

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ  
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 539.2

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИ-3-ГЕКСИЛТИОФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
НАНОЧАСТИЦАМИ КРЕМНИЯ

© 2020 г. К. А. Савин<sup>1,2,\*</sup>, П. А. Форш<sup>1,3</sup>, А. Г. Казанский<sup>1</sup>, Д. В. Амасев<sup>4</sup>, А. Р. Тамеев<sup>5</sup>,  
М. Г. Тедорадзе<sup>5</sup>, Д. Е. Преснов<sup>1,6,7</sup>, Е. А. Форш<sup>8</sup>, В. А. Кульбачинский<sup>1</sup>, П. К. Кашкаров<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>6</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>7</sup> Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>8</sup> Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет, Москва, Россия

\*E-mail: savinkonstantin93@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Работа посвящена определению механизмов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в гибридной органо-неорганической системе – полимере поли-3-гексилтиофен с кремниевыми наночастицами (nc-Si). Показано, что, варьируя концентрацию nc-Si, можно в достаточно широких пределах менять проводимость и фотопроводимость такой системы, добиваясь оптимальных значений для применений в оптоэлектронике (фотодетекторах, солнечных элементах и пр.). Предложена модель, позволяющая с единой позиции описать фотоэлектрические свойства поли-3-гексилтиофена, 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.

DOI: 10.1134/S1992722320060175

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением, развиваемым в настоящее 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 (ННЧ) [1–4]. В частности, различные ННЧ вводят в активные слои органических солнечных элементов с целью повышения их КПД [5–9]. В настоящее время одним из наиболее используемых материалов в органических солнечных элементах является полимер поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) [10–14]. Было отмечено влияние наночастиц кремния (nc-Si) на параметры солнечных элементов, введенных в активный слой РЗНТ [15–17]. Проведенные в указанных работах исследова-

ния показали, что эффективность солнечных элементов при добавлении в РЗНТ небольшого количества nc-Si возрастает. Однако до настоящего времени не было проведено систематических исследований электрических и фотоэлектрических свойств слоев РЗНТ, содержащих наночастицы кремния (РЗНТ/nc-Si). Кроме того, отсутствуют модели, описывающие процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в гибридных органо-неорганических материалах, в частности в РЗНТ/nc-Si.

На данный момент нет однозначного мнения относительно механизмов, определяющих кинетические явления в органических полупроводниках (в частности, сопряженных полимерах), не содержащих включения из неорганических частиц. В настоящее время наиболее полной и последовательной является модель переноса электронов и дырок в органических полупроводни-

ках, развитая в [18–22]. Согласно данной модели перенос заряда в полимерах, таких как РЗНТ, осуществляется прыжками носителей заряда (электронов или дырок) по случайно распределенным локализованным состояниям, формирующим так называемые верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО) в случае дырок или так называемые нижние свободные молекулярные орбитали (НСМО) в случае электронов. При этом было показано, что распределение плотности указанных состояний описывается распределением Гаусса. Характер распределения плотности локализованных состояний, по которым происходит прыжковый перенос заряда в органических полупроводниках, может привести к некоторому отличию процессов переноса в данных материалах от прыжкового механизма переноса носителей заряда по хвостам зон в неупорядоченных неорганических полупроводниках, в которых распределение плотности состояний в хвостах зон описывают экспоненциальным законом. В упомянутых выше работах было показано, что ширина распределения Гаусса определяется беспорядком в структуре полимера. Увеличение степени беспорядка приводит к росту ширины распределения Гаусса. Заполнение носителями заряда рассмотренных выше энергетических состояний – ВЗМО и НСМО – определяется распределением Ферми. При этом транспорт носителей заряда происходит вблизи так называемого транспортного энергетического уровня, который располагается примерно в центре соответствующих зон [20].

Вопрос о влиянии НЧ на описанный механизм переноса носителей заряда в полимерах представляется достаточно сложным. В случае проводящих НЧ, например металлических, при достаточной их концентрации должен возникать перколяционный путь для носителей заряда по НЧ, введенных в полимер. В этом случае для описания проводимости могут быть использованы хорошо развитые модели эффективной среды [23, 24].

Значительно более сложным представляется выяснение влияния на проводимость полимера плохо проводящих НЧ, имеющих проводимость, сравнимую или ниже проводимости полимера, а также НЧ в концентрациях ниже порога перколяции. Как отмечалось выше, именно небольшое количество  $nc-Si$ , введенных в активный слой полимера, приводит к росту эффективности солнечных элементов. В этом случае, по-видимому, перенос носителей должен происходить по полимерной матрице, однако будет ли применима модель транспорта, разработанная для органических полупроводников, и если да, то на какие параметры полимера будут влиять НЧ, остается неясным.

