

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Саитов Шамиль Рашитович**

**Неравновесные электронные процессы в органических полупроводниковых  
композиционных материалах**

1.3.11 – физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

Манцевич Владимир Николаевич

Москва – 2024

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	19
<b>1.1. Органические полупроводниковые материалы</b>	19
<i>1.1.1. Проводящие полимеры</i>	19
<i>1.1.2. Сопряжённые полимеры</i>	20
<i>1.1.3. Электронные состояния и энергетическая структура органических полупроводников</i>	21
<i>1.1.3.1. Формирование электронных состояний в органических материалах</i>	21
<i>1.1.3.2. Форма распределения плотности электронных состояний по энергии. Одноэлектронный подход</i>	23
<i>1.1.3.3. Учет экситонного возбуждения. Многоэлектронный подход</i>	26
<i>1.1.4. Легирование органических полупроводников</i>	30
<i>1.1.5. Проводимость сопряжённых полимеров</i>	32
<i>1.1.5.1. Механизм проводимости по состояниям ВЗМО и НСМО полимера</i>	32
<i>1.1.5.2. Транспортный уровень</i>	36
<i>1.1.6. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и фотопроводимости в нелегированных сопряжённых полимерах</i>	38
<i>1.1.6.1. Формирование спектра оптического поглощения</i>	38
<i>1.1.6.2. Фотопроводимость в сопряжённых полимерах</i>	40
<i>1.1.7. Краткие выводы</i>	42
<b>1.2. Коллоидные наночастицы CdSe</b>	43
<i>1.2.1. Квантовый размерный эффект в наноструктурах</i>	43
<i>1.2.2. Оптические свойства нанопластинок халькогенидов кадмия</i>	49
<i>1.2.3. Транспортные свойства систем наночастиц</i>	52
<i>1.2.4. Краткие выводы</i>	54

<b>1.3. Электронное взаимодействие нанопластин CdSe с органическими молекулами.</b>	56
<b>1.4. Краткие выводы по литературному обзору</b>	59
<b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ</b>	62
<b>2.1. Исследованные образцы. Конфигурация и материалы контактов</b>	62
<b>2.2. Экспериментальная установка</b>	62
<b>2.3. Методика измерений. Метод постоянного фототока</b>	67
<b>2.4. Измеряемые величины</b>	69
<b>ГЛАВА 3. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПЛЕНКИ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ФОТОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА PPQ-DBT</b>	70
<b>3.1. Технология получения и структура исследованных образцов</b>	70
<b>3.2. Оптические и фотоэлектрические свойства PPQ-DBT. Влияние отжига</b>	72
<i>3.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости и коэффициента оптического поглощения</i>	72
<i>3.2.2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные методом постоянного фототока</i>	75
<i>3.2.3. Модель распределения плотности электронных состояний в PPQ-DBT</i>	78
<b>3.3. Электрические свойства сополимера PPQ-DBT</b>	83
<i>3.3.1. Температурная зависимость темновой проводимости</i>	83
<i>3.3.2. Температурная зависимость фотопроводимости</i>	85
<i>3.3.3. Условия применимости результатов ET-GDM</i>	89
<b>3.4. Параметры распределения плотности электронных состояний исследованного полимера PPQ-DBT</b>	90
<b>3.5. Выводы</b>	92

ГЛАВА 4. ВРЕМЯ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ФОТОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА F8BT	94
<b>4.1. Технология получения и структура исследованных образцов</b>	94
<b>4.2. Фотоэлектрические свойства</b>	96
<i>4.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости и поглощения. Время жизни носителей заряда</i>	96
<i>4.2.2. Люксамперные зависимости. Рекомбинация носителей заряда</i>	99
<b>4.3. Распределение плотности состояний</b>	100
<b>4.4. Влияние толщины пленки на результаты измерений. Применимость метода МПФ</b>	106
<b>4.5. Выводы</b>	107
ГЛАВА 5. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГИБРИДНОМ КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ PCDTBT С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ CdSe	110
<b>5.1. Технология получения и структура исследованных образцов пленки композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS</b>	110
<i>5.1.1. Неорганический и органический компоненты</i>	110
<i>5.1.2. Энергетическая диаграмма исследованного материала</i>	113
<i>5.1.3. Характеризация исследованных образцов</i>	115
<b>5.2. Фотоэлектрические свойства композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS</b>	119
<i>5.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости</i>	119
<i>5.2.2. Температурные зависимости фотопроводимости</i>	122
<i>5.2.3. Насыщение фотопроводимости при повышении температуры и напряжения</i>	125
<b>5.3. Электрические свойства. Вольтамперные характеристики исследованного материала</b>	129
<i>5.3.1. Механизмы переноса носителей заряда</i>	129

<i>5.3.2. Влияние концентрации носителей заряда на механизмы их переноса</i>	133
<b>5.4. Влияние концентрации НП в объеме композиционного материала</b>	136
<b>5.5. Выводы</b>	138
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
БЛАГОДАРНОСТИ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	144

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы диссертации.** Одной из основных задач фотовольтаики является создание технологии изготовления эффективных и дешевых в производстве солнечных панелей. Среди множества технологий изготовления солнечных элементов фотопреобразователи на основе органических материалов зарекомендовали себя как экономически оправданное решение поставленной задачи благодаря возможности их массового производства с помощью недорогостоящих технологических процессов. Возможность модификации состава пленок с помощью изменения состава раствора органического полупроводника, в частности полимера, позволяет изготавливать тонкие полупроводниковые пленки с заранее заданными свойствами. Однако, такой недостаток органических полупроводниковых материалов, как очень низкая подвижность носителей заряда ( $10^{-2}$ - $10^{-5}$   $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ), существенно ограничивают использование этих материалов.

Низкая подвижность носителей заряда в органических полупроводниках является одной из основных причин низкой эффективности солнечных фотопреобразователей на их основе. Основной причиной низкой подвижности носителей заряда в органических полупроводниковых материалах является прыжковый перенос по локализованным электронным состояниям. При этом распределение локализованных состояний по энергии описывается функцией Гаусса. Поскольку оптические, электрические и фотоэлектрические свойства полупроводникового материала определяются функцией распределения электронных состояний, то для полного описания свойств и характеристик органических неупорядоченных фотопроводящих материалов требуется исследование энергетической структуры материала [1, 2, 3]. По аналогии с молекулярными орбиталями в химических дисциплинах эти электронные состояния валентной зоны и зоны проводимости обозначаются как ВЗМО и НСМО, соответственно.

В свою очередь, одним из возможных решений, позволяющих компенсировать указанный выше недостаток органических полупроводников, т.е. низкую подвижность носителей заряда, является создание объемного гетероперехода на

основе двухфазной структуры. Наличие объемного гетероперехода в активной области солнечного элемента позволяет эффективно пространственно разделить фотовозбужденные носители заряда, электроны и дырки, уменьшая тем самым вероятность их рекомбинации. Необходимая для создания гетероперехода двухфазная структура может быть создана в объеме сложных композиционных материалов.

Композиты могут быть как полностью органическими, например, сформированными из смеси полимеров PЗНТ:PCBM, так и «гибридными», то есть содержать в себе органические и неорганические компоненты. При этом гибридный композиционный материал привлекателен тем, что может сочетать в себе оптимальные качества как органических, так и неорганических компонентов.

Наиболее изученным типом неорганических компонентов, входящих в составы различных гибридных композитов, являются квантовые точки. Это связано с особенностями их оптических и электронных свойств, а также возможностью формировать упорядоченные структуры в объеме композита. В частности, квантовые точки могут образовывать в объеме композита упорядоченные периодические структуры – сверхрешетки [4, 5, 6, 7, 8]. Среди наиболее часто используемых наночастиц следует выделить сферические квантовые точки, свойства которых такие, как распределение плотности электронных состояний и ширина запрещенной зоны, легко поддаются теоретическому описанию [9, 10]. Электронная структура квантовых точек легко может быть модифицирована с помощью изменения радиуса, что на практике позволяет подобрать требуемую ширину запрещенной зоны и положения краев энергетических зон для достижения оптимальных оптических и фотоэлектрических параметров получаемого композиционного материала. Однако, как было отмечено в работах [11, 12, 13], применение квантовых точек и создание упорядоченных структур из них не может полностью решить проблему низкой подвижности носителей заряда в гибридных композитах, связанную с прыжковым механизмом их переноса по локализованным состояниям.

Можно предположить, что использование неорганических компонентов, которые при внедрении в объем органической (полимерной) матрицы создают в ней электронные состояния с большой областью локализации носителя заряда, может привести к росту подвижности носителей заряда в получившемся композите. Такой особенностью структуры электронных состояний обладает другой тип наночастиц – нанопластинки (НП) [14].

Носители заряда, локализованные в НП, фактически находятся в одномерной квантовой яме. Энергетические уровни, соответствующие движению в направлении, перпендикулярном плоскости нанопластинки, становятся дискретными. В то же время движение в двух оставшихся направлениях определяется квазинепрерывным спектром делокализованных электронных состояний. Это приводит к тому, что носители заряда могут свободно перемещаться по объему НП, т.е. становятся делокализованными в пределах наночастицы. При этом энергетические положения краев зон  $E_c$  и  $E_v$  в каждой НП определяются как толщиной ядра, так и толщиной покрывающей его оболочки при наличии последней [15, 16, 17]. Это означает, что положения указанных энергетических уровней могут быть изменены при формировании структуры в процессе изготовления наночастиц.

Анализ опубликованной литературы показывает, что в настоящее время существует ряд работ, показывающих перспективность создания системы из НП на основе халькогенидов кадмия, в частности CdSe, и органических соединений, выступающих в роли электронных или дырочных акцепторов, для применения их в фотовольтаических устройствах [18, 19, 20]. Представлены первые успешные применения этой технологии для изготовления лабораторных фотодетекторов [20]. Однако, исследования электрических, фотоэлектрических и оптических свойств полимерного композита на основе фотопроводящих органических матриц, в объем которых внедрены НП CdSe, практически отсутствуют.

**Целью** данной диссертационной работы является: экспериментальное и теоретическое выявление физических процессов, влияющих на электрические и фотоэлектрические свойства фотопроводящих полимерных материалов и пленок

композиционного гибридного материала на основе встроенных в полимерную матрицу нанопластинок.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Создание и отладка измерительной установки, написание и отладка программ автоматизации эксперимента. Экспериментальное исследование вольтамперных зависимостей, полученных с помощью метода постоянного фототока спектральных зависимостей коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , спектральных зависимостей фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$ , нормированных на плотность потока фотонов монохроматического излучения с энергией  $h\nu$ , люксамперных зависимостей, температурных зависимостей темновой  $\sigma(T)$  и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  органических полупроводниковых полимерных и гибридных композиционных пленок.
2. Адаптация и применение метода исследования распределения плотности электронных состояний в тонких пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью анализа спектров  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ .
3. Создание пленки гибридного композиционного материала, состоящего из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными НП CdSe.
4. Исследование особенностей электрических и фотоэлектрических свойств и выявление процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда с помощью анализа вольтамперных зависимостей, спектров  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$  и  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , люксамперных характеристик, температурных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ .

**Научная новизна:**

- Адаптирована и применена к пленкам новых органического и гибридного композиционного полупроводникового материалов экспериментальная методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью комплексного анализа

спектральной зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученного методом постоянного фототока, и температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ .

- Исследованы особенности процессов генерации и переноса носителей заряда в гибридном композиционном материале, сформированном из органической фотопроводящей матрицы и внедренных НП CdSe. Экспериментально установлено, что внедрение НП CdSe в объём полимерного материала при определённых условиях повышает фотопроводимость материала.
- Предложено теоретическое обоснование наблюдаемому усилению фотопроводимости с учётом характера влияния изменения температуры и напряжения, прикладываемого к контактам гибридного композиционного материала.

**Научная и практическая значимость.** В работе предложена, развита и апробирована методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих полимеров, с помощью анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ . Представленная методика исследований основывается на анализе фотоэлектрических свойств материала, является неинвазивной и может применяться не только для готовой пленки, но и, в отдельных случаях, в готовом устройстве.

Представленные в диссертационной работе результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств пленки композиционного материал указывают на то, что внедрение нанопластинок CdSe в объём полимерной фотопроводящей матрицы повышает фотопроводимость готовой пленки при определенных условиях. Установлено, что нанопластины участвуют в процессах переноса носителей заряда, а характер переноса носителей в материале зависит от их концентрации. Указанные результаты позволяют сделать вывод о возможности создания гибридных композиционных материалов, в которых при фотогенерации неравновесных носителей заряда наблюдается изменение преобладающего механизма их переноса.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Методика, основанная на комплексном анализе полученного методом постоянного фототока спектра поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  и зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  от температуры, позволяет определить характер и оценить числовые параметры распределения плотности электронных состояний в тонких пленках фотопроводящих неупорядоченных органических материалов. Представленный метод является одним из неинвазивных методов, позволяющих изучать распределение плотности состояний, вносящих вклад в генерацию и перенос носителей заряда, в готовых пленках на определенных этапах изготовления устройства, поскольку в основе этого метода лежит анализ собственных фотоэлектрических свойств материала или структур на его основе.
2. Совокупный анализ полученных методом постоянного фототока спектральных зависимостей поглощения и спектров фотопроводимости, нормированных на плотность потока фотонов монохроматического излучения, позволяет определить зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда в фотопроводящем органическом материале от энергии фотонов возбуждающего излучения.
3. Внедрение 6-10% объемной доли неорганической фазы нанопластинок, состоящих из CdSe в качестве ядра и CdS в качестве оболочки, в пленку неупорядоченного фотопроводящего полимерного материала приводит к возникновению новых каналов переноса носителей заряда в объеме готового двухфазного композиционного материала, а также позволяет увеличить темпы генерации неравновесных носителей заряда за счет повышения эффективности разделения электрон-дырочных пар.
4. Вклад канала проводимости по состояниям неорганической фазы пленки гибридного композиционного материала определяется концентрацией этих состояний и концентрацией носителей заряда в пленке в целом.

## **Обоснованность и достоверность результатов**

Результаты, представленные в диссертации, получены на основе многократно повторенных экспериментов, которые были проведены на современном измерительном оборудовании. При этом были использованы современные методы обработки данных. Проведено сравнение результатов с имеющимися на данный момент литературными данными. Результаты экспериментальных и теоретических исследований неоднократно обсуждались на семинарах, а наиболее значимые результаты докладывались на научных конференциях. Большая часть результатов опубликована в отечественных и иностранных научных журналах. Это позволяет считать полученные результаты обоснованными и достоверными, а также полностью отвечающими современному мировому уровню исследований. Большинство представленных результатов являются новыми и получены впервые.

## **Личный вклад автора**

Формулирование темы диссертации, обоснование задач исследования, планирование работы и анализ полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор лично провёл эксперименты по измерению вольтамперных характеристик; спектральных зависимостей фотопроводимости; спектральных зависимостей поглощения с помощью метода постоянного фототока; люксамперных зависимостей; зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости от температуры. Также автор собрал экспериментальную установку, написал и отладил программы автоматизации, которых позволили получить указанные результаты. Экспериментальная работа по получению исследованных образцов фотопроводящих органических пленок (F8BT, PCDTBT) и гибридных композиционных пленок (PCDTBT:CdSe/CdS); по получению спектральных зависимостей оптического поглощения; результатов рентгеновского дифракционного анализа; спектров пропускания и фотолюминесценции; изображений пленок образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, была выполнена в плодотворной кооперации с соавторами

опубликованных работ при непосредственном участии автора. Интерпретация всех полученных экспериментальных данных выполнена автором лично.

Указанные выше результаты представлены в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях. Подготовка рукописи статей и сопроводительной документации для публикации выполнены лично автором. Также результаты неоднократно докладывались автором на российских и международных конференциях. Представление результатов на стендовой сессии в Международной конференции E-MRS 2019 Fall Meeting в 2019 году в Варшаве было выполнено в соавторстве с докладчиком.

### **Структура и объём диссертационной работы**

Диссертация имеет классическую общепринятую структуру, состоит из введения, пяти глав, включая обзор литературы, описание установки и методики проведения эксперимента и три оригинальные главы, основных результатов, заключения и списка литературы. Объём работы составляет 155 страниц, включая 53 рисунка, 1 таблицу и 55 формул. Список литературы содержит 124 наименования, включая 4 работы, опубликованные по теме диссертации.

Во **введении** дана общая характеристика диссертации: обоснована актуальность темы; сформулированы научная новизна, цели и задачи работы, практическая значимость полученных результатов; перечислены основные положения, выносимые на защиту; приведены сведения об апробации результатов, основных публикациях, объеме, структуре и содержании работы.

В **главе 1** проведен обзор литературных данных по текущим теоретическим положениям, экспериментальным и прикладным результатам, связанным с исследованием фотоэлектрических и оптических свойств исследуемых типов материалов: пленок неупорядоченных органических фотопроводящих полимеров и наночастиц на основе халькогенидов кадмия различной морфологии, в частности квантовых точек и нанопластинок. Проанализированы основные фотоэлектрические и электрические характеристики органических полупроводниковых материалов, такие как спектральные зависимости поглощения и температурные зависимости подвижности, и их взаимосвязь с распределением

плотности состояний. Приведены результаты исследования особенностей электронного взаимодействия между наночастицами халькогенидов кадмия и молекулами органических соединений.

Анализ литературы, посвященной исследованию электрических и фотоэлектрических свойств неупорядоченных органических полупроводников, указывает на возможность исследования распределения плотности электронных состояний в пленках фотопроводящих полимеров без изготовления дополнительных лабораторных устройств.

В свою очередь, работы по исследованию электрических и фотоэлектрических свойств композиционных материалов, состоящих из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными нанопластинками халькогенидов кадмия, практически отсутствуют. В преобладающем большинстве исследований гибридных композиционных материалов, созданных на основе нанопластинок халькогенидов кадмия, в качестве органических компонентов используются не фотопроводящие или широкозонные низкомолекулярные материалы. Практически все исследования электрических и фотоэлектрических свойств материалов, содержащих нанопластинки халькогенидов кадмия, в том числе и гибридных композиционных материалов, проведены при комнатной температуре. В то время как транспортные свойства материалов характеризуются в том числе и температурными зависимостями подвижности и проводимости.

**Глава 2** посвящена технической и методологической части исследований. В данной главе подробно описаны техническое оснащение и блок-схема измерительной установки. Также представлены примеры программ автоматизации измерений. Продемонстрировано, что общие свойства сред программирования на основе объектно-ориентированных языков позволяют упорядочить и унифицировать коммутацию между компьютером, управляющими контроллерами и приборами.

Помимо этого, в этой главе подробно описан метод исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения тонких пленок фотопроводящих

материалов – метод постоянного фототока, а также обсуждено теоретическое обоснование и условия применимости указанного метода.

**Глава 3** посвящена экспериментальному исследованию распределения плотности состояний пленки фотопроводящего полимера PPQ-DBT. Метод, позволяющий оценить форму и основные параметры распределения плотности электронных состояний с помощью комплексного анализа спектра поглощения  $\alpha_{SPM}(h\nu)$ , полученного с помощью метода постоянного фототока, и зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  от температуры, был адаптирован и применён к тонкой пленке нового полимерного материала.

Для анализа полученных экспериментальных зависимостей были использованы модели распределения плотности состояний, описываемых гауссовой функцией, и соответствующие им модели переноса носителей заряда, а именно модели гауссовой неупорядоченности с эффективной температурой. Показано, что выбор соответствующих функций аппроксимации в рамках выбранных моделей является обоснованным.

Рассмотрены и проверены условия применимости моделей переноса носителей заряда, в частности квазиравновесность распределения носителей заряда по состояниям и малая концентрация носителей заряда. Помимо этого, в рамках выбранной модели переноса теоретически исследуется зависимость подвижности носителей заряда от электрического поля. В результате было установлено, что влияние электрического поля на подвижность носителей заряда является пренебрежимо малой добавкой по сравнению с температурными изменениями данной характеристики в исследуемых диапазонах температур и напряженностей электрического поля.

Итоговым результатом главы является оценка основных численных характеристик распределения плотности электронных состояний исследованной пленки фотопроводящего полимера PPQ-DBT. Полученные в результате этой оценки значения являются характерными для данного класса материалов.

**Глава 4** посвящена экспериментальному исследованию фотоэлектрических свойств пленок фотопроводящего полупроводникового полимера F8BT.

Представлены спектральные зависимости фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$ , нормированные на число падающих на образец фотонов монохроматического излучения, и спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученные методом постоянного фототока. Сравнение форм указанных зависимостей позволило установить, что время жизни неравновесных носителей заряда слабо зависит от энергии кванта возбуждающего излучения. С помощью анализа люксамперных зависимостей  $\Delta J_{ph}(N)$  было установлено, что слабая зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда выполняется в рамках исследованных диапазонов интенсивностей излучения.

Представлены результаты исследования распределения плотности состояний вблизи краев зон с помощью анализа спектров  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  с учетом модели гауссового распределения и модели экспоненциального «хвоста» плотности состояний. Установлено, что модель гауссового распределения наилучшим образом описывает высокоэнергетическую часть края поглощения, в то время как низкоэнергетическая часть спектра может описываться моделями как гауссового, так и экспоненциального распределений.

Проверено условие применимости метода постоянного фототока на основе результатов измерений зависимости поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ . Установлено, что в случае сэндвичевой конфигурации контактов образца, данный метод является очень чувствительным к толщине исследуемой пленки.

**Глава 5** посвящена исследованиям электрических и фотоэлектрических свойств пленки гибридного композиционного материала на основе нанопластинок CdSe/CdS с гетероструктурой типа ядро-оболочки, внедренных в пленку фотопроводящего полимера PCDTBT.

Установлено, что внедрение нанопластинок в объем фотопроводящего полимера при определённых условиях приводит к увеличению фотопроводимости получившейся пленки композиционного материала до одного порядка величины по сравнению с пленкой исходного полимера. Также установлено, что наблюдаемое увеличение фотопроводимости связано с повышением эффективности разделения носителей заряда и созданием нового канала проводимости в объеме материала.

Рассмотрен ряд особенностей полученной структуры, в частности установлено, что вклад канала проводимости определяется концентрацией носителей заряда в композиционном материале в целом.

Полученные результаты позволяют предположить возможность создания целого класса гибридных двухфазных композиционных материалов, основным свойством которых будет являться нелинейная зависимость проводимости от концентрации носителей заряда, связанная с «включением» канала проводимости по неорганической фазе.

В заключительной части диссертационной работы сформулированы основные результаты работы и список цитируемой литературы.

### **Апробация работы**

По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, из которых 4 статьи в ведущих зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности «Физика полупроводников» и физико-математическим наукам (объёмом 3.5 п.л.): “Polymers”, “Organic Electronics”, “Applied Physics Letters”, 1 тезис в сборнике докладов научной конференции (объёмом 0.1 п.л.), 1 статья в университетском издании «Ученые записки физического факультета Московского Университета» (объёмом 0.4 п.л.). Результаты неоднократно докладывались на российских и международных конференциях, основные из которых следующие:

- 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ, Жуковский, Московская область, Россия, 2017;
- Международная конференция E-MRS 2019 Fall Meeting, Варшава, Польша, 2019;
- XXI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2019;
- XXV, XXVI, XXVII и XXXI Международные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, Россия, 2018, 2019, 2020 и 2024.

**Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

1. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.R. Tameev, V.V. Malov, M.G. Tedoradze, V.M. Svetlichnyi, L.A. Myagkova, E.N. Popova, A.G. Kazanskii «Conductivity and density of states of new polyphenylquinoline» // Polymers. 2019. V. 11(6). P. 934. IF = 4.7 (Web of Science, 2024). Объем – 0.9 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.3390/polym11060934
2. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.R. Tameev, A.G. Kazanskii «A simple approach for determination of density of states distribution in an organic photoconductor» // Org. Electron. 2020. V. 86. P. 105889. IF = 2.7 (Web of Science, 2024). Объем – 0.7 п.л. Вклад автора: 0.7. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105889
3. **S.R. Saitov**, D.N. Litvinenko, A.E. Aleksandrov, O.V. Snigirev, A.R. Tameev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Spectral (in)dependence of nonequilibrium charge carriers lifetime and density of states distribution in the vicinity of the band gap edge in F8BT polymer» // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123(19). P. 191108. IF = 3.5 (Web of Science, 2024). Объем – 0.6 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.1063/5.0156576
4. **S.R. Saitov**, D.V. Amasev, A.E. Aleksandrov, A.G. Kazanskii, B.M. Saidzhonov, A.E. Melnikov, G. Zhang, A.R. Tameev, R.B. Vasiliev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Photoconductivity and electronic processes in PCDTBT polymer composite with embedded CdSe nanoplatelets» // Org. Electron. 2023. V. 112. P. 106693. IF = 2.7 (Web of Science, 2024). Объем – 1.2 п.л. Вклад автора: 0.5. DOI: 10.1016/j.orgel.2022.106693

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Органические полупроводниковые материалы

#### 1.1.1. Проводящие полимеры

Полимеры – это вещества, молекулы которых представляют собой длинные цепочки, макромолекулы, состоящие из соединённых между собой химическими связями «звеньев», называемых мономерами. Насколько длинной должна быть такая цепочка, чтобы считаться полимером определяется тем, меняются ли его физические и химические свойства при добавлении ещё одного мономера в цепь. Если свойства не меняются, то полученную макромолекулу можно отнести к полимерам [21].

Большинство полимеров и особенно те, что широко применяются в быту (полиэтилен, полипропилен и т.д.) имеют похожие электрические и оптические свойства: они являются диэлектриками и прозрачны для видимого излучения, т.е. практически не имеют свободных носителей заряда, и чаще всего нижний порог оптического возбуждения лежит в ультрафиолетовом диапазоне.

Однако, существует класс полимеров с совершенно другими свойствами – так называемый класс проводящих полимеров. Проводимость таких полимеров может достигать значений, характерных для классических полупроводников и металлов. При этом, проводящим полимерам также присущ рост проводимости при повышении температуры, в связи с чем такие полимеры относят к полупроводникам. Проводимость полимеров сильно зависит от уровня их легирования. Она может меняться в очень широком диапазоне, верхняя граница которого достигает значений больших, чем значения, характерные для металлов:  $\sigma \sim 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (это возможно при сильном легировании полимерного материала) [1, 2]. В качестве примера на рисунке 1 представлен диапазон значений, в пределах которого изменяется проводимость полиацетилена в зависимости от степени его легирования. Также для сравнения на этом рисунке представлены проводимости других материалов от диэлектриков до металлов.

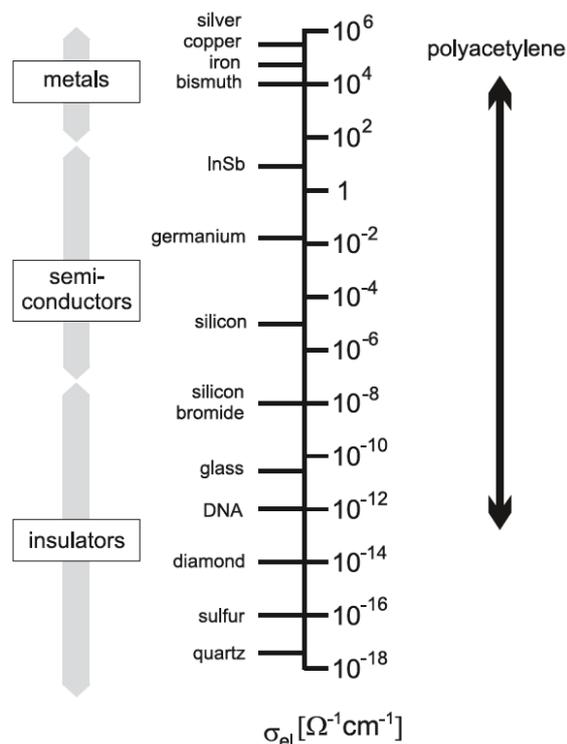


Рисунок 1. Диапазон проводимостей, охватываемый легированным полиацетиленом в сравнении с другими материалами [2].

### 1.1.2. Сопряжённые полимеры

Практически все известные проводящие полимеры относятся к так называемым сопряжённым полимерам, т.е. к полимерам с сопряжёнными связями между атомами, формирующими полимерную цепь. Под сопряжением связей понимается процесс распределения облака валентных электронов молекулы, в результате которого возникает чередование одиночных и двойных связей между атомами цепи полимера [22]. Рассмотрим понятие «сопряжения связей» на примере полиацетилена. Структурная формула полиацетилена приведена на рисунке 2. В основном состоянии в полиацетилене между атомами углерода устанавливаются попеременно одинарные и двойные связи, между каждым атомом образуется одна  $\sigma$ -связь, а через один промежуток друг от друга образуются более слабые  $\pi$ -связи. Сопряжение  $\pi$ -связей приводит к делокализации электрона  $\pi$ -связи, что в свою очередь позволяет ему перемещаться вдоль цепи полимера.

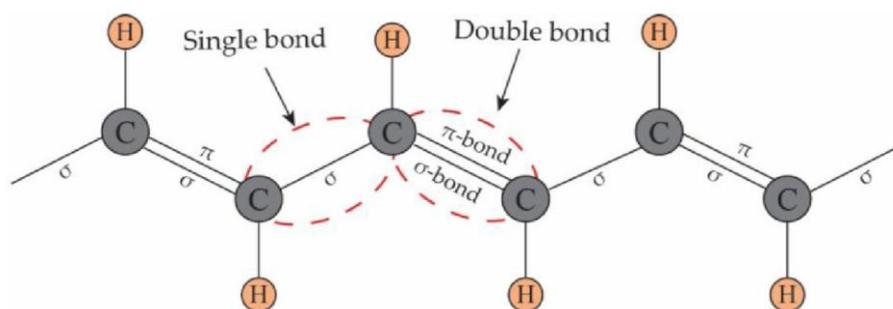


Рисунок 2. Структурная схема полиацетилена. В основном состоянии в углеродной цепочке чередуются двойные и одинарные связи [22].

Однако, как будет рассмотрено далее, делокализация электронных состояний, соответствующих формированию  $\pi$ -связи, может наблюдаться только в случае идеальной квазиодномерной решетки полимера, и преобладающая часть электронных состояний в неупорядоченных органических материалах оказывается локализованной.

### *1.1.3. Электронные состояния и энергетическая структура органических полупроводников*

Известно, что электрические и фотоэлектрические свойства материала определяются в основном его энергетической структурой. Рассмотрим распределение электронных состояний по энергии для органических полупроводников.

#### *1.1.3.1. Формирование электронных состояний в органических материалах*

Формирование областей локализованных или делокализованных электронных состояний в полупроводниковом материале определяется его структурой. Характер структурной упорядоченности материалов описывается терминами ближнего и дальнего порядка. Для кристаллических полупроводниковых материалов часто говорят о сохранении ближнего и дальнего порядков в то время, как для аморфных материалов говорят только о сохранении ближнего порядка. При рассмотрении неупорядоченных полимерных материалов считается, что в них присутствует ближний порядок. В данном случае за структурную единицу материала принимается не атом, как в неорганических материалах, а целая молекула, которая является фрагментом полимера. При этом, если последовательность фрагментов полимера не изменяется вдоль всей полимерной цепи, аналогично тому, как не

изменяется порядок атомов в одномерной цепочке неорганического материала, то говорят о наличии ближнего порядка. Дальний же порядок отсутствует из-за большого количества дефектов, таких как скручивания и изгибы, на всей длине цепи полимера [1].

При объединении молекул мономеров в полимерные цепочки происходит взаимодействие между молекулярными орбиталями. Возникают изменения в высшей занятой молекулярной орбитали (далее ВЗМО, англ. аббревиатура НОМО – highest occupied molecular orbital) и низшей свободной молекулярной орбитали (далее НСМО, англ. LUMO – аббревиатура lowest unoccupied molecular orbital), которые в случае сопряжённого полимера соответствуют состояниям электронов, формирующих  $\pi$ -связи между атомами в основной цепи.

В случае формирования кристаллической структуры полимера из органических молекул ВЗМО и НСМО мономеров образуют целые зоны делокализованных состояний аналогично тому, как это происходит в неорганических кристаллах. Однако в большинстве случаев при создании полимерного материала образуется неупорядоченная структура. В таком случае область пространственной локализации электрона редко превышает линейные размеры нескольких мономеров в цепи полимера. Это связано с тем, что при отсутствии трансляционной симметрии и нарушении дальнего порядка, т.е. при любой неидеальности квази-одномерной кристаллической решетки полимера, происходит локализация волновой функции электрона [1].

Помимо этого, существуют полимеры, мономеры которых состоят из разных фрагментов других полимеров – так называемые сополимеры. Из-за того, что фрагменты могут менять ориентацию в пространстве относительно друг друга, нарушения трансляционной симметрии и, следовательно, дальнего порядка могут наблюдаться уже в рамках одного мономера. В таких материалах практически все электронные состояния являются локализованными, а пространственные области локализации этих электронных состояний не превышают линейные размеры фрагментов мономеров.

### *1.1.3.2. Форма распределения плотности электронных состояний по энергии.*

#### *Одноэлектронный подход*

Полупроводниковые свойства сопряжённых полимеров связаны с тем, что в их электронной структуре присутствуют аналоги зоны проводимости и валентной зоны. Эти «зоны» электронных состояний полимера формируются из состояний ВЗМО и НСМО мономеров, входящих в структуру полимера. Поскольку изучение неупорядоченных органических полупроводников проходит на стыке физики полупроводников и химии полимеров, в различных работах, посвященных органическим полупроводникам, можно встретить как понятия зон, так и понятия молекулярных орбиталей. Для определенности далее для обозначения энергетических зон нами будут использоваться термины ВЗМО и НСМО полимера.

Наличие области энергий между ВЗМО и НСМО полимера с малой плотностью электронных состояний приводит к возникновению в органических материалах аналога запрещённой зоны. При этом полимер приобретает полупроводниковые свойства, в том случае, если эта область шириной  $E_g$ , не слишком велика. Обычно полупроводниковый полимер обладает шириной запрещённой зоны, меньшей чем 3 эВ. Существование запрещённой зоны в полимерах объясняет, в частности, наличие края в низкоэнергетической области спектра поглощения в таких материалах. Однако электрические и фотоэлектрические свойства материала определяются не только шириной запрещённой зоны. Важной характеристикой также является и распределение электронных состояний по энергии в ВЗМО и НСМО полимера [2].

В случае неорганических кристаллических полупроводников их энергетическая структура, согласно зонной теории, представляет из себя зоны делокализованных состояний. При этом распределение электронных состояний по энергии вблизи краев зон зависит степенным образом от энергии (для трехмерного случая степень равна 1/2). У неорганических аморфных полупроводниковых материалов, помимо состояний зоны проводимости и валентной зоны, характеризующихся корневой зависимостью плотности электронных состояний от энергии, вблизи краев зон в области, так называемой щели подвижности, формируются экспоненциальные

«хвосты» плотности локализованных состояний. В случае неупорядоченных органических, в том числе и полимерных полупроводников, распределение плотности электронных состояний имеет свои особенности. Энергетическая структура зон, соответствующих электронным состояниям ВЗМО и НСМО, в этих материалах представляет из себя гауссово распределение по энергии плотности локализованных электронных состояний [1, 3].

Форма распределения плотности локализованных состояний в органических полупроводниках определяется следующими факторами. Каждая молекула в неупорядоченных органических материалах испытывает ван-дер-ваальсово взаимодействие с другими молекулами, что отражается на энергии электронных состояний в молекулах. Возникает большое число добавок к энергии электронного состояния, каждая из которых соответствует энергии взаимодействия с одной из молекул в материале. Добавки к энергии электронного состояния в неупорядоченных органических материалах являются случайными величинами. Также эти добавки вносят примерно одинаковый вклад в итоговую энергию. Согласно центральной предельной теореме теории вероятностей, распределение электронных состояний по энергии имеет форму близкую к форме функции Гаусса [1].

Отметим, что согласно приведенным выше рассуждениям энергии электронных состояний являются независимыми друг от друга величинами. Однако существуют модели формирования распределения плотности электронных состояний в неупорядоченных органических материалах, согласно которым энергии этих состояний коррелируют друг с другом, т.е. не являются независимыми друг от друга величинами. При этом в таких «коррелированных» моделях распределение плотности электронных состояний также является гауссовым, а основные отличия от «некоррелированных» моделей возникают в интерпретации параметров получаемого гауссова распределения [1, 23, 24].

На рисунке 3 показано распределение объемной плотности электронных состояний по энергии в неупорядоченном органическом полупроводнике. Экспериментальные исследования показали, что функция Гаусса хорошо

аппроксимирует распределение плотности состояний электрона ВЗМО и НСМО полимера, и что стандартное отклонение от среднего значения энергии (квадратный корень из дисперсии энергии) как для ВЗМО, так и для НСМО в различных неупорядоченных аморфных полимерах лежит в области 0.07-0.13 эВ [3]. Последнее часто называют шириной гауссиана на половине высоты (далее просто ширина) в силу того, что эта величина действительно с точностью до множителя порядка единицы определяет ширину гауссиана на половине его высоты. Помимо координаты центра, ширина также является одним из параметров, характеризующим распределение Гаусса.

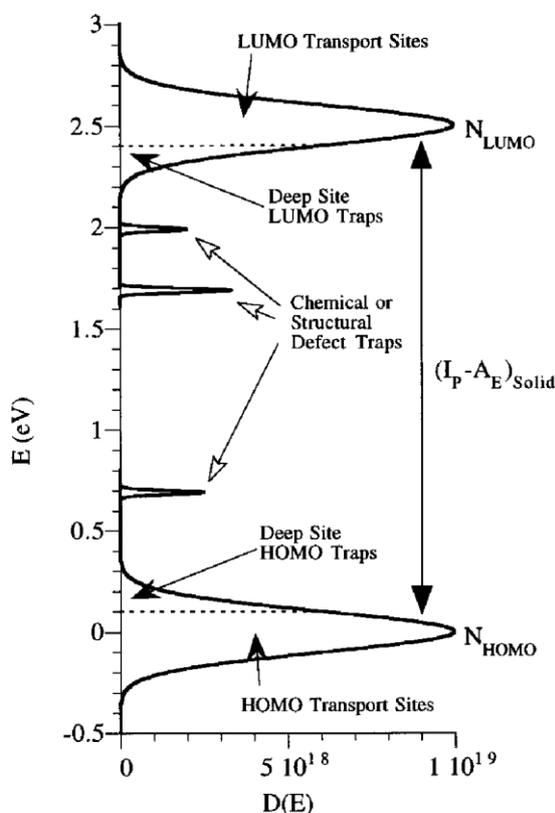


Рисунок 3. Пример распределения плотности электронных  $D(E)$  состояний по энергии в неупорядоченных органических полупроводниках. Распределения уровней ВЗМО (НОМО) и НСМО (LUMO) и уровней примеси или структурных дефектов описываются функцией Гаусса [3].

Отметим также, что характерные ширины зон ВЗМО и НСМО, определяемые ширинами гауссианов распределения плотности соответствующих электронных состояний, значительно (на один-два порядка величины) меньше ширин валентной

зоны и зоны проводимости в классических неорганических полупроводниках. Малая ширина зон ВЗМО и НСМО неупорядоченных органических материалов часто приводит к тому, что на спектральных зависимостях коэффициента поглощения, полученных оптическими методами, помимо низкоэнергетических краев возникают и высокоэнергетические края поглощения.

Представленное выше распределение плотности электронных состояний в органическом полупроводнике фактически является результатом одноэлектронного подхода к решению задачи об электронных состояниях в органическом полупроводнике. Согласно этому подходу, каждой молекуле неупорядоченного органического материала соответствуют ровно одно электронное состояние в ВЗМО этого материала и одно электронное состояние в НСМО этого материала. При этом с электронными энергетическими уровнями, соответствующими ВЗМО и НСМО самой молекулы, тесно связаны такие величины, как энергия ионизации  $I$  и энергия электронного сродства  $A$ .

Энергетическое расстояние между уровнем электрона, пребывающем на ВЗМО, и уровнем вакуума равно  $I$ , в то время как энергетическое расстояние между уровнем электрона, пребывающем на НСМО, и уровнем вакуума –  $A$  [25]. Это в свою очередь означает, что электронный уровень, соответствующий ВЗМО, рассчитывается для нейтральной молекулы, в электронной системе которой  $n$  электронов, а уровень, соответствующий НСМО, равен наименьшей энергии захваченного этой молекулой  $n + 1$  электрона. Поэтому, когда в рамках одноэлектронного подхода речь идет о создании свободных носителей в неупорядоченном полимерном полупроводнике, т.е. переходе электрона с состояния в ВЗМО полимера на состояние в НСМО полимера, подразумевается, что электрон переходит с ВЗМО одного мономера на НСМО другого мономера. Таким образом, с помощью одноэлектронного подхода нельзя описать возбуждения, происходящие в рамках электронной системы одного мономера.

#### *1.1.3.3. Учет экситонного возбуждения. Многоэлектронный подход*

Несмотря на значительный успех одноэлектронного подхода в описании большинства электрических процессов в неупорядоченных органических

полупроводниках, ряд вопросов относительно таких явлений, как, например, люминесценция, не могут быть полностью решены в рамках этого подхода. Это связано с тем, что одноэлектронный подход в вопросах генерации и рекомбинации носителей заряда не учитывает взаимодействие электронов в молекуле, что не позволяет учесть возможные возбуждения электронной системы молекул, в частности мономеров. Примером такого возбуждения является экситон [1, 2].

Ранее, рассматривая состояния ВЗМО и НСМО полимера предполагалось, что при возбуждении мономера, например, светом происходит переход электрона из состояния ВЗМО в состояние НСМО полимера. В общем же случае при возбуждении полимера возможно возникновение связанного состояния электрона и дырки, в силу чего необходимо использовать не одноэлектронный, а многоэлектронный подход к решению задачи о возбуждении молекулы.

Аналогично неорганическим полупроводникам, в органических полупроводниках энергия, необходимая для создания экситона, меньше, чем минимальная энергия создания свободных носителей заряда – электрона и дырки. Это является следствием того, что экситон – это связанное состояние электрона и дырки. Их взаимное кулоновское притяжение уменьшает энергию электронной системы молекулы (мономера) в целом, что делает возникновение экситона энергетически более предпочтительным, чем переход электрона с состояния ВЗМО в состояние НСМО органического полупроводника.

Возбужденные состояния электронной системы молекулы достигаются переходом электронов с более низких молекулярных орбиталей на более высокие в рамках этой молекулы. Соответствующие энергетические состояния молекулы могут быть отображены на энергетической диаграмме Яблонского [25]. На рисунке 4 представлена диаграмма энергетических уровней органической молекулы. Основное состояние электронной системы молекулы обозначено как  $S_0$ . Возбужденные состояния, в которых спин электронной системы так же, как и в основном состоянии, равен нулю, т.е. ( $S_1, S_2, \dots$ ) называются синглетными, а возбужденные состояния, в которых спин электронной системы равен единице, ( $T_1, T_2, T_3, \dots$ ) – триплетными состояниями. Различие в энергиях между  $S$  и  $T$

состояниями объясняется взаимодействием электронов друг с другом. При переходе из состояния  $S$  в состояние  $T$  и наоборот происходят изменение спина возбуждаемого электрона и, как следствие, изменение спина электронной системы. При этом правила отбора для многоэлектронных систем запрещают (в дипольном приближении) оптические переходы электронной системы, при которых изменяется её спиновое число, т.е. в дипольном приближении запрещены переходы из состояния  $S$  в состояние  $T$  и наоборот. Также каждому из перечисленных выше состояний соответствуют свои серии так называемых вибронных уровней, возникающих в результате колебательных и вращательных движений внутри структуры молекулы.

