

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»

На правах рукописи

Астафьев Антон Викторович

**Определение квантовой эффективности фотогенерации
носителей заряда в пленках новых полимерных композитов
методом электрографического разряда**

РЕЗЮМЕ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Тамеев Алексей Раисович

Москва — 2024

Актуальность темы исследования.

Органическая фотовольтаика – динамично развивающаяся область науки, обладающая огромным потенциалом. Развитие пленочной электроники вызвано созданием полимерных и композитных материалов, которые позволяют формировать тонкие пленки с применением методов полива слоев из раствора (например, струйная печать) и обладают фотопроводимостью. Поливные технологии формирования пленок имеют преимущество перед технологиями выращивания кристаллических пластин или аморфных слоев из неорганических полупроводников за счет простых технологических требований, что удешевляет изготовление фотодетекторов, фотоматриц, устройств преобразования солнечного света в электрический ток. Преимущества органических фотопроводников:

- Низкая стоимость производства: Синтез и обработка органических материалов, как правило, дешевле, чем неорганических аналогов.

- Механическая гибкость: Многие органические фотопроводники обладают гибкостью, что открывает возможности для создания гибкой и носимой электроники.

- Гибкость физико – химических свойств: Свойства органических фотопроводников можно варьировать путем химической модификации, что позволяет оптимизировать их для конкретных применений.

В этой связи поиск новых полимерных композитов и исследование их фотоэлектрических свойств является **актуальной** задачей современной пленочной электроники и микроэлектроники.

Основным параметром, характеризующим эффективность органических полимерных пленок является внешний квантовый выход (квантовая эффективность) фотогенерации. Она может быть определена путем измерения фототока в постоянном приложенном поле, если при этом фототок не изменяется из-за захвата носителей заряда в ловушки, т.е. все генерированные носители заряда доходят до электродов. Этот показатель отражает, какая

часть поглощенных фотонов приводит к образованию пар электрон-дырка, способных участвовать в переносе заряда. Высокая эффективность фотогенерации достигается в материалах с широкой зоной поглощения и эффективным разделением возбужденных состояний на свободные носители заряда. КЭФ играет ключевую роль в развитии перспективных структур для органических фотовольтаических элементов.

В свою очередь развитие структур органических полимерных образцов требует изменения существовавших ранее подходов и методов к исследованию их характеристик. Различные методы, такие как времяпролетный метод, метод ограничения тока пространственным зарядом и метод полевого транзистора, позволяют исследовать транспорт носителей заряда и определять их подвижность во вновь изготовленных полимерных пленках. Однако данные методы имеют ряд ограничений и не могут быть использованы, к примеру, в условиях заряжения образцов высокими полями, где высокое поле может привести к повреждению исследуемого образца. Поэтому, **актуальным** также становится вопрос совершенствования используемых методов анализа характеристик органических полимерных пленок.

В полимерных материалах отсутствует дальний порядок. Транспорт свободных носителей заряда между молекулами протекает по прыжковому механизму с преодолением подобных барьеров. Носители заряда могут попадать в глубокую энергетическую яму (ловушку) и перестают вносить вклад в фототок. По этой причине измерение фототока после возбуждения заданной числом фотонов будет уменьшаться. Такая картина наблюдается при проведении времяпролетного эксперимента, поэтому его использование в этой связи, разработка комплексных подходов, объединяющих различные экспериментальные техники, становится основным направлением для достижения успехов в области органической оптоэлектроники.

С учетом всех требований, особенностей и ограничений предпочтительным методом измерения квантовой эффективности

фотогенерации является электрографический метод. Однако, в изначальном варианте либо в его вариациях невозможно получить достоверные данные, на основе которых будет рассчитана квантовая эффективность фотогенерации. В диссертационном исследовании представлена новая модифицированная установка для измерений КЭФ электрографическим методом.

