

13,14

Проводимость композитных пленок на основе проводящего полимера PEDOT:PSS, оксида графена и наночастиц TiO₂ для контактных слоев перовскитных фотовольтаических структур

© А.А. Базанова^{1,2}, В.Н. Петров¹, А.Н. Алешин^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2018 г.
В окончательной редакции 6 декабря 2018 г.
Принята к публикации 11 декабря 2018 г.)

Исследованы электрические свойства композитных пленок на основе проводящего полимера PEDOT:PSS, оксида графена (GO) и наночастиц двуокиси титана (TiO₂) и (PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂), применяемых в качестве контактных слоев органических и перовскитных фотовольтаических структур. В результате исследования морфологии методом атомно-силовой микроскопии установлено, что пленки PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ имеют глобулярную структуру с размером зерна $\sim 200\text{--}300\text{ nm}$. Измерены вольт-амперные характеристики пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ в диапазоне температур 300–80 K, получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$, имеющие активационный характер. Установлено, что с понижением температуры в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от больших значений энергии активации (570 meV и 329 meV) к меньшим значениям (25 meV и 2.2 meV) для пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ соответственно. Обсуждаются механизмы транспорта носителей заряда в исследованных материалах.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47429.334

1. Введение

Высокоэффективные солнечные элементы (СЭ) на основе металлорганических перовскитов [1,2] привлекают в последние годы огромный интерес в связи со стремительным ростом их эффективности, КПД которых в 2018 г. достиг $\sim 23.3\%$ [3], что почти в 2 раза выше, чем максимальный КПД полимерных СЭ ($\sim 12\%$ [4]). Технология изготовления перовскитных СЭ во многом близка к разработанной ранее технологии полимерных СЭ, а возможность нанесения перовскитных слоев из растворов в органических растворителях на гибкие подложки открывает широкие возможности для массового их производства методами струйной печати. В качестве дырочных и электронных контактных слоев перовскитных СЭ, часто используются пленки проводящего полимера PEDOT:PSS (вместе с FTO и ITO) [1,5–7], а также графена или оксида графена (graphene oxide, GO) [8–10]. Для улучшения рассеяния света и повышения эффективности преобразования энергии в такие контактные слои перовскитных СЭ могут добавляться наночастицы TiO₂ [7,9,10]. Среди других оксидов металлов TiO₂ имеет ряд таких преимуществ, как легкость синтеза, высокая подвижность и концентрация носителей заряда, а также контролируемая морфология. TiO₂ является полупроводниковым материалом, с

энергией запрещенной зоны около 3.2 eV, что позволяет наночастицам TiO₂ поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра, на который приходится около 4% всего спектра солнечного света. В недавних работах было показано, что в результате введения наночастиц TiO₂ в пленки PEDOT:PSS и GO достигалось повышение КПД перовскитных СЭ на 0.5–1% [7]. Оптические свойства пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ в настоящее время подробно изучены [7,9,10], в то время как электронные свойства, в особенности в области низких температур, исследованы недостаточно полно.

Целью настоящей работы являлось исследование морфологии и электрических свойств композитных пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ в диапазоне температур 300–80 K для определения особенностей транспорта носителей заряда в таких структурах. Показано, что пленки PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ имеют глобулярную структуру с размерами глобул $\sim 100\text{--}500\text{ nm}$. Получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$, для пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂, имеющие активационный характер, при этом с понижением температуры в зависимостях $\rho(T)$ наблюдается переход от больших значений энергии активации к меньшим ее значениям. Рассмотрены механизмы транспорта носителей заряда в исследованных материалах.

