

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Савин Константин Антонович

**Электрические и фотоэлектрические свойства композита
поли(3-гексилтиофена) с наночастицами кремния**

1.3.11 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2022

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: **Форш Павел Анатольевич**,
доктор физико-математических наук, доцент
Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова

Официальные оппоненты: **Трахтенберг Леонид Израйлевич**
доктор физико-математических наук, профессор
Федеральный исследовательский центр химической
физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
главный научный сотрудник лаборатории
функциональных нанокompозитов

Козюхин Сергей Александрович
Доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук, главный научный
сотрудник лаборатории химии координационных
полиядерных соединений

Миннеханов Антон Анурович
Кандидат физико-математических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
Национальный исследовательский центр «Курчатовский
институт», старший научный сотрудник лаборатории
технологий искусственного интеллекта

Защита состоится 20 октября 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ им. М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/472595071/>

Автореферат разослан _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Перспективным направлением, развиваемым в последнее время в области органической фотоэлектроники, является создание так называемых гибридных систем, состоящих из органических материалов, в которые для улучшения оптических, электрических и фотоэлектрических характеристик добавляют неорганические наночастицы. В частности, различные неорганические наночастицы добавляют в активные слои органических солнечных элементов и фотоприемников с целью повышения их эффективности [1, 2]. Одним из наиболее используемых материалов в органических солнечных элементах, является полимер поли(3-гексилтиофен) (РЗНТ) [3]. Проведенные исследования [2] показали, что эффективность солнечных элементов при добавлении в РЗНТ небольшого количества наночастиц кремния (nc-Si) возрастает. Однако, до настоящего времени не было проведено детальных исследований электрических и фотоэлектрических свойств самих композитов РЗНТ, содержащих nc-Si (РЗНТ/nc-Si). Помимо этого, целесообразно отметить отсутствие моделей, описывающих процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в гибридных органо-неорганических материалах, в частности, в РЗНТ/nc-Si.

Вопрос о влиянии наночастиц на механизм переноса носителей заряда в полимерах представляется достаточно сложным. В случае проводящих наночастиц, например, металлических, при достаточной их концентрации должен возникать перколяционный путь для носителей заряда по наночастицам, введенным в полимер. В этом случае для описания проводимости могут быть использованы хорошо развитые модели эффективной среды [4,5].

Гораздо более сложным представляется выяснение влияния на проводимость полимера плохо проводящих наночастиц, имеющих проводимость сравнимую или ниже проводимости полимера, а также наночастиц в концентрациях ниже порога перколяции. В то же время с практической точки зрения такой случай представляется наиболее интересным, поскольку, как уже отмечалось выше, именно небольшое количество наночастиц кремния, введенных в активный слой полимера приводит к росту эффективности солнечных элементов на основе РЗНТ.

Одной из особенностей полимеров является генерация в них при поглощении света не свободных электронов и дырок, а экситонов [6].

Поэтому для возникновения фотопроводимости в полимере необходимо разрушение экситонов с образованием свободных электронов и дырок. В настоящее время имеются данные о том, что неорганические наночастицы, введенные в полимер способствуют разрушению образовавшихся при освещении экситонов и тем самым приводят к увеличению фотопроводимости [7]. В то же время, исследований по влиянию введения небольшой доли nc-Si на величину и спектральные зависимости фотопроводимости РЗНТ к данному моменту проведено не было. Следует отметить, что комплексные исследования фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si с различной долей кремниевых наночастиц позволят проанализировать возможность использования таких композитов для создания фотоприемников.

Таким образом, на данный момент отсутствует модель, описывающая с единых позиций как процессы переноса носителей заряда, так и механизмы их генерации и рекомбинации в композитах РЗНТ/nc-Si с малой объемной долей кремниевых наночастиц.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении влияния малой доли кремниевых наночастиц на электрические и фотоэлектрические свойства гибридных органико-неорганических композитов РЗНТ/nc-Si и определении оптимальной структуры композитов РЗНТ/nc-Si для использования в фотоприемниках.

Задачи диссертационной работы:

1. Выявить влияние кремниевых наночастиц на проводимость композитов РЗНТ/nc-Si.
2. Исследовать проводимость композитов РЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см).
3. Разработать модель переноса носителей заряда в композитах РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
4. Провести комплексные систематические исследования фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
5. Установить основные электронные процессы, определяющие фотопроводимость композитов РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
6. Проанализировать возможность использования композита РЗНТ/nc-Si в качестве активного слоя фотосопротивлений. Выявить влияние

nc-Si на токовую фоточувствительность фотосопротивлений на основе композита P3HT/nc-Si.

Научная новизна

В результате проведенных в работе исследований был получен ряд новых научных результатов по влиянию nc-Si, сформированных различными методами, на электрические и фотоэлектрические свойства композитов P3HT/nc-Si. Продемонстрирована возможность изменять в широком диапазоне значения проводимости и фотопроводимости полимера P3HT путем добавления малой объемной доли (до порога перколяции) nc-Si. Показано, что проводимость композитов P3HT/nc-Si определяется прыжками носителей заряда (дырок) по локализованным состояниям, плотность состояний которых описывается законом Гаусса. Установлено, что в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см) проводимость композита P3HT/nc-Si подчиняется закону Пула-Френкеля, при этом изменение фактора Пула-Френкеля определяется изменением распределения плотности локализованных состояний полимера P3HT при добавлении в него nc-Si. Обнаружено влияние кремниевых наночастиц на величину фотопроводимости и длинноволновый край спектра фотопроводимости композита P3HT/nc-Si. Показано, что введение наночастиц в P3HT повышает вероятность распада фотоиндуцированных экситонов на свободные электроны и дырки, а также изменяет ширину оптической запрещенной зоны P3HT. Подобрана оптимальная концентрация nc-Si, позволяющая максимально увеличить чувствительность и расширить в длинноволновую область рабочий спектральный диапазон фотоприемника на основе композита P3HT/nc-Si.

