

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Савин Константин Антонович

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

1.3.11 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Форш Павел Анатольевич

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 11 |
| 1.1 Общие сведения об органических полупроводниках | 11 |
| 1.2 Перенос заряда в органических полупроводниках | 19 |
| 1.3 Оптическая генерация носителей заряда в полимерах | 30 |
| 1.4 Электрические свойства РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si | 32 |
| 1.5 Фотоэлектрические свойства РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si | 41 |
| 1.6 Фотодетекторы на основе полимеров и органико-неорганических композитов | 45 |
| 1.7 Выводы из обзора литературы и постановка задачи | 49 |
| ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА | 51 |
| 2.1. Формирование nc-Si методами лазерной абляции и электрохимического травления | 51 |
| 2.2. Формирование пленок полимера РЗНТ и композита РЗНТ/nc-Si..... | 54 |
| 2.3. Изготовление фотоприемников на основе полимера РЗНТ и композита РЗНТ/nc-Si..... | 60 |
| 2.4. Методики исследования образцов..... | 61 |
| ГЛАВА 3. ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА РЗНТ/nc-Si | 63 |
| 3.1. Зависимость проводимости композитов РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si | 63 |
| 3.2. Проводимость композитов РЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях..... | 78 |
| ГЛАВА 4. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА РЗНТ/nc-Si..... | 82 |
| 4.1. Фотопроводимость композитов РЗНТ/nc-Si в зависимости от объемной доли nc-Si..... | 82 |
| 4.2. Фотоприемники на основе композитов РЗНТ/nc-Si..... | 88 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 93 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 96 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. 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) (P3HT) [3]. Проведенные исследования [2] показали, что эффективность солнечных элементов при добавлении в P3HT небольшого количества наночастиц кремния (nc-Si) возрастает. Однако, до настоящего времени не было проведено детальных исследований электрических и фотоэлектрических свойств самих композитов P3HT, содержащих nc-Si (P3HT/nc-Si). Помимо этого, целесообразно отметить отсутствие моделей, описывающих процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в гибридных органо-неорганических материалах, в частности, в P3HT/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 настоящей 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 настоящей диссертационной работы:

1. Выявить влияние кремниевых наночастиц на проводимость композитов P3HT/nc-Si.
2. Исследовать проводимость композитов P3HT/nc-Si в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см).
3. Разработать модель переноса носителей заряда в композитах P3HT/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
4. Провести комплексные систематические исследования фотопроводимости композитов P3HT/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
5. Установить основные электронные процессы, определяющие фотопроводимость композитов P3HT/nc-Si с различной объемной долей кремниевых наночастиц.
6. Проанализировать возможность использования композита P3HT/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 РЗНТ при добавлении в него nc-Si. Обнаружено влияние кремниевых наночастиц на величину фотопроводимости и длинноволновый край спектра фотопроводимости композита РЗНТ/nc-Si. Показано, что введение наночастиц в РЗНТ повышает вероятность распада фотоиндуцированных экситонов на свободные электроны и дырки, а также изменяет ширину оптической запрещенной зоны РЗНТ. Подобрана оптимальная концентрация nc-Si, позволяющая максимально увеличить чувствительность и расширить в длинноволновую область рабочий спектральный диапазон фотоприемника на основе композита РЗНТ/nc-Si.

Практическая ценность данной диссертационной работы.

Продемонстрирована возможность использования композита РЗНТ/nc-Si в фотоприемниках. По ряду параметров (спектральный диапазон, токовая фоточувствительность) созданные в работе лабораторные прототипы фотоприемников на основе РЗНТ/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 от 10.06.2020.

Также полученные в работе результаты по влиянию nc-Si на проводимость и фотопроводимость РЗНТ могут быть использованы для повышения эффективности гибридных органико-неорганических солнечных элементов.

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.

б. 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 публикаций:

- [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.

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения об органических полупроводниках

Термин «органические полупроводники» предполагает, что эти материалы сформированы из молекул, которые в свою очередь в основном состоят из атомов углерода и водорода, а также иногда гетероатомов, таких как сера, кислород, азот и др. И, кроме того, эти материалы демонстрируют полупроводниковые свойства. При этом стоит отметить, что природа возникновения полупроводниковых свойств у органических и неорганических полупроводников существенно различается: полупроводниковая природа органических материалов определяется энергетическими уровнями, так называемых, π -электронов.

Можно выделить три основных типа органических полупроводников:

- Молекулярные кристаллы. Это высокоупорядоченные молекулярные соединения, молекулы которых формируют кристаллографический базис за счет сил Ван-дер-Ваальса. К молекулярным кристаллам относятся такие вещества как антрацен и нафталин. Подвижность носителей заряда молекулярных кристаллов гораздо выше, чем подвижность носителей некристаллических органических полупроводниковых соединений. Это дает им перспективы использования, в частности, в органических транзисторах.
- Молекулярные аморфные пленки. Это молекулярные соединения, у которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. В большинстве случаев формирующие материал молекулы состоят из подобных атомных единиц, в основном фенильных, ароматических колец. Молекулы также могут состоять из пяти и шести членных колец с такими атомами в них, как сера, азот или кислород (гетероароматические кольца).
- Полимеры. Полимерами (от греческих слов «πολύ» – много, и «μερος» – часть) называют высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа повторяющихся мономеров (атомов или атомных групп), соединенных между собой валентными связями. Основой матрицы

органических полимеров является цепь из атомов углерода, связанных одинарными, двойными или тройными химическими связями. Если все связи основной цепи полимера являются одинарными, то полимер имеет диэлектрические свойства. К таким полимерам относят полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.

Полупроводниковые свойства этих трех типов органических полупроводниковых материалов имеют одинаковую основу, хотя их фотоэлектрические и оптические свойства зависят от степени упорядочения структуры и природы связей элементов структуры.

Проводящие свойства полимеров были обнаружены в 1970-х годах в углеводородных цепях с чередующимися одинарными и двойными связями [8, 9]. Позднее за это открытие и за развитие области электропроводящих полимеров Алану Хигеру, Алану Мак-Диармиду и Хидеки Сиракаве была присуждена Нобелевской премии по химии 2000 г.

В проводящих полимерах двойная связь между атомами углерода формируется за счет одной σ связи, образующейся между двумя sp^2 гибридизованными электронами, и одной π связи, между двумя p^z электронами взаимодействующих атомов [10]. По сравнению с σ связями, составляющими основу молекул, π связи гораздо слабее. В случае чередования одинарных и двойных связей в молекулярной цепочке, π связи делокализуются вдоль всей углеродной цепи, и образуется так называемая π -сопряженная связь. Поэтому проводящие полимеры еще называют π -сопряженными или конъюгированными. Низшие электронные возбужденные состояния π -сопряженных молекул находятся в диапазоне 1.5 – 3 эВ, что позволяет поглощать и испускать видимый свет, открывает возможность легирования и инъекции носителей заряда с контактов. Благодаря указанным свойствам проводящие полимеры по праву считаются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств (солнечных элементов [11], диодов [12], лазеров [13], фотоприемников [14]).

По составу органические полимеры классифицируют на карбоцепные и гетероцепные. У карбоцепных полимеров в основной цепи находятся только атомы углерода, тогда как у гетероцепных в основную цепь могут включаться и другие атомы, например N, S, O и др. На рисунке 1.1 представлены примеры карбоцепных и гетероцепных π -сопряженных полимеров.

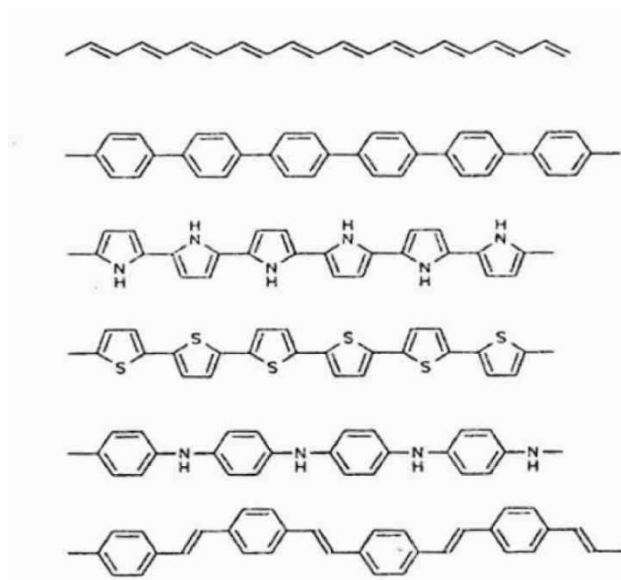


Рис. 1.1. Химическая структура π -сопряженных полимеров (сверху вниз): полиацетилен, полифенилен, полипиррол, политиофен, полианилин, полифенилен-винилен.

Полупроводниковые полимеры часто содержат кольца, например фенильное, пиррольное или тиофеновое кольцо. Такие кольца могут быть соединены в разных положениях, образуя цепочку. Например, фенильное кольцо состоит из шести атомов С. Их можно пронумеровать от 1 до 6. В зависимости от того, в каких относительных положениях образуются два соединения в кольце, различают поли(1,2-фенилен) или поли(орто-фенилен), поли(1,3-фенилен) или поли(мета-фенилен) и поли(1,4-фенилен) или поли(пара-фенилен).

Для некоторых полимерных цепей относительное положение боковой цепи в последовательности может иметь значение [15]. Например, в

тиофеновом кольце с атомными положениями, пронумерованными, как показано ниже на рисунке 1.2, боковая алкильная цепь может быть присоединена в положении номер 3 или 4. Если боковая цепь всегда находится в одном и том же положении (скажем, 3), и повторяющиеся звенья всегда соединяются от положения 2 на одном кольце к 5 на следующем (называемое 2,5' или «голова к хвосту» (рисунок 1.2 а)), то получается структура, в которой все боковые цепи указывают в одном направлении. Это региорегулярная структура (рисунок 1.2 г). Другие комбинации, например, с участием 2,2' («голова к голове» (рисунок 1.2 б)) или 5,5' («хвост к хвосту» (рисунок 1.2 в)) соединений приводят к структурам с нерегулярными направлениями боковой цепи, называемым региослучайной структурой (рисунок 1.2 д). Оказывается, региорегулярные структуры образуют более упорядоченную морфологию пленки с улучшенной подвижностью носителей заряда [16]. Типичным примером является поли(3-гексилтиофен) (РЗНТ), который содержит гексильную группу в положении 3 (рисунок 1.2).

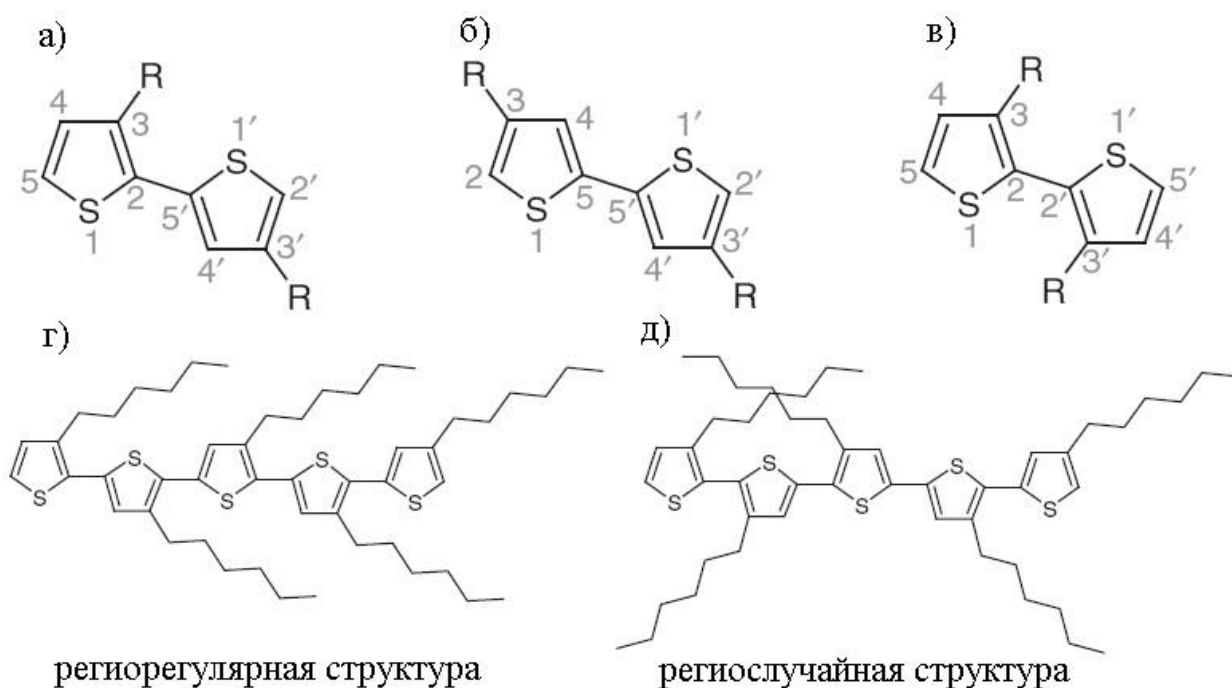


Рис. 1.2. Возможные связи молекул тиофенового кольца: голова к хвосту (а), хвост к хвосту (б), голова к голове (в). Если все образованные связи расположены голова к хвосту, то такую структуру называют региорегулярной (г), в остальных случаях региослучайной (д) [15].

Подавляющее большинство современных полупроводниковых полимеров содержат боковые цепи, которые делают их растворимыми в обычных органических растворителях [15]. Значение этих боковых цепей для характеристик полимера в устройстве не всегда полностью осознается. Они не только делают полимер растворимым, но, что не менее важно, они удерживают полимерные цепи на определенном расстоянии друг от друга после их осаждения в пленке, а иногда даже контролируют ориентацию полимерных цепей друг относительно друга. При этом боковые цепи контролируют степень электронного взаимодействия, которое может иметь место между полимерными цепями. Таким образом, выбор подходящих боковых цепей для мономерного звена является важным этапом химического синтеза, ведь такие преимущества полимерных полупроводников как простота обработки, возможность комбинировать состав, возможность их нанесения

посредством печати, в том числе и рулонной, а также возможность формирования структур на гибких подложках полностью реализуются только для растворимых полимерных материалов.

Для понимания электронных процессов, происходящих в сопряженных полимерах необходимо более подробно разобрать их энергетическую структуру. Как уже говорилось выше, двойная связь в органических молекулах формируется за счет одной σ связи и одной π связи. Разберем энергетическую диаграмму двойной связи в молекуле этилена (Рис. 1.3). При взаимодействии четыре электрона $1s$ атомных орбиталей углерода образуют полностью заполненные σ и σ^* орбитали с небольшим расщеплением между ними. Две гибридные $2sp^2$ атомные орбитали каждого атома углерода образуют связи с четырьмя атомами водорода и не участвуют в углерод-углеродной связи. Оставшиеся две $2sp^2$ орбитали образуют σ и σ^* молекулярные орбитали между атомами углерода, причем пара электронов заполняет низколежащую связывающую σ орбиталь, и оставляет пустой высокоэнергичную σ^* молекулярную орбиталь, что приводит к сильной связи между атомами. Таким образом σ орбиталь держит молекулу вместе.

На двух углеродных $2p^z$ орбиталях содержится два электрона - по одному на каждой. Атомные $2p^z$ орбитали образуют π и π^* молекулярные орбитали с заполненной π орбиталью и пустой π^* орбиталью. По сравнению с σ орбиталью π орбиталь дает малый вклад в силу взаимодействия между ядрами. Это является результатом того, что перекрытие плотности электронов находится в этом случае дальше от межъядерной оси. Последнее приводит к малому расщеплению состояний π и π^* молекулярных орбиталей по сравнению с расщеплением состояний σ и σ^* орбиталей. В случае этилена получаем, что верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) будет π орбиталь, а нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО) π^* орбиталь. ВЗМО и НСМО являются аналогами, соответственно, валентной зоны и зоны проводимости неорганических полупроводников [17].

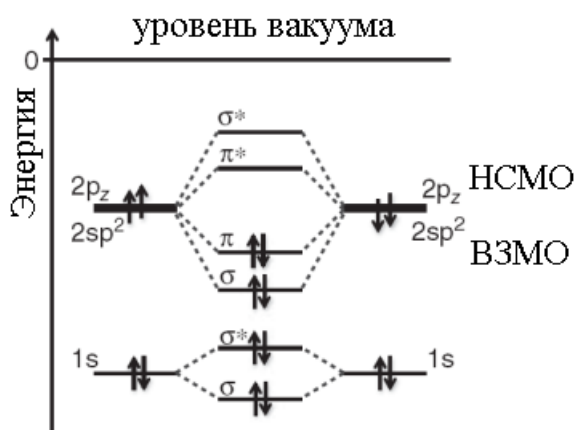


Рис. 1.3. Энергетическая диаграмма молекулы этилена, демонстрирующая формирование σ - и π - молекулярных связей из атомных орбиталей [18].

Энергетическая картина, изображенная на рисунке 1.3, характерна для отдельных молекул органического полупроводника, когда взаимодействия между молекулами не происходит. В органической твердой фазе пренебречь межмолекулярными взаимодействиями нельзя. На появившийся в органическом кристалле носитель заряда (электрон или дырку) будут оказывать влияние локальные поля окружающих его поляризованных молекул. При этом будет изменяться его энергия. Оценить это влияние можно применив цикл Габера-Борна. Согласно этому циклу, энергия ионизации I_{Γ} в газовой фазе молекулы и энергия ионизации I_{κ} соответствующего твердого тела связаны соотношением $I_{\Gamma} = I_{\kappa} - P_h$, где P_h – энергия поляризации положительного избыточного заряда [18]. Этот заряд принято называть положительным поляроном. Точно так же $A_{\Gamma} = A_{\kappa} + P_e$, где A_{Γ} и A_{κ} – это сродство к электрону молекулы в газовой фазе и твердом теле, соответственно, а P_e – это энергия поляризации отрицательного избыточного заряда (отрицательного полярона). Таким образом, запрещенная зона полимера при переходе от газообразной фазы к упорядоченному твердому телу уменьшается на сумму энергий поляризации положительного и отрицательного поляронов.

При переходе к неупорядоченным органическим твердым телам (аморфным пленкам) необходимо также учитывать, что энергии

межмолекулярного взаимодействия локально изменяются из-за различий в молекулярном окружении [15]. Этот разброс в энергиях взаимодействий приводит к разбросу энергий НСМО и ВЗМО различных молекул, составляющих полупроводник. Молекулярные орбитали при этом уширяются и превращаются в зоны. Плотность состояний в зоне задается распределением по энергиям $N(\epsilon)$. Причем существуют различные теории, предполагающие различные функции $N(\epsilon)$. Так например, в работах [19-26] используют гауссову плотность распределения состояний, а в работах [27-32] плотность состояний в хвостах зон описывается экспонентой.

Эволюция энергетической структуры органического полупроводника при переходе от рассмотрения отдельной молекулы к кристаллической твердой фазе и, затем, к аморфному или поликристаллическому твердому телу показана на рисунке 1.4.

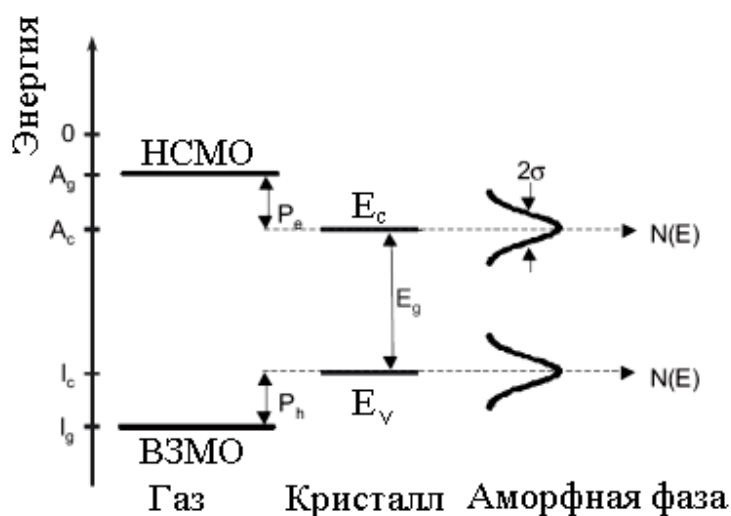


Рис. 1.4. Уровни энергии изолированной молекулы (слева), молекулярного кристалла (в центре) и аморфного твердого тела (справа) [19].

В современных органических оптоэлектронных устройствах активные элементы обычно представляют собой тонкие твердые пленки, полученные осаждением из паровой фазы или центрифугированием из раствора [15]. Это объемные системы, состоящие из полимерных цепочек, которые

располагаются в различной степени упорядоченности. Упорядоченность зависит от выбора материалов, а также условий приготовления. Например, использование летучих растворителей и полимеров со сложными, разветвленными боковыми цепями приводит к сильно разупорядоченным пленкам, часто используемым для OLED-приложений. Напротив, когда используются слабо испаряющиеся растворители и полимеры с регулярными боковыми цепями, получаются пленки с кристаллическими областями, которые хорошо подходят для использования в органических полевых транзисторах и солнечных элементах.

Для определения энергетического положения ВЗМО и НСМО ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$) обычно используют метод циклической вольтамперометрии. Полимер либо растворяется в фоновом электролите, либо осаждается на рабочем электроде. Затем путем приложения внешнего электрического поля полимер окисляют/восстанавливают и регистрируют потенциалы, при которых начинаются окислительные/восстановительные процессы. Поскольку окисление соответствует удалению электронов из ВЗМО а восстановление – добавлению электронов на НСМО, потенциалы, при которых происходят окислительные/восстановительные процессы характеризуют энергии $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$. Энергетическую щель между положениями ВЗМО и НСМО называют транспортной запрещенной зоной.

1.2. Перенос заряда в органических полупроводниках

Транспорт носителей заряда в органических полупроводниках определяется следующими факторами: взаимодействием электронов на разных молекулярных «элементах», взаимодействием электронов с внутримолекулярными и межмолекулярными колебаниями, статическим внутримолекулярным и межмолекулярным беспорядком [15].

Перенос заряда в органическом полупроводнике контролируется переносом электронов по состояниям НСМО и дырок по состояниям ВЗМО различных узлов. Узлами могут выступать молекулы или сегменты молекул.

Электронная связь между узлами является необходимым, но не достаточным условием для процесса переноса заряда. В идеально упорядоченном кристалле при отсутствии колебаний решетки (низкие температуры) электрон (или дырка) будет двигаться когерентно в пределах зоны состояний, построенной из НСМО (или ВЗМО) орбиталей составляющих кристалл молекул. С увеличением температуры колебания решетки рассеивают носители заряда. Однако до тех пор, пока этот процесс рассеяния является лишь слабым возмущением общей связи между соседними узлами, перенос заряда все еще можно описать в рамках зонной модели. При этом подвижность носителей заряда уменьшается с повышением температуры, потому что увеличивается количество событий рассеяния [15]. При больших температурах также возможно сильное взаимодействие колебания самой молекулы с электроном (вибронное взаимодействие). Если сила вибронной связи становится сравнимой с электронной межузельной связью, зонная модель становится неприменимой. Температурная зависимость подвижности носителей заряда при этом тоже меняется.

Еще одна сложность возникает, когда материал не кристаллический, а микроскопически неупорядоченный, как это реализовано в молекулярных аморфных пленках и полимерах. В этом случае транспорт контролируется электронной связью между составляющими молекулярными единицами, связью с внутримолекулярными и межмолекулярными колебаниями.

В связи с вышесказанным существует большое число моделей, объясняющих транспорт заряда в органических полупроводниках. Их можно разделить на 3 группы [33]:

- Зонный перенос заряда.
- Поляронный транспорт.
- Прыжковый механизм переноса.

Зонный перенос характерный для полупроводниковых неорганических кристаллов, таких как Si, Ge или GaAs, обычно наблюдается в высокоочищенных молекулярных кристаллах [34-36] и некоторых

высокоупорядоченных полимерах [37] при не слишком высоких температурах. В таких системах переход носителя заряда осуществляется только между соседними узлами кристаллической решетки (соседними молекулами), а взаимодействие с остальными узлами пренебрежимо мало. В неорганических полупроводниках транспорт электрона/дырки происходит по зоне проводимости/валентной зоне, а в органических по НСМО/ВЗМО. При этом носитель заряда делокализуется с образованием распространяющейся блоховской волны, которая может рассеиваться колебаниями решетки [38].

