Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

ЗВАЙГЗНЕ МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный руководитель: **Чистяков Александр Александрович**

доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Физики микро- и наносистем» НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: **Казанский Андрей Георгиевич**
доктор физико-математических наук, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Тарасов Сергей Анатольевич
доктор технических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

Мочалов Константин Евгеньевич
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «23» июня 2021 г. в __ час. __ мин. на заседании диссертационного совета МИФИ 01.02 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте https://ds.mephi.ru/ федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Ученый секретарь диссертационного совета МИФИ 01.02
доктор физ.-мат. наук, доцент Руднев Игорь Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Уровень развития технологий и синтеза коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ), которые иногда называют искусственными атомами, позволяет в настоящее время создавать твердые тела нового типа – КТ-конденсаты. Исследования нового типа конденсированных сред весьма актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поскольку по своим свойствам они качественно отличаются от традиционных твердых тел и обладают уникальными характеристиками, перспективными с точки зрения приложений [1,2].

Известно, что благодаря эффекту квантового пространственного ограничения такие оптические параметры КТ, как спектры поглощения и люминесценции, зависят от размеров нанокристаллов. Таким образом, меняя их размеры, а также химический состав, можно получить люминофоры с излучением в широкой области длин волн – от УФ до ИК диапазона. Спектр люминесценции КТ представляет собой относительно узкую полосу, положение максимума которой зависит от размера КТ, а ширина определяется разбросом КТ по размерам. Практически важной особенностью нанокристаллов является также способность существования в виде растворов, что позволяет легко получать покрытия и конденсаты КТ недорогими методами, например, спин-коатингом. При этом в конденсатах КТ эффект размерного квантования проявляется уже на масштабах макрообразца. Именно с этим связаны особенности в процессах переноса электронного возбуждения (экситонов) и заряда [1,2].

Уникальные электрофизические и оптические свойства, а также относительная простота изготовления делают конденсаты квантовых точек перспективным материалом в области создания светоизлучающих устройств [3], детекторов оптического излучения [4], транзисторов [5], солнечных батарей [6], биометок [7].

В последнее время большое количество исследований направлено на изучение КТ халькогенидов свинца в качестве материала для фотовольтаических преобразователей. Использование нанокристаллов халькогенидов свинца позволяет расширить спектр поглощения элементов в инфракрасную область и охватить большую часть спектра солнечного излучения. Наиболее распространенными типами фотовольтаических элементов с КТ являются структуры с гетеропереходом между органическим полупроводником (ОП) и КТ. При этом граница раздела между КТ и органическим полупроводником может быть, как планарная, при послойном нанесении КТ и ОП, так и объемная, при смешивании КТ с ОП для формирования слоя [1].

Применение КТ в фотовольтаических устройствах имеет множество преимуществ. Они обеспечивают возможность тонкой настройки уровней энергетической диаграммы элемента, модификации поверхности и, что особенно важно, высокоэффективного поглощения света, в том числе в ближнем инфракрасном диапазоне. Однако эффективность преобразования таких устройств на сегодняшний день невысока, что в большой мере связано со сложностью достижения эффективного переноса заряда в устройстве [1,2]. Большое влияние на указанные свойства оказывают химическая структура, а также длина молекул лиганда, покрывающих поверхность КТ после коллоидного синтеза [1]. Выбор поверхностного лиганда обуславливает пространственное разделение между соседними КТ и характеристики барьера для носителей заряда, таким образом, играя решающую роль в достижении высоких значений подвижности носителей и проводимости слоев КТ. Однако, на сегодняшний день механизмы процессов переноса энергии и заряда между КТ, а также между КТ и ОП остаются не до конца изученными.

Таким образом, использование КТ в фотовольтаических системах является перспективной технологией, которая может обеспечить относительно высокий КПД при крайне низких затратах. При этом, как уже отмечалось выше, КТ халькогенидов свинца являются наиболее многообещающим материалом. Дальнейшее улучшение характеристик, по-видимому, будет связано с дальнейшим совершенствованием технологии синтеза КТ и замещения поверхностных лигандов. Вместе с тем необходимо отметить, что практическое применение халькогенидов свинца все еще ограничено из-за недостаточного понимания химии их поверхности, диссоциации экситонов и процессов переноса заряда в конденсированных слоях на их основе.

Цель работы

Целью настоящей работы является создание и исследование фотофизических и электрофизических свойств наногибридных структур на основе квантовых точек PbS и органических полупроводников для разработки фотовольтаических элементов нового поколения.

Основными задачами диссертационной работы являются

1. Изучение спектральных и фотофизических свойств в наноструктурах на основе пленок квантовых точек PbS с различными лигандами.
2. Исследование проводимости и фотопроводимости в наноструктурах на основе пленок квантовых точек PbS с различными лигандами.
3. Исследование фотовольтаических свойств изготовленных планарных наногибридных структур на основе пленок КТ PbS, а также объемных наногибридных структур с КТ PbS в матрице органического полупроводника.
4. Исследование фотовольтаических свойств наногибридных планарных структур на основе пленки КТ с лигандами йодида тетрабутиламмония.
5. Создание солнечных элементов на основе разработанных наногибридных структур.

Научная новизна

1. Впервые получены и исследованы пленки КТ PbS с лигандом 1,6-гександитиол (ГДТ) путем замещения олеиновой кислоты в твердом слое КТ, а также изготовлены фотовольтаические элементы на основе пленок PbS с 1,6-гександитиолом в качестве лигандов (ITO/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al).
2. Впервые экспериментально показано, что фотопроводимость конденсатов КТ PbS в условиях объемной фотогенерации носителей заряда со сравнительно низкой концентрацией носителей экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы поверхностного лиганда.
3. Впервые проведено сравнение эффективности фотовольтаических элементов на основе пленок КТ PbS и КТ PbS в матрице органического полупроводника PCBM. Экспериментально показано, что наибольшей эффективностью обладают фотовольтаические элементы на основе пленок КТ PbS.
4. Впервые разработано и изготовлено фотовольтаическое устройство с фотоактивным слоем на основе КТ PbS в матрице PCBM с градиентом по размерам наночастиц. Экспериментально показано повышение

эффективности в 5 раз относительно аналогичных фотовольтаических устройств, но без градиента.

5. Создана фотовольтаическая ячейка прямой структуры с фотоактивным слоем на основе пленки КТ PbS с йодидом тетрабутиламмония в качестве поверхностных лигандов с эффективностью 4,7 %.