Практическая ценность данной диссертационной работы

Продемонстрирована возможность использования композита P3HT/nc-Si в фотоприемниках. По ряду параметров (спектральный диапазон, токовая фоточувствительность) созданные в работе лабораторные прототипы фотоприемников на основе P3HT/nc-Si превосходят известные аналоги на основе органических полупроводников.

Получен патент на полезную модель «Фоторезистор на основе композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния p-типа проводимости» RU197989U1.

Также полученные в работе результаты по влиянию nc-Si на проводимость и фотопроводимость P3HT могут быть использованы для

повышения эффективности гибридных органико-неорганических солнечных элементов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Обоснованность и достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов и согласованностью данных, полученных взаимодополняющими друг друга подходами, а также большой серией исследованных образцов РЗНТ/nc-Si, в том числе созданных различными методами.

Положения, выносимые на защиту

1. Проводимость композитов РЗНТ/nc-Si определяется прыжками дырок по локализованным состояниям, распределение которых по энергии подчиняется закону Гаусса.

2. Добавление nc-Si в РЗНТ приводит к немонотонному изменению параметров гауссова распределения плотности электронных состояний, по которым осуществляются прыжки дырок. В результате проводимость композитов РЗНТ/nc-Si демонстрирует немонотонную зависимость от объемной доли nc-Si.

3. Проводимость композита РЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см) описывается законом Пула-Френкеля. Закон Пула-Френкеля в РЗНТ/nc-Si объясняется экспоненциальной зависимостью подвижности носителей заряда от квадратного корня из напряженности приложенного электрического поля. Фактор Пула-Френкеля зависит от объемной доли nc-Si и определяется шириной гауссиана плотности электронных состояний, по которым осуществляется транспорт дырок.

4. Фотопроводимость композита РЗНТ/nc-Si в спектральном диапазоне 1.1 – 2.9 эВ выше на 1 – 2 порядка (в зависимости от концентрации nc-Si) фотопроводимости полимера РЗНТ, не содержащего nc-Si. Увеличение фотопроводимости композита связано с повышением вероятности распада фотоиндуцированных экситонов на свободные электроны и дырки на границе РЗНТ и nc-Si.

5. Длинноволновый край спектра фотопроводимости композита РЗНТ/nc-Si немонотонно смещается в пределах 860 – 1130 нм в зависимости от объемной доли nc-Si. Смещение края фотопроводимости связано с изменением параметров гауссова распределения плотности электронных состояний при добавлении nc-Si в РЗНТ.

6. Спектральный диапазон и максимальная токовая фоточувствительность фотосопротивлений на основе композитов P3HT/nc-Si заметно меняются при изменении концентрации nc-Si. Это связано с немонотонными зависимостями проводимости и фотопроводимости, а следовательно, и фоточувствительности композитов P3HT/nc-Si от объемной доли кремниевых наночастиц.

Апробация работы

Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 11 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях, среди которых 13-ая и 14-ая Международные конференции "Взаимодействие излучений с твердым телом" (Минск, Беларусь, 2019, 2021), 12-ая Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, Россия, 2021), школа молодых ученых "Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике" (Москва, Россия, 2019), Курчатовская молодежная школа (Москва, Россия, 2019), Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (Москва, Россия, 2020), Международная молодежная научная конференция «Ломоносов» (Москва, Россия, 2020, 2021), Всероссийская научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2020), Молодежная научная конференция в рамках «Молодежь и наука» (Нижний Новгород, Россия, 2021).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи [A1-A3] в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, 9 тезисов докладов и получен патент на полезную модель [A4]. Список основных публикаций представлен в конце автореферата.

Личный вклад автора

В основу диссертации легли результаты исследований, проведенные автором в период 2017 – 2021 г. на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в проведении всех описанных в диссертационной работе экспериментов, обработке, анализе и подготовке к публикации полученных результатов.

Структура и объём диссертации

Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, иллюстрирована 34 рисунками, содержит 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 125 ссылок. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы о классификации органических полупроводников, их структурных, электрофизических и фотоэлектрических свойствах. Особое внимание уделено описанию свойств органических полупроводниковых полимеров и композитов на их основе, а также использованию органических полимеров в фотоприемниках.

Описаны механизмы, определяющие транспорт носителей заряда в органических полупроводниковых полимерах, а также влияние добавления в полимер неорганических наночастиц на данные механизмы. Приведены сведения об энергетической структуре полупроводниковых полимеров и оптической генерации носителей заряда в них и композитах на их основе.

Представлены сведения о методах синтеза полимера РЗНТ, его структурных, электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойствах. Приведены данные о влиянии добавления в РЗНТ неорганических наночастиц на вышеприведенные свойства. Особое внимание уделено литературным сведениям о композитах РЗНТ/nc-Si.

Представлены литературные данные о типах фотоприемников на основе полимера РЗНТ и их характеристиках, таких как рабочий спектральный диапазон, фоточувствительность и скорость фотоответа.

Вторая глава посвящена методикам, использованным в работе для изготовления образцов и исследования их структуры, электрофизических и фотоэлектрических свойств.

В работе исследовались композиты РЗНТ/nc-Si. Для приготовления композитов использовался полимер РЗНТ, обладающий высокой степенью региорегулярности (> 96 %) [Ossila Ltd.], а наночастицы nc-Si формировались

методами фемтосекундной лазерной абляции и электрохимического травления.

Методика получения nc-Si методом фемтосекундной лазерной абляции была следующей. В качестве мишени для абляции использовали пластину монокристаллического кремния, легированного бором, с удельным сопротивлением 0.01 – 0.02 Ом см. Средой для абляции был выбран хлорбензол, являющийся растворителем для полимера РЗНТ. Длительность импульса лазера составляла 125 – 180 фс, длина волны излучения лазера – 1250 нм, плотность энергии лазерного импульса – 1 мДж/см², частота лазерных импульсов составляла 10 Гц.