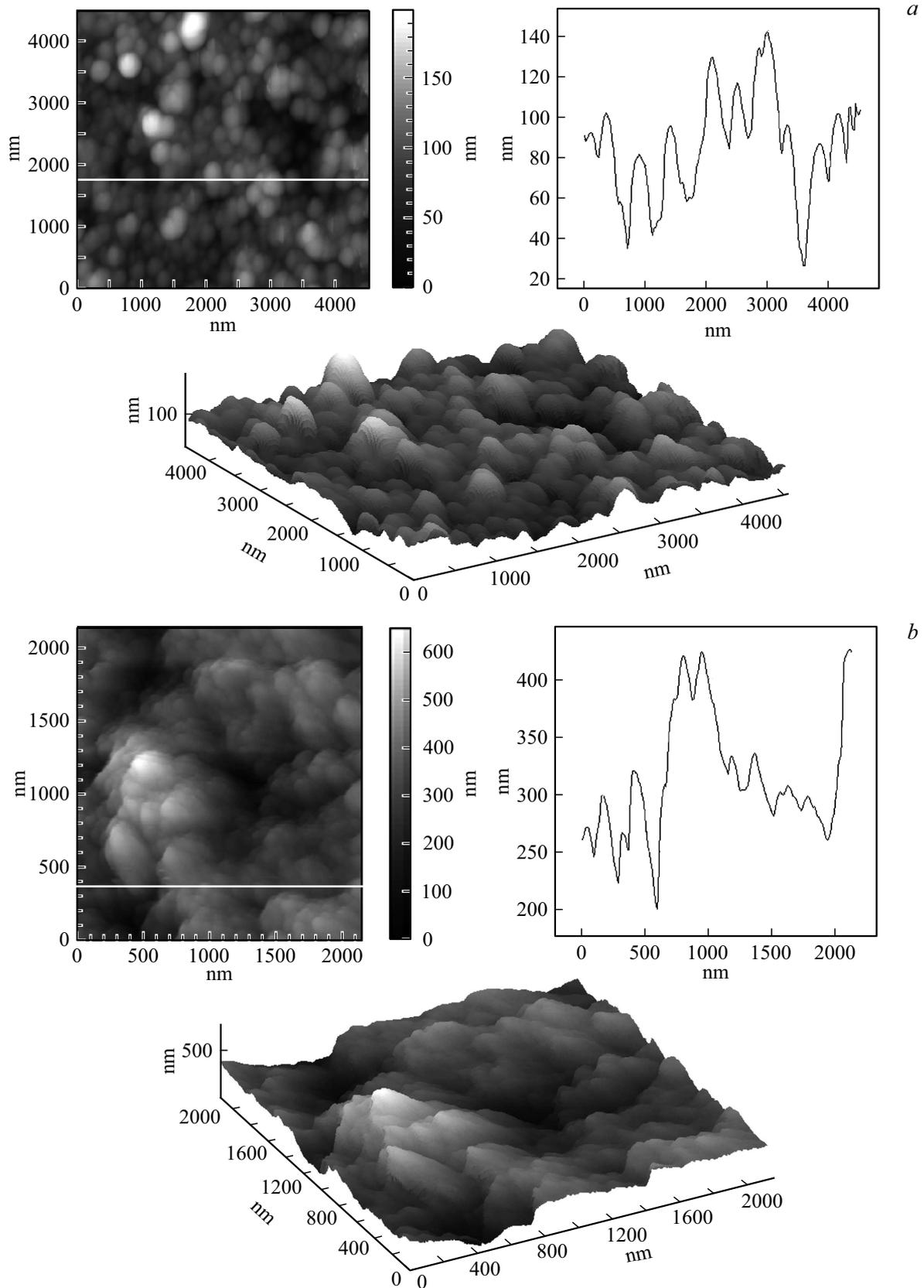


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение поверхности пленки PEDOT:PSS-TiO₂ в поле 4.5 × 4.5 μm; *b* — результаты АСМ-исследований для пленки GO-TiO₂ в поле 2.5 × 2.5 μm.