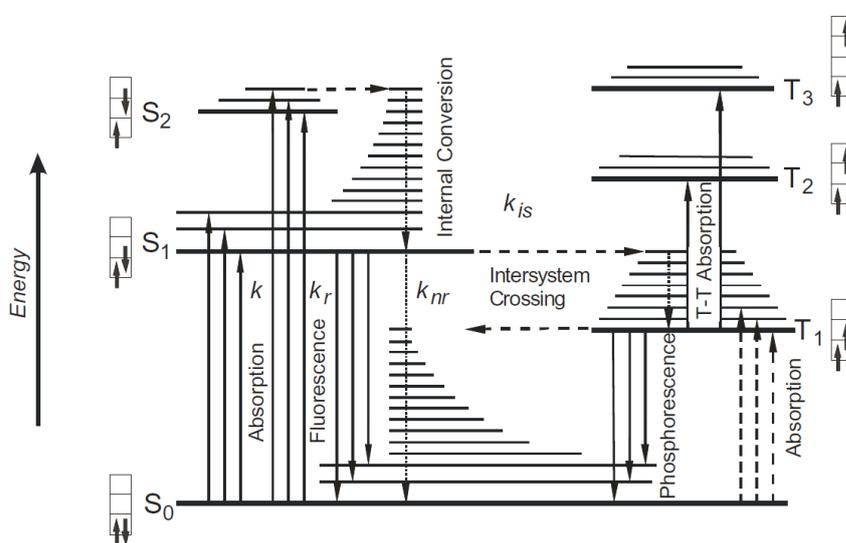


Рисунок 4. Энергетическая диаграмма органической молекулы (диаграмма Яблонского). В левой части представлена синглетная серия уровней, справа – триплетная серия уровней.

Сплошными стрелками показаны излучательные переходы, пунктирными стрелками – безызлучательные переходы (маловероятные переходы при поглощении).  $S_0$  – основное состояние электронной системы,  $S_1, S_2$  – первое и второе синглетные возбужденные уровни, соответственно,  $T_1, T_2, T_3$  – первое, второе и третье триплетные возбужденные уровни электронной системы органической молекулы [25].

В случае сопряжённого полимера диаграмма строится похожим образом, за тем исключением, что серии синглетных и триплетных уровней мономера или его фрагмента ограничены по энергии уровнем НСМО полимера. Это связано с тем, что если энергия возбуждения мономера будет больше, чем энергетическое расстояние между ВЗМО и НСМО полимера, то создание свободных носителей

будет энергетически выгодно, и возникнут свободные электрон и дырка. На рисунке 5 представлена энергетическая диаграмма для электронной системы кристалла сопряжённого полимера. Основному состоянию электронной системы  $S_0$  соответствует положение электрона, образующего  $\pi$ -связь, в состоянии ВЗМО полимера. Возбужденные состояния электронной системы фрагмента мономера достигаются переходом электрона с более низкой молекулярной орбитали мономера на более высокую. Согласно рисунку, наинизшее возбуждённое состояние электронной системы молекулы, на которое можно возбудить её с помощью света, первый синглетный возбужденный уровень  $S_1$ . При этом существует также терм  $T_1$  – первый триплетный возбужденный уровень, переход на который из состояния  $S_0$  запрещен, согласно правилам отбора для многоэлектронных систем. Также на диаграмме показана НСМО орбиталь полимера, определяющая дно зоны состояний  $\Pi^*$ , в которых в электронной системе появляется один несвязанный электрон.

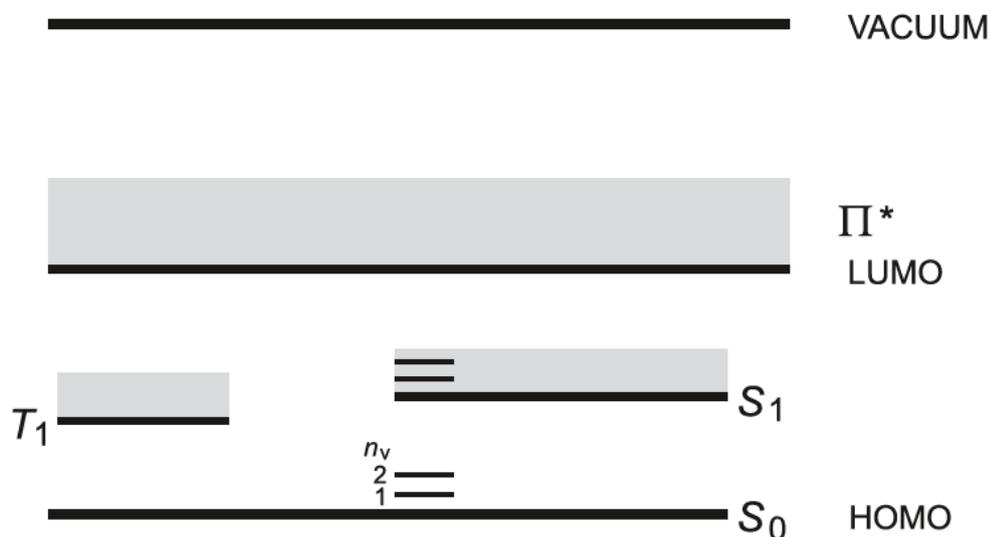


Рисунок 5. Одноэлектронные уровни и многоэлектронные состояния, возникающие при возбуждении одного  $\pi$ -электрона во фрагменте сопряжённого полимера. Перед возбуждением, в основном состоянии  $S_0$ , электрон занимает ВЗМО (НОМО) уровень.  $n_v$  – номер вибронного уровня,  $S_1$  – первый синглетный экситонный уровень,  $T_1$  – первый триплетный экситонный уровень, НСМО (LUMO) – низшее незанятое состояние электронной системы невозбужденной молекулы полимера, которое совпадает с низшим уровнем зоны состояний  $\Pi^*$  – состояний, в которых в электронной системе полимера есть один несвязанный электрон, VACUUM – уровень вакуума [2].

Экситон образуется при оптическом переходе электронной системы с состояния  $S_0$  на состояние  $S_1$  (синглетный экситон) или при переходе с более высоких энергетических уровней на состояние  $T_1$  (триплетный экситон). Отметим, что переход с состояния  $T_1$  на  $S_0$  является безызлучательным каналом рекомбинации носителей заряда, вносящим один из самых больших вкладов в снижение коэффициента полезного действия (КПД) светодиодов на основе материалов из сопряжённых полимеров [2].

Для того, чтобы разделить экситон на свободные носители заряда (дырку и электрон), необходимо передать этому экситону энергию больше, чем энергия связи. Это можно осуществить с помощью повышения температуры, при котором увеличивается вероятность термического разложения экситона, или с помощью повышения энергии фотонов излучения. Однако, существует ещё один способ увеличить вероятность распада экситона на электрон и дырку. На рисунке 6 представлена энергетическая диаграмма двух молекул, образующих так называемый донорно-акцепторный комплекс. Если фрагменты мономера образуют такой комплекс, то при поглощении этим мономером фотона связанные друг с другом электрон дырка возникнут на акцепторном и донорном фрагментах, соответственно [26, 27, 28, 29]. В силу того, что эти фрагменты мономера разделены в пространстве, происходит поляризация молекулы мономера и уменьшение энергии связи экситона. Последнее увеличивает вероятность рождения свободных носителей заряда, электрона и дырки, которые впоследствии будут давать вклад в проводимость. Поэтому создание и изучение такого подкласса сопряжённых полимеров, как полупроводниковые сополимеры, считается перспективным направлением в органической фотовольтаике.

#### *1.1.4. Легирование органических полупроводников*

Механизмы легирования органических и неорганических полупроводников сильно отличаются. В случае органических полимеров легирующие примеси вступают с ним в окислительно-восстановительные реакции, в то время как у неорганических материалов легирование представляет из себя в большинстве случаев замещение собственных атомов материала атомами примеси. В терминах

физики полупроводников реакция окисления соответствует легированию р-типа, а реакция восстановления – легированию n-типа. На рисунке 7 представлена иллюстрация, показывающая процесс легирования полимерного материала. Окислитель, забирая электрон с ВЗМО полимера, создаёт в ней дырку, а, соответственно, восстановитель отдаёт электрон НСМО полимера, увеличивая их концентрацию в материале.

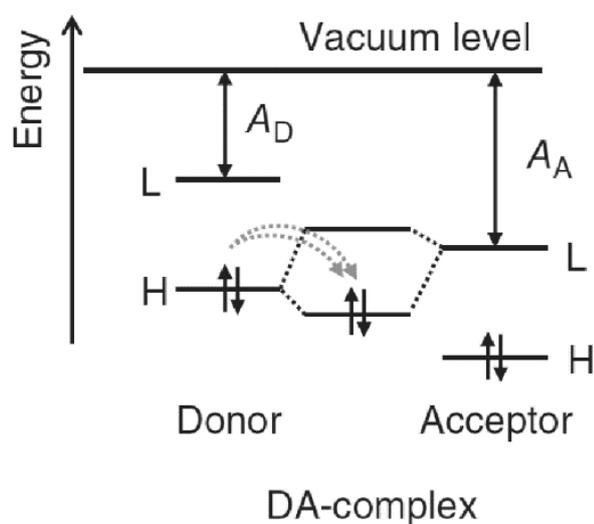


Рисунок 6. Схематическая иллюстрация энергетических электронных уровней, соответствующие молекулярным орбиталям донора, акцептора и сформированного из них донорно-акцепторного комплекса.  $A_D$  и  $A_A$  – энергия электронного сродства молекул донора и акцептора, соответственно, H и L – уровни ВЗМО и НСМО молекул, образуемых донорно-акцепторного комплекса [1].

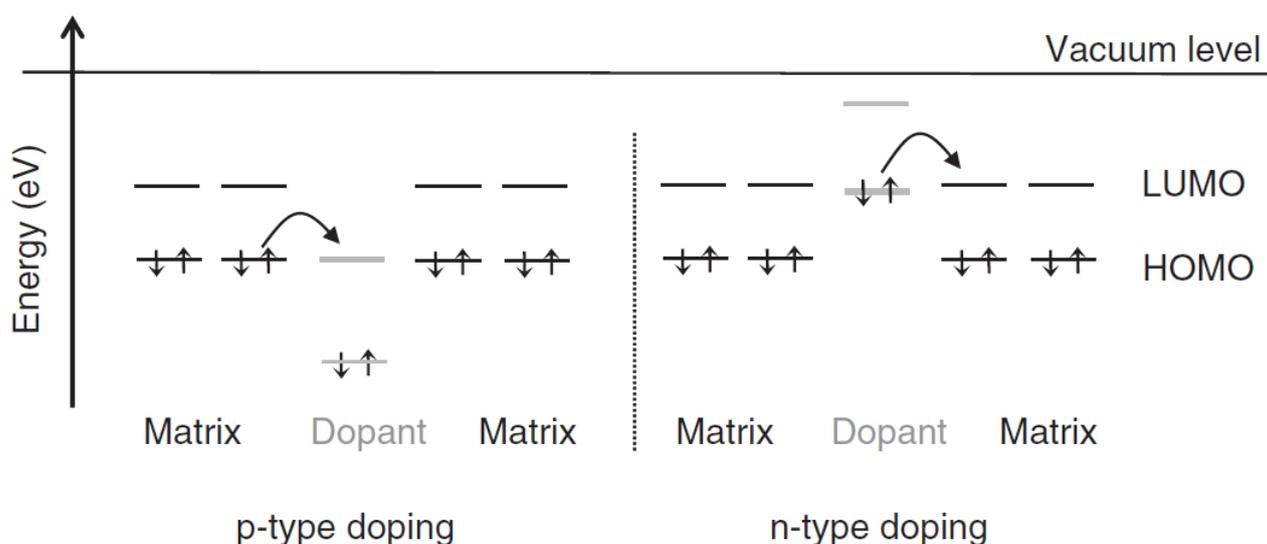


Рисунок 7. Иллюстрация взаимного положения молекулярных орбиталей полимера и примеси для легирования (слева) р-типа и (справа) n-типа [1].

### 1.1.5. Проводимость сопряжённых полимеров

#### 1.1.5.1. Механизм проводимости по состояниям ВЗМО и НСМО полимера

В случае делокализованных электронных состояний, которые реализуются в упорядоченных материалах, например, в кристаллах, электрон с вероятностной точки зрения распределён по всему объёму полупроводника, т.е. может безактивационно перемещаться по зоне. В неупорядоченных органических полупроводниках преобладают локализованные электронные состояния. Таким образом, единственным возможным вариантом транспорта носителей по этим состояниям является прыжковый механизм [1, 24].

Аналогично классическим собственным полупроводникам, проводимость и фотопроводимость нелегированного неупорядоченного полимерного полупроводника обуславливается транспортом электронов по состояниям НСМО дырок по состояниям ВЗМО. Как было отмечено выше, распределение плотности электронных состояний ВЗМО и НСМО полимера по энергии описывается функцией Гаусса. На рисунке 8 представлена иллюстрация механизма прыжкового переноса носителя заряда – электрона, возбужденного в зону НСМО – по локализованным электронным состояниям, распределение плотности состояний по энергии которых подчиняется распределению Гаусса [24]:

$$g(E) = \frac{N_s}{\omega\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\omega^2}\right), \quad (1)$$

где  $\omega$  – ширина гауссиана, которая, как было отмечено выше, для большинства полимеров составляет величину порядка 0.1 эВ,  $E_0$  – энергетическое положение центра распределения, а  $N_s$  – объемная концентрация электронных состояний, которая для полимеров обычно имеет величину порядка  $10^{20}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup> [24]. Показанный на рисунке 8 механизм прыжковой проводимости по локализованным состояниями, распределение которых представлено функцией Гаусса (1), описывается моделью гауссовой неупорядоченности (GDM, англ. аббревиатура Gaussian disorder model). Результатом развития GDM стала модель, в которой энергии состояний коррелируют друг с другом в пространстве – модель

коррелированной неупорядоченности (CDM, англ. аббревиатура correlated disorder model).

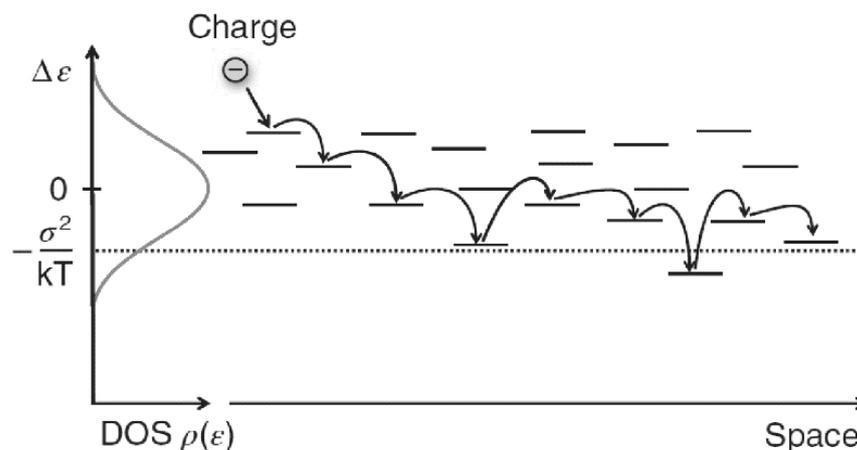


Рисунок 8. Схематическая иллюстрация прыжков электрона по локализованным электронным состояниям в зоне проводимости, которые подчинены распределению Гаусса  $\rho(\epsilon)$  по отклонению от среднего значения энергии электронного состояния в зоне проводимости  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$ . Дисперсия значения энергии состояния  $-\sigma^2$ . Пунктирной линией показан равновесный уровень энергии, к которому стремится значение энергии электрона при конечной температуре [1].

На рисунке 9 представлена иллюстрация случайного распределения электронных состояний и распределения электронных состояний, коррелированного в пространстве. Хотя обе упомянутые модели дают похожие аналитические выражения для зависимости подвижности электронов и дырок от температуры в неупорядоченном органическом полупроводнике, основным преимуществом CDM перед GDM является то, что CDM позволяет интерпретировать и описать эмпирическую зависимость Пула-Френкеля подвижности носителей заряда  $\mu$  от приложенного электрического поля  $F$  (2):

$$\mu(F) \sim \exp(\gamma\sqrt{F}), \quad (2)$$

где  $\gamma$  – параметр, индивидуальный для каждого неупорядоченного органического материала. Тем не менее, в обеих моделях итоговое распределение плотности электронных состояний по энергии представляет из себя функцию Гаусса (1) [1, 23, 24].

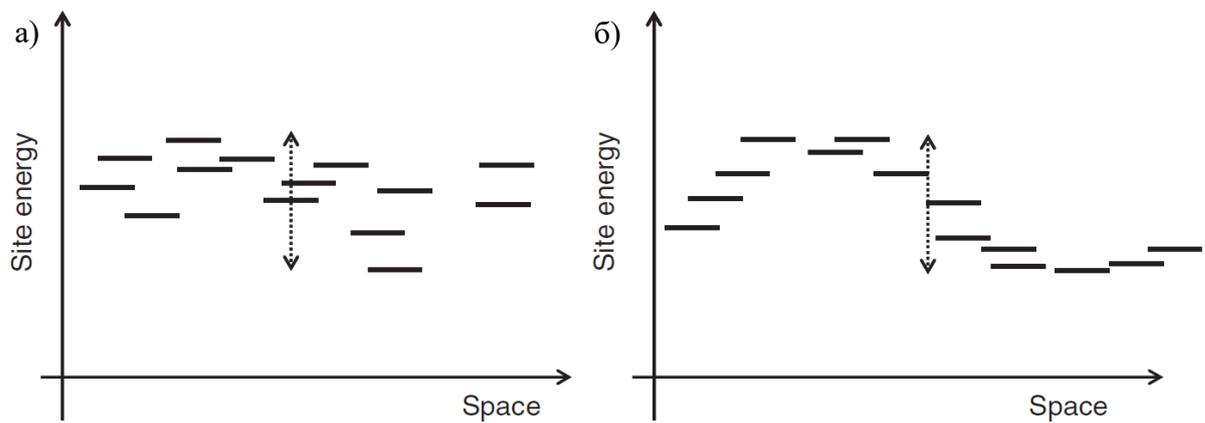


Рисунок 9. Иллюстрация разброса по энергии электронных состояний, распределённых в пространстве: (а) - случайное распределение по энергии, а (б) – коррелированное в пространстве распределение по энергии [1].

В большинстве работ, посвященных изучению температурной зависимости подвижности  $\mu(T)$  в аморфных органических полупроводниковых материалах [1, 23, 30, 31], температурная зависимость подвижности описывается зависимостью следующего вида:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right), \quad (3)$$

где  $\mu_0$  и  $T_0$  – величины, индивидуальные для каждого материала.

Согласно GDM, зависимость  $\mu(T)$  в неупорядоченных органических полупроводниках определяется формулой (4):

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C \left(\frac{\omega}{k_B T}\right)^2\right), \quad (4)$$

где  $\mu_0$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры  $T$ ,  $C$  – параметр, значение которого определяется степенью перекрытия областей локализации носителей заряда на состояниях, по которым происходит перенос этих носителей (варьируется в диапазоне значений 0.38-0.46),  $k_B$  – постоянная Больцмана. В свою очередь, степень перекрытия областей локализации носителей заряда, пребывающих на локализованных состояниях, пропорциональна произведению объемной концентрации этих состояний  $N$  и куба линейного размера области локализации носителя заряда на этих состояниях  $a^3$ .

Как было отмечено выше, модель GDM не дает четких инструкций для описания зависимости подвижности носителей заряда от электрического поля в

неупорядоченных органических материалах. Это связано с тем, что GDM была разработана в рамках модели прыжкового переноса по ближайшим соседям (NNH, англ. аббревиатура nearest-neighbor hopping model) в кубической решётке [1, 24, 32]. Свое развитие GDM получила при переходе прыжковой модели процесса переноса носителей заряда к модели переноса с переменной длиной прыжка VRH (англ. аббревиатура variable range hopping model) [23, 24, 32]. Основным результатом применения модели VRH является выражение для темпа прыжкового переноса Миллера-Абрахамса:

$$v_{ij} = v'_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где  $i, j$  – номера начального и конечного состояний, соответственно,  $v'_0$  – вероятность прыжка с начального состояния в единицу времени («частота попыток прыжка»),  $r_{ij}$  – расстояние между состояниями,  $\alpha$  – радиус локализации.  $\Delta E_{ij}$  в выражении (5) имеет следующий аналитический вид:

$$\Delta E_{ij} = \max(0, \varepsilon_j - \varepsilon_i - \vec{F} \cdot \vec{r}_{ij}),$$

где  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_j$  – энергии начального и конечного состояний, соответственно.

В частности, в работе [23], посвященной теоретическому исследованию и описанию подвижности носителей заряда в органических неупорядоченных материалах с гауссовым распределением локализованных электронных состояний, в рамках упомянутой выше CDM было получено следующее выражение для зависимости подвижности носителей заряда  $\mu$  в материале от температуры  $T$  и напряженности внешнего электрического поля  $F$ :

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{3\omega}{5k_B T}\right)^2 + C_0 \left(\left(\frac{\omega}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} - \Gamma\right) \sqrt{\frac{eaF}{\omega}}\right), \quad (6)$$

где  $\mu_0$  – величина, слабо зависящая от температуры,  $\omega$  – ширина гауссиана распределения электронных состояний,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $a$  – линейный размер области пространственной локализации носителя заряда на локализованном состоянии,  $e$  – модуль элементарного электрического заряда,  $C_0$  и  $\Gamma$  – параметры, зависящие от пространственной неупорядоченности материала. Согласно

результатам проведенных в работе [23] компьютерных симуляций,  $C_0 = 0.78$  и  $\Gamma = 2$ , при этом  $\Gamma$  сильно зависит от плотности электронных состояний.

В работе [24], также посвященной теоретическому исследованию и описанию переноса носителей заряда в органических неупорядоченных материалах, было получено следующее выражение для температурной зависимости подвижности, аналогичное зависимости (4):

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C \left(\frac{\omega}{k_B T_{eff}}\right)^2\right), \quad (7)$$

где  $T_{eff}$  – некоторая эффективная температура, описываемая следующим выражением:

$$T_{eff}(T, F) = \left[T^2 + \left(\frac{2eaF}{3k_B}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

где  $e$  – элементарный электрический заряд  $a$  – радиус локализации заряда на локализованном состоянии. Выражения (7) и (8) являются результатами применения так называемой модели гауссовой неупорядоченности с эффективной температурой (ET-GDM, англ. аббревиатура Gaussian disorder model with effective temperature) [24]. Как можно увидеть в выражении (8), эффективная температура позволяет учесть комбинированное влияние абсолютной температуры и электрического поля на подвижность носителей заряда [33].

#### 1.1.5.2. Транспортный уровень

В моделях, которые описывают перенос носителей заряда в неупорядоченных органических материалах, в частности, в GDM вводят понятие транспортного уровня [1, 24, 34]

Как известно, для описания процессов переноса заряда в неорганических аморфных полупроводниках используется концепция края подвижности. Энергетические состояния в таких полупроводниках разделяются на локализованные, расположенные в хвостах зон, и делокализованные состояния. При комнатных температурах носители заряда, находящиеся на локализованных состояниях, вносят пренебрежимо малый вклад в проводимость по сравнению со

свободными носителями, перемещающимися по делокализованным состояниям в зоне. Энергетический уровень, разделяющий два типа электронных состояний, называется краем подвижности.

В неупорядоченных органических полупроводниках практически все состояния являются локализованными и распределёнными нормально по энергии. При этом большая часть носителей расположена в гауссовом хвосте распределения плотности состояний. Для эффективного переноса носителей заряда по локализованным состояниям с распределением по энергии в виде функции Гаусса необходимо, чтобы эти носители заряда были возбуждены до такого энергетического уровня, в окрестности которого присутствует достаточно большая плотность свободных электронных состояний. Следовательно, при разработке модели, описывающей процессы переноса носителей заряда по гауссиану локализованных состояний, необходимо ввести концепцию, похожую на концепцию края подвижности в случае аморфных неорганических полупроводников. Аналогом края подвижности для органических неупорядоченных полупроводников является так называемый транспортный уровень. Этот уровень находится ниже центра гауссова распределения плотности состояний, а его положение зависит от степени перекрытия областей локализации носителей заряда на электронных состояниях и от температуры. Причем эта зависимость не может быть представлена в аналитической форме [34].

Зависимость от температуры положения транспортного уровня в неупорядоченных органических материалах объясняется тем, что для переноса носителей требуется достаточно высокая плотность пустых состояний. В связи с тем, что при увеличении температуры концентрация свободных носителей заряда увеличивается, и, следовательно, увеличивается заполненность зоны, уровень энергии, выше которого плотность пустых локализованных состояний достаточна для переноса носителей заряда, также повышается. При этом носители заряда релаксируют на состояния с меньшей энергией. Следовательно механизм переноса носителей заряда по состояниям вблизи транспортного уровня будет вносить наибольший вклад в проводимость материала. В то же время необходимость и

возможность ведения концепции транспортного уровня для рассмотрения механизма проводимости также подтверждены аналитически в рамках GDM [1, 34].

Рассмотренный нами механизм переноса носителей заряда преобладает в нелегированных неупорядоченных сопряжённых полимерах. В случае же легированных сопряжённых полимеров, возникают новые механизмы проводимости, в процессе протекания которых происходят изменения в структуре химических связей полимера.

### *1.1.6. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и фотопроводимости в нелегированных сопряжённых полимерах*

#### *1.1.6.1. Формирование спектра оптического поглощения*

Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения полимера определяются оптическими свойствами отдельных формирующих его молекул-мономеров. Чтобы убедиться в этом, необходимо рассмотреть оптические свойства промежуточной структуры между мономером и полимером, т.е. свойства молекулы олигомера.

Олигомеры – это несколько мономеров, соединенных в цепочку. При этом добавление или удаление одного звена сильно влияет на свойства олигомера, в отличие от полимера. На рисунке 10 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения олигомеров фенилен-винилена [35]. Как видно из рисунка, с изменением числа мономеров в цепи изменяется энергетическое положение спектра в целом. Однако форма спектра меняется слабо, т.е. спектральная зависимость оптического поглощения олигомера в первую очередь определяется спектром оптического поглощения молекулы мономера [2, 35].

Наличие края поглощения в низкоэнергетических областях спектральных зависимостей связано с существованием у такой молекулы «запрещённой зоны», т.е. области энергий без электронных состояний. Все состояния ниже этой пустой области энергий заполнены, а состояния выше этой области – пустые. Из рисунка следует, что спектр оптического поглощения олигомера фенилен-винилена смещается в красную область с увеличением числа молекул-мономеров. Это связано с резонансным взаимодействием  $\pi$ -связей, которое приводит к

делокализации носителей заряда в пределах длины фазовой когерентности волновой функции электронов, образующих эти  $\pi$ -связи. В свою очередь, такое взаимодействие приводит к снижению энергии электронных уровней, уменьшению зазоров между ними, в том числе уменьшению и «запрещённой зоны», а также уменьшению энергии электронной системы в целом. Поэтому для молекул мономеров энергетически выгодно объединение в олигомеры и дальнейшее образование полимерных цепочек.

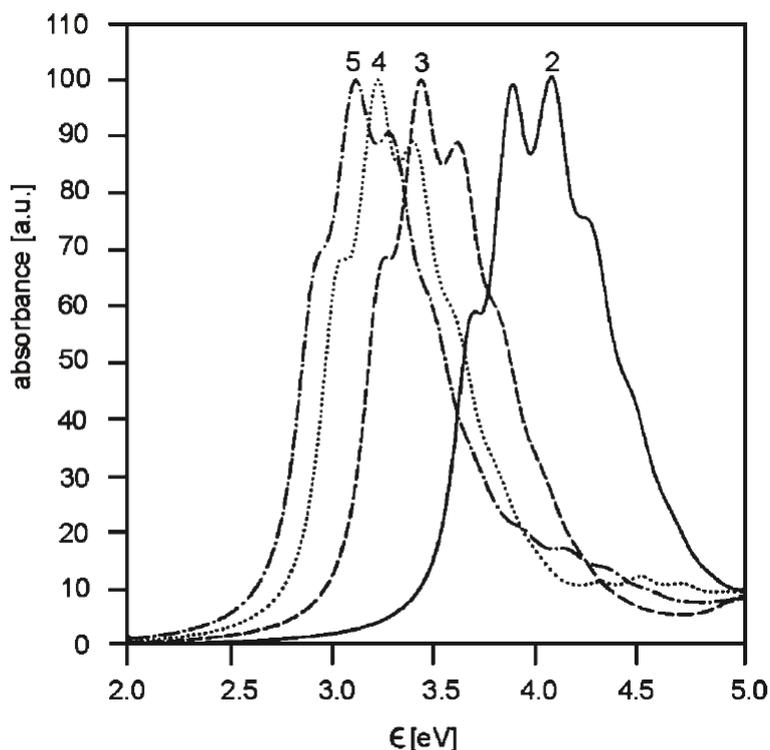


Рисунок 10. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения олигомера из двух, трех, четырех и пяти мономеров фенилен-винилена [35].

Помимо низкоэнергетического края спектра поглощения на рисунке 10 также хорошо виден и высокоэнергетический край этого спектра. Такое необычное для классических полупроводниковых материалов поведение спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения олигомера сохраняется и для полимерных цепочек.

Присутствие ярко выраженных пиков на спектральной зависимости коэффициента поглощения связано с экситонами. Эти квазичастицы играют решающую роль в формировании спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения и фотопроводимости, а также являются причиной того,

что низкоэнергетические края этих двух спектральных зависимостей в общем случае не совпадают.

#### 1.1.6.2. Фотопроводимость в сопряжённых полимерах

Рассмотрим процесс фотогенерации носителей заряда в сопряжённом полимере.

Как уже было отмечено выше, минимальная энергия фотона, поглощение которого приводит к возбуждению электронной системы, в общем случае отличается от энергетического расстояния между ВЗМО и НСМО полимера. При поглощении света и, соответственно, возбуждении молекулы происходит формирование экситона. При этом экситон, как элементарное возбуждение, может перемещаться вдоль цепи полимера. Эта возможность связана с тем, что экситон не является носителем заряда, и для его перемещения не требуется переноса электрона с одного состояния на другие. Энергия  $E_{exc}$ , которая необходима для формирования экситона, меньше, чем энергия  $E_g$  возникновения свободных носителей, т.е. носителей, вносящих вклад в проводимость. Разность этих величин равна энергии связи экситона  $E_{eb} = E_g - E_{exc}$ .

На рисунке 11 показаны спектральные зависимости оптического поглощения и фотопроводимости полидиацетилена [36]. Как видно из рисунка, низкоэнергетический край спектра оптического поглощения начинается с 1.5 эВ, в то время как низкоэнергетический край спектра фотопроводимости – с 3 эВ. Это объясняется тем, что при поглощении фотона с энергией меньше, чем 3 эВ, в полимере создается экситон, который не вносит вклад в фотопроводимость. Энергетическое расстояние между пиком поглощения на отметке 2.4 эВ и краем проводимости при 3 эВ определяется энергией связи экситонов. Таким образом энергия связи экситона в полидиацетилене, равная 0.6 эВ, эта энергия необходимая для того, чтобы разделить экситон на свободные дырку и электрон, которые в свою очередь будут вносить вклад в фотопроводимость полимерного материала.

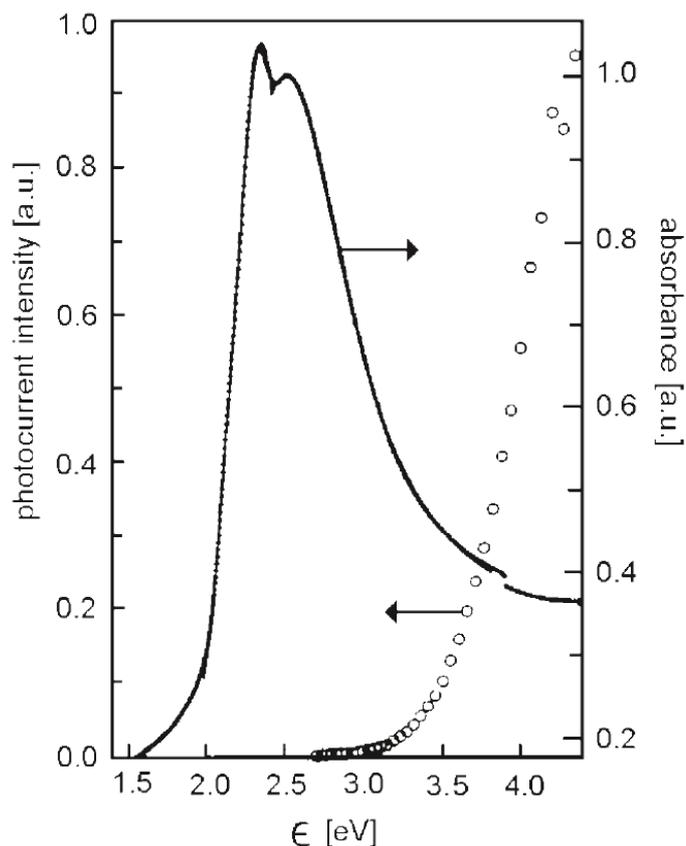


Рисунок 11. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения (сплошная линия) и фотопроводимости (пустые круги) полидиацетилена [36].

Распад экситона на электрон и дырку происходит при поглощении кванта света или повышения температуры. Соответственно наличие возбужденных светом экситонов при данной температуре зависит от соотношения энергии связи экситонов и тепловой энергии. В частности, низкоэнергетические края спектральных зависимостей коэффициентов поглощения и фотопроводимости поли-фенилен-винилена наблюдаются при одних и тех же значения энергий квантов падающего излучения. На рисунке 12 представлены спектральные зависимости оптического поглощения и фотопроводимости поли-фенилен-винилена [37]. Такое совпадение объясняется тем, что в поли-фенилен-виниле и в производных от него сополимерах величина энергии связи экситона меньше или практически равна  $k_B T$ , где  $T$  – комнатная температура, при которой проводились измерения, а  $k_B$  – постоянная Больцмана [2, 37].

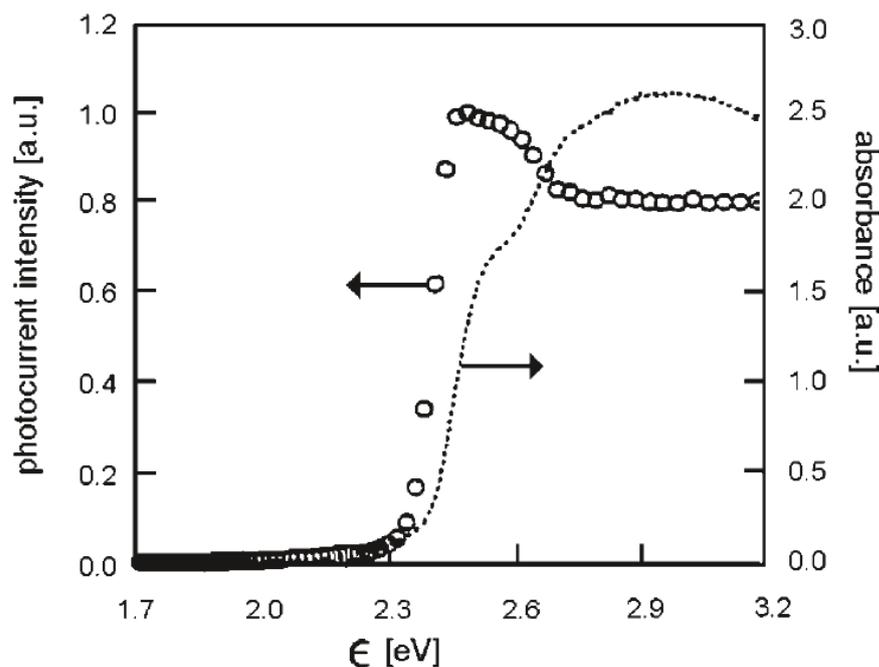


Рисунок 12. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения (сплошная линия) и фотопроводимости (пустые круги) поли-фенилен-винилена [37].

### 1.1.7. Краткие выводы

В данном разделе были рассмотрены механизмы генерации и переноса носителей заряда в органических фотопроводящих носителях заряда. В частности, разобрана причина низкой подвижности носителей заряда в материалах этого класса, обусловленная тем, что преобладающий механизм переноса в них – это прыжковый перенос электронов и дырок по локализованным состояниям. При этом распределение этих электронных состояний описывается гауссовой функцией. В силу того, что характеристики распределения напрямую определяют оптические и фотоэлектрические свойства неупорядоченных фотопроводящих органических материалов, исследование этой характеристик представляет собой интересную прикладную и фундаментальную задачу. Анализ распределения плотности состояний позволяет исследовать и оценить изменения в энергетической структуре материала при его модификациях, например, при легировании или внедрении неорганических компонентов.

Внедрение неорганических наноструктур, может создать в получившемся гибридном композиционном материале объемный гетеропереход. Большая область локализации носителей заряда в таких наноструктурах, как НП, при формировании

кластеров или плотно упакованных структур может позволить создать канал переноса носителей заряда по неорганической фазе. Также, как будет рассмотрено далее, оптические свойства коллоидных НП CdSe позволяют рассматривать перенос оптического возбуждения, экситонов между наночастицами за счет переизлучения и перепоглощения.

## 1.2. Коллоидные наночастицы CdSe

### 1.2.1. Квантовый размерный эффект в наноструктурах

В общем случае размеры и форма полупроводникового кристалла влияют на его электронные свойства. Экспериментально это влияние можно зафиксировать лишь при уменьшении кристаллов до размеров, сопоставимых с длиной волны де Бройля электронов и дырок в этом полупроводнике. Когда размеры полупроводникового кристалла уменьшаются в одном из направлений, то уменьшается и физический объём пространства, в котором могут находиться эти носители заряда, что приводит к квантованию энергетических уровней и, следовательно, изменению плотности энергетических состояний в кристалле [38]. В силу исключительно квантовой природы указанного явления, совокупность этих эффектов называют квантовым размерным эффектом.

Интерес к наноструктурным объектам не угасает в общей сложности уже более 40 лет. В 1981 году советскими учеными А.И. Екимовым и А.А. Онущенко был впервые экспериментально продемонстрирован квантовый размерный эффект в системе наночастиц CuCl [39]. Ими было обнаружено, что уменьшение радиуса наночастиц приводит к смещению полос экситонного поглощения в коротковолновую область. Результаты их работы представлены на рисунке 13. Позднее этот эффект наблюдали Л. Брюс и А. Хенглейн при исследовании наночастиц CdS [40, 41].

Дискретный спектр энергетических уровней частиц в бесконечно глубокой потенциальной яме описывается выражением (9) [38]:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}, \quad (9)$$

где  $E_n$  – энергия  $n$  – го уровня,  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса частицы и  $L$  – ширина потенциального барьера.

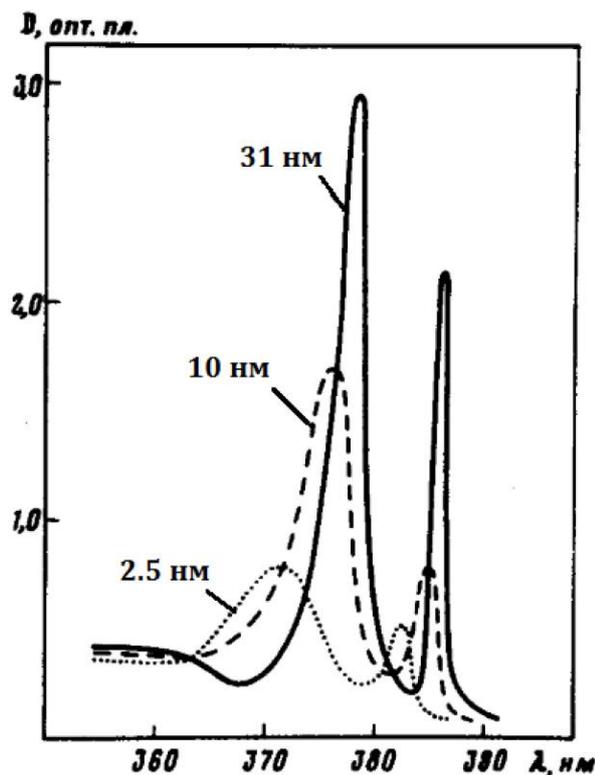


Рисунок 13. Спектральные зависимости поглощения наночастиц CuCl, полученные для систем наночастиц различного среднего радиуса [39].

Очевидно, что носители заряда в наночастицах находятся в потенциальной яме конечной высоты. Однако набор собственных значений задачи о состояниях частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме, описанный выражением (9), позволяет качественно описать представленный на рисунке 13 эффект: в потенциальной яме энергия частицы квантуется, а распределение плотности состояний представляет собой дискретный спектр; значения энергий частицы  $E_n$ , соответствующие этим состояниям, увеличиваются по мере уменьшения ширины потенциальной ямы  $L$ .

Для потенциальных ям конечной глубины решение задачи об энергетическом спектре состояний частиц будет отличаться. В частности, в случае носителя заряда в полупроводниковом кристалле в рамках приближения эффективных масс добавка к энергиям состояний электронов и дырок, находящихся в сфере радиуса  $r$ , может быть описана выражением [38]:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{8m^* r^2}, \quad (10)$$

где  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $m^*$  – эффективная масса электрона (дырки),  $\chi_{n,l}$  – корень функции Бесселя,  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – азимутальное квантовое число.

Таким образом, энергия экситонного поглощения в полупроводниковых наночастицах должна состоять из трёх слагаемых: ширины запрещённой зоны объемного полупроводника и смещения энергетических положений первых ( $n = 1$ ) состояний для электрона и дырки с учётом выражения (10) [38]:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{8m_e^* r^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{8m_h^* r^2}, \quad (11)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны объемного материала,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки.

Количественной характеристикой, описывающей размеры наночастиц, при которых могут наблюдаться квантовые размерные эффекты, является боровский радиус экситона. В полупроводниках эта характеристика в зависимости от материала варьируется в диапазоне от 2 до 50 нм [42] и определяется выражением:

$a = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2}$ , где  $\varepsilon$  – диэлектрическая константа полупроводника,  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $e$  – заряд электрона и  $\mu$  – приведенная масса экситона.

В общем случае необходим также учёт кулоновского взаимодействия между носителями заряда. Для наночастиц с радиусом  $r$ , много меньшим боровского радиуса экситона ( $r \ll a$ ), кинетическая энергия носителей заряда становится намного больше энергии их кулоновского взаимодействия. Условие  $r \ll a$  определяет так называемый режим сильного ограничения. В таком режиме электроны и дырки не коррелированы и могут рассматриваться независимо друг от друга. В свою очередь, учёт кулоновского взаимодействия приводит к появлению четвертого отрицательного по значению слагаемого в выражении для энергии экситонного поглощения (11) [41]:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2r^2} \left\{ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right\} - 1.79 \frac{e^2}{\varepsilon r}. \quad (12)$$

Если выполняются условия слабого ограничения ( $r > a$ ), то смещение полосы экситонного поглощения в коротковолновую область с уменьшением радиуса частицы связано с квантованием энергии центра масс экситона. Энергия экситонного поглощения при этом описывается выражением (13) [38]:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2Mr^2} - 1.79 \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (13)$$

где  $M$  – масса экситона, которая равна сумме эффективных масс электрона и дырки. Проявление квантовых размерных эффектов, описанных выражениями (11-13), в наночастицах CdSe, а также влияние изменений зонной структуры наночастиц на спектры возбуждения фотолюминесценции схематически представлены на рисунке 14.