Практическая значимость работы

1. На основании проведенных исследований разработана методика замещения лигандов в КТ PbS для создания элементов с различными фотофизическими и фотовольтаическими свойствами.
2. Продемонстрированная экспоненциальная зависимость фотопроводимости конденсатов КТ PbS от длины молекулы поверхностного лиганда в условиях объемной фотогенерации носителей заряда открывает возможность предварительного подбора оптимальных молекул лиганда.
3. Созданы ячейки на основе конденсатов КТ PbS и исследованы их фотовольтаические свойства.
4. Созданы ячейки на основе КТ PbS в матрице органического полупроводника и исследованы их фотовольтаические свойства.
5. Создана фотовольтаическая ячейка прямой структуры с фотоактивным слоем на основе пленки КТ PbS с йодидом тетрабутиламмония в качестве поверхностных лигандов с эффективностью 4,7 %.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Впервые экспериментально показано, что фотопроводимость конденсатов КТ PbS в условиях объемной фотогенерации носителей заряда экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы поверхностного лиганда. Данный результат хорошо согласуется с прыжковым механизмом переноса носителей заряда между КТ в пленке.
2. Показано, что фотовольтаический эффект обусловлен не только длиной молекулы органического лиганда, но и его физико-химическими свойствами, определяющими влияние на энергетические уровни КТ.
3. Экспериментально показано резкое увеличение фотовольтаического эффекта для КТ PbS с лигандом максимальной длины (олеиновая кислота) при введении КТ в матрицу органического полупроводника.
4. Впервые проведено сравнение эффективности фотовольтаических элементов на основе пленок КТ PbS и КТ PbS в матрице органического полупроводника PCBM. Экспериментально показано, что наибольшей эффективностью обладают фотовольтаические элементы на основе пленок КТ PbS.

5. Создана фотовольтаическая ячейка прямой структуры с фотоактивным слоем на основе пленки КТ PbS с йодидом тетрабутиламмония в качестве поверхностных лигандов с эффективностью 4,7 %.

Апробация работы. Основные результаты работы прошли апробацию на следующих конференциях: Мокеровские чтения. 8-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники (Россия, Москва, 2017); Международная научная конференция «SPIE Photonics Europe 2018» (Франция, Страсбург, 2018); Международная научная конференция «SPIE/COS Photonics Asia 2018» (Китай, Пекин, 2018); Межвузовская студенческая научно-техническая конференция "НТК-2019" (Россия, Москва, 2019); Международная научная конференция Nanomeeting 2019 (Беларусь, Минск, 2019); Всероссийская конференция-школа с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах» (Россия, Уфа, 2019).

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии, а именно: проведена характеризация использованных квантовых точек с помощью спектральных методов и ПЭМ; отработана методика замещения исходных лигандов на новые более короткие молекулы; изготовлены конденсаты КТ с лигандами различной длины - олеиновой кислотой, триоктилфосфин оксидом, 1,6-гександитиолом и гидразином; исследованы оптические и электрофизические характеристики полученных конденсатов КТ; проведен анализ полученных данных; разработана и оптимизирована структура фотовольтаических элементов с планарным гетеропереходом на основе пленок PbS с различными лигандами (ITO/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al); определена оптимальная структура с точки зрения эффективности; разработаны и исследованы фотовольтаические структуры с объемным гетеропереходом на основе КТ PbS, помещенных в матрицу органического полупроводника PCBM (ITO/PEDOT:PSS/PbS+PCBM/ZnO/Al); проведен анализ результатов и сравнение со структурами на основе пленок КТ PbS; разработаны и исследованы фотовольтаические устройства с фотоактивными слоями с градиентом размера КТ по толщине слоя; предложен и разработан новый тип наногибридной структуры на основе КТ с лигандом йодидом тетрабутиламмония (TBAI), фотовольтаический элемент ITO/PEDOT:PSS/PbSTBAI/ZnO/Al, созданный на основе этой структуры продемонстрировал относительно высокий КПД ~5%.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 11 статей в журналах из списка ВАК (8 из которых входят в базу данных Web of Science и SCOPUS). Список публикаций приведен в конце автореферата.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных организациях высшего образования, научных учреждениях и государственных научных центрах Российской Федерации от 20 февраля 2017 г. №14.Y26.31.0011.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 46 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель работы. Обсуждаются научная новизна, научная и практическая значимость; приведены сведения об апробации работы, публикациях автора по теме исследования.

В первой главе («Обзор литературы») приведен обзор литературы по наногибридным структурам на основе полупроводниковых квантовых точек (КТ) и органических полупроводников (ОП). Структурно обзор разделен на три части. В первой части обзора дается представление об основных фотофизических свойствах коллоидных квантовых точек, об эффекте размерного квантования, энергетическом спектре квантовых точек, а также особенностях радиационных переходов в таких структурах. Во второй части рассмотрены основные фотофизические свойства конденсатов квантовых точек. Рассмотрены существующие методы формирования таких конденсированных слоев. Проведен анализ работ по исследованию транспорта носителей заряда в конденсатах квантовых точек. В третьей части обзора обсуждаются фотовольтаические преобразователи. Кратко описаны принципы работы солнечных элементов, основные свойства органических полупроводников. А также представлена актуальная информация о свойствах фотовольтаических структур на основе квантовых точек различной архитектуры, в том числе наногибридных фотовольтаических структур на основе полупроводниковых КТ и ОП. Сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе («Методика эксперимента, экспериментальные установки и материалы») описаны использованные в работе экспериментальные методы и установки, а также использованные материалы – квантовые точки, поверхностные лиганды и другие. Подробно описаны методы формирования конденсатов квантовых точек, процедура замещения лигандов, а также методика изготовления фотовольтаических элементов на основе пленок квантовых точек. Приведены схемы лазерно-люминесцентных установок для измерения спектров люминесценции, поглощения, а также установка для проведения время-разрешенных измерений кинетики затухания люминесценции. Описаны методы определения размеров наночастиц, измерения и анализа характеристик проводимости и фотопроводимости конденсатов квантовых точек. Большое внимание уделяется методам создания и исследования фотовольтаических элементов на основе разработанных наногибридных структур с КТ.

В первом разделе второй главы приведено описание и схемы экспериментальных установок для характеризации оптических свойств растворов и пленок КТ, таких как спектры люминесценции, поглощения, а также кинетика люминесценции. Приведены результаты по характеризации и исследованию используемых материалов.