Таким образом, на данный момент отсутствует модель, описывающая с единых позиций как процессы переноса электронов и дырок, так и механизмы их генерации и рекомбинации в органических полупроводниках, содержащих ННЧ. Для лучшего понимания фундаментальных свойств органо-неорганических композитов, а также с целью их эффективного использования в фотопреобразователях, необходимо провести комплексные исследования как проводимости, так и фотопроводимости указанных материалов.

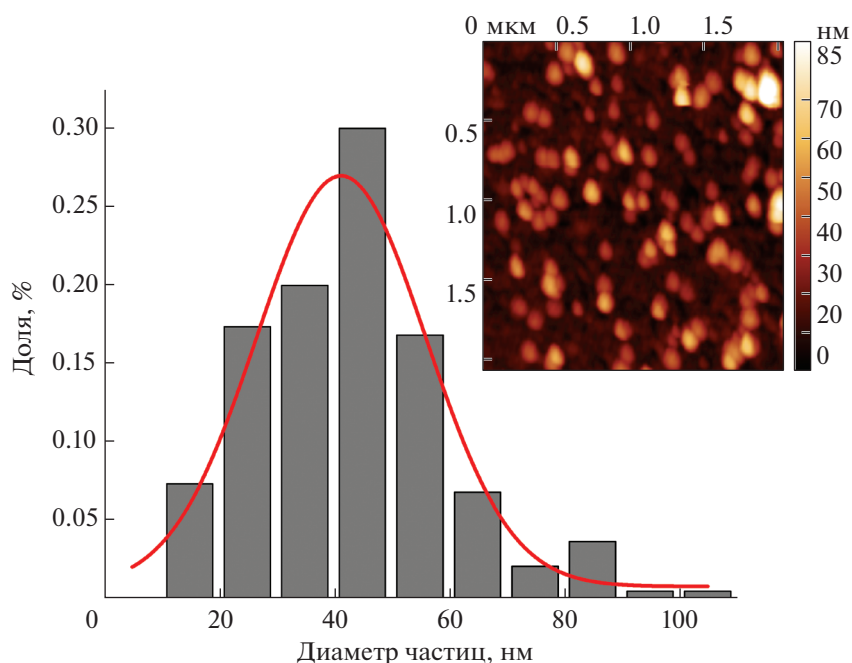
Заметим, что одной из особенностей полимеров является генерация в них при поглощении света не свободных электронов и дырок, а экситонов. Поэтому для возникновения фотопроводимости в полимере необходим распад экситона с образованием свободного электрона и дырки. В настоящее время имеются данные о том, что ННЧ, в том числе  $nc-Si$ , введенные в полимер, способствуют распаду экситонов и тем самым приводят к увеличению фотопроводимости [25].

В настоящей работе представлены результаты исследований проводимости и фотопроводимости композитов РЗНТ/ $nc-Si$ , содержащих относительно небольшую концентрацию  $nc-Si$  (до 17.4% по объему).

## ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для получения  $nc-Si$  применяли методы электрохимического травления и лазерной абляции [26]. Лазерная абляция, будучи достаточно сложной и дорогостоящей технологией, представляет 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. Эти преимущества реализуются в случае абляции частиц непосредственно в используемом для получения РЗНТ растворителе. В то же время результаты, полученные с использованием частиц, сформированных как методом электрохимического травления, так и методом лазерной абляции, были схожими. Поэтому в дальнейшем рассмотрим результаты для композитов РЗНТ/ $nc-Si$ , содержащих НЧ, сформированные методом лазерной абляции.

В качестве мишени для абляции использовали пластину монокристаллического кремния, легированного бором, с удельным сопротивлением 0.01–0.02 Ом см. Средой для абляции был выбран хлорбензол, являющийся растворителем для полимера РЗНТ. Длительность импульса лазера составляла 125–180 фс, длина волны излучения лазера – 1250 нм, плотность энергии лазерного импульса – 1 мДж/см<sup>2</sup>, частота лазерных импульсов составляла 10 Гц.



**Рис. 1.** Изображение и распределение по размерам наночастиц nc-Si, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии.

Образец чистого РЗНТ получали путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки РЗНТ (метод *spin-coating*). В настоящей работе использовали полимер РЗНТ, обладающий высокой степенью региорегулярности (>96%) [Ossila Ltd.].