Получение nc-Si методом электрохимического травления происходило в два этапа. Сначала в 50 % спиртовом растворе концентрированной HF в течение 30 минут травилась пластина монокристаллического кремния, легированного бором, с удельным сопротивлением 0.01 – 0.02 Ом см. Плотность тока травления составляла 0.09 А/см². В конце травления на пластину подавался ток 0.6 А/см² – производилась электрохимическая полировка для отделения пленки пористого кремния от кристаллической пластины. Затем пленку пористого кремния погружали в хлорбензол и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1.5 часов для формирования из пленки пористого кремния суспензии nc-Si в хлорбензоле. Чтобы избавиться от крупных частиц, суспензию наночастиц, полученных методом электрохимического травления, пропускали через мембранный фильтр с величиной пор 200 нм.

Суспензии наночастиц, полученные обоими методами, центрифугировались в течение 30 минут с частотой вращения 6000 об/мин. Для этого использовалась центрифуга IKAmini G.

Размеры наночастиц исследовались с помощью атомно-силового микроскопа. Для снятия изображений суспензии nc-Si наносились капельным путем на кремниевую подложку. Размеры nc-Si, полученных обоими методами составляют 10 – 110 нм. При этом большинство (> 90 %) nc-Si имеют размеры 20 – 70 нм. Изображение nc-Si, полученное с помощью атомно-силового микроскопа приведено на рис.1 (а).

Кристалличность полученных наночастиц оценивалась с использованием Рамановской спектроскопии. Для этого суспензии наночастиц наносились на подложку из кварцевого стекла капельным методом. Возбуждение производилось He-Ne лазером с длиной волны

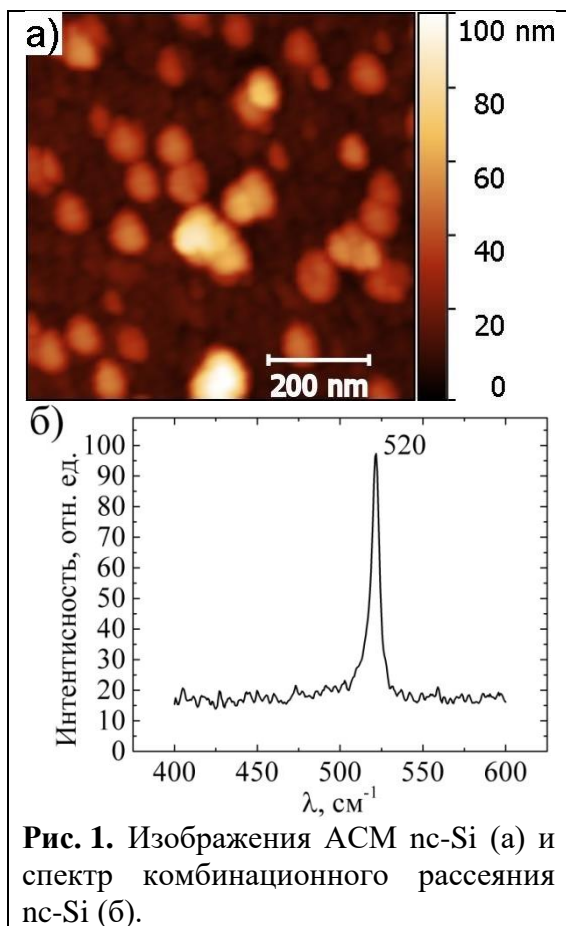


Рис. 1. Изображения АСМ nc-Si (а) и спектр комбинационного рассеяния nc-Si (б).

633 нм. Спектр представлен на рис.1 (б). Он представляет собой узкую линию

в районе 520 см^{-1} . Данная спектральная линия характерна для поперечного оптического фона кристаллической фазы кремния. Линии в области 480 см^{-1} (поперечный оптический фон в аморфной фазе) в спектрах полученных наночастиц не наблюдается. На основании спектра комбинационного рассеяния можно заключить, что использованные в настоящей работе наночастицы являются нанокристаллами кремния.

Образец чистого РЗНТ получали путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на подложку из кварцевого

стекла, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки РЗНТ (метод *spin-coating*). Центрифугирование подложки при формировании пленки полимера выполняли на центрифуге Delta 6RC (Zuss, Microtech) при скорости 700 об/мин в течение 5 секунд, далее на скорости 900 об/мин в течение 90 секунд. После центрифугирования подложку с нанесенным на нее слоем сушили при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут.

Для получения композитов РЗНТ/nc-Si суспензию наночастиц смешивали с раствором полимера в различных концентрациях. Для разрушения агломератов наночастиц суспензия предварительно диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. После смешивания раствор композита РЗНТ/nc-Si также диспергировался в ультразвуковой ванне в течение 30 минут, чтобы наночастицы равномерно распределились в растворе. Затем раствор наносился на подложку из кварцевого стекла методом, аналогичным методу нанесения пленки полимера РЗНТ, и сушился аналогично раствору полимера для образования равномерной пленки. Таким образом были получены нанокомпозиты РЗНТ/nc-Si с объемной долей наночастиц 1, 2, 4, 7, 11, 17 об. %.

Исследование полученных пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что наночастицы кремния в композитной пленке не агломерируют и распределяются равномерно по полимерной матрице.

Для проведения электрических исследований на поверхность пленок полимера РЗНТ и композита РЗНТ/*nc*-Si методом термического вакуумного напыления наносились алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Для напыления использовалась установка ВУП-5. Расстояние между контактами составляло 200 мкм.

Для проведения исследований в сильных электрических полях была приготовлена серия образцов с контактами в сэндвич конфигурации. Изготовление данных образцов проводилось по методике, аналогичной описанной выше, с одним изменением. Перед нанесением полимера/композита на подложку наносился проводящий слой оксида индия-олова (ИТО). Затем пленки полимера/композита наносились на ИТО и покрывались контактами. Расстояние между контактами в данной серии образцов составляло 200 нм.