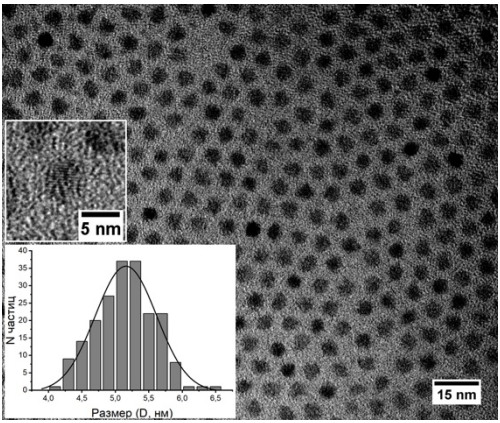

Рисунок 1 – Изображения с ПЭМ квантовых точек PbS размера 5,1 нм с олеиновой кислотой в качестве лиганда.

В рамках данной работы были использованы полупроводниковые квантовые точки PbS синтезированные методом коллоидной химии. В работе были использованы КТ PbS трех различных размеров – 2.9, 4.1 и 5.1 нм. Размеры КТ определялись как прямым методом, по изображению с просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 1), так и исходя из положения первого экситонного пика в спектре поглощения согласно данным из работы [8].

В результате синтеза КТ были покрыты монослоем молекул олеиновой кислоты (ОК) или триоктилфосфин оксида (ТОФО), выступающими в качестве поверхностных лигандов для обеспечения растворимости КТ. В качестве новых органических лигандов были

использованы гидразин и 1,6-гександитиол (ГДТ), длины молекул которых соответственно в 4 и 2 раза меньше по сравнению с молекулой ОК [9].

Во втором разделе второй главы приведено описание методов изготовления и исследования конденсатов КТ. Для изготовления конденсатов КТ использовался метод центрифугирования подложки (спин-коатинга). Полученные в результате конденсаты КТ представляли собой тонкие пленки КТ PbS на стекле. Замещение поверхностных лигандов на гидразин и ГДТ проводилось непосредственно в пленке КТ. В случае использования йодида тетрабутиламмония (TBAI) замещение исходных лигандов производилось в растворе в соответствии с методикой, описанной в [10]. Результат замены исходных молекул лигандов на новые определяли путем анализа ИК-спектров поглощения для пленок КТ. Измерение удельного сопротивления изготовленных конденсатов КТ проводилось 4-х контактным методом (методом ван дер Пау).

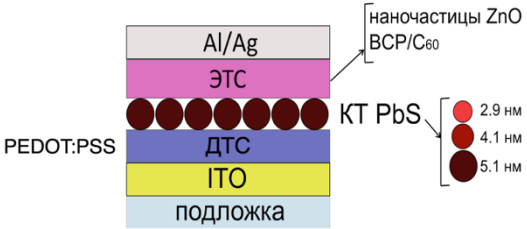

Рисунок 2 – Схематичная структура солнечной ячейки с конденсатом КТ в качестве активного слоя.

В третьем разделе второй главы приведено описание методики изготовления фотовольтаических элементов на основе квантовых точек. В основу таких структур, в качестве активного слоя, легли ранее отработанные тонкие пленки КТ PbS и технология по замене лигандов. Схематическое изображение изготовленных планарных фотовольтаических структур на основе пленок КТ представлено на рисунке 2.

Также были разработаны и изготовлены объемные гибридные структуры на основе КТ PbS в матрице ОП PCBM. Для получения объемных наногибридных слоев КТ+ОП раствор КТ PbS смешивали в соотношении 1:1 по массе со сложным эфиром [6,6]-фенил-С(61) масляной кислоты (PCBM).

В третьей главе («Исследование конденсатов квантовых точек PbS с различными поверхностными лигандами») представлены результаты исследования механизмов переноса электронного возбуждения и носителей заряда в фотоактивных слоях на основе КТ сульфида свинца. Особое внимание уделено влиянию лигандов КТ на исследуемые фотопроцессы.

В первом разделе третьей главы представлены результаты исследования влияния метода замещения лигандов на свойства конденсатов

КТ. Были отработаны две методики – разового и поэтапного замещения лигандов в слое квантовых точек. В первом случае замена лигандов производилась разово в толстой однослойной пленке КТ. Во втором случае замещение лигандов осуществлялось поэтапно в пленке, полученной с помощью послойного нанесения раствора с малой концентрацией КТ. Представлены результаты измерения удельного сопротивления изготовленных различными методами образцов. Показано, что поэтапное формирование конденсата КТ посредством последовательного нанесения тонких слоев КТ и замещения лигандов приводит к более низкому удельному сопротивлению, чем одноразовое нанесение толстого слоя КТ. Это прямо указывает на более высокую эффективность замещения лигандов при поэтапном формировании конденсатов.

Во втором разделе третьей главы представлены результаты исследования оптических свойств конденсатов квантовых точек PbS с различными поверхностными лигандами. Для всех пленок и раствора КТ были исследованы спектры люминесценции и поглощения, а также кинетика затухания люминесценции (рисунки 3 и 4).

В спектрах люминесценции (рисунок 3) наблюдалось красное смещение для пленок КТ относительно раствора (~100 нм для пленки PbS с ОК), которое становилось более выраженным при замещении лиганда на более короткий (до ~300 нм для пленки PbS с гидразином). Помимо сдвига пика спектра люминесценции, менялась также его ширина. При переходе от раствора КТ с ОК в качестве лиганда в пленку, спектр уширялся и значение ширины на полувысоте составляло $\Delta\lambda$=195±8 нм. При замене исходных лигандов в пленке на ГДТ спектр люминесценции сужался до $\Delta\lambda$=159±8 нм, а при замене на гидразин – значительно уширялся $\Delta\lambda$=320±8 нм.

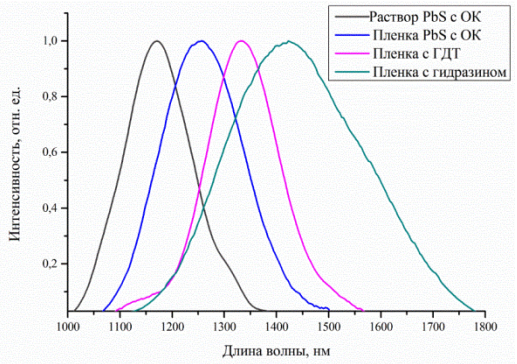

Рисунок 3 – Спектры люминесценции раствора КТ PbS с олеиновой кислотой (ОК) и пленок КТ с ОК, 1,6-гександитиолом (ГДТ) и гидразином в качестве поверхностных лигандов.