Однако в органических полупроводниковых кристаллах электронная делокализация слаба, а ширина молекулярной орбитали очень мала по сравнению с зоной неорганического полупроводника (обычно ширина молекулярной орбитали составляет несколько kT [10], где k – постоянная Больцмана). Поэтому подвижности при комнатной температуре в молекулярных кристаллах достигают только значений в диапазоне от 1 до $10 \text{ см}^2/\text{В с}$ [39]. Отличительной чертой зонного транспорта является степенной характер температурной зависимости подвижности: $\mu \sim T^{-n}$. Значение n обычно находится в диапазоне от 0.5 до 3 [38]. Однако при наличии ловушек наблюдаются значительные отклонения от такого поведения [40].

Поляронный транспорт в органических полупроводниках был открыт Остином и Моттом [41], Гольштейном [42] и Эмином [43]. Полярон в молекулярном кристалле – это квазичастица, состоящая из носителя заряда (электрона или дырки) и сопровождающего его поля упругой деформации поляризуемой им решетки. Возникают поляроны, когда электронное взаимодействие между соседними узлами решетки мало, по сравнению с электрон-фононным взаимодействием. При этом носитель заряда локализуется [10, 15], а межмолекулярные взаимодействия и эффекты поляризации изменяют ван-дер-ваальсовую энергию между молекулами. В результате вокруг носителя возникает своего рода «шуба» из деформаций кристалла – образуется полярон.

Разность энергий между незаряженной молекулой и молекулой с поляроном также известна как энергия связи полярона E_{pol} . Транспорт поляронов происходит через межузельные прыжки и связан с искажением молекулы и ее окружения, это требует энергетической активации [10, 15]. Согласно [41] для активации переноса заряда необходима энергия, равная половине энергии связи полярона $E_{act} = E_{pol}/2$. Вероятность того, что в единицу времени носитель заряда перепрыгнет с одной молекулы на другую, идентичную молекулу, пропорциональна $\exp(-E_{act}/kT)$. Отсюда, согласно теории полярона Гольштейна [42], константа диффузии равна $D = A/\sqrt{kT} \exp(-E_{act}/kT)$, где A – константа. Если учесть, что подвижность носителя связана с константой диффузии соотношением $\mu = eD/kT$, получаем формулу для подвижности:

$$\mu = \frac{\mu_p}{(kT)^{3/2}} \exp(-E_{pol}/2kT), \quad (1.1)$$

где μ_p – константа. Уравнение (1.1) предсказывает температурную зависимость активационного типа для μ , за исключением случая, когда $E_{pol}/2kT \ll 1$, где преобладает предэкспоненциальная зависимость $T^{-3/2}$. Для реалистичного значения энергии связи полярона ($E_{pol} = 100$ мэВ) температура, при которой μ (Т) сливается в зависимость $T^{-3/2}$, превышает 600 К.

Таким образом, когда фононная связь слабая и температура низкая ($T < 300$ К), подвижность носителей заряда в органических полупроводниковых кристаллах контролируется зонным транспортом. При повышении температуры наблюдается суперпозиция уменьшающегося вклада переноса по зоне и увеличения термически активированного прыжкового транспорта. При дальнейшем увеличении температуры транспорт определяется прыжками поляронов, а при $T > 600$ К подвижность становится пропорциональной $T^{-3/2}$.

Зависимость подвижности от температуры для органических упорядоченных полупроводников проиллюстрирована на рисунке 1.5.



Рис. 1.5. Тип температурной зависимости подвижности носителей заряда в органическом полупроводниковом кристалле, предсказываемый моделью полярона Гольштейна [15].

Большинство органических полупроводников, используемых в устройствах, являются некристаллическими. В связи с этим в таких материалах имеется значительный разброс в энергиях локализованных состояний. Это означает, что локальные изменения энергии узлов и изменения энергии межмолекулярного взаимодействия велики по сравнению со значением энергии межмолекулярного взаимодействия. То есть структурный беспорядок приводит к тому, что носители заряда (электроны или дырки) локализуются на случайно распределенных состояниях НСМО и ВЗМО, поэтому перенос заряда происходит за счет прыжков между локализованными состояниями.

Согласно теории, подробно изложенной в работах [21-26], локализованные состояния ВЗМО и НСМО имеют гауссово распределение по энергии (модель гауссового беспорядка):

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\varepsilon^2}{2\Delta^2}\right), \quad (1.2)$$

где N – концентрация локализованных состояний, ε – энергия, отсчитываемая от середины молекулярной орбитали, а Δ – среднеквадратическое отклонение. Величина Δ также определяет полуширину распределения состояний молекулярной орбитали. Она является количественной характеристикой неупорядоченности (беспорядка). Чем больше беспорядок, тем больше значение Δ , т.е. тем сильнее разброс по энергии уровней ВЗМО и НСМО. Характерные значения Δ в реальных полимерах составляют порядка 0.1 эВ [22, 23].

Перенос носителей заряда по локализованным состояниям происходит вблизи транспортного уровня ε_t [24, 25], который находится вблизи максимума распределения локализованных состояний [24] и играет роль края подвижности [24-26].

Вероятность заполнения энергетических уровней электронами определяется выражением Ферми-Дирака:

$$f(\varepsilon, T) = \left[1 + \exp \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{kT} \right]^{-1}, \quad (1.3)$$

где ε_F – уровень Ферми.

Когда полимер имеет высокую концентрацию носителей заряда ε_F расположен вблизи ε_t . А физические процессы, ответственные за перенос заряда, происходят в диапазоне энергий между ε_F и ε_t . Подвижность при этом зависит от концентрации носителей заряда и определяется активационным законом [19-26]:

$$\mu(T) = \mu'_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon_{\text{АКТ}}}{kT} \right) \right], \quad (1.4)$$

где μ'_0 – коэффициент, а $(\varepsilon_{\text{АКТ}} = \varepsilon_t - \varepsilon_F)$.

Особенность заполнения носителями заряда локализованных состояний, распределенных по закону Гаусса, заключается в том, что, при малой концентрации носителей заряда, большинство носителей обладает энергиями вблизи так называемого уровня равновесия ε_∞ , а не вблизи энергии Ферми ε_F . Этот уровень равновесия соответствует энергии максимума в произведении $g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)$ и равен

$$\varepsilon_{\infty} = -\frac{\Delta^2}{kT}. \quad (1.5)$$

Распределение заряда вблизи ε_{∞} реализуется, когда ε_F находится ниже по энергии, чем ε_{∞} ($\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_F \gg kT$). При этом заполнение энергетических уровней очень низкое и носители ведут себя независимо друг от друга. В этом случае подвижность носителей заряда описывается формулой

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[-\left(\frac{C\Delta}{kT} \right)^2 \right], \quad (1.6)$$

где μ_0 – коэффициент, не зависящий от концентрации носителей, а C – константа, приблизительно равная $2/3$. Все существенные физические процессы происходят в диапазоне энергий между ε_{∞} и ε_t , а подвижность носителей не зависит от их концентрации [22]. Необходимо отметить, что согласно [22] коэффициенты μ_0 и μ'_0 экспоненциально зависят от длины прыжка носителей заряда. Длина прыжка в неупорядоченных полупроводниках определяется как среднее расстояние между состояниями вблизи транспортного уровня.

Прыжковая подвижность μ электрона или дырки, в принципе, должна зависеть от приложенного электрического поля, поскольку поле снижает энергию активации прыжков в направлении поля. Экспериментально обычно обнаруживается [44-48], что подвижность подчиняется так называемой полевой зависимости типа Пула – Френкеля:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp \left[-\left(\frac{2\Delta}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ \tilde{C} \left[\left(\frac{A}{kT} \right)^2 - \tilde{B} \right] \sqrt{E} \right\} \sim e^{\beta\sqrt{E}}, \quad (1.7)$$

где \tilde{C} и \tilde{B} – коэффициенты, зависящие от конкретного материала, а E – напряженность приложенного электрического поля.

В то же время следует отметить, что вопрос о распределении плотности состояний по энергии в неупорядоченных органических полупроводниках на данный момент остается открытым. Так, в целом ряде работ [27-32] распределение состояний в хвостах НСМО и ВЗМО задается экспоненциальной функцией (а не Гауссовым распределением):

$$g(\varepsilon) = \frac{N}{\varepsilon_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right), \quad (1.8)$$

где ε_0 – некоторая константа, характеризующая крутизну хвоста. При этом для переноса носителей заряда используется модель, предполагающая прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка [49]. То есть носитель может либо прыгать на небольшое расстояние с высокой энергией активации, либо прыгать на большое расстояние с низкой энергией активации в отличие от модели гауссового беспорядка, где перенос происходит только вблизи ε_t .

Подвижность носителей заряда в модели с переменной длиной прыжка определяется активационным механизмом (формула (3)) и не зависит от концентрации носителей и положения ε_F . Проводимость в данной модели задается законом Мотта [50]:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}, \quad (1.9)$$

где d – размерность пространства, в котором осуществляется перенос.

В сопряжённых полимерах вклад в проводимость могут вносить поляроны и биполяроны [51, 52]. В отличие от молекулярных кристаллов, в неупорядоченных полимерных материалах полароном называют отрезок полимера, состоящий из нескольких мономерных звеньев, с ненулевым зарядом и измененной структурой электронных связей. Чаще всего поларон в полимере представляет собой измененную последовательность чередования одинарных и двойных связей между атомами главной цепи. Носителем заряда в данном случае является весь заряженный отрезок полимера. Поляроны в полимере возникают в процессе допирования – добавления в полимер электронов или дырок [53]. Допирование может быть химическим (путем вступления полимера в окислительно-восстановительные реакции с легирующими примесями) или электрохимическим (нейтральный полимер подвергается соответствующему окисляющему или восстанавливающему напряжению в электрохимической ячейке). Биполяроны образуются при дальнейшем допировании материала, при условии, что все поларонные уровни заполнены. Поларонные и биполаронные уровни энергии находятся между ВЗМО и НСМО полимера [53, 54], при этом биполаронный уровень находится

выше по энергии, чем поляронный (Рис. 1.6). Стоит отметить, что уровни энергии, которые возникают вместе с образованием поляронов и биполяронов, порождают ряд новых разрешенных оптических переходов [54-56].

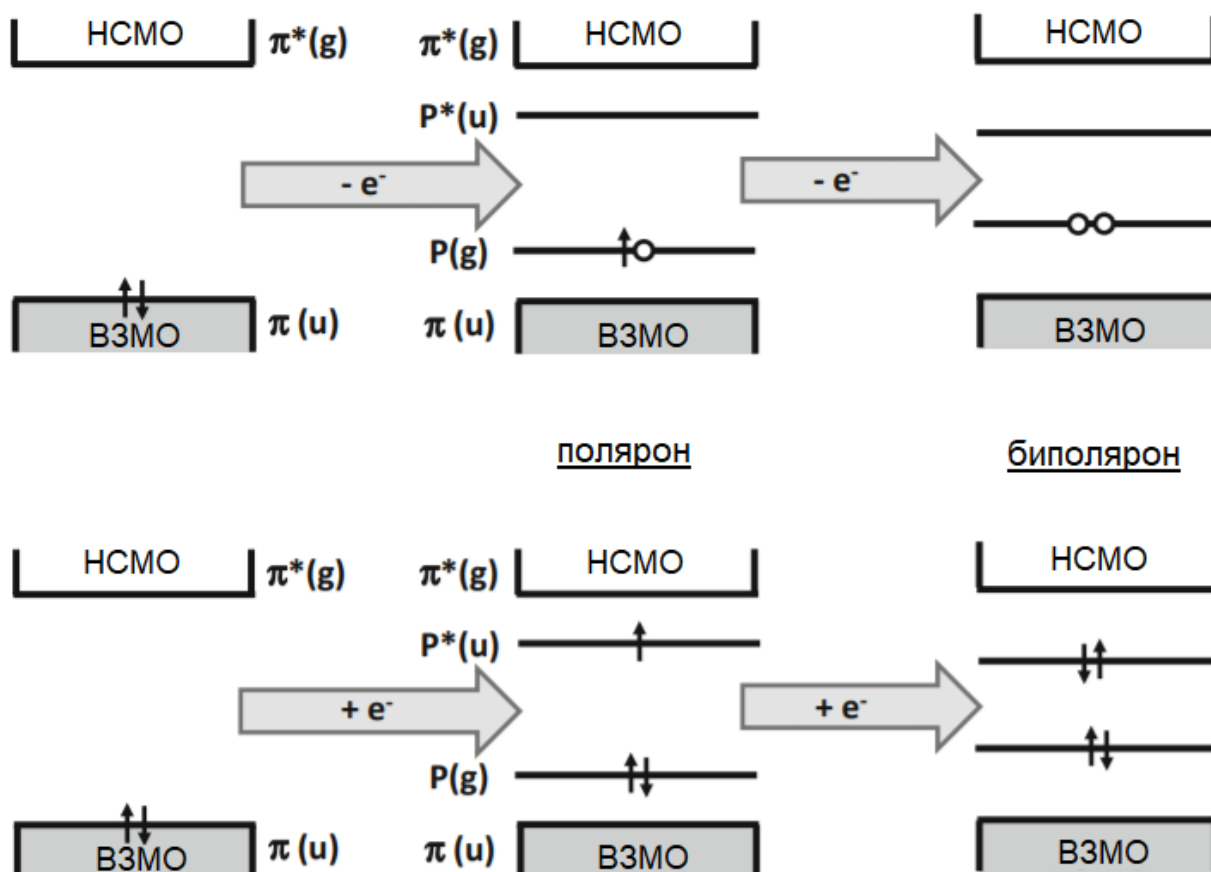


Рис. 1.6. Иллюстрация одноэлектронных уровней энергии в полимерных цепях и образование внутризонных поляронных состояний (P и P^) при легировании p -типа (верхняя часть) и n -типа (нижняя часть).*

Преобразование от изначальной путем ионизации к поляронной структуре и дальнейшей ионизации в биполяронную структуру изображено слева направо [54].

Однако, в отличие от молекулярных кристаллов, обладающих трансляционной инвариантностью, полимеры редко бывают трансляционно-инвариантными. Беспорядок, присущий полимерам, приводит к тому, что

поляронный транспорт в полимерах отличается от поляронного транспорта в молекулярных кристаллах. Существуют различные подходы к описанию поляронного транспорта в полимерах. Существует подход [57-59] к описанию транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических материалах, в условиях наличия поляронных эффектов, подразумевающий разделение поляронного вклада в энергию активации носителей и вклада, продиктованного беспорядком. Данный подход приводит к следующему выражению для температурной зависимости подвижности носителей заряда в полупроводниковом полимере:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{E_{act}}{kT} \right) - A \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right], \quad (1.10)$$

где E_{act} – энергия активации полярона, равная половине энергии связи полярона ($E_{act} = E_{pol}/2$), A – константа, определяющая относительный вес поляронного вклада и вклада беспорядка.

В то же время существует и другой подход к описанию поляронного транспорта [60-62]. Полярон рассматривается, как носитель с небольшой тепловой энергией и его транспорт ограничен прыжками на энергетически близкие уровни, даже если они находятся далеко друг от друга. Это приводит к прыжковому механизму транспорта с переменной длиной прыжка. Поляронная проводимость в данной модели задается законом Мотта:

$$\sigma_{pol} \sim \exp \left(- \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}}, \quad (1.11)$$

Исходя из вышеописанных моделей, можно заключить, что перенос заряда в органических неупорядоченных полупроводниках может осуществляться прыжками носителей заряда по локализованным электронным состояниям зон НСМО и ВЗМО [19-32, 44-50], а также по внутризонным поляронным состояниям [51-62]. При этом не существует однозначного понимания вида распределения плотности состояний по энергии. Так, в работах [19-26, 44-48] говорится о гауссовом распределении локализованных состояний зоны, по которым осуществляются прыжки носителей заряда. В то

же время в работах [27-32] отмечают экспоненциальный характер распределения локализованных электронных состояний на краях зоны, по которым осуществляется прыжковый перенос носителей заряда с переменной длиной прыжка. Разнообразие теорий, моделей и законов оставляет большое количество вопросов в понимании механизмов транспорта заряда в неупорядоченных органических полупроводниковых материалах. А появление внутризонных поляронных состояний при легировании полимеров вносит дополнительные сложности в определении законов, которыми объясняется проводимость полимеров.

1.3 Оптическая генерация носителей заряда в полимерах

Оптическая генерация носителей заряда в полимерах может возникать при поглощении кванта света, обладающего энергией превышающей величину запрещенной зоны. При этом создаются положительный и отрицательный заряды (электрон и дырка). Важно отметить, что эти заряды связаны взаимным кулоновским притяжением и требуются дополнительные усилия, например, приложение электрического поля, чтобы их разделить.

Свободные носители заряда могут образоваться из их связанного возбужденного состояния - экситона. При исследовании различных оптически возбужденных состояний используют формализм энергетических уровней [15]. При этом невозбужденное состояние называют основным энергетическим уровнем, обозначают S_0 и ведут от него отсчет всех возбужденных уровней. Первым возбужденным состоянием будет состояние S_1 , в котором один электрон из ВЗМО перешел на НСМО, а вторым – S_2 , в котором электрон из ВЗМО перешел на орбиталь выше НСМО, называемую НСМО+1. Переход от формализма заполнения молекулярных орбиталей к формализму энергетических уровней в полимерах проиллюстрирован на рисунке 1.7.

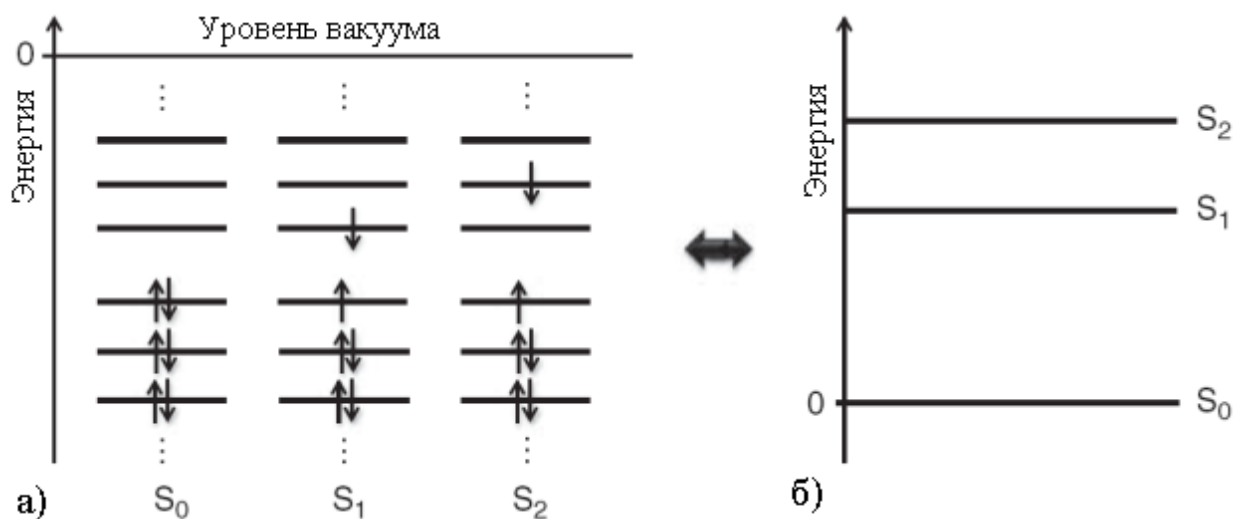


Рис. 1.7. Уровни энергий S_0 , S_1 , S_2 на орбитальной диаграмме (а) и на диаграмме электронных уровней (б) [15].

Для более глубокого понимания формализма энергетических уровней необходимо внести некоторые комментарии, поясняющие различия между молекулярными орбиталями и состояниями молекулы. Во-первых, переход ВЗМО \rightarrow НСМО электрона приводит к переходу молекулы из основного в возбужденное состояние, при этом конфигурация молекулы изменяется от конфигурации основного состояния, к конфигурации возбужденного состояния. Сами же ВЗМО и НСМО не являются основным и возбужденным состояниями, это одноэлектронные молекулярные орбитали. Во-вторых, разница в энергии между ВЗМО и НСМО фактически является энергией транспортной запрещенной зоны $E_g^{\text{Тр}}$. Она игнорирует любые электрон-электронные взаимодействия, такие как кулоновское притяжение между дополнительным электроном в НСМО и отсутствующим электроном (дыркой) в ВЗМО, или относительный спин двух электронов. Величину $E_g^{\text{Тр}}$ можно получить классической процедурой цикловольтамперометрии.

В то же время энергию между основным и первым возбужденным состояниями определяют по спектрам поглощения или излучения, и она соответствует возбужденному состоянию с дыркой на ВЗМО и одним дополнительным электроном на НСМО. Данная энергия определяет энергию

оптической запрещенной зоны $E_g^{0пт}$. Дело в том, что при поглощении света полимером, как уже отмечалось выше, образуются не свободные электроны и дырки, а возбужденное состояние связанных электрона и дырки – экситон [10, 15]. Эти экситоны имеют радиус, сравнимый с размером молекулы и поэтому обладают значительной энергией связи $E_{св}$ (обычно от 0.2 до 1 эВ) [63]. Их называют экситонами Френкеля. Разница между $E_g^{Тр}$ и $E_g^{0пт}$ в органических полупроводниках равна энергии $E_{св}$ [15].

После генерации экситона может иметь место ряд различных процессов. Возбужденное состояние может распадаться радиационно или безызлучательно, может передавать свою энергию другим молекулам, может перемещаться по полимеру (и, возможно, сталкиваться с другими возбуждениями), или может диссоциировать, образуя пару свободных носителей заряда.

1.4 Электрические свойства РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si

Поли(3-гексилтиофен) – это полупроводниковый полимер р-типа. Мономеры РЗНТ состоят из тиофеновой головы – пятичленного ароматического гетероцикла с серой в качестве гетероатома, и боковой алкильной цепи из 6 атомов углерода, выступающей в роли хвоста. Хвост присоединяется к атому углерода, находящемуся в положении 3 головы (см. Рис. 1.2). Во время связывания мономеров могут быть получены структуры с различным пространственным положением хвостов. В полностью региорегулярном полимере (все мономеры связаны «голова к хвосту») полимерная цепь полностью конъюгирована [64]. Основная цепь при этом планарна из-за sp^2 -гибридизованных атомов углерода в тиофеновом кольце. Эта планарность обеспечивает эффективные взаимодействия между соседними полимерными цепями. С другой стороны, наличие связей типа «голова к голове» или «хвост к хвосту» вызывает отталкивание между алкильными цепями последующих тиофеновых звеньев. Это отталкивание

приводит к двугранным скручиваниям в основной цепи полимера, тем самым снижая эффективность упаковки полимерных цепей и приводя к ухудшению оптоэлектронных свойств [16, 65-68].

Химическая полимеризация 3-алкилтиофенов включающая реакцию перекрестного сочетания Кумады [69-71] 2,5-дидод-3-алкилтиофена в присутствии никелевых катализаторов была разработана еще в 1972 году. Однако синтетический контроль получения преимущественно региорегулярного РЗНТ был предложен только в 1992 году в работах [72, 73]. Существенным недостатком этих методов было то, что они требовали криогенных температур. В 1999 году было показано [74], что высокорегулярные РЗНТ могут быть синтезированы в условиях окружающей среды с использованием полимеризации Гриньяра. Дальнейшее развитие данного метода привело к эффективным методам синтеза высокорегулярных полимеров [75, 76]. Однако механизм реакции приводит, по крайней мере, к одному дефекту в полимерной цепи – на ее концах остаются атомы Br, снижающие оптоэлектронные свойства полимера [77]. Предложенный в работе [78] метод внешней инициации полимеризации РЗНТ без участия брома снял данную проблему и занимает место основного способа получения высокорегулярных цепочек РЗНТ по сей день.