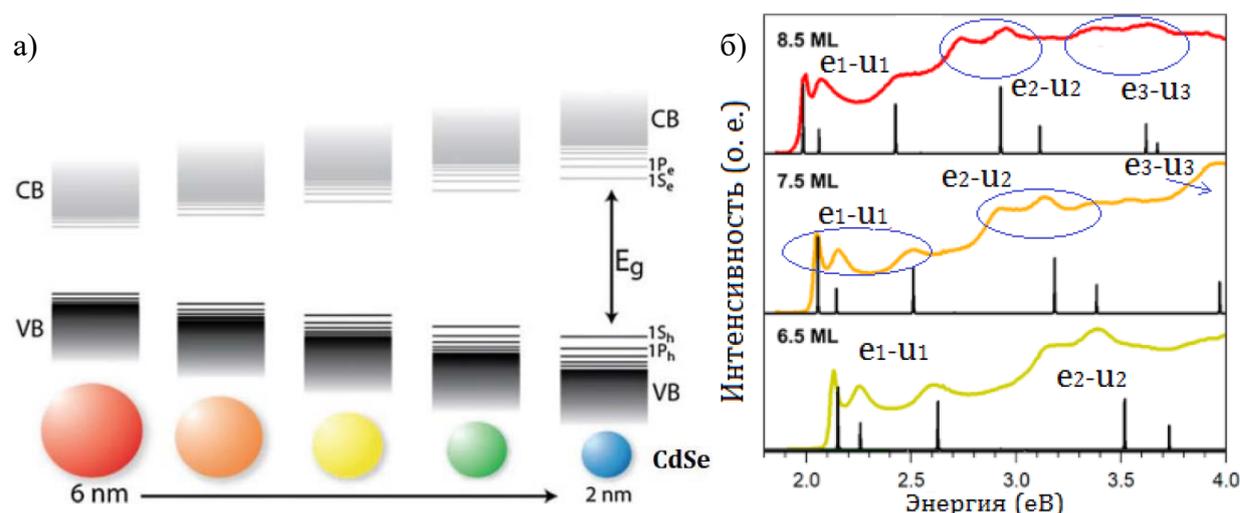


Рисунок 14. (а) – Схематичное изображение изменений зоны проводимости и валентной зоны наночастиц CdSe при уменьшении их радиуса [43]. (б) – Спектры возбуждения фотолюминесценции двумерных наночастиц CdSe различной толщины. Экситонные переходы обозначены как  $e_n-u_n$ , где  $e_n$  и  $u_n$  – состояния зоны проводимости и валентной зоны, соответственно. [44, 45].

В двумерных наноструктурах носители заряда ограничены только в одном направлении – по толщине наночастиц, и в то же время в двух других направлениях носители заряда могут двигаться беспрепятственно. Рассмотрим плотность состояний в двумерных наноструктурах. На каждое значение квазиимпульса  $\vec{p}$  носителя заряда в зоне Бриллюэна приходится  $(2\pi\hbar)^3/V$ , где  $V$  – объём кристалла. Тогда число электронных состояний  $dN$ , соответствующее элементу объёма в пространстве квазиимпульсов  $d\vec{p}$  с учётом двух возможных значений спина равно:

$$dN = 2 \frac{d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Чтобы получить распределение плотности состояний по энергии  $\rho(E)$ , необходимо получить выражение для числа состояний  $dN = \rho(E)dE$  в изоэнергетическом слое  $E, E + dE$ . Приближение эффективной массы приводит закона дисперсии к параболическому виду:

$$E_n(p) = E_{n,z} + \frac{|\vec{p}|^2}{2m_e^*},$$

где  $E_{n,z}$  – уровень энергии, соответствующий движению электрона вдоль толщины двумерной наночастицы, а  $n$  – номер соответствующей подзоны электронных состояний. В то же время, объём двумерного «сферического» слоя  $d\vec{p}$  равен  $2\pi p dp$ . А из закона дисперсии получено:

$$p = \sqrt{2m_e^*(E_n - E_{n,z})}, \quad dp = \sqrt{\frac{2m_e^*}{(E_n - E_{n,z})}} dE.$$

Тогда для распределения плотности электронных состояний можно получить:

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} * 2\pi p dp = \frac{m_e^*}{\pi^2 \hbar^3}.$$

Отсюда можно сделать вывод, что распределение плотности состояний имеет постоянную величину для каждой из подзон. Итоговое распределение плотности электронных состояний является дискретно-непрерывным и имеет ступенчатый вид. Положение «ступенек» определяется положением уровней дискретных состояний, соответствующих движению носителей заряда в направлении вдоль толщины двумерной наночастицы. Аналогичным образом могут быть получены распределения плотности состояний для наноструктур других размерностей и объёмного полупроводника. Различие заключается в том, как будет выражен объём сферического слоя  $d\vec{p}$  в  $m$ -мерном пространстве квазиимпульсов ( $m = 1, 2, 3$ ). Результаты схематично представлены на рисунке 15.

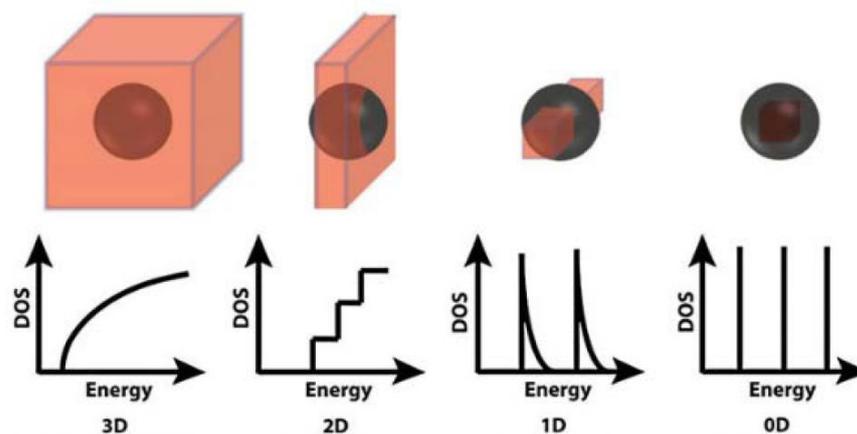


Рисунок 15. Влияние формы наночастиц на плотность энергетических состояний [46]. Для объемного полупроводника распределение плотности состояний пропорционально  $E^{1/2}$ . Для двумерных наноструктур распределение имеет ступенчатый вид. В случае одномерных структур распределение в рамках отдельных подзон пропорционально  $E^{-1/2}$ . В случае нульмерных структур распределение представляет собой набор  $\delta$ -функций.

В свою очередь оптическая ширина запрещенной зоны, характеризующаяся полосой экситонного поглощения с наименьшей энергией, в двумерных полупроводниковых наноструктурах описывается выражением (14) [38, 41]:

$$E_g^* = E_g + \frac{\hbar^2}{8d^2} \left\{ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right\} - 1.79 \frac{e^2}{\epsilon d}, \quad (14)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны объемного материала,  $d$  – толщина наночастиц. В выражении (14) учтено кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой.

В двумерных наночастицах переходы между состояниями валентной подзоны и подзоны проводимости с одинаковыми главными квантовыми числами  $n$  (с  $\Delta n = 0$ ) определяют ступенчатую форму спектральной зависимости поглощения. При этом каждая из ступенчатых особенностей спектра поглощения взаимно однозначно соответствует определённому значению главного квантового числа. В работах [44, 45] были исследованы представленные на рисунке 14б спектральные зависимости коэффициента поглощения и возбуждения фотолюминесценции коллоидных двумерных наноструктур CdSe. В этих работах зафиксирован и описан вклад экситонных переходов с участием состояний из второй и третьей подзоны плотности электронных состояний в зонах проводимости и валентной зоне в спектральную зависимость возбуждения фотолюминесценции.

Выбор вещества, из которого изготавливаются наноструктуры, определяется не только фундаментальными свойствами, но и возможностью прикладного применения этих структур в полупроводниковой оптоэлектронике. Как будет рассмотрено далее для коллоидных нанопластинок (НП) халькогенидов кадмия характерно практически полное отсутствие стоковского сдвига и большие значения поперечного сечения поглощения, по сравнению с наноструктурами других размерностей. С учётом того, что существует возможность создания целого ансамбля наночастиц с однородными спектральными зависимостями люминесценции и поглощения, это может привести к возникновению механизма переноса оптического возбуждения между наночастицами за счёт переиспускания и перепоглощения фотонов между удалёнными друг от друга НП.

### *1.2.2. Оптические свойства нанопластинок халькогенидов кадмия*

Благодаря особенностям методов коллоидного синтеза двумерные наноструктуры халькогенидов кадмия характеризуются атомарно-гладкими базальными поверхностями. Это приводит к тому, что спектральные зависимости поглощения и люминесценции представляют собой узкие полосы [47]. Также на рисунке 16 показано, что особенностями спектров поглощения этих наноструктур является наличие двух узких пиков поглощения, которые соответствуют экситонным переходам из подзон легких ( $lh-e$ ) и тяжелых ( $hh-e$ ) дырок валентной зоны в зону проводимости [48, 49]. Постепенное увеличение толщины наночастиц приводит к сдвигам в длинноволновую область полос люминесценции и экситонного поглощения (рис. 16 б) [47, 49]. Полосы излучения НП обладают полушириной на полувысоте порядка 5-10 нм. Это делает испускаемое ими излучение наиболее монохроматичным среди всех других коллоидных полупроводниковых наноструктур [48, 50].

При измерении спектров отдельных наночастиц также было установлено отсутствие неоднородного уширения [51, 52]. Результаты показывают, что ширины полос излучения одной наночастицы CdSe и целого ансамбля наночастиц в растворе практически совпадают (рис. 17). Это подтверждает то, что наночастицы в ансамбле практически однородны по толщине [51].

Уменьшение латеральных размеров двумерных наночастиц CdSe до размеров меньших, чем 10 нм, приводит к тому, что полосы поглощения и люминесценции смещаются в коротковолновую область. Это обусловлено пространственным ограничением носителей заряда и квантованием уровней экситонов в направлениях вдоль плоскости нанопластинок [53, 54].

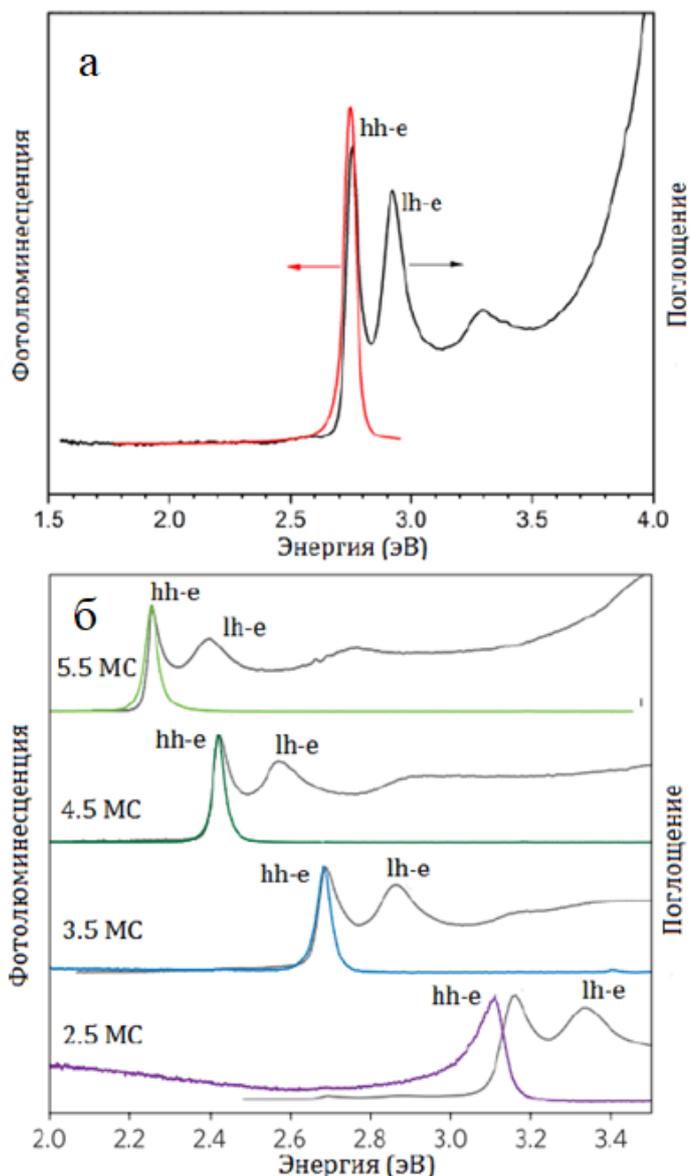


Рисунок 16. Спектры поглощения и фотолюминесценции (а) вюрцитовой и (б) сфалеритовой модификаций нанопластинок CdSe, толщина которых указана в монослоях (МС) [49].

Малая величина толщин двумерных наночастиц халькогенидов кадмия приводит к тому, что оптические переходы в этих наноструктуры характеризуются колоссальной силой осциллятора. Это приводит к большим значениям сечения поглощения отдельных наночастиц. Помимо этого, при фотогенерации

неравновесных носителей заряда эта особенность наночастиц приводит к сверхмалым временам жизни этих носителей (200-300 пс для CdSe) [49, 51, 55]. Представленные в работах [54, 56] экспериментальные результаты показали, что величина поперечного сечения поглощения для этих структур значительно превосходит величины, характерные для наночастиц других размерностей. В работе [54] также было установлено, латеральные размеры НП влияют на поперечное сечение поглощения этих наночастиц.

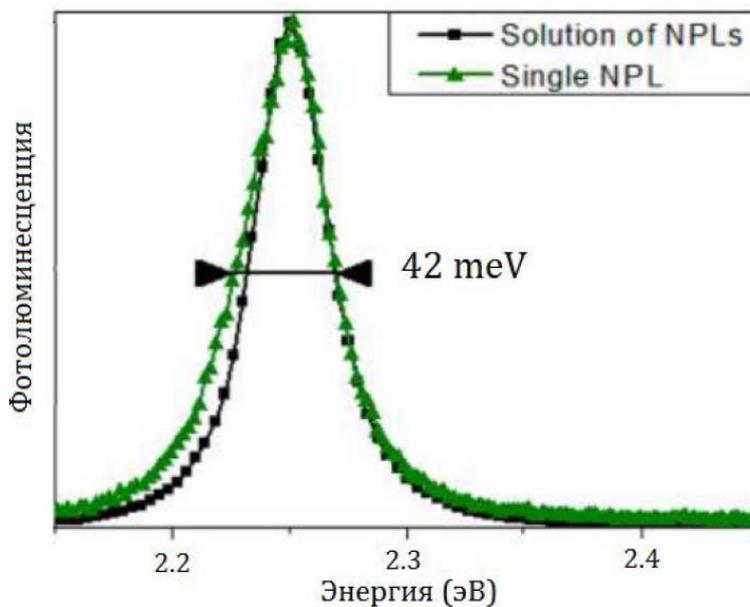


Рисунок 17. Спектры фотолюминесценции ансамбля (черная линия) и одиночной (зеленая линия) двумерной наночастицы CdSe [51].

Также интересной особенностью двумерных наночастиц халькогенидов кадмия является то, что разность между положениями первого пика полосы поглощения и пика полосы излучения, т.е. стоксов сдвиг, практически отсутствует ( $< 2$  нм) (рис. 16). В силу этого возникает большая степень перекрытия спектров поглощения и люминесценции, что приводит к тому, что фотоны, испущенные НП, могут быть перепоглощены соседними наночастицами [57]. Этот эффект приводит к подавлению интенсивности излучения в структурах с высокой концентрацией этих наночастиц [58]. С другой стороны, такая особенность позволяет реализовать механизм переноса оптического возбуждения между НП, основанный на переизлучении и перепоглощении фотонов.

Для применения наночастиц в качестве элемента активного фотопроводящего слоя в оптоэлектронном устройстве необходимо рассмотреть не только особенности оптических свойств, но и особенно транспортных свойств и механизмы переноса носителей заряда в структурах из НП.

### 1.2.3. Транспортные свойства систем наночастиц

Необходимым условием создания эффективных полупроводниковых фотоэлектрических устройств на основе тех или иных материалов является высокая подвижность носителей заряда в них. Так для пленки, состоящей из нульмерных наночастиц (квантовых точек) CdSe, сформированных в гексагональную структуру, были получены подвижности в диапазоне  $0.01-1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [59, 60]. Изображения подобных структур для металлических квантовых точек представлены на рисунке 18.

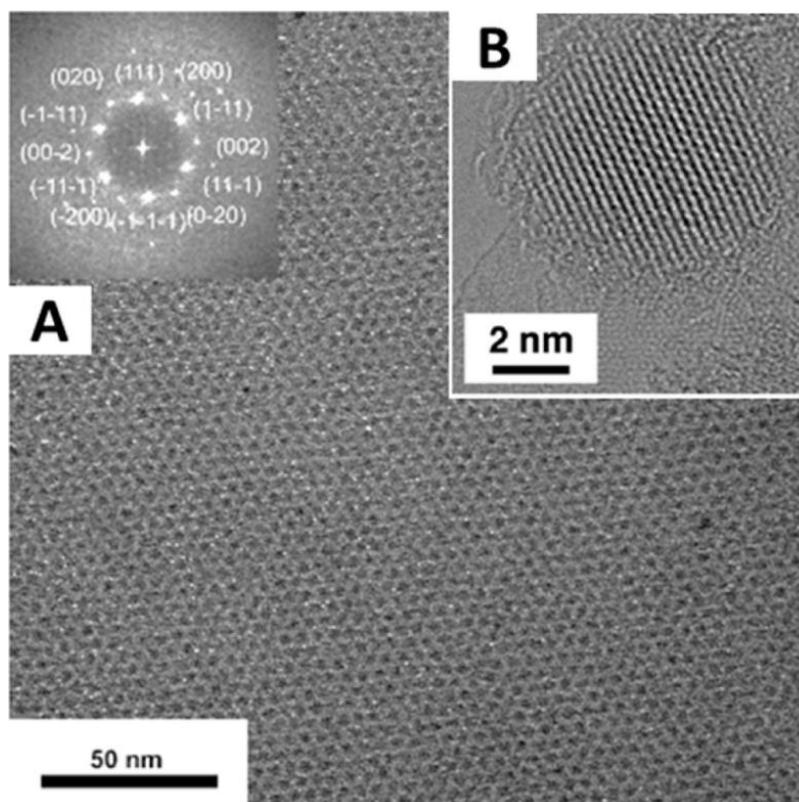


Рисунок 18. Пример гексагональной упаковки квантовых точек из металлов и металлических сплавов. [60]

Подвижность носителей заряда в системе полупроводниковых наночастиц определяется множеством факторов таких, как размеры и однородность размеров наночастиц, наличие электронных или дырочных ловушек в объеме наночастиц и,

особенно, на их поверхности [12, 59, 61, 62, 63]. Все эти факторы влияют на темпы прыжкового переноса носителей заряда в нанокристаллических пленках [64]. Для коллоидных наночастиц особую роль играет длина органической молекулы лиганда. В общем случае с увеличением длины этой молекулы темп прыжкового переноса носителей заряда по наночастицам уменьшается [65, 66, 67, 68, 69, 70]. Подбор более коротких органических молекул лигандов позволил увеличить значения подвижности до  $1.5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для квантовых точек PbS [71]. Применение в качестве лигандов молекул металлоорганических соединений привело к существенному росту подвижности вплоть до  $27 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре для квантовых точек CdSe [72].

В свою очередь, НП обладают свойством агломерировать в структуру, представляющую собой цепочку в виде стопки НП, как это показано в работе [73]. В работе [74] при исследовании характеристик фототранзистора на основе нанопластинок CdSe была измерена подвижность носителей заряда, которая при различных условиях имела значения  $0.01-1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При этом применение затвора, изготовленного из электролитического материала, в том же устройстве позволил оценить концентрацию ловушек на поверхности пленки [75]. Однако в этих работах исследовалась пленка неупорядоченных НП. В то же время в работе [76] был продемонстрирован процесс изготовления пленки, состоящей из НП CdSe, упакованных в цепочки порядка 1 мкм длиной (рисунок 19). Численное моделирование показало, что увеличение длины таких цепочек со 150 до 1200 нм, приводит к увеличению подвижности с 4 до  $12 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При этом экспериментальные значения достигали  $14.3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

В работе [76] методами численного моделирования было установлено, что такая зависимость подвижности от длины цепочек хорошо описывается моделью прыжков по ближайшим соседям (NNH). Это может быть связано с плотной упаковкой нанопластин. В случае образования цепочек формируется периодическая структура одномерной сверхрешётки. При этом радиус локализации заряда в одномерных квантовых ямах сопоставим с расстоянием между центрами локализации. Увеличение числа НП в цепочке также приводит к увеличению

плотности электронных состояний и темпа прыжкового переноса носителей заряда. Таким образом, формирование пленок из таких цепочек позволяет осуществлять перенос носителей заряда вдоль самих цепочек за меньшее число прыжков на единицу расстояния, чем в пленках со случайной ориентацией нанопластин.

Стоит отметить, что помимо морфологии нанокристаллической пленки, на подвижность носителей заряда влияет также их концентрация. Как было продемонстрировано в работе [77], заполненность состояний зоны проводимости нанокристаллической пленки определяет подвижность электронов в пленке наночастиц CdS.

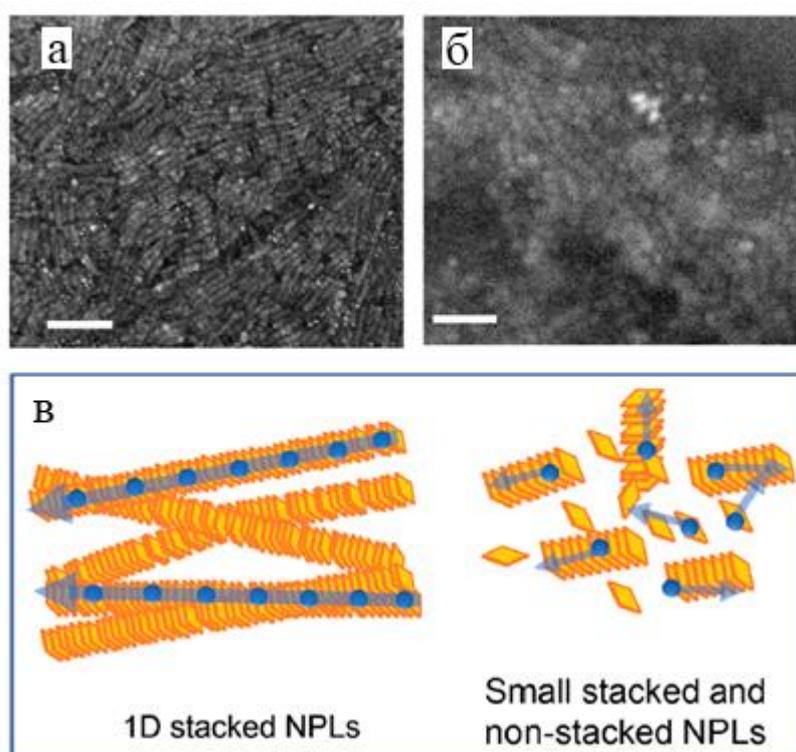


Рисунок 19. (а, б) Изображения пленки, составленной из длинных цепочек НП CdSe и из кластера со случайным ориентацией НП CdSe, соответственно. Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Длина масштабной линейки 500 нм. (в) Схематичное изображение «укладки» нанопластинок в представленных выше структурах. Синими точками отмечены моменты прыжкового переноса носителей заряда в структуре, синими стрелками отмечены направления переноса [76].

#### 1.2.4. Краткие выводы

Нанопластинки халькогенидов кадмия представляют собой квазидвумерные наночастицы, в которых плотность распределения электронных состояний

определяется толщиной указанных частиц. Толщина наночастиц сопоставима с длиной волны де Бройля свободных частиц и с боровским радиусом экситонов в материале, из которого наночастицы состоят. Ограничение движения носителей заряда в направлении вдоль толщины нанопластинок приводит к квантованию уровней энергии. В то же время, не ограниченное движение вдоль латеральных направлений приводит к формированию квазинепрерывного спектра электронных состояний.

Оптические свойства нанопластинок халькогенидов кадмия обладают характерными особенностями. В частности, для данного типа наноструктур практически отсутствует стоксов сдвиг, а эффективное сечение поглощения велико по сравнению со структурами других размерностей. При этом методика синтеза позволяет получить макроскопический ансамбль наночастиц с однородными оптическими характеристиками. Эти особенности позволяют предположить наличие механизма переноса оптического возбуждения путем переизлучения и перепоглощения фотонов между удаленными друг от друга нанопластинками.

Транспортные свойства структур из нанопластинок зависят от плотности упаковки наночастиц. Формирование стеков и длинных цепочек из нанопластинок может обеспечить подвижность носителей заряда вдоль этих структур порядка  $10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В неупорядоченной пленке наночастиц величина подвижности носителей заряда может лежать в интервале  $0.01-1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что значительно превышает значения в неупорядоченных органических полупроводниковых материалах.

В работе одним из объектов исследования являются нанопластинки CdSe, внедрённые в фотопроводящую полимерную матрицу. Поэтому после анализа литературы, посвященной электрическим и фотоэлектрическим свойствам фотопроводящих полимеров и нанопластинок халькогенидов кадмия, необходимо обратить внимание на процессы электронного взаимодействия между этими органическими и неорганическими компонентами.

### 1.3. Электронное взаимодействие нанопластин CdSe с органическими молекулами.

Особое место в работе эффективного фотовольтаического устройства занимают процессы разделения носителей заряда. Использование металлических или полупроводниковых наночастиц в качестве активных слоёв гибридных фотоэлектрических устройств является одним из самых популярных решений для достижения оптимальных значений параметров их работы [78, 79]. Так применение наночастиц CdSe для создания гибридного солнечного элемента позволило повысить эффективность устройства на базе органического композита PCDTBT:PCBM с 5.22% до 6.94% [80]. Схематическое изображение и энергетическая диаграмма такого устройства представлена на рисунке 20.

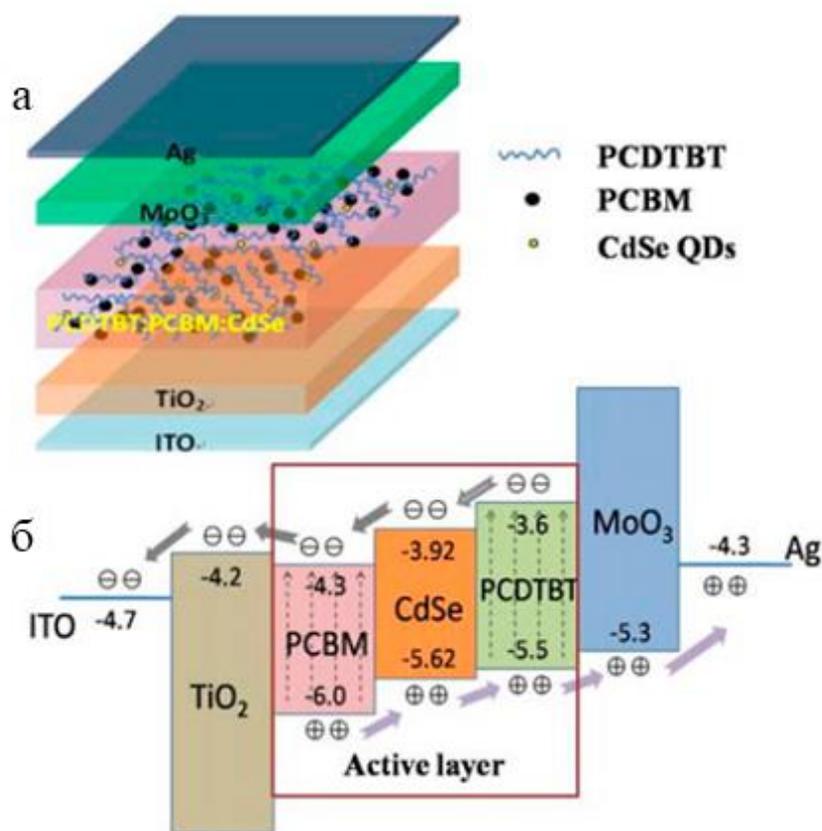


Рисунок 20. (а) Схематическое изображение структуры устройства инвертированного солнечного элемента. (б) Схема энергетической структуры элементов устройства [80].

Как уже было отмечено ранее, существует целый ряд работ, посвященных разделению носителей заряда между нанопластинками и органическими молекулами [18, 19, 20, 81]. В частности, в работе [18] с помощью люминесцентной микроскопии и измерения динамики люминесценции и поглощения были

проведены исследования комплексов НП CdSe и ионов метил виологена  $2+$  ( $MB^{2+}$ ). Перенос электронов с НП на органическую молекулу представлен на рисунке 21. Было установлено, что при возбуждении экситонов в НП CdSe в системе НП- $MB^{2+}$  возникает полоса оптического поглощения с положением пика приблизительно 620 нм, характерная для восстановленного радикала  $MB^+$ . Помимо этого, в работе [18] была установлена зависимость между размерами граней боковых НП и скоростью переноса электронов с НП на органическую молекулу. Анализ динамики насыщения поглощения показал два характерных времени процессов насыщения. Изменение геометрии нанопластинок приводило к изменению этих характерных времен. Было установлено, что увеличение продольных размеров нанопластинок приводило к увеличению этих характерных времён насыщения поглощения. Также была установлен корреляция между вкладами медленного и быстрого процессов и продольными размерам пластин. Короткая сторона участвует в процессе медленного переноса электрона, а длинная сторона – в процессе быстрого переноса электрона.

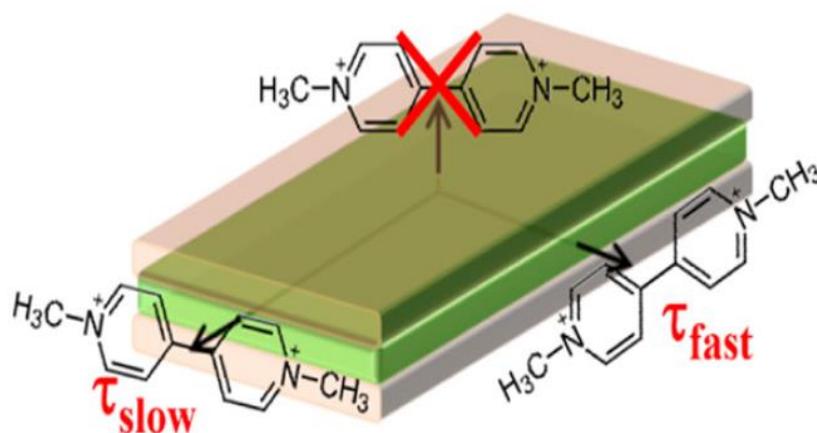


Рисунок 21. Схематичное изображение нанопластинок CdSe и направлений протекания быстрого и медленного процессов переноса электрона с нанопластинок на молекулы метил виологена [18].

В работе [20] исследовался комплекс НП CdSe и 1,4-бензохинона (БХ). Аналогично рассмотренной выше работе, в этом исследовании органическая молекула выступает в качестве электронного акцептора, поскольку положение уровня НСМО БХ ниже положения дна зоны проводимости НП. Стоит отметить, что перенос возбуждения с НП на БХ маловероятен в связи с малым перекрытием

спектров люминесценции НП и поглощения БХ. Также с помощью численных методов с применением теории функционала плотности было установлено, что перенос электрона частицы на молекулу приводит к формированию химической связи, а зона проводимости комплекса НП-БХ формируется из НСМО молекулы БХ. В то же время расчеты показали, что энергия связи образуемых при оптическом возбуждении экситонов в комплексе НП-БХ значительно уменьшается по сравнению с энергией связи экситонов в НП. Так же с помощью экспериментального исследования динамики поглощения были получены данные, указывающие на увеличение времени жизни электрон-дырочных пар в исследуемом образце с увеличением концентрации молекул-акцепторов. Схематичное изображение энергетической структуры НП-БХ представлено на рисунке 22.

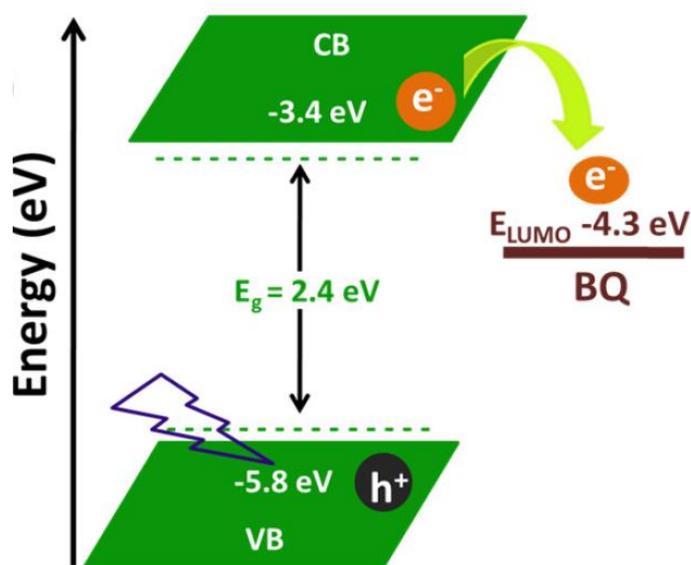


Рисунок 22. Схематичное изображение энергетической структуры (зона проводимости и валентная зона обозначены на рисунке CB и VB, соответственно) нанопластинки CdSe и 1,4-бензохинона (обозначено на рисунке как BQ). [20]

Темп переноса носителей заряда между состояниями, локализованными на молекулах и наночастицах, часто описывается с помощью теории Маркуса [18, 82, 83, 84]:

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho(E) |\bar{H}(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G_0 + E)^2}{4\lambda k_B T} \right], \quad (14a)$$

где  $k_{et}$  – суммарный темп переноса носителя заряда,  $\rho(E)$  – распределение плотности конечных состояний,  $\Delta G_0$  – изменение энергии Гиббса, соответствующее разнице энергий между уровнями начального и конечного электронных состояний (например, дна зоны проводимости НП и НСМО орбитали органической молекулы, см. рис. 21),  $\lambda$  – энергия реорганизации, которая является суммой энергий внешней  $\lambda_o$  и внутренней  $\lambda_i$  реорганизации,  $|\overline{H}(E)|$  – модуль интеграла перекрытия волновых функций начального и конечного состояний. Стоит отметить, что вклад в энергию внутренней реорганизации вносит преимущественно энергия реорганизации молекулы, которая имеет порядок около нескольких сотен мэВ. В то время, как энергия внутренней реорганизации НП в рассматриваемых процессах составляет порядка 10 мэВ ввиду её относительно больших размеров [18]. Стоит отметить, что при всех фиксированных значениях  $\lambda$  и  $\Delta G_0$  в выражении (14а) зависимость  $k_{et}(T)$  имеет активационный характер:

$$k_{et} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{ak}}{k_B T}\right), \quad (14б)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, степенным образом зависящий от температуры,  $E_{ak}$  – энергия активации темпа переноса.

#### 1.4. Краткие выводы по литературному обзору

Из результатов представленных в литературе исследований можно сделать следующие выводы:

1. Имеющиеся теоретические представления об электрических и фотоэлектрических свойствах неупорядоченных органических полупроводников указывают на возможность решения обратной задачи по исследованию распределения плотности электронных состояний в пленках фотопроводящих полимеров без изготовления дополнительных лабораторных устройств (полевого транзистора, гальванического элемента и так далее).
2. В преобладающем большинстве исследований гибридных композиционных материалов, созданных на основе нанопластинок халькогенидов кадмия, в качестве органических компонентов используются не фотопроводящие или

широкозонные низкомолекулярные материалы. Работы по исследованию электрических и фотоэлектрических свойств композиционных материалов, состоящих из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными нанопластинками халькогенидов кадмия, практически отсутствуют.

3. Практически все исследования электрических и фотоэлектрических свойств материалов, содержащих нанопластинки халькогенидов кадмия проведены при комнатной температуре. В то время как транспортные свойства материалов характеризуются в том числе и температурными зависимостями подвижности и проводимости.

На основании представленных выводов сформулирована **цель работы**:

Экспериментальное и теоретическое выявление физических процессов, влияющих на электрические и фотоэлектрические свойства фотопроводящих полимерных материалов и пленок композиционного гибридного материала на основе встроенных в полимерную матрицу нанопластинок.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Создание и отладка измерительной установки, написание и отладка программ автоматизации эксперимента. Экспериментальное исследование вольтамперных зависимостей, полученных с помощью метода постоянного фототока спектральных зависимостей коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , спектральных зависимостей фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$ , нормированных на плотность потока фотонов монохроматического излучения с энергией  $h\nu$ , люксамперных зависимостей, температурных зависимостей темновой  $\sigma(T)$  и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  органических полупроводниковых полимерных и гибридных композиционных пленок.
2. Адаптация и применение метода исследования распределения плотности электронных состояний в тонких пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью анализа спектров  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ .

3. Создание пленки гибридного композиционного материала, состоящего из фотопроводящей полимерной матрицы с внедренными НП CdSe.
4. Исследование особенностей электрических и фотоэлектрических свойств и выявление процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда с помощью анализа вольтамперных зависимостей, спектров  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$  и  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , люксамперных характеристик, температурных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ .

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1. Исследованные образцы. Конфигурация и материалы контактов

Исследованные образцы представляют собой тонкие (порядка 100-1000 нм) пленки фотопроводящих материалов. Образцы по структуре и конфигурации контактов разделяются на два основных типа: планарные и сэндвичивые (от англ. слова sandwich – сэндвич, бутерброд, в котором начинка заключена между двумя кусками хлеба). В планарной конфигурации проводящие контакты расположены в одной плоскости, на подложке или на поверхности исследуемой пленки. В сэндвичевой конфигурации проводящие контакты расположены на разных слоях устройства по разные стороны от пленки.

Выбор материала для проводящих контактов определяется требуемой конфигурацией. Для планарной конфигурации чаще всего используются металлические контакты. В случае сэндвичивой конфигурации требуется, чтобы один из контактов был достаточно прозрачным в исследуемом диапазоне длин волн испускаемого или падающего излучения.

### 2.2. Экспериментальная установка

Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств образцов были проведены измерения спектральных и температурных зависимостей фотопроводимости, вольтамперных и люксаммерных зависимостей. Для выполнения указанных измерений исследуемый образец размещался в оптическом криостате, который может обеспечить поддержание постоянной температуры  $T$  и позволяет производить измерения в диапазоне  $T = 100-480$  К. Криостат снабжён адсорбционным насосом на внутренних стенках, который при охлаждении его до азотных температур, позволяет достигать давления  $10^{-3}$  Па. Указанные температурные зависимости и измерения, проведенные при температуре, отличной от комнатной, были проведены в вакууме с остаточным давлением около  $10^{-3}$  Па.

На рисунке 23 представлена блок-схема экспериментальной установки, на которой проводились измерения. Свет от галогеновой лампы накаливания попадает на щель монохроматора LOT Oriel Cornerstone 74000. Ток, протекающий через

лампу, регулируется с помощью источника питания лампы LOT Oriel 69931. Прошедший через монохроматор свет падает на светоделительную пластинку, которая разделяла падающий луч на два луча с вдвое меньшими интенсивностями. Одни из этих лучей попадает на образец, а второй – на фотодетектор Hamamatsu K1713-09 (сдвоенный детектор Si/InGaAs). Таким образом измеряется интенсивность излучения, падающего на образец. Показания фотодетектора фиксируются с помощью мультиметра (ТТ1 1906 Computing multimeter), который находится в режиме амперметра. Ток через образец измеряется с помощью пикоамперметра Keithley 487 со встроенным источником питания. При проведении измерений температурных зависимостей температура образца измеряется с помощью термопары (ТП), которая подключена к вольтметру В7-78/1. Образец нагревается при помощи нагревательного элемента – печки, встроенной в держатель образца внутри криостата. Печка подключается к источнику питания Agilent E3631A, которая регулирует мощность нагрева. Охлаждение печки и образца производится с помощью жидкого азота.

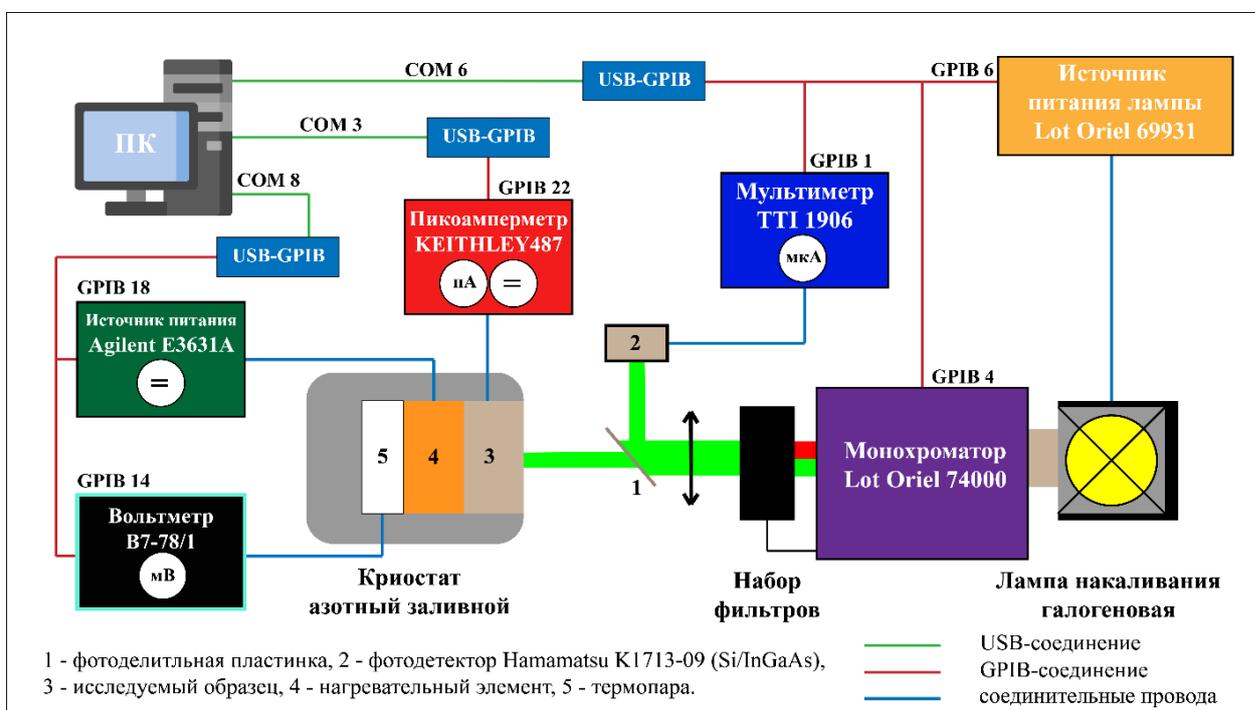


Рисунок 23. Блок-схема измерительной установки.

Автоматизация работы приборов происходит с помощью персонального компьютера и контроллеров USB-GPIB, аналогов контроллеров Prologix. Программы автоматизации экспериментов написаны в среде LabVIEW 2017. В

процессе создания программ применялись свойства среды и принципы объектно-ориентированного программирования. Для управления и обмена данными с микроконтроллерами был создан специальный класс функций, использующих встроенные команды микроконтроллеров. Пример функции представлен на рисунке 24. Объект такого класса содержит в себе в том числе информацию о последовательном СОМ-порте шины USB, к которому подключен контроллер, адрес GPIB, по которому происходит обмен данными контроллера с прибором в данный момент, а также набор встроенных настроек контроллера.

Каждому из представленных приборов соответствует класс функций, реализующих управление прибором с помощью программы автоматизации. Объект такого класса содержит в себе информацию о текущем состоянии прибора, а также информацию о подключении микроконтроллера, в частности номер последовательного СОМ-порта в шине USB и адрес параллельного подключения по шине GPIB. Функции позволяют изменять некоторые из этих состояний, например выходное напряжение на источнике питания, а также считывать показания измерений. Необходимым условием корректной работы функции класса прибора является сохранение итогового состояния прибора (набора параметров его работы) в объект соответствующего класса. Сами функции класса прибора используют функции класса контроллера для обмена пакетами данных между ПК и прибором. Пример такой функции класса прибора представлен на рисунке 25. Представленная на рисунке функция класса прибора Keithley 487 изменяет значение напряжения, подаваемого на выход встроенного источника питания. Функция класса контроллера, отвечающая за передачу текстовой команды прибору по шине GPIB, обозначена квадратной иконкой с голубым верхом.

Программа автоматизации эксперимента практически полностью состоит из функций классов приборов, используемых при измерении. На рисунке 26 представлена программа автоматизации измерения спектральной зависимости фотопроводимости. Результатом работы программы является текстовый файл, содержащий точки зависимости.