Кинетика затухания люминесценции в растворе носила моноэкспоненциальный характер, а время жизни составляло 570 нс. При измерении кинетики затухания люминесценции пленок наблюдалось значительное уменьшение времени затухания люминесценции - для исходных лигандов (ОК) до 160 нс и 40 нс, а при

замещении на ГДТ и гидразин резко падает до 15 и 7 нс соответственно (рисунок 4).

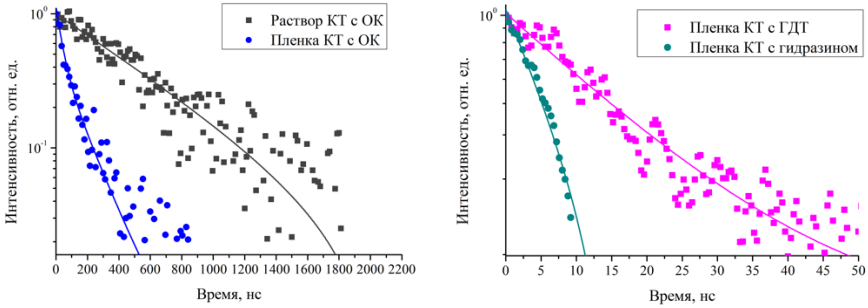

Рисунок 4 – Кинетика затухания люминесценции раствора КТ с олеиновой кислотой (ОК) (слева) и пленок КТ с ОК, 1,6-гександитиолом (ГДТ) и гидразином в качестве поверхностных лигандов (справа).

Как правило наблюдаемое красное смещение в пиках фотолюминесценции КТ, а также укорочение кинетики люминесценции связывают с тремя возможными безызлучательными механизмами [11,12]:

1) Перенос заряда на молекулы лигандов или захват заряда поверхностными ловушками. Однако, как показано в ряде работ [11], эти процессы не являются высокоэффективными в подобных конденсатах КТ PbS.
2) Резонансный перенос энергии через диполь-дипольное взаимодействие от КТ с более широкой запрещенной зоной к КТ с меньшей шириной запрещенной зоны. Однако, как правило, этот процесс переноса энергии обычно приводит к формированию асимметричного спектра за счет тушения люминесценции в синей области спектра, которая не наблюдалась в данном эксперименте. Значение радиуса Ферстера в таких системах лежит в диапазоне 3-7 нм [13], что приводит к тому, что характерное время жизни для резонансной передачи энергии в пленках PbS порядка десятков (до сотни) наносекунд. Подобные значения были получены для пленок КТ с исходными ли-гандами ОК, однако, такие времена не наблюдались для пленок с замещенными лигандами (ГДТ и гидразином). Поэтому падение кинетики люминесценции, по-видимому, не связано с тенденцией усиления резонансного переноса.

3) Перенос заряда между соседними КТ путем «прыжкового» механизма, с учетом вышеизложенных замечаний по 1) и 2), является наиболее вероятным основным механизмом тушения.

Таким образом, результаты спектральных исследований раствора и пленок КТ позволили провести анализ безызлучательных процессов, ответственных за перенос энергии (возбуждения) и заряда. Показано, что чем короче длина молекулы лиганда, тем выше скорость затухания люминесценции. Вероятной причиной корреляции является появление дополнительного канала распада экситона, а именно диссоциации экситона путем переноса носителя заряда на соседнюю КТ. Для подтверждения выдвинутой гипотезы были проведены измерения фотопроводимости пленок КТ.

В третьем разделе третьей главы приведены результаты исследования фотопроводимости конденсатов квантовых точек PbS с различными поверхностными лигандами. Экспериментально установлено, что фотопроводимость в пленках нанокристаллов PbS экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы лиганда (рисунок 5).

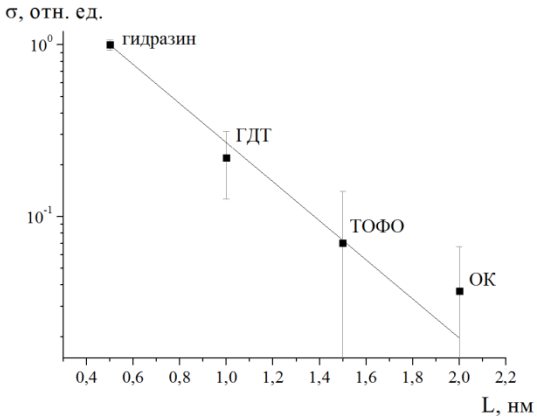

Рисунок 5 – Относительное изменение фотопроводимости пленок σ квантовых точек PbS в зависимости от длины молекулы лиганда L.

Таким образом, фотопроводимость в большей степени определяется длиной лиганда, чем его химической природой или степенью однородности распределения КТ в пленке. Данный результат хорошо согласуется с прыжковым механизмом переноса носителей заряда между КТ в пленке, в рамках которого выражение, описывающее подвижность носителей заряда, имеет экспоненциальную зависимость $\exp(-2\gamma l)$, где γ - обратный радиус локализации волновых функций носителей заряда, l – длина туннельного прыжка, которая в нашем случае совпадает с длиной молекулы лиганда. Полученный результат подтверждает, что транспорт осуществляется путем некогерентных туннельных прыжков [1] (рисунок 6).

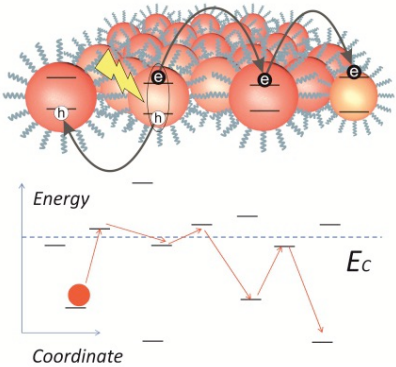

Рисунок 6 – Схематическое изображение принципа «прыжкового» механизма переноса носителей заряда внутри пленки КТ.