Плоская форма сопряженной основной цепи региорегулярного РЗНТ, позволяют эффективно упаковываться и кристаллизоваться [79]. Сопряженные полимеры, такие как РЗНТ, обычно образуют одномерные или двумерные нанокристаллы (нанофибриллы или ламеллы) [80]. Основная цепь полимера упаковывается перпендикулярно длинной оси фибриллы, тогда как алкильные цепи направлены перпендикулярно. Агрегация нанофибрилл в двумерные ламеллы вызывается сильными π - π -взаимодействиями, перпендикулярными сопряженной основной цепи, а также гидрофобными взаимодействиями боковых цепей [81]. Процесс кристаллизации (образование 1-D нанофибрилл и их последующая агрегация в 2-D ламеллы) происходит в растворе РЗНТ в хлорсодержащих растворителях, например хлороформ или

хлорбензол [82]. Раствор РЗНТ затем наносят на поверхность с помощью различных методов, таких как центрифугирование, струйная или трафаретная печать. После чего сушат при температурах 40-60 °С. Схематично молекулярная ориентация и упаковка РЗНТ изображена на рисунке 1.8.

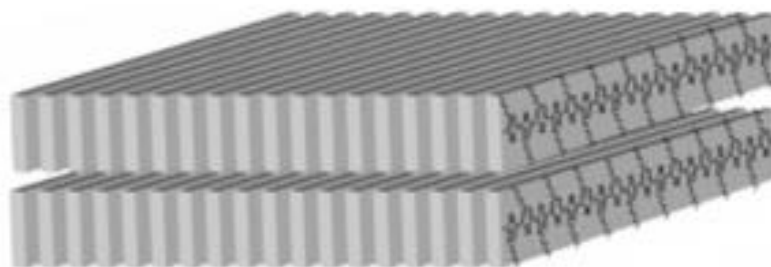


Рис. 1.8. Схематическое изображение, показывающее молекулярную ориентацию в РЗНТ [79].

Для формирования гибридных композитов полимера РЗНТ с неорганическими наночастицами раствор полимера перед нанесением смешивают с суспензией наночастиц в аналогичном растворителе [1, 2, 7, 83-97]. Для обеспечения равномерного распределения наночастиц в растворе полимера его подвергают ультразвуковой обработке.

Полимер РЗНТ является полупроводником р-типа проводимости. Температурная зависимость подвижности дырок в РЗНТ при температурах 130 – 300 К исследовалась в работах [98-100]. Авторы указанных работ предполагают, что транспорт заряда обусловлен активационным механизмом с энергией активации равной 116 – 160 мэВ. Температурная зависимость подвижности, полученная в работе [98], представлена на Рис. 1.9. Согласно [19-32, 41-43] активационный механизм переноса характерен для органических неупорядоченных полупроводников. При этом он может свидетельствовать как о поляронном транспорте, так и о прыжковом механизме транспорта по локализованным состояниям экспоненциальной или гауссовой зоны (в случае высокой концентрации носителей заряда). Авторы [98-100] связывают перенос заряда в РЗНТ именно с прыжками носителей

(дырок) по локализованным состояниям гауссовой валентной зоны. Высокая плотность дырок в данном случае связывается с близким положением уровня Ферми к транспортному уровню. При этом энергия активации, согласно уравнению (5) равна разности энергий между транспортным уровнем и энергией Ферми ($\varepsilon_{\text{АКТ}} = \varepsilon_F - \varepsilon_t$). Подвижность носителей заряда при комнатной температуре составила $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

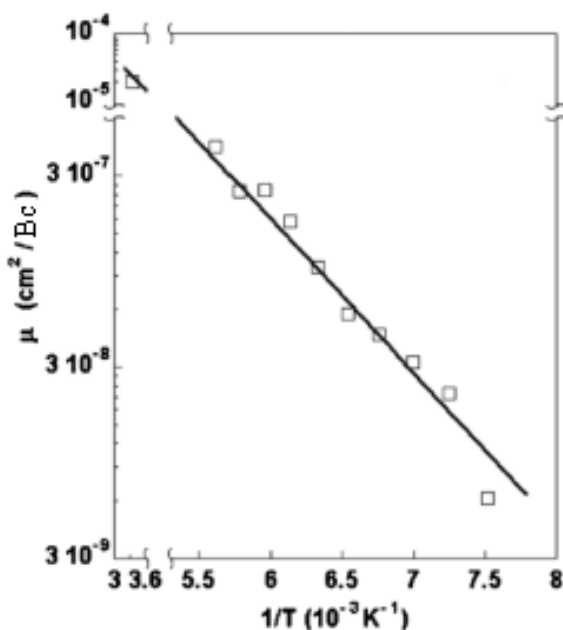


Рис. 1.9. Подвижность носителей заряда РЗНТ при низких температурах [98].

Исследования зависимости проводимости РЗНТ от температуры в диапазоне 193 – 333 К, проведенные в работах [101-103], показали экспоненциальный рост проводимости с увеличением температуры (Рис. 1.10). Данный результат указывает на активационный характер проводимости РЗНТ с энергией активации 260 мэВ. При этом, при температурах выше 300 К рост проводимости замедлялся, отклоняясь от активационного закона. Эффект уменьшения проводимости при нагревании пленки полимера выше температуры 330 К также отмечался в работе [103]. Связывают данный эффект с выходом кислорода из полимера. Согласно [99, 100] кислород с

тиофеновыми кольцами РЗНТ формирует проводящие комплексы – дополнительные носители заряда. Эти комплексы слабы и распадаются при нагревании. При этом проводимость пленки падает. Характерные значения проводимости РЗНТ при комнатной температуре составляют $10^{-8} - 10^{-5}$ См/см [96-98].

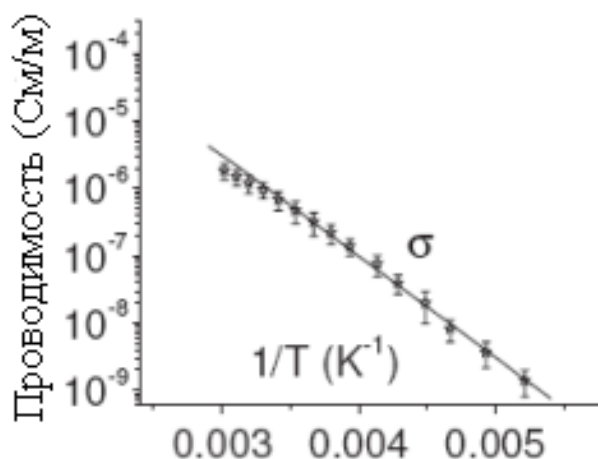


Рис. 1.10. Температурная зависимость проводимости РЗНТ при 193 – 333 К [101].

Сравнив величину энергии активации проводимости, равную 260 мэВ, с величиной энергии активации подвижности, равной 116 – 160 мэВ, можно заключить, что концентрация носителей заряда РЗНТ изученного в работе [101] также имеет активационный характер с энергией активации порядка 100 – 140 мэВ. Зависимость энергии активации проводимости РЗНТ от концентрации носителей заряда при низких температурах (150 – 300 К) исследовалась в работе [103]. Концентрация носителей варьировалась путем удаления кислородсодержащих комплексов из полимера отжигом в течение одного часа при различных температурах. Исследования показали, что $\varepsilon_{\text{Акт}}$ проводимости варьируется от 150 до 380 мэВ в зависимости от концентрации носителей заряда. Авторы [103] связывают увеличение энергии активации с движением ε_F от ε_t при уменьшении концентрации носителей заряда. Отметим также, что после отжига РЗНТ его проводимость уменьшилась на несколько

порядков. Это свидетельствует о высокой роли проводящих кислородсодержащих комплексов в проводимости РЗНТ.

Также в работах [98, 99, 103] наблюдался эффект Пула-Френкеля – зависимость подвижности носителей заряда от приложенного электрического поля. В сильных электрических полях (выше 100 кВ/см) подвижность носителей заряда в РЗНТ пропорциональна $\exp(\beta\sqrt{E})$.

В работе [106] были проведены исследования зависимости проводимости РЗНТ от уровня легирования. Были получены зависимости проводимости от температуры для пленок РЗНТ, легированных I₂ (Рис. 1.11). Уровень легирования достигал 30%. Уровень легирования определялся, как отношение легированных тиофеновых звеньев к общему их количеству. При низких уровнях легирования (до 3 %) наблюдается термически активируемый прыжковый механизм проводимости. Согласно графикам 1.11(б, в), при увеличении уровня легирования зависимость проводимости РЗНТ от температуры принимает вид, соответствующий закону Мота (формула (10)) с коэффициентами $d = 1$, для уровня легирования 5 – 10 %, и $d = 3$, для уровня легирования выше 10 %. Авторы [106] объясняют данное изменение механизма проводимости появлением при легировании РЗНТ поляронов. В отсутствие поляронов транспорт осуществляется прыжками дырок по электронным состояниям ВЗМО. С увеличением уровня легирования увеличивается плотность поляронных состояний и прыжки поляронов с помощью туннелирования становятся возможными вдоль полимерной цепи [106].

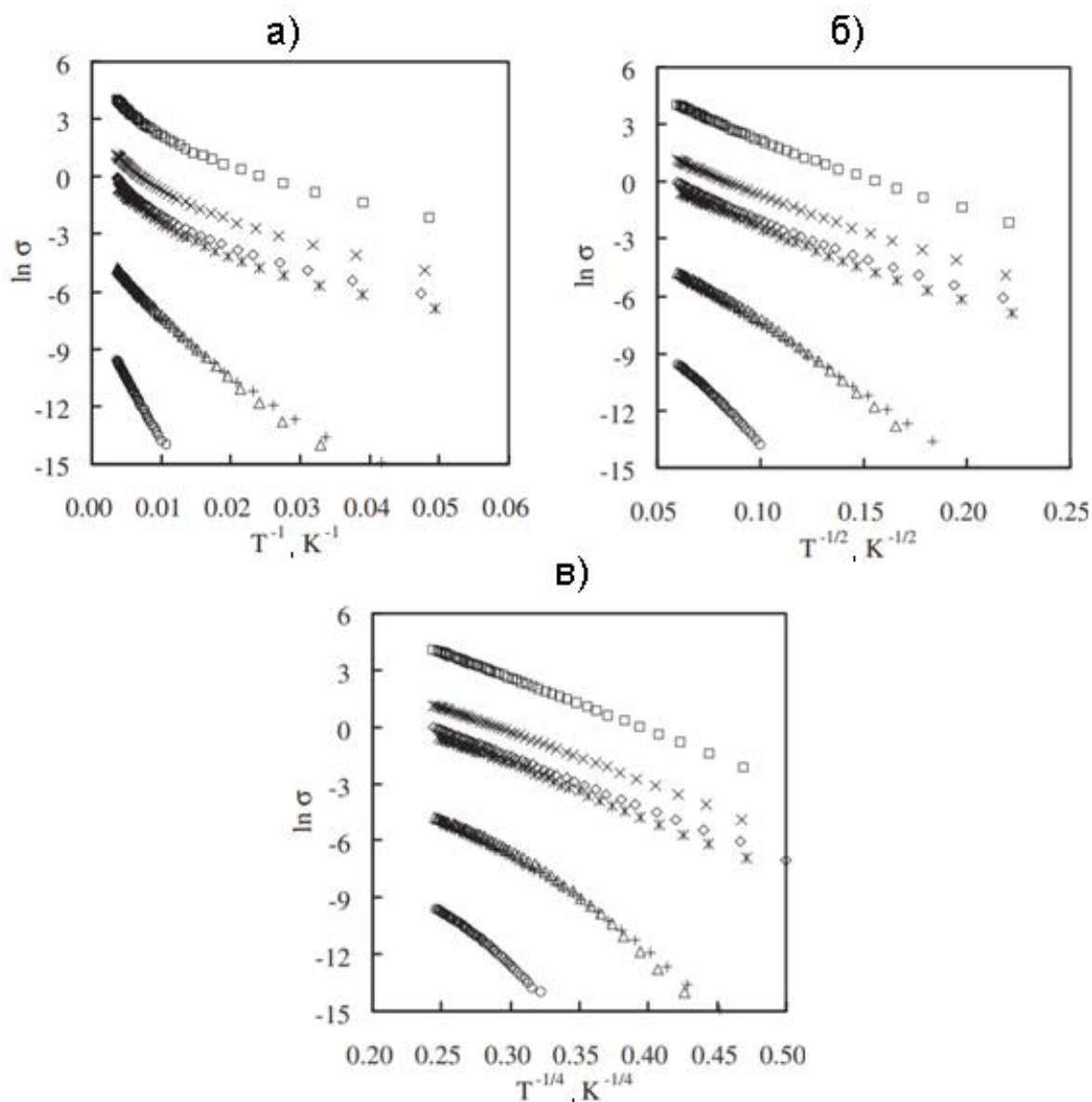


Рис. 1.11. Температурные зависимости проводимости РЗНТ с различным уровнем легирования (кружки – 2.3 %, плюсики – 5.7 %, треугольники – 9.6 %, звездочки – 9.8 %, ромбы – 15.4 %, крестики – 17.8 %, квадраты – 28.7 %) в различных координатах: а – $\ln \sigma (T^{-1})$, б - $\ln \sigma (T^{-1/2})$, в - $\ln \sigma (T^{-1/4})$ [106].

Исходя из вышесказанного можно заключить, что транспорт заряда в РЗНТ может определяться несколькими механизмами. Большинство работ, посвященных электрофизическим свойствам РЗНТ, свидетельствует о преобладании в транспорте носителей заряда прыжкового механизма по

электронным состояниям ВЗМО, распределенным по закону Гаусса [98-101, 103]. При этом в работах [104-106] показана существенная роль проводящих комплексов РЗНТ с кислородом и йодом, которые насыщают полимер дополнительными носителями заряда. В работе [106] было показано, что при легировании РЗНТ появляется переход от транспорта, обусловленного прыжками дырок в условиях гауссового беспорядка к поляронному транспорту с переменной длиной прыжка вдоль полимерной цепи, а затем, при дальнейшем легировании, и к трехмерным прыжкам поляронов.

Одним из подходов, позволяющих улучшить транспортные свойства полимеров (в том числе РЗНТ), является формирование гибридных нанокомпозитов путем смешивания полимера с неорганическими металлическими или полупроводниковыми наночастицами, а также углеродными нанотрубками. Забегая вперед отметим, что, при формировании гибридных композитов, могут быть улучшены не только транспортные, но и оптические (поглощение, спектральные характеристики) и фотоэлектрические (распад экситонов, разделение фотоиндуцированного заряда) свойства материала.

На основе РЗНТ были получены композиты с Au [83], CdSe [84], CdS [85], PbS [1, 86, 87], GaN [88], ZnO [89], TiO₂ [107], CuInSe₂ [90], Ge [91], Si [2, 7, 92-96] и углеродными нанотрубками [96, 97].

Следует отметить, что изучению проводимости таких композитов в литературе уделено не очень много внимания. При этом в основном исследовались композиты с большой долей (превышающей перколяционный порог) включений в РЗНТ. В большинстве работ [83-88, 89-94, 96, 97] предполагается транспорт дырок по полимерной части композита, а электронов по включениям в полимер. Данная модель предполагает формирование перколяционного пути для электронов по сети, представленной включениями. Повышая электронную проводимость таким образом, исследователям удастся увеличить общую проводимость материала на 2 порядка [97]. Отметим, что для формирования перколяционного пути

необходима высокая концентрация включений. Например, в работе [96] в полимер РЗНТ добавляли углеродные нанотрубки и наночастицы кремния в больших концентрациях (до 50 вес.%). Согласно теории перколяции данные концентрации нанотрубок и наночастиц допускают возможность протекания тока непосредственно по включениям. При этом в случае добавления углеродных нанотрубок наблюдается металлическая проводимость. Это может свидетельствовать о том, что электроны распространяются в композите по пути из углеродных нанотрубок. В то же время, при добавлении *nc-Si* авторы работ [7, 92-94, 96] предполагают, что транспорт электронов осуществляется прыжками между состояниями *nc-Si*.

В работе [95] изучался композит РЗНТ/*nc-Si* с малой (до порога перколяции) объемной долей наночастиц кремния. При этом был предложен другой механизм влияния *nc-Si* на свойства РЗНТ. Согласно исследованиям, проведенным с помощью рентгеновской дифракции под скользящим углом падения синхротронного излучения, добавление небольших концентраций *nc-Si* в РЗНТ влияет на упаковку молекул и структуру полимера. При увеличении доли *nc-Si* наблюдается сначала рост степени кристалличности цепочек РЗНТ, а затем ее уменьшение. Увеличение кристалличности авторы [95] связывают с тем, что *nc-Si* могут выступать в роли зародышеобразующих агентов, обеспечивающих большее межфазное пространство для кристаллизации цепочек РЗНТ. Увеличение кристалличности полимера приводит к улучшению проводимости полимерной матрицы. Таким образом, несмотря на то, что заряд распространяется не по *nc-Si*, а по полимерной матрице, добавление небольших концентраций наночастиц в полимер улучшает его проводимость.

Несмотря на многообещающие результаты (увеличение проводимости композитных материалов), электронные процессы, определяющие перенос заряда в гибридных системах изучены весьма слабо. В частности, не определено как добавление наночастиц сказывается на механизм

проводимости по полимерной матрице, что становится основным вопросом при объемной доли наночастиц до порога перколяции.

1.4 Фотозлектрические свойства РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si

Определение положений ВЗМО и НСМО РЗНТ методом циклической вольтамперометрии было проведено в работе [108]. Оно показало, что ВЗМО РЗНТ расположена на ~ -5.1 эВ, а НСМО ~ -2.85 эВ от уровня вакуума. Отсюда E_g^{Tr} для РЗНТ составляет ~ 2.25 эВ. При этом адсорбционная спектроскопия дает значения $1.9 - 2$ эВ для E_g^{Opt} региорегулярного РЗНТ [89-91]. Исходя из этих значений можно рассчитать энергию связи S_1 экситона. Она равна $250 - 350$ мэВ. Эта энергия на порядок выше kT при комнатной температуре, поэтому S_1 экситон в РЗНТ очень стабилен. Он может распадаться при приложении сильных электрических полей, на ловушечных состояниях или непосредственно на электроде.

Спектр оптического поглощения РЗНТ, полученный в работе [66], представлен на рисунке 1.12. Из рисунка видно, что полимер поглощает кванты света с энергиями в диапазоне $1.1 - 3.5$ эВ. Поглощение при энергиях $1.9 - 2$ эВ обычно связывают с возбуждением S_1 экситона [66, 109, 110]. Поглощение фотонов с энергиями выше 2.25 эВ является межзонным. Характерные особенности в спектре поглощения РЗНТ, относящиеся к поглощению с возбуждением S_1 экситона при энергиях $1.9 - 2$ эВ и межзонному поглощению с энергиями в районе 2.25 эВ можно видеть на рис.1.12.

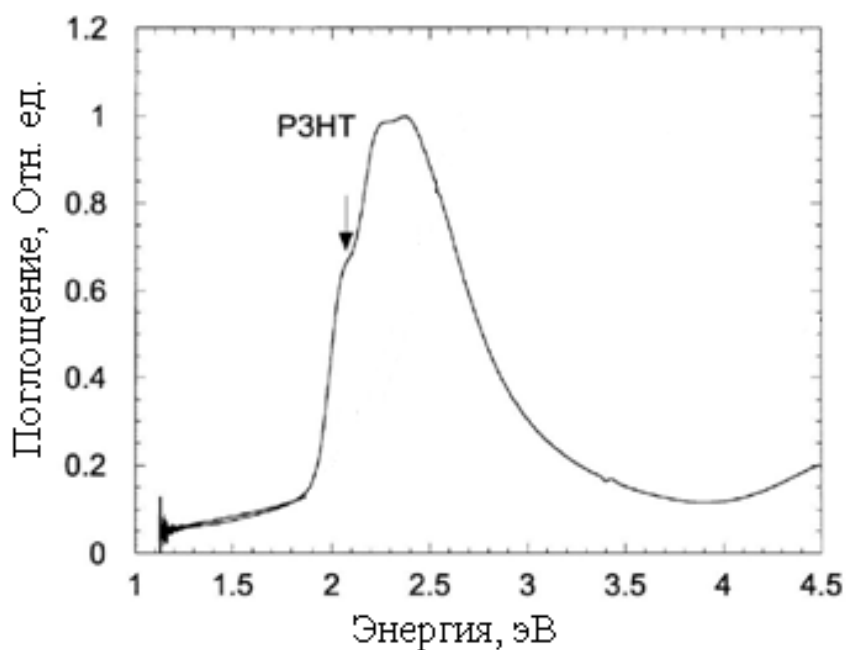


Рис. 1.12. Спектр поглощения P3HT [66].

Полимер P3HT (см. рисунок 1.13) обладает фотопроводимостью при освещении квантами света с энергиями от 1.9 эВ до 3.5 эВ [111, 112]. При этом фотопроводимость растет с ростом энергии поглощаемых фотонов в диапазоне 1.9 – 2.25 эВ. Как мы знаем, энергию 1.9 эВ относят к оптическому переходу $S_0 \rightarrow S_1$. Экситон в состоянии S_1 должен набрать энергию порядка 350 эВ чтобы распасться на свободные электрон и дырку и дать вклад в фотопроводимость. Поскольку эта энергия велика, процессы рекомбинации экситона S_1 без образования свободных носителей заряда преобладают над фотогенерацией и эффективность фотогенерации невысока. Однако с увеличением энергии, передаваемой фотоном, растет и эффективность фотогенерации свободных носителей заряда. Максимальная фотогенерация наблюдается при поглощении фотонов с энергией примерно 2.8 – 3 эВ. Этот диапазон энергий соответствует межзонным переходам. При дальнейшем увеличении энергии квантов фотопроводимость уменьшается. Фотопроводимость при энергиях квантов выше 3 эВ обусловлена переходами между хвостами ВЗМО и НСМО. Согласно [17-32] плотность состояний в хвостах молекулярных орбиталей неупорядоченных полупроводников резко

уменьшается (экспоненциально или по Гауссу). С этим можно связать затухание фотопроводимости при энергиях квантов выше 3 эВ.

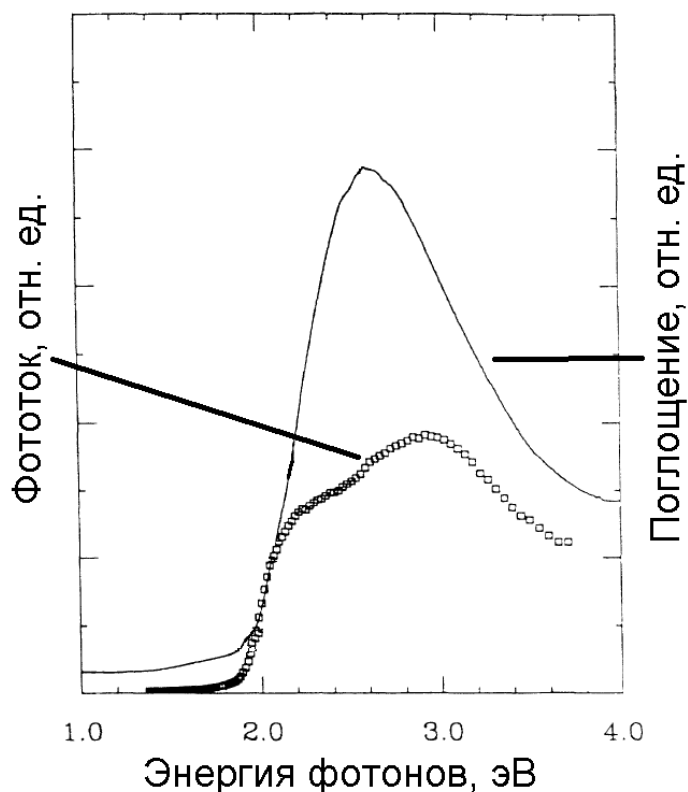


Рис. 1.13. Спектр фотопроводимости P3HT [111].

Как уже говорилось ранее, формирование гибридных структур полимера P3HT с неорганическими наночастицами, например с Au [83], CdSe [84], CdS [85], PbS [1, 86, 87], GaN [88], ZnO [89], TiO₂ [107], CuInSe₂ [90], Ge [91], Si [2, 7, 92-96] приводит к изменению оптических и фотоэлектрических свойств материала. Граница раздела полимер/наночастица образует гетеропереход, на котором эффективно происходит диссоциация экситонов. Фотовозбужденные электроны могут быть приняты материалом с более высоким сродством к электрону, в то время как дырки могут быть захвачены материалом с относительно более низким потенциалом ионизации. Также экситон может распасться с захватом одного из носителей заряда (электрона или дырки) на поверхностное состояние наночастицы [7]. Высокое отношение поверхности

к объему у наночастиц увеличивает область гетероперехода, тем самым увеличивая вероятность диссоциации экситона.