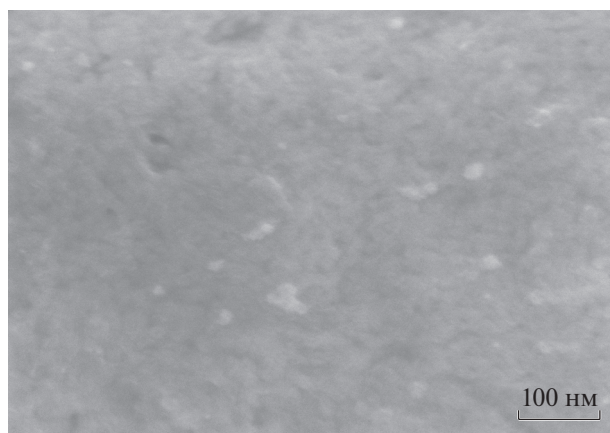
Пленки композитов РЗНТ/nc-Si формировали аналогичным образом. Однако в этом случае до центрифугирования в растворе полимера в хлорбензоле формировались nc-Si в различных концентрациях. При этом взвесь НЧ в хлорбензоле диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и смешивали в различных пропорциях с раствором полимера в хлорбензоле. Полученные суспензии перемешивали в ультразвуковой ванне еще 30 мин и наносили на стеклянные подложки. Затем проводили центрифугирование в условиях, аналогичных условиям получения образца чистого РЗНТ. Объемная концентрация nc-Si в композите – 0.9, 3.5, 7, 11.6, 17.4%.

Информацию о размерах nc-Si получали с помощью атомно-силового микроскопа. Изображение НЧ и их распределение по размерам после обработки изображения представлены на рис. 1. Размеры введенных НЧ изменялись от 10 до 110 нм. Большинство НЧ обладало размерами 20–60 нм. Отметим, что заметный квантово-размерный эффект, увеличивающий запрещенную зону материала, наблюдается у nc-Si размером менее 5 нм [27].

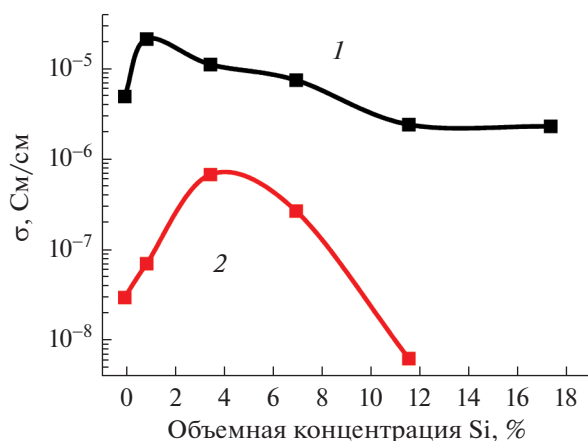
Полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии изображение композита РЗНТ/nc-Si представлено на рис. 2, на котором можно различить неоднородный фон, сформированный полимером, и более светлые вкрапления, соответствующие частицам nc-Si. Отметим, что введенные частицы кремния не объединялись в крупные агломераты.

## ПРОВОДИМОСТЬ РЗНТ И КОМПОЗИТОВ РЗНТ/nc-Si

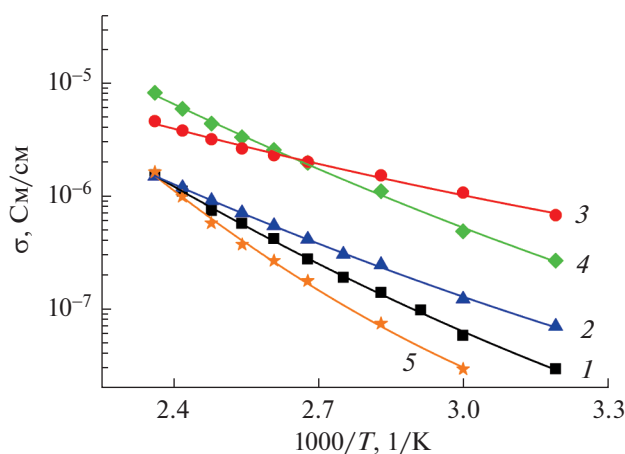
Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленок ком-



**Рис. 2.** СЭМ-изображение пленки композита РЗНТ/nc-Si.



**Рис. 3.** Зависимости проводимости композитов РЗНТ/пс-Si от концентрации пс-Si, измеренные в вакууме до отжига (1) и после их отжига при температуре 150°C в течение 3 ч (2). Погрешность величины не превышает размеров точки на рисунке.