Подобная экспоненциальная зависимость подвижности носителей заряда от длины лиганда была получена в работе [14]. Однако в этой работе подвижность измерялась в режиме полевого транзистора (Field Effect Mobility), т.е. в условиях высокого уровня электростатического допирования, при котором глубокие электронные состояния заполнены и не могут работать как ловушки. Между тем, для применения слоев КТ в фотовольтаическом устройстве актуально рассмотрение случая объемной фотогенерации носителей заряда со сравнительно низкой концентрацией носителей, когда «хвост» локализованных состояний контролирует подвижность [1], как в условиях нашего эксперимента.

В четвертой главе («Исследование фотовольтаических элементов на основе квантовых точек») представлены результаты по разработке и исследованию фотовольтаических элементов на основе конденсатов КТ и КТ в матрице органического полупроводника.

В первом разделе четвертой главы представлены результаты по разработке и оптимизации структуры фотовольтаических элементов с планарным гетеропереходом на основе пленок PbS с различными лигандами (ITO/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al). Проведен анализ факторов, влияющих на эффективность фотовольтаического элемента, а также определена оптимальная структура с точки зрения эффективности.

Была изготовлена серия образцов фотовольтаических элементов на основе пленок КТ PbS с различными поверхностными лигандами и материалами ЭТС, в качестве которого были использованы наночастицы ZnO и комбинация C_{60}/BCP. Таким образом, была изготовлена серия образцов ФЭ с различными комбинациями структурных элементов. Причем для каждой возможной комбинации было изготовлено ~2-3 образцов, на каждый из которых напылялось по 4 контакта для измерения ВАХ. Важно отметить, что элементы на основе конденсатов КТ с исходными лигандами ОК не обладали фотовольтаическим эффектом в отличие от элементов, при изготовлении которых проводилось замещение лигандов на новые.

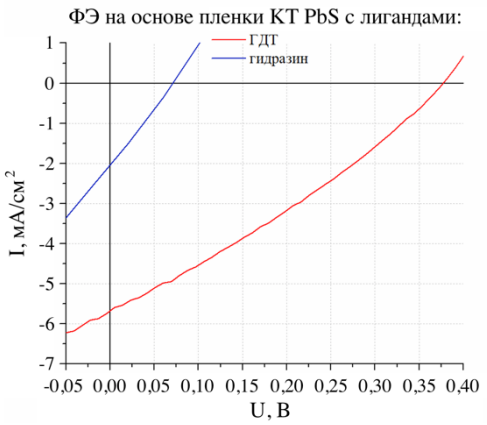

Рисунок 7 – Вольт-амперные характеристики фотовольтаических структур изготовленных на основе слоев КТ PbS диаметром 4,1 нм с различными 1,6-гексадитиолом и гидразином в качестве поверхностных лигандов.

По результатам измерений, для всех исследуемых размеров КТ напряжение холостого хода выше в случае использования ZnO в качестве ЭТС. Анализ фотовольтаических характеристик структур с различными лигандами, проведенный на основе структур с ЭТС на основе ZnO, показал, что ФЭ с ГДТ в качестве лиганда показывают наилучшие характеристики в сравнении с гидразином**.** Причем преимущество наблюдается как в значениях U_{xx}, так и для $I_{кз}$ (рисунок 7).

Таким образом, большей эффективностью обладал элемент на основе КТ с молекулами лиганда ГДТ промежуточной длины ~1 нм. В то время как, для образцов пленок КТ на стекле фотопроводимость была тем выше, чем короче длина лиганда (рисунок 5). Такой результат, вероятнее всего, связан с влиянием молекул лиганда на энергетическую структуру КТ [15] (рисунок 8). В результате чего, сдвиг уровней энергии КТ с различными лигандами относительно положения рабочих уровней других функциональных слоев (ZnO; PEDOT:PSS) и электродов в ячейке может существенно повлиять на эффективность фотовольтаического эффекта.

Таким образом, как было показано выше, если фотопроводимость не зависит от химической структуры и определяется только длиной лиганда, то фотовольтаические характеристики при замене лиганда

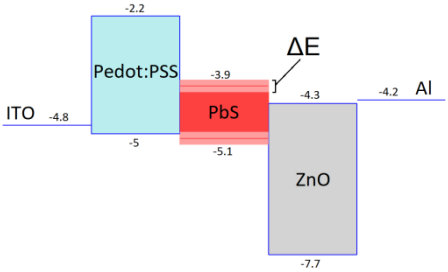

Рисунок 8 – Схематическое изображение энергетических уровней с учетом изменения положения уровней КТ с различными лигандами ΔE.

могут сильно меняться за счет влияния лиганда на взаимное расположение уровней слоев структуры.

Также были изготовлены ФЭ с различной толщиной активного слоя. Толщина изменялась посредством варьирования количества наносимых слоев КТ от 3 до 10. При этом толщина слоя варьировалась от 40 до 120 нм. Для всех образцов были измерены зависимости тока от напряжения. Исследования показали, что оптимальной с точки зрения эффективности толщиной активного слоя фотовольтаического элемента является 70-90 нм, полученная при поэтапном нанесении 6 слоев КТ.

Таким образом, на данном этапе было определено, что оптимальной с точки зрения эффективности является структура ITO/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al с КТ диаметром 4,1 нм с ГДТ в качестве поверхностного лиганда и толщиной активного слоя ~80 нм.

Во втором разделе четвертой главы представлены результаты разработки и исследования фотовольтаических структур с объемным гетеропереходом на основе КТ PbS, помещенных в матрицу органического полупроводника PCBM (ITO/PEDOT:PSS/PbS+PCBM/ZnO/Al). Проведен анализ результатов и сравнение со структурами на основе пленок КТ PbS. Так же представлены результаты разработки и исследования фотовольтаических устройств с фотоактивными слоями с градиентом размера КТ по толщине слоя. Обсуждается эффективность переноса энергии и заряда в слоях с градиентом по размеру КТ.

Основным результатом стало обнаружение заметного фотовольтаического эффекта в структурах с объемным наногибридным слоем PbS+PCBM с исходными лигандами ОК, обладающими наибольшей длиной молекулы (рисунок 9). Таким образом, экспериментально показано резкое увеличение фотовольтаического эффекта для КТ с лигандом максимальной длины (олеиновая кислота) относительно аналогичных структур на основе конденсатов КТ. Однако исследования для структур с замещенными лигандами не выявили устойчивую зависимость от длины молекулы лиганда и не обнаружили существенного увеличения фотовольтаического эффекта.

