

## ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА P3HT И НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

А.В. Павликов<sup>1)</sup>, К.А. Савин<sup>1), 2)</sup>, П.А. Форш<sup>3), 4)</sup>, Д.В. Амасев<sup>5)</sup>, А.Г. Казанский<sup>1)</sup>, А.Р. Тамеев<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские Горы 1/2, 119991 Москва, Россия, pavlikov@physics.msu.ru,  
savinkonstantin93@gmail.com, kazanski@phys.msu.ru

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

<sup>3)</sup>Московский физико-технический институт,  
Институтский переулок 9, 141701 Долгопрудный, Московская область, Россия, phorsh@mail.ru,

<sup>4)</sup>НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия

<sup>5)</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия, amoslegkie@gmail.com

<sup>6)</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, a.tameev@gmail.com

В настоящее время композитные материалы на основе органического полимера и неорганических наночастиц становятся перспективными материалами для изготовления на их основе эффективных солнечных элементов. Кремний, являясь наиболее важным для солнечной энергетики неорганическим материалом, может рассматриваться в качестве составной части указанных композитных материалов. В нашей работе мы исследовали свойства композитного материала, состоящего из нанокристаллов кремния (nc-Si), введенных в классический органический фоточувствительный полимер поли (3-гексилтиофен) (P3HT). Обнаружено, что оптические и фотоэлектрические свойства полимера при добавлении в него nc-Si существенным образом улучшаются. В частности, увеличивается проводимость, растет фоточувствительность композита. Полученные результаты указывают, что композит P3HT/nc-Si может рассматриваться в качестве перспективного материала для применения в фотовольтаике.

**Ключевые слова:** гибридные солнечные элементы; наночастицы кремния; P3HT; фотопроводимость.

## PHOTOCONDUCTIVITY OF COMPOSITES BASED ON POLYMER P3HT AND SILICON NANOPARTICLES

Aleksandr Pavlikov<sup>1)</sup>, Konsantin Savin<sup>1), 2)</sup>, Pavel Forsh<sup>3), 4)</sup>,

Dmitrij Amasev<sup>5)</sup>, Andrej Kazanskij<sup>1)</sup>, Aleksej Tameev<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,  
pavlikov@physics.msu.ru, savinkonstantin93@gmail.com, kazanski@phys.msu.ru

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

<sup>3)</sup>Moscow Institute of Physics and Technology,  
9 Institutsky Per., 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russia, phorsh@mail.ru

<sup>4)</sup>NRC «Kurchatov Institute», 1 Akademika Kurchatova Sq., 123182 Moscow, Russia,

<sup>5)</sup>Prokhorov General Physics Institute, 38 Vavilov Str., 119991 Moscow, Russia, amoslegkie@gmail.com

<sup>6)</sup>The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,  
Leninsky Ave 31, 119071 Moscow, Russia, a.tameev@gmail.com

In recent years, composite materials based on organic polymer and inorganic nanoparticles have become promising materials for the manufacture of efficient solar cells on their basis. The effectiveness of such elements is constantly growing due to the use of new materials and the modernization of technologies for their production. However, due to the low cost of materials and ease of production, the cost of such batteries is reduced.

At the moment, there are works devoted to the study of the parameters of solar cells based on a P3HT composite with nc-Si nanoparticles introduced. At the same time, the electrical, photoelectric, and optical properties of the composite material itself are practically not investigated.

In our work, we include p-type silicon nanocrystals in P3HT at concentrations of 10 and 30% by weight. The behavior of the dark conductivity and photoconductivity of the composites on the proportion of Si nanoparticles indicates that an increase in the proportion of nanocrystals in the P3HT polymer film leads to a significant increase (about 10 times) in both the dark conductivity and photoconductivity. The spectral dependences of photoconductivity showed that the samples have photoconductivity at quanta energies of 1.2 eV, and the samples with Si nanoparticles have photoconductivity at lower energy of quanta. In addition, one can also note an increase in the photoconductivity of the composite by an order of magnitude in the entire spectral range under study.

In the course of the study, it was found that the addition of n-type silicon nanoparticles in P3HT at concentrations of 10-30% by weight leads to a noticeable improvement in the electrical and photoelectric properties of the material. The results indicate that the P3HT/nc-Si composite can be considered as a promising material for use in photovoltaics.