Также отмечается [7, 89, 93, 94, 107], что на введенных в полимер наночастицах тоже происходит поглощение света. При этом заряды, оптически сгенерированные на неорганических наночастицах, могут проникать в полимер [7, 93, 94, 107] и участвовать в фотопроводимости. Схематично электронные процессы, происходящие на границе раздела полимера РЗНТ и кремния показаны на рисунке 1.14. В диапазоне длин волн, в котором возбуждается только кремний, электроны инжектируются из валентной зоны в зону проводимости кремния. Затем электроны переходят в объем кремния, а дырки переходят на границу гетероперехода, после чего могут инжектироваться в полимер. В случае, когда квант света поглощается полимером и образуется экситон, последний может диффундировать на границу раздела и диссоциировать. При этом дырка остается в полимере, а электрон переходит либо в объем кремния, либо на поверхностное состояние наночастицы.

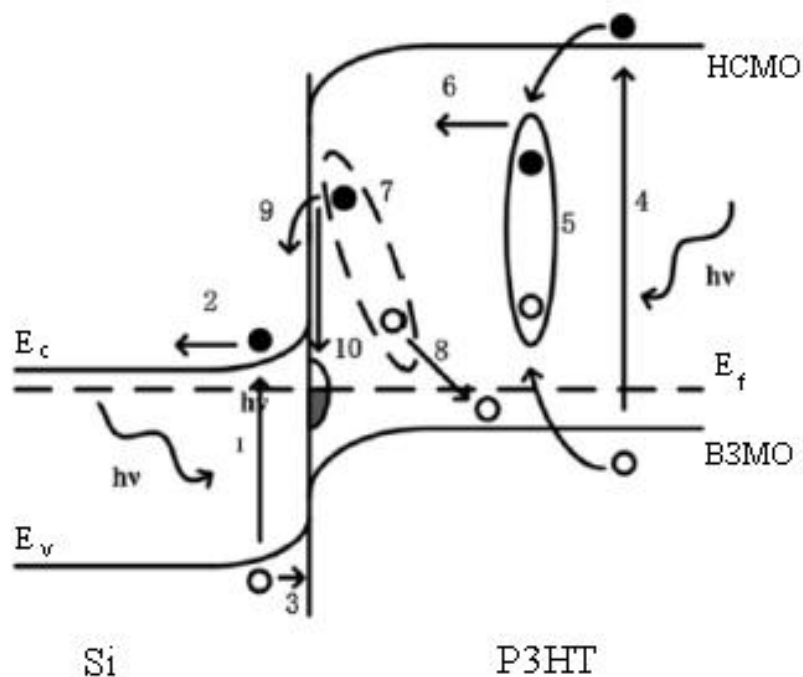


Рис. 1.14. Схема доминирующих элементарных процессов, участвующих в переносе и разделении заряда на переходах РЗНТ/nc-Si при освещении – в пс-

Si: (1) поглощение, (2) электроны перемещаются в объем Si, (3) дырки перемещаются к границе раздела, в PЗНТ: (4) поглощение, (5) образование экситона, (6) диффузия экситона, (7) диссоциация экситона, (8) выход дырок, (9) частичные электроны инжектируются в подложку Si, (10) частичные электроны захватываются по состояниям интерфейса] [7].

В то же время, четкого понимания какие из указанных выше процессов определяют фотопроводимость в композите PЗНТ/nc-Si на данный момент нет. Кроме того, поскольку наночастицы кремния могут влиять на механизмы переноса носителей заряда в PЗНТ, это также может сказываться на фотопроводимости композита PЗНТ/nc-Si. Однако, данный вопрос к настоящему моменту в литературе не обсуждался.

1.5 Фотодетекторы на основе полимеров и органико-неорганических композитов

В настоящее время органические и гибридные органико-неорганические фотоприемники считаются перспективными кандидатами на замену традиционных неорганических фотодетекторов [14, 113]. Они обладают уникальными свойствами, такими как простота обработки, совместимость с гибкими подложками, возможность настраивать характеристики поглощения, легкость, низкая стоимость и простота производства. Характеристики органических фотодетекторов регулярно совершенствуются, некоторые из них достигли или даже превзошли характеристики фотоприемников на основе неорганического Si, Ge и полупроводников групп III-V. Важно отметить, что спектральный отклик органических фотодетекторов охватывает весь видимый диапазон длин волн, от ультрафиолета до ближнего ИК.

Впервые об органических фотодетекторах, изготовленных из органических красителей с малыми молекулами мероцианина и родамина В, которые демонстрируют диапазон спектрального отклика в видимой области спектра было сообщено в 1981 году [114]. Авторы отмечали важность

формирования интерфейса между мероцианином и родамином В для генерации фототока. Дело в том, что, как уже отмечалось, фотопроводимость полимеров из-за образования при поглощении света экситонов принимает достаточно низкие значения, что объясняет низкую эффективность фотоприемников в однокомпонентной форме [115]. Поэтому в органических фотоприемниках чаще всего используют пары донор-акцептор, например пара полимер-фуллерен, впервые предложенная в 1992 году [116]. Донором является фотоактивный полимер с низким потенциалом ионизации, а акцептором – фуллерен с большим сродством к электрону. Свет в двухкомпонентных структурах поглощается на полимере с образованием экситонов, которые затем движутся к границе полимер-фуллерен и диссоциируют на электрон и дырку. Дырка остается на полимере, а электрон на фуллерене [14]. Для увеличения границы гетероперехода полимер и фуллерен смешивают, образуя объемный гетеропереход [14, 117-122]. При этом эффективно уменьшается прямое молекулярное расстояние между донором и акцептором и увеличивается площадь поверхности границы раздела донор-акцептор. Однако смешивание донора и акцептора может приводить к уменьшению подвижности носителей заряда [113].

Конструктивно органические фотоприемники разделяют на фотосопротивления [123, 124], фотодиоды [113-119] и фототранзисторы [125]. Фотосопротивление – это устройство, проводимость которого изменяется при освещении. В фотосопротивлениях фотоактивный слой заключен между двумя электродами, к которым приложено рабочее напряжение V_p . В отсутствии света через фотосопротивление течет темновой ток. Темновое сопротивление фотоприемника при этом определяется как $R_T = V_p / I_T$. При освещении фотоактивного слоя в нем образуются экситоны, которые могут распадаться на свободные носители заряда, увеличивая протекающий через устройство ток. Полный ток через фотосопротивление при освещении будет равен сумме темнового тока и тока на свету ($I = I_T + I_\Phi$). Величина равная

отношению фототока к мощности падающего на фотоактивный слой излучения P называется токовой фоточувствительностью:

$$S_I = \frac{I_\Phi}{P}. \quad (1.12)$$

Характеристика S_I является спектральной, так как от длины волны поглощенного полимером фотона сильно зависит эффективность фотогенерации носителей заряда.

Еще одной важной характеристикой фотоприемников является быстродействие – параметр, который описывает, насколько быстро фотодетектор реагирует на скачок входного оптического сигнала. Быстродействие определяется временами нарастания и спада фотопроводимости. Время нарастания определяется как интервал, за которое выходной электрический сигнал после включения освещения достигает 63% от устойчивого максимального значения. Время спада – это время, необходимое для того, чтобы после отключения освещения выходной электрический сигнал уменьшился до 37% от максимума при освещении.

Исследования характеристик фотосопротивления на основе пленки РЗНТ были проведены в работе [124]. Токовая чувствительность фотосопротивления оказалась на уровне 3.7 мА/Вт. При этом чувствительность фотосопротивления на основе смеси РЗНТ с фуллереном оказалось выше – 8 мА/Вт. Увеличение фотоотклика от смеси полимер-фуллерен авторы [124] связывают именно с усиленной диссоциацией фотоэкситонов в структуре объемного гетероперехода, которая производит гораздо больше свободных носителей, вносящих вклад в фототок.

В работе [124] также исследовались более сложные структуры фотосопротивлений: двухслойная структура, в которой фоточувствительный слой наносился на буферный слой из TiO_x , и трехслойная структура, в которой под слоем TiO_x еще формировался слой фуллерена, хорошо проводящего электроны. Было показано, что интерфейс РЗНТ- TiO_x обеспечивает пространственное разделение электронов и дырок. При этом дырки остаются

в полимере, а электроны проникают в TiO_x . Если TiO_x соприкасается с фуллереном, то возможна инжекция электронов в фуллерен с последующим их участием в фотоотклике устройства. Так токовая чувствительность двухслойного фотосопротивления с чувствительным слоем из РЗНТ и РЗНТ с фуллереном составляет 0.04 и 0.08 А/Вт соответственно, трехслойного – 0.09 и 2.15 А/Вт. Характерные времена срабатывания всех исследованных фотосопротивлений составили единицы секунд.

Более сложная конструкция фотоприемника – фотодиод на основе объемного гетероперехода РЗНТ-фуллерен позволило достигнуть более высокого быстродействия устройства [119]. Времена нарастания и спада фотопроводимости фотодиода составили единицы микросекунд. Максимально достигнутая токовая чувствительность фотодиодов при этом составляет несколько сотен мА/Вт [114, 115, 117].

В работе [84] сообщается об увеличении диссоциации экситонов и эффективном разделении электронов и дырок при добавлении в фотосопротивление на основе пленки РЗНТ нанонитей CdSe длиной ~100 нм. Это приводило к более высоким фототокам в гибридном РЗНТ/CdSe устройстве, чем в фотоприемнике на основе чистого полимера. При этом спектральный диапазон фотоотклика при добавлении CdSe расширился от 300 – 650 нм для чистого РЗНТ до 300 – 700 нм для композита РЗНТ/CdSe. Времена нарастания и спада фотопроводимости в композитной пленке уменьшились до 10 мс.

Исследований характеристик фотосопротивлений на основе композитов РЗНТ/nc-Si до настоящего момента не проводилось.

1.7 Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Из литературного обзора можно сделать вывод, что композит P3HT/nc-Si является материалом, представляющим большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В тоже время электрические и фотоэлектрические свойства композита P3HT/nc-Si изучены недостаточно полно. С прикладной точки зрения особенно остро стоит вопрос влияния добавления nc-Si в полимер P3HT на величину и спектр фотопроводимости композитного материала, так как композит P3HT/nc-Si перспективен для использования в солнечных элементах и фотодетекторах видимого диапазона электромагнитного излучения. В то же время механизмы генерации и переноса носителей заряда в композите P3HT/nc-Si изучены слабо.

Несмотря на проведенные исследования, до сих пор не установлено, за счет каких процессов изменяется проводимость композита P3HT/nc-Si при добавлении nc-Si в различных концентрациях до порога перколяции. При этом отсутствуют исследования проводимости композита P3HT/nc-Si в сильных электрических полях, которые могли бы внести вклад в понимание механизма переноса носителей заряда в композите P3HT/nc-Si. Помимо этого, не установлено влияние способа получения nc-Si на электрические и фотоэлектрические свойства композита P3HT/nc-Si.

В литературном обзоре также отмечалось существенное влияние на проводимость P3HT десорбции кислорода из пленки при нагревании за счет разрушения проводящих комплексов кислорода с тиофеновыми кольцами. Это означает, что все проводимые исследования должны учитывать данный факт. В частности, исследование влияния наночастиц кремния на проводимость композитов P3HT/nc-Si может зависеть от условий эксперимента: измерения проводятся на воздухе или в вакууме, до или после отжига образцов. Это требует проведения систематических исследований проводимости композитов P3HT/nc-Si в различных внешних условиях.

Открытыми остаются также вопросы о влиянии кремниевых наночастиц на фотопроводимость композитов РЗНТ/nc-Si. Как отмечалось в литературном обзоре введение кремниевых наночастиц в матрицу РЗНТ может приводить к увеличению фотопроводимости и фоточувствительности материала. Однако как именно будут влиять способ получения и объемная доля nc-Si на спектральную зависимость фотопроводимости РЗНТ/nc-Si исследовано не было.

С практической точки зрения большинство работ, в которых использовались композиты РЗНТ/nc-Si, посвящено улучшению параметров солнечных элементов, содержащих в качестве одного из слоев данные композиты. Однако сами композиты РЗНТ/nc-Si представляют интерес с точки зрения применения их как фоточувствительного слоя в фотосопротивлениях.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Формирование nc-Si методами лазерной абляции и электрохимического травления

Наночастицы nc-Si формировались методами фемтосекундной лазерной абляции и электрохимического травления.

Методика получения nc-Si методом фемтосекундной лазерной абляции была следующей [A1-A3]. 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 P3HT. 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 [A2, A4]. 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 [A1-A4].

Лазерная абляция, будучи достаточно сложной и дорогостоящей технологией, имеет ряд неоспоримых преимуществ перед методом электрохимического травления с точки зрения фундаментальных исследований. Во-первых, при травлении неизбежен контакт пленки пористого кремния с воздухом, чего не происходит при абляции. Последствием данного контакта является образование оксида на поверхности пленки, который будет присутствовать и в nc-Si, полученных методом электрохимического травления. Оксид может влиять на транспорт заряда, а также создавать дополнительные энергетические барьеры и ловушечные состояния на границе наночастица-полимер. Во-вторых, в дисперсии наночастиц, полученных с помощью травления, могут присутствовать следы HF и C₂H₅OH, что может в дальнейшем повлиять на формирование полимерной пленки. Дисперсия частиц, полученная методом лазерной абляции, не содержит каких либо примесей. Эти преимущества реализуются в случае абляции частиц непосредственно в используемом для получения РЗНТ растворителе.

Также при использовании для бомбардировки кремниевой пластины фемтосекундного лазера реализуется случай «холодной» абляции (длительность импульса меньше характерного времени тепловой релаксации поверхности), чего не достигается при использовании пикосекундного или наносекундного лазеров. В режиме «холодной» абляции достигается однородность формы nc-Si и невысокий разброс по размерам. Исходя из вышеперечисленных аргументов, фемтосекундная лазерная абляция представляется предпочтительной методикой получения nc-Si для исследований влияния nc-Si на электрические и фотоэлектрические свойства композита РЗНТ/nc-Si.

Исследование размеров nc-Si проводилось после центрифугирования суспензий с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) [A1-A4]. Для снятия изображений суспензии nc-Si наносились капельным путем на кремниевую подложку. Изображения nc-Si, полученные с помощью АСМ и

гистограммы распределений пс-Si по размерам, полученные после анализа данных изображений представлены на рис. 2.1. На рисунке можно видеть, что размеры пс-Si, полученных обоими методами составляют 10 – 110 нм. При этом большинство (> 90 %) пс-Si имеют размеры 20 – 70 нм.

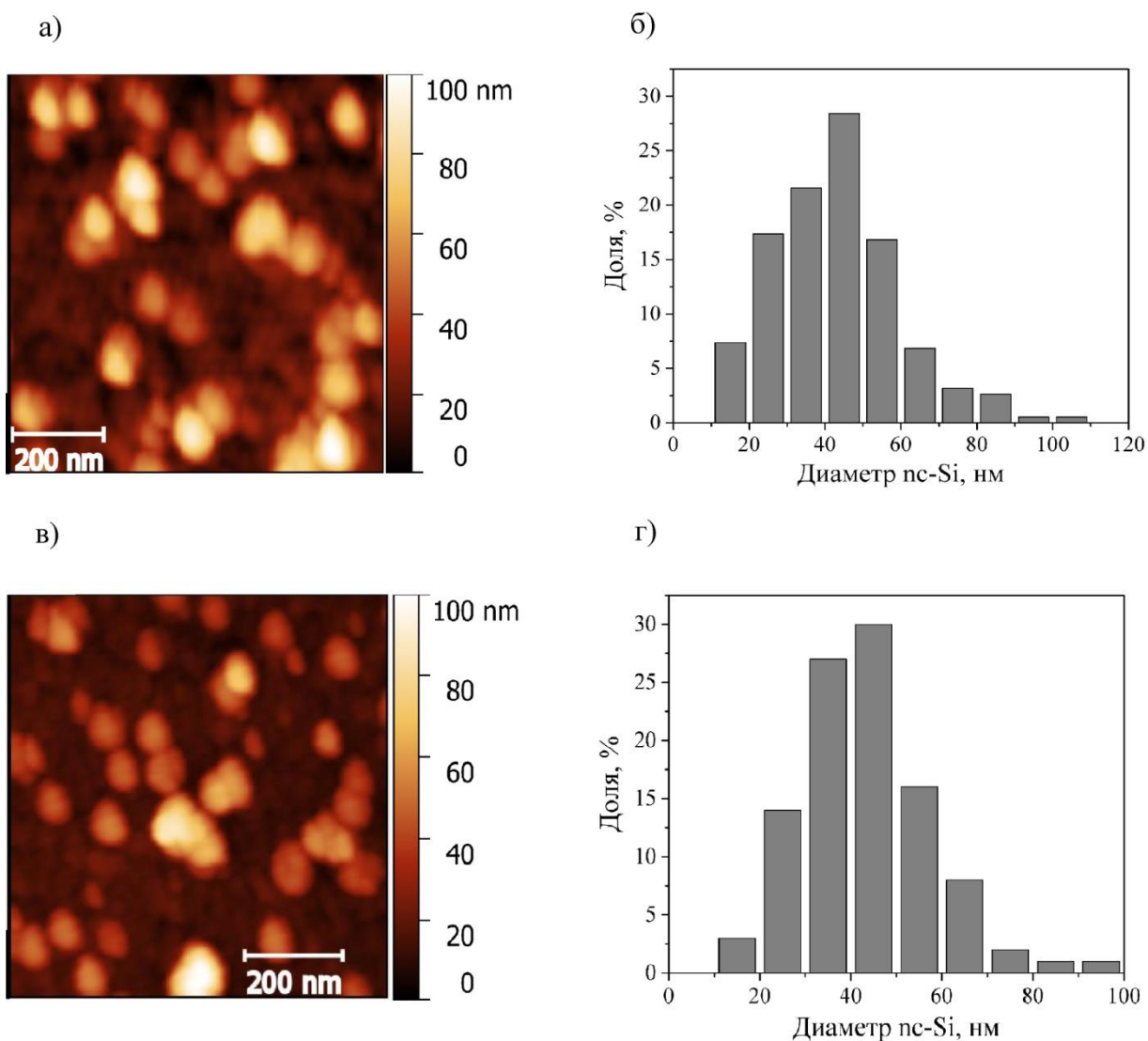


Рис. 2.1. Изображения АСМ пс-Si, полученных методом лазерной абляции (а), гистограмма распределения по размерам пс-Si, полученных методом лазерной абляции (б), изображения АСМ пс-Si, полученных методом электрохимического травления (в), гистограмма распределения по размерам пс-Si, полученных методом электрохимического травления (г) [A1].

Кристалличность полученных наночастиц оценивалась с использованием Рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния света используемых в работе наночастиц (Рис. 2.2) были получены с помощью спектрометра Horiba HR800. Для этого суспензии наночастиц наносились на подложку из кварцевого стекла капельным методом. Возбуждение производилось He-Ne лазером с длиной волны 633 нм. Спектры представляют собой узкую линию в районе 520 см^{-1} . Данная спектральная линия характерна для поперечного оптического фонона кристаллической фазы кремния. Линии в области 480 см^{-1} (поперечный оптический фонon в аморфной фазе) в спектрах полученных наночастиц не наблюдается. На основании спектров комбинационного рассеяния можно заключить, что использованные в настоящей работе наночастицы являются нанокристаллами кремния.

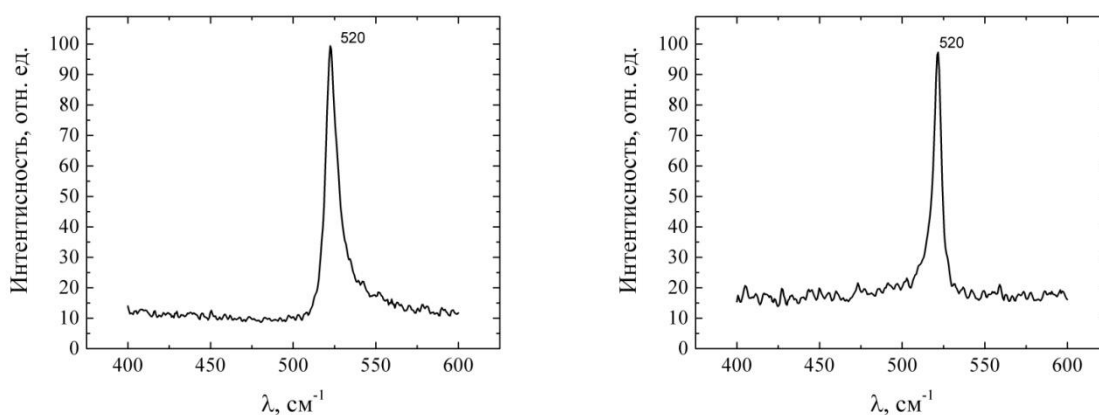


Рис. 2.2. Спектры комбинационного рассеяния nc-Si, полученных методом фемтосекундной лазерной абляции (слева) и электро-химического травления (справа).

2.2 Формирование пленок полимера P3HT и композита P3HT/nc-Si

Серия образцов полимера P3HT и композитов P3HT/nc-Si с различной концентрацией nc-Si изготавливалась в институте физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах.

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) [A1-A3]. 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 °С в течение 60 минут. В настоящей работе использовали полимер РЗНТ, обладающий высокой степенью региорегулярности (> 96 %) [Ossila Ltd.].

Для получения композитов РЗНТ/nc-Si суспензию наночастиц смешивали с раствором полимера в различных концентрациях [A1-A4]. 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 нанокompозиты РЗНТ/nc-Si с объемной долей наночастиц 1, 2, 4, 7, 11, 17 об. %. Объемная доля наночастиц в полимере рассчитывалась по формуле

$$n_V = \frac{V_{Si}}{V_{PЗНТ}} = \frac{m_{Si}\rho_{PЗНТ}}{m_{PЗНТ}\rho_{Si}} = n_m \frac{\rho_{PЗНТ}}{\rho_{Si}}, \quad (2.1)$$

где n_V – объемная доля, n_m – соотношение масс наночастиц и полимера в растворе, V_{Si} – объем, занимаемый наночастицами кремния в композите, $V_{PЗНТ}$ – объем, занимаемый полимером в композите, ρ_{Si} – плотность кремния, $\rho_{PЗНТ}$ – плотность РЗНТ. Толщина всех полученных образцов составила 200 нм.

Изображения nc-Si, полученных методом лазерной абляции, непосредственно перед их введением в раствор РЗНТ, а также поверхности композита РЗНТ/nc-Si, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), представлены на рисунке 2.3 [A2]. Для снятия изображения суспензия nc-Si наносилась капельным путем на кремниевую подложку. Размеры nc-Si на изображении СЭМ находятся в диапазоне до 100 нм, что полностью совпадает с размерами, полученными из исследования с помощью АСМ. При этом на изображении отсутствуют агломераты наночастиц, что подтверждает эффективность ультразвукового диспергирования. На изображении поверхности композита РЗНТ/nc-Si (Рис.2.3) можно видеть темный неоднородный фон, образованный полимером РЗНТ, и светлые вкрапления, соответствующие nc-Si (выделены зеленым). Необходимо отметить, что nc-Si в композитной пленке не агломерирует и распределяется равномерно по полимерной матрице.