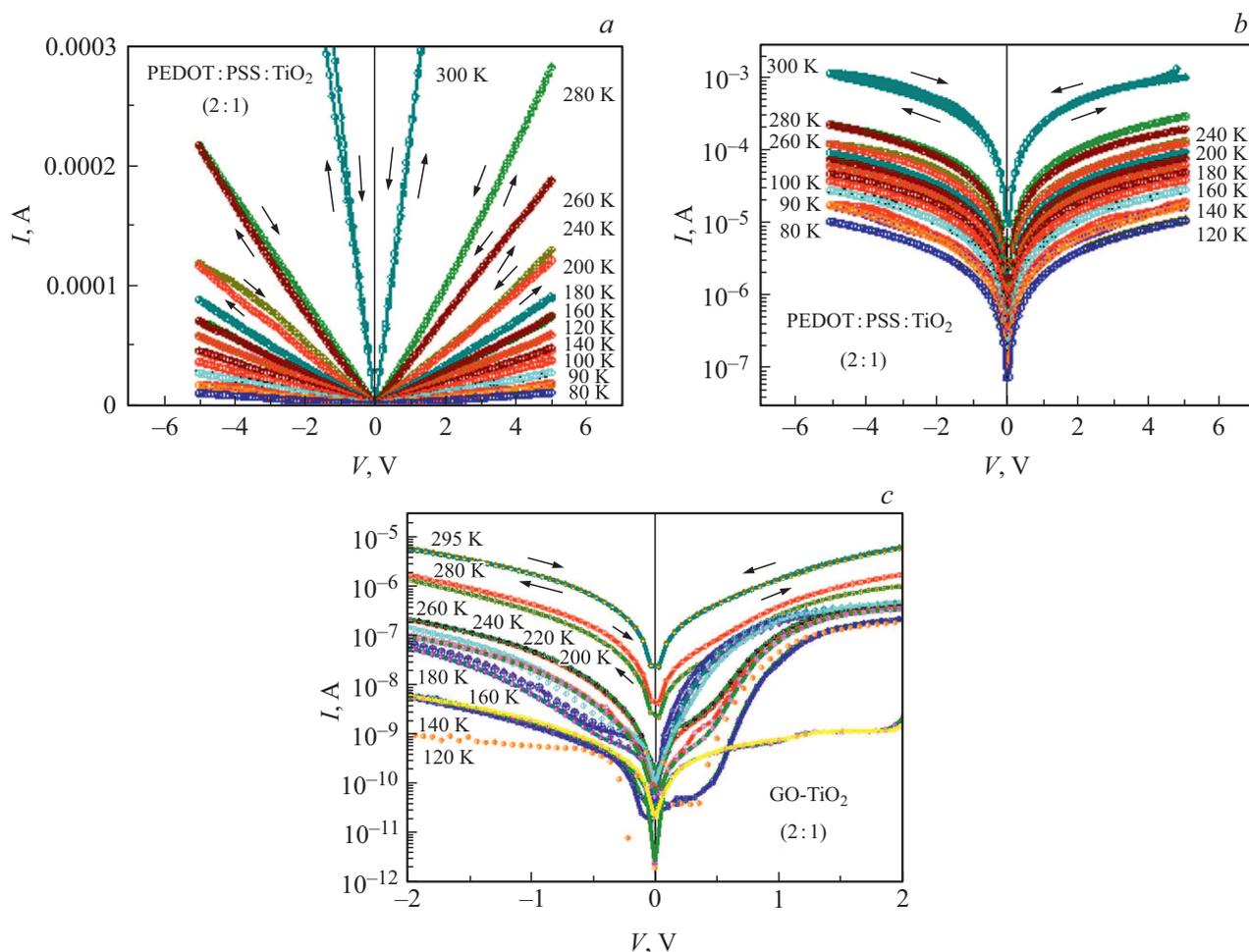


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика PEDOT:PSS–TiO₂ (2:1) при прямом и обратном смещении в прямом (а) и полулогарифмическом (б) масштабе, при различных температурах, К: 300; 280; 260; 240; 200; 180; 160; 140; 120; 100; 90; 80. с — вольт-амперная характеристика пленки GO–TiO₂ (2:1) при прямом и обратном смещении при различных температурах, К: 295; 280; 260; 240; 220; 200; 180; 160; 140; 120.