Степень разработанности темы

Исследование фотоэлектрических свойств новых органических полимеров, является актуальным направлением в разработке эффективных оптоэлектронных устройств. Для изучения фоточувствительности, квантового выхода фотогенерации и влияния добавок применяются, описанные в литературе электрофотографический метод (ЭГ), времяпролетный метод (TOF) для измерения подвижности носителей заряда и метод MIS-CELIV для селективного изучения подвижности электронов и дырок в тонкопленочных структурах.

Исследуются также изменения химического состава образцов. Например, введение в слои атомов кремния, магнитных наночастиц, красителей, приводит к изменению фоточувствительности, расширению спектральной области чувствительности и повышению фотопроводимости. Эффективность существенно зависит от типа и структуры добавок, а также от структуры самой матрицы. Кристаллизация и образование смешанных микрокристаллов с красителями усиливает фотоэлектрические свойства за счет более эффективного переноса заряда. Фотоиндуцированный перенос электрона между соседними молекулами является лимитирующей стадией в большинстве органических фотопроводников. Внешнее электрическое поле, энергия активации, время жизни электрон-дырочной пары и ширина запрещенной зоны оказывают существенное влияние на эффективность разделения пар и генерацию свободных носителей заряда. Важным направлением является разработка биполярных фотопроводящих композитов на основе комбинации p- и n-типа материалов, что позволяет добиться

одновременного и сбалансированного транспорта дырок и электронов и повысить эффективность фотовольтаических устройств.

Развивается и методика измерений. В частности, предложенный модифицированный вариант электрографического метода обладает рядом преимуществ при исследовании фотоэлектрических свойств, таких как высокая чувствительность, отсутствие необходимости в омических контактах и возможность измерения на ранних стадиях, до захвата носителей заряда на ловушках. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования органических полимеров, для создания эффективных оптоэлектронных устройств. Легирование, управление морфологией и понимание механизмов фотогенерации открывают возможности для тонкой настройки фотоэлектрических свойств материалов и оптимизации работы устройств на их основе.

В рамках диссертационного исследования получены данные для новых образцов полимеров в композитах с производными тиено[3,2-*b*]индола ISC3 (3%) и ISC4 (1,6%). Выявлено что при сенсбилизации полимера низкомолекулярными соединениями следует принимать во внимание не только спектральную полосу поглощения, но и положение энергетических уровней соединений относительно уровней электронных состояний в прилегающем функциональном слое.

Во вновь созданной установке для измерений ЭГ методом с помощью электрометра на полевом транзисторе, представленной в диссертационном исследовании, возможно обойтись без подведения контактов к образцу, которые, стали бы препятствием для получения корректной картины КЭФ. Для измерения поверхностного потенциала используется электрометр на полевом транзисторе, что упрощает измерительную установку, при этом не ухудшая ее чувствительность. Использование предложенного варианта метода определения эффективности фотогенерации носителей заряда позволит совершенствовать поиск и разработку новых материалов для

фотоэлектрических устройств. Выявлены ограничения использования; Неприменимо при низких полях (нестабильна картина спада поверхностного потенциала). Также не применим метод на слишком высоких полях – в некоторых полимерных пленках высокое поле может привести к ее повреждению. Созданная установка поставлена в учебно-исследовательской лаборатории функциональной безопасности космических систем и аппаратов МИЭМ НИУ ВШЭ в дополнение к времяпролетному стенду, что позволит комплексно подходить к исследованию и разработке новых материалов, а также использовать установку при проведении учебно-лабораторных работ.