**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости полимера РЗНТ (1) и композитов РЗНТ/пс-Si с различным объемным содержанием наночастиц: 0.9 (2), 3.5 (3), 7 (4), 17.4% (5). Линиями показаны аппроксимации экспериментальных зависимостей по формуле (7). Погрешность величины не превышает размеров точки на рисунке.

позитов напыляли алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Расстояние между контактами – 200 мкм. Измерения проводили при электрических полях до 25 МВ/м. Электрический ток, протекающий через образец, измеряли с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Во всем диапазоне использованных напряжений вольт-амперная характеристика образцов была линейной.

Согласно [28] проводимость полимеров сильно зависит от наличия в них кислорода. В частности, при нагреве РЗНТ выше 60°C в вакууме разрушаются кислородсодержащие комплексы, что

приводит к уменьшению его проводимости. В связи с этим исследования влияния пс-Si на проводимость РЗНТ проведены в двух разных режимах: непосредственно после получения композитов РЗНТ/пс-Si и после их отжига в вакууме при температуре 150°C в течение 3 ч, при котором происходило частичное удаление кислорода из образцов.

На рис. 3 представлены зависимости проводимости ( $\sigma$ ) 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. В то же время характер зависимостей проводимости композитов РЗНТ/пс-Si от концентрации введенных НЧ, полученных до и после их отжига, практически не изменялся. При увеличении объемной доли введенных пс-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 пс-Si на проводимость исследованных композитов. Поэтому остановимся на результатах, полученных для отожженных образцов.

На рис. 4 представлены зависимости проводимости исследованных композитов от температуры ( $T$ ), измерения проведены для отожженных композитов. Для сравнения на рисунке представлены данные, полученные для полимера РЗНТ.

Согласно [18–22] перенос заряда в полимерах обусловлен прыжками носителей заряда по локализованным состояниям ВЗМО или НСМО. При этом распределение плотности локализованных состояний по энергии определяется гауссовым законом:

$$g(\epsilon) = \frac{N}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\epsilon^2}{2\Delta^2}\right), \quad (1)$$

где  $N$  – концентрация локализованных состояний,  $\epsilon$  – энергия, а  $\Delta$  – среднеквадратическое отклонение. Величина  $\Delta$  определяется степенью беспорядка структуры полимера: чем больше беспорядок, тем больше значение  $\Delta$ , т.е. тем сильнее разброс по энергии уровней локализованных состояний.

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

$$f(\epsilon, T) = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon}{kT}\right)\right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_F$  – уровень Ферми,  $k$  – постоянная Больцмана.

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

В случае малой концентрации носителей заряда, когда уровень Ферми расположен на энергетическом расстоянии нескольких  $kT$  выше  $\varepsilon_\infty$ , выражение (2) можно упростить:

$$f(\varepsilon, T) \approx \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right). \quad (3)$$

В этом случае концентрация дырок, участвующих в проводимости, равна

$$p(T) = \int g(\varepsilon)f(\varepsilon, T)d\varepsilon = N \exp\left[\frac{\Delta^2}{2(kT)^2} - \frac{\varepsilon_F}{kT}\right], \quad (4)$$

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, замена пределов интегрирования на бесконечные практически не меняет значение интеграла.

Подвижность носителей заряда в органических полупроводниках согласно [20] описывается зависимостью

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{C\Delta}{kT}\right)^2\right], \quad (5)$$

где  $\mu_0$  – коэффициент, не зависящий от концентрации носителей, а  $C$  – константа, приблизительно равная  $2/3$ . Учитывая выражение для концентрации дырок (4) и их подвижности (5), получаем выражение для проводимости органического полупроводника

$$\sigma(T) = e\mu(T)p(T) = eN\mu_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_F}{kT} + \frac{\Delta^2}{18(kT)^2}\right]. \quad (6)$$

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

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_F}{kT} + \frac{\Delta^2}{18(kT)^2}\right]. \quad (7)$$

Таким образом, температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  определяется тремя параметрами:  $\sigma_0$  – предэкспоненциальным множителем,  $\varepsilon_F$  – положением уровня Ферми и  $\Delta$  – среднеквадратичным отклонением в распределении плотности состояний.

Полученные экспериментально температурные зависимости проводимости (рис. 4) аппроксимировали с использованием выражения (7).

Результаты аппроксимации показаны на рис. 4 сплошными линиями. Как видно, полученные температурные зависимости проводимости хорошо описываются зависимостью (7), полученной для проводимости.

Удовлетворительная аппроксимация зависимостью (7) температурных зависимостей проводимости как чистого РЗНТ, так и композитов РЗНТ/nc-Si может свидетельствовать об аналогичном механизме переноса дырок в этих материалах. Поэтому разумно предположить, что при добавлении nc-Si в РЗНТ прыжковый механизм проводимости сохраняется, изменяются лишь параметры, определяющие физические свойства материала, в частности энергетическое распределение электронных состояний.

