

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА P3HT И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Н. Мартышов¹⁾, К.А. Савин^{1), 2)}, П.А. Форш¹⁾, Д.В. Амасев³⁾, А.Р. Тамеев⁴⁾

¹⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские Горы 1/2, 119991 Москва, Россия,
mmartyshov@mail.ru, savinkonstantin93@gmail.com, phorsh@mail.ru

²⁾Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 119333 Москва, Россия

³⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, amoslegkie@gmail.com

⁴⁾Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, a.tameev@gmail.com

Композитные материалы на основе органического полимера и неорганических наночастиц становятся перспективными материалами для изготовления на их основе эффективных солнечных элементов. В данной работе представлены результаты исследования проводимости и фотопроводимости композитов на основе полимера поли-3-гексилтиофена (P3HT), содержащих относительно небольшую концентрацию (до 17% по объему) наночастиц кремния (nc-Si). Показано, что, изменяя концентрацию nc-Si, можно существенно образом менять проводимость и фотопроводимость материала. Предложена модель, позволяющая описать электрические и фотоэлектрические свойства P3HT, модифицированного nc-Si. В модели предполагается гауссово распределение плотности электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Влияние nc-Si главным образом сказывается на параметрах гауссова распределения плотности электронных состояний и положении уровня Ферми. Полученные результаты открывают перспективы использования данного композитного материала в оптоэлектронных приборах и солнечных фотопреобразователях.

Ключевые слова: композитные материалы; наночастицы кремния; солнечные элементы; полимеры; P3HT; проводимость.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON P3HT POLYMER AND SILICON NANOPARTICLES FOR SOLAR CELLS

Mikhail Martyshov¹⁾, Konstantin Savin^{1), 2)}, Pavel Forsh¹⁾, Dmitriy Amasev³⁾, Aleksey Tameev⁴⁾

¹⁾Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,
mmartyshov@mail.ru, savinkonstantin93@gmail.com, phorsh@mail.ru

²⁾P.N. Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky Ave., 119333 Moscow, Russia

³⁾Prokhorov General Physics Institute,
38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, amoslegkie@gmail.com

⁴⁾The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
31 Leninsky Ave., 119071 Moscow, Russia, a.tameev@gmail.com

Composite materials based on organic polymer and inorganic nanoparticles are becoming promising materials for the manufacture of efficient solar cells on their basis. This paper presents the results of the study of the conductivity and photoconductivity of composites based on poly-3-hexylthiophene (P3HT) polymer containing a relatively low concentration (up to 17% by volume) of silicon nanoparticles (nc-Si). Silicon nanoparticles nc-Si used to create composites were obtained by laser ablation. Laser ablation, being a rather complicated and expensive technology, seems to be preferable for fundamental research, since it allows one to obtain nc-Si without the formation of an oxide layer on them and without the inclusions of chemical elements present in the reagents used for etching. The sizes of the introduced nanoparticles varied from 10 to 110 nm, with the majority of nanoparticles having sizes of 20-60 nm.

It is shown in this work that by changing the nc-Si concentration, one can significantly change the conductivity and photoconductivity of the material. It should be noted that the conductivity of the material nonmonotonically depends on the concentration of the introduced nc-Si particles. A model is proposed that allows one to describe the electrical and photoelectric properties of P3HT modified with nc-Si. The model assumes a Gaussian distribution of the density of electronic states, along which the hopping transport of charge carriers occurs. The influence of nc-Si

mainly affects the parameters of the Gaussian distribution of the density of electronic states and the position of the Fermi level. The presented model of charge carrier transport in the investigated composite can be valid not only for P3HT, but also for a wide range of organic semiconductors containing nanocrystalline inclusions. The results obtained open up prospects for the use of this composite material in optoelectronic devices and solar photoconverters.

Keywords: composite materials; silicon nanoparticles; solar cells; polymers; P3HT; conductivity.

Введение

В настоящее время в связи с постепенным истощением углеводородных ресурсов, а также экологическими проблемами, всё актуальней становится вопрос об использовании альтернативных источников энергии. Один из самых эффективных источников возобновляемой экологически чистой энергии - Солнце. Поэтому крайне важно научиться использовать солнечную энергию с наибольшей эффективностью. Главной задачей наземной солнечной энергетики является уменьшение стоимости солнечных элементов. Для решения этой задачи в последние годы используют дешевые органические материалы, например, полимеры [1,2]. В настоящее время ведутся активные исследования, имеющие цель увеличить эффективность солнечных элементов на основе органических материалов, в том числе за счет использования нанотехнологий. Одним из возможных методов решения этой задачи является введение неорганических наночастиц в полимерную матрицу [3]. Добавление наночастиц позволяет расширить спектральный диапазон поглощения солнечного излучения и способствует разделению неравновесных электронов и дырок, тем самым приводя к увеличению эффективности преобразования полимерного солнечного элемента. Среди многообразия неорганических наночастиц можно выделить наночастицы кремния, поскольку этот материал является доступным, нетоксичным и широко используется в микроэлектронике. В данной работе объектами исследования выступили композитные образцы на основе полимера поли-(3-гексилтиофена) (P3HT), содержащего кремниевые наночастицы (nc-Si). Этот полимер в настоящее время является одним из наиболее используемых матери-