Целью работы является исследование фотогенерации свободных носителей заряда в пленках новых полимерных композитов методом электрографического разряда.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- 1) Проанализированы процессы фотогенерации носителей заряда в пленках полимерных композитов и методы определения квантового выхода фотогенерации.
- 2) Проанализированы возможные варианты измерительных схем электрографического метода, выяснить их достоинства и недостатки.
- 3) Предложена измерительная схема электрографическим методом.
- 4) Изготовлена и отлажена экспериментальная установка электрографического метода.
- 5) Выполнено тестирование установки: проведены измерения кинетики фотоиндуцированной проводимости на известном полимерном композите.
- 6) Установлены необходимые условия к пленочным образцам для корректного измерения квантового выхода в полимерных фотопроводниках.
- 7) Определена эффективность фотогенерации носителей заряда в пленках новых полимерных композитов.

Перспективами дальнейшей разработки темы являются:

- Доработка экспериментальной установки. Установка настраивалась таким образом, чтобы проводить измерения на линейном участке ВАХ транзистора. Для «попадания» на данный участок возможно использование операционных усилителей с различными схемами включения. При использовании ОУ дополнительная настройка в рамках выхода на линейный участок требоваться не будет.

- Дальнейшие синтез и исследования новых полимерных образцов с различными вариантами физико-химических свойств. Выявление зависимостей, влияющих на эффективность полимерных пленок, формирование рекомендаций по улучшению их характеристик.

Объектом исследования являются новые органические полимерные образцы.

Предметом исследования является улучшение квантовой эффективности фотогенерации при изменении структуры образцов и ее измерение на вновь созданной установке с помощью модифицированного электрографического метода.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- Впервые исследована квантовая эффективность фотогенерации в полимерных композитах на основе поли-N-винилкарбазола с добавкой производного тиено[3,2-b]индола ISC3 и ISC4. Установлены: влияние состава неактивного заместителя R в молекулах на квантовую эффективность фотогенерации (КЭФ) и причина пониженного значения КЭФ в композите, связанная с энергетическим барьером на границе фотопроводник – дырочно-транспортный слой.

- Представлен вариант электрографического метода измерения кинетики спада поверхностного потенциала пленочных полимерных образцов на установке с использованием электрометра на полевом транзисторе. Впервые применена связка «коронатор – образец – электрометр на полевом транзисторе – АЦП». В ранее известных схемах блоки измерительной установки могли быть использованы по-отдельности. Предложенная измерительная схема упрощает и удешевляет конструкцию самой установки без потери в качестве измерений.

Работа имеет **теоретическую значимость** для выявления закономерностей повышения квантовой эффективности фотогенерации при синтезе новых органических полимерных пленок

- Представлен Модифицированный метод измерения поверхностного потенциала наэлектризованных полупроводниковых пленок
- Изучены различные способы измерений характеристик пленок, выявлены их недостатки по сравнению с предлагаемым методом.
- Рассмотрены варианты усовершенствования фотоэлектрических свойств полимерных образцов
- Даны рекомендации по подготовке полимерных образцов с учетом выявленных характеристик

Практическая значимость работы:

- Создана новая экспериментальная установка для проведения измерений квантовой эффективности фотогенерации в новых полимерных образцах.
- Изготовлены новые органические полупроводниковые образцы с выявленными вариантами улучшения их характеристик. Экспериментально подтверждены теоретические предположения относительно возможностей сенсбилизации различными соединениями.

- Измерительная установка для регистрации потенциала модифицированным методом поставлена в Учебно-исследовательской лаборатории функциональной безопасности космических систем и аппаратов МИЭМ НИУ ВШЭ в дополнение к имеющейся станции для времяпролетного эксперимента. С помощью установки возможно измерение квантовой эффективности фотогенерации в органических полимерных образцах, поиск новых высокоэффективных органических соединений. Также, возможно использование установки в учебно-лабораторных целях в рамках лабораторных курсов.

Методами исследования, используемыми в работе, являются физический эксперимент, метод физического моделирования.

