCHNI PRÓBEK ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki z obrazownia mikroskopem sił atomowych ewolucji struktury powierzchni warstw P3HT:Bn-NDI (rys. 4a-f) oraz P3HT:Bu-NDI (rys. 4g-l) z różną zawartością P3HT.





Rys. 4 Obrazowanie mikroskopem AFM wykonane dla próbek zawierających różną zawartość P3HT w mieszaninie P3HT:Bn-NDI: (a) 80%, (b) 60%, (c) 50%, (d) 40%, (e) 20%, (f) czysty Bn-NDI oraz w mieszninie P3HT:Bu-NDI: (g) 80%, (h) 60%, (i) 50%, (j) 40%, (k) 20%, (l) czysty Bu-NDI.

Dla obu substancji dostrzec można silny efekt separacji pomiędzy polimerem P3HT i odpowiednim diimidem naftalenowym. Efekt ten rośnie wraz ze wzrostem zawartości NDI. Dla warstw z 80% i 60% zawartością P3HT w mieszaninie P3HT:Bn-NDI, zauważalny jest wzrost dużych kryształów, które dodatkowo łączą się tworząc układ domenowy. Ilość domen maleje ze spadkiem zawartości P3HT. Przy stężeniu 50% i 40% P3HT in P3HT:Bn-NDI powierzchnia pokrywa się kryształkami diimidów naftalenowych oraz cząstkami P3HT. Dla małych zawartości polimeru dostrzec można istnienie domen, choć ich ilość jest bardzo mała. Także dla pochodnej butylowej widoczne jest istnienie procesu separacji faz. Istotna różnica występuje w typie krystalizacji, który w przypadku Bu-NDI powoduje wzrost długich cienkich kryształów. W porównaniu do mieszniny NDI z P3HT, warstwa czystego diimidu jest płaska i homogenicznie rozłożona dla pochodnej benzenowej (rys. 4f) lub silnie skryształizowana dla pochodnej butylowej (rys. 4l).

4. PODSUMOWANIE

W powyższej pracy przedstawiliśmy systematyczne badania reakcji redukcji butylowej i benzenowej pochodnej diimidu naftalenowego. Dokonalismy również spektroskopowego opisu różnych mieszanin zawierających zmienną ilość P3HT i Bu-NDI lub Bn-NDI. Struktura powierzchni została scharakteryzowana za pomocą obrazowania mikroskopem sił atomowych (AFM). W badaniach cyklicznej woltametrii (CV) oraz spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia (FTIR-ATR) zostało wykazane istnienie odracalnej dwustopniowej, jednoelektronowej reakcji redukcji dla obu pochodnych Bu-NDI oraz Bn-NDI. Badania strukturalne oraz optyczne wykazały drastyczne zmiany w trakcie elektrochemicznej reakcji redukcji. Badania fotoluminescencyjne emisji - dzięki obserwowanemu wygaszeniu piku emisji pochodzącej od P3HT - wykazały natomiast

istnienie efektu złącza p-n, niezbędnego do produkcji efektywnego organicznego ogniwa słonecznego.

PODZIĘKOWANIA

Powyższą pracę sfinansowano w ramach projektu Marie Curie Research Training Networks program "SolarNType" (Contract No. MRTN-CT-2006-035533). Dr Beatriz Meana-Esteban składa podziękowania Academy of Finland za wsparcie finansowe.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Li, Y. Zou "Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility" *Adv. Mater.* **20**, 2952 (2008)
- [2] J. H. Hou, L. J. Huo, C. He, C. H. Yang, Y. F. Li, "Synthesis and Absorption Spectra of Poly(3-(phenylenevinyl) thiophene)s with Conjugated Side Chains" *Macromolecules* **39**, 594 (2006)
- [3] J. H. Hou, Z. A. Tan, Y. Yan, Y. J. He, C. H. Yang, Y. F. Li, "Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with Bi(thienylenevinylene) side chains" *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4911 (2006)
- [4] J. H. Hou, C. H. Yang, C. He, Y. F. Li, "Poly[3-(5-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene]: A side-chain conjugated polymer with very broad absorption band" *Chem. Commun.* **2006**, 871.
- [5] J. H. Hou, Z. A. Tan, Y. J. He, C. H. Yang, Y. F. Li "Branched Poly(thienylene vinylene)s with Absorption Spectra Covering the Whole Visible Region" *Macromolecules* **39**, 4657 (2006).
- [6] Y. P. Zou, W. P. Wu, G. Y. Sang, Y. Yang, Y. Q. Liu, Y. F. Li, Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors *Macromolecules* **40**, 7231 (2007).
- [7] E. J. Zhou, Z. A. Tan, Y. Yang, L. J. Huo, Y. P. Zou, C. H. Yang, Y. F. Li, "Synthesis, Hole Mobility, and Photovoltaic Properties of Cross-Linked Polythiophenes with Vinylene-Terthiophene-Vinylene as Conjugated Bridge" *Macromolecules* **40**, 1831 (2007).
- [8] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives" *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995)
- [9] P. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, A. E. Goryachev, A. Fuchsbaauer, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov "Fullerene derivatives structure and solubility effects on nanomorphology and performance of bulk- heterojunction solar cells" E-MRS 2009 Spring meeting, June 8-12, 2009, Strasbourg, France
- [10] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene" *Science* **258**, 1474 (1992)
- [11] P. Peumans, S.R. Forrest „Very-high-efficiency double-heterostructures copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells" *Appl. Phys. Lett.* **79**,126 (2001)
- [12] C.W. Tang "Two-layer organic photovoltaic cell" *Appl. Phys. Lett.* **48**,183 (1986)
- [13] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments" *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991)
- [14] J. Rostalski, D. Meissner "Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells" *Sol. En. Mat. Sol. Cells* **63**, 37 (2000)
- [15] S. Erten, F. Meghdadi, S. Gunes, R. Koeppel, N.S. Sariciftci, and S. Icli "Donor-acceptor heterojunction solar cells based on perylene dimide and perylene bisbenzimidazole" *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **36**, 225 (2007)
- [16] H. Neugebauer "In situ vibrational spectroscopy of conducting polymer electrodes" *Macrom. Symp.* **94**, 61 (1995)
- [17] E.R. Kötz, H. Neff, K. Müller "A UPS, XPS and work function study of emersed silver, platinum and gold electrodes" *J. Electroanal. Chem.* **215**, 331 (1986)