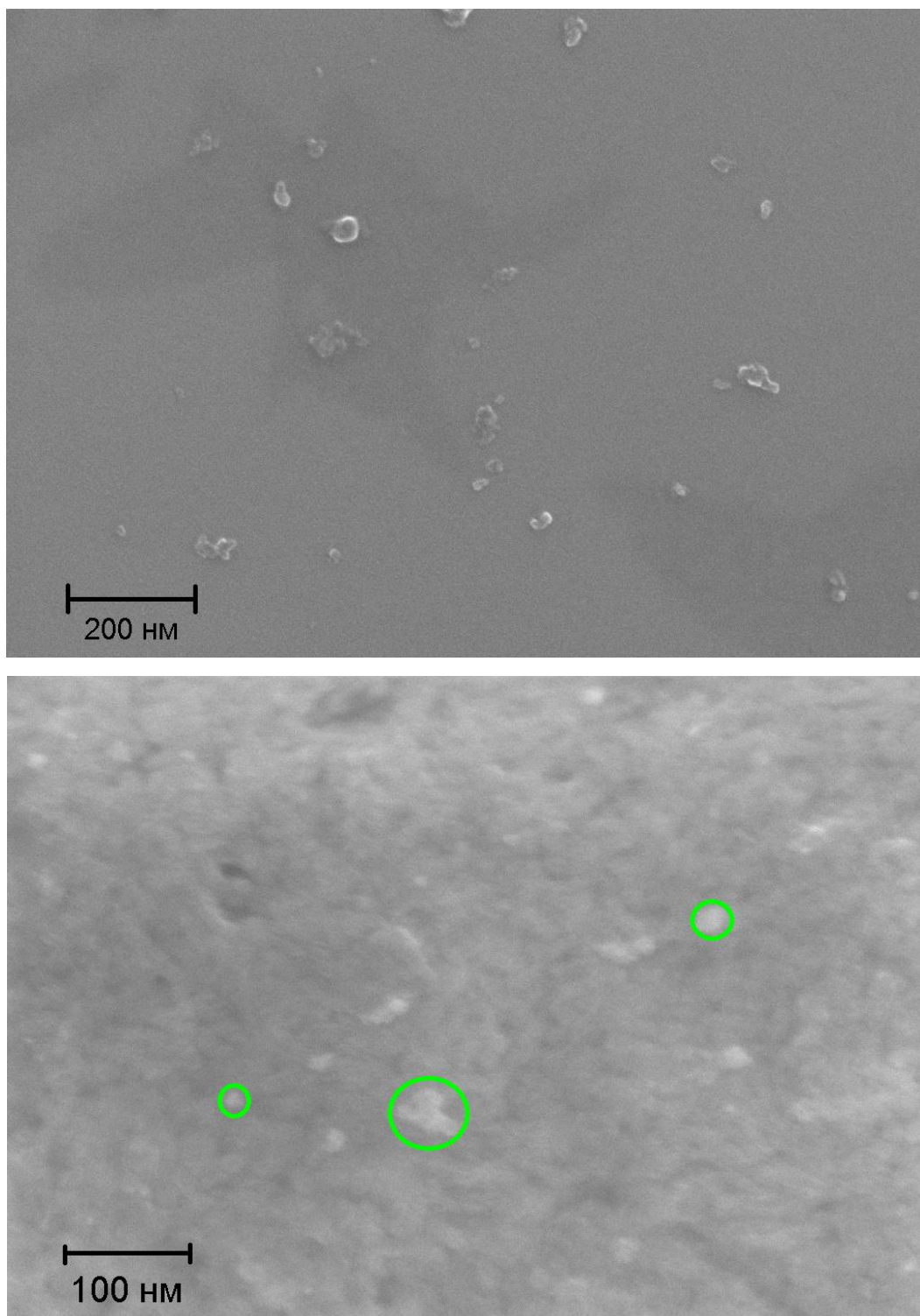


Рис.2.3. Изображения СЭМ nc-Si, полученных методом лазерной абляции, (сверху) и поверхности композита P3HT/nc-Si (снизу) [A2].

Для проведения электрических исследований на поверхность пленок полимера P3HT и композита P3HT/nc-Si методом термического вакуумного напыления наносились алюминиевые контакты в планарной конфигурации.

Для напыления использовалась установка ВУП-5. Расстояние между контактами составляло 200 мкм. К контактам с использованием серебряной пасты приклеивались медные провода.

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.

Список всех изготовленных образцов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Список образцов, метод изготовления nc-Si, конфигурация контактов, концентрация nc-Si

| Тип | Метод изготовления nc-Si | Конфигурация контактов | Концентрация nc-Si |
|------------|---------------------------------|------------------------|--------------------|
| РЗНТ | - | Планарная | - |
| РЗНТ/nc-Si | Электрохимическое травление | Планарная | 1 |
| | | | 4 |
| | | | 7 |
| | | | 17 |
| РЗНТ/nc-Si | Фемтосекундная лазерная абляция | Планарная | 1 |
| | | | 4 |
| | | | 7 |
| | | | 11 |
| | | | 17 |
| РЗНТ | - | Сэндвич | - |
| РЗНТ/nc-Si | Фемтосекундная лазерная абляция | Сэндвич | 2 |
| | | | 4 |
| | | | 5 |

2.3 Изготовление фотоприемников на основе полимера РЗНТ и композита РЗНТ/nc-Si

Фотоприемники на основе полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с различной концентрацией наночастиц были выполнены в виде фотосопротивления [А3]. На подложку из кварцевого стекла по методике, описанной в разделе 2.2 настоящей работы, 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 (Рис.2.4). 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. К контактам с использованием серебряной пасты приклеивались медные провода. Таким образом были изготовлены фотосопротивления на основе чистого полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с концентрациями nc-Si 4 и 17 об.%.

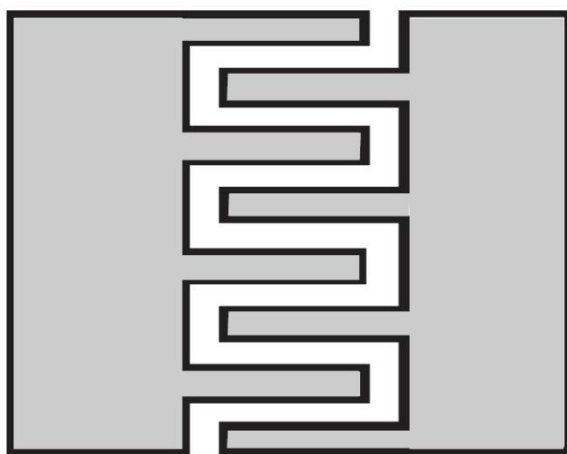


Рис.2.4. Встречно-штырьевая геометрия контактов фотоприемника [А3].

2.4 Методики исследования образцов

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 с помощью термопары, расположенной на месте закрепления образца в термостате.

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

Освещение фотосопротивлений осуществлялось светодиодом с длиной волны 525 нм через окошко криостата. Интенсивность падающего на образец излучения составляла 5 мВт/см².

Измерения спектральных зависимостей фотопроводимости проводились на установке, блок схема которой изображена на рисунке 2.5.

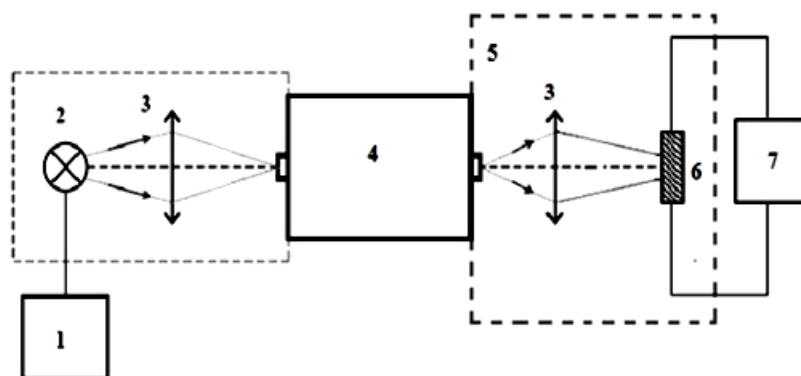


Рис.2.5. Блок схема экспериментальной установки для измерения спектров фотопроводимости. 1 – источник питания, 2 – источник света, 3 – линзы, 4 – монохроматор, 5 – черный короб, 6 – образец, 7 – пикоамперметр.

Свет от галогеновой лампы (2) фокусируется линзами (3) на входную щель решеточного монохроматора L.O.T. Oriel (4). Выходящий из монохроматора (4) свет фокусируется линзой (3) на образец (6), включенный в электрическую цепь постоянного тока. Интенсивность падающего на образец света изменяется в зависимости от длины волны. Спектр интенсивности падающего на образец излучения изображен на рисунке 2.6. Проводимость образца при освещении регистрируется пикоамперметром Keithley 6487 (7). Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимости образца при освещении (σ_{ill}) и темновой проводимости (σ_d).

$$\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d. \quad (2.1)$$

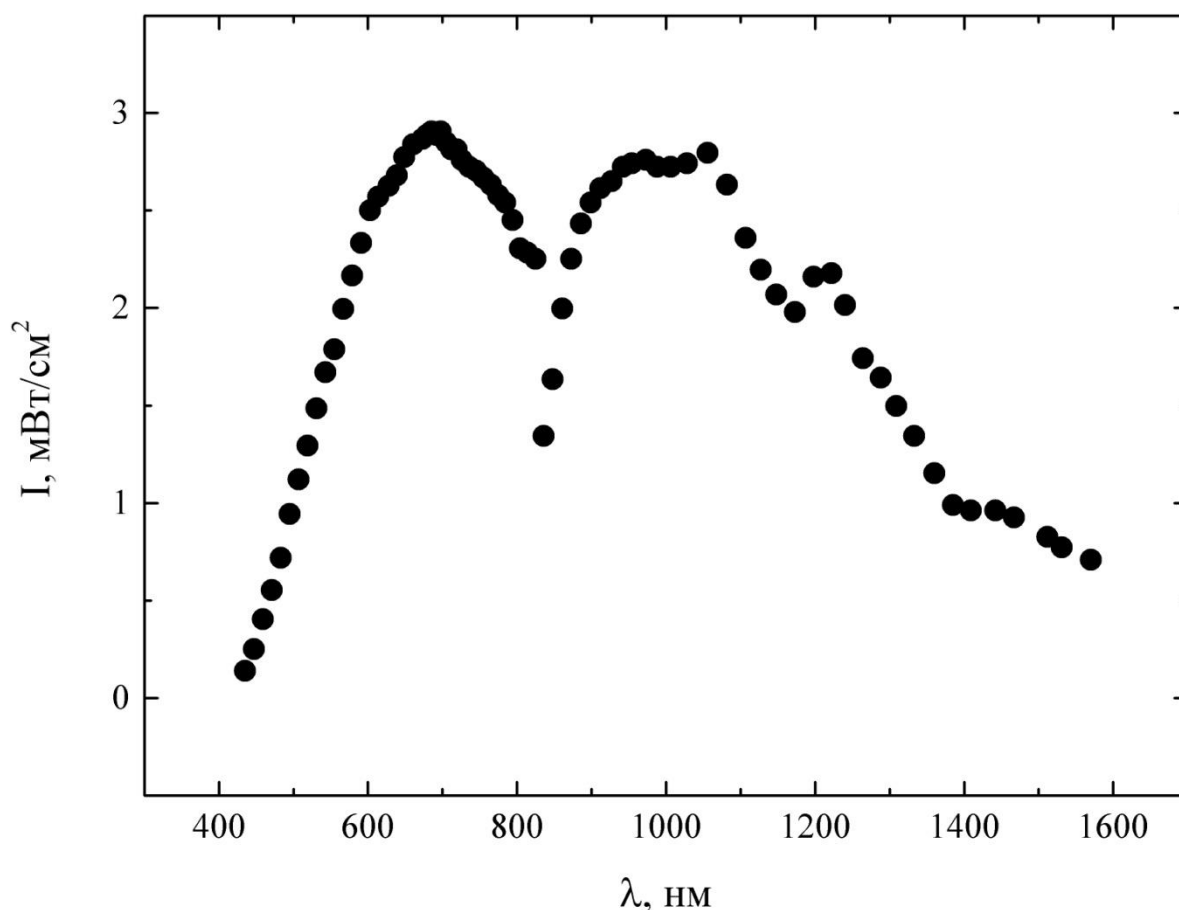


Рис.2.6. Спектр интенсивности излучения падающего на образец в установке по исследованию спектров фотопроводимости.

ГЛАВА 3. ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА РЗНТ/nc-Si

3.1 Зависимость проводимости композитов РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si

На рис.3.1 представлены зависимости темновой проводимости полимера РЗНТ и композита РЗНТ/nc-Si от объемной доли nc-Si в атмосфере воздуха и в вакууме.

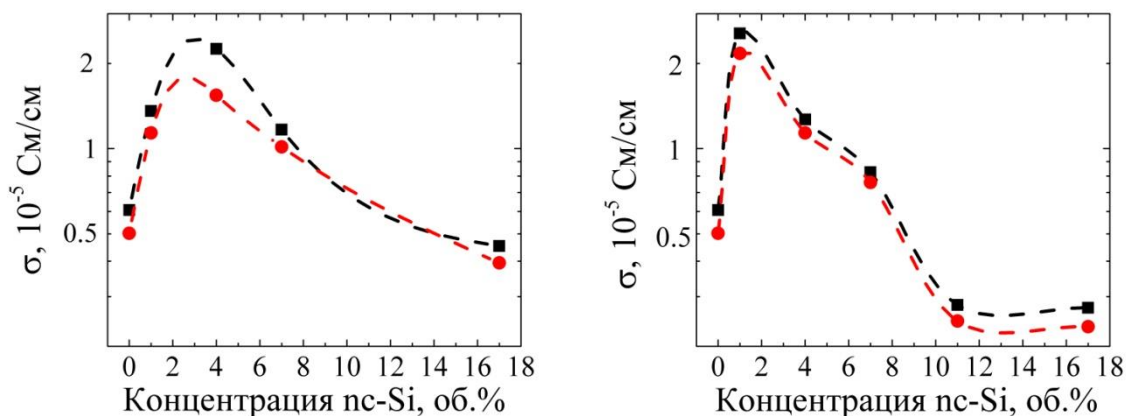


Рис.3.1. Зависимости проводимости композитов РЗНТ/nc-Si, содержащих nc-Si, полученные методом электро-химического травления (слева) и методом фемтосекундной лазерной абляции (справа), от объемной доли nc-Si. Черным квадратам соответствуют результаты, полученные в атмосфере воздуха, красным кружкам – в вакууме. Погрешность величины не превышает размеров точки на рисунке. Пунктир добавлен в качестве гида для глаз [A1, A2].

В литературном обзоре было отмечено, что проводимость РЗНТ при комнатной температуре составляет $10^{-8} - 10^{-5}$ См/см. В нашем исследовании проводимость РЗНТ на воздухе составила 6×10^{-6} См/см, что полностью соответствует литературным данным [101, 103]. Также в литературном обзоре сообщалось, что проводимость полимера сильно зависит от содержания кислорода, образующего с тиофеновыми кольцами РЗНТ проводящие

комплексы [103]. Влиянием кислорода можно объяснить уменьшение проводимости полимера при его нахождении в вакууме. При откачке воздуха из камеры криостата с поверхности полимера может удаляться и часть молекул кислорода. Это в свою очередь приводит к уменьшению проводимости полимера на 10 – 25 %, как и показал эксперимент.

Также на рис.3.1 можно видеть, 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. При этом максимум проводимости для композитов с nc-Si, полученными методом электрохимического травления составляет 2.3×10^{-5} См/см на воздухе для композита с 4 об.% nc-Si, а для композитов с nc-Si, полученных методом лазерной абляции – 2.55×10^{-5} См/см, для композита с 1 об.% nc-Si. Отметим, что проводимость композитов с высокой концентрацией nc-Si (>10 об.%) ниже проводимости чистого полимера.

Поскольку проводимость РЗНТ в высокой степени зависит от содержания кислорода, необходимо избавиться от фактора влияния кислорода для определения влияния добавления nc-Si на проводимость РЗНТ. Как было отмечено в литературном обзоре, комплексы кислород-РЗНТ нестабильны и распадаются при температурах выше 60 °С. Поэтому образцы в вакууме нагревались до 150 °С и отжигались на протяжении трех часов. При выдерживании образца при 150 °С в вакууме его проводимость изменялась, но по прошествии трех часов проводимость стабилизировалась и больше не менялась.

На рисунке 3.2 представлены температурные зависимости проводимости для двух циклов отжига РЗНТ. Температурная зависимость проводимости при нагреве образца в вакууме в первом цикле представлена на рисунке 3.2 красным цветом. После отжига образца температурная зависимость проводимости близка к активационному закону (зависимость на

рисунке показана черным цветом). Далее, РЗНТ в течение двух суток выдерживался в окружающей атмосфере, после чего осуществлялся второй цикл отжига. Следует отметить, что при нахождении образца в окружающей атмосфере проводимость возвращалась практически к исходному значению, наблюдаемому до отжига. Температурная зависимость проводимости в вакууме во время второго цикла нагрева отмечена на рисунке синим цветом. После отжига температурная зависимость проводимости РЗНТ в вакууме (на рисунке выделена зеленым цветом) совпадает с соответствующей зависимостью, наблюдаемой при первом цикле отжига.

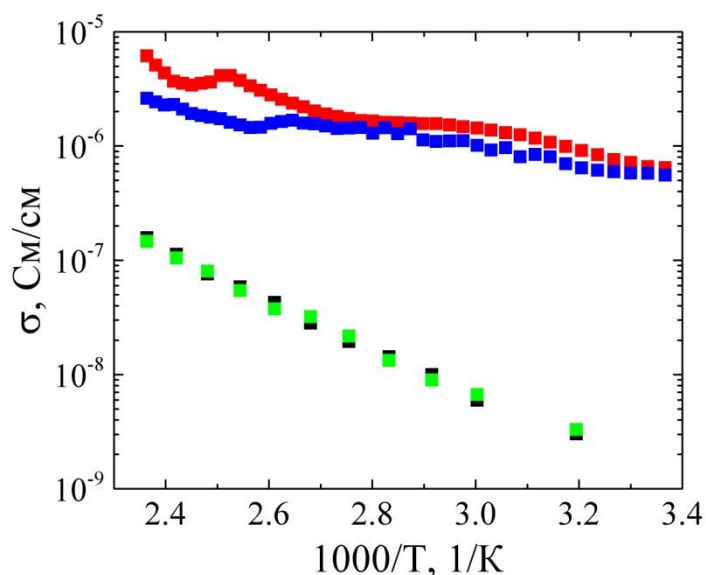


Рис.3.2. Температурные зависимости проводимости полимера РЗНТ при нагреве до 150 °С до отжига (красный цвет), охлаждении до комнатной температуры после отжига (черный цвет), при нагреве до 150 °С спустя двое суток (синий цвет) и при охлаждении после повторного отжига (зеленый цвет).

На рис.3.2 можно видеть, что при нагреве полимера РЗНТ проводимость увеличивается немонотонным и невоспроизводимым образом. Во время отжига проводимость падает более чем на порядок. Уменьшение

проводимости РЗНТ в результате отжига отмечалось в обзоре литературы [103]. Важно отметить, что после отжига температурные зависимости проводимости РЗНТ становятся воспроизводимыми.

Данные результаты можно интерпретировать следующим образом. При нагревании пленки, комплексы кислорода с тиофеновыми кольцами разрушаются и концентрация носителей заряда в полимере уменьшается. Это приводит к уменьшению проводимости РЗНТ. При достижении температуры 150 °С десорбция кислорода из пленки продолжается еще в течение трех часов. По истечении этого времени изменение проводимости прекращается.

Аналогичные исследования были проведены с композитами РЗНТ/nc-Si. На рисунке 3.3, в качестве примера представлены два цикла отжига пленки РЗНТ/nc-Si, содержащей 4 об.% nc-Si, полученных методом лазерной абляции. Стабилизация проводимости композитов РЗНТ/nc-Si, также как и РЗНТ, происходит после отжига пленок при температуре 150 °С в вакууме в течение трех часов.

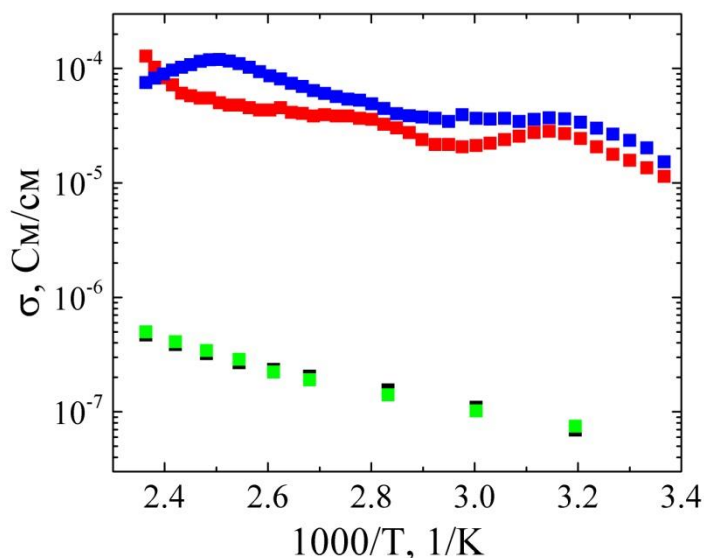


Рис.3.3. Температурные зависимости проводимости композита РЗНТ/nc-Si, содержащего 4 об.% nc-Si, полученных методом лазерной абляции, при нагреве до 150 °С до отжига (красный цвет), охлаждении до комнатной температуры после отжига (черный цвет), при нагреве до 150 °С спустя

двое суток (синий цвет) и при охлаждении после повторного отжига (зеленый цвет).

Из сказанного выше можно заключить, что проводимость композитов РЗНТ/nc-Si после отжига не подвержена влиянию кислородного фактора, что делает возможным проведение корректных исследований по влиянию концентрации nc-Si на проводимость РЗНТ/nc-Si. В связи с этим дальнейшие исследования проводимости РЗНТ и РЗНТ/nc-Si были проведены на отожженных образцах.

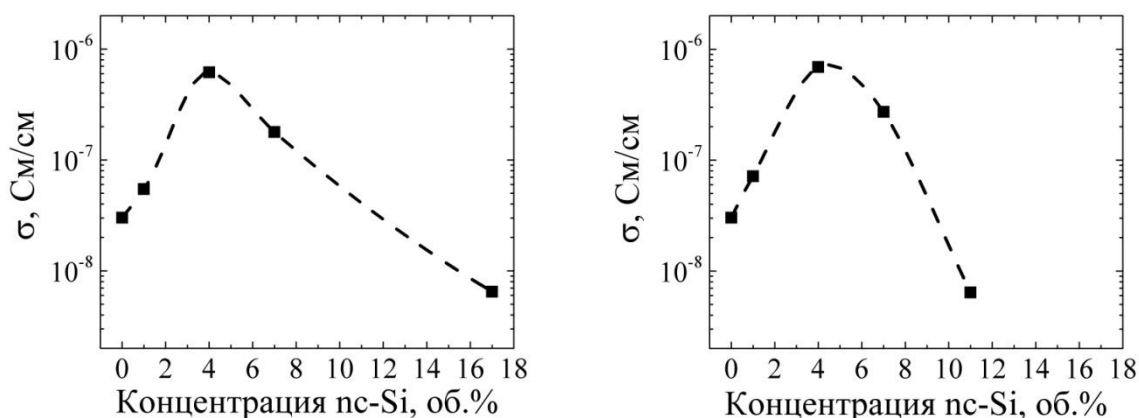


Рис.3.4. Зависимость проводимости композитов РЗНТ/nc-Si, содержащих nc-Si, полученные методом электро-химического травления (слева) и лазерной абляции (справа), от объемной доли nc-Si после отжига при температуре 150 °С в течение трех часов. Погрешность величины не превышает размеров точки на рисунке. Пунктир добавлен в качестве гйда для глаз [A1, A2].

Зависимость проводимости отожженных композитов РЗНТ/nc-Si от концентрации nc-Si, полученных методом лазерной абляции, представлена на рис. 3.4. Аналогичные зависимости демонстрировали и образцы РЗНТ/nc-Si с полученными методом электрохимического травления кремниевыми наночастицами. Характер зависимости проводимости композитов РЗНТ/nc-Si

от объемной доли nc-Si после отжига схож с характером аналогичных зависимостей до отжига (см. рис. 3.1). При увеличении объемной доли nc-Si проводимость сначала растет, затем достигает максимума и уменьшается. При этом проводимость РЗНТ/nc-Si в максимуме на порядок выше проводимости чистого РЗНТ.