На рис. 5 представлены зависимости параметров ( $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_F$  и  $\Delta$ ) исследованных образцов от концентрации введенных НЧ, полученные из аппроксимации данных, представленных на рис. 4.

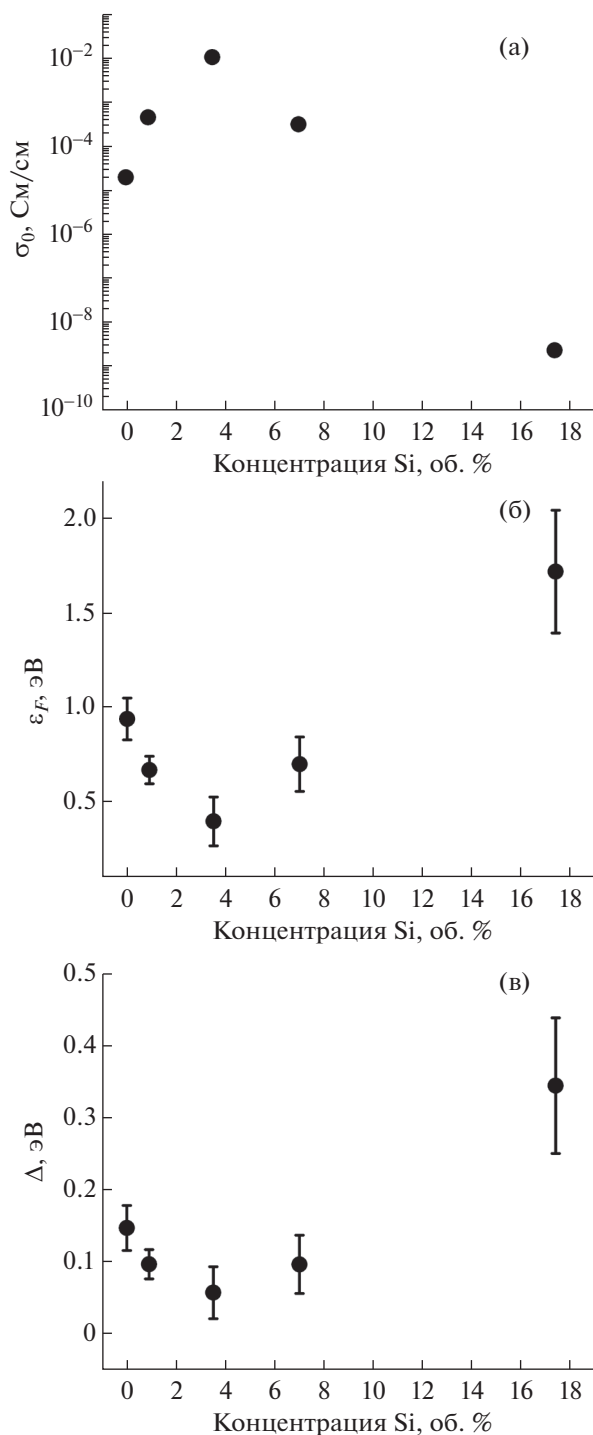
Результаты, полученные для предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$ , показаны на рис. 5а. Как видно из рисунка, для “чистого” РЗНТ величина  $\sigma_0$  составляет  $10^{-5}$  См/см. При увеличении концентрации введенных в композит nc-Si значение  $\sigma_0$  сначала увеличивается до значений  $\sim 10^{-2}$  См/см, а затем заметно уменьшается и для композита РЗНТ/nc-Si с содержанием nc-Si 17.4% принимает значение  $\sim 10^{-9}$  См/см.

Зависимость положения уровня Ферми от объемной доли введенных nc-Si изображена на рис. 5б. Из рисунка видно, что при добавлении малых концентраций nc-Si  $\varepsilon_F$  сначала уменьшается, достигая минимального значения при объемной доле кремния вблизи 4%, а затем увеличивается.

На рис. 5в представлена зависимость от объемной доли введенных nc-Si параметра  $\Delta$ , характеризующего ширину гауссового распределения плотности состояний. Полученное значение  $\Delta$  для “чистого” РЗНТ составляет 0.14 эВ, что согласуется с данными [20]. Как видно из рисунка, добавление в полимер небольших концентраций nc-Si приводит к уменьшению  $\Delta$  до значения 0.06 эВ для композита с объемным содержанием НЧ  $\sim 4\%$ . При дальнейшем увеличении концентрации введенных НЧ величина  $\Delta$  возрастает.