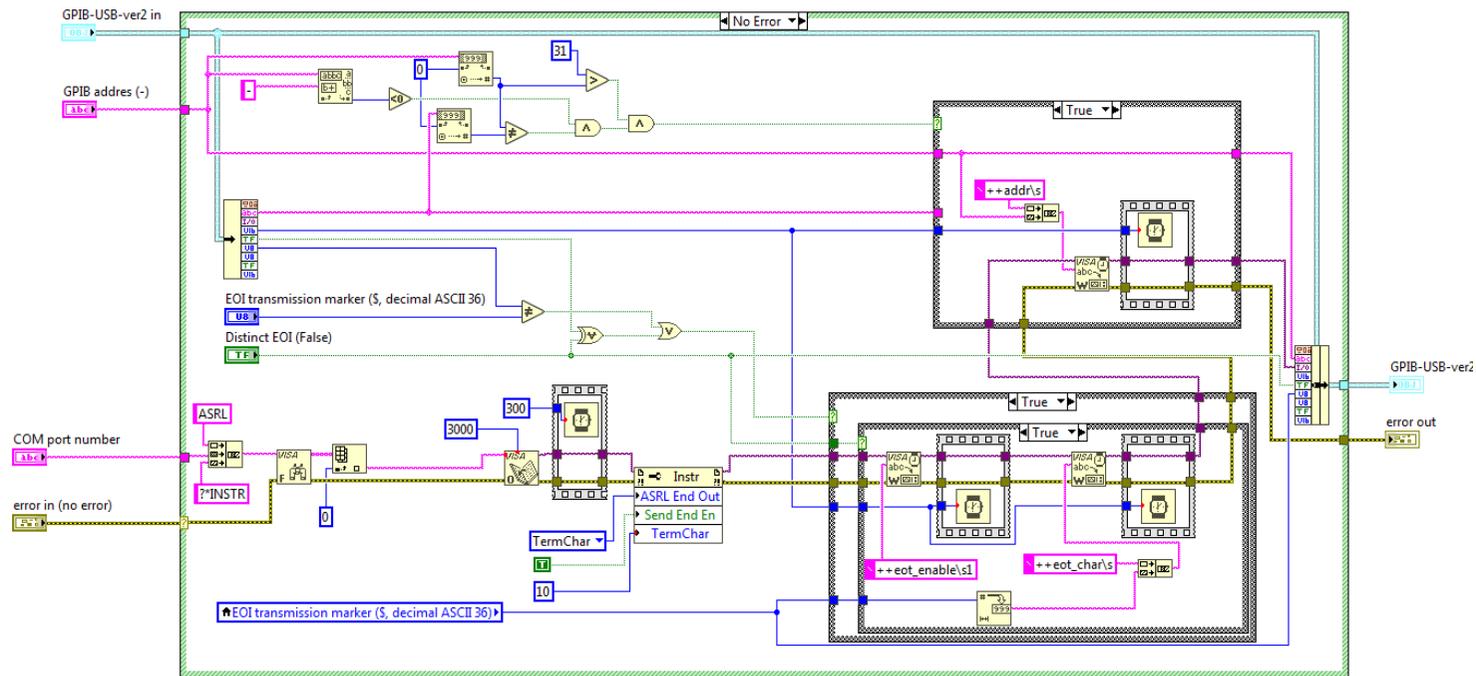


Рисунок 24. Программа, реализующая функцию поиска подключенных к ПК микроконтроллеров и инициализации их работы.

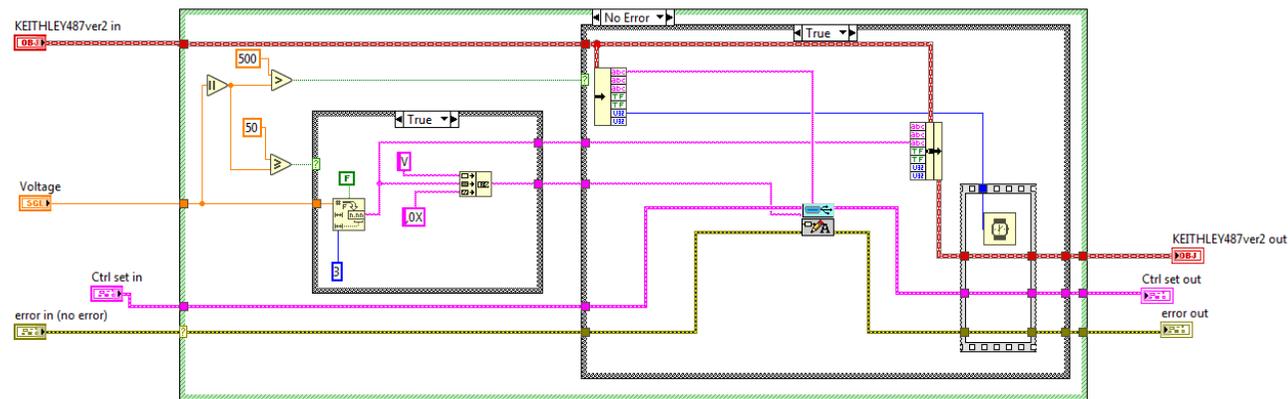


Рисунок 25. Программа, реализующая функцию класса пикоамперметра Keithley 487. Результатом работы данной функции является изменение напряжения на выходе встроенного источника питания пикоамперметра.

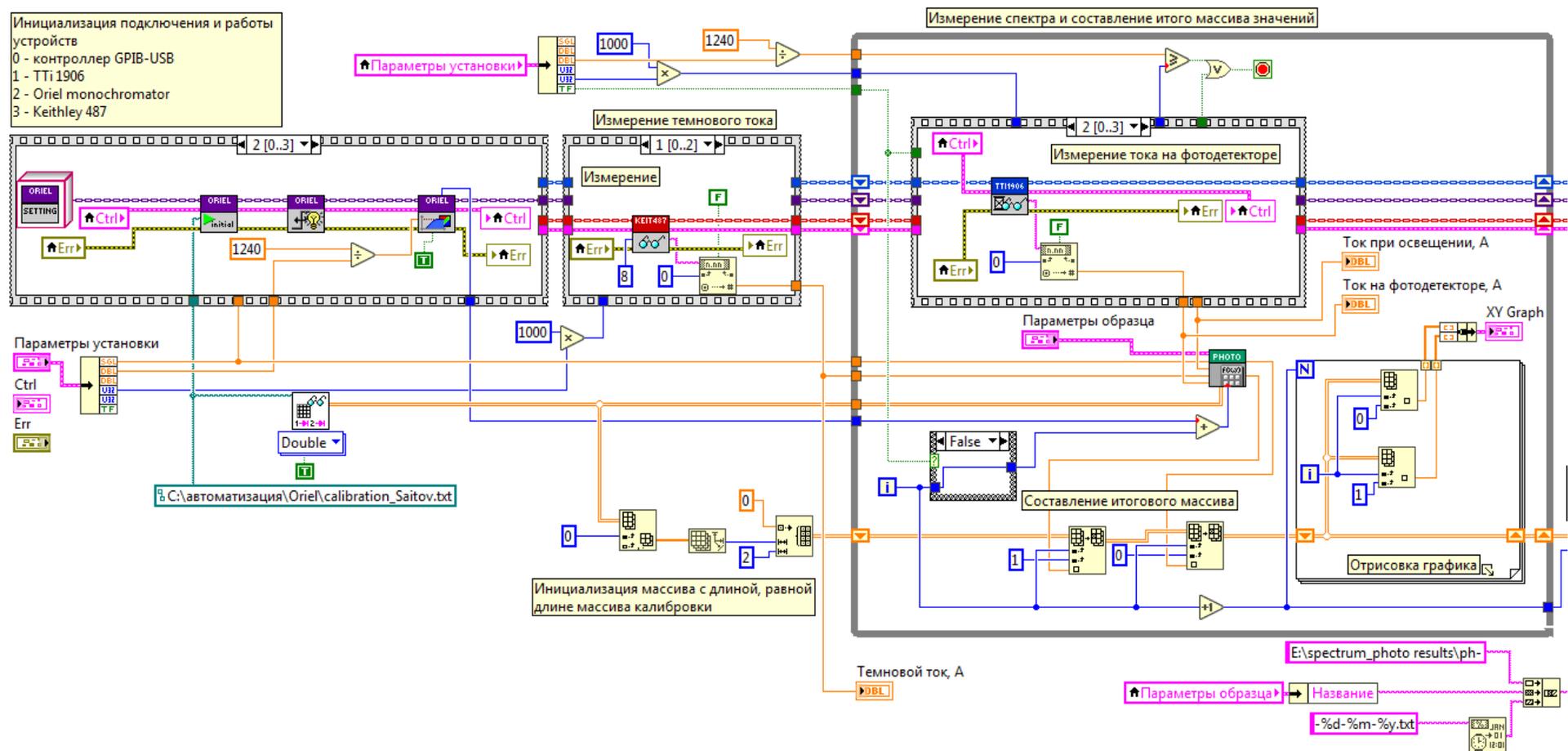


Рисунок 26. Программа автоматизации измерения спектральной зависимости фотопроводимости.

### 2.3. Методика измерений. Метод постоянного фототока

Рассмотрим метод постоянного фототока (МПФ), примененный для получения спектров коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ . Обычно для измерения спектральной зависимости  $\alpha(h\nu)$  используют оптические методы измерения, основанные на измерении коэффициентов отражения  $R$  и пропускания  $T$ . Однако, подобный традиционный метод может быть использован только для образцов, толщина которых достаточно велика. Для определения спектральной зависимости  $\alpha(h\nu)$  тонких фоточувствительных плёнок используют МПФ [85]. Метод позволяет получить спектр коэффициента поглощения, связанного с оптическими переходами электронов, которые вносят вклад в фотопроводимость, и исключить влияние на полученную зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от энергии кванта возбуждения. Метод позволяет измерять спектральную зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  в пределах значений  $\alpha \sim 10^{-1}-10^3 \text{ см}^{-1}$  при толщине исследуемого образца  $d \sim 1 \text{ мкм}$ . Заметим, что для таких значений  $d$  прямые оптические методы позволяют определить значения  $\alpha$ , только превышающие  $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ .

Суть метода постоянного фототока состоит в следующем. Ниже приведено выражение для плотности фототока в облучаемом монохроматическим светом образце [85]:

$$\Delta j_{ph} = e\Delta n\mu F = \frac{eN(1-R)(1-e^{-\alpha d})\eta\mu\tau F}{d}, \quad (15)$$

где  $e > 0$  – модуль значения элементарного заряда,  $\Delta n$ ,  $\mu$  – концентрация и подвижность неравновесных носителей заряда, соответственно,  $F$  – напряжённость электрического поля,  $N$  – плотность потока фотонов падающего на образец излучения,  $\eta$  – внутренний квантовый выход фотогенерации,  $\tau$  – время жизни неравновесных носителей заряда, соответственно. Число фотонов, поглощённых единицей объёма облучаемого материала в единицу времени  $N_{ab}$ , определяется выражением:

$$N_{ab} = \frac{N(1-R)(1-e^{-\alpha d})}{d}. \quad (16)$$

В случае выполнения условия прозрачности пленки  $ad \ll 1$  для некоторого диапазона значений  $h\nu$ , при этих значениях энергий кванта выполняется условие однородности генерации носителей заряда в объеме пленки. Помимо этого, для данных значений  $h\nu$  можно упростить выражение для стационарной плотности фототока:

$$\Delta j_{ph} \cong eN(1 - R)\alpha\eta\mu\tau F. \quad (17)$$

Коэффициент прохождения  $(1 - R)$  слабо зависит от  $h\nu$ . В свою очередь, преобладающий механизм переноса носителей заряда определяет их подвижность  $\mu$ . Как было отмечено в литературном обзоре, преобладающим механизмом проводимости в случае нелегированного неупорядоченного органического полупроводника является прыжковый транспорт носителей заряда по локализованным состояниям. В силу того, что основной вклад в проводимость вносит перенос электронов и дырок по состояниям в окрестности транспортного уровня, положение которого, зависит только от заполненности зоны и степени перекрытия областей локализации электронных состояний, то можно считать, что подвижность неравновесного носителя заряда  $\mu$  также не зависит от энергии фотона  $h\nu$ , при поглощении которого возник этот носитель заряда.

$$\Delta j_{ph} = \text{const } N(h\nu)\alpha(h\nu)\eta(h\nu)\tau(h\nu). \quad (18)$$

Как видно из (18), возможно влияние спектральной зависимости времени жизни на измеряемую спектральную зависимость фототока. Для исключения этого влияния необходимо, чтобы для любой энергии поглощенного фотона, возбуждающего неравновесные носители заряда, заполненность центров рекомбинации в запрещенной зоне материала оставалась постоянным. Это условие эквивалентно условию постоянства энергетического положения квазиуровней Ферми электронов (дырок)  $F_n$  ( $F_p$ ) или, как следствие, условию постоянства концентрации неравновесных носителей. Согласно выражению (15), при постоянных подвижности носителей заряда и напряженности электрического поля, условие постоянства концентрации неравновесных носителей заряда сводится к условию постоянства фототока. Поэтому при измерении спектральной

зависимости  $\alpha\eta$  методом постоянного фототока (при изменении  $h\nu$ ) изменяют интенсивность падающего на образец света таким образом, чтобы величина фотопроводимости не изменялась. В этом случае из выражения (18) можно получить:

$$\alpha(h\nu)\eta(h\nu) = \alpha_{CPM}(h\nu) = \frac{const_1}{N(h\nu)} \Big|_{\Delta j_{ph}=const}, \quad (19)$$

где  $N(h\nu)$  – плотность потока квантов света с энергией  $h\nu$ , необходимая для поддержания постоянного значения плотности фототока. В случае если значение внутреннего квантового выхода  $\eta$  слабо зависит от энергии кванта падающего излучения в исследуемом диапазоне, выражение (19) может быть приведено к следующему виду:

$$\alpha(h\nu) \cong \alpha_{CPM}(h\nu) = \frac{const_2}{N(h\nu)} \Big|_{\Delta j_{ph}=const}. \quad (20)$$

Таким образом, спектральная зависимость коэффициента поглощения может быть получена из спектральной зависимости плотности потока фотонов падающего света, обеспечивающей постоянную по спектру величину фототока.

#### 2.4. Измеряемые величины

Отметим, что в последующих главах данной работы под проводимостью материала подразумевается усредненная по всему измеряемому объему величина:

$$\sigma = \frac{Il}{US},$$

где  $I$  – ток, протекающий через образец,  $U$  – подаваемое на контакты напряжение,  $S$  – площадь сечения области между этими контактами, определяемое как произведение длины контактов на толщину пленки исследуемого образца и  $l$  – расстояние между контактами.

## ГЛАВА 3. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПЛЕНКИ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ФОТОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА PPQ-DBT

### 3.1. Технология получения и структура исследованных образцов

В данной главе представлены результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств неупорядоченного полимерного полупроводника. Исследуемый полимер относится к классу полифенилхинолины (PPQ), у которых, согласно [86], край спектральной зависимости поглощения и, соответственно, оптическая ширина запрещённой зоны лежат вблизи 2.8 эВ. В работе [29] было показано, что добавление в полимер PPQ, состоящий из молекул-фрагментов трифениламина (ТРА), молекул 2,1,3-бензотиадиазола (DBT) приводит к формированию композита PPQ+DBT (молекула DBT встроена в полимерную матрицу PPQ) с подходящими для фотовольтаических приложений свойствами. В свою очередь, материалы, которые состоят из молекул, содержащих фрагмент DBT, известны как органические полупроводники, имеющие относительно малую ширину запрещённой зоны, равную приблизительно 1.8 эВ [87, 88]. Исследованный в [29] композит обладает большой фотопроводимостью и шириной запрещённой зоны, лежащей в видимой области спектра (1.8 эВ). В настоящей работе исследуются свойства полимера PPQ со встроенной в основную цепь молекулой DBT: poly-[6.6'-(phenylamino)bis(4-phenylquinoline)-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]. Процесс его синтеза и создания раствора, а также результаты, представленные в данной главе, описаны в работах [89] и [90]. Далее этот полимер будет обозначаться как PPQ-DBT.

С точки зрения классификации полимерных материалов, рассмотренной в литературном обзоре, исследованный материал является нелегированным и неупорядоченным, а полимер, из которого он изготовлен, является сопряжённым и невырожденным. Таким образом, проводимость данного материала осуществляется переносом носителей заряда по локализованным состояниям ВЗМО и НСМО полимера, подчиняющимся гауссовому распределению по энергии.

Исследованный полимер PPQ-DBT также является сополимером, молекула мономера которого состоит из двух фрагментов – ТРА и DBT. Эти фрагменты в рамках одного мономера образуют донорно-акцепторный комплекс, где в качестве донора выступает фрагмент ТРА, а в качестве акцептора – DBT [29]. Формирование донорно-акцепторного комплекса позволяет увеличить вероятность распада возбужденных светом экситонов на свободные носители заряда (электрон и дырку) и, следовательно, увеличить фоточувствительность материала. В силу малости энергии связи экситона в данном материале, при комнатной температуре положения низкоэнергетических краёв спектральных зависимостей оптического поглощения и фотопроводимости исследованной тонкой пленки материала совпадают. На рисунке 27 представлены общая структурная формула PPQ и структурные формулы молекул DBT и фениламина (РА), выступающей в качестве мостиковой группы Х.

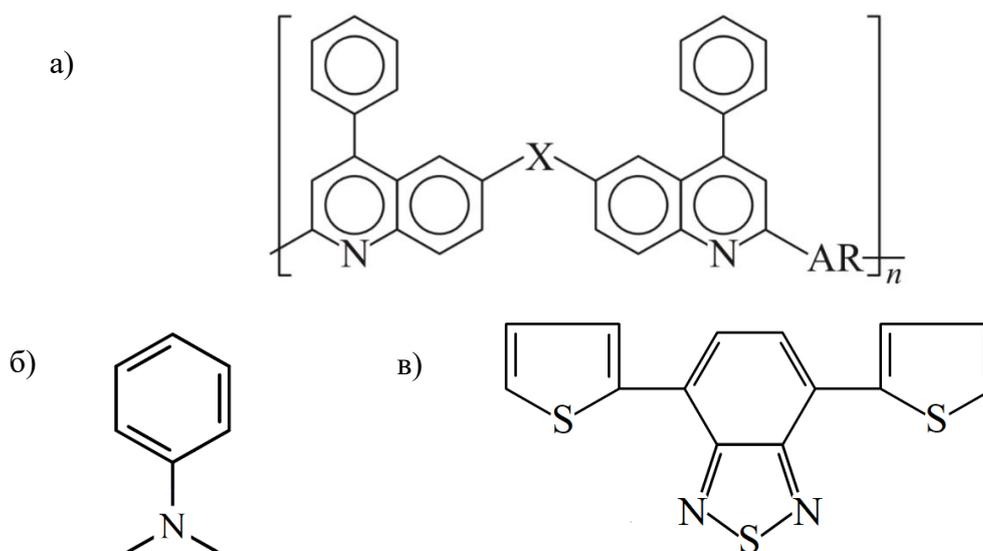


Рисунок 27. (а) Общая структурная формула полимера PPQ, где Х – мостиковая группа, соединяющая хинолиновые циклы, а AR – ароматический радикал. (б) Структурная формула фениламинной мостиковой группы и (в) структурная формула молекулы DBT [90].

Рассмотрим структуру исследованного полимера. Звено цепи полимера класса PPQ, представляет собой пару хинолиновых циклов, соединённых мостиковой группой Х и формирующих молекулу ТРА, и ароматический радикал (AR). В исследованном полимере PPQ-DBT в качестве мостиковой группы (Х) выступает

РА, а в качестве AR – молекула DBT. Заметим, что в отличие от рассмотренных в работе [29] композитов, где доля молекул DBT по отношению к доле молекул ТРА очень мала, отношение количества молекул DBT к количеству молекул ТРА в полимере PPQ-DBT практически равно единице [90].

Исследованные образцы были предоставлены ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. На рисунке 28 приведена схема метода формирования на подложке плёнки полимера и фотография одного из образцов. Тонкая пленка исследуемого материала (толщиной порядка  $\sim 1$  мкм) сформирована путем центрифугирования стеклянной подложки с нанесенным на нее раствором PPQ-DBT в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре и атмосферном давлении. Затем пленка была высушена при температуре  $70^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Для проведения электрических измерений на поверхность полимерной пленки с помощью термонапыления в вакуумной камере были нанесены алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Расстояние между контактами – 1 мм.

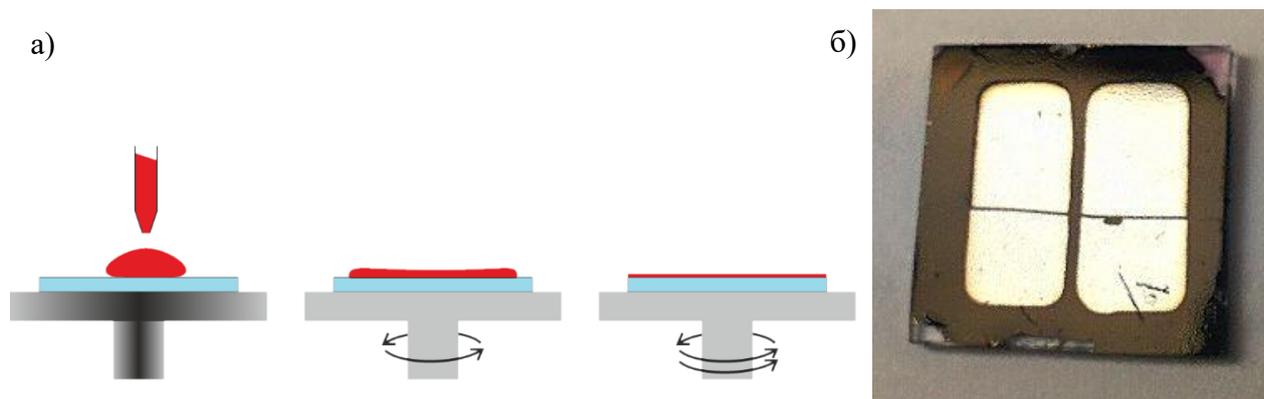


Рисунок 28. (а) Схематическая иллюстрация процесса формирования тонкой плёнки методом центрифугирования (spincoating). (б) Фотография одного из исследованных образцов с нанесенными контактами из алюминия.

## 3.2. Оптические и фотоэлектрические свойства PPQ-DBT. Влияние отжига

### 3.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости и коэффициента оптического поглощения

Важным инструментом в исследовании электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов является анализ температурных зависимостей таких характеристик, как проводимость и фотопроводимость. Однако, исследуемый в данной работе материал является неупорядоченным

полупроводниковым полимером. Известно, что органические полупроводники и, в частности, полупроводниковые полимеры, могут необратимым образом изменять свои свойства при нагреве до умеренных температур. В некоторых случаях такие изменения наблюдаются уже при 100 °С. Поэтому необходимо провести исследование температурной стабильности материала при повышенных температурах и изучить влияние отжига на его оптические, электрические и фотоэлектрические свойства.

На рисунке 29 представлены спектры фотопроводимости  $\Delta\sigma(h\nu) = \sigma_{lux}(h\nu) - \sigma$ , где  $\sigma_{lux}(h\nu)$  – проводимость материала при монохроматическом облучении фотонами с энергией  $h\nu$ ,  $\sigma$  – темновая проводимость, нормированные плотность потока падающих фотонов  $N$ , и коэффициента оптического поглощения  $\alpha_{opt}(h\nu)$  исследованного материала до и после отжига при температуре 150 °С в течение 30 минут. Спектры оптического поглощения были получены в научной группе под руководством А.Р. Тамеева в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Заметим, что температура отжига была выбрана таким образом, чтобы она не превышала температуру стеклования материала, которая равна  $T_g = 301$  °С, и температуру, при достижении которой начинается интенсивный распад полимера на фрагменты (~ 550 °С) [89].

Из рисунка 29 видно, что в результате длительного отжига упомянутые спектральные зависимости изменяются. Области спектров, в которых происходит резкое увеличения фотопроводимости и коэффициента оптического поглощения с ростом энергии фотонов падающего излучения, в результате отжига материала смещаются в более высокоэнергетическую область на величину около ~ 0.2 эВ. Такое смещение свидетельствует об увеличении оптической ширины запрещённой зоны материала исследованной полимерной плёнки. С помощью дополнительных исследований было установлено, что представленные изменения оптических свойств материала являются необратимыми.

Отметим, что при комнатной температуре для неотожжённого образца резкое увеличение фотопроводимости и коэффициента оптического поглощения с ростом

энергии фотонов происходит практически в одной области энергий фотонов падающего излучения (см. рисунок 29). Аналогичное поведение указанных спектральных зависимостей наблюдается и у отожжённого полимерного материала. Такое поведение спектральных зависимостей фотопроводимости и коэффициента оптического поглощения указывает на то, что энергия связи экситона в исследованном полимере меньше или практически равна  $k_B T$  при комнатной температуре.

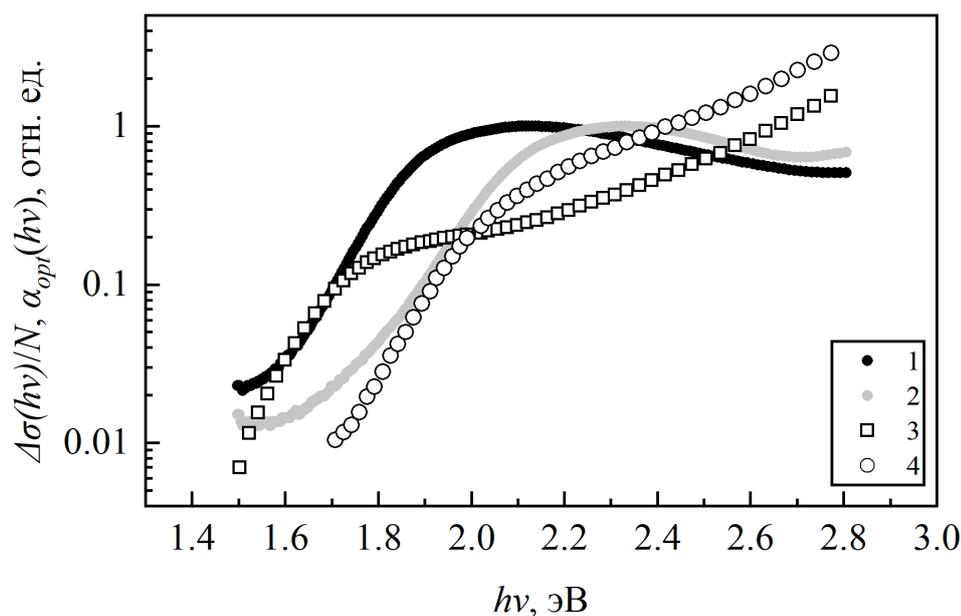


Рисунок 29. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения и фотопроводимости исследованного полимерного материала. 1 и 2 – спектры оптического поглощения  $\alpha_{opt}(h\nu)$  до и после отжига, соответственно; 3 и 4 – спектры фотопроводимости  $\Delta\sigma(h\nu)$ , нормированные на плотность потока падающих фотонов  $N$ , до и после отжига, соответственно [90].

Таким образом, при комнатной температуре, как для отожжённого, так и для неотожженного образцов исследованного полимерного полупроводника возбуждение молекул материала светом приводит к созданию свободных носителей заряда. Наблюдаемое после отжига увеличение оптической ширины запрещённой зоны указывает на то, что отжиг приводит к изменению энергетического положения и распределения тех электронных состояний в материале, которые участвуют в генерации свободных носителей электронов и дырок, т.е. состояний в зонах ВЗМО и НСМО полимера.

### 3.2.2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные методом постоянного фототока

Более подробно были проанализированы спектры коэффициента поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , полученные с помощью МПФ. Из экспериментальных данных, полученных в работах [29, 86], следует, что квантовый выход фотогенерации  $\eta$  полимеров PPQ и композитов PPQ+DBT практически постоянен при энергиях фотонов  $h\nu > 1.8$  эВ. Значение энергии, при которой наблюдается «край» спектральной зависимости квантового выхода, практически на 1 эВ меньше оптической ширины запрещённой зоны  $E_g$ , определяемой по краю поглощения в спектральной зависимости поглощения соответствующих полимеров и композитов. Это позволяет сделать предположение, что квантовый выход фотогенерации исследуемого полимера PPQ-DBT имеет постоянное значение для всей рассматриваемой области энергий фотонов, в которой значение  $\alpha(h\nu)$  не выходит за пределы измеряемых данным методом значений ( $\alpha \sim 10^{-1}-10^3$  см<sup>-1</sup> при толщине исследуемого образца  $d \sim 1$  мкм). Следовательно, согласно выражению (20), для рассматриваемой пленки неупорядоченного фотопроводящего полимера PPQ-DBT, применение МПФ позволяет получить спектральную зависимость  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , соответствующую спектрам коэффициента оптического поглощения  $\alpha_{opt}(h\nu)$ .

На рисунке 30 показаны спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  для исследуемого полимерного материала до и после его отжига. Анализ результатов проведённых измерений показал, что до отжига зависимость  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  исследованного полимера в области  $h\nu < 2.3$  эВ можно аппроксимировать линейной комбинацией двух функций Гаусса, графики которых схематически показаны на рисунке черной пунктирной линией [90]:

$$\alpha_{СРМ}(h\nu) \sim A \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_{g1}^*)^2}{2w_1^2}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_{g2}^*)^2}{2w_2^2}\right), \quad (21)$$

где А и В – некоторые постоянные величины. При этом параметры аппроксимации имеют следующие значения:  $E_{g1}^* = (1.83 \pm 0.01)$  эВ,  $E_{g2}^* = (2.17 \pm 0.04)$  эВ,  $w_1 = (0.123 \pm 0.013)$  эВ,  $w_2 = (0.225 \pm 0.085)$  эВ. В то же время после отжига зависимость

$\alpha_{СРМ}(h\nu)$  исследованного материала в области  $h\nu < 2.3$  эВ можно аппроксимировать одной функцией Гаусса [90]:

$$\alpha_{СРМ}(h\nu) \sim C \cdot \exp\left(-\frac{(h\nu - E_g^*)^2}{2w^2}\right), \quad (22)$$

где  $C$  – постоянный множитель. Значения параметров аппроксимации в этом случае составляют:  $E_g^* = (2.17 \pm 0.01)$  эВ и  $w = (0.176 \pm 0.003)$  эВ.

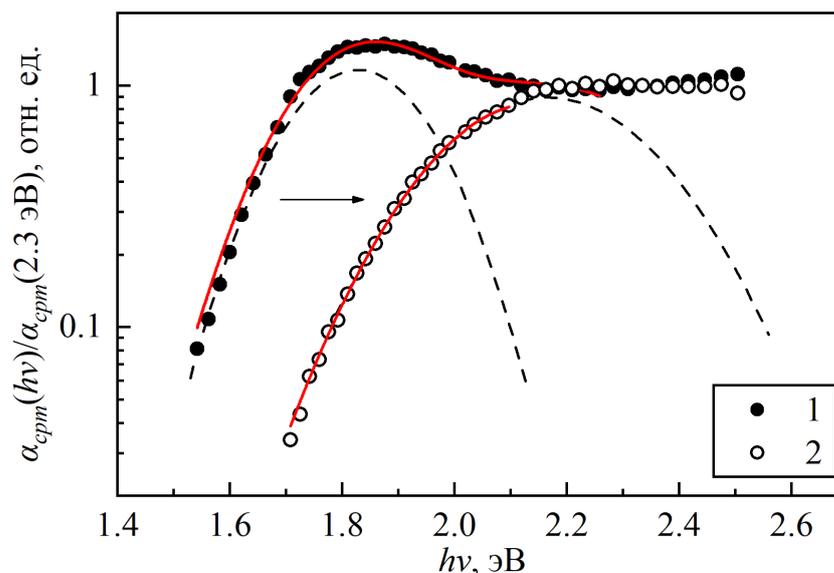


Рисунок 30. Спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , нормированные на значение при  $h\nu = 2.3$  эВ, полученные до (1) и после (2) отжига. Сплошными линиями показан результат аппроксимации соответствующих зависимостей функциями Гаусса. Пунктирными линиями показаны графики функций Гаусса, примененных в аппроксимации экспериментальных спектров  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  [90].

Известно, что характер спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  определяется распределением плотности начальных  $N_i(E)$  и конечных  $N_f(E)$  электронных состояний, участвующих в оптических переходах, проводимость по которым дает вклад фотопроводимость [85, 91]. При этом спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется следующим выражением [92]:

$$\alpha(h\nu) \sim \int \frac{N_i(E)N_f(h\nu + E)|M^2|}{h\nu} dE, \quad (23)$$

где  $M$  – матричный элемент перехода. В большинстве работ предполагается, что матричный элемент  $M$  слабо зависит от энергии  $E$  [93]. Это связано с тем, что  $M$

определяется в первую очередь пространственным перекрытием волновых функций электрона в начальном и конечном состояниях. В нашем случае начальным состояниям соответствуют локализованные электронные состояния ВЗМО, а конечным – локализованные электронные состояния НСМО исследованного полимера PPQ-DBT. Анализ спектральной зависимости поглощения, представленной выражением (23), позволяет показать, что гауссианы поглощения, показанные на рисунке 30 пунктирными линиями и формирующие измеренные спектры коэффициента поглощения, возникают вследствие оптических переходов между начальными и конечными электронными состояниями, распределение которых по энергии также имеет гауссову форму, описываемую выражением (1), т.е. распределения по энергии  $N_i(E)$  и  $N_f(E)$  определяются как:

$$N_i(E) = \frac{N_0}{\omega_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\omega_i^2}\right), \quad (24a)$$

$$N_f(E) = \frac{N_0}{\omega_f \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_f)^2}{2\omega_f^2}\right), \quad (24б)$$

где  $N_0$  – объемная плотность электронных состояний,  $\omega_i$  и  $\omega_f$  – ширины распределений начальных и конечных состояний, соответственно,  $E_i$  и  $E_f$  – энергетические положения центров распределения электронных состояний. При подстановке этих выражений в интеграл (23) для  $\alpha(h\nu)$  можно записать:

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{1}{h\nu \sqrt{\omega_i^2 + \omega_f^2}} \exp\left(-\frac{(h\nu - E_g)^2}{2(\omega_i^2 + \omega_f^2)}\right), \quad (25)$$

где  $E_g = E_f - E_i$  – энергетическое расстояние между максимумами распределения начальных и конечных электронных состояний, которое также часто называют шириной запрещенной зоны в неупорядоченных полимерных полупроводниках. Из выражения (25) следует, что наблюдаемые ширины  $w$  гауссианов поглощения связаны с ширинами гауссианов распределения начальных  $\omega_i$  и конечных  $\omega_f$  состояний следующим образом:

$$w^2 = \omega_i^2 + \omega_f^2. \quad (26)$$

В случае неотожжённого образца наличие двух гауссианов, определяющих спектральную зависимость коэффициента поглощения, указывает на то, что вклад в поглощение должны давать два типа оптических переходов между двумя парами гауссовых распределений плотности состояний. В то же время в случае отождённого образца вклад в спектральную зависимость коэффициента поглощения должен давать один тип оптических переходов между гауссовыми распределениями плотности начальных и конечных состояний.

### 3.2.3. Модель распределения плотности электронных состояний в PPQ-DBT

Анализ измеренных спектральных зависимостей коэффициента поглощения  $\alpha_{SPM}(h\nu)$  и полученные из них значения параметров аппроксимации позволяют построить модель энергетической структуры исследованного полимерного материала и оптических переходов, определяющих спектральную зависимость коэффициента поглощения в нем. Полученные модели электронной структуры для исследованного полимерного материала до и после отжига представлены на рисунке 31.

При формировании моделей электронной структуры предполагается изменение в результате отжига распределения плотности электронных состояний исследованного полимера, в том числе состояний, участвующих в оптических переходах. В частности, предположено, что в случае неотожжённого полимерного материала распределение плотности электронных состояний является суперпозицией распределений электронных состояний (ВЗМО и НСМО) сополимера PPQ-DBT и электронных состояний полимера PPQ (рисунок 31а). Это предположение основано на том, что в процессе сушки нанесенной пленки раствора существует вероятность формирования полимера PPQ-DBT, в котором фрагменты TPA и DBT, создавая связь, не образуют донорно-акцепторный комплекс. Это возможно в случае, когда плоскости фрагментов TPA и DBT не совпадают. Тогда перекрытие молекулярных орбиталей указанных фрагментов значительно слабее, чем при совпадении плоскостей указанных фрагментов. Слабое перекрытие молекулярных орбиталей TPA и DBT приводит к тому, что

электронная структура мономера определяется фрагментом ТРА и совпадает с электронной структурой мономера РРQ. Таким образом, неотожжённый полимерный материал, методика изготовления которого представлена в работе [89], по химическому составу идентичен полимеру РРQ-DBT, однако некоторая доля мономеров этого полимера проявляет физические свойства мономеров РРQ, образуя соответствующую ему электронную структуру.

В то же время для отожжённого полимерного материала можно предположить, что распределение плотности состояний, участвующих в оптических переходах, полностью соответствует зонам ВЗМО и НСМО сополимера РРQ-DBT (рисунок 31б). Можно предположить, что отжиг исследованного полимерного материала приводит к тому, что фрагменты ТРА и DBT в большинстве мономеров РРQ-DBT располагаются в одной плоскости, в силу того, что такая взаимная ориентация молекул является энергетически выгодной. В таком случае энергетическая структура полимерного материала будет описываться практически только электронными состояниями зон ВЗМО и НСМО полимера РРQ-DBT.

Одной из причин несовпадения плоскостей фрагментов ТРА и DBT может быть присутствие в материале остатков растворителя, применённого в процессе нанесения полимерной плёнки. Согласно [89], в результате отжига в исследованном полимерном материале уменьшается остаточное количество молекул трифторуксусной кислоты, использовавшейся в качестве такого растворителя. Несмотря на малую долю содержания фтора в материале, т.е. 0.16 ат.% до и 0.07 ат.% после отжига, нельзя исключать возможное влияние остатков указанной кислоты на взаимную ориентацию фрагментов ТРА и DBT.

Рассмотрим подробнее возможное влияние отжига на зону ВЗМО РРQ-DBT. По нашему мнению, гауссиан распределения плотности состояний, соответствующих ВЗМО РРQ-DBT, не изменяется в результате отжига. Это предположение основано на результатах исследований, опубликованных в обзорной работе [94], которая посвящена синтезу сопряженных полимеров для высокоэффективных солнечных элементов. Согласно этой работе, положение зоны ВЗМО в сопряжённых сополимерах, содержащих фрагмент DBT в составе мономера, в большей степени

определяется фрагментом DBT в силу присущих этой молекуле свойств. Поскольку концентрация фрагментов DBT не изменяется в результате отжига, то распределение состояний ВЗМО PPQ-DBT также сохраняется.

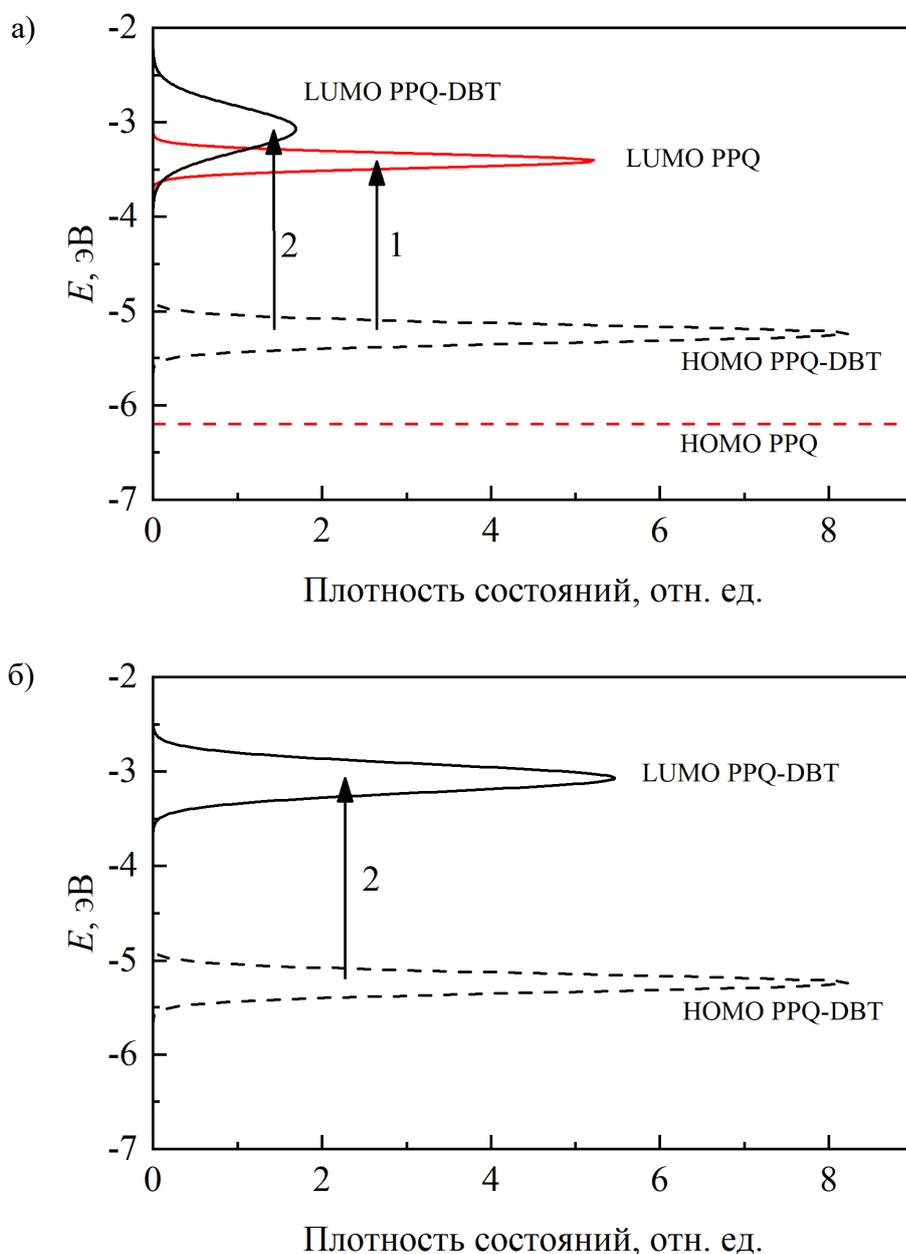


Рисунок 31. Модели распределений плотности электронных состояний в (а) неотожжённом и (б) отожжённом образцах исследованного полимерного материала. Стрелками показаны возможные (в пределах исследованного диапазона энергий фотонов падающего излучения) оптические переходы в представленных системах [90].

Целесообразно отметить, что большая ширина распределения зоны НСМО PPQ-DBT по сравнению с шириной распределения зоны ВЗМО PPQ-DBT до и после отжига исследованного материала связана со взаимодействием между

состояниями зоны НСМО PPQ-DBT и состояниями зоны НСМО PPQ. В силу того, что число состояний зоны НСМО PPQ после отжига значительно уменьшается, ширина распределения состояний зоны НСМО PPQ-DBT также уменьшается.

Рассмотрим возможные оптические переходы и участвующие в них электронные состояния. Как следует из работы [29] ширина запрещённой зоны композита PPQ+DBT, равная приблизительно 1.8 эВ, может определяться энергетическим расстоянием между максимумами распределения электронных состояний зон ВЗМО PPQ-DBT и НСМО PPQ. Можно предположить, что ширина запрещённой зоны исследованного неотожжённого полимера PPQ-DBT также определяется энергетическим расстоянием между максимумами распределения состояний зон ВЗМО PPQ-DBT и НСМО PPQ. Заметим, что ширина запрещённой зоны чистого полимера PPQ, равная энергетическому расстоянию между максимумами зон ВЗМО PPQ и НСМО PPQ, согласно результатам работы [86] равна 2.7-2.8 эВ. Поэтому предполагаемое выше участие в наблюдаемых оптических переходах в неотожжённом материале из сопряжённого сополимера PPQ-DBT энергетических состояний зоны НСМО PPQ исключает возможность участия этих переходов состояний зоны ВЗМО PPQ (см. рисунок 31а).

Таким образом, по нашему предположению, в случае исследованного нами сопряжённого полимера PPQ-DBT «стартовыми» состояниями для наблюдаемых оптических переходов до и после его отжига является распределение состояний зоны ВЗМО PPQ-DBT. При этом, можно также предположить, что ширина запрещённой зоны до его отжига, как и в отмеченном выше случае PPQ+DBT, определяется энергетическим расстоянием между максимумами распределения электронных состояний зоны ВЗМО PPQ-DBT и зоны НСМО PPQ, равным 1.8 эВ. Соответственно, полученный из анализа спектров  $\alpha_{CPM}$  гауссиан поглощения с максимумом при  $\sim 1.8$  эВ (см. рисунок 30) соответствует оптическим переходам между указанными состояниями.