алов в органических электронике (светодиоды, солнечные элементы и прочая твердотельная электроника) [4]. Детальное исследование свойств композитов P3HT/nc-Si является важной задачей, поскольку позволяет выявить связь между структурой и физическими свойствами материала. Это поможет определить оптимальные параметры композитов на основе полимера P3HT и наночастиц кремния для использования в солнечных элементах.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы кремния nc-Si, используемые для создания композитов, были получены методом лазерной абляции [5]. Лазерная абляция, будучи достаточно сложной и дорогостоящей технологией, представляется предпочтительной для фундаментальных исследований, поскольку позволяет получать nc-Si без образования оксидного слоя на них и без включений химических элементов, присутствующих в используемых при травлении реактивах.

Образец чистого полимера получали путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки P3HT (метод spin-coating). В случае композитов P3HT/nc-Si до центрифугирования в растворе полимера в хлорбензоле формировались nc-Si в различных концентрациях.

Информацию о размерах nc-Si была получена с помощью атомно-силового микроскопа. Изображение наночастиц и их распределение по размерам после обработки изображения, представлены на рис. 1. Размеры введенных НЧ изменялись от 10 до 110 нм. Большинство НЧ облада-

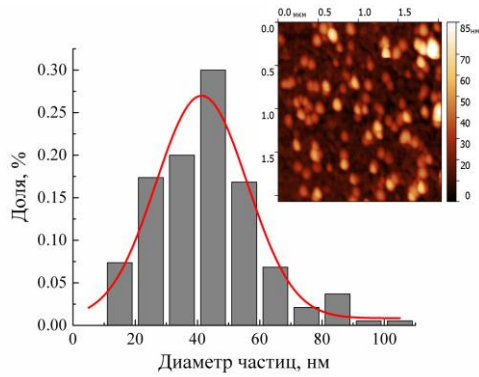


Рис. 1. Изображение и распределение по размерам наночастиц nc-Si, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии
Fig. 1. Image and size distribution of nc-Si nanoparticles obtained using atomic force microscopy

ло размерами 20-60 нм.

На рис. 2 представлены зависимости проводимости (σ) исследованных образцов от объемной доли кремния в них, полученные до и после их отжига. Как видно из рисунка, проводимость образцов после отжига уменьшилась на 1-2 порядка, что, по-видимому, связано с выходом кислорода.

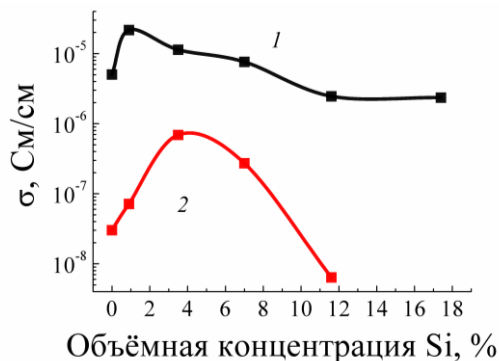


Рис. 2. Зависимости проводимости композитов РЗНТ/nc-Si от концентрации nc-Si, измеренные в вакууме до отжига (1) и после их отжига при температуре 150°C в течение 3 ч (2)

Fig. 2. Dependences of the conductivity of P3HT / nc-Si composites on the nc-Si concentration, measured in vacuum before annealing (1) and after annealing at 150 ° C for 3 h (2)

При увеличении объемной доли введенных nc-Si как для исходных, так и для отожженных композитов, проводимость сначала возрастает, а затем начинает уменьшаться. Последнее указывает на близкий характер механизмов в неотожженных и отожженных образцах, определяющих влияние концентрации

введенных nc-Si на проводимость исследованных композитов.

На рис. 3 представлены зависимости проводимости исследованных композитов от температуры. Измерения были проведены для отожженных композитов.