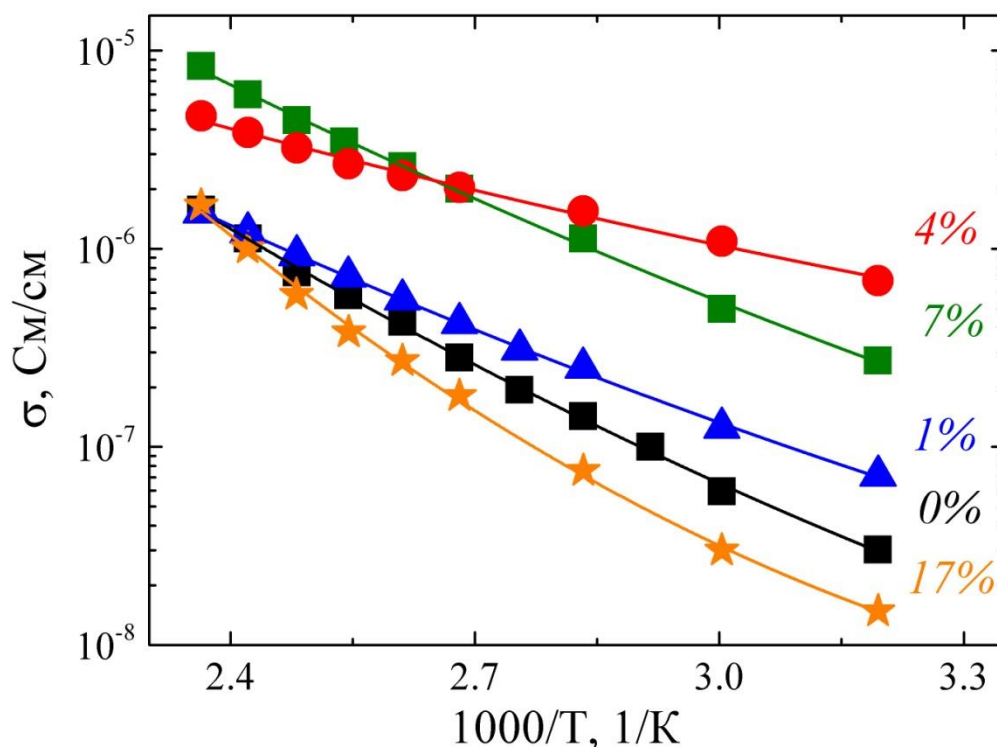


Рис.3.5. Температурные зависимости проводимости отожженных полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si. Объемные доли nc-Si подписаны на рисунке. Погрешность величины не превышает размера точки на рисунке. Линиями показана аппроксимация экспериментальных зависимостей по формуле (3.5) [A1, A2].

Температурные зависимости проводимости РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si представлены на рис.3.5. В литературном обзоре сообщалось, что одним из наиболее вероятных механизмов переноса носителей заряда в РЗНТ является прыжковый механизм [19-26]. При этом распределение плотности состояний ВЗМО $g(\epsilon)$ часто считают подчиняющимся закону Гаусса – формула (1).

Поскольку РЗНТ является полупроводником р-типа проводимости, рассмотрим перенос дырок в данном материале. Вероятность заполнения энергетических уровней дырками определяется выражением

$$f(\varepsilon, T) = \left[1 + \exp \frac{(\varepsilon_F - \varepsilon)}{kT} \right]^{-1}. \quad (3.1)$$

Особенность заполнения дырками локализованных состояний распределенных по закону Гаусса заключается в том, что основная часть дырок обладает энергиями вблизи так называемого уровня равновесия ε_∞ , который соответствует энергии максимума в произведении $g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)$.

В случае малой концентрации носителей заряда (после отжига), когда уровень Ферми расположен на энергетическом расстоянии нескольких kT выше ε_∞ , выражение (3.1) можно упростить:

$$f(\varepsilon, T) \approx \exp \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{kT}. \quad (3.2)$$

В этом случае концентрация дырок, участвующих в проводимости, равна

$$p(T) = \int g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)d\varepsilon = N \exp \left[\frac{\Delta^2}{2(kT)^2} - \frac{\varepsilon_F}{kT} \right], \quad (3.3)$$

где энергия отсчитывается от энергии, соответствующей середине ВЗМО, которая соответствует положению максимума распределения Гаусса (1), а интегрирование проводится в бесконечных пределах. Строго говоря, интегрирование необходимо проводить по состояниям ВЗМО, но поскольку $g(\varepsilon)$ заметно затухает при смещении от максимума ВЗМО, то замена пределов интегрирования на бесконечные практически не меняет значение интеграла.

Подвижность носителей заряда $\mu(T)$ в данном случае в органических полупроводниках, как было показано в главе 1, описывается формулой (1.6). Учитывая выражение для концентрации дырок (3.3) и их подвижности (1.6), получаем выражение для проводимости

$$\sigma(T) = e\mu(T)p(T) = eN\mu_0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_F}{kT} + \frac{\Delta^2}{18(kT)^2} \right]. \quad (3.4)$$

Введя параметр $\sigma_0 = eN\mu_0$, имеем

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_F}{kT} + \frac{\Delta^2}{18(kT)^2} \right]. \quad (3.5)$$

Таким образом, температурная зависимость проводимости полимера $\sigma(T)$ при низкой концентрации дырок определяется тремя параметрами: σ_0 – предэкспоненциальным множителем, ε_F – положением уровня Ферми и Δ – среднеквадратичным отклонением в распределении плотности состояний.

Следует отметить, что полученные формулы (3.4) и (3.5) справедливы не во всем интервале температур. Дело в том, что для получения этих формул мы использовали функцию распределения Больцмана, а не Ферми-Дирака (формула 3.1). Кроме того, предполагали выполнение условия $\varepsilon_\infty - \varepsilon_F \gg kT$. Очевидно, что в области низких температур, когда носители заряда располагаются на уровне Ферми полученные выражения для проводимости работать не будут. Однако, как будет показано ниже, формулы (3.4) и (3.5) прекрасно описывают проводимость во всем исследованном нами интервале температур.

Полученные экспериментально температурные зависимости проводимости, представленные на рис. 3.5, были аппроксимированы с использованием выражения (3.5). Результаты аппроксимации показаны на рисунке 3.5 сплошными линиями. Как видно, полученные экспериментально температурные зависимости проводимости хорошо описываются зависимостью (3.5), полученной для проводимости.

Удовлетворительная аппроксимация по формуле (3.5) температурных зависимостей проводимости как чистого РЗНТ, так и композитов РЗНТ/nc-Si, содержащих nc-Si, может свидетельствовать об аналогичном механизме переноса дырок в этих материалах [A1, A2]. Поэтому разумно предположить, что при добавлении небольших концентраций кремниевых наночастиц в РЗНТ прыжковый механизм проводимости сохраняется, изменяются лишь параметры, определяющие физические свойства материала, в частности, энергетическое распределение электронных состояний.

На рисунке 3.6 представлены зависимости параметров (σ_0 , ε_F и Δ) исследованных образцов от концентрации введенных наночастиц, полученные из аппроксимации данных, представленных на рисунке 3.5.

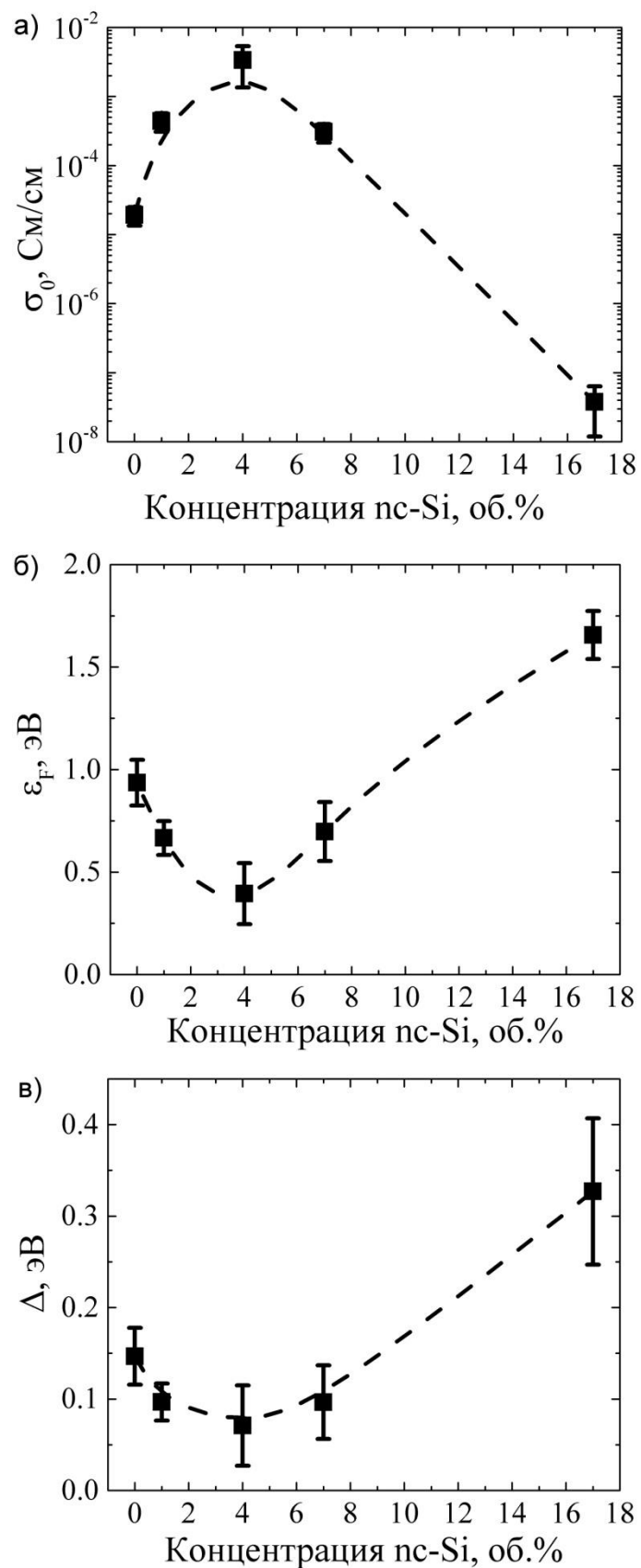


Рис.3.6. Зависимости параметров σ_0 (а), ϵ_F (б) и Δ (в) от объемной доли nc-Si в исследованных композитных образцах. Пунктир добавлен в качестве гида для глаз [A2].

Результаты, полученные для предэкспоненциального множителя σ_0 , показаны на рис. 3.6 (а). Как видно из рисунка, для «чистого» РЗНТ величина σ_0 составляет 10^{-5} См/см. При введении в композит nc-Si значение σ_0 сначала увеличивается до значений порядка 10^{-2} См/см, а затем, при дальнейшем увеличении концентрации nc-Si заметно уменьшается и для композита РЗНТ/nc-Si с содержанием nc-Si 17 об.% принимает значение порядка 10^{-9} См/см.

Зависимость положения уровня Ферми от объемной доли введенных nc-Si изображена на рис. 3.6 (б). Из рисунка видно, что при добавлении малых концентраций nc-Si ε_F сначала уменьшается, достигая минимального значения при объемной доле кремния вблизи 4 об.%, а затем увеличивается.

На рис. 3.6 (в) представлена зависимость от объемной доли введенных nc-Si параметра Δ , характеризующего ширину гауссового распределения плотности состояний. Полученное значение Δ для «чистого» РЗНТ составляет 0.14 эВ, что согласуется с литературными данными (см. главу 1). Как видно из рисунка, добавление в полимер небольших концентраций nc-Si приводит к уменьшению Δ до значения 0.06 эВ для композита с объемным содержанием НЧ 4 об.%. При дальнейшем увеличении концентрации введенных nc-Si величина Δ возрастает.

Значения σ_0 , ε_F и Δ должны во многом зависеть от плотности состояний ВЗМО в исследованных образцах. Для выяснения возможного влияния введенных nc-Si на распределение плотности состояний в композитном материале рассмотрим возможное влияние введенных nc-Si на структуру РЗНТ/nc-Si.

В литературном обзоре отмечалось, что добавление nc-Si в РЗНТ в небольших концентрациях влияет на кристалличность полимера. При увеличении доли nc-Si наблюдается сначала рост степени кристалличности цепочек РЗНТ, а затем ее уменьшение. Рост кристалличности полимера означает уменьшение степени беспорядка его структуры. Это должно

привести к уменьшению Δ . При этом уровень Ферми должен сместиться к середине распределения плотности состояний. Именно такое поведение параметров Δ и ϵ_F наблюдается при малой концентрации введенных nc-Si.

Однако можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации введенных nc-Si может приводить к обратному эффекту, а именно, к увеличению беспорядка и, как следствие, увеличению Δ . При этом значение ϵ_F также должно увеличиваться, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3.6).

Значение σ_0 определяется произведением концентрации локализованных состояний N и параметра μ_0 . маловероятно ожидать изменения N в значительных пределах при введении nc-Si, как это наблюдается для σ_0 (рис. 3.6 (a)). Как отмечалось в главе 1, параметр μ_0 сильно (экспоненциально) зависит от средней длины прыжка носителей заряда: чем больше средняя длина прыжка, тем меньше значение μ_0 . Поскольку средняя длина прыжка определяется расстоянием между состояниями вблизи транспортного уровня, разумно предположить, что с уменьшением параметра Δ средняя длина прыжка станет меньше из-за уменьшения разброса локализованных состояний по энергии. В результате возрастет значение μ_0 и, как следствие, σ_0 . Увеличение Δ , наоборот, приведет к уменьшению σ_0 (рис. 3.6 (a)).

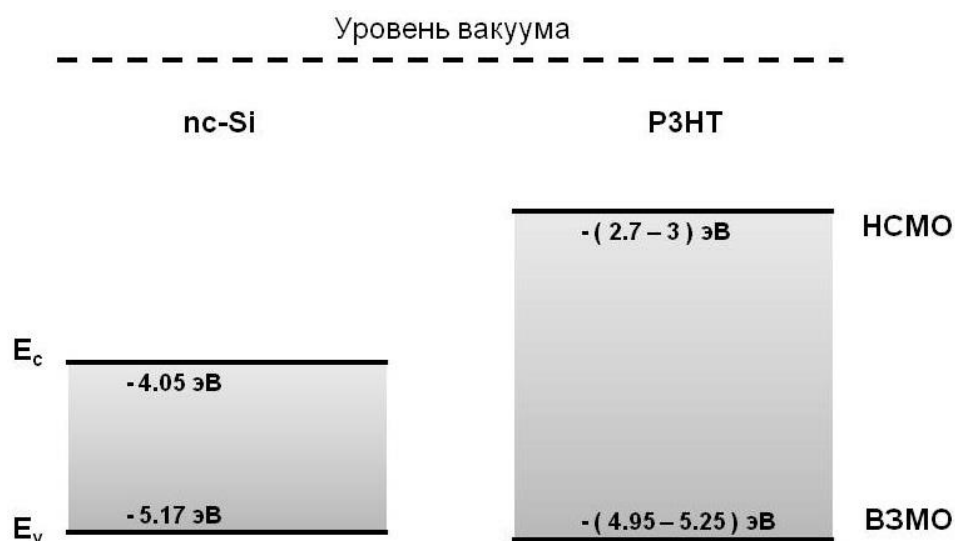


Рис. 3.7. Энергетическая зонная диаграмма nc-Si в PZNT.

Отметим, что добавление nc-Si может приводить и к увеличению концентрации дырок в PZNT. Это следует из энергетической диаграммы границы раздела между PZNT и nc-Si, полученной на основе анализа данных, представленных в литературном обзоре, и показанной на рис. 3.7. Как видно из рисунка, на границе раздела PZNT и nc-Si отсутствует энергетический барьер для дырок. Таким образом, при добавлении nc-Si в PZNT можно ожидать увеличения равновесной концентрации носителей заряда (дырок), что также может влиять на положение уровня Ферми.

Таким образом, добавление nc-Si в небольших концентрациях (до 17 об.%) в PZNT приводит к изменению проводимости композитов PZNT/nc-Si в широких пределах. Отметим, что зависимость проводимости PZNT/nc-Si от концентрации nc-Si немонотонна. При увеличении объемной доли nc-Si проводимость сначала увеличивается, затем достигает максимума при концентрации nc-Si порядка 4 об.% и уменьшается при больших концентрациях nc-Si.

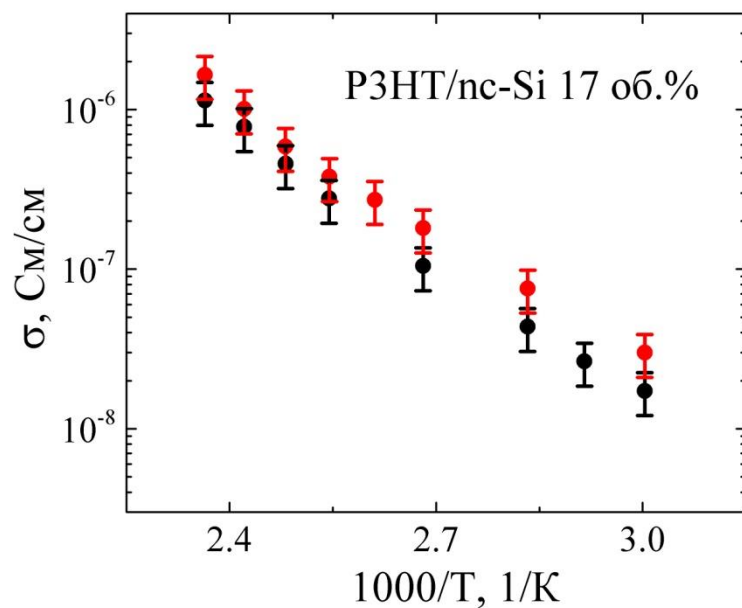
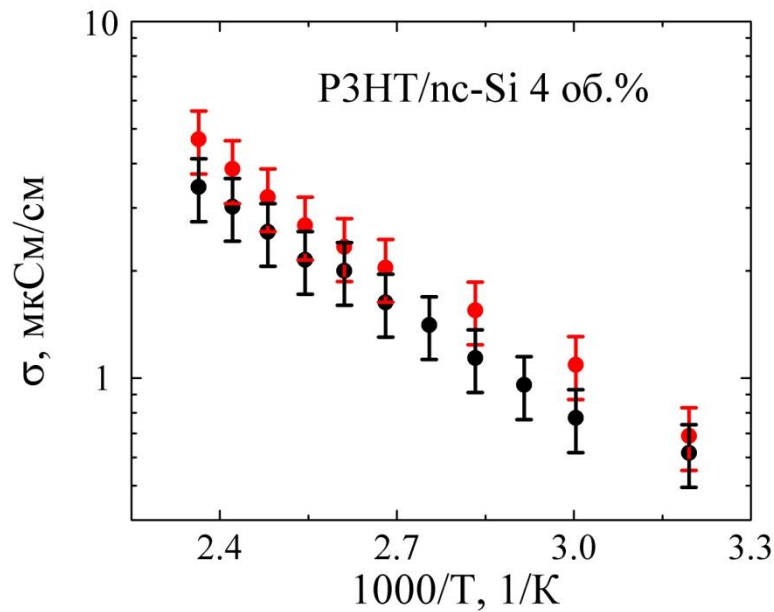


Рис.3.8. Температурные зависимости проводимости композита P3HT/nc-Si, содержащего 4 (сверху) и 17 (снизу) об.% nc-Si, полученных методами электро-химического травления (черные точки) и фемтосекундной лазерной абляции (красные точки) [A1, A2].

Стоит отметить, что результаты электрофизических исследований композитов P3HT/nc-Si, содержащие nc-Si, полученные как методом фемтосекундной лазерной абляции, так и методом электро-химического

травления, аналогичны. Проиллюстрируем это на примере температурных зависимостей проводимости композита PЗНТ/nc-Si с концентрациями nc-Si равной 4 и 17 об.% (рис. 3.8). На рисунке видно, что температурные зависимости проводимости образцов, содержащих наночастицы, полученные различными способами совпадают в пределах погрешности измерений. Это позволяет заключить, что механизмы влияния добавления nc-Si в PЗНТ не зависят от способа получения nc-Si и являются универсальными.

3.2 Проводимость композитов P3HT/nc-Si в сильных электрических полях

В литературном обзоре отмечалось, что подвижность μ носителей заряда некоторых полимеров зависит от приложенного электрического поля [98, 99, 102]. Экспериментально данная зависимость наблюдалась при полях выше 10 кВ/см. При этом подвижность носителей определяется законом Пула-Френкеля:

$$\mu(E) \sim e^{\beta\sqrt{E}}, \quad (3.6)$$

где коэффициент β зависит от ширины распределения плотности состояний ВЗМО полимера:

$$\beta = \tilde{c} \left[\left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 - \tilde{B} \right]. \quad (3.7)$$

Правомерно возникает вопрос о том, будут ли наблюдаться такого рода зависимости в композитах P3HT/nc-Si. В связи с этим мы исследовали влияние сильного электрического поля на проводимость композитов P3HT/nc-Si. На рис. 3.9 представлены зависимости проводимости полимера P3HT и композитов P3HT/nc-Si, содержащих nc-Si, полученные методом лазерной абляции, от квадратного корня из приложенного электрического поля [A1]. В данном эксперименте исследовались образцы с контактами в сэндвич конфигурации в сильных электрических полях ($E > 10$ кВ/см) при комнатной температуре.

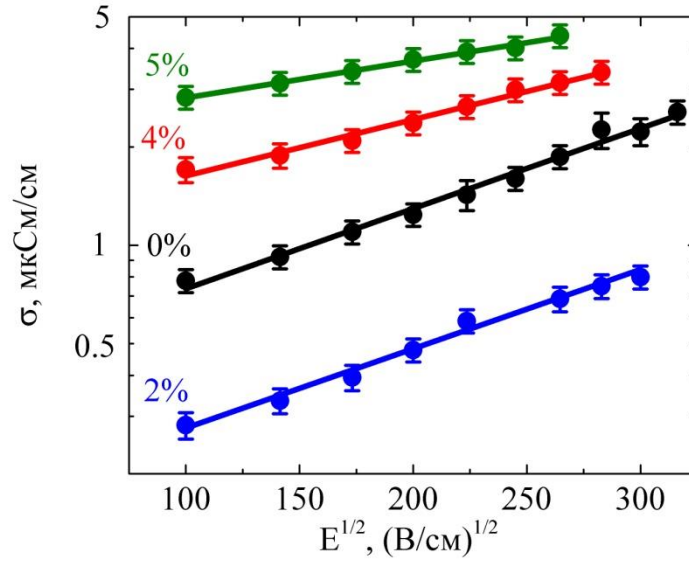


Рис.3.9. Зависимости проводимости полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с контактами в сэндвич конфигурации от квадратного корня приложенного электрического поля. Объемные доли nc-Si подписаны на рисунке. Линиями показана аппроксимация полученных зависимостей по формуле (3.8) [A1].

На рис. 3.9 можно видеть, что проводимость всех исследованных образцов хорошо аппроксимируется законом Пула-Френкеля:

$$\sigma = \sigma_{\alpha} e^{\beta \sqrt{E}}, \quad (3.8)$$

где коэффициент β определяется формулой (3.7)

Коэффициенты σ_{α} и β , полученные из аппроксимации представлены на рис. 3.10 [A1].

Разберем природу закона Пула-Френкеля проводимости композитов РЗНТ/nc-Si. Как следует из литературного обзора, высокие электрические поля снижают энергию активации прыжков между локализованными состояниями ВЗМО полимера, повышая подвижность носителей заряда. Таким образом, закон Пула-Френкеля проводимости композитов РЗНТ/nc-Si объясняется не «классическими» представлениями об увеличении концентрации носителей заряда в сильном электрическом поле, а экспоненциальной зависимостью

подвижности носителей заряда от квадратного корня из приложенного напряжения.

Полученные зависимости проводимости от электрического поля для композитных пленок с низкой концентрацией наночастиц кремния также подтверждают наше предположение о том, что механизм транспорта заряда при введении nc-Si не изменяется. Перенос носителей заряда происходит за счет прыжков по локализованным состояниям полимерной матрицы. Введение наночастиц приводит лишь к изменению параметров распределения плотности локализованных состояний в полимере.