Также в настоящей работе были разработаны и исследованы фотоприемники типа фотосопротивление на основе композита РЗНТ/*nc*-Si. Для изготовления фотоприемников на подложку из кварцевого стекла по методике, описанной выше, наносился фоточувствительный слой полимера РЗНТ или композита РЗНТ/*nc*-Si. Затем с использованием маски на поверхность фоточувствительного слоя методом термического напыления наносились алюминиевые контакты в планарной встречно-штырьевой геометрии. Данная геометрия контактов позволяет при сохранении зазора между контактами в 200 мкм и компактности устройства достигнуть большей площади рабочей поверхности и большей чувствительности фотосопротивления. Длина контактов составила 19 мм. Таким образом были изготовлены фотосопротивления на основе чистого полимера РЗНТ (ФП-1) и композитов РЗНТ/*nc*-Si с концентрациями *nc*-Si 4 об.% (ФП-2) и 17 об.% (ФП-3).

Для проведения температурных исследований проводимости в атмосфере воздуха и в вакууме, а также исследований фотоотклика фотосопротивлений образцы помещались в азотный криостат, снабженный электрическими выводами (BNC-разъемами) для подключения образца и приборов. Нагревание образца производилось с помощью резистивного

нагревателя, встроенного в криостат. Контроль температуры осуществлялся термопарой, расположенной на месте закрепления образца в термостате.

Проводимость образцов измерялась пикоамперметром Keithley 6487. Напряжение на образцы подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр.

Измерения спектральных зависимостей фотопроводимости (σ_{ph}), нормированной на число падающих квантов, проводились по следующей схеме: свет от галогеновой лампы фокусировался линзами на входную щель решеточного монохроматора L.O.T. Oriel. Выходящий из монохроматора свет фокусировался на образец, включенный в электрическую цепь постоянного тока. Проводимость образца при освещении регистрировалась пикоамперметром Keithley 6487. Величина фотопроводимости определялась, как разность проводимости образца при освещении и темновой проводимости (σ).

Третья глава посвящена комплексному исследованию проводимости композита РЗНТ/nc-Si, в том числе влиянию на проводимость различных факторов, таких как концентрация nc-Si, способ их получения, температура, внешняя атмосфера, отжиг образцов, величина напряженности приложенного электрического поля.

В разделе 3.1 описаны зависимости проводимости композита РЗНТ/nc-Si от концентрации nc-Si, полученных методами фемтосекундной лазерной абляции и электрохимического травления, на воздухе и в вакууме. Проводимость чистого полимера составила $6 \cdot 10^{-6}$ См/см, что согласуется с литературными данными [8,9]. Также установлено, что, независимо от способа получения nc-Si, зависимость проводимости композита РЗНТ/nc-Si от объемной доли кремния ведет себя одинаковым образом. При увеличении объемной доли nc-Si проводимость композитов сначала растет, а затем, достигнув некоего максимального значения, начинает уменьшаться.

Проведенные исследования показали, что проводимость РЗНТ/nc-Si заметно изменяется в результате отжига образцов при температуре 150 °С. Данный факт связан с тем, что проводимость РЗНТ в высокой степени зависит от содержания кислорода, образующего с тиофеновыми кольцами РЗНТ проводящие комплексы. Известно [9], что комплексы кислород-РЗНТ нестабильны и распадаются при температурах выше 60 °С. Чтобы исключить флуктуационное влияние кислорода на проводимость, образцы отжигались в вакууме при температуре 150 °С в течение трех часов. При этом наблюдалась стабилизация проводимости и полная воспроизводимость результатов для

отожженных образцов. В связи с этим для определения фундаментальных закономерностей, определяющих проводимость и фотопроводимость композитов РЗНТ/nc-Si, проведение исследований было сосредоточено на отоженных образцах. При этом следует отметить, что зависимости проводимости и фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si имели одинаковый характер для отоженных и неотоженных образцов, различными были только количественные характеристики.

На рисунке 2 представлена зависимость проводимости отоженных композитов РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si. Характер зависимости не зависел от способа получения кремниевых наночастиц. Проводимость композитов РЗНТ/nc-Si немонотонным образом зависит от объемной доли nc-Si. При увеличении объемной доли кремниевых наночастиц проводимость сначала растет, затем достигает максимума, после чего наблюдается ее уменьшение. При этом проводимость РЗНТ/nc-Si в максимуме на порядок выше проводимости чистого РЗНТ. Таким образом, введение в РЗНТ небольшой объемной доли nc-Si (4 об.%) позволяет существенным образом повысить проводимость РЗНТ.

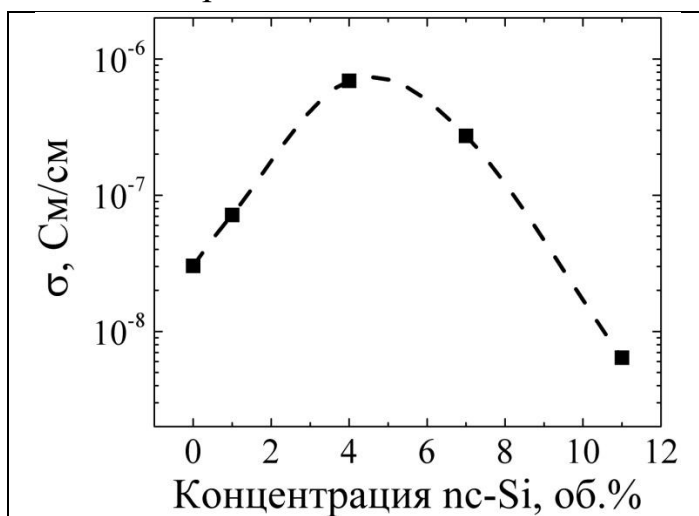


Рис. 2. Зависимость проводимости отоженных композитов РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si. Погрешность величины проводимости не превышает размеров точки на рисунке. Пунктир добавлен в качестве гида для глаз.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости проводимости чистого РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц. Проведенный анализ показал, что полученные температурные зависимости не могут быть удовлетворительно описаны простым активационным законом.