Отсутствие устойчивой зависимости от длины молекулы лиганда, а также наличие фотовольтаического эффекта для структур с исходными длинными лигандами в случае объемных наногибридных структур может быть связано с размерами и структурой молекул ОП и лигандов. Так PCBM можно отнести к малым молекулам, длина ее в любом направлении не превышает 0,8 нм [16]. Такие малые размеры дают возможность молекулам матрицы ОП проникать внутрь слоя лигандов, находящихся на поверхности КТ, что приводит к сокращению расстояния между донором и акцептором и,

как следствие, к повышению эффективности переноса. При этом длина молекул лиганда может не играть значительной роли.

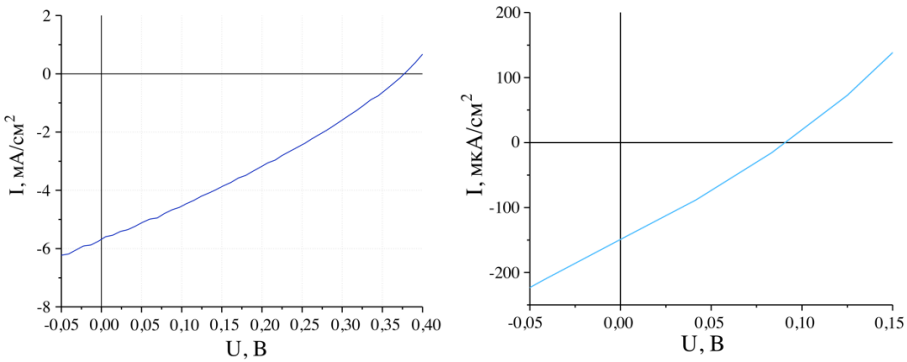

Рисунок 9 – Вольт-амперные характеристики фотовольтаических устройств типа ITO/PEDOT:PSS/фотослой/ZnO/Al с фотослоем на основе пленок КТ PbS (слева) и объемных наногибридных фотоактивных слоев КТ PbS в матрице органического полупроводника PCBM (справа).

Несмотря на то, что при внедрении КТ в матрицу ОП, фотовольтаический эффект наблюдался даже в образцах с незамещенными длинными молекулами лигандов, изготовленные устройства значительно уступали по эффективности структурам на основе пленок КТ (рисунок 9). Данный результат, по-видимому, связан с затрудненным транспортом дырок по КТ в силу значительного пространственного разделения КТ в объеме ОП. Для того чтобы повысить эффективность транспорта заряда в наногибридном слое PbS/PCBM впервые были изготовлены и исследованы фотовольтаические структуры с фотоактивным слоем на основе КТ PbS с градиентом по размеру наночастиц в толщине слоя в матрице органического полупроводника PCBM. Предполагается, что наличие градиента в направлении движения носителей дополнительно стимулирует их перенос и приведет к повышению эффективности.

Для проверки выдвинутой гипотезы были изготовлены фотовольтаические структуры с фотоактивным слоем на основе КТ PbS с градиентом по размеру КТ по толщине слоя в матрице органического полупроводника PCBM (рисунок 10). Фотовольтаический эффект в таких устройствах действительно был выше - эффективность выросла в 5 раз, относительно устройств без градиента. Повышение эффективности может быть обусловлено улучшением транспорта дырок за счет создания в

направлении их движения плавного изменения энергии, стимулирующего транспорт.

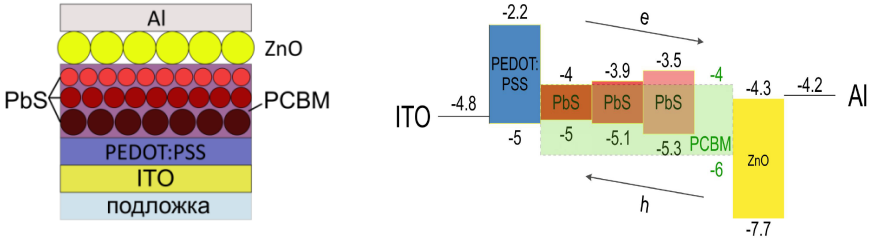

Рисунок 10 – Схематическое изображение и энергетическая диаграмма изготовленных фотовольтаических ячеек с фотослоем на основе объемных наногибридных фотоактивных слоев КТ PbS в матрице органического полупроводника PCBM с градиентом по размеру КТ-5,1/КТ-4,1/КТ-2,9.

Таким образом, было проведено сравнительное исследование фотовольтаических свойств ФЭ на основе пленок КТ PbS+PCBM с различными лигандами и размером КТ. А также изготовлены и исследованы аналогичные структуры, но с градиентом по размеру КТ внутри активного слоя. Измерения ВАХ ФЭ, изготовленных на основе монодисперсных КТ одного размера, не обнаружили явной зависимости от длины молекулы лиганда. Создание внутри активного слоя градиента по размеру КТ действительно привело к улучшению фотовольтаических характеристик. Такие ФЭ обладают относительно высоким напряжением холостого хода, однако их эффективность значительно уступает эффективностям структур на основе конденсатов КТ.

В третьем разделе четвертой главы представлены результаты исследования наногибридных структур на основе пленок КТ PbS с лигандами йодида тетрабутиламмония. В ходе выполнения работ были изготовлены фотовольтаические элементы ITO/PEDOT:PSS/PbS_{TBAI}/ZnO/Al, где в качестве лиганда в активном слое использовался йодид тетрабутиламмония (TBAI). Обсуждается различие в процессах транспорта заряда в пленках КТ PbS с TBAI и в структурах на основе пленок КТ PbS с ранее исследованными лигандами.

Поскольку объемный гетеропереход не показал значительного повышения эффективности устройства, были исследованы наногибридные структуры на основе КТ с новым типом лигандов. Согласно литературным данным йодид тетрабутиламмония (TBAI) при присоединении к КТ

оставляет на ее поверхности атомы йода, что не только значительно сокращает расстояние между соседними КТ, но и повышает эффективность переноса заряда.

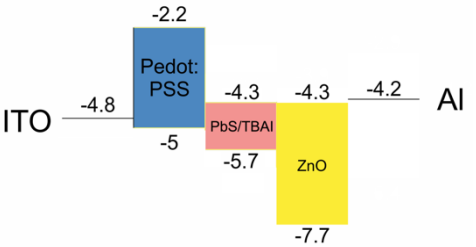

Рисунок 11 – Энергетическая диаграмма фотовольтаического устройства ITO/PEDOT:PSS/PbSTBAI/ZnO/Al на основе КТ PbS диаметром 2,9 нм.