2. Объекты и методы исследования

Для приготовления образцов композитов были использованы следующие материалы: а) водная дисперсия проводящего полимера с массовой долей PEDOT:PSS — 0.013 (Sigma Aldrich); б) водная дисперсия (10%) наночастиц двуокиси титана TiO₂ диаметром менее 75 nm (Sigma Aldrich); в) GO — водная дисперсия (4 mg/mL) оксида графена — Graphene Oxide (Graphenea). Все использованные в нашей работе исходные компоненты являлись водными дисперсиями, что обеспечивало их совместимость при приготовлении растворов композитов. Для исследования электронных свойств были приготовлены образцы пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂. В качестве подложек использовались пластины сильно легированного n^+ кремния с термически выращенным слоем диэлектрика SiO₂ толщиной 200 nm с нанесенными на него методом термического напыления золотыми (Au) электродами. Расстояние между Au–Au электродами составляло $\sim 15 \mu\text{m}$, ширина электродов

$\sim 1 \text{ mm}$. Растворы водных дисперсий PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ смешивались в соотношении компонентов 2:1 при 300 K при помощи ультразвуковой мешалки Bandelin SONOPULS ultrasonic homogenizer при частоте $f = 20 \text{ kHz}$: полимер PEDOT:PSS с наночастицами TiO₂ и GO с наночастицами TiO₂ в течение 2 min до равномерной консистенции. Полученные растворы наносились на Si/SiO₂ подложки с Au электродами методами полива или центрифугирования на прецизионной центрифуге Chemat Technology spin-coater KW-4A (2000 rpm) в боксе с инертной атмосферой DX-2. Нанесенные на подложки образцы высушивали при помощи нагревателя с контролируемой температурой (Heidolph HG 3001 K) при 100°C в атмосфере N₂ в течение 15 min в боксе DX-2. Морфология пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) P47-Solver NT-MDT. Толщина пленок, полученных методом полива, согласно результатам АСМ, составила $\sim 0.3\text{--}1.3 \mu\text{m}$. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов, помещенных на держатель оптического проточного азотного

криостата со стабилизацией температуры OPTCRYO198, измерялись на постоянном токе в атмосфере азота в темноте и при освещении имитатором солнечного света в интервале температур $T = 80\text{--}300\text{ K}$ с шагом 10 K с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение варьировалось с переменным шагом в пределах от -5 V до $+5\text{ V}$. Электрические контакты к образцам изготавливались с использованием серебряной проволоки, которая крепилась к металлическим электродам углеродной или серебряной пастой (SPI).

3. Результаты и обсуждение

Результаты АСМ исследований пленок PEDOT:PSS-TiO₂ и GO-TiO₂, представленные на рис. 1, *a, b*, свидетельствуют о том, что композитные пленки имеют развитую поверхность с неоднородной морфологией, которая характеризуется наличием зерен с ярко выраженными границами, при этом средний диаметр зерен для обоих типов композитных пленок варьируется в пределах $\sim 100\text{--}500\text{ nm}$, а их высота составляет $\sim 50\text{--}200\text{ nm}$. Исследуемые композитные пленки характеризуются значительной шероховатостью (Root Mean Square, „Rq“), которая для пленок PEDOT:PSS-TiO₂ в поле $4.5 \times 4.5\ \mu\text{m}$ составила $R_q \sim 26\text{ nm}$ (Average Roughness = 20 nm) (рис. 1, *a*), а для пленок GO-TiO₂ в поле $2 \times 2\ \mu\text{m}$ $R_q \sim 90\text{ nm}$ (Average Roughness = 70 nm) (рис. 1, *b*). Как следует из рис. 1, *a, b*, исследуемые композитные пленки имеют глобулярную структуру при среднем размере глобул $\sim 100\text{--}500\text{ nm}$, при этом, в отличие от глобул PEDOT:PSS-TiO₂, образующихся вследствие наночастиц TiO₂ и образования их агломератов, глобулы пленок GO-TiO₂ имеют более плоские грани, что, вероятно, является следствием присутствия чешуек GO. Наблюдаемые при АСМ исследовании глобулы образуются в результате превышения внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным, при этом важными условиями их возникновения являются высокая гибкость молекулярных цепей и наличие фазового перехода клубок — глобула при формировании пленок.