**Keywords:** Hybrid solar cells; silicon nanoparticles; P3HT; photoconductivity.

### Введение

В последние годы солнечные элементы на

основе полимерных материалов привлекают к себе внимание научного сообщества. Эффективность таких элементов постоянно растет за счет

использования новых материалов и модернизации технологий их получения. При этом благодаря дешевизне и простоте производства, стоимость батарей, основанных на полимерных материалах, уменьшается.

Одним из интересных подходов, ведущих к возможному улучшению спектральных характеристик, поглощения, транспортных свойств органических полупроводников заключается в создании композитов полимера с неорганическими полупроводниковыми частицами. Согласно имеющимся данным различные полимеры, такие как P3HT, PCBM, MEH-PPV, PFB и F8BT использовались в комбинации с наночастицами CdSe [1], CdS [1], PbS [2], PbSe [3], ZnO [4], CuInS<sub>2</sub> [5], Si [6, 7]. Полупроводниковые наночастицы можно вводить в оптоэлектронные устройства на основе полимерных материалов с использованием стандартных методов обработки растворов, сохраняя преимущества технологических решений производства. При этом создаваемые гибридные солнечные элементы обладают более широким спектральным диапазоном эффективного поглощения [8] и более высоким КПД [7].

Среди различных видов полупроводниковых наночастиц, наночастицы кремния nc-Si занимают особое место вследствие нетоксичности данного материала и доступности кремния. В настоящее время имеются работы, посвященные изучению параметров солнечных элементов на основе композита P3HT с введенными наночастицами nc-Si [6–8]. В то же время электрические, фотоэлектрические и оптические свойства самого композитного материала практически не исследованы. Изучение электрофизических свойств таких композитов является крайне важной задачей, поскольку позволяет установить корреляцию между структурой и физическими свойствами композитов и тем самым определить оптимальные параметры структуры, состоящей из полимеров с введенными в них наночастицами кремния, перспективной для использования в солнечных элементах.

### Основная часть

В нашей работе были исследованы тонкие пленки композитных материалов на основе органического полимера поли(3-гексилтиофена) P3HT с различным содержанием наночастиц кремния Si. Наночастицы кремния были получены методом электрохимического травления подложки монокристаллического кремния p-типа (10-20 мОм\*см) в спиртовом растворе концентрированной плавиковой кислоты. Травление происходило в течение 90 минут. Дисперсия наночастиц в хлорбензоле готовилась в ультразвуковой ванне на протяжении часа. Композит получали смешением дисперсии наночастиц и раствора P3HT с обработкой в УЗ (30 мин) и последующим поливом на горизонтальные подложки (стекло). Весовая доля наночастиц Si в пленках составляла 0, 10 и 30 %. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленки были напылены алюминиевые контакты в планарной конфигурации. Исследования проводились в области линейности вольтамперных

характеристик образцов при напряженности электрического поля около 150 В/см.

В таблице 1 даны значения темновой проводимости ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\Delta\sigma_{ph}$ ) (разность между проводимостью при освещении и темновой проводимостью) пленок композитов с различной долей наночастиц Si. Измерения проводились при освещении пленок монохроматическим светом с энергиями квантов 1.71 эВ и 2.21 эВ. Мощность освещения составляла 48 мВт и 2.5 мВт соответственно. Использование двух энергий квантов света было обусловлено тем, что в исследуемом композите присутствуют два материала (кремний и полимер) с разными ширинами запрещенной зоны, которым соответствуют энергии 1.12 и 1.9-2.0 эВ.

Таблица 1. Темновая проводимость и фотопроводимость, при освещении 1.71 эВ и 2.21 эВ, композитов с разной долей нанокристаллов

Table 1. Dark conductivity and photoconductivity, with illumination of 1.71 eV and 2.21 eV, of composites with different fractions of nanocrystals

	$\sigma_d$ , S/sm	$\Delta\sigma_{ph}/N$ , arb. un (1.71 eV)	$\Delta\sigma_{ph}/N$ , arb. un (2.21 eV)
0%	3.78E-09	5.75E-08	1.44E-07
10%	3.31975E-08	2.77E-07	1.39E-06
30%	2.128E-08	3.38E-07	5.07E-07

Как видно из рисунка, введение нанокристаллов кремния в пленку полимера P3HT приводит к значительному увеличению (примерно в 10 раз) как темновой проводимости, так и фотопроводимости. Увеличение темновой проводимости может быть связано с увеличением вклада нанокристаллов кремния в перенос носителей заряда в композиционном материале. В тоже время увеличение фотопроводимости может быть вызвано увеличением вероятности развала созданных светом экситонов на электроны и дырки на границе раздела полимера с наночастицами кремния.