Значения  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_F$  и  $\Delta$  должны во многом зависеть от плотности состояний. Для выяснения возможного влияния введенных НЧ на распределение плотности состояний в композитном материале рассмотрим возможное влияние введенных nc-Si на структуру РЗНТ/nc-Si.

Согласно [29] добавление nc-Si в РЗНТ влияет на кристалличность полимера. При увеличении доли nc-Si наблюдается сначала рост степени



**Рис. 5.** Зависимости параметров  $\sigma_0$  (а),  $\epsilon_F$  (б) и  $\Delta$  (в) от объемной доли nc-Si в исследованных композиционных образцах. Погрешность величины на рис. 5а не превышает размеров точки.

кристалличности цепочек РЗНТ, а затем ее уменьшение.

Рассмотрим область малых концентраций введенных нанокристаллов. Увеличение кристалличности авторы [29] связывают с тем, что nc-Si

могут выступать в роли зародышеобразующих агентов, обеспечивающих большее межфазное пространство для дальнейшей кристаллизации цепочек РЗНТ. Увеличение степени кристалличности полимера означает уменьшение степени беспорядка его структуры. Это должно привести к уменьшению  $\Delta$ . При этом уровень Ферми должен сместиться к середине распределения плотности состояний. Именно такое поведение параметров  $\Delta$  и  $\epsilon_F$  наблюдается при малой концентрации введенных nc-Si.

Однако можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации введенных НЧ может приводить к обратному эффекту, а именно, к увеличению беспорядка и, как следствие, увеличению  $\Delta$ . При этом значение  $\epsilon_F$  также должно увеличиваться, что и наблюдается в эксперименте (рис. 5).

Значение  $\sigma_0$  определяется произведением концентрации локализованных состояний  $N$  и параметра  $\mu_0$ . Однако согласно [20] параметр  $\mu_0$  обратно пропорционален  $N$ , поэтому значение  $\sigma_0$  не должно зависеть от  $N$ . Более того, маловероятно ожидать изменения  $N$  в значительных пределах при введении nc-Si, как это наблюдается для  $\sigma_0$  (рис. 5а). В то же время параметр  $\mu_0$  сильно (экспоненциально) зависит от средней длины прыжка носителей заряда: чем больше средняя длина прыжка, тем меньше значение  $\mu_0$  [20].

Разумно предположить, что с уменьшением параметра  $\Delta$  средняя длина прыжка станет меньше из-за уменьшения разброса локализованных состояний по энергии. В результате возрастет значение  $\mu_0$  и, как следствие,  $\sigma_0$ . Увеличение  $\Delta$ , наоборот, приведет к уменьшению  $\sigma_0$  (рис. 5).

Отметим, что добавление nc-Si может приводить и к увеличению концентрации дырок в РЗНТ. Это следует из энергетической диаграммы границы раздела между РЗНТ и nc-Si, полученной на основе анализа данных, представленных в [25, 27], и показанной на рис. 6. Как видно из рисунка, на границе раздела РЗНТ и nc-Si отсутствует энергетический барьер для дырок. Таким образом, при добавлении nc-Si в РЗНТ можно ожидать увеличения равновесной концентрации носителей заряда (дырок), что также может влиять на положение уровня Ферми.

### ФОТОПРОВОДИМОСТЬ РЗНТ И КОМПОЗИТОВ РЗНТ/nc-Si

Естественно ожидать, что изменение распределения плотности электронных состояний при добавлении nc-Si в РЗНТ должно повлиять и на фотопроводимость материала. На рис. 7 представлены спектральные зависимости фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph} = \sigma_{ph} - \sigma$  (где  $\sigma_{ph}$  — проводимость



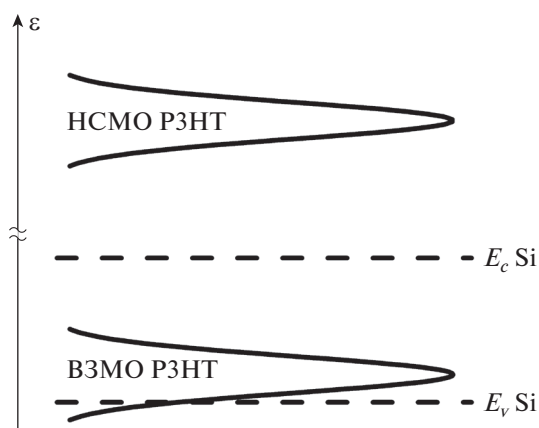


Рис. 6. Энергетическая зонная диаграмма наночастицы Si в P3HT.