На рис. 2, *a, b, c* приведены ВАХ пленок PEDOT:PSS-TiO₂ и GO-TiO₂ измеренные в диапазоне температур $300\text{--}80\text{ K}$, при прямом и обратном смещении $\sim -0.25\text{--}1\text{ V}$ в прямом (рис. 2, *a*) и полупологарифмическом (рис. 2, *b, c*) масштабе. Как видно из рис. 2, *a, b, c*, композитные пленки PEDOT:PSS-TiO₂ (2:1) имеют меньшее сопротивление, а также более ярко выраженный линейный характер ВАХ по сравнению с пленками GO-TiO₂ (2:1). В обоих случаях наблюдался незначительный гистерезис ВАХ при температурах выше 200 K , который практически исчезает при более низких температурах. При облучении образцов имитатором солнечного света с длиной волны в диапазоне $300\text{--}700\text{ nm}$ не

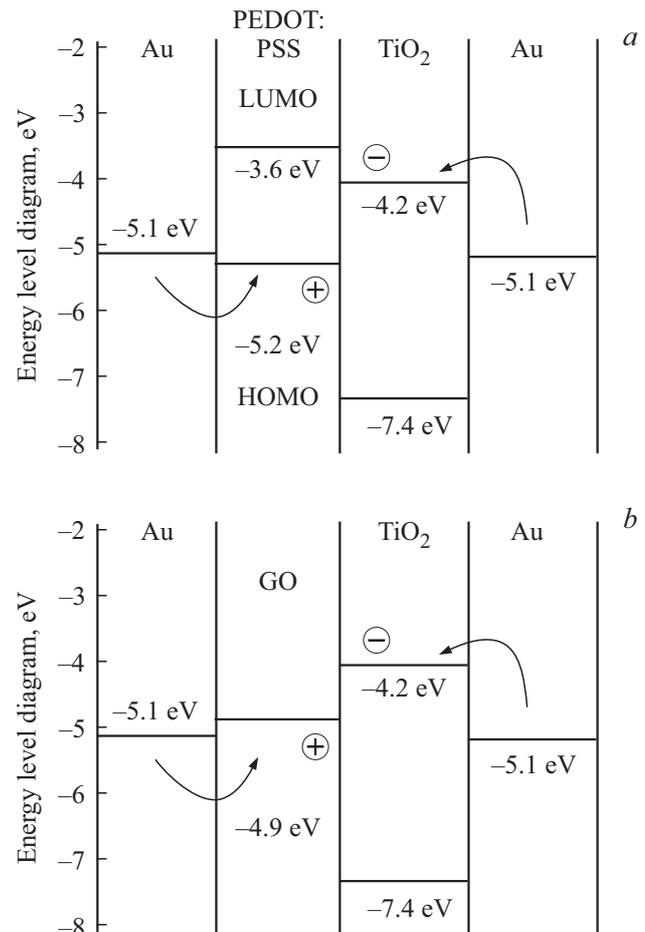


Рис. 3. Зонные диаграммы структур: PEDOT:PSS-TiO₂ (*a*) и GO-TiO₂ (*b*).

было обнаружено существенного роста тока, что свидетельствует о том, что исследуемые пленки не обладают заметной фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне. На рис. 3, *a, b* показаны зонные диаграммы для пленок PEDOT:PSS-TiO₂ (*a*) и GO-TiO₂ (*b*). Как следует из зонных диаграмм, инжекция дырок и электронов из золотых электродов в композитные пленки PEDOT:PSS-TiO₂ и GO-TiO₂ является определяющим механизмом протекания тока в таких структурах при подаче напряжения на электроды. Для пленок PEDOT:PSS-TiO₂ и GO-TiO₂ из омических участков ВАХ, показанных на рис. 2, *a, b, c*, были рассчитаны температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$, которые представлены на рис. 4, *a, b*. Как следует из рис. 4, *a, b*, зависимости $\rho(T)$ для исследованных образцов композитных пленок имеют активационный характер и обладают двумя различными участками, которые могут быть описаны выражением