Для объяснения температурных зависимостей

проводимости была использована модель переноса носителей заряда, часто применяемая для неупорядоченных органических полупроводников [10-12]. В неупорядоченных органических полупроводниках за счет беспорядка структуры возникает распределение по энергии состояний верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО состояния) отдельных молекул или структурных единиц полимера [10-12]. Аналогичная ситуация

происходит и для состояний нижних свободных молекулярных орбиталей (НСМО состояния). Перенос носителей заряда осуществляется путем прыжков по ВЗМО и НСМО состояниям. Поскольку РЗНТ является полупроводником р-типа, то в исследованных в работе образцах может осуществляться прыжковый механизм переноса дырок по ВЗМО состояниям.

Для полимеров часто используют либо экспоненциальное распределение плотности ВЗМО и НСМО состояний по энергии [12], либо распределение по закону Гаусса [10, 11]. Проведенный в работе анализ показал, что в случае экспоненциального распределения плотности состояний по энергии невозможно удовлетворительно описать полученные температурные зависимости проводимости для РЗНТ и РЗНТ/nc-Si.

Используя распределение плотности ВЗМО состояний по закону Гаусса, в условиях низкой концентрации дырок было получено аналитическое выражение для зависимости проводимости от температуры:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_F}{kT} + \frac{\Delta^2}{18(kT)^2} \right], \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, ε_F – положение уровня Ферми, k – постоянная Больцмана, T – температура и Δ – среднеквадратичное отклонение в распределении плотности ВЗМО состояний.

Выражение (1) позволяет удовлетворительно аппроксимировать измеренные температурные зависимости проводимости для РЗНТ и РЗНТ/nc-Si (аппроксимации приведены на рисунке 3).

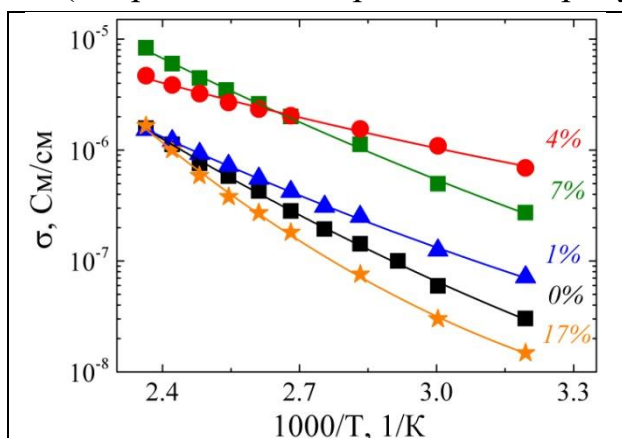


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si, содержащих различную объемную долю nc-Si. Объемные доли nc-Si указаны на рисунке. Погрешность величины не превышает размера точки на рисунке. Линиями показана аппроксимация экспериментальных зависимостей по формуле (1).

Удовлетворительная аппроксимация по формуле (1) температурных зависимостей проводимости как чистого РЗНТ, так и композитов РЗНТ/nc-Si, свидетельствует об аналогичном механизме переноса дырок в этих материалах. Поэтому разумно предположить, что перенос дырок в композитах РЗНТ/nc-Si осуществляется по матрице РЗНТ. Добавление nc-Si в РЗНТ приводит к изменению параметров распределения плотности ВЗМО состояний в полимере.

Анализ параметров, входящих в

формулу (1), показал, что они меняются немонотонным образом при изменении объемной доли nc-Si в PЗНТ. Такое немонотонное изменение может быть связано с изменением степени кристалличности PЗНТ при добавлении nc-Si. Известно [13], что при увеличении доли nc-Si наблюдается сначала рост степени кристалличности цепочек PЗНТ, а затем ее уменьшение. Немонотонное изменение кристалличности PЗНТ приводит к немонотонному изменению параметров гауссова распределения плотности ВЗМО состояний и, как следствие, к немонотонному изменению параметров, входящих в формулу (1). В связи с чем, проводимость PЗНТ/nc-Si демонстрирует немонотонную зависимость от объемной доли nc-Si (см. рис. 2).

Отметим, что в образце PЗНТ/nc-Si с объемной долей 17 % может образоваться перколяционный путь из nc-Si, поскольку данное значение объемной доли превышает порог перколяции, составляющий 16 % [14]. Однако проводимость использованных кремниевых наночастиц не превышает проводимости PЗНТ. С учетом возможного наличия потенциальных барьеров на границах между nc-Si, проводимость перколяционной цепочки из кремниевых наночастиц, по-видимому, значительно ниже проводимости PЗНТ. Поэтому и в случае композита PЗНТ/nc-Si с объемной долей nc-Si 17 % перенос дырок осуществляется по полимерной матрице.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работах [A1, A2].

В разделе 3.2 описана проводимость композитов PЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях.

На рисунке 4 представлены зависимости проводимости полимера PЗНТ и композитов PЗНТ/nc-Si от квадратного корня из напряженности приложенного электрического поля. Из рисунка видно, что проводимость всех исследованных образцов хорошо аппроксимируется законом Пула-Френкеля:

$$\sigma = \sigma_{\alpha} e^{\beta \sqrt{E}}, \quad (2)$$

где σ_α – предэкспоненциальный множитель, а коэффициент β (фактор Пула-Френкеля) определяется формулой

$$\beta = \tilde{C} \left[\left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 - \tilde{B} \right],$$

\tilde{C} и \tilde{B} – некоторые константы. Закон Пула-Френкеля для проводимости композитов РЗНТ/nc-Si объясняется не изменением концентрации дырок (что обычно используют для объяснения закона Пула-Френкеля в некристаллических материалах), а изменением их подвижности. Высокие электрические поля снижают энергию активации прыжков между состояниями ВЗМО, повышая тем самым подвижность дырок [11]. Это приводит к