при освещении), нормированной на число падающих квантов, полученные для “чистого” P3HT и композитов P3HT/nc-Si с содержанием НЧ 3.5% (композит с максимальной проводимостью) и 17.4% (композит с минимальной проводимостью).

Как видно из рисунка, спектральные зависимости фотопроводимости по характеру близки друг другу. В спектрах фотопроводимости наблюдается некоторая особенность при энергии кванта 1.9 эВ, которая соответствует значению оптической ширины запрещенной зоны в P3HT [30]. Заметим, что согласно данной работе, энергия ~1.9 эВ в спектре поглощения P3HT соответствует фотовозбужденным переходам между максимумами плотности состояний ВЗМО и НСМО, сопровождающимся появлением экситонов. Поэтому можно предположить, что наблюдаемая в спектре фотопроводимости P3HT особенность при 1.9 эВ соответствует фотовозбужденным экситонам, которые в результате тепловой диссоциации дают вклад в фотопроводимость. Поскольку данная особенность присутствует как в P3HT, так и в композитах P3HT/nc-Si, можно предположить, что введение nc-Si в P3HT не приводит к изменению положения центров энергетических зон ВЗМО и НСМО полимера и энергии связи экситонов.

Фотопроводимость полимера при энергиях квантов 1.1–1.9 эВ может определяться переходами между хвостами гауссовых распределений состояний ВЗМО и НСМО также с образованием экситонов. При этом уменьшение параметров  $\Delta$  для ВЗМО и НСМО должно приводить к сдвигу края поглощения в область больших энергий. Как видно из рис. 7, для образца P3HT/nc-Si с содержанием НЧ 3.5% значение  $\Delta$  уменьшается по сравнению со значением  $\Delta$  для P3HT и край фотопроводимости для этого образца смещается в область больших энергий кванта. В случае

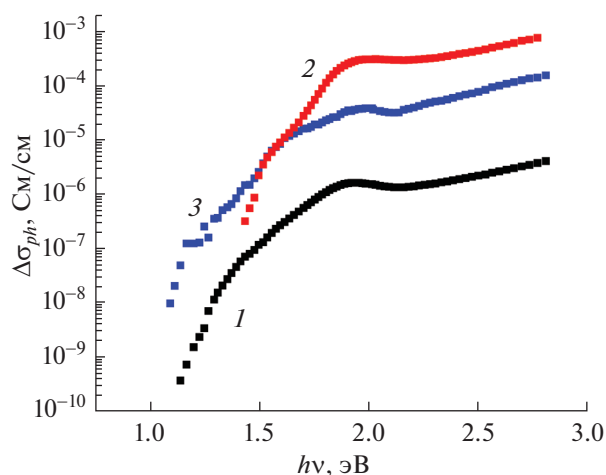


Рис. 7. Спектральные зависимости фотопроводимости P3HT (1) и композитов P3HT/nc-Si с содержанием наночастиц 3.5 (2) и 17.4% (3). Погрешность величины не превышает размеров точки на рисунке.

P3HT/nc-Si с содержанием НЧ 17.4% значение  $\Delta$ , наоборот, увеличивается, и край фотопроводимости смещается в область меньших энергий кванта (рис. 7). Выше экспериментально определили зависимость  $\Delta$  для состояний ВЗМО от концентрации nc-Si, в то же время, учитывая корреляцию значения  $\Delta$  со степенью беспорядка в системе, можно ожидать аналогичную зависимость от концентрации НЧ для распределения состояний НСМО. Таким образом, вводя nc-Si в P3HT, можно смещать край фотопроводимости в область как больших, так и меньших энергий кванта.

Как видно из рис. 7, добавление nc-Si в P3HT заметно увеличивает величину фотопроводимости во всем исследованном спектральном диапазоне. Это увеличение может быть связано с повышением вероятности диссоциации экситонов на свободные электрон и дырку, дающих вклад в фотопроводимость. Последнее можно пояснить с помощью энергетической диаграммы гетероперехода между nc-Si и P3HT, представленной на рис. 6. 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.

