

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И ПРОИЗВОДНОГО ФУЛЛЕРЕНА – СЛОЖНОГО ЭФИРА МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. А. Е. Александров^{1, *}, М. А. Звайгзне², А. Р. Тамеев¹, А. А. Чистяков²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: alexeyalex93@mail.com

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Фотопроводимость и фотовольтаический эффект в структурах на основе квантовых точек сульфида свинца PbS изучены в зависимости от строения молекул поверхностных лигандов. Исследованы твердые слои квантовых точек и объемного гетероперехода из смеси квантовых точек с производным фуллерена – сложного эфира [6.6]-фенил-С(61) масляной кислоты (PCBM). Для пленок квантовых точек получена экспоненциальная зависимость фотопроводимости от длины лиганда; как следствие, фотовольтаический эффект также сильно зависит от длины лиганда. При этом в объемных гетеропереходах с квантовыми точками влияние длины их лиганда на вольт-амперные характеристики и подвижность носителей заряда не проявилось. В работе обсуждаются физические причины наблюдаемых явлений.

DOI: 10.31857/S036767652005004X

Быстро развивающимся направлением в создании наногибридных структур для фотовольтаических элементов является синтез структур с гетеропереходом на основе квантовых точек (КТ) в матрице органического полупроводника (ОП) [1]. В подобной конфигурации наличие матрицы из ОП может способствовать проводимости одного типа зарядов – электронов при использовании электрон-акцепторного материала или дырок в случае дырочно-акцепторного материала. Однако КПД таких устройств все еще уступает фотовольтаическим ячейкам на основе слоев КТ, поэтому большие усилия направлены на подбор оптимальной с точки зрения переноса заряда матрицы ОП [2]. Актуальная задача исследования – определить влияние молекул лигандов на морфологию смеси КТ и ОП и на процесс транспорта носителей заряда, механизмы которого до конца не изучены [6].

В данной работе проведено сравнение фотовольтаических характеристик для объемных и планарных гетероструктур на основе КТ PbS с разной длиной молекул лигандов.

В работе использовали КТ сульфида свинца (PbS) со средним размером около 4 нм, которые способны поглощать свет не только в видимой

области, но и в ближнем ИК-диапазоне. Тонкие пленки КТ были приготовлены методом центрифугирования на подложке (spin-coating). Замещение исходных лигандов на более короткие осуществляли непосредственно в твердых слоях КТ, как это описано ранее [4]. Изначально используемые в работе КТ PbS были покрыты слоем олеиновой кислоты (ОК), длина молекулы которой составляет около 2 нм, или триоктилфосфиноксида (ТОФО), длина молекулы около 1.5 нм. В ходе процедуры замещения указанные лиганды заменяли на более короткие органические молекулы – гидразин или 1.6-гександитиол (ГДТ), длина молекул которых составляет около 0.5 и 1 нм соответственно. Факт замещения контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Толщина пленок КТ составляла ~100 нм.

Для получения слоев КТ + ОП с объемным гетеропереходом раствор КТ PbS смешивали в соотношении 1 : 1 по массе со сложным эфиром [6.6]-фенил-С(61) масляной кислоты (PCBM), растворенным в хлорбензоле [5]. Несколько слоев были нанесены последовательно для достижения толщины ~100 нм.

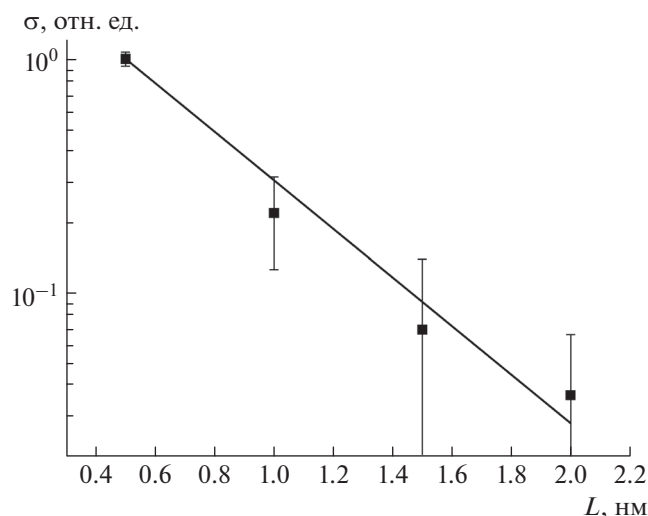


Рис. 1. Относительное изменение фотопроводимости пленок σ квантовых точек PbS в зависимости от длины молекулы лиганда L .