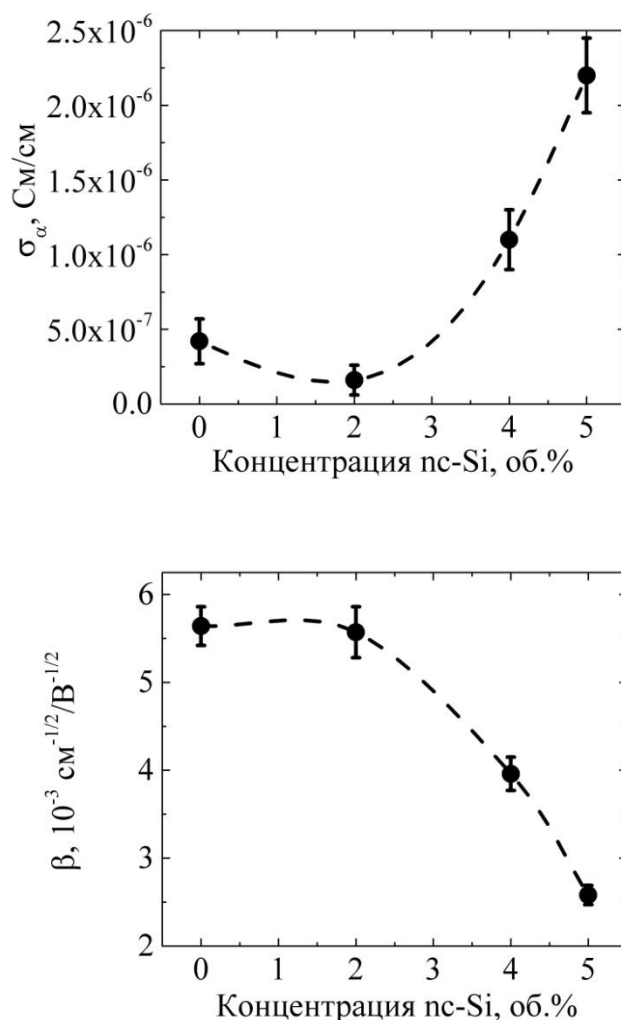


Рис.3.10. Зависимость коэффициентов σ_{α} (сверху) и β (снизу), полученные из аппроксимации экспериментальных данных, от концентрации nc-Si.

Пунктир добавлен в качестве гйда для глаз [A1].

На рис. 3.10 видно, что коэффициент β уменьшается с 5.64×10^{-3} до $2.58 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1/2}/\text{В}^{-1/2}$ при увеличении содержания nc-Si от 0 до 5 об.%. Это результат влияния ширины Δ на коэффициент β (уравнение 3.7). В разделе 3.1 отмечалось уменьшение ширины Δ , вызванное добавлением nc-Si в малых концентрациях. Уменьшение ширины Δ в свою очередь вызывает снижение коэффициент β в законе Пула-Френкеля.

Таким образом, проводимость как полимера РЗНТ так и композитов РЗНТ/nc-Si в сильных электрических полях (больше 10 кВ/см) подчиняется закону Пула-Френкеля. При этом закон Пула-Френкеля в РЗНТ и РЗНТ/nc-Si объясняется экспоненциальной зависимостью подвижности носителей заряда от квадратного корня из приложенного поля. В то же время фактор Пула-Френкеля в композитах РЗНТ/nc-Si определяется шириной гауссового распределения плотности состояний молекулярных орбиталей РЗНТ.

ГЛАВА 4. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА P3HT/nc-Si

4.1 Фотопроводимость композитов P3HT/nc-Si в зависимости от объемной доли nc-Si

Спектральные зависимости фотопроводимости полимера P3HT и композитов P3HT/nc-Si представлены на рис. 4.1 [A1, A2]. В литературном обзоре отмечалось, что полимер P3HT поглощает кванты света с энергиями в диапазоне 1.1 – 3.5 эВ [109]. При этом в спектрах поглощения P3HT наблюдаются следующие особенности: при энергиях 1.9 – 2 эВ, соответствующая E_g^{Opt} [109-111] (возбуждение S_1 экситона), и при энергиях выше 2.25 эВ, что соответствует E_g^{Tr} .

На спектре фотопроводимости P3HT, представленном на рис.4.1, можно видеть, что P3HT обладает фотопроводимостью при поглощении квантов света с энергиями 1.15 – 2.8 эВ. При этом фотопроводимость в диапазоне энергий 1.15 – 1.9 эВ увеличивается от 5×10^{-10} См/см до 1.7×10^{-6} См/см. Фотопроводимость в данном диапазоне можно связать с оптическими переходами между хвостами ВЗМО и НСМО с образованием S_1 экситона. Экситон S_1 , как говорилось в главе 1, имеет ненулевую вероятность диссоциации с образованием пары носителей заряда, дающих вклад в фотопроводимость [112]. В районе 1.9 эВ можно наблюдать особенность – локальный максимум фотопроводимости. Данную особенность можно объяснить переходами между локализованными состояниями центров ВЗМО и НСМО полимера с образованием также S_1 экситона. Затем в диапазоне энергий 1.95 – 2.15 эВ фотопроводимость полимера снижается до 1.3×10^{-6} См/см, после чего монотонно растет вплоть до энергии 2.8 эВ. Рост фотопроводимости в диапазоне 2.2 – 2.8 эВ мы связываем с межзонным поглощением между ВЗМО и НСМО P3HT.

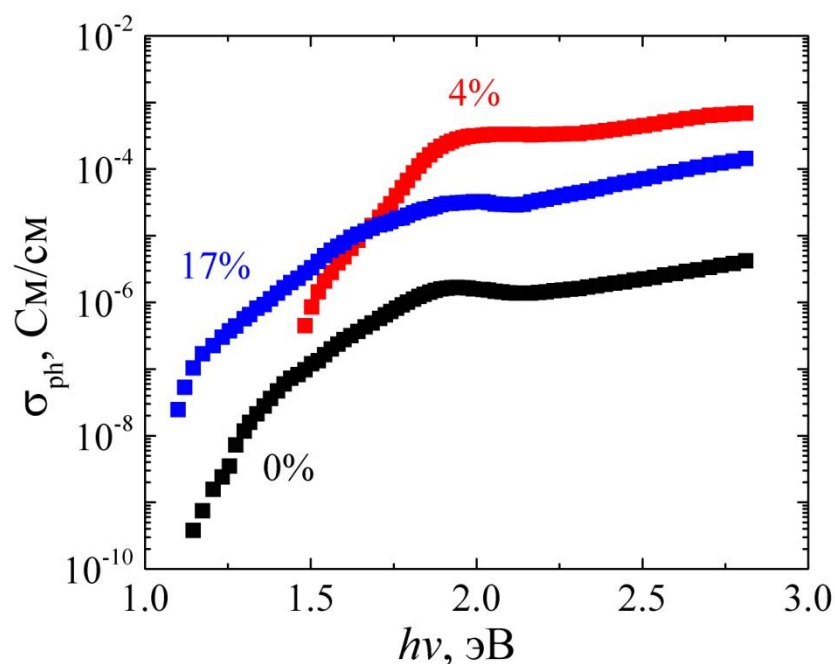


Рис.4.1. Спектры фотопроводимости полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si. Объемные доли nc-Si подписаны на рисунке [A1, A2].

На спектральных зависимостях фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si также можно наблюдать особенность в районе 1.9 – 2 эВ, связываемую с возбуждением S_1 экситона, и рост фотопроводимости при энергиях выше 2.2 эВ. Однако зависимости фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si от энергии падающих квантов света имеют некоторые отличия от спектра фотопроводимости «чистого» полимера.

Во-первых, на рис.4.1 отчетливо прослеживается влияние добавления nc-Si на спектральный диапазон фотопроводимости РЗНТ [A1-A3]. Можно видеть, что спектральный диапазон фотопроводимости композитов РЗНТ/nc-Si с небольшой концентрацией nc-Si (4 об.%) уже спектрального диапазона фотопроводимости «чистого» полимера. Спектр фотопроводимости данных образцов начинается при энергиях квантов 1.4 – 1.5 эВ. При этом добавление в РЗНТ nc-Si в концентрации 17 об.% продлевает спектр фотопроводимости в красную область до ~ 1.1 эВ.

Во-вторых, фотопроводимость композитов выше фотопроводимости «чистого» полимера [A1, A2]. При этом для композита P3HT/nc-Si, содержащего nc-Si с объемной долей 4 %, наблюдается увеличение фотопроводимости до 25 раз.

Согласно разделу 3.1 настоящей работы ширина гауссовой плотности распределения состояний молекулярных орбиталей P3HT Δ при добавлении nc-Si в небольших количествах (4 об.%) уменьшается. Уменьшение параметров Δ для ВЗМО и НСМО должно приводить к сдвигу края поглощения в область больших энергий, что и наблюдается для композитов с небольшим содержанием nc-Si (рис.4.1). В то же время ширина Δ для композитов с концентрацией nc-Si 17 об.% наоборот была выше, чем Δ «чистого» полимера, поэтому край фотопроводимости композитов с концентрацией nc-Si 17 об.% сдвигается в область низких энергий. Отметим, что аналогичные сдвиги края поглощения наблюдаются в композитах, содержащих nc-Si, полученные как методом лазерной абляции, так и методом электро-химического травления.

Как было отмечено в литературном обзоре, граница раздела полимер/наночастица образует гетеропереход, на котором эффективно происходит диссоциация экситонов [7, 93, 94]. В связи с этим, увеличение фотопроводимости при добавлении nc-Si в P3HT может быть связано с повышением вероятности диссоциации экситонов на свободные электрон и дырку, дающие вклад в фотопроводимость. Это утверждение можно пояснить с использованием энергетической диаграммы гетероперехода между nc-Si и P3HT (рис.3.7). В частности, если возникший в результате освещения экситон в P3HT оказывается у границы с nc-Si, то электрону энергетически выгодно перейти в nc-Si, оставив свободную дырку в P3HT.

Для определения влияния способа получения nc-Si на фотопроводимость полученных из них композитов P3HT/nc-Si сравним спектры фотопроводимости композитов с одинаковой концентрацией наночастиц, полученных различными методами (Рис. 4.2) [A1, A2]. На рисунке

видно, что как спектральный диапазон фотопроводимости, так и величина фотопроводимости одинаковы для образцов с одинаковой объемной долей nc-Si. Это позволяет сделать вывод о том, что механизмы влияния добавления nc-Si в РЗНТ не зависят от способа получения nc-Si и являются универсальными.

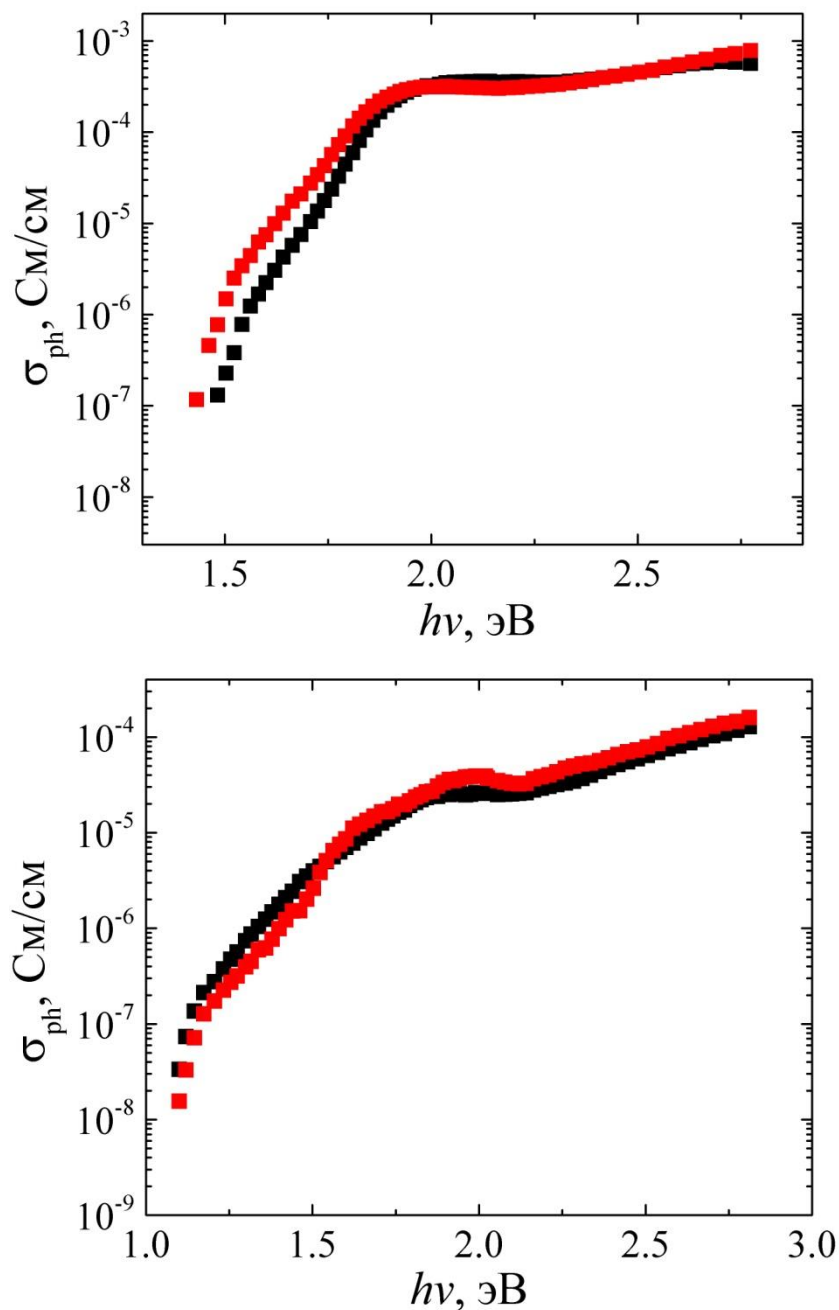


Рис.4.2. Спектры фотопроводимости композитов P3NT/n-Si, содержащих n-Si, полученные методами электро-химического травления (черным) и лазерной абляции (красным), в концентрации 4 (сверху) и 17 (снизу) об.% n-Si [A1, A2].

В заключение важно отметить, что добавление n-Si (вне зависимости от способа их получения) в P3NT в любых концентрациях увеличивает фотопроводимость композитного материала [A1, A2]. Увеличение

фотопроводимости композита связано с повышением распада фотоиндуцированных экситонов на свободные электроны и дырки на границе гетероперехода РЗНТ/nc-Si. При увеличении объемной доли nc-Si край спектра фотопроводимости сначала сдвигается в область высоких энергий. Затем, при объемных долях nc-Si выше 4 %, край спектра фотопроводимости композитов сдвигается в область низких энергий. Тем самым варьируя концентрацию nc-Si, можно контролируемым образом менять фотоэлектрические свойства композитов РЗНТ/nc-Si, что важно для практического их использования [А3].

4.2 Фотоприемники на основе композитов P3HT/nc-Si

Возможность изменения величины и спектральной зависимости фотопроводимости композитов P3HT/nc-Si путем варьирования содержания в них nc-Si открывает путь создания фотосопротивлений на основе P3HT/nc-Si. Спектральные зависимости отношения фотопроводимости к темновой проводимости (фоточувствительности) изготовленных фотоприемников на основе полимера P3HT и композита P3HT/nc-Si (метод изготовления описан в главе 2) представлены на рис.4.3.

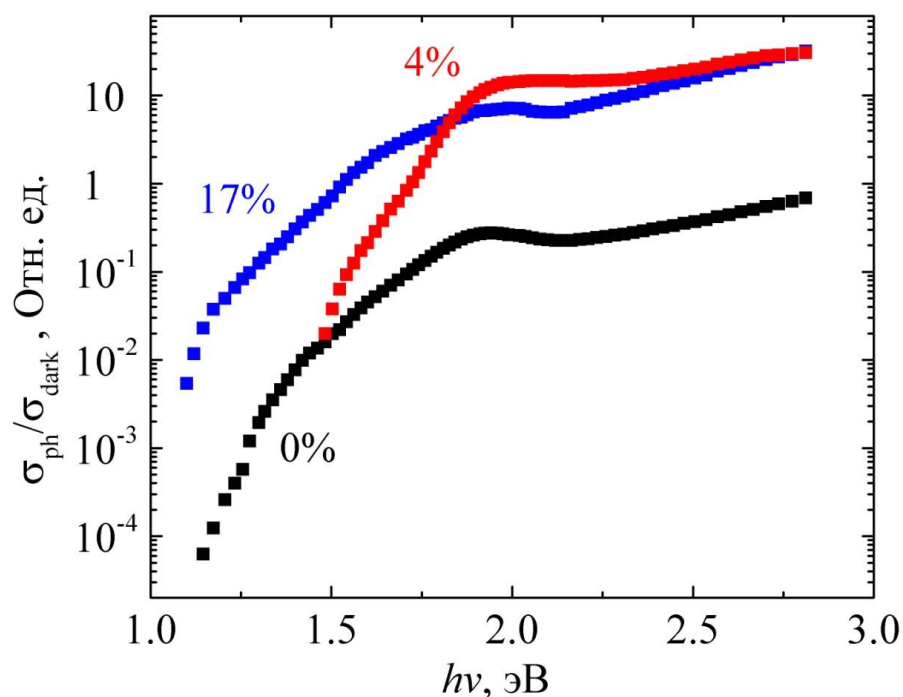


Рис.4.3. Спектральные зависимости фоточувствительности фотоприемников на основе полимера P3HT (черная линия) и композитов P3HT/nc-Si с объемной долей nc-Si 4 % (красная линия) и 17 % (синяя линия).

Как видно из рис. 4.3, спектральные зависимости фоточувствительности всех трех фотоприемников по характеру близки друг другу. На рисунке можно видеть, что все зависимости повторяют характерные области увеличения и

уменьшения спектральной фотопроводимости полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si. При энергиях падающих квантов света ниже 1.9 эВ для всех фотосопротивлений наблюдается рост fotocувствительности. Затем наблюдается локальный максимум при энергии 1.9 эВ. При энергиях квантов выше 1.9 эВ в спектрах наблюдается небольшой спад с последующим ростом в диапазоне 2.25 – 2.8 эВ. Фоточувствительность в диапазоне энергий меньше 1.9 эВ можно связать с оптическими переходами между хвостами ВЗМО и НСМО с образованием S_1 экситона. При энергии 1.9 эВ наблюдается локальный максимум отношения фотопроводимости к темновой проводимости, вызванный переходами между центрами ВЗМО и НСМО полимера, после которого идет небольшой спад за счет уменьшения плотности состояний гауссового распределения при удалении от центра распределения состояний молекулярных орбиталей. После энергии 2.25 эВ фоточувствительность определяется переходами между ВЗМО и НСМО полимера без участия экситонов. Стоит отметить, что величина отношения фотопроводимости к темновой проводимости в исследованном спектральном диапазоне не достигает своего максимального значения, а имеет лишь локальный максимум около 1.9 эВ.

Нижняя граница спектрального диапазона fotocувствительности фотоприемника на основе «чистого» РЗНТ обусловлена появлением в полимере фотопроводимости при энергиях падающих квантов 1.15 эВ [А3]. Фотоприемник на основе композита РЗНТ/nc-Si с объемной долей nc-Si 4 % обладает fotocувствительностью начиная с энергии 1.35 эВ, а фотоприемник на основе композита РЗНТ/nc-Si с объемной долей nc-Si 17 % обладает fotocувствительностью уже при энергиях 1.05 эВ [А3]. Сдвиг края fotocувствительности в область больших/меньших энергий обусловлен уменьшением/увеличением ширины Δ гауссового распределения состояний молекулярных орбиталей полимера при добавлении в него nc-Si в концентрациях 4 об.% и 17 об.% соответственно. Подробно об изменении ширины Δ гауссового распределения состояний молекулярных орбиталей

полимера говорилось в разделе 3.1 настоящей работы. Отдельно стоит отметить, что величина фоточувствительности для фотоприемника на основе «чистого» полимера РЗНТ ниже единицы во всем исследуемом диапазоне, что не позволяет данному виду фотоприемников эффективно детектировать оптический сигнал. Напротив, величина фоточувствительности гибридных фотоприемников (на основе композитов РЗНТ/nc-Si) выше фоточувствительности полимерного во всем исследованном диапазоне, а в диапазоне видимого оптического излучения разница в фоточувствительности составляет несколько порядков.

Величины токовой фоточувствительности разработанных фотосопротивлений при освещении их квантами света с энергией 1.9 эВ и 2.8 эВ представлены в таблице 4.1 [A3]. При энергии падающих фотонов 1.9 эВ токовая фоточувствительность фотосопротивлений на основе «чистого» РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с объемными долями nc-Si 4 и 17 % составили 7 мА/Вт, 0.9 А/Вт и 0.5 А/Вт, а при энергии 2.8 эВ – 26 мА/Вт, 2.2 А/Вт и 1.7 А/Вт соответственно. Чувствительность фотосопротивления на основе «чистого» РЗНТ сравнима с чувствительностью аналогов, описанных в литературном обзоре [125], однако ниже величины фоточувствительности структур на основе смеси РЗНТ/фуллерен с буферными слоями [125]. При этом токовая фоточувствительность фотоприемников на основе композитов РЗНТ/nc-Si на несколько порядков выше фоточувствительности приборов на основе РЗНТ и сравнима с величиной фоточувствительности трехслойной структуры фуллерен/TiO_x/РЗНТ-фуллерен, максимум которой составляет 2.15 А/Вт [125]. 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.

Для оценки быстродействия разработанных фотосопротивлений были исследованы их временные зависимости нарастания и спада фототока. Они

представлены на рисунке 4.4. Как видно из рисунка, времена срабатывания разработанных фотосопротивлений составляют порядка единиц секунд, что, как отмечалось в главе 1, является характерными временами срабатывания фотосопротивлений на основе РЗНТ [125].

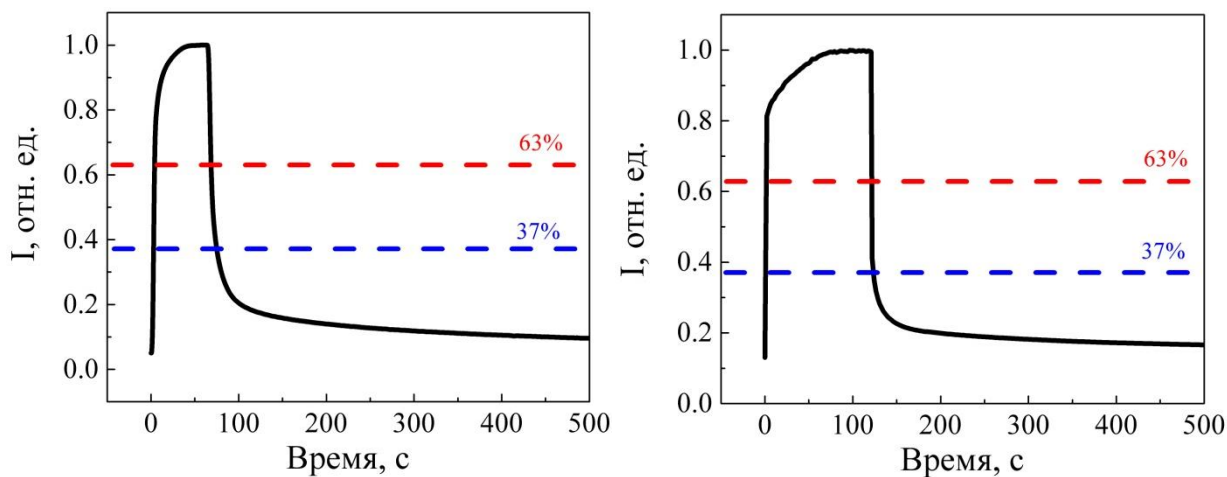


Рис.4.4. Временные зависимости фотоответа фотоприемников на основе полимера РЗНТ (слева) и композита РЗНТ/*n*-Si с объемной долей *n*-Si 4 % (справа). Пунктиром на рисунке отмечены уровни 37 % (синим) и 63 % (красным) от устойчивого максимального значения.