Поскольку как было сказано выше, лиганды могут влиять на положение энергетических уровней КТ, то в данном эксперименте учитывалось влияние йодида тетрабутиламмония на энергетическую структуру КТ. Важно отметить, что в случае использования TBAI, как правило, наблюдается значительный сдвиг в положении уровней энергии КТ - порядка десятых долей эВ [17]. В соответствии с данными работы [10] и с целью оптимизации энергетической диаграммы ФЭ ITO/PEDOT:PSS/PbS_{TBAI}/ZnO/Al для изготовление структуры были выбраны КТ диаметром 2,9 нм. С учетом влияния лигандов, энергетическая диаграмма устройства имела строение, показанное на рисунке 11. Таким образом, относительный сдвиг электронного уровня (проводимости) для используемых КТ PbS составил 0,8 эВ, а дырочного (валентного) – 0,4 эВ.

Измерения ВАХ изготовленной структуры ITO/PEDOT:PSS/PbS_{TBAI}/ZnO/Al приведены на рисунке 12, а основные фотовольтаические характеристики в таблице 1. Как видно, применение TBAI в качестве лиганда позволило значительно повысить не только напряжение холостого хода и ток короткого замыкания, но и фил-фактор (FF). При этом если U_{xx} напрямую связано с взаимным положением энергетических уровней структуры, которое в случае применения TBAI является более выгодным, то $I_{кз}$ и FF определяются характеристиками транспорта в слое КТ.

Расстояние между КТ при замещении лигандов на TBAI оценивается как ~0,5 нм [18], что сопоставимо с размерами гидразина. При этом значения фотопроводимости значительно выше (рисунок 13), что не соответствует тенденции экспоненциального роста фотопроводимости с уменьшением длины молекулы лиганда. Таким образом, по-видимому, механизм переноса в таких структурах уже не носит исключительно «прыжковый» характер. Однако оценки подвижности носителей, а также спектральные исследования позволяют предположить прыжковый механизм транспорта, в таком случае

возрастание подвижности в сравнении со случаем гидразина при переходе к лигандам TBAI связано с уменьшением параметра γ вследствие увеличения перекрытия электронных волновых функций.

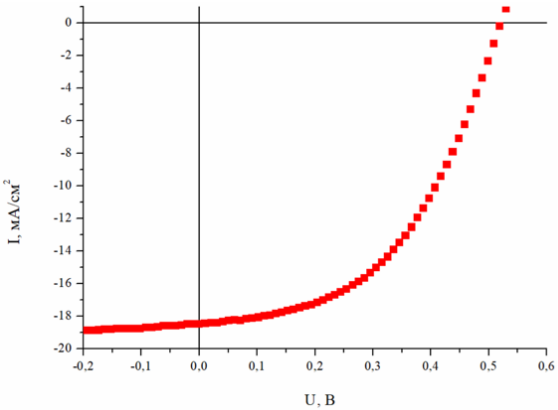

Рисунок 12 – Вольт-амперная характеристика фотовольтаического устройства типа ITO/PEDOT:PSS/PbSTBAI/ZnO/Al.

Таблица 1 – Фотовольтаические характеристики структуры с фотоактивным слоем на основе КТ PbS 2,9 нм с поверхностными лигандами на основе TBAI.

Структура	**U_{xx}, В**	**$I_{кз}$, мА/см^2**	**FF, отн. ед.**	**КПД, %**
ITO/PEDOT:PSS/PbS_{TBAI}/ZnO/Al	0,52	18,47	0,49	4,67

Стоит отметить, что повышение значений $I_{кз}$ и FF может быть также отчасти связано с качеством пленки. Процедура замещения в растворе в отличие от замены в пленке, как правило, не приводит к образованию трещин и поверхностных дефектов.

Применение TBAI лиганда значительно повысило эффективность устройства: максимальный КПД составил 4.7%. Таким образом, наногибридная планарная структура на основе PbS/TBAI является на сегодняшний день наиболее перспективной из исследованных в данной работе.

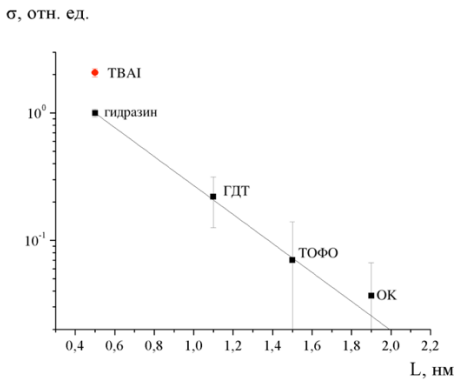

Рисунок 13 – Относительное изменение фотопроводимости пленок σ квантовых точек PbS в зависимости от длины молекулы лиганда L.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Впервые экспериментально показано, что фотопроводимость конденсатов КТ PbS в условиях объемной фотогенерации носителей заряда экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы поверхностного лиганда. Данный результат хорошо согласуется с прыжковым механизмом переноса носителей заряда между КТ в пленке.
2. Показано, что фотовольтаический эффект обусловлен не только длиной молекулы органического лиганда, но и его физико-химическими свойствами, определяющими влияние на энергетические уровни КТ.
3. Экспериментально показано резкое увеличение фотовольтаического эффекта для КТ PbS с лигандом максимальной длины (олеиновая кислота) при введении КТ в матрицу органического полупроводника.
4. Впервые проведено сравнение эффективности фотовольтаических элементов на основе пленок КТ PbS и КТ PbS в матрице органического полупроводника PCBM. Экспериментально показано, что наибольшей эффективностью обладают фотовольтаические элементы на основе пленок КТ PbS.
5. Создана фотовольтаическая ячейка прямой структуры с фотоактивным слоем на основе пленки КТ PbS с йодидом тетрабутиламмония в качестве поверхностных лигандов с эффективностью 4,7 %.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Chistyakov A.A. et al. Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8, № 17. P. 4129–4139.
2. Kagan C.R., Murray C.B. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 10. P. 1013–1026.
3. Caruge J.M. et al. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers // Nat. Photonics. 2008. Vol. 2, № 4. P. 247–250.
4. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors // Nature. 2006. Vol. 442, № 7099. P. 180–183.
5. Talapin D. V, Murray C.B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. // Science (80-.). 2005. Vol. 310, № 5745. P. 86–89.
6. Gur I. et al. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from Solution // Science (80-.). 2005. Vol. 310, № 5747. P. 462–466.
7. Zvaigzne M.A. et al. Fabrication of composite materials from semiconductor quantum dots and organic polymers for optoelectronics and biomedicine: role of surface ligands // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. Vol. 65, № 11. P. 2568–2577.
8. Cademartiri L. et al. Size-dependent extinction coefficients of PbS quantum dots // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 10337–10346.
9. Weidman M.C., Yager K.G., Tisdale W.A. Interparticle Spacing and Structural Ordering in Superlattice PbS Nanocrystal Solids Undergoing Ligand Exchange // Chem. Mater. 2014. Vol. 27, № 2. P. 474–482.
10. Moody N. et al. Decreased Synthesis Costs and Waste Product Toxicity for Lead Sulfide Quantum Dot Ink Photovoltaics // Adv. Sustain. Syst. 2019. Vol. 3, № 10. P. 1900061.
11. Choi J.J. et al. Photogenerated exciton dissociation in highly coupled lead salt nanocrystal assemblies // Nano Lett. 2010. Vol. 10, № 5. P. 1805–1811.
12. Zarghami M.H. et al. P-type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short-chain acids and diacids // ACS Nano. 2010. Vol. 4, № 4. P. 2475–2485.
13. Chou K.F., Dennis A.M. Ferster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors // Sensors. 2015. Vol. 15, № 6. P. 13288–13325.
14. Liu Y. et al. Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and

Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids // Nano Lett. 2010. Vol. 10, № 5. P. 1960–1969.
15. Brown P.R. et al. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange // ACS Nano. 2014. Vol. 8, № 6. P. 5863–5872.
16. Tummala N.R. et al. Static and Dynamic Energetic Disorders in the C60, PC61BM, C70, and PC71BM Fullerenes // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, № 18. P. 3657–3662.
17. Brown P.R. et al. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange // ACS Nano. 2014. Vol. 8, № 6. P. 5863–5872.
18. Bederak D. et al. Comparing Halide Ligands in PbS Colloidal Quantum Dots for Field-Effect Transistors and Solar Cells: research-article // ACS Appl. Nano Mater. American Chemical Society, 2018. Vol. 1, № 12. P. 6882–6889.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации, индексированные в базах Scopus и Web of Science:
1. **M.A. Zvaigzne,** I.L. Martynov, P.S. Samokhvalov, and I.R. Nabiev. Fabrication of composite materials from semiconductor quantum dots and organic polymers for optoelectronics and biomedicine: role of surface ligands - Russ. Chem. Bull., vol. 65 (11), 2016, pp. 2568–2577, (Web of Science, Scopus).
2. A.A. Chistyakov, **M.A. Zvaigzne**, V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, I.L. Martynov, and O. V. Prezhdo. Optoelectronic Properties of Semiconductor Quantum Dot Solids for Photovoltaic Applications - J. Phys. Chem. Lett., vol. 8 (17), 2017, pp. 4129–4139, (Web of Science, Scopus, Q1).
3. **M.A. Zvaigzne**, A.E. Aleksandrov, P.S. Samokhvalov, I.L. Martynov, D.A. Lypenko, A.R. Tameev, V.R. Nikitenko, and A.A. Chistyakov. Influence of the surface ligand molecules length on the optical properties and photoconductivity of PbS quantum dot condensates - Technical Physics Letters, vol. 43 (10), 2017, pp. 879–881, (Scopus).
4. **M.A. Zvaigzne**, A.E. Aleksandrov, Y.V. Goltyapin, A.R. Tameev, and A.A. Chistyakov. Influence of the surface ligands on the optical and electrical properties of PbS QD solids – Proc. SPIE, vol. 10672, 2018, p. 1067235, (Scopus).
5. **M.A. Zvaigzne,** A.E. Aleksandrov, Y.V. Goltyapin, D.A. Lypenko, A.R. Tameev, V.R. Nikitenko, and A.A. Chistyakov. Study and Development of Photovoltaic Structures Based on Quantum Dot Solids of PbS with Various Ligands - Technical Physics Letters, vol. 44 (11), 2018, pp. 1010–1012, (Scopus).

6. V. Krivenkov, P. Samokhvalov, **M. Zvaigzne,** I. Martynov, A. Chistyakov, and I. Nabiev. Ligand-Mediated Photobrightening and Photodarkening of CdSe/ZnS Quantum Dot Ensembles - J. Phys. Chem. C, vol. 122 (27), 2018, pp. 15761–15771, (Web of Science, Scopus, Q1).
7. **M. Zvaigzne,** A. Aleksandrov, Y. Goltyapin, V. Nikitenko, A. Chistyakov, and A. Tameev. PbS quantum dot solids and quantum dot size gradient layers for photovoltaics - Proc. SPIE, vol. 10814, 2018, p. 1081406, (Scopus).
8. Y.V. Goltyapin, **M.A. Zvaigzne,** A.A. Chistyakov, V.R. Nikitenko, P.S. Samokhvalov, I.L. Martynov, and A.R. Tameev. Influence of the length of organic molecules of ligands on the PbS QD solids optical properties - IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 475, 2019, p. 012012, (Scopus).
9. A.E. Aleksandrov, **M.A. Zvaigzne,** I.L. Martynov, D.A. Lypenko, A.R. Tameev, A.A. Chistyakov. Formation and study of PbS quantum dot films with different ligands - IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 475, 2019, p. 012025, (Scopus).
10. A.Yu. Saunina, V.R. Nikitenko, A.A. Chistyakov, **M.A. Zvaigzne,** A. R. Tameev and A. E. Aleksandrov. Analytic Modeling of the of J-V Characteristics of Quantum Dot-Based Photovoltaic Cells - International Journal of Nanoscience, vol. 18 (3), 2019, p. 1940083, (Web of Science, Scopus).

<u>Публикации в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК:</u>

11. А.Е. Александров, **М.А. Звайгзне,** А.Р. Тамеев, А.А. Чистяков. Исследование фотовольтаических свойств тонких пленок на основе композита квантовых точек PbS и производного фуллерена – сложного эфира масляной кислоты - Известия Российской академии наук. Серия физическая, т. 84, № 5, 2020, с. 616–618.