Рассмотрим возможный «источник» второго гауссиана поглощения, представленного на рисунке 30. Согласно работам [95, 96, 97] в сопряжённых полимерах, содержащих фрагмент DBT, энергетическое расстояние между

максимумами распределений зон ВЗМО и НСМО полимеров может достигать 2 эВ. Поэтому, можно предположить, что второй гауссиан поглощения, представленный на рисунке 30 с максимумом при 2.1-2.2 эВ, дающий также вклад в поглощение полимера до его отжига, может быть связан с оптическими переходами между зонами ВЗМО и НСМО PPQ-DBT.

Энергетические положения относительно уровня вакуума максимумов распределения зоны ВЗМО PPQ-DBT и зоны НСМО PPQ, показанные на рисунке 30, были найдены с помощью метода циклической вольтамперометрии неотожжённого сопряжённого полимера PPQ-DBT [89], в предположении, что эти максимумы соответствуют максимумам распределений зон ВЗМО и НСМО материала до его отжига. Положение зоны НСМО PPQ-DBT показано с учетом данных работ [95, 96, 97] и с учетом анализа полученных спектральных зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ .

Сравним теперь вклады отмеченных выше оптических переходов в спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ . Рассмотрим эти вклады как в случае неотожжённого, так и в случае отожжённого плёнок исследованного полимера, а также рассмотрим влияние отжига материала на ширину его запрещённой зоны. Стрелками на рисунке 31 показаны оптические переходы из зоны ВЗМО PPQ-DBT в зону НСМО PPQ {1} и из зоны ВЗМО PPQ-DBT в зону НСМО PPQ-DBT {2}, которые могут определять спектры коэффициента поглощения исследованного полимера. Как отмечено выше, измеренные зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  позволяют предположить, что вклад в спектральную зависимость поглощения полимера до его отжига дает как оптический переход {1}, так и оптический переход {2}. При этом оптическую ширину зоны  $E_{g1}$  полимера определяет энергетическое расстояние между зоной ВЗМО PPQ-DBT и зоной НСМО PPQ, расстояние между максимумами которых составляет  $E_{g1}^* \approx 1.8$  эВ. В то же время измеренный спектр коэффициента поглощения отожжённого полимера указывает на то, что в этом случае она определяется одним типом оптических переходов. Равенство параметров аппроксимации  $E_{g2}^* \approx E_g^* \approx 2.2$  эВ в выражениях (21) и (22) указывает на то, что

этим переходом является электронный переход  $\{2\}$ , который вносит вклад в поглощение полимера, как в отожжённом, так и в неотожжённом образцах исследованного материала. Соответственно, ширина запрещённой зоны отожжённого полимера  $E_{g2}$  определяется энергетическим расстоянием между максимумами распределения зоны ВЗМО PPQ-DBT и зоны НСМО PPQ-DBT и составляет  $E_{g2} = E_g^* \approx 2.2$  эВ. Как было отмечено выше, уменьшение в результате отжига вклада в поглощение оптических переходов с участием электронных состояний зоны НСМО PPQ может быть связано с изменением взаимного расположения фрагментов ТРА и DBT полимера относительно друг друга, которое определяет состояние полимера в конфигурационных координатах. Возможно, что исходное состояние исследованного полимера, при котором ширина запрещённой зоны составляет приблизительно 1.8 эВ, является метастабильным в то время, как основное состояние возникает в результате отжига полимера и определяет ширину запрещённой зоны, равной приблизительно 2.2 эВ.

Таким образом, полученные спектральные зависимости коэффициента поглощения указывают на то, что исследованная полупроводниковая полимерная пленка является неупорядоченным материалом с гауссовым распределением плотности локализованных электронных состояний. При этом оптическая ширина запрещённой зоны сопряжённого полимера PPQ-DBT, из которого состоит пленка, в отожжённом состоянии составляет 2.1-2.2 эВ и определяется энергетическим расстоянием между гауссианами распределения плотности состояний в зонах ВЗМО PPQ-DBT и НСМО PPQ-DBT, ширина каждой из которых не превышает  $w \approx 0.18$  эВ.

### **3.3. Электрические свойства сополимера PPQ-DBT**

#### *3.3.1. Температурная зависимость темновой проводимости*

Зависимость темновой проводимости  $\sigma(T)$  от температуры для исследованного сопряженного полимера PPQ-DBT после отжига показана на рисунке 32. График представлен в координатах, удобных для аппроксимации активационной зависимостью. Как показано на рисунке 32 характер указанной зависимости  $\sigma(T)$  является активационным:

$$\sigma(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (27)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_a = (0.80 \pm 0.02)$  эВ – энергия активации темновой проводимости. Известно, что в неупорядоченных полупроводниках энергия активации темновой проводимости определяется в большинстве случаев температурной зависимостью концентрации свободных носителей заряда, которая в свою очередь определяется энергетическим расстоянием от уровня Ферми до уровня протекания носителей заряда. С учетом полученной выше ширины запрещенной зоны PPQ-DBT можно предполагать, что уровень Ферми располагается вблизи середины запрещенной зоны. Поскольку согласно данным [89] в сопряженном полимере PPQ-DBT при комнатной температуре подвижность электронов практически в 2 раза превышает подвижность дырок ( $\mu_e = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  для электронов и  $\mu_h = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  для дырок соответственно), то в полимере в исследованной области температур преобладает электронная проводимость. Соответственно, полученное значение  $E_a$  определяется энергетическим расстоянием от уровня Ферми до уровня протекания электронов.

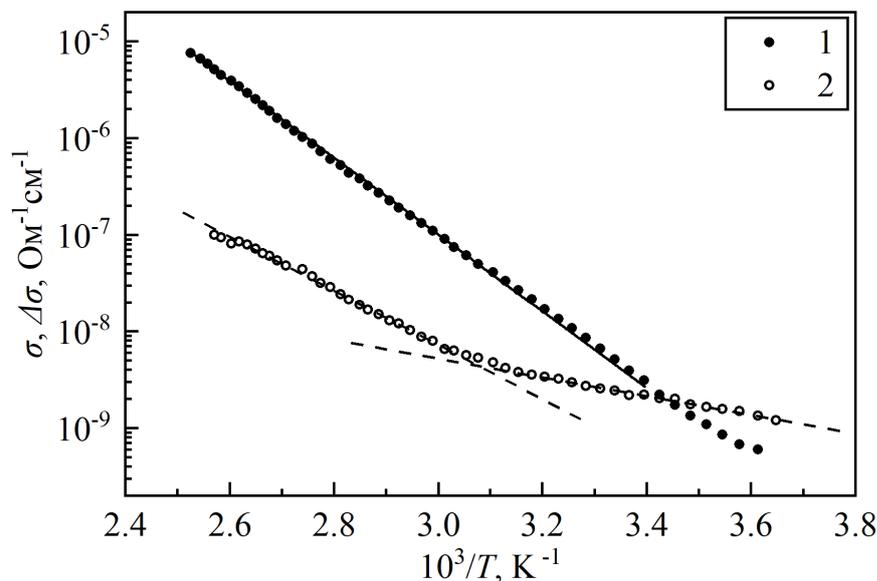


Рисунок 32. Температурные зависимости темновой проводимости  $\sigma(T)$  (кривая 1) и фотопроводимости  $\Delta\sigma(T)$  (кривая 2). Зависимость  $\Delta\sigma(T)$  получена при приложенном электрическом поле  $F$ , равном 50 В/см, и освещении образца светом с энергией квантов  $h\nu = 2.21$  эВ. Исследованный диапазон температур  $T = 274\text{-}385$  К [90].

### 3.3.2. Температурная зависимость фотопроводимости

На рисунке 32 также показана температурная зависимость фотопроводимости  $\Delta\sigma$  отожжённого образца сопряженного полимера при освещении его светом с энергией квантов 2.21 эВ. С ростом температуры фотопроводимость возрастает. Характер температурной зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma(T)$  изменяется с повышением температуры. В области температур  $T = 315-335$  К зависимость  $\Delta\sigma(T)$  испытывает излом. Аппроксимация результатов измерения  $\Delta\sigma(T)$  активационной зависимостью показывает, что с ростом температуры эффективная энергия активации фотопроводимости увеличивается с  $E_{a1} = 0.19$  эВ (при  $T < 315$  К) до  $E_{a2} = 0.55$  эВ (при  $T > 335$  К). Излом зависимости  $\Delta\sigma(T)$  связан с изменениями в преобладающих механизмах переноса и рекомбинации носителей заряда. Это может быть вызвано изменениями в распределения равновесных носителей заряда и, как следствие, условий оптического возбуждения исследованного полимера с повышением температуры. Из рисунка 32 видно, что при температуре, превышающей 335 К, реализуются условия слабого возбуждения, при котором фотопроводимость  $\Delta\sigma$  существенно меньше проводимости в темноте  $\sigma$ , то есть  $\Delta\sigma \ll \sigma$ . Это условие нарушается при низких температурах ( $T < 315$  К).

Рассмотрим такие факторы, влияющие на зависимость фотопроводимости от температуры  $\Delta\sigma(T)$ , как увеличение темпа генерации за счёт увеличения вероятности распада экситона на свободные носители заряда с повышением температуры и температурную зависимость времени жизни. Как было отмечено выше, в исследованном материале энергия связи экситонов меньше или практически равна  $k_B T$  при комнатной температуре. Тогда при температурах выше комнатной вероятность создания экситонов в материале в результате поглощения фотонов с энергией  $h\nu = 2.21$  эВ  $\geq E_g$  пренебрежимо мала. Следовательно, облучение исследуемого материала светом с указанной энергией кванта приводит к возникновению свободных носителей заряда – электронов и дырок. Температурная зависимость рекомбинации неравновесных носителей в полимерном материале исследовалана в работе [98]. Согласно результатам этой работы изменение времени жизни с температурой в полимере оказывается

существенно слабее, чем наблюдаемая экспоненциальная температурная зависимость фотопроводимости. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае измеренная температурная зависимость фотопроводимости исследованного полимера, в особенности, в области  $T > 335$  К, определяется преимущественно температурной зависимостью подвижности неравновесных носителей заряда.

Как было рассмотрено в первой главе, посвященной литературному обзору (раздел 1.1.5.1.), зависимость подвижности носителей заряда  $\mu(T)$  от температуры в аморфных органических полупроводниковых материалах часто описывается зависимостью типа (4). В частности, результатом применения модели коррелированной неупорядоченности CDM является выражение для зависимости  $\mu(T)$  [23]:

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp \left( - \left( \frac{3\omega}{5k_B T} \right)^2 + C_0 \left( \left( \frac{\omega}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} - \Gamma \right) \sqrt{\frac{eaF}{\omega}} \right). \quad (28)$$

В то же время в работе [24], в качестве основного результата применения модели гауссовой неупорядоченности с эффективной температурой ET-GDM приводится следующее выражение зависимости  $\mu(T)$  в неупорядоченных органических полупроводниках:

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp \left( -C \left( \frac{\omega}{k_B T_{eff}} \right)^2 \right). \quad (29)$$

где  $T_{eff}$  – некоторая эффективная температура, описываемая следующим выражением:

$$T_{eff}(T, F) = \left[ T^2 + \left( \frac{2eaF}{3k_B} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Как видно из выражения (28), влияние электрического поля на подвижность носителей заряда учитывается вторым слагаемым в показателе степени экспоненты. Аналогично влияние электрического поля на зависимость  $\mu(T)$ , описанную выражением (29), учитывается вторым слагаемым в выражении (30) для  $T_{eff}(T, F)$ . Приведём оценки для указанных слагаемых с учётом значений

напряжённости приложенного электрического поля и температур образца, при которых были проведены измерения температурной зависимости  $\mu(T)$ . Для этого необходимо найти оценки величины линейных размеров области пространственной локализации носителей заряда  $a$  в выражениях (28) и (30). Согласно работе [99], даже при очень низких температурах в неупорядоченных органических полупроводниках с гауссовым распределением локализованных электронных состояний выполняется соотношение:

$$\frac{2}{aN_s^{\frac{1}{3}}}\left(\frac{k_B T}{\omega}\right) > 1. \quad (31)$$

где  $N_s$  – объёмная плотность состояний. Следовательно, максимальное значение параметра  $a$  может быть оценено как:

$$a_{max} = 2N_s^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{k_B T}{\omega}\right). \quad (32)$$

Для получения оценки  $a_{max}$  необходимо найти вычислить объёмную плотность состояний  $N_s$ . Для этого необходимо учесть, что в отождённых образцах исследованного полимерного материала каждый мономер PPQ-DBT создает по одному состоянию в зонах ВЗМО и НСМО PPQ-DBT. Тогда для  $N_s$  можно записать:

$$N_s = \frac{\rho}{m_M}, \quad (33)$$

где  $\rho$  – плотность исследованной плёнки полимера PPQ-DBT и  $m_M$  – масса мономера PPQ-DBT. Согласно работе [100], плотность неупорядоченных полимерных материалов имеет порядок величины  $1 \text{ г см}^{-3}$ . Значение  $m_M \approx 800 \text{ а.е.м.}$  может быть получена из структурной формулы мономера PPQ-DBT и таблицы атомных масс химических элементов. Используя эти величины, для значения объёмной плотности электронных состояний получим значение  $N_s \approx 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, при температуре  $T = 385 \text{ К}$  и объёмной плотности локализованных электронных состояний  $N_s \approx 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  с учетом нижней оценки для ширины гауссиана плотности локализованных электронных состояний  $\omega_{min} = 0.07 \text{ эВ}$  [3] в неупорядоченных полимерных материалах из выражения (32) можно получить значение оценки  $a_{max}$  равное  $5.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Полученная верхняя оценка для линейных размеров пространственной области локализации носителей заряда на локализованном состоянии позволяет записать следующие соотношения, которые выполняются для всего рассмотренного диапазона температур и для значения напряженности электрического поля, использованного при измерении температурной зависимости фотопроводимости  $F = 50 \text{ В см}^{-1}$ :

$$F \ll \frac{k_B T}{ea} < \frac{\omega}{ea}. \quad (34)$$

Таким образом, соотношение (34) указывает на малость рассмотренных выше «полевых» слагаемых в выражениях (28)-(30). Поэтому с учётом полученного соотношения (34) выражения (28) и (29) для зависимостей  $\mu(T, F)$  подвижности носителей заряда в неупорядоченных органических полупроводниках с гауссовым распределением локализованных состояний могут быть преобразованы в следующее выражение:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C \left(\frac{\omega}{k_B T}\right)^2\right), \quad (35)$$

которое совпадает с результатом применения GDM, т.е. выражением (4) (см. раздел 1.1.5.1.). Такой переход является следствием того, что ET-GDM и CDM являются результатом развития GDM и в отличие от неё позволяют учесть зависимость подвижности носителей заряда от электрического поля. Исключая эту зависимость из рассмотрения, мы приходим к результатам, совпадающим с теми, что предоставляет изначальная модель.

Напомним, что одно из принципиальных различий между GDM, CDM и ET-GDM заключается в выборе модели прыжкового переноса между моделью прыжков по ближайшим соседям NNH в случае GDM и моделью прыжков с переменной длиной VRH в случае CDM и ET-GDM. По нашему мнению, в рассматриваемом случае среди указанных моделей необходимо отдать предпочтение ET-GDM в силу того, что в случае специальной проверки эта модель дает лучшее соответствие с экспериментальными данными для различных органических полупроводниковых систем как с электронной, так и с дырочной

проводимостью [32]. Таким образом, выражение (35) описывает приведенную зависимость  $\mu(T, F)$  в соответствии с моделью ET-GDM в случае слабых электрических полей.

### 3.3.3. Условия применимости результатов ET-GDM

Выражение (35) описывает температурную зависимость подвижности носителей заряда, определяемую процессами их прыжкового переноса по гауссиану локализованных электронных состояний, только в случае одновременного выполнения двух условий: (квази-)равновесность распределения носителей заряда по рассматриваемому гауссиану плотности состояний и малость концентрации носителей заряда по отношению к общему числу состояний в этом гауссиане [24]. Проверим выполнение указанных условий.

Условие квазиравновесности достигается при малости концентрации неравновесных носителей  $\Delta n$  по отношению к концентрации равновесных носителей заряда  $n$ , т.е.:

$$\Delta n \ll n. \quad (36)$$

В то же время условие малости числа носителей заряда  $n$  по отношению к числу электронных состояний  $N_S$  в рассматриваемом гауссиане распределения плотности состояний выглядит следующим образом:

$$n \ll N_S. \quad (37)$$

Результаты экспериментов показывают, что условия применимости (36) и (37) выражения (4), полученного в работах [24], выполняются для проведенных измерений. Согласно зависимостям  $\sigma(T)$  и  $\Delta\sigma(T)$ , представленным на рисунке 32, в области температур  $T > 335$  К величина фотопроводимости меньше величины темновой проводимости, то есть в исследованном материале выполняется условие (37). В свою очередь, измеренные величины темновой проводимости и значения подвижности носителей заряда в сопряженном полимере PPQ-DBT, полученные в работе [89], позволяют оценить величину  $n < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T < 385$  К. Учитывая полученную ранее оценку  $N_S \approx 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , при  $T < 385$  К в исследованном материале выполняется соотношение (37).

### 3.4. Параметры распределения плотности электронных состояний исследованного полимера PPQ-DBT

В предположении об определяющей роли подвижности в температурной зависимости фотопроводимости, зависимость  $\Delta\sigma(T)$ , измеренная в области температур 335-385 К, может быть аппроксимирована зависимостью (35). Температурные зависимости фотопроводимости в координатах, удобных для аппроксимации зависимостью типа (35), представлены на рисунке 33. Аппроксимация измеренных температурных зависимостей фотопроводимости в области температур ( $T = 335-385$  К) позволяет получить значения ширины  $\omega$  гауссиана распределения электронных состояний, определяющего перенос неравновесных носителей заряда в указанной области температур. При выбранном значении параметра  $C = 0.4$ , полученная величина ширины гауссиана составляет  $\omega = (0.147 \pm 0.009)$  эВ. Выбор значения  $C$  вносит погрешность в 5% от абсолютного значения величины  $\omega$ .

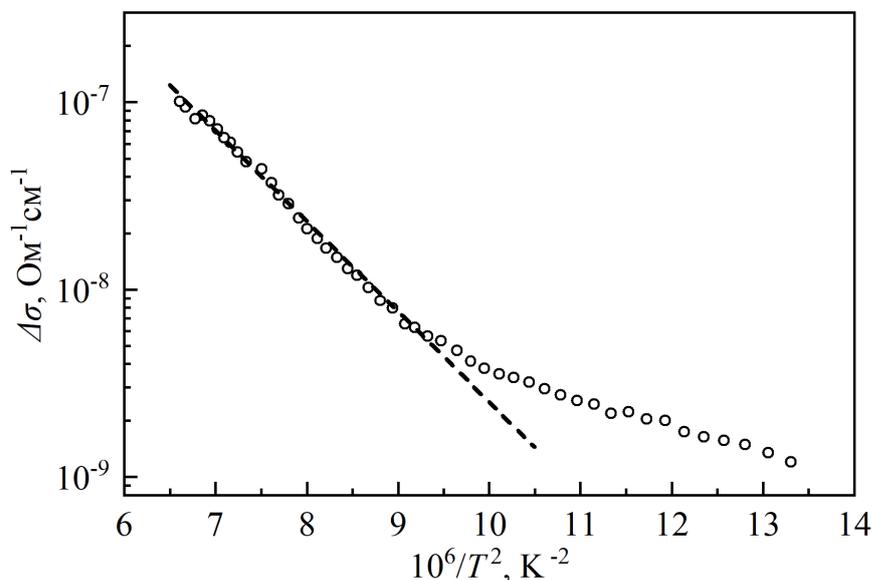


Рисунок 33. Температурная зависимость фотопроводимости  $\Delta\sigma(T)$  исследованного материала при облучении светом с энергией кванта  $h\nu = 2.21$  эВ и при приложенном электрическом поле  $F$ , напряженность которого равно 50 В/см [90].

Как было отмечено ранее, при комнатной температуре в исследованном материале до и после отжига подвижность электронов превосходит подвижность дырок почти в два раза. Фотопроводимость в отожженных образцах

исследованного материала в диапазоне температур  $T = 335-385$  К определяется переносом неравновесных электронов по состояниям в зоне НСМО PPQ-DBT. Следовательно полученное значение  $\omega$  является шириной гауссиана зоны НСМО PPQ-DBT в отожженном материале –  $\omega_{PD}^{L*}$ . Тогда можно записать, что  $\omega_{PD}^{L*} = (0.147 \pm 0.009)$  эВ.

При анализе спектров поглощения и соответствующих им оптических переходов предположено, что для отожженного образца поглощение определяется оптическими переходами из зоны ВЗМО PPQ-DBT в зону НСМО PPQ-DBT. В этом случае согласно выражению (26) ширина гауссиана поглощения  $w = (0.176 \pm 0.003)$  эВ связана с шириной «стартовых» ВЗМО PPQ-DBT состояний ( $\omega_{PD}^{H*}$ ) и шириной конечных НСМО DBT состояний ( $\omega_{PD}^{L*}$ ) соотношением  $w^2 = (\omega_{PD}^{H*})^2 + (\omega_{PD}^{L*})^2$ . Таким образом, зная  $w$  и  $\omega_{PD}^{L*}$  и, используя соотношение (26), можно получить значение  $\omega_{PD}^{H*} = (0.097 \pm 0.010)$  эВ. В то же время в силу нашего предположения, до и после отжига исследованного материала ширины гауссиана зоны ВЗМО PPQ-DBT равны, т.е.  $\omega_{PD}^H = \omega_{PD}^{H*} = (0.097 \pm 0.010)$  эВ.

Если предположить, что гауссиан поглощения, представленный на рисунке 30, с максимумом при энергии  $\sim 1.8$  эВ и шириной  $w_1 = (0.123 \pm 0.013)$  эВ соответствует оптическому переходу из зоны ВЗМО PPQ-DBT в зону НСМО PPQ, то из соотношения  $w_1^2 = (\omega_{PD}^H)^2 + (\omega_P^L)^2$ , зная величину  $\omega_{PD}^H$ , можно определить величину  $\omega_P^L = (0.08 \pm 0.02)$  эВ. Также, предположив, что в случае неотожжённого образца исследованного полимерного материала гауссиан поглощения с центром в точке  $\sim 2.2$  эВ и шириной  $w_2 = (0.225 \pm 0.085)$  эВ соответствует оптическому переходу из зоны ВЗМО PPQ-DBT в зону НСМО PPQ-DBT, и, следовательно, выполняется соотношение  $w_2^2 = (\omega_{PD}^H)^2 + (\omega_{PD}^L)^2$ , с учетом значения величины  $\omega_{PD}^H$  можно найти значение  $\omega_{PD}^L = (0.20 \pm 0.07)$  эВ.

Таким образом, проведенные измерения электрических, фотоэлектрических и оптических параметров сопряженного полупроводникового полимера PPQ-DBT позволили определить основные параметры распределения по энергии плотности локализованных электронных состояний в нем, а именно положения максимумов и

полуширины гауссовых функций распределения тех электронных состояний, которые вносят вклад в поглощение и фотопроводимость материала. Результаты исследования электронной структуры сопряженного полимера PPQ-DBT приведены в таблице 1.

Молекулярная орбиталь	Положение максимума (эВ)	Ширина (мэВ)	
		До отжига	После отжига
ВЗМО PPQ	$\sim -6.1$	-	-
ВЗМО PPQ-DBT	$-(5.2 \pm 0.1)$	$97 \pm 10$	$97 \pm 10$
НСМО PPQ	$-(3.4 \pm 0.1)$	$80 \pm 20$	-
НСМО PPQ-DBT	$-(3.1 \pm 0.1)$	$200 \pm 70$	$147 \pm 9$

Таблица 1. Положения максимумов относительно уровня вакуума и величины ширин функций Гаусса, определяющих распределения по энергии электронных состояний сопряженного полупроводникового полимера PPQ-DBT до и после отжига [90].

### 3.5. Выводы

1. На основании анализа полученных методом постоянного фототока спектров коэффициента поглощения полимера PPQ-DBT до и после его отжига при  $T = 150$  °С в течение 30 минут было установлено, что ширина запрещенной зоны материала в результате его отжига увеличивается с  $E_{g1} = (1.8 \pm 0.1)$  эВ до  $E_{g2} = (2.2 \pm 0.1)$  эВ.
2. Показано, что температурная зависимость собственной фотопроводимости в исследованном полупроводниковом полимере PPQ-DBT определяется зависимостью подвижности носителей заряда от температуры, которая, в свою очередь, удовлетворительно описывается моделью гауссовой неупорядоченности с эффективной температурой – ET-GDM.
3. Анализ полученных спектральных зависимостей поглощения исследованного полимерного полупроводника и температурных зависимостей его фотопроводимости позволил установить характер и определить численные параметры распределения плотностей электронных состояний в изученном

материале PPQ-DBT до и после его отжига. Указанные распределения описываются суперпозицией функций Гаусса.

Исследованный в этой главе фотопроводящий полимер PPQ-DBT проектировался как материал для фотовольтаических приложений. Как уже было упомянуто в разделе 3.1., молекулы 2,1,3-бензотиадиазола при добавлении их в раствор относительно широкозонных органических полупроводниковых материалов в конечном итоге позволяют получить фотопроводящие пленки с шириной запрещенной зоны около 1.8 эВ [87, 88]. При этом пленка PPQ-DBT обладает высокими значениями коэффициента поглощения и внутреннего квантового выхода [29, 86]. Однако существует целый ряд фотопроводящих полимеров, которые применяются в качестве активной среды для светоизлучающих устройств. Одним из таких материалов является полимер F8BT.

Помимо этого, контакты исследованного в данной главе образца были выполнены в планарной конфигурации. В то же время большинство полупроводниковых фотоэлектрических устройств имеет многослойную архитектуру. Поэтому большое практическое значение имеет исследование образцов с сэндвичевой конфигурацией контактов. Именно такой образец – пленка F8BT с сэндвичевой конфигурацией контактов – будет объектом исследования в следующей главе.

## ГЛАВА 4. ВРЕМЯ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ФОТОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА F8BT

### 4.1. Технология получения и структура исследованных образцов

Наиболее распространенные органические полупроводниковые устройства основаны на сопряженных полимерах. Одними из таких являются полифлуорены, его производные и сополимеры. Они привлекают внимание эффективностью люминесценции систем на их основе, а также своей химической стабильностью и простотой регулировки электролюминесцентных и зарядо-транспортных свойств путём подбора соответствующих легирующих примесей. Это позволяет получать в устройствах на основе полифлуоренов электролюминесценцию во всём видимом диапазоне. Однако, полимеры этого класса обладают слабой электронной проводимостью по сравнению с дырочной, но этот недостаток можно компенсировать синтетическими методами или с помощью легирования [101, 102].

Исследуемый в этой главе полимер poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) [103] является широко известным производным полифлуорена, используемым в качестве эмиттера зелёного излучения в органических светодиодах и лазерах [104, 105]. Важно, что он сочетает в себе высокую эффективность электролюминесценции и достаточную (сбалансированную) электронную и дырочную проводимость. Поэтому данный полимер, в частности, является перспективным для создания тонкоплёночного светоизлучающего транзистора [106]. В этом его ключевое отличие от фотопроводящего полимера PPQ-DBT, исследованного в предыдущей главе, который проектировался для фотовольтаических приложений, как материал активной области солнечных панелей или фотодетекторов.

Аналогично PPQ-DBT, с точки зрения представленной в литературном обзоре классификации полимерных материалов F8BT является нелегированным и неупорядоченным, а сам полимер, из которого изготовлена исследованная пленка, также является сопряжённым и невырожденным. Таким образом, проводимость данного материала осуществляется переносом носителей заряда по

локализованным состояниям зон ВЗМО и НСМО полимера, подчиняющимся гауссовому распределению по энергии.

Исследованный полимер F8BT, согласно представленному в литературном обзоре определению, также является сополимером, молекула мономера которого состоит из двух фрагментов – F8 и BT. Аналогично составным элементам полимера PPQ-DBT, эти фрагменты в рамках одного мономера F8BT образуют донорно-акцепторный комплекс, где в качестве донора выступает фрагмент F8, а в качестве акцептора – BT [107]. В представленной работе стехиометрический состав раствора полимера соответствует соотношению числа фрагментов F8 и BT близкий 1. На рисунке 34 представлена структурная формула F8BT.

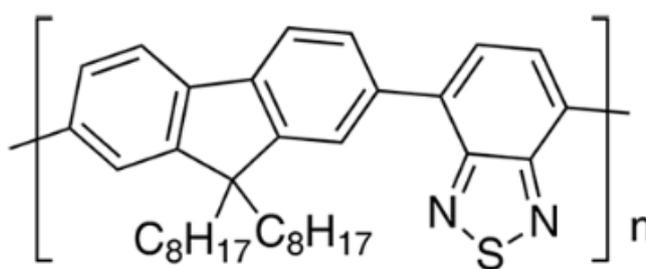


Рисунок 34. Структурная формула полимера F8BT [103].

Образцы F8BT были приготовлены методом полива и методом центрифугирования из раствора в *m*-ксилене 5 мг/мл на стеклянной подложке с электропроводящим прозрачным слоем оксида индий-олова (ITO – англ. аббревиатура indium-tin oxide). Готовые пленки толщиной от 140 до 1100 нм были высушены при температуре 70 °С в течение 8 часов в атмосфере аргона. Методом термического испарения в вакууме на пленки были нанесены алюминиевые (Al) контакты. На рисунке 35 схематически представлена структура и основные энергетические уровни (ВЗМО и НСМО F8BT, уровни Ферми алюминия и ITO) исследованных образцов.

Образцы пленок полимера и композиционного материала были изготовлены научной группой под руководством д.ф.-м.н. А.Р. Тамеева в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

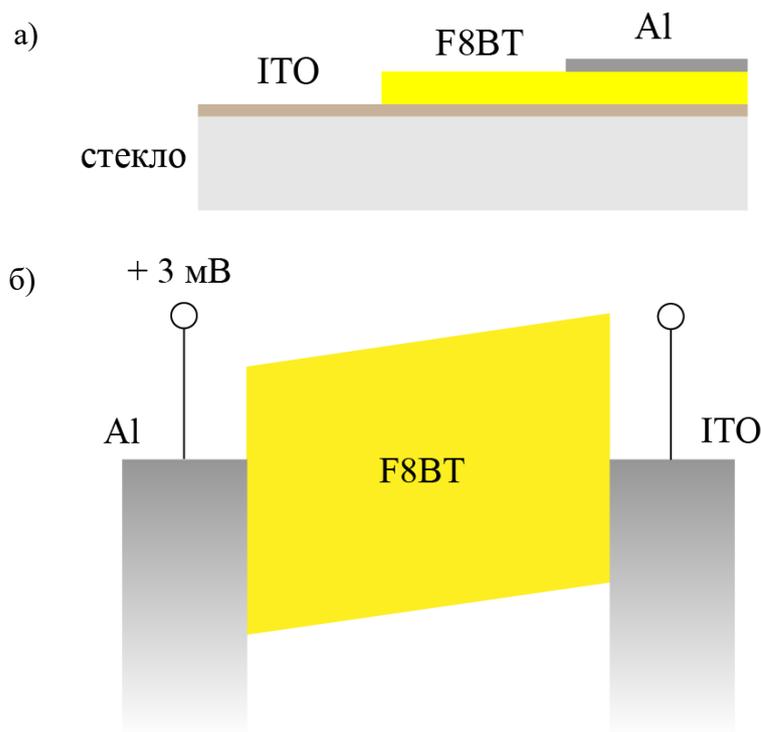


Рисунок 35. (а) Структура исследованных образцов. Пленка F8BT толщиной от 140 до 1100 нм была нанесена на проводящую подложку ITO. На готовую пленку были нанесены алюминиевые (Al) контакты. (б) Энергетическая структура изготовленных образцов. Все измерения проводились при обратном смещении  $U = 3$  мВ [103].

## 4.2. Фотоэлектрические свойства

### 4.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости и поглощения. Время жизни носителей заряда

Анализ спектральных зависимостей фототока, нормированного на число падающих квантов (фотонов), и поглощения, измеренного с помощью МПФ, позволяет получить информацию о спектральной зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда. На рисунке 36 представлены спектральные зависимости указанных величин (рис. 36а) и их отношение (рис. 36б). Данные зависимости были получены при обратном смещении 3 мВ при комнатной температуре для образца с пленкой толщиной 140 нм. Плотность фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)$  вычислена как разность плотностей тока при монохроматическом освещении  $j_{lux}(h\nu)$  и тока в отсутствие освещения  $j_d$ .

Как можно увидеть на рисунке 36, формы зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и  $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$  практически совпадают. В частности, на рисунке 36б представлено соотношение

$\Delta j_{ph}(h\nu)/(N \cdot \alpha_{CPM}(h\nu))$  между указанными величинами при различных энергиях кванта в линейных координатах. На рисунке видно, что указанное соотношение слабо зависит от значения энергии кванта падающего света. Рассмотрим подробнее экспериментальные зависимости. Как было отмечено в разделе 2.2., величина плотности фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)$  описывается выражением (15):

$$\Delta j_{ph} = e \Delta n \mu F = \frac{e N (1 - R) (1 - e^{-\alpha d}) \eta \mu \tau F}{d}, \quad (38)$$

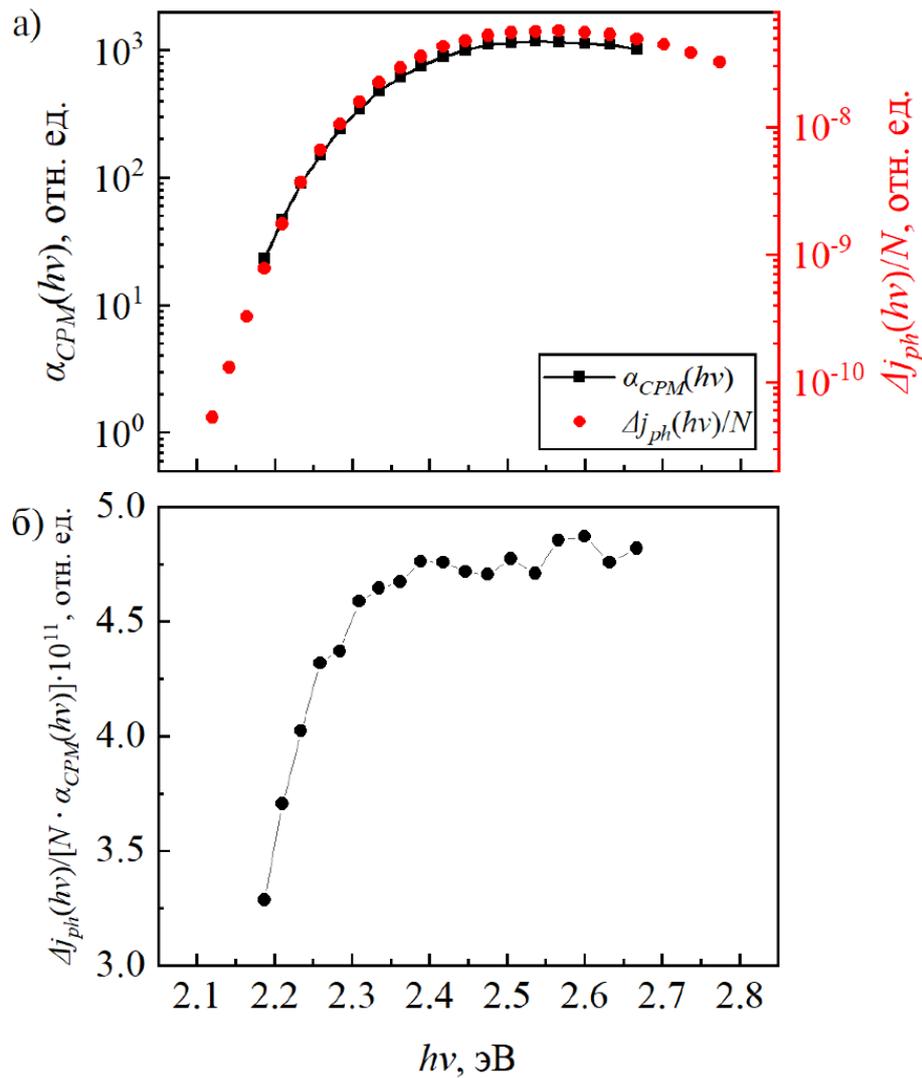


Рисунок 36. (а) Полученные методом постоянного фототока спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и плотности фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)$ , нормированного на плотность потока квантов падающего излучения  $N$ . (б) Отношение указанных спектральных зависимостей. Измерения представленных зависимостей выполнены при обратном смещении  $U = 3$  мВ, при комнатной температуре. Толщина пленки измеряемого образца 140 нм [103].

где  $e > 0$  – модуль значения элементарного заряда,  $\Delta n$ ,  $\mu$  – концентрация и подвижность неравновесных носителей заряда, соответственно,  $F$  – напряжённость электрического поля,  $N$  – плотность потока фотонов падающего на образец излучения,  $\eta$  – внутренний квантовый выход фотогенерации,  $\tau$  – время жизни неравновесных носителей заряда, соответственно.

Рассуждения, описанные в разделе 2.2, приводят к следующим приближениям, а именно подвижность неравновесных носителей заряда и коэффициент отражения не зависят от  $h\nu$  в рассматриваемом диапазоне энергий квантов падающего излучения:

$$R(h\nu), \mu(h\nu) = const. \quad (39)$$

Учет приближений (39) позволяет записать выражение (38) в следующем виде:

$$\Delta j_{ph} = const (1 - e^{-\alpha(h\nu)d})N(h\nu)\eta(h\nu)\tau(h\nu). \quad (40)$$

При этом постоянное значение плотности фототока  $\Delta j_{ph}$  для различных  $h\nu$ , как было рассмотрено выше (см. раздел 2.2.), приводит к приближению постоянного времени жизни:

$$\tau(h\nu) = const. \quad (41)$$

Из выражения (40) с учетом приближения (41) можно получить выражение для  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ . Таким образом, показанный на рисунке 3б спектр  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  описывается следующей зависимостью:

$$\alpha_{CPM}(h\nu) = (1 - e^{-\alpha(h\nu)d})\eta(h\nu) \sim \frac{const}{N(h\nu)} \Big|_{\Delta j_{ph}=const}. \quad (42)$$

Выражение (42) по форме совпадает с выражением (19), но без выполнения условия  $\alpha(h\nu)d \ll 1$ .

В свою очередь, из выражения (40) также можно получить и выражение для спектральной зависимости плотности фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)$ , нормированной на плотность потока квантов падающего излучения  $N$ :

$$\frac{\Delta j_{ph}(h\nu)}{N} = const \cdot (1 - e^{-\alpha(h\nu)d})\eta(h\nu)\tau(h\nu). \quad (43)$$

Как уже было отмечено выше формы спектральных зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  и  $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$ , представленных на рисунке 3б, практически совпадают. Сравнивая

выражения (42) и (43), можно сделать вывод, что в интервале энергий  $h\nu = 2.2-2.7$  эВ время жизни носителей заряда практически не зависит от энергии фотона падающего излучения:

$$\frac{\Delta j_{ph}(h\nu)}{N} \sim \alpha_{CPM}(h\nu) \Rightarrow \tau(h\nu) \cong const. \quad (44)$$

Ввиду того, что при измерении спектра  $\Delta j_{ph}(h\nu)/N$  не накладывається никаких ограничений на фототок и, соответственно, концентрацию неравновесных носителей заряда, можно утверждать, что как время жизни носителей заряда, так и характер процессов рекомбинации слабо зависят от их концентрации и энергии кванта падающего излучения в условиях проведенных измерений.

#### 4.2.2. Люксамперные зависимости. Рекомбинация носителей заряда

Некоторую информацию о характере процессов рекомбинации можно узнать из анализа люксамперных зависимостей  $\Delta J_{ph}(N)$ , где  $\Delta J_{ph}$  – фототок, определяемый как разность между электрическими токами, протекающими через образец при освещении монохроматическим светом и в отсутствие освещения,  $N$  – плотность потока фотонов падающего на образец света. Зависимости  $\Delta J_{ph}(N)$  аппроксимируются степенной функцией:

$$\Delta J_{ph}(N) \sim N^\gamma, \quad (45)$$

где  $\gamma$  – показатель степени зависимости, указывающий на характер процесса рекомбинации. Так  $\gamma$ , близкий к 0.5, указывает на преобладание процессов так называемой бимолекулярной рекомбинации, а  $\gamma$ , близкий к 1 – на преобладание процессов мономолекулярной рекомбинации.

На рисунке 37 представлены графики люксамперных зависимостей образца с пленкой полимера F8BT толщиной 140 нм. Значения показателей степени  $\gamma$  близки к единице при различных энергиях кванта во всем исследованном диапазоне значений плотности потока квантов. Такой вид зависимостей указывает на преобладание мономолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда в объеме исследованной пленки.

Близость  $\gamma$  к 1 показывает, что люксамперная характеристика  $\Delta J_{ph}(N)$  является практически линейной. Это означает, что величина, представленная в правой части

выражения (44), для исследованного образца является функцией, не зависящей от  $N$ :

$$\frac{\Delta J_{ph}(h\nu)}{N} = const \cdot (1 - e^{-\alpha(h\nu)d})\eta(h\nu)\tau(h\nu). \quad (46)$$

С учетом этого можно утверждать, что соотношение (44) является действительным во всём диапазоне значений плотности потока падающего излучения, исследованном в данном разделе, т.е. при  $N \approx 10^{12}$ - $10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

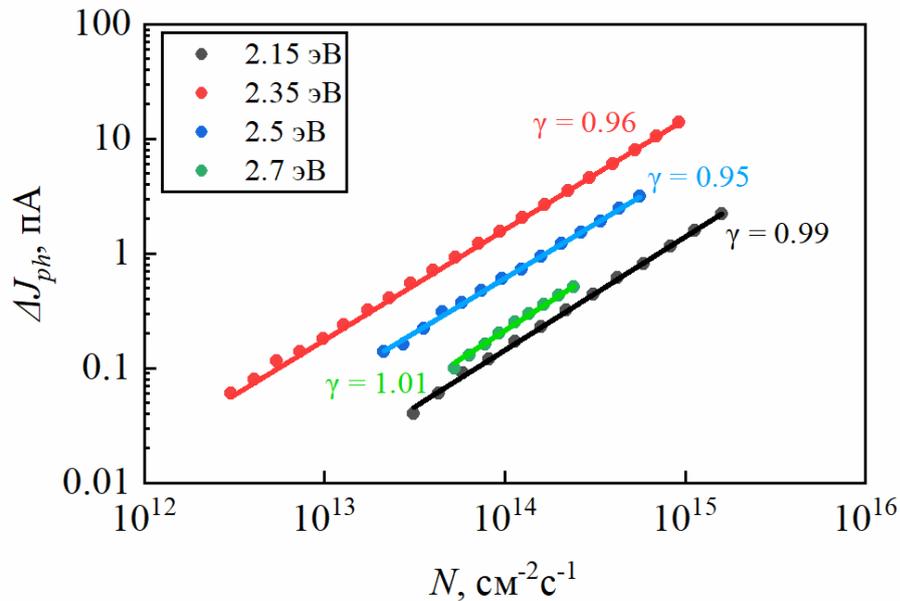


Рисунок 37. Люксамперные характеристики  $\Delta J_{ph}(N)$  исследованной пленки толщиной 140 нм, полученные для различных энергий кванта  $h\nu = 2.15, 2.35, 2.5, 2.7$  эВ. Измерения указанных зависимостей выполнены при обратном смещении  $U = 3$  мВ при комнатной температуре [103].