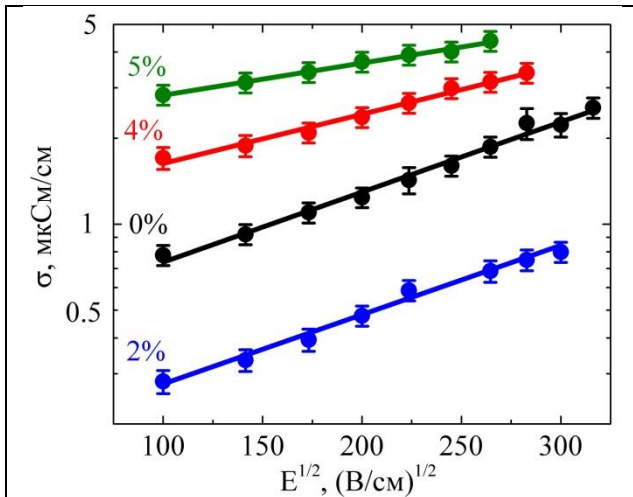


Рис. 4. Зависимости проводимости полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si от квадратного корня из напряженности приложенного электрического поля. Объемные доли nc-Si указаны на рисунке. Линиями показана аппроксимация полученных зависимостей по формуле (2).

экспоненциальной зависимости подвижности дырок от квадратного корня из напряженности приложенного электрического поля.

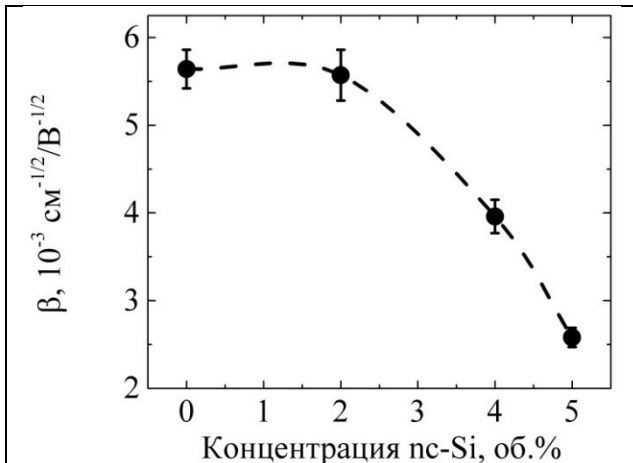


Рис. 5. Зависимость фактора Пула-Френкеля от объемной доли nc-Si. Пунктир добавлен в качестве гида для глаз.

На рисунке 5 представлена зависимость фактора Пула-Френкеля β от объемной доли кремниевых наночастиц в композитах РЗНТ/nc-Si. Видно, что коэффициент β заметно уменьшается при увеличении содержания nc-Si от 0 до 5 об.%. Это результат влияния ширины гауссова распределения плотности ВЗМО состояний Δ на коэффициент β . Уменьшение

значения Δ , вызванное добавлением в РЗНТ nc-Si в малых концентрациях, вызывает снижение коэффициента β в законе Пула-Френкеля.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работах [A1, A2].

Четвертая глава посвящена изучению фотопроводимости композитов РЗНТ/*nc-Si*, а также исследованию характеристик разработанных в настоящей работе фотоприемников на основе композита РЗНТ/*nc-Si*.

В разделе 4.1 проведен анализ влияния кремниевых наночастиц на механизмы, определяющие фотопроводимость композитов РЗНТ/*nc-Si*.

Спектральные зависимости фотопроводимости композитов РЗНТ/*nc-Si* с различной объемной долей кремниевых наночастиц приведены на рисунке 6. Как видно из рисунка, спектральные зависимости фотопроводимости близки по характеру друг другу. В спектрах фотопроводимости наблюдается некоторая особенность при энергии кванта 1.9 эВ, которая соответствует значению оптической ширины запрещенной зоны в РЗНТ [15]. Заметим, что согласно данной работе, энергия порядка 1.9 эВ в спектре поглощения РЗНТ соответствует фотовозбужденным переходам между максимумами плотности ВЗМО и НСМО состояний, сопровождающимся появлением экситонов. Поэтому можно предположить, что наблюдаемая в спектрах фотопроводимости РЗНТ особенность при 1.9 эВ соответствует фотовозбужденным экситонам, которые в результате диссоциации дают вклад в фотопроводимость. Поскольку данная особенность присутствует как в РЗНТ, так и в композитах РЗНТ/*nc-Si*, можно предположить, что введение наночастиц кремния в РЗНТ не приводит к изменению положения центров энергетических зон ВЗМО и НСМО полимера и энергии связи экситонов.

Фотопроводимость полимера при энергиях квантов 1.1 – 1.9 эВ может определяться переходами между хвостами гауссовых распределений ВЗМО и НСМО состояний также с образованием экситонов. При этом уменьшение ширины гауссова распределения плотности состояний Δ для ВЗМО и НСМО состояний должно приводить к сдвигу края поглощения в область больших энергий. Для образца РЗНТ/*nc-Si* с содержанием наночастиц 4 % значение Δ уменьшается по сравнению со значением Δ для РЗНТ и, как видно из рисунка 6, край фотопроводимости для этого образца смещается в область больших энергий кванта. В случае РЗНТ/*nc-Si* с содержанием наночастиц 17 % значение Δ , наоборот, увеличивается, и край фотопроводимости смещается в область меньших энергий кванта (рис. 6).

Из рисунка 6 также видно, что добавление *nc-Si* в РЗНТ заметно увеличивает величину фотопроводимости во всем исследованном спектральном диапазоне. Увеличение фотопроводимости может быть связано с повышением вероятности диссоциации экситонов на свободные электроны и дырки, которые дают вклад в фотопроводимость.