Фотовольтаические устройства со структурой ИТО/PEDOT:PSS/PbS + PCBM/ZnO/Al изготавливались поочередным нанесением слоев на предварительно очищенные стеклянные подложки, покрытые оксидом индия-олова (ИТО). Слой поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS) получали методом центрифугирования подложки при 2000 об/мин с последующим отжигом при 100°C в течение 60 мин в атмосфере азота. Конечная толщина полимерного слоя составляла 40 нм. Раствор PbS + PCBM наносили поверх пленки PEDOT:PSS при скорости вращения подложки 1500 об./мин. Следующим этапом была замена лигандов по описанной выше методике. После отжига образца при температуре 50°C наносился слой наночастиц оксида цинка (ZnO) из раствора. Скорость вращения при этом составляла 2000 об./мин. Тонкий электрод из алюминия наносили термическим распылением металла в вакуумной камере.

Подвижность носителей заряда в тонких слоях КТ определяли из сигналов переходного тока при линейно растущем напряжении электрического поля, приложенного к образцу (charge extraction by linearly increasing voltage, CELIV) [6–8]. Образцы для изучения подвижности зарядов были приготовлены следующим образом: на стеклянную подложку со слоем электрода ИТО, покрытую слоем SiO₂ толщиной 70 нм, были нанесены последовательно слой КТ толщиной $d = 100$ нм и слой алюминия (80 нм) в качестве противоположного электрода. Слой SiO₂ препятствует инжекции любых носителей заряда из электрода ИТО. При измерении переходного тока электронов на ИТО подавали отрицательный потенциал, линейно рас-

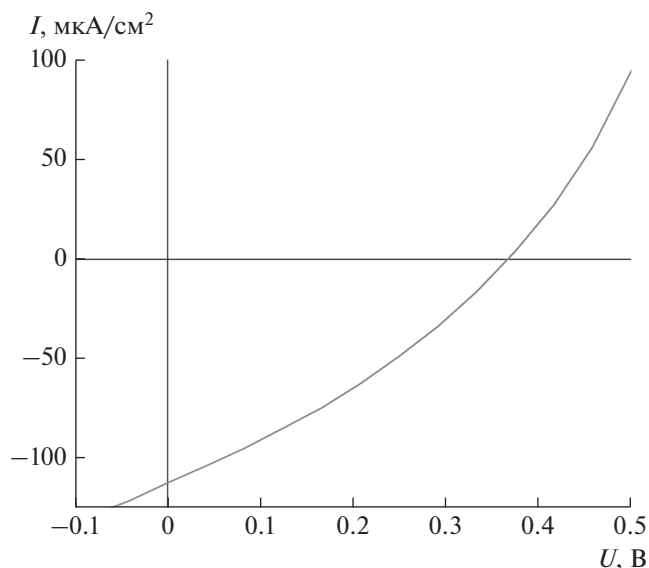


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика фотовольтаических структур, приготовленных на основе слоя КТ PbS + PCBM, где в качестве лигандов КТ использовали олеиновую кислоту (ОК).

туший со скоростью $A = 1 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом вкладом тока дырок в сигнал можно пренебречь, т.к. слой SiO₂ блокировал их инжекцию в ИТО. На кривой переходного тока определяли время t_{max} , соответствующее максимальному значению переходного тока. Подвижность носителей заряда рассчитывали по формуле [9, 10]:

$$\mu = 2d^2 / (At_{max}^2). \quad (1)$$

Для образцов пленок КТ с исходными лигандами (ОК; ТОФО), а также с замещенными лигандами (гидразин; ГДТ) четырехконтактным методом была измерена проводимость в темноте и при освещении полным спектром галогеновой лампы (Ocean Optics LS-1). По результатам измерений было обнаружено, что зависимость относительного изменения фотопроводимости в образце от используемого лиганда носит экспоненциальный характер и растет с уменьшением длины молекулы (рис. 1). Данный результат хорошо согласуется с “прыжковым” механизмом переноса носителей заряда между КТ в пленке [1]. Как видно из рис. 1, в образцах КТ с наиболее длинными лигандами фотопроводимость не наблюдали. При этом в слое смеси КТ PbS и PCBM, формирующими объемный гетеропереход, где КТ имели наиболее длинные лиганды из ОК, наблюдался заметный фотовольтаический эффект. Плотность тока короткого замыкания $I_{кз}$ в данном образце составила 112 мкА · см⁻², но замещение лигандов ОК на более короткие молекулы изменяло ток по-разному (рис. 2, табл. 1). В случае КТ других размеров