### 4.3. Распределение плотности состояний

Преобладающий механизм переноса носителей заряда определяется плотностью состояний (DOS) в материале. Так, например, согласно [102], подвижность дырок в F8BT на порядок превосходит подвижность электронов, что может быть связано с присутствием мелких уровней вблизи HСМО зоны полимера, что подтверждается результатами измерения DOS в работе [108]. Как было показано в работе [108], мелкие уровни образуют подзону и вносят вклад в генерацию и перенос носителей заряда. Это подтверждается формой спектра фототока, который имеет пиковое значение при  $h\nu = 2.5$  эВ (рис. 36). В нашей работе, мелкие уровни отмечены как HСМО зона, согласно определению. На рисунке 38 представлено схематическое изображение DOS, где отмечены

возможные уровни ловушек с экспоненциальным распределением (серым цветом) и уровни состояний, участвующих в переносе носителей заряда в материале (белым цветом). Также на рисунке представлены электронные переходы, которые могут определять край поглощения материала: переходы между ловушками (I); между ловушками и уровнями зоны ВЗМО или подзоны мелких уровней (II); между зоной ВЗМО и подзоной мелких уровней (III).

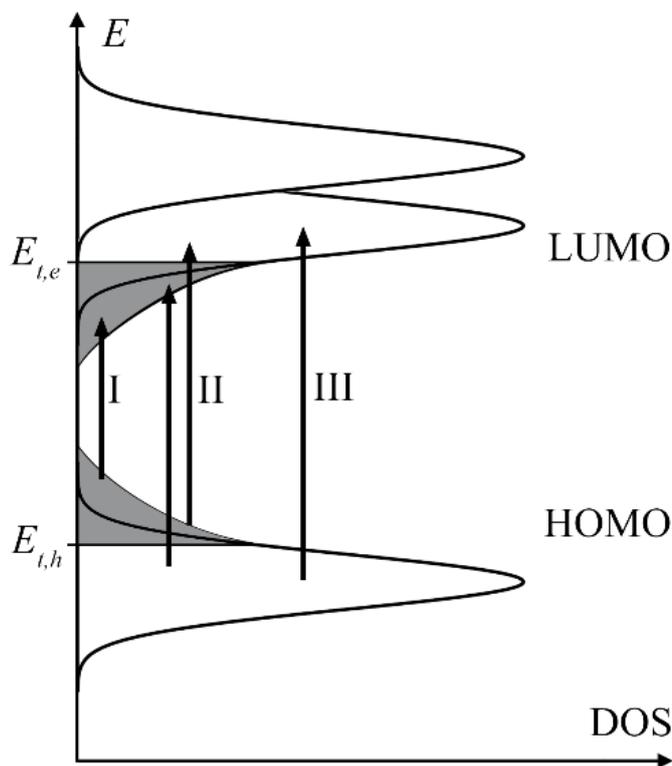


Рисунок 38. Схематическое изображение распределение плотности состояний. Серым отмечены уровни ловушек, белым отмечены – уровни состояний ВЗМО (НОМО) и НСМО (LUMO), вносящих вклад в проводимость и фотопроводимость материала. Помимо этого, представлены электронные переходы: (I) – переходы между ловушками, (II) – между ловушками и уровнями зон ВЗМО и НСМО, (III) – между уровнями ВЗМО и НСМО.  $E_{t,e}$  и  $E_{t,h}$  – возможные положения транспортных уровней электронов и дырок, соответственно [103].

Согласно определению понятия «транспортный уровень», описанному в разделе 1.1.5.2., состояния, «отсеченные» уровнями  $E_{t,e}$  и  $E_{t,h}$  в зонах НСМО и ВЗМО, соответственно, и отмеченные серым цветом на рисунке 38, вносят пренебрежимо малый вклад в транспорт заряда ввиду их малой подвижности при переносе по этим состояниям. Поскольку переходы (I) вносят пренебрежимо малый

вклад в фотопроводимость, и спектральная зависимость поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученная методом МПФ, определяется оптическими переходами с участием состояний, вносящих вклад в фотопроводимость материала, то край спектральной зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  может определяться только переходами (II). Так же, как и при анализе экспериментальных зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученных для пленки полимерного материала PPQ-DBT, для зависимостей, представленных на рисунке 36, можно записать [103]:

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim \int \frac{N_i(E)N_f(E + h\nu)|M^2|}{h\nu} dE, \quad (47)$$

где  $M$  – элемент матрицы перехода, который слабо зависит от энергии в рассматриваемом диапазоне энергий кванта падающего излучения вблизи края фотопроводимости [93],  $N_i(E)$  и  $N_f(E)$  – распределение начальных и конечных состояний, соответственно. Тогда, если оптическая генерация носителей заряда происходит с помощью перехода электронов с состояний зоны ВЗМО на уровни ловушек, то в качестве функции распределения начальных состояний может быть взят гауссиан:

$$N_i(E) = A_i \exp\left(-\frac{(E - E_i)^2}{2\omega_i^2}\right), \quad (48)$$

где  $A_i$  – некоторый множитель,  $E_i$  – центр распределения,  $\omega_i$  – параметр распределения, характеризующий полуширину распределения на полувысоте. В случае, если распределение ловушек имеет экспоненциальный характер, то аналогично теории аморфных полупроводников, распределение конечных состояний может быть описано как:

$$N_f(E) = \begin{cases} A_f \exp\left(\frac{E - E_t}{a}\right), & E \leq E_t, \\ 0, & E > E_t \end{cases}, \quad (49)$$

где  $A_f$  – некоторый множитель,  $E_t$  – аналог транспортного уровня, показанного на рисунке 38,  $a$  – некоторый параметр распределения.

С целью проверки допустимости применения этого распределения плотности состояния была рассмотрена кристалличность исследованных пленок с помощью рентгеновского дифракционного анализа (XRD – англ. аббревиатура x-ray

diffraction analysis). Соответствующие измерения были проведены на установке, расположенной в ИФХЭ им. Фрумкина РАН.

На рисунке 39 представлены паттерны XRD, полученные для исследованных образцов. Рентгеновские дифрактограммы были получены в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. При этом на рисунке 39а изображен паттерн XRD полученный в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $60^\circ$ , на котором отмечены четкие пики рассеяния от поликристаллического слоя ИТО. В свою очередь, согласно результатам работы [109], в XRD паттерне пленки полимера F8BT с высокой степенью кристалличности присутствует пик в области значений  $2\theta \approx 5.4^\circ$ . На рисунке 39б представлены два паттерна XRD для пленок F8BT, изготовленных методом центрифугирования (МЦ) при толщине 155 нм и методом полива (МП) при толщине 250 нм, были рассмотрены в диапазоне  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $8^\circ$ . Отсутствие четкого пика дифракции на паттернах, представленных на рисунке 39б, в области вокруг точки  $2\theta = 5.4^\circ$  указывает на преобладание аморфной фазы F8BT в исследованных пленках. Таким образом, применение модели экспоненциального хвоста распределения плотности состояний в исследованной пленке полимерного материала можно считать оправданным. В таком случае, для  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  с учетом (47-49) можно записать:

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \exp\left(\frac{\omega_i^2}{2a^2} + \frac{h\nu - E_0}{a}\right) \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{a(E_0 - h\nu) - \omega_i^2}{\sqrt{2}a\omega_i}\right) + 1 \right], \quad (50)$$

где  $E_0 = E_t - E_i$ .

Для гауссова распределения конечных состояний  $N_f(E)$  выбирается функция такого же вида, что и в выражении (48):

$$N_f(E) = A_f \exp\left(-\frac{(E - E_f)^2}{2\omega_f^2}\right), \quad (51)$$

где  $A_f$  – некоторый множитель,  $E_f$  – центр распределения,  $\omega_f$  – параметр распределения, характеризующий полуширину распределения на полувысоте. Край спектральной зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  определяется электронными переходами типа (III), поэтому для  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  с учетом (47, 48, 51) можно записать:

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \exp\left(-\frac{(h\nu - E_0)^2}{2w^2}\right), \quad (52)$$

где  $w^2 = \omega_i^2 + \omega_f^2$ ,  $E_0 = E_f - E_i$  – параметры гауссиана, описывающего край спектральной зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ .

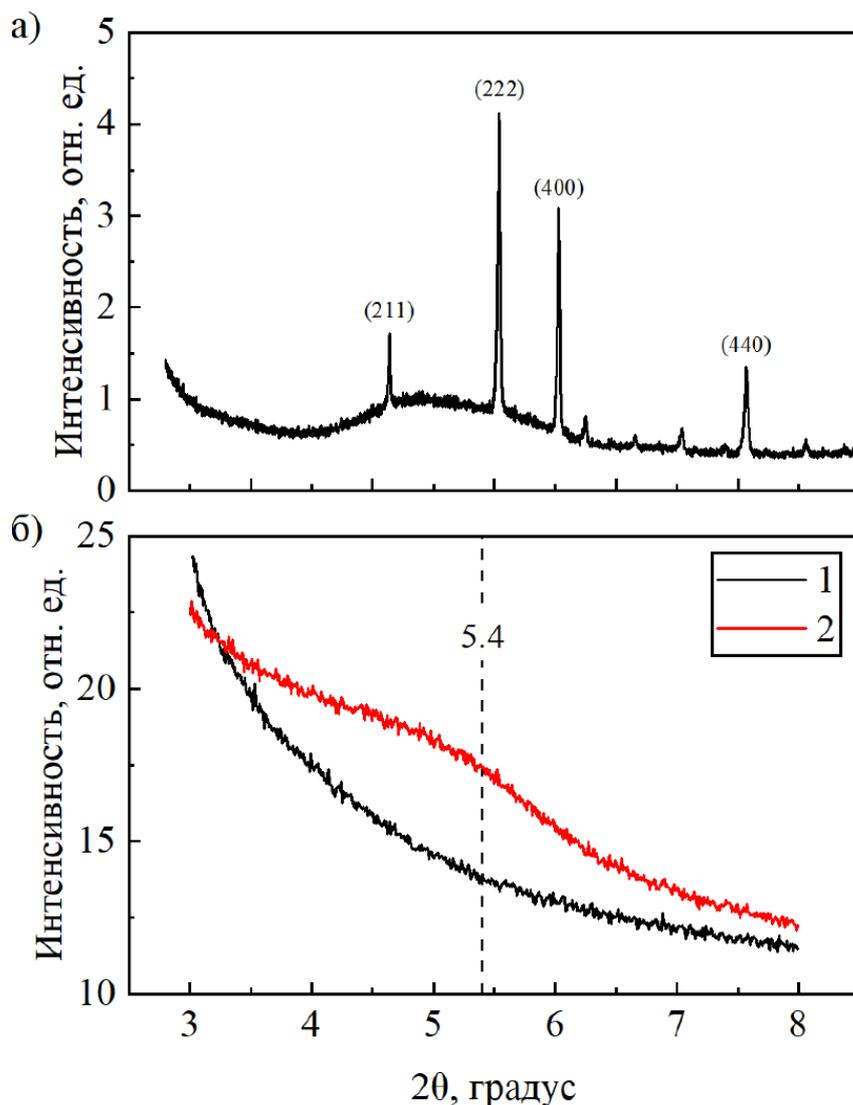


Рисунок 39. (а) Паттерн рентгеновского дифракционного анализа (XRD), полученный для пленки F8BT толщиной 155 нм, нанесенной методом центрифугирования на подложку ИТО.

Отмеченные пики с индексами кристаллографических поверхностей относятся к поликристаллическому слою ИТО. (б) Паттерны XRD, полученные для пленок F8BT, изготовленных: 1 – методом центрифугирования с толщиной готовой пленки 155 нм, 2 – методом полива с толщиной 250 нм [103].

Аппроксимация зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$  функциями (50) и (52) представлена на рисунке 40 черной пунктирной и красной сплошной линией, соответственно. При значениях параметров  $E_0 \approx 2.4$  эВ,  $\omega_i \approx 0.047$  эВ,  $a \approx 0.047$  эВ и  $A \approx 937$  функция

(50), как показано на рисунке 40, удовлетворительно аппроксимирует край поглощения. Результатами аппроксимации зависимости  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  функцией (52) являются значения параметров  $E_0 \approx 2.5$  эВ – расстояние между центрами распределений начальных и конечных состояний и  $w \approx 0.12$  эВ – величины, описывающей ширину их распределения. Как видно из рисунка 40, гауссова функция (52) удовлетворительно аппроксимирует не только край поглощения, но и «пик» поглощения в целом.

В итоге проведенный анализ показал, что в области высокоэнергетической части края спектр поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  ( $h\nu = 2.25-2.5$  эВ) может быть описан выражением (52), соответствующим гауссовому распределению конечных и начальных состояний оптических переходов. При этом низкоэнергетический «хвост» спектра  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  ( $h\nu < 2.3$  эВ) лучше описывается выражением (50), соответствующим экспоненциальному распределению конечных состояний.

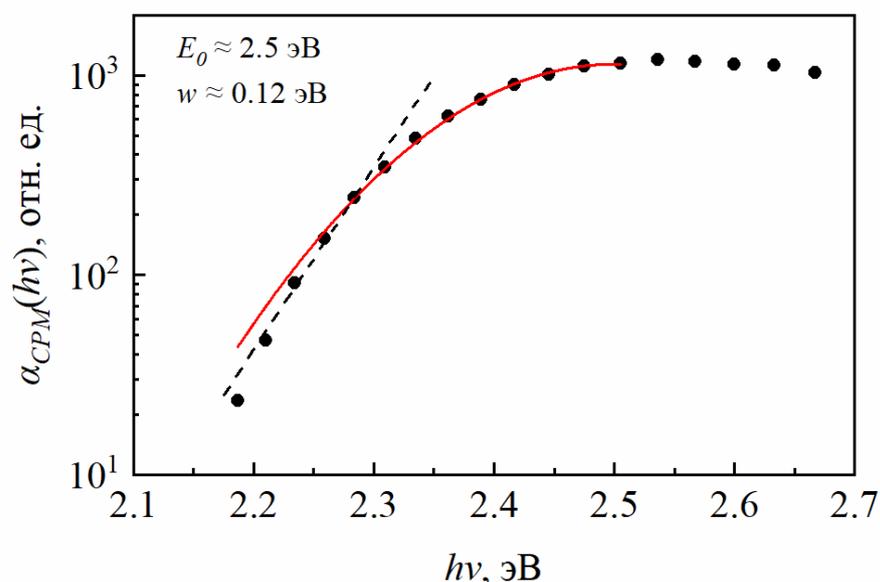


Рисунок 40. МПФ-спектр поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  (черные точки). Также представлены графики аппроксимации края поглощения функциями (50) (черная пунктирная линия) и (52) (красная сплошная линия) [103].

Таким образом можно сделать вывод, что распределение плотности электронных состояний в глубине зон ВЗМО и НСМО описывается гауссовыми функциями типа (48) и (51), а в «хвостах» распределений внутри запрещенной зоны – экспоненциальными функциями типа (49).

#### 4.4. Влияние толщины пленки на результаты измерений. Применимость метода МПФ

Как было рассмотрено выше, применимость метода МПФ зависит от толщины исследуемого слоя. Особенно этот фактор влияет на спектральную зависимость в случае сэндвичевой конфигурации образца, которая схематически изображена на рисунке 35а. Для корректного применения метода необходимо выполнение условия прозрачности  $\alpha(h\nu)d \ll 1$ . Выполнение этого условия приводит к тому, что поглощение фотонов и, как следствие, генерация носителей заряда происходит во всём объёме пленки. При этом вклад поглощённого фотона определенной энергии в генерацию фототока не зависит от толщины самой плёнки. В таком случае, зависимость  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  определяется выражением (19).

При большой толщине пленки и не выполнении условия прозрачности  $\alpha(h\nu)d \ll 1$ , генерация носителей заряда будет происходить вблизи прозрачного контакта, т.е. вблизи границы раздела ИТО-F8BT. Известно, что вблизи края поглощения с увеличением энергии кванта увеличивается и коэффициент оптического поглощения. При этом с увеличением коэффициента поглощения уменьшается толщина области эффективной генерации носителей заряда. Уменьшение толщины этой области до значений меньших толщины самой пленки приводит к тому, что уменьшается вероятность для носителей заряда достигнуть противоположного непрозрачного контакта. Следовательно, по мере увеличения толщины пленки, измеряемая величина  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , определяемая выражением (42), в коротковолновой части спектра должна уменьшаться. Этот эффект представлен на рисунке 41.

На рисунке 41 представлены спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , полученные для образцов пленки неупорядоченного фотопроводящего полимера F8BT толщиной от 140 до 1100 нм, изготовленных методами полива и центрифугирования. При сравнении спектров  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  для тонких (140, 155 и 250 нм) и толстых (885 и 1100 нм) пленок наблюдается эффект уменьшения величины  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  в диапазоне энергий кванта  $h\nu > 2.2$  эВ в спектральных зависимостях, полученных для толстых пленок. Таким образом, экспериментально установлено, что для сэндвичевой конфигурации образцов, выполнение условия прозрачности

пленки  $\alpha(h\nu)d \ll 1$  является наиболее критичным для применимости метода МПФ. Также стоит отметить, что спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  близких по толщине плёнок, 140 и 155 нм, но изготовленных различными методами, т.е. методом полива и методом центрифугирования, заметно отличаются.

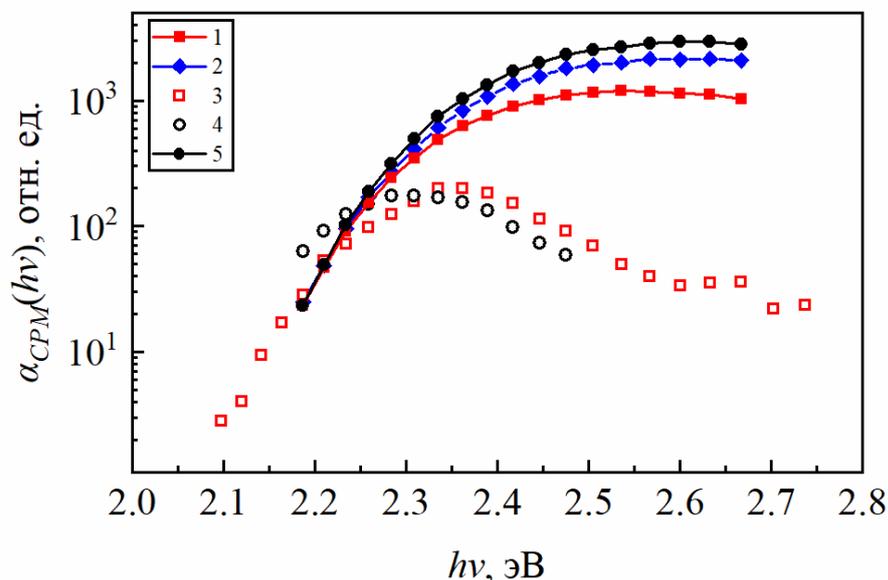


Рисунок 41. МПФ-спектры поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , полученные для пленок фотопроводящего полимера F8BT различной толщины: 1 – 140 нм, 2 – 250 нм, 3 – 885 нм, 4 – 1100 нм, полученных методом полива, и 5 – 155 нм, полученную методом центрифугирования [103].

#### 4.5. Выводы

1. Из сравнительного анализа спектральной зависимости плотности фототока  $\Delta j_{ph}(h\nu)$ , нормированного на плотность потока квантов падающего излучения  $N$ , и полученных методом постоянного фототока спектров коэффициента поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$  было установлено, что в пленке неупорядоченного фотопроводящего полимера F8BT толщиной 140 нм в интервале  $h\nu = 2.2-2.7$  эВ время жизни неравновесных носителей заряда практически не зависит от энергии фотона падающего излучения.
2. Анализ люксамперной зависимости  $\Delta J_{ph}(N)$ , полученной при различных энергиях фотонов падающего на образец излучения, позволил установить преобладание мономолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда в объеме полимерной пленки F8BT. Установлено, что независимость

времени жизни от энергии фотона наблюдается в диапазоне плотности потока падающего излучения  $N = 10^{12}-10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

3. На основании анализа спектров  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученных для пленки полимера F8BT толщиной 140 нм, установлено, что распределение плотности электронных состояний в глубине зон ВЗМО и НСМО описывается гауссовыми функциями, а в «хвостах» распределений внутри запрещенной зоны – экспоненциальными.
4. Показано влияние толщины пленки исследуемого материала на применимость метода постоянного фототока в случае сэндвичевой конфигурации образца. Установлено, что в пленках меньшей толщины, указанный метод обладает большей точностью.

В данной главе были исследованы особенности фотоэлектрических свойств фотопроводящего полимера F8BT. Для исследования характера распределения плотности состояний в этом материале применена предложенная в главе 3 методика анализа спектральных зависимостей поглощения, полученных с помощью метода постоянного фототока. При этом были проверены условия применимости методики, связанные с оптическими свойствами фотопроводящей пленки.

Как уже было отмечено во введении, ключевым недостатком органических неупорядоченных полупроводниковых материалов является низкая подвижность носителей заряда. Внедрение в объем таких материалов неорганических наночастиц, создание второй фазы и объемного гетероперехода в гибридном композиционном материале может компенсировать этот недостаток за счет повышения эффективности генерации неравновесных носителей заряда. В следующей главе будет исследован гибридный композиционный материал, который состоит из нанопластин CdSe, внедренных в фотопроводящую полимерную матрицу.

Рассмотренная выше, адаптированная для анализа органических фотопроводящих неупорядоченных материалов и апробированная в главах 3 и 4 методика анализа характера распределения плотности состояний в пленке

неупорядоченного фотопроводящего материала применяется в следующей главе для характеристики образца пленки указанного выше композита. Методика позволяет установить влияние внедрения неорганических наночастиц в полимерную матрицу на плотность распределения состояний в органической фазе.

## ГЛАВА 5. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГИБРИДНОМ КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ PCDTBT С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ CdSe

### 5.1. Технология получения и структура исследованных образцов пленки композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS

В этой главе представлены результаты исследования электрических, фотоэлектрических и оптических свойств тонкой плёнки композиционного материала, состоящего из нанопластин неорганического полупроводника, внедрённых в объём полимерной фотопроводящей матрицы [110]. В качестве неорганической составляющей гибридного композита использовались НП, состоящие из ядер CdSe, покрытых оболочкой CdS. В качестве органической неупорядоченной матрицы был выбран полимер Poly[*N*-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) [111] с шириной запрещенной зоны, равной 1.9-2.0 эВ. Аналогично PPQ-DBT и F8BT, рассмотренным в предыдущих главах, с точки зрения представленной в литературном обзоре классификации полимерных материалов PCDTBT также является нелегированным и неупорядоченным, а сам полимер, из которого изготовлена исследованная пленка, также является сопряжённым и невырожденным.

#### 5.1.1. Неорганический и органический компоненты

В качестве неорганической составляющей гибридного композита использованы НП CdSe/CdS, двумерные наноразмерные гетероструктуры типа «ядро-оболочка». При формировании композита использованы НП с латеральными размерами 30 x 150 нм и с толщиной около 4 нм, в которых реализуется эффект размерного квантования в направлении вдоль толщины НП. Ядро НП состоит из 3.5 монослоёв (МС) CdSe, а оболочка – из двух МС более широкозонного полупроводника CdS. На рисунке 42 представлены изображения тонкой (~ 70 нм) пленки смеси полимера PCDTBT и НП CdSe/CdS на проводящей подложке ITO (рис. 42аб) и изображение пленки исследованного образца, толщиной около 150 нм (рис. 42в), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Изображения СЭМ

были получены в лаборатории криоэлектроники физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Светлые контрастные области соответствуют фазе НП CdSe/CdS, а темные области – полимерной матрице PCDTBT. Также на рисунке 42г приведено схематичное изображение гетероструктуры НП. На рисунке 42д представлено изображение нескольких НП, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рисунке 42е показана схема структуры изготовленных образцов.

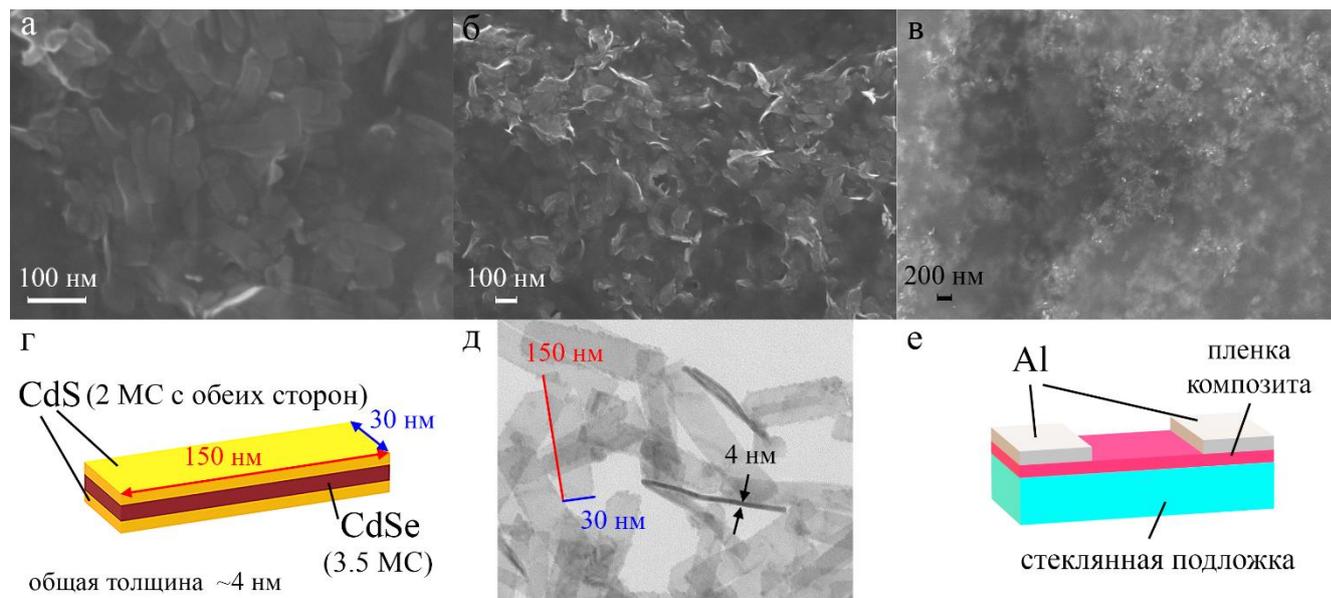


Рисунок 42. Изображения двух образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): (а, б) тестовые образцы – тонкие пленки (около 70 нм толщиной) гибридного композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS на проводящей подложке ITO; (в) исследованный образец – пленка PCDTBT:CdSe/CdS толщиной 150 нм на непроводящей подложке (стекло). Светлые области соответствуют неорганической фазе, сформированной из НП CdSe/CdS, темные области – органической фазе из полимера PCDTBT. Тестовые образцы были изготовлены из того же раствора на проводящей подложке ITO с целью получения изображений строения композиционного материала более высокого разрешения. (г) Схематичное изображение структуры НП CdSe/CdS. (д) Изображение нескольких НП CdSe/CdS, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. (е) Схематичное изображение структуры исследованного образца. Зазор между контактами – 1 мм [110].

НП типа ядро-оболочка CdSe/CdS были получены по методике, описанной в работе [15]. Для получения наночастиц CdSe/CdS, однофазные НП CdSe были использованы в качестве материала ядра, в котором реализуется экситонный

переход из подзоны тяжелых дырок в подзону проводимости ( $1hh-1e$ ) на длине волны 463 нм. Рост оболочки проводился коллоидным методом атомно-слоевого осаждения. По завершении роста оболочки наночастицы были промыты и стабилизированы олеиновой кислотой в соответствии с методом, представленным в работе [15].

Рост оболочки сопровождался выраженным красным сдвигом в полосах экситонного поглощения наночастиц, что свидетельствует о росте оболочки по толщине наночастиц [15, 112]. Малая скорость роста оболочки в латеральных направлениях пластины позволяет предположить отсутствие слоев оболочки на малых гранях пластины.

В качестве органической неупорядоченной матрицы был выбран полимер PCDTBT. Выбор органической матрицы основан на свойствах этого полупроводникового сопряженного полимера с шириной запрещенной зоны, равной 1.9-2.0 эВ. В частности, PCDTBT обладает высокой температурной стабильностью, т.е. способностью сохранять свою молекулярную структуру и физические свойства при высоких температурах, в частности до 150 °С в кислородной и до 350 °С в азотной атмосферах [113]. Помимо этого, лабораторные солнечные элементы, в качестве основы которых был использован этот полимерный материал, обладают достаточно долгим временем жизни [114] в реальных рабочих условиях, что указывает на устойчивость полимера PCDTBT длительному воздействию солнечного света.

Анализ состава раствора и изображений готовой пленки (рис. 42в) двухфазного материала позволил оценить объемную долю фазы наночастиц приблизительно равной 7%. Как видно на рисунке 42а-в, НП имеет тенденцию к формированию кластеров различных объемов: от нескольких наночастиц до больших конгломератов. Как видно из рисунка 42в, большие кластеры могут быть соединены между собой. Такая особенность структуры исследованного образца может привести к возникновению канала проводимости, при котором носители заряда будут перемещаться между контактами только по фазе НП. Также стоит

отметить, что, как видно из рисунка 42б, НП в составе полимерного композита могут быть подвержены изгибу и скручиванию.

Смесь растворов полимера PCDTBT и НП CdSe/CdS в хлороформе была нанесена на стеклянную подложку с помощью центрифугирования при 1000 об./мин. Растворы НП и полимера с концентрацией 10 г/л каждый были смешаны в соотношении 1:3 (раствор НП к раствору полимера). Полученная пленка была высушена в атмосфере аргона (Ar) при температуре 70 °С в течение 24 часов. Наконечники алюминиевые электроды были нанесены на пленку в планарной конфигурации (см. рисунок 42е) с помощью метода термического испарения. Расстояние между электродами составило 1 мм.

Образцы коллоидных нанопластин были изготовлены научной группой под руководством д.х.н. Р.Б. Васильева в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Образцы пленок полимера и композиционного материала были изготовлены научной группой под руководством д.ф.-м.н. А.Р. Тамеева в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

### *5.1.2. Энергетическая диаграмма исследованного материала*

На рисунке 43 показана энергетическая диаграмма пленки композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS. На этом же рисунке показано положение уровня Ферми для алюминия Al, из которого изготовлены контакты на образце. Энергетические положения краев зон полупроводниковых компонентов и уровня Ферми алюминиевых контактов на данной диаграмме представлены относительно уровня вакуума. Положение уровней ВЗМО и НСМО полимера PCDTBT были оценены в работе [115]. Положение уровней  $E_C$  и  $E_V$  НП, состоящих из CdSe, вдоль направления, перпендикулярного плоскости НП, с учетом сдвига  $E_C$  и  $E_V$  относительно их положений в объемном CdSe были оценены по результатам работ [15, 16, 17].

Представленная на рисунке 43 энергетическая диаграмма, получена на основе результатов работы [18], и может быть использована для интерпретации

результатов эксперимента в предположении, что основной перенос носителей заряда из полимера в НП и из НП в полимер происходит через края НП, перпендикулярные ее основной плоскости. Поскольку указанные положения  $E_C$  и  $E_V$  являются характеристикой НП CdSe/CdS как двухфазной структуры в целом, то при рассмотрении энергетической диаграммы гибридного композита вклад оболочки CdS можно учесть в значениях  $E_C$  и  $E_V$ . Отметим, что положения представленных на рисунке 43 уровней  $E_C$  и  $E_V$  НП не зависят от направления протекания тока, а являются собственным свойством пластинок, поскольку они характеризуют минимальную энергию электрона и максимальную энергию дырки, делокализованных в пределах НП.

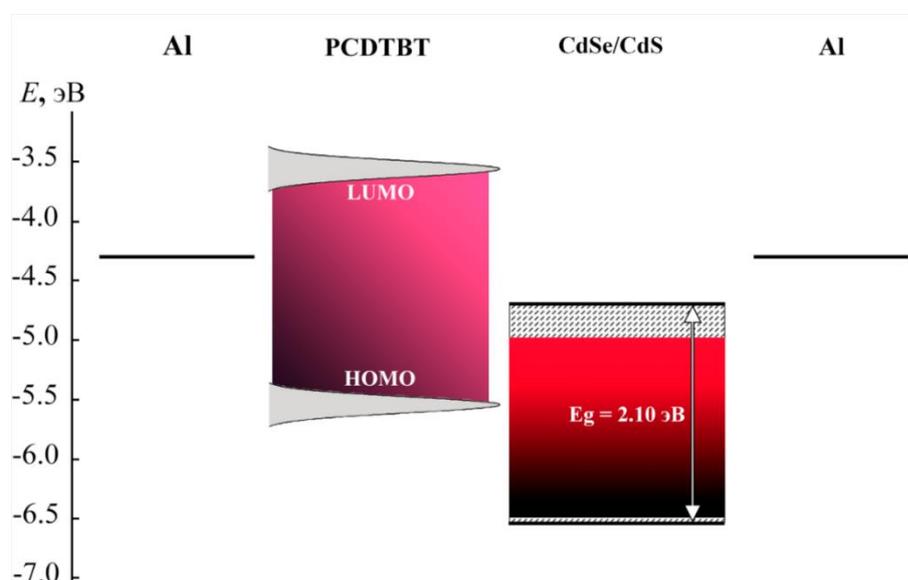


Рисунок 43. Иллюстрация энергетической структуры композита PCDTBT:CdSe/CdS. Заполненная область представляет запрещенную зону соответствующего полупроводникового компонента (полимера PCDTBT и объемного CdSe). Штрихом показано уширение запрещенной зоны НП CdSe/CdS относительно запрещенной зоны объемного CdSe. Энергетические положения уровней краев зон и уровня Ферми Al представлены относительно уровня вакуума [110].

Положения уровней ВЗМО и НСМО PCDTBT, а также  $E_C$  и  $E_V$  НП, представленные на рисунке 43, указывают на то, что двухфазная структура исследованного композита может обладать свойствами объемного гетероперехода. Согласно приведенной диаграмме, при возникновении электрон дырочной пары вблизи границы раздела фаз дырка с наибольшей вероятностью окажется на уровне

ВЗМО PCDTBT, а электрон перейдет на уровень  $E_C$  НП, т.е. происходит процесс пространственного разделения свободных носителей заряда. Протекание такого процесса может привести к уменьшению темпа рекомбинации и, следовательно, увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда.

### *5.1.3. Характеризация исследованных образцов*

На рисунке 44 показаны спектральные зависимости коэффициента пропускания готовой пленки исследованного композиционного материала, пленки чистого полимера PCDTBT, а также коллоидного раствора НП CdSe/CdS (растворитель N-метилформамид). В спектре пропускания коллоидного раствора НП CdSe/CdS хорошо различимы минимумы на длинах волн 580 нм (2.14 эВ), 538 нм (2.30 эВ) и 467 нм (2.66 эВ), относящиеся к экситонным переходам из подзон тяжелых, легких и спин-орбитально отщепленных дырок в подзону проводимости (hh-e, lh-e и so-e), соответственно. В спектре композитной пленки, содержащей НП CdSe/CdS, данные особенности не различимы. Ввиду невыраженного различия линейных спектров пропускания пленки чистого полимера и композита дополнительно был рассчитан спектр дифференциального пропускания образца – относительное изменение спектра пропускания полимера PCDTBT при добавлении в него НП CdSe/CdS (см. вставку на рисунке 44). На данном спектре становятся различимыми особенности, соответствующие экситонным переходам НП CdSe/CdS: hh-e, lh-e и so-e. Помимо этого, из спектра дифференциального пропускания определена область длин волн (выделена оранжевым цветом на рисунке 44), соответствующая уширению и сдвигу спектров пропускания образцов.

Как было отмечено выше, первый пик поглощения, находящийся в области значений энергии квантов  $h\nu = 2.14$  эВ, соответствует пику экситонного поглощения и переходу электрона из подзоны тяжелых дырок в подзону проводимости (1hh-1e) [116]. Согласно результатам работ [15, 16, 17, 117] положение пика определяется как толщиной ядра, так и толщиной оболочки НП. Сравнивая результаты указанных работ с результатами измерения спектральной зависимости поглощения раствора НП, представленными на рисунке 44, можно прийти к выводу, что ядро пластины состоит из 3.5 монослоев CdSe, а оболочка

пластины – из двух монослоев CdS с каждой стороны. Учитывая постоянные кристаллической решетки указанных материалов [16], можно определить толщину НП, как 4.1 нм.

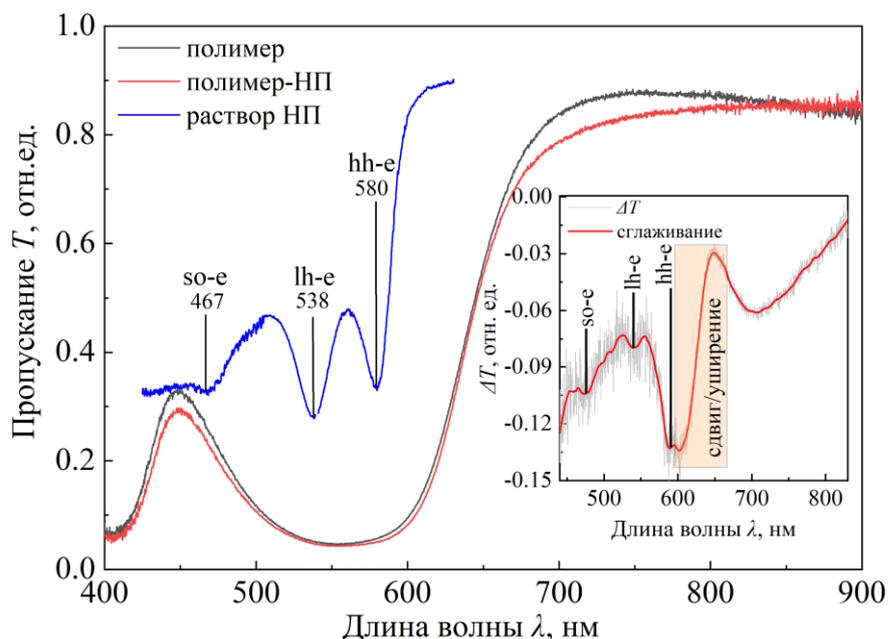


Рисунок 44. Спектры пропускания пленки полимера PCDTBT с долей НП CdSe/CdS (красная линия), пленки полимера PCDTBT (черная линия) и коллоидного раствора НП CdSe/CdS (синяя линия). На вставке представлено относительное изменение спектра пропускания полимер PCDTBT при добавлении в него НП CdSe/CdS [110].

Измерены спектральные зависимости фотолюминесценции (ФЛ) композитной пленки полимера PCDTBT с НП CdSe/CdS и пленки чистого полимера PCDTBT, возбуждаемых лазерными импульсами на длине волны 360 нм (длительность импульсов 10 нс, интенсивность  $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Указанные зависимости приведены на рисунке 45 в сравнении со спектром ФЛ коллоидного раствора НП CdSe/CdS при возбуждении лазерными импульсами на порядок меньшей интенсивности. В спектре ФЛ композитной пленки в районе 600 нм есть небольшая особенность, связанная с ФЛ НП. Данная особенность лежит в области высокого поглощения полимера PCDTBT и проявляется только при достаточно высоких плотностях лазерного возбуждения ввиду сильного перепоглощения. Также стоит обратить внимание на красное смещение спектра фотолюминесценции, полученного для композита, по сравнению со спектром, измеренным для полимерной пленки.

Спектральные зависимости пропускания и ФЛ были получены в лаборатории нелинейной оптики кафедры физики полупроводников и криоэлектроники физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

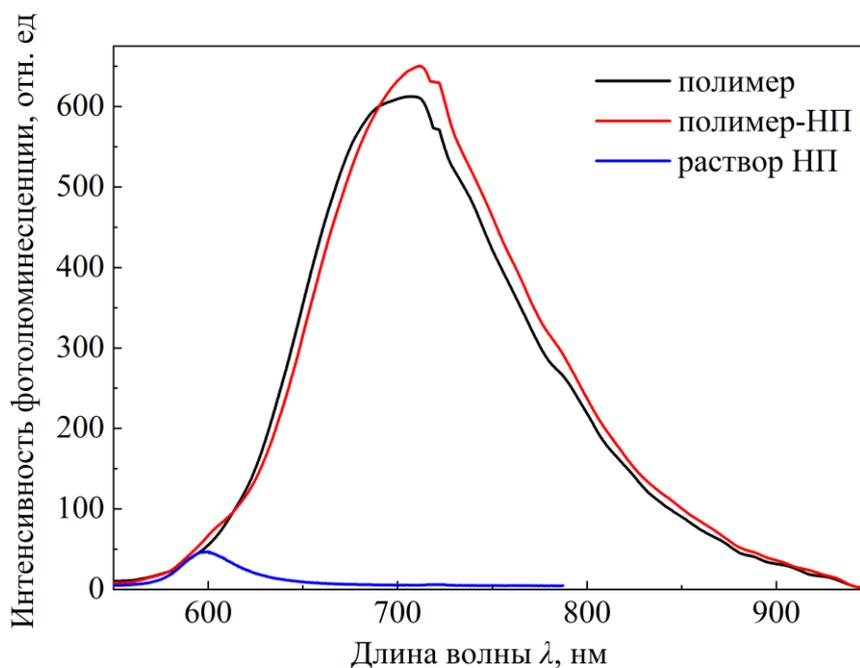


Рисунок 45. Спектры ФЛ пленки полимера PCDTBT с долей НП CdSe/CdS и пленки чистого полимера PCDTBT. Спектр ФЛ коллоидного раствора НП CdSe/CdS измерен при низкой интенсивности возбуждения [110].

Для анализа влияния НП на распределение плотности состояний фотопроводящей органической матрицы были проанализированы полученные с помощью МПФ спектральные зависимости поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ . Указанные экспериментальные зависимости, нормированные на значение при  $h\nu = 2$  эВ, представлены на рисунке 46. Как видно на рисунке 46а, спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , полученные для композитной пленки PCDTBT: CdSe/CdS (красные точки) и полимерной пленки PCDTBT (серые точки) практически совпадают. Однако, как и в случае спектров фотолюминесценции, представленных выше, внедрение НП в объем полимерной матрицы приводит к малозаметному красному смещению края спектра поглощения материала. На рисунке 46б приведены аппроксимации функцией (53) краёв спектральных зависимостей поглощения  $\alpha_{СРМ}(h\nu)$ , полученные с учетом модели гауссового распределения так же, как это было выполнено в работах [89, 90, 107]:

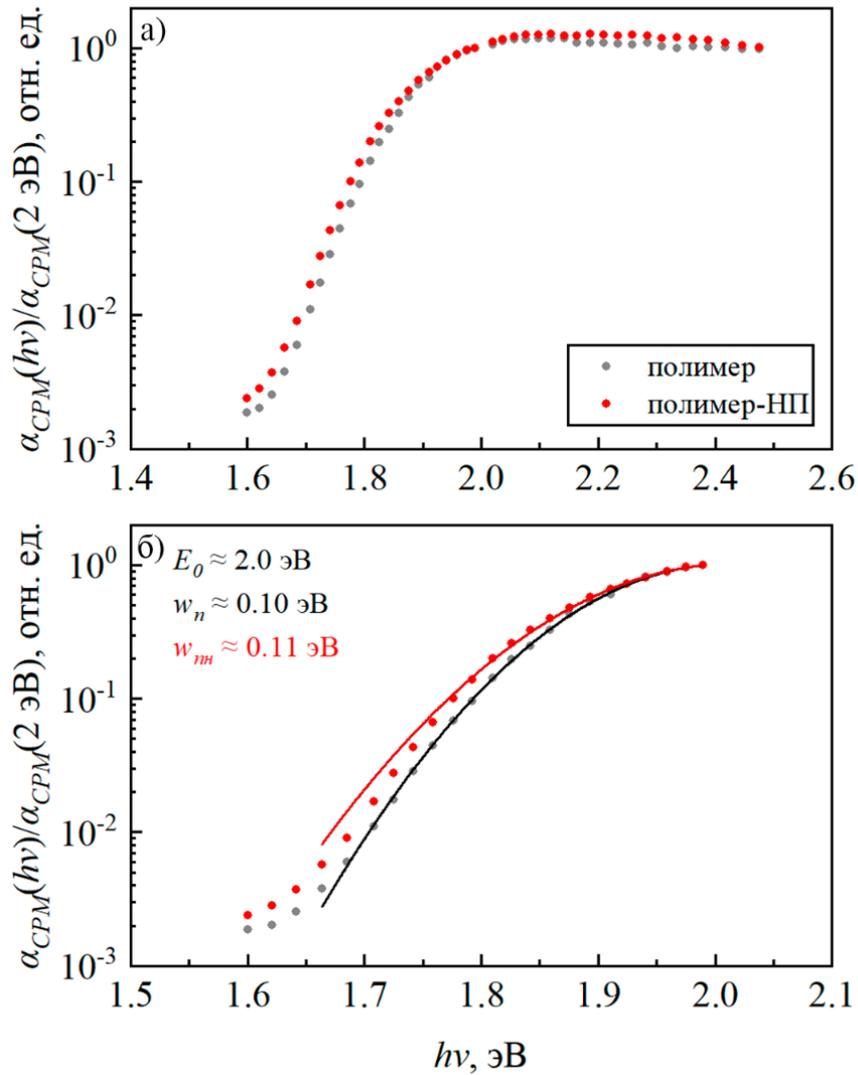


Рисунок 46. (а, б) Спектральные зависимости поглощения  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , полученные с помощью МПФ, нормированные на значение в точке  $h\nu = 2$  эВ. Зависимости получены для пленок гибридного композиционного (PCDTBT: CdSe/CdS, красные точки) и полимерного (PCDTBT, серые точки) материалов. Указанные зависимости получены при  $U = 5$  В,  $T = 295$  К. На панели (б) представлены края зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , аппроксимированные функцией (53).

$$\alpha_{CPM}(h\nu) \sim A \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2w^2}\right), \quad (53)$$

где  $w$ ,  $E_0$  – параметры гауссиана, описывающего край спектральной зависимости  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ . Согласно результатам предыдущих глав, параметр аппроксимации  $E_0$  соответствует энергетическому расстоянию между пиками гауссовых распределений начальных и конечных электронных состояний оптических переходов, а  $w$  определяется как среднеквадратичная величина ширин этих гауссовых распределений.