Отметим, что 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 внешних фотопреобразователях. Отметим, что добавление nc-Si в полимер в использованных в данной работе концентрациях не изменяет существенным образом механизмы ге-

нерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в нем. Это позволяет использовать композитный материал в многослойных структурах, сохраняя особенности энергетической структуры и электронных процессов на границах с другими слоями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то что результаты работы получены для системы РЗНТ/nc-Si, можно предположить наличие рассмотренных эффектов в аналогичных композиционных системах на основе органических полупроводников, содержащих небольшие концентрации неорганических наночастиц. Можно предположить, что представленная модель переноса носителей заряда справедлива не только для РЗНТ, но и для широкого круга органических полупроводников, содержащих нанокристаллические включения. То есть введение в структуру полимера небольшой доли неорганических наночастиц должно влиять на распределение плотности состояний, которое определяет электронные процессы в материале. Проведенные исследования показали, что расположение ВЗМО и НСМО в органическом полупроводнике относительно краев зон в неорганической наночастице может влиять на концентрацию свободных носителей заряда и эффективность диссоциации фотовозбужденных экситонов.

Показанная возможность увеличения фотопроводимости РЗНТ при добавлении nc-Si имеет большое значение для технических приложений, в частности для солнечных элементов и фотодетекторов. Отметим, что кремний редко используется исследователями в качестве неорганической добавки в полимеры. В то же время технологии получения кремния наиболее хорошо отработаны. Поэтому использование nc-Si в сочетании с органическими материалами представляется наиболее перспективным с практической точки зрения.

В работе использовано оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-23005).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X., Song W., Liu B. et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 9. P. 1202. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201786>
2. Hsiao Y., Fang T., Ji L. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 18. № 1. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.030>
3. Günes S., Sariciftci N.S. // Inorgan. Chim. Acta. 2008. 361. № 3. P. 581. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.06.042>
4. Wu M.C., Lin Y.Y., Chen S. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 468. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.11.080>
5. Venkataprasad Bhat S., Govindaraj A., Rao C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. № 8. P. 2318. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.047>
6. Zhang W., Xu Y., Wang H. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. № 10. P. 2880. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.005>
7. Wright M., Uddin A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. V. 107. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>
8. Dayneko S., Tameev A., Tedoradze M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 6. P. 063302. <https://doi.org/10.1063/1.4817722>
9. Dayneko S., Linkov P., Martynov I. et al. // Physica E. 2016. V. 79. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.01.007>
10. Berger P.R., Kim M. // J. Renew. Sustain. Energy. 2018. V. 10. № 013508. <https://doi.org/10.1063/1.5012992>
11. Vanlaeke P., Swinnen A., Haeldermans I. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 14. P. 2150. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.010>
12. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 31. P. 3597. <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>
13. Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 6. P. 1076. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060230>
14. Supriyanto A., Mustaqim A., Agustin M. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 107. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012050>
15. Hemaprabha E., Pandey U.K., Chattopadhyay K., Ramamurthy P.C. // Sol. Energy. 2019. V. 173. P. 744. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.020>
16. Kim S., Jeon K., Lee J.C. et al. // Appl. Phys. Express. 2012. V. 5. № 022302. P. 1. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.022302>
17. Zhao S., Pi X., Mercier C. et al. // Nano Energy. 2016. V. 26. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.040>
18. Bassler H. // Phys. Status Solidi B. 1993. V. 175. № 15. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221750102>
19. Bassler H. // Phys. Status Solidi B. 1981. V. 107. № 9. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221070102>
20. Baranovskii S.D. // Phys. Status Solidi Basic Res. 2014. V. 251. № 3. P. 487. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350339>
21. Saitov S.R., Amasev D.V., Tameev A.R., Kazanskii A.G. // Organic Electronics. 2020. 86. 105889. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105889>



22. *Baranovskii S.D.* // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2018. V. 215. № 12.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700676>
23. *Maxwell Garnett J.C.* // R. Soc. London. 1904. V. 203. № 385. P. 385.  
<https://doi.org/10.1098/rsta.1904.0024>
24. *Bruggeman D.A.G.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1935. V. 416. № 7. P. 636.  
<https://doi.org/10.1002/andp.19354160705>
25. *Niesar S., Dietmueller R., Nesswetter H. et al.* // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2009. V 206. № 12. P. 2775.  
<https://doi.org/10.1063/1.3086299>
26. *Eroshova O.I., Perminov P.A., Zobotnov S.V. et al.* // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 6. P. 831.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774512030066>
27. *Kim T.Y., Park N.M., Kim K.H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 22. P. 5355.  
<https://doi.org/10.1063/1.1814429>
28. *Rep D., Huisman B.H., Meijer E.J. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. 2001. V. 660. P. JJ7.9.1.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-660-JJ7.9>
29. *Kim J., Nam S., Jeong J. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2012. V. 61. № 2. P. 234.  
<https://doi.org/10.3938/jkps.61.234>
30. *Deibel C., Mack D., Gorenflot J. et al.* // Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81. №. 8. P. 1.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085202>