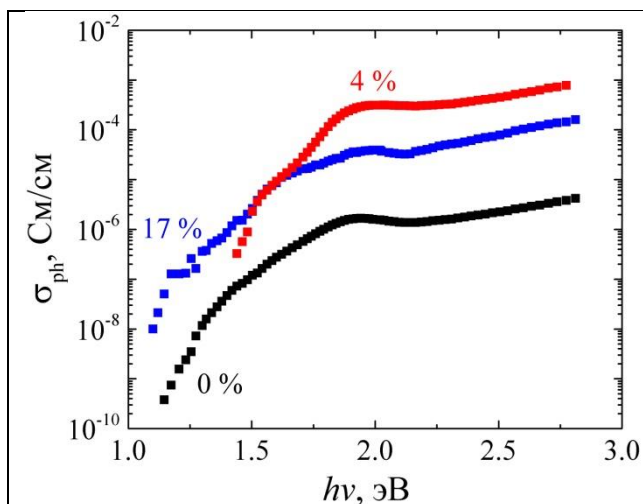


Рис. 6. Спектральные зависимости фотопроводимости РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей nc-Si. Объемные доли nc-Si указаны на рисунке.

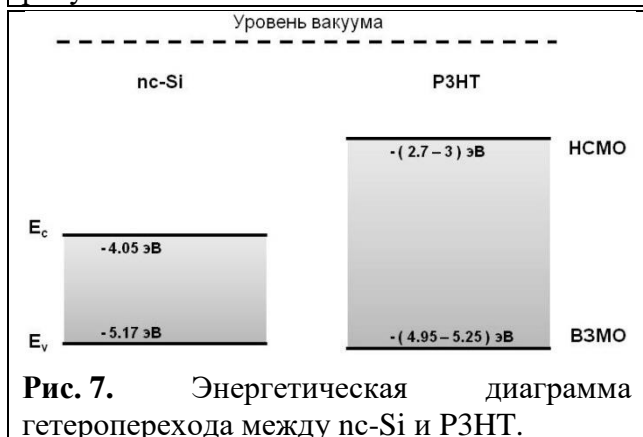


Рис. 7. Энергетическая диаграмма гетероперехода между nc-Si и РЗНТ.

Для объяснения увеличения вероятности диссоциации экситонов при введении nc-Si в РЗНТ была составлена энергетическая диаграмма гетероперехода между nc-Si и РЗНТ, представленная на рисунке 7. Согласно данной энергетической диаграмме, в случае если возникший в результате освещения экситон в РЗНТ оказывается у границы с наночастицей кремния, то электрону энергетически выгодно перейти в nc-Si, оставив тем самым свободную дырку в РЗНТ.

Отметим, что приведенные в разделе 4.1 результаты по влиянию nc-Si на фотопроводимость РЗНТ не зависят от способа получения nc-Si.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работах [A1, A2].

Раздел 4.2 посвящен описанию характеристик, а именно рабочего спектрального диапазона, спектральной зависимости токовой фоточувствительности и времени срабатывания фотосопротивлений, разработанных в настоящей работе.

Рабочий спектральный диапазон ФП-1, материалом чувствительной области которого является чистый РЗНТ, составляет 1.15 – 2.8 эВ. В то же время, положение длинноволнового края фоточувствительности гибридных фотоприемников ФП-2 и ФП-3 сдвигается. Для ФП-2 это сдвиг в область высоких энергий до 1.35 эВ, а для ФП-3 – в область низких энергий до 1.05 эВ. Сдвиг края фоточувствительности связан с изменением параметров гауссова распределения плотности электронных состояний РЗНТ при внедрении в него nc-Si. Таким образом, внедряя в РЗНТ небольшое количество наночастиц кремния, можно увеличить спектральным рабочий диапазон прибора в область низких энергий.

Максимальная токовая фоточувствительность ФП-1 составляет 26 мА/Вт, что сравнимо с аналогами, представленными в литературе [14]. Однако чувствительность гибридных ФП-2 и ФП-3 составляет 2.2 А/Вт и 1.7 А/Вт соответственно, что значительно выше чувствительности фотосопротивлений, основанных на чистом полимере. Высокая фоточувствительность гибридных фотоприемников связана с высокой фотопроводимостью композита РЗНТ/nc-Si, которая в свою очередь возникает за счет увеличенной диссоциации на границе гетероперехода РЗНТ/nc-Si экситонов, появляющихся в полимере при детектировании светового сигнала.

Времена срабатывания как разработанных в настоящей работе фотосопротивлений, так и литературных аналогов составляют порядка единиц секунд. Полученная величина является характерным временем срабатывания фотосопротивлений на основе РЗНТ [14].

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работе [A3] и патенте на полезную модель [A4].

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы, которые представлены ниже:

1. Установлено, что проводимость композита РЗНТ/nc-Si можно изменять в широких пределах путем варьирования концентрации nc-Si. Предложена модель переноса носителей заряда в композитах РЗНТ/nc-Si с различной объемной долей nc-Si, основанная на прыжковом механизме переноса дырок по локализованным состояниям РЗНТ, распределение плотности состояний которых по энергии подчиняется закону Гаусса.

2. Показано, что введение nc-Si в РЗНТ приводит к немономонному изменению параметров гауссова распределения плотности электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос дырок. В результате проводимость композитов РЗНТ/nc-Si демонстрирует немономонную зависимость от объемной доли nc-Si.

3. Обнаружено, что проводимость композита РЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см) подчиняется закону Пула-Френкеля. Это связано с экспоненциальной зависимостью подвижности носителей заряда от квадратного корня из напряженности приложенного электрического поля, возникающей за счет снижения энергии активации прыжков дырок между локализованными состояниями в сильных электрических полях. Изменение объемной доли nc-Si в композитах РЗНТ/nc-Si оказывает заметное влияние на фактор Пула-Френкеля, что объясняется

изменением параметров гауссова распределения локализованных состояний, по которым осуществляется перенос дырок.