Результатом аппроксимации является набор значений указанных параметров. Для обеих пленок величины  $E_0$  оказались практически равными и составили 2.0 эВ. В совокупности с совпадением форм указанных зависимостей  $\alpha_{CPM}(h\nu)$ , это указывает на то, что основной вклад в поглощение и генерацию неравновесных носителей заряда и экситонов вносит полупроводниковая полимерная матрица. В свою очередь, величины параметра  $w$  для пленок композита и полимера отличается. Для композита PCDTBT:CdSe/CdS  $w_{\text{нп}} \approx 0.11$  эВ, а для чистого полимера PCDTBT –  $w_{\text{п}} \approx 0.10$  эВ. Различие параметров указывает на изменение ширины гауссианов распределения электронных состояний в полимерной матрице, которое вызвано присутствием НП в объеме пленки. Такое изменение распределения плотности электронных состояний приводит к наблюдаемому красному смещению края спектральных зависимостей ФЛ и поглощения. Таким образом, из рисунков 44, 45 и 46 видно, что при комнатной температуре основной вклад в поглощение и ФЛ пленки композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS с объёмной долей фазы НП 7% в измеряемом диапазоне длин волн вносит полимер PCDTBT.

## 5.2. Фотоэлектрические свойства композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS

### 5.2.1. Спектральные зависимости фотопроводимости

На рисунке 47 представлены полученные при различных температурах (300, 345 и 390 К) спектральные зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)/N$  композита PCDTBT:CdSe/CdS (красные точки) и чистого полимера PCDTBT (синие точки). Приведенная спектральная зависимость вычисляется как разность  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu) = \sigma_{lux}(h\nu) - \sigma_{dark}$ , где  $\sigma_{lux}(h\nu)$  – измеряемая проводимость материала при освещении монохроматическим светом с энергией фотонов, равной  $h\nu$ , и  $\sigma_{dark}$  – измеряемая проводимость материала в отсутствие освещения. Зависимости фотопроводимости нормированы на плотность потока квантов излучения  $N$ . Измерения проводились при различных напряжениях, приложенных к образцу.

Как видно из рисунков 47а-в, для указанных выше температур формы зависимостей  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$ , полученные для чистого полимера и композита при одинаковых напряжениях на контактах ( $U = 40$  В) и температурах, в области  $h\nu <$

2.1 эВ практически совпадают. Этот результат позволяет предположить, что фотогенерация носителей заряда в композите при освещении монохроматическим светом с энергией фотонов  $h\nu < 2.1$  эВ происходит преимущественно в объеме полимерной фазы композиционного материала. Однако при температуре  $T = 390$  К указанные спектральные зависимости  $\Delta\sigma_{ph}(h\nu)$  в области энергий  $h\nu > 2.1$  эВ несколько различаются по форме. Это может указывать на то, что введенные в объем полимера наночастицы вносят вклад в фотогенерацию носителей заряда при высоких температурах и освещении материала фотонами с энергией  $h\nu > 2.1$  эВ.

Сопоставление данных, представленных на рисунках 47а-в, показывает, что с ростом температуры фотопроводимость как чистого полимера, так и композита возрастает. Величина фотопроводимости композита превышает значение, полученное для чистого полимера. Однако, соотношение этих величин также зависит от температуры. При комнатной температуре ( $T = 300$  К, рис. 47а) величина фотопроводимости композита практически совпадает с величиной фотопроводимости чистого полимера. При повышении температуры до  $T \approx 345$  К (рис. 47б) фотопроводимость исследованного композита превышает фотопроводимость чистого полимера на один порядок величины во всем исследованном спектральном диапазоне. Однако, из рисунка 47в видно, что при повышении температуры до  $T = 390$  К отношение между величинами фотопроводимости композита и чистого полимера уменьшается и составляет меньше одного порядка величины.

По-видимому, темп увеличения фотопроводимости композита с ростом температуры превышает темп увеличения фотопроводимости чистого полимера в области температур  $T < 345$  К. Однако, сопоставление результатов измерений также указывает на то, что при дальнейшем повышении температуры темп увеличения фотопроводимости композита становится меньше, чем у чистого полимера. Для лучшего понимания влияния температуры и электрического поля на фотопроводимость композита необходимо рассмотреть зависимости фотопроводимости от температуры, полученные при различных напряжениях смещения.

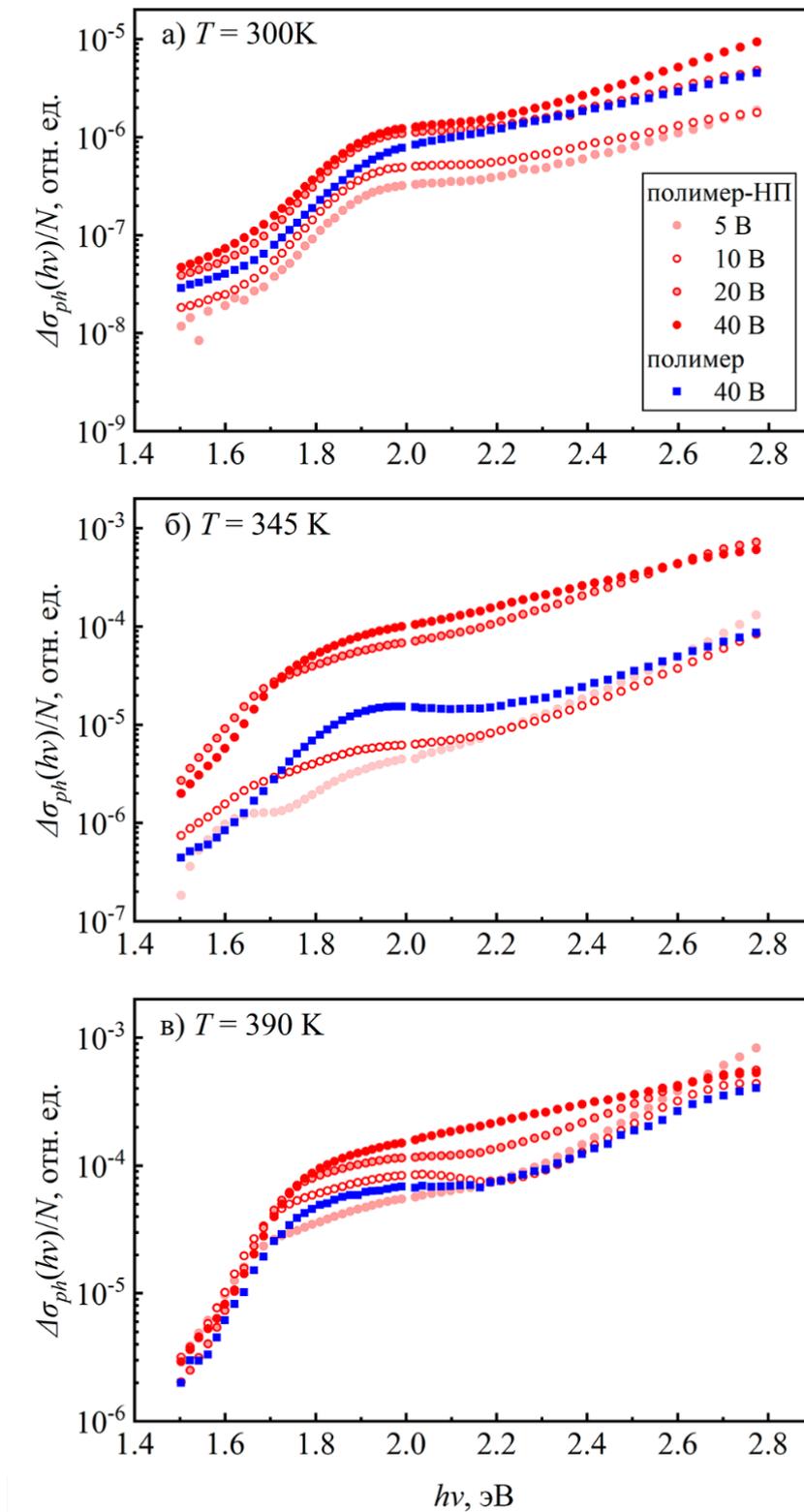


Рисунок 47. Спектральные зависимости фотопроводимости композита PCDTBT:CdSe/CdS (красные точки) и чистого полимера PCDTBT (синие точки) (а) при температуре  $T = 300\text{ K}$ , (б) при температуре  $T = 345\text{ K}$  и (в) при температуре  $T = 390\text{ K}$ . Измерения выполнены при различных напряжениях, поданных на контакты, и в условиях вакуума при остаточном давлении  $P = 10^{-3}\text{ Па}$  [110].

### 5.2.2. Температурные зависимости фотопроводимости

На рисунке 48 представлены зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  пленок композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS и чистого полимера PCDTBT от температуры, полученные при различных энергиях фотонов падающего излучения ( $h\nu \approx 1.7$  эВ, 1.9 эВ и 2.2 эВ). Приведенные зависимости фотопроводимости нормированы на плотность потока квантов излучения  $N$ . Измерения выполнены при различных напряжениях, приложенных к образцу.

Как видно из рисунков 48а-в, наклон кривой зависимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученной для композита при напряжении  $U > 20$  В в области температур  $T < 340$  К больше, чем у чистого полимера. Это указывает на то, что в данном температурном диапазоне темп роста фотопроводимости исследованного композита с увеличением температуры больше, чем у чистого полимера. Однако в то же время, как видно из рисунков 48а-в, наклон кривой температурной зависимости фотопроводимости композита при  $U > 20$  В в области больших температур ( $T > 340$  К) уменьшается. Это указывает на то, что зависимость  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  композита может иметь характер насыщения при повышении температуры в области высоких температур  $T > 340$  К. Эти факты соответствуют представленным выше результатам измерений спектральных зависимостей фотопроводимости при различных температурах.

Указанные особенности температурной зависимости фотопроводимости композита зависят от величины подаваемого напряжения. Как видно из рисунков 48а-в, в случае композитного материала PCDTBT:CdSe/CdS рост напряжения, подаваемого на контакты, приводит к увеличению наклона кривой зависимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  в области температур  $T < 340$  К и уменьшению наклона данной зависимости при  $T > 340$  К. Следовательно, величина подаваемого напряжения влияет на процессы, приводящие к резкому росту фотопроводимости композита в области температур  $T < 340$  К и насыщению данной характеристики в области  $T > 340$  К.

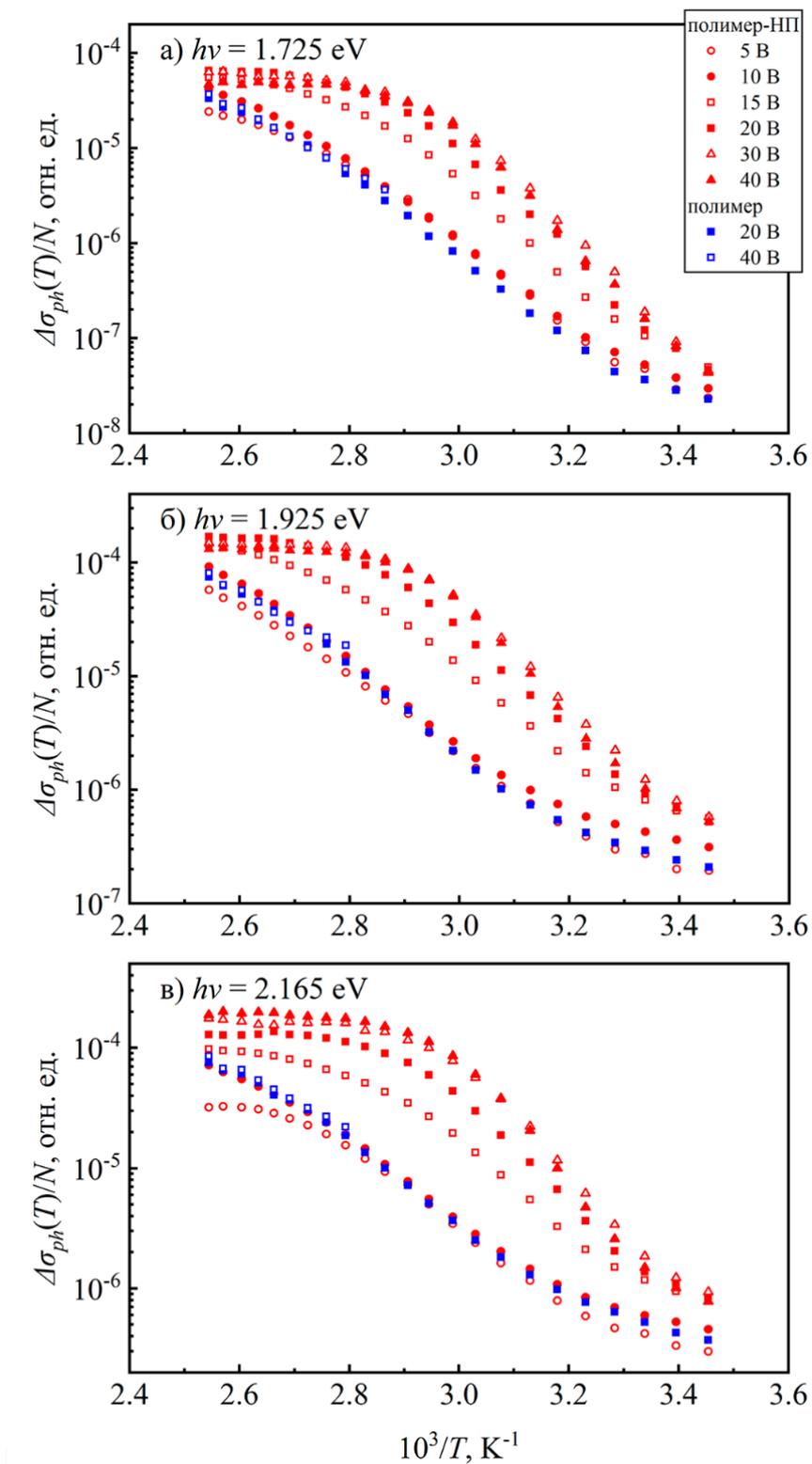


Рисунок 48. Температурные зависимости фотопроводимости композита PCDTBT: CdSe/CdS (красные точки) и чистого полимера PCDTBT (синие точки), полученные при энергии фотонов падающего на образец излучения (а)  $h\nu = 1.725$  эВ,  $N = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  (б)  $h\nu = 1.925$  эВ,  $N = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  и (в)  $h\nu = 2.165$  эВ,  $N = 3.7 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  и при различных напряжениях смещения [110].

В свою очередь, зависимость  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученная для композита при напряжении  $U < 15$  В, слабо отличается от зависимостей  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученных для чистого полимера при  $U = 20$  В и 40 В. По-видимому, сильное влияние напряжения и, как следствие, электрического поля на зависимость  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  композита связано с наличием наночастиц в объеме пленки.

Стоит также отметить различие между зависимостями  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученными при  $h\nu < 2.1$  эВ (рис. 48а и 48б) и  $h\nu > 2.1$  эВ (рис. 48в), в области температур  $T > 340$  К. Как видно на рисунках 48а и 48б, зависимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученные при  $h\nu < 2.1$  эВ и при различных приложенных напряжениях, в области насыщения ( $T > 340$  К) слабо отличаются по величине фотопроводимости. В то же время, согласно рисунку 48в, величина фотопроводимости в области насыщения зависимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , полученной при  $h\nu > 2.1$  эВ, увеличивается с ростом подаваемого на образец напряжения. Это связано с тем, что зависимость  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  для  $h\nu \approx 2.17$  эВ получена при меньших значениях плотности потока фотонов, чем в случае зависимостей  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ , измеренных при  $h\nu < 2.1$  эВ. С учетом различных значений коэффициента поглощения для энергий  $h\nu$ , примененных в данном измерении, это приводит к различным значениям концентраций неравновесных носителей заряда. Как будет показано далее, концентрация носителей заряда в объеме материала влияет на то, какой из возможных механизмов переноса заряда определяет проводимость или фотопроводимость исследованного материала. Однако прежде, чем исследовать влияние концентрации носителей заряда, необходимо обратить внимание на распределение плотности состояний в исследованном композите.

Как было отмечено выше, формы спектральных зависимостей фотопроводимости, полученные при одних и тех же значениях температуры и напряженности электрического поля (рис. 47) практически совпадают при энергиях  $h\nu < 2.1$  эВ и незначительно отличаются при энергиях  $h\nu > 2.1$  эВ, а также практически совпадают спектры фотолуминесценции, пропускания и поглощения (рис. 44, 45 и 46) чистого пленок полимера PCDTBT и композиционного материала PCDTBT: CdSe/CdS. Следовательно, основной вклад в поглощение света и

генерацию носителей заряда в композите вносит его полимерная матрица. При этом фаза НП может влиять на процессы генерации неравновесных носителей заряда. Как было предположено в разделе 5.1.2., это влияние может заключаться в разделении экситонов, возникших в полимерной матрице при поглощении света, на свободные электрон и дырку. При этом электрон попадает на состояние НП, а дырка остается в объеме полимера. Таким образом, внедрение фазы НП может не только увеличить время жизни, но и повысить темп генерации свободных неравновесных носителей заряда. По нашему мнению, указанные процессы в совокупности приводят к повышению фотопроводимости исследованного композита по сравнению с чистым полимером.

Интенсивности протекания рассмотренных процессов пространственного разделения свободных носителей заряда и экситонов на границе фаз зависят от температуры. В частности, возможно, что с повышением температуры увеличивается длина диффузии свободных неравновесных носителей заряда и экситонов [118, 119, 120, 121], что, в свою очередь, увеличивает вероятность этих частиц достичь границы раздела фаз. В то же время, поскольку основной вклад в поглощение света и создание экситонов и свободных электрон-дырочных пар вносит полимер, интенсивность протекания указанных процессов разделения носителей заряда определяется вероятностью переноса электрона из локализованного состояния в объеме полимера на состояние в зоне проводимости НП. Как уже было рассмотрено в разделе 1.3., согласно работам [18, 82, 83], эта вероятность может иметь активационную зависимость от температуры. Таким образом, в совокупности с ростом подвижности носителей заряда при увеличении температуры эти процессы могут определять температурную зависимость фотопроводимости исследованного материала.

### *5.2.3. Насыщение фотопроводимости при повышении температуры и напряжения*

Как было рассмотрено выше, рост температуры должен приводить к повышению эффективности разделения носителей заряда и, как следствие, к повышению концентрации неравновесных носителей заряда. При этом частицы, возникнув в полимерной фазе в виде свободных дырок и электронов или экситонов,

разделяются пространственно на границе фаз таким образом, что дырки остаются в органической матрице, а электрон попадает на состояние в фазе НП. Однако, по нашему мнению, существует предел концентрации неравновесных носителей заряда и экситонов, которые могут быть созданы в объеме полимерной матрицы исследуемого композита при поглощении света. Существование такого предела может приводить к насыщению температурных зависимостей фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  при высоких температурах ( $T > 340$  К на рис. 48аб).

Для того, чтобы убедиться в существовании предела фотогенерации неравновесных носителей заряда и экситонов в объеме полимерной матрицы, была получена люксамперная зависимость для исследованной пленки композиционного материала. На рисунке 49 представлены люксамперные зависимости, полученные при освещении композита монохроматическим светом с энергией кванта  $h\nu = 2$  эВ при различных температурах и величинах приложенного напряжения. Полученные зависимости представлены в виде зависимости плотности фототока от интенсивности падающего излучения  $\Delta j_{ph}(N)$  в двойных логарифмических координатах. Как было показано выше, величина запрещенной зоны  $E_{g1}$  полимера равна приблизительно 2 эВ в то время, как ширина запрещенной зоны НП, равна приблизительно  $E_{g2} = 2.1$  эВ. Таким образом, выбранная для измерений люксамперных зависимостей энергия кванта удовлетворяет условию  $E_{g1} \leq h\nu < E_{g2}$ , при котором возбуждение неравновесных носителей происходит только в полимерной матрице, и полученные люксамперные зависимости могут показать влияние процессов, связанных со взаимодействием полимерной матрицы и НП, на темп и характер рекомбинации неравновесных носителей заряда, исключая при этом процессы рекомбинации и генерации носителей заряда в объеме фазы НП.

Полученные люксамперные зависимости были аппроксимированы функцией вида, аналогичной (46):

$$\Delta j_{ph}(N) \sim N^\gamma, \quad (54)$$

где  $\Delta j_{ph}$  – плотность фототока в исследованном материале,  $N$  – плотность потока фотонов падающего на образец излучения,  $\gamma$  – показатель степени.

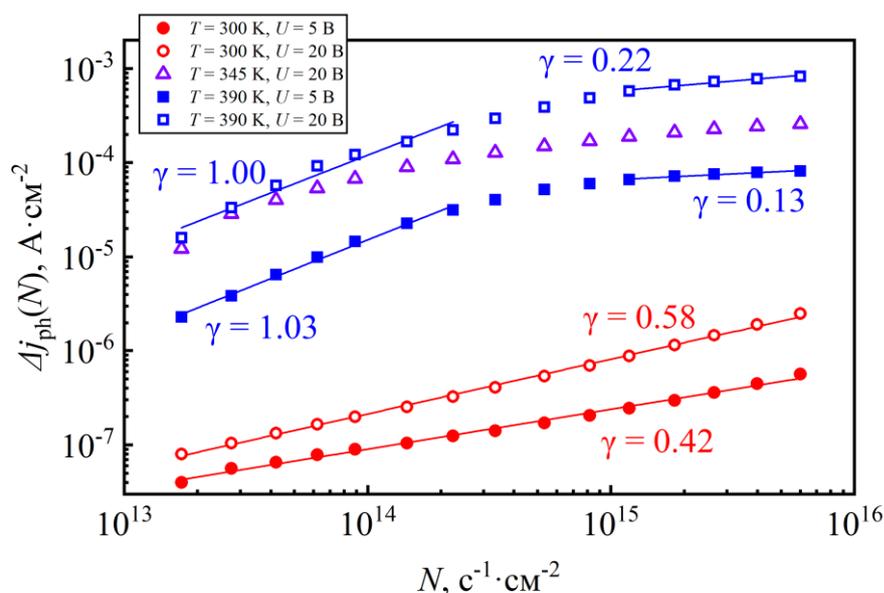


Рисунок 49. Люксамперные зависимости композита PCDTBT:CdSe/CdS, полученные при температурах, равных  $T = 300$  К (круги),  $T = 345$  К (треугольники) и  $T = 390$  К (квадраты), и приложенных напряжениях, равных  $U = 5$  В (сплошные точки) и  $U = 20$  В (выколотые точки). Зависимости получены при освещении пленки композиционного материала светом с энергией фотонов  $h\nu = 2$  эВ. Линиями показана аппроксимация представленных зависимостей степенной функцией (54) [110].

Как видно из рисунка, температура существенно влияет на характер полученных люксамперных зависимостей. В случае зависимостей, полученных при комнатной температуре ( $T = 300$  К), во всей области интенсивностей падающего света показатель степени  $\gamma$  имеет значения, близкие к 0.5, что указывает на преобладание бимолекулярной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Это связано с тем, что неравновесные носители заряда генерируются и рекомбинируют в объеме полимерной матрицы. Отсутствие эффекта насыщения фотопроводимости при такой температуре связано с малостью концентрации неравновесных носителей заряда, вызванной, по-видимому, низкой эффективностью их разделения при  $T = 300$  К. Следовательно, наблюдаемый фототок будет определяться числом переносимых по полимерной фазе электронов и дырок, концентрация которых в рамках измерения люксамперной зависимости будет увеличиваться с ростом интенсивности падающего излучения и ограничиваться темпом бимолекулярной рекомбинации этих частиц в объеме полимерной фазы.

В то же время, повышение температуры до 345 К и далее до 390 К, как видно из рисунка 49, приводит к тому, что значение показателя  $\gamma$  при аппроксимации экспериментальных данных зависимостью (54) непрерывно изменяется от значений  $\gamma \approx 1$  до значений  $\gamma \ll 1$  по мере увеличения интенсивности освещения. Значение показателя  $\gamma \approx 1$  указывает на преобладание мономолекулярной рекомбинации в композите, что, по нашему мнению, обеспечивается пространственным разделением неравновесных носителей заряда. При этом темп рекомбинации определяется концентрациями неосновных неравновесных носителей заряда в каждой из фаз, т.е. электронов в полимерной фазе и дырок в фазе НП. В свою очередь, эти концентрации прямо пропорциональны интенсивности падающего излучения, что приводит значениям  $\gamma \approx 1$ . Однако дальнейшее повышение интенсивности освещения приводит к насыщению фототока и изменению показателя  $\gamma$  до значений много меньших 1. Это может быть связано с заполнением эффективной области генерации в объеме полимерной матрицы свободными носителями заряда и экситонами. Здесь под эффективной областью генерации имеется в виду область в полимерной фазе композита, из которой фотовозбужденные носители заряда или экситоны могут достичь границы раздела фаз полимер-НП за счет дрейфа во встроенном поле или диффузии, соответственно.

Стоит также обратить внимание на изменение формы зависимостей  $\Delta j_{ph}(N)$ , полученных при напряжении 20 В, при повышении температуры с 345 К до 390 К. Как видно из рисунка 49, в пределах малых интенсивностей указанные зависимости практически совпадают и описываются степенной зависимостью (54) с показателем степени  $\gamma \approx 1$ . Далее при повышении интенсивности область насыщения фототока при температуре 345 К наступает при меньших значениях интенсивности, чем при температуре 390 К. По нашему мнению, рост температуры приводит к увеличению эффективной области генерации экситонов и свободных неравновесных носителей заряда за счет увеличения подвижности. Последнее приводит к увеличению длин дрейфа и диффузии указанных квазичастиц [118, 119]. При повышении температуры до значений, при которых эффективная область генерации занимает

весь объем полимерной фазы, концентрация неравновесных носителей заряда достигает своих предельных значений. При этом температурная зависимость фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  будет определяться температурной зависимостью подвижности носителей заряда  $\mu(T)$ .

Однако формирование объемного гетероперехода в материале подразумевает не только создание границы раздела фаз с необходимыми свойствами, но и возникновение каналов проводимости для обоих типов носителей заряда: дырок и электронов. В свою очередь, если канал проводимости для дырок в исследованном композиционном материале формируется электронными состояниями полимерной матрицы, то канал проводимости для электронов должен формироваться электронными состояниями НП. Формирование канала зависит от морфологии формируемой наночастицами структуры. Если наночастицы образуют в объеме композита изолированные кластеры, то вероятность формирования такого канала проводимости крайне мала. Однако, как было отмечено ранее, в исследованном нами композитном материале, согласно изображениям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 42), наночастицы могут создать непрерывный канал проводимости. Таким образом, на энергетической диаграмме полимерного композита внутри запрещенной зоны полимера возникает целая зона состояний, соответствующих состояниям зоны проводимости НП. Причем, как будет показано далее, заполнение этой зоны определяет вклад механизма переноса носителей заряда по состояниям НП в проводимость композита.

### **5.3. Электрические свойства. Вольтамперные характеристики исследованного материала**

#### *5.3.1. Механизмы переноса носителей заряда*

Для изучения механизмов переноса носителей заряда в исследованном полимерном композите были получены вольтамперные характеристики при различных температурах. На рисунке 50 показаны вольтамперные характеристики исследованного композита, полученные при различных температурах в виде зависимости плотности тока в отсутствие освещения  $j$  от напряжения  $U$  в двойных логарифмических координатах. Как видно из рисунков 50аб, при температуре,

близкой к комнатной ( $T = 300$  К), вольтамперная характеристика в области напряжений  $U < 50$  В описывается линейной зависимостью. С повышением температуры возрастает и влияние электрического поля на проводимость, что приводит к тому, что вольтамперная характеристика описывается степенной зависимостью:

$$j(U) \sim U^\alpha, \quad (55)$$

где  $\alpha$  – некоторый показатель степени.

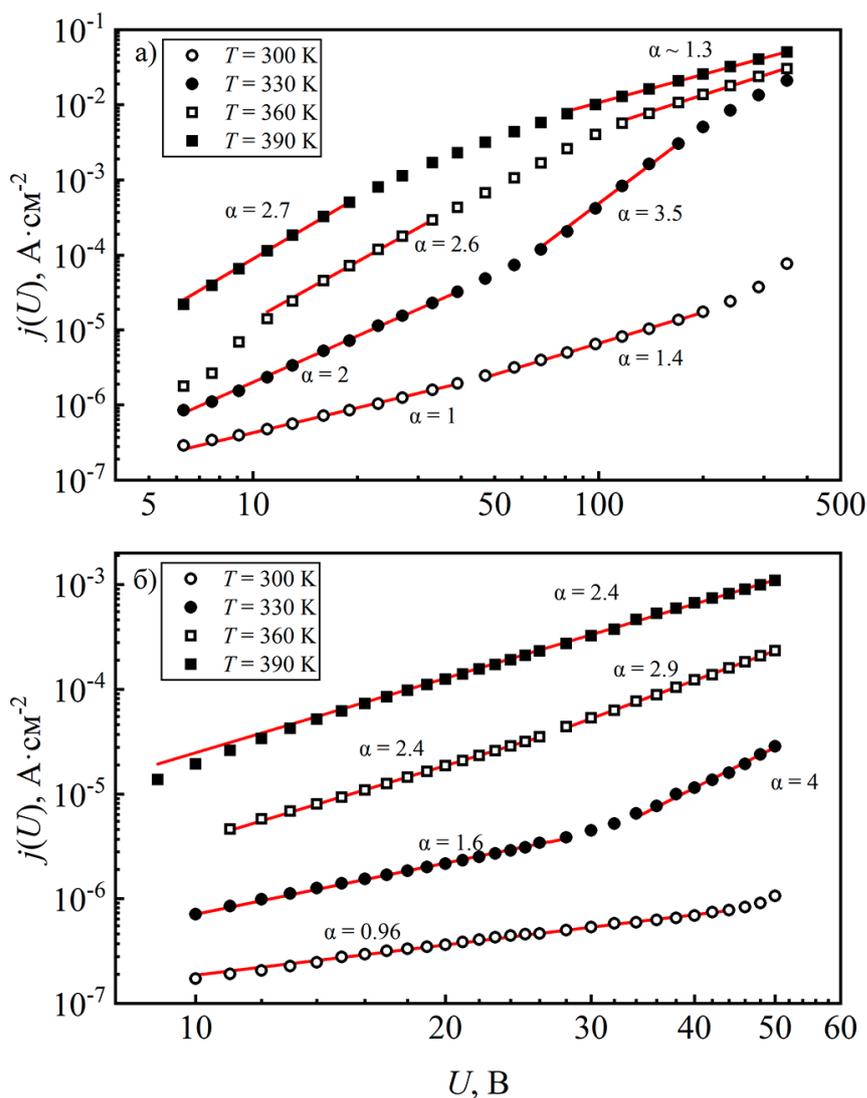


Рисунок 50. Вольтамперные характеристики, полученные для композитного материала PCDTBT:CdSe/CdS при различных температурах. Характеристики получены в (а) широком и (б) узком диапазонах значений подаваемого на контакты образца напряжения и при  $T = 300$  К (сплошные круги),  $T = 330$  К (пустые круги),  $T = 360$  К (сплошные квадраты) и  $T = 390$  К (пустые квадраты) в отсутствие освещения. Линиями показана аппроксимация показанных зависимостей степенной функцией (55) [110].

Как видно из рисунков 50аб, при температуре  $T = 330$  К в области значений напряжения  $U < 35$  В вольтамперная зависимость описывается зависимостью (55) со значениями  $\alpha$  в диапазоне 1.6-2.0. Значения показателя степенной зависимости (55), близкие к 2, могут указывать на протекание тока, который определяется проводимостью, ограниченной пространственным зарядом на ловушках [122]. В качестве уровней ловушек выступают уровни, соответствующие НП. В то же время, в области напряжений  $U = 35-200$  В величина показателя степени  $\alpha$  достигает 3.5-4.0. Такие значения  $\alpha$  являются характерными для вольтамперных характеристик композиционных материалов, представляющих собой непроводящие матрицы с внедренными в них проводящими наночастицами [123, 124].

Дальнейшее увеличение напряжения  $U > 200$  В приводит к уменьшению значения  $\alpha$ . Таким образом, по нашему предположению, в материале при указанных условиях преобладает механизм переноса носителей заряда по состояниям неорганической фазы композиционного материала, т.е. по зонам состояний НП.

При повышении температуры до  $T = 360$  К и  $390$  К режим, при котором проводимость материала определяется переносом носителей заряда по состояниям НМ, достигается уже при напряжении  $U \approx 8$  В, в силу увеличения степени инжекции и повышения концентрации собственных носителей заряда с ростом температуры, что приводит к заполнению зоны состояний НП. Причем, вольтамперная характеристика  $j(U)$  в области  $U < 30$  В описывается зависимостью (55) со значением показателя степени  $\alpha \approx 2.6$ . В то же время при повышении напряжения до  $U = 350$  В величина  $\alpha$  непрерывно изменяется от 2.6 до значений, близких к 1. Такие изменения значений  $\alpha$  при повышении напряжения связаны в основном с заполнением зоны электронных состояний НП. Для того чтобы убедиться в этом, была получена зависимость энергии активации темного тока  $E_a(U)$  от приложенного напряжения, которая показана на рисунке 51. Данная зависимость получена на основе анализа вольтамперных характеристик, измеренных при  $T \geq 360$  К.

Как видно из рисунка 51, энергия активации  $E_a$  уменьшается от значений порядка 1 эВ до 0.2 эВ при увеличении напряжения с 10 В до 350 В. Энергия активации соответствует энергетическому расстоянию между положениями уровня Ферми и некоторого уровня протекания носителей заряда, предположительно электронов, который определяется параметрами потенциального барьера между состояниями НП и, возможно, плотностью состояний в хвосте распределения состояний зоны НСМО полимерной матрицы. В то же время увеличение подаваемого напряжения должно приводить к повышению квазиуровня Ферми в объеме композита за счет инжекции электронов и повышению вероятности туннелирования электронов через барьер между состояниями в зоне проводимости НП. Поэтому увеличение подаваемого напряжения может приводить к уменьшению энергии активации темновой проводимости.

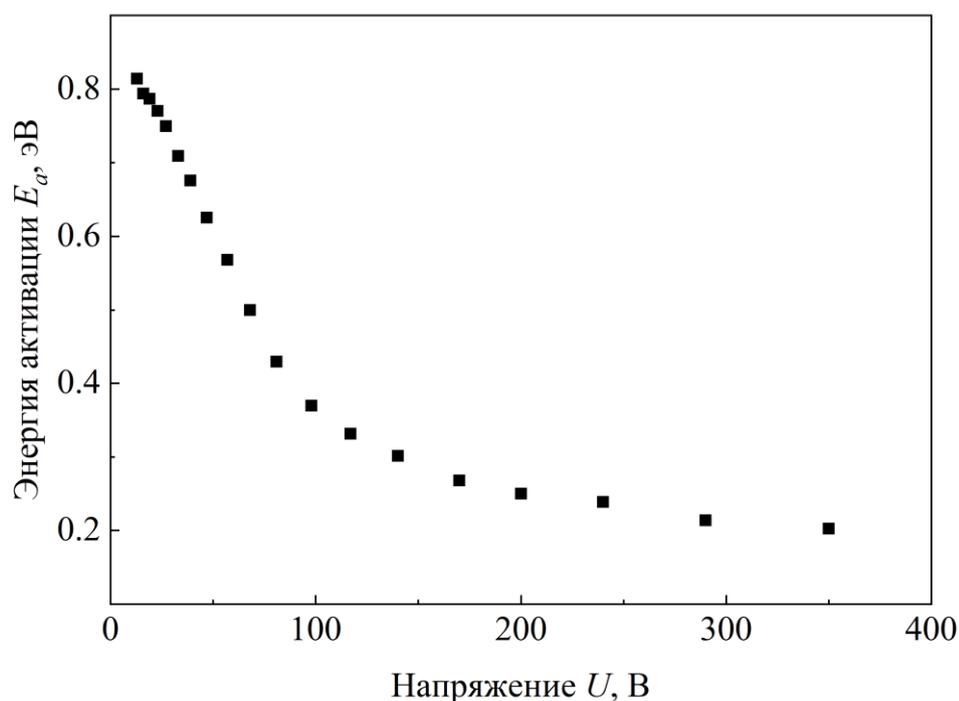


Рисунок 51. Зависимость энергии активации темнового тока  $E_a$  от подаваемого на образец напряжения  $U$ . Зависимость получена на основе вольтамперных характеристик, полученных для пленки композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS при температуре  $T > 360$  К, и представлена в линейных координатах [110].

По нашему мнению, в области напряжений  $U < 100$  В температурная зависимость темнового тока определяется температурной генерацией равновесных

носителей заряда. В частности, наблюдаемая при малых напряжениях величина  $E_a$  порядка 0.8 эВ, соответствует энергетическому расстоянию между  $E_C$  CdSe/CdS и ВМО PCDTBT. Концентрация инжектированных носителей заряда и, следовательно, положение уровня Ферми зависят от подаваемого напряжения, что приводит к сильной зависимости энергии активации  $E_a$  от напряжения. Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости НП, приводит к приближению уровня Ферми ко дну зоны проводимости и уменьшению энергии активации. Также зависимость концентрации инжектированных носителей от напряжения приводит к тому, что вольтамперная характеристика  $j(U)$  описывается зависимостью (55) со значением показателя степени  $\alpha \approx 2.6$ . Перенос носителей заряда, т.е. электронов, происходит по уровням в зоне проводимости НП. Как будет показано далее, в таком режиме зависимость  $j(U)$  должна описываться формулой (55) со значением  $\alpha = 2$ , а отклонение от квадратичного закона вызвано зависимостью концентрации инжектированных электронов от напряжения.

Повышение напряжения до  $\sim 100$  В и далее приводит к заполнению уровней НП, при этом зависимость  $E_a(U)$  ослабевает (наклон зависимости уменьшается). Это приводит к уменьшению нелинейности вольтамперной характеристики  $j(U)$  в указанной области напряжений. При  $U > 100$  В зависимость  $j(U)$  описывается зависимостью (55) со значением показателя степени  $\alpha \approx 1.3$ . Перенос электронов, определяется их транспортом по зоне проводимости НП и активационным преодолением барьеров между НП.

### *5.3.2. Влияние концентрации носителей заряда на механизмы их переноса*

Как было рассмотрено выше, заполнение электронных уровней, соответствующих состояниям в зоне проводимости фазы НП, определяет взаимное расположение транспортного уровня и уровня Ферми в материале и, следовательно, определяет вклад того или иного механизма переноса носителей заряда по состояниям НП в проводимость композита. Для изучения механизмов переноса носителей заряда, необходимо исключить влияние электрического поля на их концентрацию. Поэтому были получены зависимости фототока от приложенного напряжения. На рисунке 52 показаны вольтамперные

характеристики исследованного композита, полученные при температурах  $T = 330$  К (рис. 52а) и  $T = 390$  К (рис. 52б) и различных энергиях фотонов падающего излучения (приблизительно 1.7 эВ, 1.9 эВ и 2.2 эВ). Результаты представлены в виде зависимости плотности фототока  $\Delta j_{ph} = j_{lux} - j_d$  от напряжения  $U$  в двойных логарифмических координатах, где  $j_{lux}$  – ток при освещении, а  $j_d$  – темновой ток. Представленные зависимости нормированы на плотность потока фотонов  $N$ .

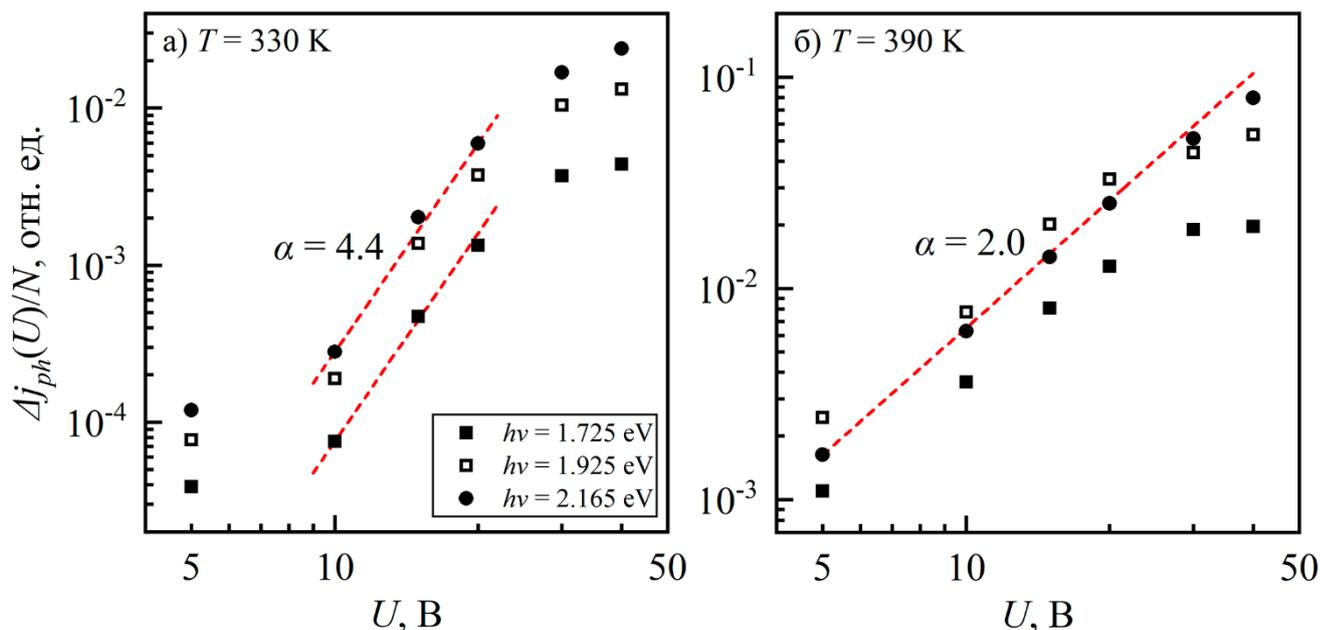


Рисунок 52. Зависимости плотности фототока от напряжения, полученные для композитного материала PCDTBT:CdSe/CdS при различных температурах и энергиях фотонов освещения.

Представленные зависимости нормированы на плотность потока фотонов падающего на образец света. Характеристики получены при (а)  $T = 330$  К и (б)  $T = 390$  К и при  $h\nu = 1.725$  эВ,

$N = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (сплошные квадраты),  $h\nu = 1.925$  эВ,  $N = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (пустые квадраты) и  $h\nu = 2.165$  эВ,  $N = 3.7 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (сплошные круги).