На защиту выносятся:

1. Преимущество электрографического метода заключается в том, что в установке возможно обойтись без подведения контактов к образцу, которые, стали бы препятствием для получения корректной картины КЭФ. Для измерения поверхностного потенциала используется электромметр на полевом транзисторе, что упрощает измерительную установку, при этом не ухудшая ее чувствительность. Использование предложенного варианта метода определения эффективности фотогенерации носителей заряда позволит совершенствовать поиск и разработку новых материалов для фотоэлектрических устройств. На полях менее 10^3 В/см применение ЭГ метода ограничено из-за нестабильности картины спада поверхностного потенциала. Также не применим метод на слишком высоких полях – в некоторых полимерных пленках высокое поле может привести к изменению морфологии поверхности.

2. На примере образцов пленок ПВК с различными видами красителя показано влияние дырочного транспортного слоя на темп переноса носителей заряда из фотоактивного слоя на электрод. Добавление слоя ПЭДОТ между фотоактивным слоем и электродом улучшило перенос дырок, а введение наночастиц кремния в ПЭДОТ дополнительно повысило темп переноса дырок на электрод и, тем самым, приблизило измеряемый КЭФ к значению квантового выхода фотогенерации носителей заряда.

3. В процессе сенсбилизации полимерных материалов низкомолекулярными соединениями, помимо анализа спектральной полосы поглощения сенсбилизатора, необходимо учитывать энергетическое соответствие граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) сенсбилизатора и электронных состояний в прилегающем функциональном слое, ответственном за перенос носителей заряда к электродам оптоэлектронного устройства.

4. Внедрение фрагмента тиено[3,2-b]индола в структуру красителя улучшает зарядо-транспортные характеристики фотоэлектрических устройств.

Личный вклад автора представлен во всех ступенях диссертационного исследования. Измерения свойств плёнок и интерпретация полученных результатов производилась лично автором диссертации или при его непосредственном активном участии

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования; обозначена степень ее разработанности; сформулированы цель, задачи, научная новизна исследования; представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования, характеристикам органических указаны основные физические и химические принципы и явления, присущие органическим структурам. Описаны принципы электрографии, история возникновения, особенности электрографического разряда, распределения электрического поля.

Во второй главе описаны известные принципы исследования полимерных образцов, особенности переноса заряда в полимерных пленках.

В третьей главе описан электрографический метод. Его сущность, физика процесса, варианты компоновок измерительных установок, их особенности, недостатки. Приведена схема измерений модифицированным ЭГ методом, описана созданная новая экспериментальная установка.

В четвертой главе описано экспериментальное исследование полимерных пленок новых материалов. Проведено обсуждение полученных результатов, выявленных закономерностей, даны рекомендации по сенсбилизации полимерных образцов.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Работа соответствует требованиям пунктов 3.1, 3.3, 3.4 - 3.8, 3.10 Положения о присуждении ученых степеней в Национальном исследовательском университете «Высшая школа экономики», а также паспорту области науки «Инженерные науки и прикладная математика» в части пунктов: «Исследование новых процессов и явлений, позволяющих повысить эффективность радиотехнических, электронных и телекоммуникационных устройств и систем, Физико-химические

исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов для различных отраслей, Разработка и совершенствование методов исследования структуры и определения физических и технологических характеристик материалов», а также специальности в соответствии с номенклатурой специальностей научных работников, утвержденной Министерством науки и высшего образования Российской Федерации 2.2.2. «Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники».

В рамках работы над диссертационным исследованием были опубликованы следующие статьи:

1. Astafev A.V. The photoconductivity of a composite of poly-N-vinylcarbazole with carbocyanine dye improved by silicon nanoparticles/ Astafev A.V., Tameev A.R., Ilin A., Sayarov I. R., Tedoradze M. G. // Nanobiotechnology Reports. 2023. V.18. Suppl.1. P.S1-S5.

2. Астафьев А.В. Эффективность фотогенерации носителей заряда в композите поли-N-винилкарбазола с производными тиено[3,2-b]индола/ Астафьев А.В., Тедорадзе М.Г., Тамеев А.Р. // Материаловедение (перевод). 2024. №5. С. 17-22.