Для исследованных композитов были также получены спектральные зависимости фотопроводимости, представленные на рис. 1. Данные зависимости были получены при нахождении пленок в атмосфере воздуха.

На рисунке видно, что исследованные образцы обладают фотопроводимостью при энергиях квантов света, превышающих 1.2 эВ, причем введение в полимер наночастиц Si приводит к некоторому смещению края фотопроводимости в область меньших энергий. Это может быть связано с вкладом наночастиц Si в фотопроводимость композита, поскольку кристаллический кремний имеет ширину запрещенной зоны 1.12 эВ. Поэтому можно считать наночастицы кремния сенсбилизаторами полимера P3HT. При этом можно отметить, что изменение доли наночастиц кремния от 10 до 30 % приводит к изменению формы спектра фотопроводимости при энергиях квантов, больших 1.7 эВ. Можно предположить, что увеличение концентрации наночастиц Si может приводить к их агломерации, что, в свою очередь,

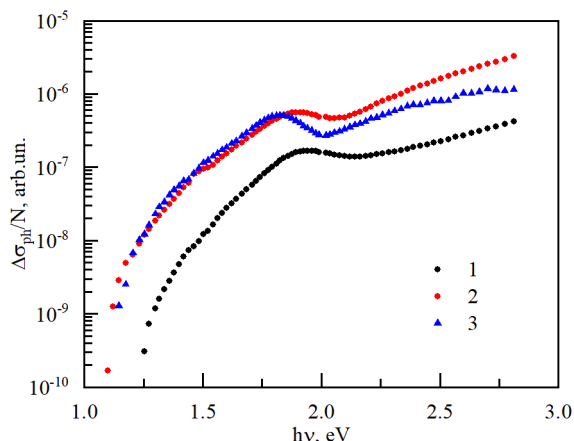


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости композитов с содержанием наночастиц кремния. Кривая 1 соответствует композиту с содержанием 0 % наночастиц Si, кривая 2 – 10 %, 3 – 30 %

Fig. 1. Spectral dependences of the photoconductivity of composites containing silicon nanoparticles. Curve 1 corresponds to a composite with 0% Si nanoparticles, curve 2 - 10%, 3 - 30%

приводит к изменению спектральной зависимости фотопроводимости.

### Закключение

В ходе проведенного исследования обнаружено, что добавление в РЗНТ наночастиц кремния п-типа в концентрациях 10-30 % вес. приводит к заметному улучшению электрических и фотоэлектрических свойств материала. Введение наночастиц кремния улучшают фотоэлектрические характеристики композита, увеличивая

фоточувствительность во всем спектральном диапазоне и смещая край спектра фотопроводимости в ближнюю ИК область.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-23005.

### Библиографические ссылки / References

1. Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. Charge separation and transport in conjugated-polymer. Semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. 1996; 54(24): 628–37.
2. McDonald S.A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P.W., Klem E.J., Levina L., et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. 2005; 4.
3. Thapa R., Choudhury K.R., Kim W.J., Sahoo Y., Cartwright A.N., Paras N., et al. Polymeric nanocomposite infrared photovoltaics enhanced by pentacene. 2008; 252112: 1–4.
4. Beek W.J.E., Wienk M.M., Janssen R.A.J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Adv. Mater.* 2004; 16(12): 1009–1013.
5. Arici E., Sariciftci N.S., Meissner D. Hybrid solar cells based on nanoparticles of CuInS<sub>2</sub> in organic matrices. *Adv. Funct. Mater.* 2003; 13(2): 165–170.
6. Liu C.Y., Holman Z.C., Kortshagen U.R. Optimization of Si NC/P3HT hybrid solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2010; 20(13): 2157–2164.
7. Zhao S., Pi X., Mercier C., Yuan Z., Sun B., Yang D. Silicon-nanocrystal-incorporated ternary hybrid solar cells. *Nano Energy* [Internet]. 2016; 26: 305–312. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.040>
8. Niesar S., Dietmueller R., Nesswetter H., Wiggers H., Stutzmann M. Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. *Phys Status Solidi Appl Mater Sci.* 2009; 206(12): 2775–2781.