4. Установлено, что фотопроводимость композита P3HT/nc-Si в спектральном диапазоне 1.1 – 2.9 эВ выше на 1 – 2 порядка (в зависимости от концентрации nc-Si) фотопроводимости полимера P3HT, не содержащего nc-Si. Для объяснения данного факта предложена энергетическая зонная диаграмма гетероперехода между P3HT и nc-Si, согласно которой возникающий при освещении P3HT/nc-Si экситон распадается на свободные электрон и дырку, при этом дырка остается в P3HT и дает вклад в фотопроводимость.

5. Обнаружено, что длинноволновый хвост фотопроводимости композита P3HT/nc-Si немонотонно смещается в пределах 860 – 1130 нм в зависимости от объемной доли nc-Si. Выявлено, что изменение спектрального диапазона фотопроводимости композитов P3HT/nc-Si связано с изменением параметров гауссова распределения плотности электронных состояний при добавлении nc-Si в P3HT.

6. Продемонстрирована возможность использования композита P3HT/nc-Si в фотоприемниках. Выявлено, что рабочий спектральный диапазон и максимальная токовая фоточувствительность фотосопротивлений на основе композитов P3HT/nc-Si могут варьироваться путем изменения объемной доли nc-Si, что связано с немонотонной зависимостью фоточувствительности композитов P3HT/nc-Si от концентрации nc-Si.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- [A1] K. Savin, P. Forsh, E. Forsh, and A. Kazanskii. Electronic processes in organic – inorganic composite P3HT with silicon nanocrystals// *Applied Physics Letters*. V. 118, № 183302, 2021. DOI: 10.1063/5.0046917. Пятилетний импакт-фактор JCR: 3.596.
- [A2] Савин К.А., Форш П.А., Казанский А.Г., Амасев Д.В., Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Преснов Д.Е., Форш Е.А., Кульбачинский В.А., Кашкаров П.К. Электрофизические и фотоэлектрические свойства поли-3-гексилтиофена, модифицированного наночастицами кремния// *Российские нанотехнологии*. Т. 15, № 6, Стр. 794–802, 2020. DOI: 10.1134/S1995078020060178. Пятилетний импакт-фактор РИНЦ: 0.98. Англоязычная версия: K. Savin, P. Forsh, A. Kazanskii, D. Amasev, A. Tameev, M. Tedoradze, D. Presnov, E. Forsh, V. Kulbachinskii, and P. Kaskarov. Electrophysical and Photoelectric Properties of Poly-3-Hexylthiophene Modified with Silicon Nanoparticles// *Nanotechnologies in Russia*. V. 15, № 6, pp. 770–777, 2020.
- [A3] Савин К.А., Ибрагимов Э.С., Воронцов А.С., Мартышов М.Н., Форш Е.А., Форш П.А., Новиков И.В. Основные характеристики фотоприемников типа фотосопротивление на основе композита поли-3-гексилтиофена и наночастиц кремния// *Вестник московского университета*. Т. 76, № 2, Стр. 20-23, 2021. DOI: 10.3103/S0027134921020107. Пятилетний импакт-фактор РИНЦ: 1.066. Англоязычная версия: K.A. Savin, E.S. Ibragimov, A.S. Vorontsov, M.N. Martyshov, E.A. Forsh, P.A. Forsh and I.V. Novikov. Basic Characteristics of Photo-Resistive Photodetectors Based on Composite of poly 3-Hexylthiophene and Silicon Nanoparticles // *Moscow University Physics Bulletin*. V. 76, № 2, P. 80, 2021.
- [A4] Патент 197989U1 Российская Федерация, МПК Н 01 L 31/09, В 82 В 3/00 от 10.06.2020. Фоторезистор на основе композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости: пат. \ Савин К.А., Форш П.А., Ильин А.С., Казанский А.Г.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Firdaus Y. et al. Enhancement of the photovoltaic performance in P3HT: PbS hybrid solar cells using small size PbS quantum dots // J. Appl. Phys. 2014. V. 116, № 9, P. 094305.
- [2] Hemaprabha E. et al. Doped silicon nanoparticles for enhanced charge transportation in organo-inorganic hybrid solar cells // Sol. Energy. 2018. V. 173, P. 744.
- [3] Berger P.R., Kim M. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond // J. Renew. Sustain. Energy. 2018. V. 10, P. 013508.
- [4] Maxwell-Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 1904. V. 203, P. 385.
- [5] Bruggeman D.A.G. Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic materials // Ann. Phys. (Leipzig). 1935. V. 24, P. 636.
- [6] Abdulrazzaq O.A. et al. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement // Part. Sci. Technol. 2013. V. 31, № 2, P. 427.
- [7] Sang Y. et al. Investigation of P3HT/n-Si heterojunction using surface photovoltage spectroscopy // Vacuum. 2012. V. 86, № 12, P. 2158.
- [8] Obrzut J., Page K.A. Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene) // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80, № 19, P. 195211.
- [9] Rep D.B.A. et al. Charge-transport in partially-ordered regioregular poly(3-hexylthiophene) studied as a function of the charge-carrier density // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 660, P. JJ7.9.1.
- [10] Bassler H. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder // phys. stat. sol. (b). 1981. V. 107, № 3, P. 9.
- [11] Baranovskii S.D. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors // Phys. Status Solidi Basic Res. 2014. V. 251, № 3, P. 487.
- [12] Vissenberg M.C.J.M., Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors // Phys. Rev. B. 1993. V. 57, № 20, P. 12964.
- [13] Kim J. et al. Effect of Silicon-nanoparticle Addition on the Nanostructure of Polythiophene: Fullene Bulk Heterojunction Solar Cells // J. Korean Phys. Soc. 2012. V. 61, № 2, P. 234.
- [14] Sahini M., Sahimi M. Applications Of Percolation Theory, CRC Press, 1994.

- [15] Deibel C. et al. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81, № 8, P. 085202.
- [16] Jin Z., Wang J. A trilayer architecture for polymer photoconductors // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102, № 5, P. 053304.