Штриховыми линиями показана оценка наклона графиков показанных зависимостей при аппроксимации степенной функцией типа (55) [110].

Как показано на рисунке 52а, зависимость  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученная при температуре  $T = 330$  К, может быть аппроксимирована зависимостью (55) со значением показателя  $\alpha \approx 4.4$  в области напряжений  $U = 10\text{-}20$  В, что указывает на преобладание туннельного механизма переноса электронов по состояниям НП. При этом, как было отмечено ранее, зависимость темнового тока от напряжения  $j(U)$ , полученная при температуре  $T = 330$  К, может быть аппроксимирована

зависимостью (55) со значением показателя  $\alpha > 3.5$  в области напряжений  $U = 35-200$  В. Смещение области напряжений, в которой туннелирование носителей заряда по уровням ловушек (состояниям НП) определяет вольтамперную характеристику материала, связано с различиями в механизмах возникновения носителей заряда на уровнях НП в случае их инжекции и в случае фотогенерации.

Очевидно, что в случае инжекции носителей заряда из электрода в объем композита их концентрация и подвижность на уровнях НП практически полностью определяются напряжением, подаваемым на контакты образца. В то же время, при освещении концентрация неравновесных носителей заряда на уровнях НП возрастает пропорционально числу носителей заряда и экситонов, возникших в объеме полимерной матрицы и достигших границы раздела фаз полимер-НП. В случае фотовозбуждения даже при сравнительно малых напряжениях ( $U = 10$  В при фотогенерации по сравнению с 35 В при инжекции) концентрация носителей заряда в зоне состояний фазы НП становится достаточной для того, чтобы их перенос по этой фазе определял фотопроводимость композиционного материала в целом. В то же время, уменьшение наклона зависимостей  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученных при  $U > 20$  В для различных значений энергии фотонов подающего света, представленных на рисунке 52а, указывает на уменьшение значения показателя  $\alpha$  в зависимости (55).

Как показано на рисунке 52б, вольтамперная характеристика фототока  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученная при температуре  $T = 390$  К при освещении светом с различной энергией фотонов, удовлетворительно аппроксимируется зависимостью (55) со значением показателя степени  $\alpha = 2.0$  в области напряжений  $U \leq 20$  В. Это может указывать на то, что фототок определяется переносом электронов по состояниям НП так же, как и в случае инжекции носителей заряда. Однако в случае инжекции, отклонение от квадратичного закона, по-видимому, вызвано зависимостью концентрации носителей заряда от подаваемого напряжения. В области напряжений  $U > 20$  В наклон кривых, представленных на рисунке 52б зависимостей, уменьшается, что указывает на уменьшение показателя степени  $\alpha$  с ростом напряжения.

Для зависимостей  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученных при  $h\nu \approx 1.7$  и  $1.9$  эВ,  $T = 330$  и  $390$  К и представленных на рисунках 52аб, значения  $\alpha$  в области напряжений  $U > 20$  В

близко к 1 аналогично тому, как это наблюдается в случае  $j(U)$ , полученных при температурах  $T \geq 330$  К и представленных на рисунке 50а, в области  $U > 100$  В. Как уже было предположено в предыдущем разделе, такие значения показателя степени  $\alpha$  зависимости (55) могут быть связаны с тем, что перенос носителей заряда (предположительно электронов) происходит по зонам неорганического нанокристаллического компонента, т.е. по зонам НП с преодолением барьеров между ними.

В то же время, зависимости  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученные при напряжении  $U > 20$  В при энергии кванта  $h\nu = 2.165$  эВ, отличаются от зависимостей  $\Delta j_{ph}(U)$ , полученных при  $h\nu \approx 1.7$  и  $1.9$  эВ. Это связано с тем, что значение энергии кванта превышает ширину запрещенной зоны НП, а также плотность потока квантов излучения  $N$  для данного значения энергии  $h\nu$  на порядок величины меньше, чем для  $h\nu \approx 1.7$  и  $1.9$  эВ ( $10^{14}$  против  $10^{15}$   $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Следовательно, с учетом результатов измерений  $\Delta \sigma_{ph}(T)$ , полученных при различных значениях напряжения  $U$ , приложенного к образцу, можно убедиться, что темп генерации носителей заряда при поглощении фотонов в объеме неорганической фазы материала зависит от приложенного электрического поля.

Таким образом, было установлено, что присутствие фазы НП в объеме пленки композиционного материала приводит к формированию каналов проводимости носителей заряда в материале. Вклад этих каналов в проводимость материала зависит от концентрации носителей заряда в пленке. Предположено, что процесс переноса носителей заряда по состояниям НП определяет зависимость темнового тока от напряжения при температуре  $T = 330$  К и в области  $U = 35-200$  В (рис. 50а) и зависимость фототока от напряжения при температуре  $T = 330$  К и в области  $U = 10-20$  В (рис. 52а). Для того чтобы подтвердить это предположение, была изготовлена дополнительная серия образцов с различной объёмной долей наночастиц в пленке композиционного материала.

#### **5.4. Влияние концентрации НП в объеме композиционного материала**

В предыдущем разделе было установлено, что увеличение концентрации носителей заряда за счёт температурной генерации, фотогенерации или инжекции,

приводит к «включению» канала проводимости, основанного на процессах переноса носителей заряда, по состояниям НП. Т.е. количественное увеличение концентрации носителей заряда, приводит к качественному изменению преобладающего механизма их переноса, что в свою очередь приводит к усилению фотопроводимости материала. Для оптимальной работы устройства на основе подобного композиционного материала необходимым условием является уменьшение температуры и порогового напряжения включения режима преобладания переноса по НП. Это может быть достигнуто с помощью уменьшения расстояния между контактами, что должно привести к уменьшению порогового напряжения. Далее можно создать область насыщения носителями заряда за счёт полевого эффекта, аналогично тому, как создаются каналы проводимости в полевых транзисторах. И наконец, снижения порогового напряжения и температуры включения можно добиться путём повышения концентрации НП [124].

Согласно теории перколяции, повышение объемной доли НП в пленке композиционного материала может привести к повышению вероятности переноса носителей по фазе внедренных в объем полимера наночастиц. Для проверки такой возможности была создана отдельная серия образцов пленок PCDTBT:CdSe/CdS с различной концентрацией НП CdSe/CdS, и были проведены измерения вольтамперных характеристик получившихся образцов при разной температуре.

На рисунке 53 представлены вольтамперные характеристики пленок композиционных материалов с различной объемной долей НП 6%, 8% и 10% при трех различных температурах  $T = 300, 330$  и  $360$  К.

Как видно из рисунка 53, при повышении объемной доли НП до 10% заметно уменьшение напряжения, при достижении которого перенос носителей заряда определяется механизмом переноса по состояниям НП. Таким образом, изменение объемной доли НП позволяет изменять характеристики композиционного материала, в частности, свойства, влияющие на процессы переноса носителей заряда, подобрать оптимальное значение тех или иных параметров «включения» этих механизмов под конкретные прикладные задачи. Например, можно изготовить

устройство на основе этого материала таким образом, чтобы перенос носителей заряда в отсутствие освещения определялся прыжковым переносом по органической фазе композиционного материала, а при освещении и, как следствие, при повышенной концентрации носителей заряда перенос происходил по состояниям НП. При этом различие в подвижностей носителей заряда в пользу неорганической фазы материала может дополнительно усилить сигнал, принимаемый фотодетектирующим устройством.

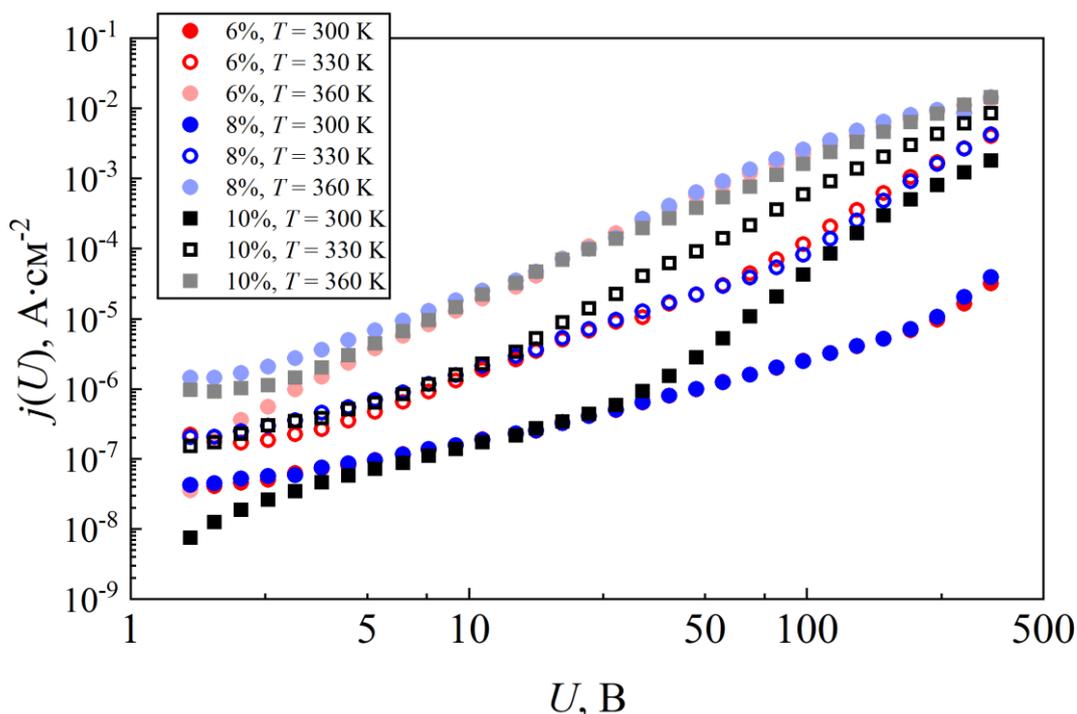


Рисунок 53. Вольтамперные характеристики, полученные для пленок композиционного материала с объемной долей НП 6% (красные круги), 8% (синие круги), 10% (черные квадраты) при температуре  $T = 300$  К (сплошные точки),  $T = 330$  К (пустые точки),  $T = 360$  К (светлые точки).

## 5.5. Выводы

1. Анализ зависимостей фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}(T)$  от температуры, полученных для полимера PCDTBT и композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS, показал, что введение 7% объемной доли НП CdSe/CdS в полимерную пленку PCDTBT приводит к увеличению фотопроводимости готовой композитной пленки по сравнению с пленкой чистого полимера PCDTBT при определенных условиях: превышении порогового напряжения

$U > 10$  В ( $F > 100$  В/см при расстоянии между контактами 1 мм в планарной конфигурации) и в диапазоне температур  $T = 300-390$  К. Наибольшее относительное увеличение проводимости (на один порядок величины) достигается при  $U > 30$  В ( $F > 300$  В/см) и  $T = 330-345$  К на всем исследованном диапазоне энергий фотонов падающего излучения  $h\nu = 1.5-2.8$  эВ.

2. Из анализа люксамперных зависимостей  $\Delta j_{ph}(N)$  было установлено, что в объеме двухфазного композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS происходит разделение носителей заряда. Анализ энергетической структуры электронных состояний компонентов материала позволил установить, что при разделении носителей заряда на границе раздела фаз в объеме пленки композиционного материала дырки с большей вероятностью окажутся в органической фазе, т.е. в полимере PCDTBT, а электроны – в неорганической фазе, т.е. в НП CdSe/CdS.
3. Путём анализа вольтамперных зависимостей темнового тока  $j(U)$  и фототока  $\Delta j_{ph}(U)$  было установлено, что повышение концентрации носителей заряда в объеме композиционного материала при фотогенерации или инжекции PCDTBT:CdSe/CdS приводит к качественному изменению характера их переноса. Увеличение концентрации носителей заряда в объеме композита приводит к тому, что вклад канала проводимости электронов по состояниям в зоне проводимости НП определяет проводимость материала в целом.
4. Анализ форм вольтамперных характеристик темнового тока  $j(U)$ , полученных для пленок композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS с различной объемной долей неорганической фазы НП CdSe/CdS, показал, что повышение объемной доли фазы НП в пленке композита приводит к уменьшению порогового напряжения «включения» механизма переноса электронов по неорганической фазе.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам проведенных исследований и на основании представленных в диссертационной работе экспериментальных результатов, можно сформулировать следующие основные выводы:

1. Адаптирована и применена к пленкам новых органического (PPQ-DBT) и гибридного композиционного (PCDTBT:CdSe/CdS) полупроводникового материалов экспериментальная методика исследования распределения плотности электронных состояний в пленках органических фотопроводящих неупорядоченных материалов с помощью комплексного анализа спектра  $\alpha_{SPM}(h\nu)$ , полученного методом постоянного фототока, и зависимости фотопроводимости от температуры  $\Delta\sigma_{ph}(T)$ . Представленная методика позволяет исследовать распределение плотности только тех электронных состояний, которые участвуют в генерации и переносе носителей заряда. В результате исследования:

- установлена гауссова форма распределения и численные значения параметров гауссова распределения плотности состояний в пленке полимерного материала PPQ-DBT;
- установлено, что ширина запрещенной зоны пленки PPQ-DBT в результате отжига при  $T = 150$  °C в течение 30 минут увеличивается с  $E_{g1} = (1.8 \pm 0.1)$  эВ до  $E_{g2} = (2.2 \pm 0.1)$  эВ при учёте того, что ширина зоны в органических неупорядоченных полупроводниках определяется как энергетическое расстояние между пиками гауссианов распределения состояний ВЗМО и НСМО;
- установлено, что распределение плотности электронных состояний в глубине зон ВЗМО и НСМО пленки полимерного материала F8BT описывается гауссовыми функциями, а в края распределения внутри запрещенной зоны могут описываться экспоненциальной функцией;
- установлено, что внедрение 7% объемной доли нанопластинок CdSe/CdS в объём фотопроводящей полимерной матрицы PCDTBT приводит к

увеличению ширины гауссианов распределения плотности электронных состояний в полимерной матрице. Такое изменение распределения плотности электронных состояний приводит уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны и, следовательно, к наблюдаемому красному смещению края спектральных зависимостей фотолюминесценции и поглощения.

2. Показано влияние толщины пленки исследуемого материала на применимость метода постоянного фототока в случае сэндвичевой конфигурации образца. Установлено, что в пленках меньшей толщины, указанный метод обладает большей точностью.
3. С помощью анализа фотоэлектрических свойств пленки неупорядоченного фотопроводящего полимера F8BT толщиной 140 нм показано, что в интервале энергий фотонов  $h\nu = 2.2-2.7$  эВ и интенсивности падающего излучения  $N = 10^{12}-10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> время жизни неравновесных носителей заряда практически не зависит от энергии фотона падающего излучения, а преобладающим механизмом рекомбинации является мономолекулярная рекомбинация.
4. Создана тонкая пленка гибридного композиционный материала на основе НП с гетероструктурой ядро-оболочка CdSe/CdS, внедренных в органическую фотопроводящую полимерную матрицу PCDTBT. При исследовании электрических и фотоэлектрических свойств полученного материала было обнаружено, что:
  - внедрение 7% объемной доли НП в пленку композиционного материала позволило увеличить их фотопроводимость вплоть до одного порядка величины по сравнению с пленкой фотопроводящего полимера PCDTBT при определенных условиях ( $U > 30$  В с зазором между контактами, равным 1 мм, и  $T = 330-345$  К на всем исследованном диапазоне энергий фотонов падающего излучения  $h\nu = 1.5-2.8$  эВ).
  - в объеме двухфазного композиционного материала PCDTBT:CdSe/CdS происходит разделение носителей заряда. Анализ энергетической структуры электронных состояний компонентов материала позволил установить, что при разделении носителей заряда на границе раздела фаз в объеме пленки

композиционного материала дырки с большей вероятностью окажутся в органической фазе, т.е. в полимере PCDTBT, а электроны – в неорганической фазе, т.е. в НП CdSe/CdS.

- повышение концентрации носителей заряда в объеме композиционного материала при фотогенерации или инжекции PCDTBT:CdSe/CdS приводит к качественному изменению характера их переноса. Установлено, что в объеме полимерной матрицы, внедренные нанопластины формируют дополнительный канал проводимости, вклад которого определяется концентрацией носителей заряда и объемной долей НП в пленке композиционного материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже было упомянуто во введении и рассмотрено в литературном обзоре, распределение плотности состояний определяет оптические, электрические и фотоэлектрические свойства полупроводникового материала. Разработанный в ходе работы метод позволяет на основе указанных свойств определить характер распределения плотности состояний и оценить его параметры в неупорядоченных органических фотопроводящих материалах. Так, представленная методика позволила определить влияние внедрения нанопластинок CdSe в объём фотопроводящей полупроводниковой матрицы на энергетическую структуру данного материала. Результаты применения методики показали слабое уширение гауссианов распределения плотности состояний, а значит уменьшение ширины запрещенной зоны, что привело к красному смещению краев спектральных зависимостей пропускания и фотолюминесценции. Ожидается, что в силу неинвазивности и простоты применения эта методика даст дополнительные возможности для анализа готовых полупроводниковых пленок и диагностики состояния фотоэлектрических органических устройств.

Внедрение нанопластинок CdSe в фотопроводящую полупроводниковую матрицу позволило создать объемный гетеропереход в получившемся двухфазном гибридном композиционном материале. Это привело увеличению темпа генерации носителей заряда за счёт процессов разделения носителей заряда на границе фаз,

созданию канала переноса носителей заряда по неорганической фазе. При этом было установлено, что вклад нового канала переноса в проводимость материала определяется концентрацией носителей заряда как в неорганической фазе, так и в материале в целом. Полученные результаты указывают на возможность создания устройства на основе подобного гибридного композиционного материала, работа которого будет основана не только на количественном увеличении носителей заряда, но и на качественном изменении характера их переноса.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение хочу выразить глубокую признательность моему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору В.Н. Манцевичу за общее руководство.

Искренне благодарен А.М. Смирнову, М.А. Ормонту за наставления в ежедневной работе на физическом факультете и плодотворные дискуссии по тематике диссертационной работы, позволившие значительно углубить понимание обсуждаемых вопросов. Премного благодарен А.Р. Тамееву и А.Е. Александрову из лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Р.Б. Васильеву и Б.М. Саиджонову из лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, химического факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, а также Д.В. Амасеву из ИОФ имени А.М. Прохорова РАН за помощь в изготовлении образцов, теоретическую, методологическую и техническую помощь в исследовании представленной тематики.

Отдельную благодарность хочу выразить заведующему кафедрой, д.ф.-м.н., профессору О.В. Снигиреву за постоянное внимание в ходе работы над диссертацией.

Глубокое почтение и особую благодарность хотелось бы выразить д.ф.-м.н., профессору А.Г. Казанскому, моему первому научному руководителю, ведущему меня по новым для нас обоим научным направлениям в течение бакалавриата, магистратуры и первого года аспирантуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Köhler, H. Bässler «Electronic processes in organic semiconductors», 2015, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 405 p.
2. G. Strobl «Physics of polymers», 2007, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 524 p.
3. A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey «Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes» // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82(12). P. 6326–6342.
4. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi «Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies» // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. V. 30(1). P. 545–610.
5. M.C. Weidman, M.E. Beck, R.S. Hoffman, F. Prins, W.A. Tisdale «Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals via Precursor Stoichiometry Control» // *ACS Nano.* 2014. V. 8(6). P. 6363–6371.
6. S. Nizamoglu, H.V. Demir «Resonant nonradiative energy transfer in CdSe/ZnS core/shell nanocrystal solids enhances hybrid white light emitting diodes» // *Opt. Express.* 2008. V. 16(18). P. 13961.
7. S. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, W.-K. Woo, M.G. Bawendi, V. Bulović «Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting» // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15(7). P. 1117–1124.
8. И.А. Горбачев, С.Н. Штыков, Е.Г. Глуховской «Получение и флуоресценция многослойных пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих квантовые точки CdSe/CdS/ZnS» // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика.* 2015. Т. 15(1). С. 40–45.
9. S. Gaponenko, H.V. Demir «Applied Nanophotonics», 2018, New York: Cambridge University Press, 448 p.
10. V. Klimov «Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties», 2003, Boca Raton: CRC Press, 500 p.
11. A.A. Chistyakov, M.A. Zvaigzne, V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, I.L. Martynov, O.V. Prezhdo «Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications» // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8(17). P. 4129–4139.

12. C.R. Kagan, C.B. Murray «Charge transport in strongly coupled quantum dot solids» // *Nat. Nanotechnol.* 2015. V. 10(12). P. 1013–1026.
13. A.P. Litvin, I.V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, Y.K. Gun'ko «Colloidal quantum dots for optoelectronics» // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5(26). P. 13252–13275.
14. D.O. Sigle, L. Zhang, S. Ithurria, B. Dubertret, J.J. Baumberg «Ultrathin CdSe in Plasmonic Nanogaps for Enhanced Photocatalytic Water Splitting» // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6(7). P. 1099–1103.
15. B.M. Saidzhonov, V.F. Kozlovsky, V.B. Zaytsev, R.B. Vasiliev «Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: the impact of the shell material on the structure and optical properties» // *J. Lumin.* 2019. V. 209. P. 170–178.
16. A. Chu, C. Livache, S. Ithurria, E. Lhuillier «Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures» // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123(3). P. 035701.
17. J. Yu, R. Chen «Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets» // *InfoMat.* 2020. V. 2(5). P. 905–927.
18. T. Okuhata, N. Tamai «Face-Dependent Electron Transfer in CdSe Nanoplatelet–Methyl Viologen Complexes» // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120(30). P. 17052–17059.
19. B.T. Diroll, I. Fedin, P. Darancet, D.V. Talapin, R.D. Schaller «Surface-Area-Dependent Electron Transfer Between Isoenergetic 2D Quantum Wells and a Molecular Acceptor» // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138(35). P. 11109–11112.
20. A. Dutta, A. Medda, R. Bera, A. Rawat, A. De Sarkar, A. Patra «Electronic Band Structure and Ultrafast Carrier Dynamics of Two Dimensional (2D) Semiconductor Nanoplatelets (NPLs) in the Presence of Electron Acceptor for Optoelectronic Applications» // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124(48). P. 26434–26442.
21. A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter «Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)» // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68(12). P. 2287–2311.
22. T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon «Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers» // *Polymers.* 2017. V. 9(12). P. 150.

23. S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, A.V. Vannikov «Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials» // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81(20). P. 4472–4475.
24. S.D. Baranovskii «Mott Lecture: Description of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors: Analytical Theories and Computer Simulations» // *Phys. Status Solidi A.* 2018. V. 215(12). P. 1700676.
25. W. Brütting «Physics of Organic Semiconductors», 2005, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 536 p.
26. И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин «Сенсибилизированный фотоэффект», 1980, Москва: Наука, 384 с.
27. M. Pope, Ch.E. Swenberg «Electronic processes in organic crystals and polymers», 2nd ed., 1999, New York: Oxford University Press, 1328 p.
28. Александрова Е.Л. «Светочувствительные полимерные полупроводники» // *ФТП.* 2004. Т. 38(10). С. 1153.
29. Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Н.В. Матюшина, Л.А. Мягкова, В.В. Кудрявцев, А.Р. Тамеев «Сенсибилизация фотоэффекта в карбазол- и индолокарбазолсодержащих полифенилхинолинах акцепторными молекулами бензотиадиазола» // *ФТП.* 2014. Т. 48(11). С. 1517–1520.
30. V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens «Effective transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems» // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64(12). P. 125125
31. S.D. Baranovskii, I.P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, P. Thomas «Electronic transport in disordered organic and inorganic semiconductors» // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. V. 299–302. P. 416–419.
32. T. Upreti, Y. Wang, H. Zhang, D. Scheunemann, F. Gao, M. Kemerink «Experimentally Validated Hopping-Transport Model for Energetically Disordered Organic Semiconductors» // *Phys. Rev. Appl.* 2019. V. 12(6). P. 064039.
33. S. Marianer, B.I. Shklovskii «Effective temperature of hopping electrons in a strong electric field» // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46(20). P. 13100–13103.
34. S.D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas «The applicability of the transport-energy concept to various disordered materials» // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9(13). P. 2699–2706.

35. J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuia, T.W. Hagler, I. Campbell, D.D.C. Bradley, J.L. Brédas, C.W. Spangler, K. Müllen «Vibronic structure in the optical absorption spectra of phenylene vinylene oligomers: a joint experimental and theoretical study» // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 247(4–6). P. 425–432.
36. K. Pakbaz, C.H. Lee, A.J. Heeger, T.W. Hagler, D. McBranch «Nature of the primary photoexcitations in poly(arylene-vinylenes)» // Synth. Met. 1994. Vol. 64(2–3). P. 295–306.
37. C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, A.J. Heeger «Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene)» // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49(4). P. 2396–2407.
38. S.V. Gaponenko «Introduction to Nanophotonics», 2010, New York: Cambridge University Press, 465 p.
39. A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko «Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals» // JETP Letters. 1981. Vol. 34(6). P. 345–349.
40. A. Henglein «Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution» // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1982. V. 86(4). P. 301–305.
41. L.E. Brus «Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state» // J. Chem. Phys. 1984. V. 80(9). P. 4403–4409.
42. C. de M. Donegá «Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals» // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40(3). P. 1512–1546.
43. J. Owen, L. Brus «Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots» // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139(32). P. 10939–10943.
44. S. Christodoulou, J.I. Climente, J. Planelles, R. Brescia, M. Prato, B. Martin-Garcia, A.H. Khan, I. Moreels «Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets» // Nano Lett. 2018. V. 18(10). P. 6248–6254.
45. W. Cho, S. Kim, I. Coropceanu, V. Srivastava, B.T. Diroll, A. Hazarika, I. Fedin, G. Galli, R.D. Schaller, D.V. Talapin «Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm» // Chem. Mater. 2018. V. 30(20). P. 6957–6960.

46. R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, C. de Mello Donegá «Size Effects on Semiconductor Nanoparticles» // *Nanoparticles: Workhorses of nanoscience*, 2014, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, P. 13–51.
47. S. Ithurria, B. Dubertret «Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level» // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130(49). P. 16504–16505.
48. F. Wang, Y. Wang, Y.-H. Liu, P.J. Morrison, R.A. Loomis, W.E. Buhro «Two-dimensional semiconductor nanocrystals: Properties, templated formation, and magic-size nanocluster intermediates» // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48(1). P. 13–21.
49. S. Ithurria, M.D. Tessier, B. Mahler, R.P.S.M. Lobo, B. Dubertret, A.I.L. Efros «Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure» // *Nat. Mater.* 2011. V. 10(12). P. 936–941.
50. E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, B. Nadal, H. Heuclin, B. Dubertret «Two-Dimensional colloidal metal chalcogenides semiconductors: Synthesis, spectroscopy, and applications» // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48(1). P. 22–30.
51. M.D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorient, B. Dubertret «Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets» // *ACS Nano*. 2012. V. 6(8). P. 6751–6758.
52. J. Yang, J.S. Son, J.H. Yu, J. Joo, T. Hyeon «Advances in the Colloidal Synthesis of Two-Dimensional Semiconductor Nanoribbons» // *Chem. Mater.* 2013. V. 25(8). P. 1190–1198.
53. G.H.V. Bertrand, A. Polovitsyn, S. Christodoulou, A.H. Khan, I. Moreels «Shape control of zincblende CdSe nanoplatelets» // *Chem. Commun.* 2016. V. 52(80). P. 11975–11978.
54. A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzel Turk, H.V. Demir «Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets» // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119(47). P. 26768–26775.
55. M. Pelton «Carrier Dynamics, Optical Gain, and Lasing with Colloidal Quantum Wells» // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122(20). P. 10659–10674.
56. A.W. Achtstein, A. Antanovich, A. Prudnikau, R. Scott, U. Woggon, M. Artemyev «Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption» // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119(34). P. 20156–20161.

57. M.D. Tessier, L. Biadala, C. Bouet, S. Ithurria, B. Abecassis, B. Dubertret «Phonon Line Emission Revealed by Self-Assembly of Colloidal Nanoplatelets» // ACS Nano. 2013. V. 7(4). P. 3332–3340.
58. B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, Y. Kelestemur, H.V. Demir «Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties» // ACS Nano. 2014. V. 8(12). P. 12524–12533.
59. M.S. Kang, A. Sahu, D.J. Norris, C.D. Frisbie «Size-Dependent Electrical Transport in CdSe Nanocrystal Thin Films» // Nano Lett. 2010. V. 10(9). P. 3727–3732.
60. M.V. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot, Z. Hens, D.V. Talapin, C.R. Kagan, V.I. Klimov, A.L. Rogach, P. Reiss, D.J. Milliron, P. Guyot-Sionnest, G. Konstantatos, W.J. Parak, T. Hyeon, B.A. Korgel, C.B. Murray, W. Heiss «Prospects of Nanoscience with Nanocrystals» // ACS Nano. 2016. V. 9(2). P. 1012–1057.
61. Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H.W. Hillhouse, M. Law «Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids» // Nano Lett. 2010. V. 10(5). P. 1960–1969.
62. M.A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D.V. Talapin «Erratum: The surface science of nanocrystals» // Nat. Mater. 2016. V. 15(3). P. 364.
63. A.J. Houtepen, Z. Hens, J.S. Owen, I. Infante «On the Origin of Surface Traps in Colloidal II–VI Semiconductor Nanocrystals» // Chem. Mater. 2017. V. 29(2). P. 752–761.
64. H. Joh, W.S. Lee, M.S. Kang, M. Seong, H. Kim, J. Bang, S.-W. Lee, Md.A. Hossain, S.J. Oh «Surface Design of Nanocrystals for High Performance Multifunctional Sensors in Wearable and Attachable Electronics» // Chem. Mater. 2019. V. 31(2). P. 436–444.
65. K. Lu, Y. Wang, Z. Liu, L. Han, G. Shi, H. Fang, J. Chen, X. Ye, S. Chen, F. Yang, A.G. Shulga, T. Wu, M. Gu, S. Zhou, J. Fan, M.A. Loi, W. Ma «High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via “Solvent-Curing”» // Adv. Mater. 2018. V. 30(25). P. 1707572.
66. C.R. Kagan, E. Lifshitz, E.H. Sargent, D.V. Talapin «Building devices from colloidal quantum dots» // Science. 2016. Vol. 353(6302). P. 885.
67. M.A. Boles, D.V. Talapin «Connecting the dots» // Science. 2014. Vol. 344(6190). P. 1340–1341.

68. D.S. Dolzhenkov, H. Zhang, J. Jang, J.S. Son, M.G. Panthani, T. Shibata, S. Chattopadhyay, D.V. Talapin «Composition-matched molecular “solders” for semiconductors» // *Science*. 2015. V. 347(6220). P. 425–428.
69. M.V. Kovalenko, B. Spokoyny, J.S. Lee, M. Scheele, A. Weber, S. Perera, D. Landry, D.V. Talapin «Semiconductor Nanocrystals Functionalized with Antimony Telluride Zintl Ions for Nanostructured Thermoelectrics» // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132(19). P. 6686–6695.
70. L. Protesescu, M. Nachttegaal, O. Voznyy, O. Borovinskaya, A.J. Rossini, L. Emsley, C. Copéret, D. Günther, E.H. Sargent, M.V. Kovalenko «Atomistic Description of Thiostannate-Capped CdSe Nanocrystals: Retention of Four-Coordinate SnS<sub>4</sub> Motif and Preservation of Cd-Rich Stoichiometry» // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137(5). P. 1862–1874.
71. W.-K. Koh, S.R. Saudari, A.T. Fafarman, C.R Kagan, C.B Murray «Thiocyanate-Capped PbS Nanocubes: Ambipolar Transport Enables Quantum Dot Based Circuits on a Flexible Substrate» // *Nano Lett.* 2011. V. 11(11). P. 4764–4767.
72. J.-H. Choi, A.T. Fafarman, S.J. Oh, D.-K. Ko, D.K. Kim, B.T. Diroll, S. Muramoto, J.G. Gillen, C. Murray, C.R. Kagan «Bandlike Transport in Strongly Coupled and Doped Quantum Dot Solids: A Route to High-Performance Thin-Film Electronics» // *Nano Lett.* 2012. V. 12(5). P. 2631–2638.
73. S. Jana, P. Davidson, B. Abécassis «CdSe Nanoplatelets: Living Polymers» // *Angew. Chem.* 2016. V. 128(32). P. 9517–9520.
74. E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, H. Aubin, B. Dubertret «Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection» // *Nano Lett.* 2014. V. 14(5). P. 2715–2719.
75. E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, B. Nadal, A. Robin, G. Patriarche, N. Lequeux, B. Dubertret «Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets» // *ACS Nano*. 2014. V. 8(4). P. 3813–3820.
76. S. Jana, R. Martins, E. Fortunato «Stacking-Dependent Electrical Transport in a Colloidal CdSe Nanoplatelet Thin-Film Transistor» // *Nano Lett.* 2022. V. 22(7). P. 2780–2785.
77. Z. Mics, H. Němec, I. Rychetský, P. Kužel, P. Formánek, P. Malý, P. Němec «Charge transport and localization in nanocrystalline CdS films: A time-resolved terahertz spectroscopy study» // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83(15). P. 155326.

78. Y. He, Z. Li, J. Li, X. Zhang, C. Liu, H. Li, L. Shen, W. Guo, S. Ruan «The role of Au nanorods in highly efficient inverted low bandgap polymer solar cells» // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105(22). P. 223305.
79. M. Sandzhieva, D. Khmelevskaia, D. Tatarinov, L. Logunov, K. Samusev, A. Kuchmizhak, S.V. Makarov «Organic Solar Cells Improved by Optically Resonant Silicon Nanoparticles» // *Nanomater.* 2022. V. 12(21). P. 3916.
80. C. Liu, J. Li, X. Zhang, Y. He, Z. Li, H. Li, W. Guo, L. Shena, S. Ruan «Improving the efficiency of inverted polymer solar cells by introducing inorganic dopants» // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17(12). P. 7960–7965.
81. A. Dutta, A. Medda, R. Bera, K. Sarkar, S. Sain, P. Kumar, A. Patra «Hybrid Nanostructures of 2D CdSe Nanoplatelets for High-Performance Photodetector Using Charge Transfer Process» // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. P. 4717–4727.
82. J.B. Asbury, E. Hao, Y. Wang, H.N. Ghosh, T. Lian «Ultrafast Electron Transfer Dynamics from Molecular Adsorbates to Semiconductor Nanocrystalline Thin Films» // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105(20). P. 4545–4557.
83. Y.Q. Gao, R.A. Marcus «On the theory of electron transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces. II. A free electron model» // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113(15). P. 6351–6360.
84. S. Gosavi, R.A. Marcus «Nonadiabatic Electron Transfer at Metal Surfaces» // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104(9). P. 2067–2072.
85. M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříška «Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon» // *Solid State Commun.* 1981. V. 39(11). P. 1199–1202.
86. В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев «Фото- и электрофизические свойства полифенилхинолинов, содержащих фрагменты карбазола или индоло[3,2-b]карбазола — новых материалов для оптоэлектроники» // *ФТП.* 2011. Т. 45(10). С. 1392-1398.
87. O. Inganäs, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N.K. Persson, X. Wang, M.R. Andersson «Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells» // *Appl. Phys. A.* 2004. V. 79(1). P. 31–35.

88. S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger «Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%» // *Nat. Photonics*. 2009. V. 3(5). P. 297–302.
89. S.R. Saitov, D.V. Amasev, A.R. Tameev, V.V. Malov, M.G. Tedoradze, V.M. Svetlichnyi, L.A. Myagkova, E.N. Popova, A.G. Kazanskii «Conductivity and density of states of new polyphenylquinoline» // *Polymers*. 2019. V. 11(6). P. 934.
90. S.R. Saitov, D.V. Amasev, A.R. Tameev, A.G. Kazanskii «A simple approach for determination of density of states distribution in an organic photoconductor» // *Org. Electron*. 2020. Vol. 86. P. 105889.
91. M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika, A. Triska «Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si:H» // *Sol. Energy Mater*. 1983. V. 8(4). P. 411–423.
92. В.В. Малов, А.Р. Тамеев, С.В. Новиков, М.В. Хенкин, А.Г. Казанский, А.В. Ванников «Гауссова аппроксимация спектральной зависимости коэффициента поглощения в полимерном полупроводнике» // *ФТП*. 2016. Т. 50(4). С. 489–493.
93. T.M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M.D. McGehee «Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells» // *Adv. Energy Mater*. 2015. V. 5(11). P. 1500123.
94. H. Zhou, L. Yang, W. You «Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi(thienylenevinylene) Side Chains» // *Macromolecules*. 2012. V. 45(2). P. 607–632.
95. J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang «Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole» // *J. Am. Chem. Soc*. 2008. V. 130(48). P. 16144–16145.
96. M.L. Keshtov, G.D. Sharma, S.A. Kuklin, I.E. Ostapov, D.Yu. Godovsky, A.R. Khokhlov, F.C. Chen «Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole- and fused bithiophene based low band-gap D–A copolymers: Application as donor bulk heterojunction polymer solar cells» // *Polymer*. 2015. Vol. 65. P. 193–201.
97. Y.-J. Cheng, C.-H. Chen, Y.-J. Ho, S.-W. Chang, H.A. Witek, C.-S. Hsu «Thieno[3,2-b]pyrrolo Donor Fused with Benzothiadiazolo, Benzoselenadiazolo

- and Quinoxalino Acceptors: Synthesis, Characterization, and Molecular Properties» // *Org. Lett.* 2011. V. 13(20). P. 5484–5487.
98. A. Foertig, A. Baumann, D. Rauh, V. Dyakonov, C. Deibel «Charge carrier concentration and temperature dependent recombination in polymer-fullerene solar cells» // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95(5). P. 052104.
99. V.R. Nikitenko, H. von Seggern «Nonequilibrium transport of charge carriers and transient electroluminescence in organic light-emitting diodes» // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102(10). P. 103708.
100. R.E. Robertson «Polymer Order and Polymer Density» // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69(5). P. 1575–1578.
101. M.L. Keshtov, E.I. Mal'tsev, D.V. Marochkin, S.I. Pozin, D.A. Lypenko, V.P. Perevalov, P.V. Petrovskii, A.R. Khokhlov «New bipolar copolyfluorenes: Synthesis and photo- and electroluminescent properties» // *Doklady Chemistry*. — 2011. — Vol. 439, no. 1. — P. 175–180.
102. Y. Zhang, P.W.M. Blom «Electron and hole transport in poly(fluorene-benzothiadiazole)» // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98(14). P. 143504.
103. S.R. Saitov, D.N. Litvinenko, A.E. Aleksandrov, O.V. Snigirev, A.R. Tameev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Spectral (in)dependence of nonequilibrium charge carriers lifetime and density of states distribution in the vicinity of the band gap edge in F8BT polymer» // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123(19). P. 191108.
104. Z. Cheng, N. Javed, D.M. O'Carroll «Optical and Electrical Properties of Organic Semiconductor Thin Films on Aperiodic Plasmonic Metasurfaces» // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12(31). P. 35579–35587.
105. M. Mamada, R. Komatsu, C. Adachi «F8BT Oligomers for Organic Solid-State Lasers» // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12(25). P. 28383–28391.
106. L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend «General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors» // *Nature*. 2005. V. 434(7030). P. 194–199.
107. R. Hildner, A. Köhler, P. Müller-Buschbaum, F. Panzer, M. Thelakkat « $\pi$ -Conjugated Donor Polymers: Structure Formation and Morphology in Solution, Bulk and Photovoltaic Blends» // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7(16). P. 1700314.

108. B. Ghasemi, J. Ševčík, V. Nádaždy, K. Végső, P. Šiffalovič, P. Urbánek, I. Kuřitka «Thickness Dependence of Electronic Structure and Optical Properties of F8BT Thin Films» // *Polymers*. 2022. V. 14(3). P. 641.
109. M. Vasilopoulou, A.M. Douvas, D.G. Georgiadou, V. Constantoudis, D. Davazoglou, S. Kennou, L.C. Palilis, D. Daphnomili, A.G. Coutsolelos, P. Argitis «Large work function shift of organic semiconductors inducing enhanced interfacial electron transfer in organic optoelectronics enabled by porphyrin aggregated nanostructures» // *Nano Res.* 2014. V. 7(5). P. 679–693.
110. S.R. Saitov, D.V. Amasev, A.E. Aleksandrov, A.G. Kazanskii, B.M. Saidzhonov, A.E. Melnikov, G. Zhang, A.R. Tameev, R.B. Vasiliev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich «Photoconductivity and electronic processes in PCDTBT polymer composite with embedded CdSe nanoplatelets» // *Org. Electron.* 2023. V. 112. P. 106693.
111. F. Lombeck, D. Di, L. Yang, L. Meraldi, S. Athanasopoulos, D. Credginton., M. Sommer, R.H. Friend «PCDTBT: From Polymer Photovoltaics to Light-Emitting Diodes by Side-Chain-Controlled Luminescence» // *Macromolecules*. 2016. V. 49(24). P. 9382–9387.
112. M.D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, B. Dubertret «Efficient Exciton Concentrators Built from Colloidal Core/Crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets» // *Nano Lett.* 2013. V. 14(1). P. 207–213.
113. S. Cho, J.H. Seo, S.H. Park, S. Beaupré, M. Leclerc, A.J. Heeger «A Thermally Stable Semiconducting Polymer» // *Adv. Mater.* 2010. V. 22(11). P. 1253–1257.
114. Y. Zhang, E. Bovill, J. Kingsley, A.R. Buckley, H. Yi, A. Iraqi, T. Wang, D.G. Lidzey «PCDTBT based solar cells: one year of operation under real-world conditions» // *Sci. Rep.* 2016. V. 6(21632).
115. C. Gao, P. Jiang, K. Shi, D. Ma, Y. Li, G. Yu, X. Li, H. Wang «Incorporation of Hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC) into Carbazole-Benzo-2,1,3-thiadiazole Copolymers to Improve Hole Mobility and Photovoltaic Performance» // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11(5). P. 766–774.
116. A.M. Smirnov, A.D. Golinskaya, B.M. Saidzhonov, V.N. Mantsevich, V.S. Dneprovskii, R.B. Vasiliev «Exciton-Exciton Interaction and Cascade Relaxation of Excitons in Colloidal CdSe Nanoplatelets» // *J. Lumin.* 2020. V. 229. P. 117682.

117. A.M. Smirnov, A.G. Golinskaya, M.V. Kozlova, D.V. Przhiyalkovskii, B.M. Saidjonov, R.B. Vasiliev, V.S. Dneprovskii «Nonlinear effects in colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure» // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2018. V. 10684. P. 1068421.
118. I. Rörich, A.-K. Schönbein, D.K. Mangalore, A.H. Ribeiro, C. Kasperek, C. Bauer, N. I. Crăciun, P.W.M. Bloma, C. Ramanan «Temperature dependence of the photo- and electroluminescence of poly(p-phenylene vinylene) based polymers» // J. Mater. Chem. — 2018. — Vol. 6, no. 39. — P. 10569-10579.
119. O.V. Mikhnenko, F. Cordella, A.B. Sieval, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, M.A. Loi «Temperature Dependence of Exciton Diffusion in Conjugated Polymers» // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112(37). P. 11601–11604.
120. Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito «Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency» // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6(17). P. 3417–3428.
121. B. Guzelturk, H.V. Demir «Organic–Inorganic Composites of Semiconductor Nanocrystals for Efficient Excitonics» // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6(12). P. 2206–2215.
122. P. López Varo, J.A. Jiménez Tejada, J.A. López Villanueva, M.J. Deen «Space-charge and injection limited current in organic diodes: A unified model» // Org. Electron. 2014. V. 15(10). — P. 2526–2535.
123. L. Donzel, F. Greuter, T. Christen «Nonlinear resistive electric field grading Part 2: Materials and applications» // IEEE Electr. Insul. Mag. 2011. V. 27(2). P. 18–29.
124. A. Can-Ortiz, L. Laudebat, Z. Valdez-Nava, S. Diaham «Nonlinear Electrical Conduction in Polymer Composites for Field Grading in High-Voltage Applications: A Review» // Polymers. 2021. V. 13(9). P. 1370.