Таблица 1. Ток короткого замыкания $I_{кз}$ в диодной структуре на основе наногибридного слоя PbS + PCBM с олеиновой кислотой, 1,6-гександитиолом и гидразином в качестве лигандов

Лиганд квантовой точки	Длина молекулы лиганда, нм	Плотность фототока $I_{кз}$, мкА · см ⁻²
Олеиновая кислота	2	112.1
1,6-гександитиол	1	25.9
Гидразин	0.5	442.8

Таблица 2. Подвижность электронов в тонких пленках PbS и PbS + PCBM (1 : 1 мол.) с различными лигандами квантовых точек

Образец	Лиганд квантовой точки	Подвижность, см ² · В ⁻¹ · с ⁻¹
PbS	Гидразин	$5.5 \cdot 10^{-6}$
PbS + PCBM	Олеиновая кислота	$1.1 \cdot 10^{-5}$
PbS + PCBM	Гидразин	$2.6 \cdot 10^{-5}$

(3 нм; 5 нм) определенная зависимость тока от длины лиганда не выявлена [5], хотя и наблюдалось увеличение фотовольтаического эффекта при переходе на самый короткий лиганд — гидразин. Эти данные подтверждаются и результатами измерений подвижности носителей заряда в тонких пленках КТ (табл. 2). Отсутствие зависимости подвижности от длины молекулы лиганда при наличии фотовольтаического эффекта в слоях с объемным гетеропереходом (в т.ч. для КТ с исходными длинными лигандами) может быть связано со строением молекул ОП PCBM и лигандов. Малый размер молекулы PCBM, не превышающий 0.8 нм [11], дает возможность молекуле проникать внутрь слоя лигандов КТ, что уменьшает расстояние между донором (КТ) и акцептором (PCBM) и, как следствие, повышает эффективность переноса электрона. При этом влияние

длины молекул лиганда на подвижность носителей заряда становится пренебрежимо малым.

Таким образом, установлено, что величина фототока в пленках КТ PbS экспоненциально зависит от длины молекулы лиганда, а в пленках на основе смеси этих КТ и производного фуллерена PCBM остается неизменной при разной длине молекулы лиганда КТ.

Часть работы, связанная с приготовлением пленок и определением их характеристик на основе квантовых точек, выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-29-09623). Работа по измерению подвижности носителей заряда выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90283).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvaigzne M.A., Aleksandrov A.E., Samokhvalov P.S. и др.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 19. С. 21; *Zvaigzne M.A., Aleksandrov A.E., Samokhvalov P.S. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. № 10. P. 879.
2. *Litvin A.P., Martynenko I.V., Purcell-Milton F. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 26. P. 13252.
3. *Hickey R.T., Jedlicka E., Pokuri B. et al.* // Org. Electron. 2018. V. 54. P. 119.
4. *Yuan M., Liu M., Sargent E.H.* // Nat. Energy. 2016. V. 1. № 3. P. 16016.
5. *Tameev A.R., Zvaigzne M.A., Aleksandrov A.E. et al.* // Proc. SPIE. 2018. V. 10814. Art. № 1081406.
6. *Armin A., Juska G., Ullah M. et al.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. Art. № 1300954.
7. *Tameev A.P., Юсупов А.Р., Ванников А.В. и др.* // Физикохим. поверхн. и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 585; *Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V. et al.* // Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. P. 1076.
8. *Malov V.V., Ghosh T., Nair C. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 218.
9. *Stephen M., Genevicius K., Juška G. et al.* // Polym. Int. 2017. V. 66. P. 13.
10. *Kozlov M.I., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 17298.
11. *Williams M., Tummala N.R., Aziz S.G. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 19. P. 3427.