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_{\text{act}}/k_B T), \quad (1)$$

где: E_{act} — энергия активации, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Энергии активации проводимости

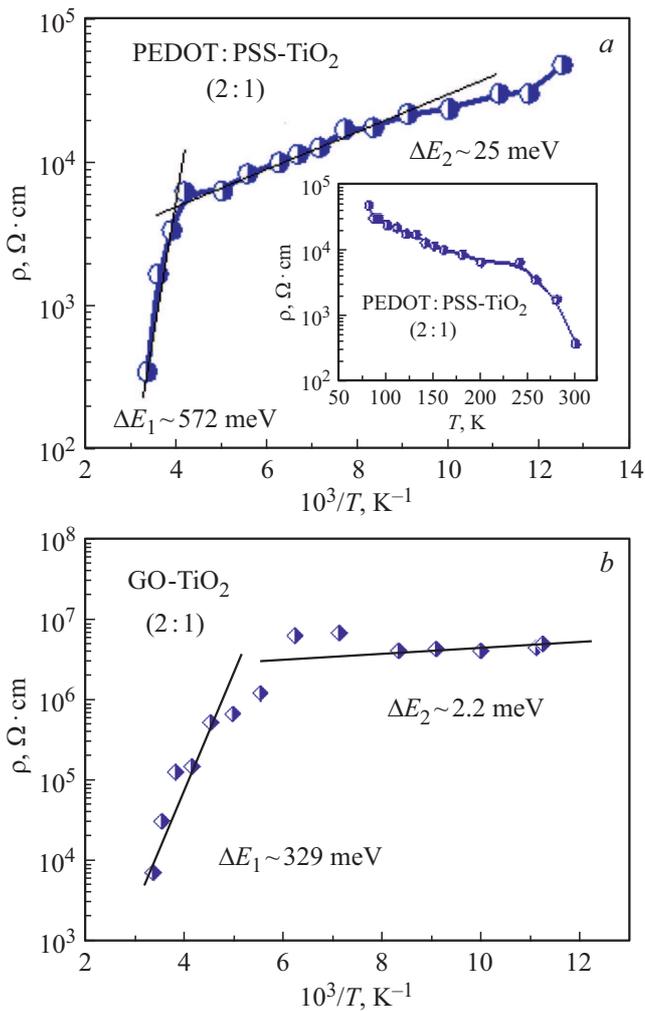


Рис. 4. а) Зависимость удельного сопротивления от обратной температуры пленки PEDOT:PSS–TiO₂ рассчитанная при смещении –1 В, вставка — зависимость ρ(T) для того же образца; б) зависимость ρ(1000/T) для пленки GO–TiO₂, рассчитанная при смещении –0.25 В.

сти, E_{act} , вычислялись из температурных зависимостей удельного сопротивления по формуле

$$E_{act}(meV) = (200\Delta \lg \rho) / (\Delta 1000/T), \quad (2)$$

где ρ — удельное сопротивление пленки; T — температура. Полученные E_{act} характеризуют энергию, необходимую для переноса электрона, в частности, из валентной зоны в зону проводимости (или на примесные уровни) и являются, в определенной степени, характеристикой межмолекулярного взаимодействия. Энергии активации, найденные из зависимостей удельного сопротивления от обратной температуры, показанных на рис. 4, а, б, для различных температурных интервалов составили: 572 и 25 meV для пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и 329 и 2.2 meV для пленок GO–TiO₂. Наблюдаемый в композитных пленках PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ при температурах 200–250 К переход от сравнительно