Таблица 4.1 *Характеристики разработанных фотоприемников на основе полимера РЗНТ и композитов РЗНТ/nc-Si с объемной долей nc-Si 4 и 17 % [А3].*

| Характеристика | РЗНТ | РЗНТ/nc-Si 4 об. % | РЗНТ/nc-Si 17 об. % |
|---|---------------|-----------------------|------------------------|
| Спектральный диапазон | 1.15 – 2.8 эВ | 1.35 – 2.8 эВ | 1.05 – 2.8 эВ |
| Токовая фоточувствительность (1.9 эВ) | 7 мА/Вт | 0.9 А/Вт | 0.5 А/Вт |
| Токовая фоточувствительность (2.8 эВ) | 26 мА/Вт | 2.2 А/Вт | 1.7 А/Вт |
| Время срабатывания | ≈ 1 с | ≈ 1 с | ≈ 1 с |

Исследования спектральных характеристик разработанных фотоприемников показали, что внедря nc-Si в фотоактивный слой фотоприемника на основе РЗНТ, можно значительно увеличить фоточувствительность прибора [А3, А4]. А, внедря различные концентрации nc-Si можно также варьировать спектральный диапазон фоточувствительности прибора, продлевая его в область низких энергий [А3]. При этом быстродействие прибора сравнимо как с аналогами фотосопротивлений на основе РЗНТ, так и на основе смеси РЗНТ с фуллереном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние добавления nc-Si в полимер P3HT на электрические и фотоэлектрические свойства гибридных композитов P3HT/nc-Si. Получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что проводимость композита P3HT/nc-Si можно изменять в широких пределах путем варьирования концентрации nc-Si. Предложена модель переноса носителей заряда в композитах P3HT/nc-Si с различной объемной долей nc-Si, основанная на прыжковом механизме переноса дырок по локализованным состояниям P3HT, распределение плотности состояний которых по энергии подчиняется закону Гаусса.

2. Показано, что введение nc-Si в P3HT приводит к немонотонному изменению параметров гауссова распределения плотности электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос дырок. В результате проводимость композитов P3HT/nc-Si демонстрирует немонотонную зависимость от объемной доли nc-Si.

3. Обнаружено, что проводимость композита P3HT/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 P3HT/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 PЗНТ/nc-Si экситон распадается на свободные электрон и дырку, при этом дырка остается в PЗНТ и дает вклад в фотопроводимость.

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

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

В заключение выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук доценту Павлу Анатольевичу Форшу за неизмеримую помощь, доброжелательное отношение, отзывчивость и умелое руководство. Хочу поблагодарить профессора Казанского Андрея Георгиевича за помощь, поддержку и ценные дискуссии в ходе выполнения диссертационной работы и Амасева Дмитрия Валерьевича за помощь в проведении исследований. Считаю приятным долгом поблагодарить Тамеева Алексея Раисовича, Преснова Дениса Евгеньевича, Павликова Александра Владимировича и Ильина Александра Сергеевича за ценные дискуссии и предоставленные образцы. Также выражаю глубокую благодарность всему коллективу кафедры общей физики и молекулярной электроники и отдельно заведующему кафедрой профессору Павлу Константиновичу Кашкарову за создание дружественной рабочей атмосферы на кафедре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Firdaus Y., Vandenplas E., Justo Y., Gehlhaar R., Cheyuns D., Hens Z., Van der Auweraer M. 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., Pandey U.K., Chattopadhyay K., Ramamurthy P.C. Doped silicon nanoparticles for enhanced charge transportation in organiceinorganic 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., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris. A.S. Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement // *Part. Sci. Technol.* 2013. V. 31, № 2, P. 427.
7. Sang Y. Liu A., Liu W., Kang D. Investigation of P3HT/n-Si heterojunction using surface photovoltage spectroscopy // *Vacuum.* 2012. V. 86, № 12, P. 2158.
8. Chiang C.K., Fincher C.R. Jr., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39, № 17, P. 1098.
9. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, № 16, P. 578.
10. Brütting W., *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
11. Murad A.R., Iraqi A., Aziz S.B., Abdullah S.N., Brza M.A. Conducting Polymers for Optoelectronic Devices and Organic Solar Cells: A Review //

- Polymers. 2020. V. 12, № 11, P. 2627.
12. Kabra D., Lu L.P., Song M.H., Snaith H.J., Friend R.H. Efficient Single-Layer Polymer Light-Emitting Diodes // *Adv. Mater.* 2010. V. 22, № 29, P. 3194.
 13. Xia H., Hu C., Chen T., Hu D., Zhang M., Xie K. Advances in Conjugated Polymer Lasers // *Polymers.* 2019. V. 11, № 3, P. 443.
 14. Pecunia V. Efficiency and spectral performance of narrowband organic and perovskite photodetectors: A cross-sectional review // *J. Phys Mater.* 2019. V. 2, № 4, P. 042001.
 15. Kohler A., Bassler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
 16. Mauer R., Kastler M., Laquai F. The impact of polymer regioregularity on charge transport and efficiency of P3HT:PCBM photovoltaic devices // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20, № 13, P. 2085.
 17. Moliton A., Hiorns R.C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics // *Polym. Int.* 2004. V. 53, № 10, P 1397.
 18. Atkins P.W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2010.
 19. 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.
 20. Bassler H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study // *Phys. Status Solidi B*. 1993. V. 175, № 1, P 15.
 21. Silinsh E.A. On the physical nature of traps in molecular crystals // *phys. stat. sol. (a)*. 1970. V 3, № 3, P 817.
 22. Baranovskii S.D. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors // *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2014. V. 251. № 3. P. 487.
 23. Baranovskii S.D. Mott Lecture: Description of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors: Analytical Theories and Computer Simulations // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2018. V. 215. № 12. P. 1700676

24. Baranovskii S.D. et al. The applicability of the transport-energy concept to various disordered materials // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9, № 13, P. 2699.
25. Baranovskii S.D., Thomas P., Adriaenssens G.J. The concept of transport energy and its application to steady-state photoconductivity in amorphous silicon // *J. Non-Cryst. Solids* 1995. V. 190, № 3, P. 283.
26. Oelerich J.O., Huemmer D., Baranovskii S.D. How to Find Out the Density of States in Disordered Organic Semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108, № 22, P. 226403.
27. 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.
28. Meijer E. J. Tanase C., Blom P.W.M., van Veenendaal E., Huisman B.-H., de Leeuw D.M., Klapwijk T.M. Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80, № 20, P. 3838.
29. Blom P.W.M., Tanase C., de Leeuw D.M., Coehoorn R. Thickness scaling of the space-charge-limited current in poly(p-phenylene vinylene) // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86, № 9, P. 092105.
30. Tachyia M., Seki K. Theory of bulk electron-hole recombination in a medium with energetic disorder // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82, № 8, P. 085201.
31. Brondijk J.J., Roelofs W.S.C., Mathijssen S.G.J., Shehu A., Cramer T., Biscarini F., Blom P.W.M., de Leeuw D.M. Two-Dimensional Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109, № 5, P. 056601.
32. Monroe D. Hopping in Exponential Band Tails // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V.54, № 2, P. 146.
33. Jaiswal M. Menon R. Review Polymer electronic materials: a review of charge transport // *Polym. Int.* 2006. V. 55, № 12, P 1371.
34. Warta W., Karl N. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 32, № 2, P. 1172.
35. Kenkre V.M. Andersen J.D., Dunlap D.H., Duke C.B.. Unified theory of the

- mobilities of photoinjected electrons in naphthalene // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62, №10, P. 1165.
36. Podzorov V., Menard E., Borissov A., Kiryukhin V., Rogers J.A., Gershenson M.E. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93, № 8, P. 086602.
 37. Yamashita Y. Hinkel F., Marszalek T., Zajackowski W., Pisula W., Baumgarten M., Matsui H., Müllen K., Takeya J. Mobility Exceeding 10 cm²/(V·s) in Donor-Acceptor Polymer Transistors with Band-like Charge Transport // *Chem. Mater.* 2016. V. 28, № 2, P. 420.
 38. Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho D.A., Olivier Y., Silbey R., Brédas J.-L. Charge transport in organic semiconductors // *Chem. Rev.* 2007. V. 107, № 4, P. 926.
 39. Karl N., Marktanner J. Electron and Hole Mobilities in High Purity Anthracene Single // *Crystals Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 355, № 1, P. 149.
 40. R. Farchioni, G. Grosso. *Organic Electronic Materials*, Springer, 2001.
 41. Austin I.G, Mott N.F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials // *Adv. Phys.* 1969. V. 18, №71, P. 41.
 42. Holstein T. Studies of polaron motion part II. The “small” polaron // *Ann. Phys.* 1959. V. 8, № 3, P. 343.
 43. Emin D. Phonon-assisted transition rates. 1. Optical-phonon-assisted hopping in solids // *Adv. Phys.* 1975. V. 24, № 3, P. 305.
 44. Tessler N., Preezant Y., Rappaport N., Roichman Y. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review // *Adv. Mater.* 2009. V. 21, № 22, P.2741.
 45. Borsenberger P.M., Fitzgerald J.J. Effects of the dipole moment on charge transport in disordered molecular solids // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, № 22, P. 4815.
 46. Kageyama H., Ohnishi K., Nomura S., Shirota Y. Negative electric-field dependence of hole drift mobility for a molecular glass of tri(o-terphenyl-4-yl) amine // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 98, № 277, P. 137.

47. Laquai F., Wegner G., Bassler H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers // *Philos. Trans. R. Soc. A.* 2007. V. 365, № 1855, P. 1473.
48. Gill W.D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43, № 12, 5033.
49. Vissenberg M.C.J.M., Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 50, № 20, P. 12964.
50. Epstein A.J., Lee W.P., Prigodin V.N. Low-dimensional variable range hopping in conducting polymers // *Synthetic Metals.* 2001. V. 117, № 1–3, P. 9.
51. Ghosh R., Chew A., Onorato J., Pakhnyuk V., Luscombe C.K., Salleo A., Spano F.C. Spectral Signatures and Spatial Coherence of Bound and Unbound Polarons in P3HT Films: Theory Versus Experiment // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122, № 31, P. 18048.
52. Johansson A., Stafstrom S. Polaron Dynamics in a System of Coupled Conjugated Polymer Chains // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86, № 16, P. 3602.
53. Bredas J.L., Street G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers // *Acc. Chem. Res.* 1985. V. 18, № 10, P. 309.
54. Hinrichs K., Eichhorn K.-J., *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer International Publishing AG, 2018.
55. Somani P. R. S., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future // *Materials Chemistry and Physics.* 2003. V. 77, № 1, P. 117.
56. Enengl C., Enengl S., Pluczyk S., Havlicek M., Lapkowski M., Neugebauer H., Ehrenfreund E. Doping Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons // *ChemPhysChem.* 2016. V. 17, № 23, P. 3836.
57. Bassler H., Borsenberger P. M., Perry R. J. Charge Transport in Poly(methylphenylsilane): The Case for Superimposed Disorder and Polaron Effects // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1994. V. 32, № 9, P. 1677.

58. Fishchuk I.I., Kadashchuk A., Bassler H., Nespurek S. Nondispersive polaron transport in disordered organic solids // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 67, № 22, P. 224303.
59. Fishchuk I.I., Kadashchuk A., Hoffmann S. T., Athanasopoulos S., Genoe J., Bässler H., Köhler A. Unified description for hopping transport in organic semiconductors including both energetic disorder and polaronic contributions // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88, № 12, P. 125202.
60. Moliton A., Hiorns R.C., Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics // *Polym Int*. 2004. V. 53, № 10, P. 1397.
61. Ukai S., Ito H., Marumoto K., Kuroda S. Electrical Conduction of Regioregular and Regiorandom Poly(3-hexylthiophene) Doped with Iodine // *J. Phys. Soc. Jpn*. 2005. V. 74, № 12, P. 3314.
62. Yoon C.O. Reghy M., Moses D., Heeger A.J., Cao Y., Chen T.-A., Wu X. Rieke R.D. Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: polypyrrole, polyaniline and poly alkylthiophenes // *Synth. Met*. 1995. V. 75, № 3, P. 229.
63. Barth S., Bassler H. Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers // *Phys. Rev. Lett*. 1997. V. 79, № 22, P. 4445.
64. Ludwigs S., P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices, Springer, 2014.
65. Adachi T., Brazard J., Ono R.J., Hanson B., Traub M.C., Wu Z.-Q., Li Z., Bolinger J.C., Ganesan V., Bielawski C.W., Vanden Bout D.A., Barbara P.F. Regioregularity and single polythiophene chain conformation // *J Phys Chem Lett*. 2011. V. 2, № 12, P.1400.
66. Brown P.J., Thomas S.D., Köhler A., Wilson J.S., Kim J.-S., Ramsdale C.M., Sirringhaus H., Friend R.H. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene) // *Phys. Rev. B Condens. Matter. Mater. Phys*. 2003. V. 67, № 6, P. 064203.
67. Jiang X., Österbacka R., Korovyanko O., An C.P., Horovitz B., Janssen R.A.J.,

- Vardeny Z.V. Spectroscopic studies of photoexcitations in regioregular and regiorandom polythiophene films // *Adv. Funct. Mater.* 2002. V. 12, № 9, P.587.
68. Kim Y., Cook S., Tuladhar S.M., Choulis S.A., Nelson J., Durrant J.R., Bradley D.D.C., Giles M., McCulloch I., Ha C.-S., Ree M. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells // *Nat. Mater.* 2006. V. 5, № 3, P. 197.
 69. Tamao K., Sumitani K., Kumada M. Selective carbon-carbon bond formation by crosscoupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94, № 12, P. 4374.
 70. Tamao K., Sumitani K., Kiso Y., Zembayashi M., Fujioka A., Kodama S., Nakajima I., Minato A., Kumada M. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling. I. Cross-coupling of alkyl, aryl, and alkenyl Grignard reagents with aryl and alkenyl halides: general scope and limitations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49, № 7, P. 1958.
 71. Tamao K., Kodama S., Nakajima I., Minato A., Kumada M. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling. II. Grignard coupling of heterocyclic compounds // *Tetrahedron.* 1982. V. 38, № 22, P. 3347.
 72. McCullough R.D., Lowe R.D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes) // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 1, P. 70.
 73. McCullough R.D. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes) // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58, № 4, P. 904.
 74. Loewe R.S., Khersonsky S.M., McCullough R.D. A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard metathesis. *Adv. Mater.* 1999. V. 11, № 3, P 250.
 75. Lanni E.L., McNeil A.J. Evidence for ligand-dependent mechanistic changes in nickelcatalyzed chain-growth polymerizations // *Macromolecules.* 2010.

V. 43, № 19, P. 8039.

76. Stefan M.C., Javier A.E., Osaka I., McCullough R.D. Grignard metathesis method (GRIM): toward a universal method for the synthesis of conjugated polymers. *Macromolecules*. 2009. V. 42, № 1, P. 30.
77. Kim J.S., Lee Y., Lee J.H., Park J.H., Kim J.K., Cho K. High-efficiency organic solar cells based on end-functional-group-modified poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* 2010. V. 22, № 12, P. 1355.
78. Senkovskyy V., Khanduyeva N., Komber H., Oertel U., Stamm M., Kuckling D., Kiriya A. Conductive polymer brushes of regioregular head-to-tail poly(3-alkylthiophenes) via catalyst-transfer surface-initiated polycondensation // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129, № 20, P. 6626.
79. Samitsu S., Shimomura T., Heike S., Hashizume T., Ito K. Effective Production of Poly(3-alkylthiophene) Nanofibers by means of Whisker Method using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties // *Macromolecules*. 2008. V. 41, № 21, P. 8000.
80. Lim J.A., Liu F., Ferdous S., Muthukumar M., Briseno A.L. Polymer semiconductor crystals // *Mater. Today*. 2010. V. 13, № 5, P. 14.
81. Liu J., Arif M., Zou J., Khondaker S.I., Zhai L. Controlling Poly(3-hexylthiophene) Crystal Dimension: Nanowhiskers and Nanoribbons // *Macromolecules*. 2009. V. 42, № 24, P. :9390.
82. Ihn K.J., Moulton J., Smith P. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1993. V. 31, № 6, P.735.
83. Jana B., Bhattacharyya S., Patra A. Conjugated polymer P3HT–Au hybrid nanostructures for enhancing photocatalytic activity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17, № 23, P. 15392.
84. Wang X., Song W., Liu B., Chen G., Chen D., Zhou C., Shen G. High-performance organic-inorganic hybrid photodetectors based on P3HT:CdSe nanowire heterojunctions on rigid and flexible substrates // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23, № 9, P. 1202.
85. Liao H.-C., Chen S.-Y., Liu D.-M. In-Situ Growing CdS Single-Crystal

- Nanorods via P3HT Polymer as a Soft Template for Enhancing Photovoltaic Performance // *Macromolecules*. 2009. V. 42, № 17, P. 6558.
86. Seo J., Kim S.J., Kim W.J., Singh R., Samoc M., Cartwright A.N., Prasad P.N. Enhancement of the photovoltaic performance in PbS nanocrystal:P3HT hybrid composite devices by post-treatment-driven ligand exchange // *Nanotechnology*. 2009. V. 20, № 9, P. 095202.
 87. Firdaus Y., Vandenplas E., Khetubol A., Cheyns D., Ghlhaer R., Van der Auweraer M. Charge transport and recombination in P3HT:PbS solar cells // *Journal of Applied Physics*. 2015. V 117, P. 095503.
 88. Kim M., Shin M.J., Gwon D., Ahn H.S., Yi S.N., Kim P.S., Yoon S.C., Lee C., Park J., Shin K., Ha D.H., Sawaki N. Development of the Hybrid Conjugated Polymer Solar Cell Based on GaN Quantum Dots // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2013. V. 52, № 1S, P. 01AD02.
 89. Liu H., Li M., Yang J., Hu C., Shang J., Zhai H. In situ construction of conjugated polymer P3HT coupled hierarchical ZnO composite with Z-scheme enhanced visible-light photocatalytic activity // *Materials Research Bulletin*. 2018. V. 106, P. 19.
 90. Yang Y., Zhong H., Bai Z., Zou B., Li Y., Scholes G.D. Transition from Photoconductivity to Photovoltaic Effect in P3HT/CuInSe₂ Composites // *J. Phys. Chem. C*. 2012, V. 116, № 13, P. 7280.
 91. Xue D.-J., Wang J.-J., Wang Y.-Q., Xin S., Gou Y.-G., Wan L.-J. Facile synthesis of germanium nanocrystals and their application in organic-inorganic hybrid photodetectors // *Adv. Mater.* 2011. V. 23, № 32, P. 3704.
 92. Kajiya D., Saitow K.I. Si-nanocrystal/P3HT hybrid films with a 50- and 12-fold enhancement of hole mobility and density: films prepared by successive drop casting // *Nanoscale*. 2015. V. 7, № 38, P. 15780.
 93. Dietmueller R., Stegner A.R., Lechner R., Niesar S., Pereira R.N., Brandt M.S., Ebbers A., Trocha M., Wiggers H., Stutzmann M. Light-induced charge transfer in hybrid composites of organic semiconductors and silicon nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94, № 11, P. 113301.

94. Niesar S., Dietmueller R., Nesswetter H., Wiggers H., Stutzmann M. Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2009. V. 206, № 12, P. 2775.
95. Kim J., Nam S., Jeong J., Kim H., Kim Y. Effect of Silicon-nanoparticle Addition on the Nanostructure of Polythiophene: Fullurene Bulk Heterojunction Solar Cells // *J. Korean Phys. Soc.* 2012. V. 61. № 2. P. 234.
96. Chen L., Pan X., Zheng D., Gao Y., Jiang X., Xu M., Chen H. Hybrid solar cells based on P3HT and Si@MWCNT nanocomposite // *Nanotechnology.* 2010. V. 21, № 34, P. 345204.
97. Kuila B.K., Malik S., Batabyal S.K., Nandi A.K. In-Situ Synthesis of Soluble Poly(3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity // *Macromolecules.* 2007. V. 40, № 2, P. 278.
98. Giulianini M., Waclawik E.R., Bell J.M., Motta N. Temperature and electric field dependent mobility in poly(3-hexylthiophene) diodes // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108, № 1, P. 014512.
99. Goh C., Kline R.J., McGehee M.D. Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl- thiophene) diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. № 12, P. 122110.
100. Juška G., Arlauskas K., Viliūnas M., Genevičius K., Österbacka R., Stubb H. Charge Transport in π -conjugated polymers // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, № 24, P. 235.
101. 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.
102. Shimomura M., Kaga M., Nakayama N., Miyauchi S. Thermal and electrical properties of poly(3-alkylthiophene)s prepared by the oxidative polymerization // *Synth. Met.* 1995. V. 69, № 1-3, P. 313.
103. Rep D.B.A., Huisman B.-H., Meijer E.J., Prins P., Klapwijk T.M. 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.
104. Abdou M.S.A., Orfino F.P., Xie Z.W., Deen M.J., Holdcroft S. Reversible charge transfer complexes between molecular oxygen and poly(3-alkylthiophene)s // Adv. Mat. 1994. V. 6, № 11, P. 838.
105. Abdou M.S.A., Orfino F.P., Son Y., Holdcroft S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes) // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119, № 19, P. 4518.
106. Ukai S., Ito H., Marumoto K., Kuroda S. Electrical Conduction of Regioregular and Regiorandom Poly(3-hexylthiophene) Doped with Iodine // J. Phys. Soc. Jpn. 2005. V. 74, № 12, P. 3314.
107. Zheng L., Deng X., Wang Y., Chen J., Fang X., Wang L., Shi X., Zheng H. Self-Powered Flexible TiO₂ Fibrous Photodetectors: Heterojunction with P3HT and Boosted Responsivity and Selectivity by Au Nanoparticles // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30, № 24, P. 2001604.
108. Trznadel M., Pron A., Zagorska M., Chrzaszcz R., Pielichowski J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) // Macromolecules. 1998. V. 31, № 15, P. 5051.
109. Dimitriev O.P., Blank D.A., Ganser C., Teichert C. Effect of the Polymer Chain Arrangement on Exciton and Polaron Dynamics in P3HT and P3HT:PCBM Films // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122, № 30, P. 17096.
110. Deibel C., Mack D., Gorenflot J., Schöll A., Krause S., Reinert F., Rauh D., Dyakonov V. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81, № 8, P. 085202.
111. Yu G., Philips S.D., Tomozawa H., Heeger A.J. Subnanosecond transient photoconductivity in poly(3-hexylthiophene) // Phys. Rev. B. 1990. V. 42, № 5, P. 3004.
112. Soci C., Hwang I.-W., Moses D., Zhu Z., Waller D., Gaudiana R., Brabec C. J.,

- Heeger A. J.. Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17, № 4, P. 632.
113. Yang D., Ma D. Development of Organic Semiconductor Photodetectors: From Mechanism to Applications // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7, № 1, P. 1800522.
114. Kudo K., Moriizumi T. Spectrumcontrollable color sensors using organic dyes // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39, № 8, P. 609.
115. Brédas J. L., Norton J.E., Cornil J., Coropceanu V. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42, № 11, P. 1691.
116. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene // *Science.* 1992. V. 258, № 5087, P. 1474.
117. Hisamuddin S.N., Abdullah S.M., Alwi S.A.K., Majid S.R., Anuar A. Sulaiman K., Tunmee S., Chanlek N., Bawazeer T.M., Alsoufi M.S., Alsenany N., Supangat A. Optimizing the performance of P3HT-based photodetector by tuning the composition of OXCBA // *Synth. Met.* 2020. V. 268, P. 116506.
118. Salamandra L., Notte L.L., Fazolo C., Di Natali M., Penna S., Mattiello L., Del Duca R., Reale A. A comparative study of organic photodetectors based on P3HT and PTB7 polymers for visible light communication // *Org. Electron.* 2020. V. 81, P. 105666.
119. Ji C. H., Lee S. J., Oh S. Y. P3HT-based visible-light organic photodetectors using PEI/PAA multilayers as a p-type buffer layer // *RSC Adv.* 2019. V. 9, P. 37180.
120. Wang W., Zhang F., Li L., Gao M., Hu B. Improved Performance of Photomultiplication Polymer Photodetectors by Adjustment of P3HT Molecular Arrangement // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7, № 40, P. 22660.
121. Rauch T., Henseler D., Schilinsky P., Waldauf C., Hauch J., Brabec C.J. Performance of bulk-heterojunction organic photodetectors // *4th IEEE Conf. Nanotechnol.* 2004. P. 632.

122. Schilinsky P., Waldauf C., Hauch J., Brabec C.J. Polymer photovoltaic detectors: Progress and recent developments // *Thin Solid Films*. 2004. V. 451, P. 105.
123. Chaudhary S., Bhargava K., Yadav N., Joshi M.P., Singh V. Effect of concentration of DH6T on the performance of photoconductor fabricated using blends of P3HT and DH6T // *Opt. Mater.* 2019. V. 89, P. 214.
124. Jin Z., Wang J. A trilayer architecture for polymer photoconductors // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102, № 5, P. 053304.
125. Zhang L., Yang D., Yang S., Zou B. Solution-processed P3HT-based photodetector with field-effect transistor configuration // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2014. V. 116, № 3, P. 1511.