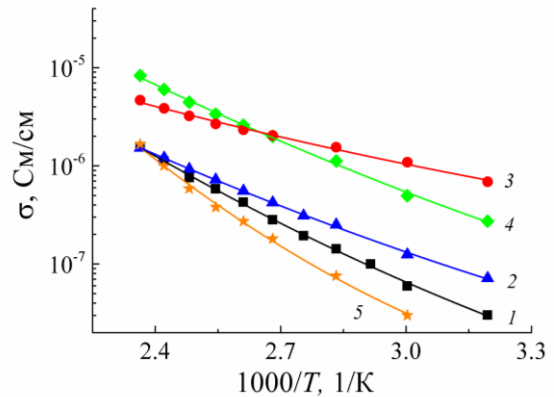


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости полимера РЗНТ (1) и композитов РЗНТ/nc-Si с различным объемным содержанием наночастиц: 0.9% (2), 3.5% (3), 7% (4), 17.4% (5)
Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity of the P3HT polymer (1) and P3HT / nc-Si composites with different volume content of nanoparticles: 0.9% (2), 3.5% (3), 7% (4), 17.4% (5)

Согласно [6], перенос заряда в полимерах обусловлен прыжками носителей заряда по локализованным состояниям верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) или нижним свободным молекулярным орбиталем (НСМО). При этом распределение плотности локализованных состояний по энергии определяется гауссовым законом. Учитывая, что полимер РЗНТ является полупроводником р-типа, можно получить выражение для проводимости данного материала. Температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ определяется тремя параметрами: σ_0 – предэкспоненциальным множителем, ϵ_F – положением уровня Ферми и Δ – среднеквадратичным отклонением в распределении плотности состояний [7]. Величина Δ определяется степенью беспорядка структуры полимера: чем больше беспорядок, тем больше значение Δ , т.е. тем сильнее разброс по энергии уровней локализованных состояний.

Полученные температурные зависимости проводимости были аппроксимированы с использованием полученного выражения для проводимости σ . Результаты этой аппроксимации показаны на рис. 3 сплошными линиями. Как видно, полученные температурные зависимости проводимости хорошо описываются полученной зависимостью.

Также было обнаружено, что добавление nc-Si в P3HT заметно увеличивает величину фотопроводимости во всем исследованном спектральном диапазоне. Было показано, что фотопроводимость может быть увеличена более чем на 2 порядка для композита с процентным содержанием наночастиц 3.5% по сравнению с чистым полимером.

На основе анализа полученных экспериментальных данных была предложена модель, которая предполагает, что введение nc-Si в матрицу P3HT не меняет механизм проводимости. Влияние nc-Si главным образом сказывается на параметрах гауссова распределения плотности электронных состояний и положении уровня Ферми.

Возможность варьирования в широких пределах проводимости и фотопроводимости P3HT путем добавления небольших концентраций nc-Si открывает перспективы использования данного материала в оптоэлектронных приборах и солнечных элементах.

Заключение

В данной работе показано, что добавление nc-Si в полимерную матрицу P3HT приводит к заметному изменению проводимости и фотопроводимости материала. Предложена модель, объясняющая полученные зависимости, которая предполагает, что добавление кремниевых наноча-

стиц не изменяет механизм переноса носителей заряда в композитах P3HT/nc-Si, но влияет на параметры распределения локализованных состояний, по которым данный перенос осуществляется. Показанная возможность увеличения проводимости и фотопроводимости P3HT при добавлении nc-Si имеет большое значение для технических приложений, в частности для солнечных элементов и фотодетекторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-23005.

Библиографические ссылки/ References

1. Mayer A.C., Scully S.R., Hardin B.E., Rowell M.W., McGehee M.D. Polymer based solar cells. *Materials today* 2007; 10(11): 28-33.
2. Blouin N., Michaud A., Leclerc M. A low-bandgap poly(2, 7-carbazole) derivatives for use in high-performance solar cells. *Advanced Materials* 2007; 19 (17): 2295-2300.
3. Wright M., Uddin A. Organic-inorganic hybridsolarcells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012; 107: 87-111.
4. Supriyanto A., Mustaqim A., Agustin M., Ramelan A.H., Suyitno, Rosa E.S. et al. Fabrication of organic solar cells with design blend P3HT: PCBM variation of mass ratio, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng* 2016; 107:012050.
5. Eroshova O.I., Perminov P.A., Zaboltnov S.V., Gongal'skii M.B., Ezhov A.A., Golovan' L.A. et al. Structural properties of silicon nanoparticles formed by pulsed laser ablation in liquid media. *Crystallography Reports* 2012; 57(6): 831-835.
6. Saitov S.R., Amasev D.V., Tameev A.R., Kazanskii A.G. A simple approach for determination of density of states distribution in an organic photoconductor. *Organic Electronics* 2020; 86: 105889.
7. Savin K., Forsh P., Kazanskiy A., Amasev D., Tameev A., Tedoradze M. et al. Electrophysical and photoelectric properties of poly-3-hexylthiophene modified with silicon nanoparticles. *Nanotechnologies in Russia* 2020; 15(11-12): 770-777.