большой энергии активации к меньшим ее значениям может быть связан с переходом от термической ионизации носителей заряда к прыжковой проводимости, что приводит к излому в зависимости $\rho(T)$. При дальнейшем понижении температуры может наблюдаться прыжковая проводимость носителей заряда между примесными состояниями внутри запрещенной зоны. Наблюдаемая при низких температурах постоянная энергия активации проводимости может быть также связана прыжками по поляронным состояниям. Следует отметить, что характер зависимостей $\rho(T)$ для пленок PEDOT:PSS–TiO₂ отличается от вида $\rho(T)$ для пленок исходного PEDOT:PSS исследованных ранее, например, в работе [11], для которых в интервале температур 290–6 К наблюдались зависимости $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^m$, при $m \sim 0.5$. Такой характер транспорта в пленках PEDOT:PSS был объяснен в [11] с помощью механизма туннелирования носителей заряда между металлическими кластерами, разделенными диэлектрическими барьерами, в сильно разупорядоченных проводящих полимерах [12], который является развитием модели Шенга для гранулированных металлов [13]. В случае исследованных в нашей работе композитных пленок PEDOT:PSS–TiO₂ существенную роль в транспорте играют наночастицы и агломераты TiO₂, которые обладают полупроводниковым характером проводимости, что не позволяет применить модели [12,13] для исследуемых композитных пленок. Вместе с тем, ввиду того, что TiO₂ — широкозонный полупроводник с $E_{act} = 3.2 \text{ eV}$, при высоких температурах возможна термическая ионизация носителей заряда описываемая законом (1); кроме того наличие в органической матрице включений TiO₂ может приводить к улучшению стабильности приборных структур на основе таких композитов.

4. Заключение

Исследованы электрические свойства композитных пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂. В результате исследований морфологии композитных пленок установлено, что пленки PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ имеют глобулярную структуру с размером зерна глобул $\sim 100\text{--}500 \text{ nm}$. Из ВАХ пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ измеренных в при 300–80 К были рассчитаны величины удельного сопротивления и получены зависимости удельного сопротивления от температуры, $\rho(T)$ имеющие активационный характер. С понижением температуры в зависимостях $\rho(T)$ наблюдался переход от больших значений энергии активации (572 meV и 329 meV) к меньшим значениям, которые составляют 25 meV и 2.2 meV для пленок PEDOT:PSS–TiO₂ и GO–TiO₂ соответственно. Основными механизмами транспорта носителей заряда в исследованных материалах являются термическая ионизация и прыжковый транспорт при высоких и низких температурах соответственно.

Список литературы

- [1] L.K. Ono, Y. Qi. *J. Phys. D* **51**, 093001 (2018).
- [2] H.S. Jung, N.-G. Park. *Small* **11**, 10 (2015).
- [3] National Renewable Energy Laboratory. Best Research Cell Efficiencies. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>; accessed: (October 2018).
- [4] I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios. *Organic Electr.* **19**, 34 (2015).
- [5] L. Bert Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Adv. Mater.* **12**, 7, 481 (2000).
- [6] K. Tvingstedt, L. G.-Escrig, C. Momblona, P. Rieder, D. Kiermasch, M. Sessolo, A. Bauman, H.J. Bolink, V. Dyakonov. *ACS Energy Lett.* **2**, 2, 424 (2017).
- [7] Y. Park, L. Muller-Meskamp, K. Vandewal, K. Leo. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 253302 (2016).
- [8] K.P. Loh, Q. Bao, Goki Eda, M. Chhowalla. *Nature Chem.* **2**, 1015 (2010).
- [9] G. S. Han, Y. H. Song, Y.U. Jin, J.-W. Lee, N.-G. Park, B.K. Kang, J.-K. Lee, I.S. Cho, D.H. Yoon, H.S. Jung. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 42, 23521 (2015).
- [10] J. Tse-Wei Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas. *Nano Lett.* **14**, 2, 724 (2014).
- [11] A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **94**, 173 (1998).
- [12] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro. *Phys. Rev. B* **50**, 5196 (1994).
- [13] P. Sheng. *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).

Редактор К.В. Емцев