

09

## **Влияние поверхностных плазмонов на оптические свойства композитных пленок на основе поли(3-гексилтиофена), производных фуллеренов и наночастиц никеля**

© О.П. Чикалова-Лузина, Д.М. Самосват, А.Н. Алешин<sup>¶</sup>

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

<sup>¶</sup> E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2017 г.

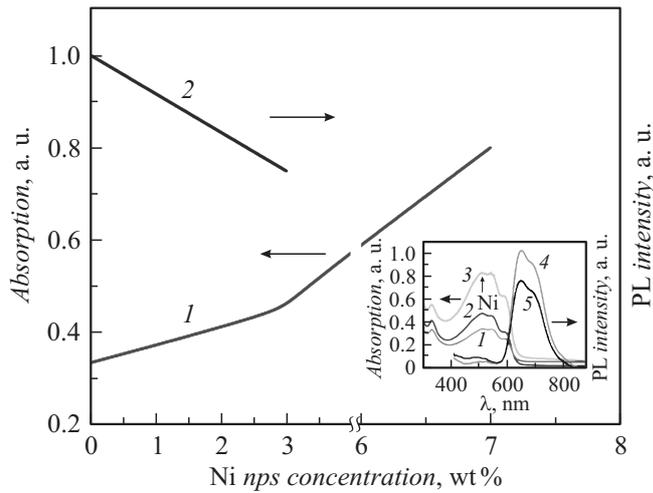
Показано, что обнаруженный ранее эффект введения наночастиц Ni в пленки на основе поли(3-гексилтиофена) и производных фуллеренов (РЗНТ:[60]PCBM:Ni), приводящий к росту поглощения и гашению фотолюминесценции в спектральном диапазоне 400–620 nm, может быть теоретически объяснен на основании теории Ми влиянием поверхностного плазмонного резонанса наночастиц Ni на оптические свойства композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44865.16789

Композитные материалы на основе проводящих полимеров, производных фуллеренов, неорганических наночастиц привлекают в последние годы все большее внимание в качестве компонентов современной гибкой органической электроники в связи с их технологичностью и низкой себестоимостью массового производства. Особенно большой интерес такие композиты вызывают при создании современных эффективных полимерных и гибридных солнечных элементов (СЭ), структура которых включает в себя несколько тонких (до  $\sim 100$  nm) полимерных и композитных слоев, каждый из которых имеет максимум поглощения в определенном спектральном диапазоне. Одним из способов повышения эффективности поглощения в тонких активных слоях СЭ является введение в них наночастиц металлов, имеющих частоту плазмонного резонанса в видимом диапазоне оптического спектра.

В связи с этим исследование влияния поверхностного плазмонного резонанса (ППР) на параметры полимерных и композитных СЭ на основе поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) и производных фуллеренов ([60]PCBM) получили в последние годы значительное развитие [1–5]. В частности, было показано, что введение наночастиц золота (Au) [1–3], серебра (Ag) [1,4], меди (Cu) [5] в тонкие пленки РЗНТ:[60]PCBM приводит к росту поглощения в видимой области спектра в таких системах за счет возбуждения поверхностного плазмона на его резонансной частоте внешней электромагнитной волной, что увеличивает эффективность СЭ. С другой стороны, было установлено, что введение в матрицу полупроводникового полимера (PVK) наночастиц золота (Au) [6] или никеля (Ni) [7] приводит к росту подвижности носителей заряда в органических полевых транзисторных структурах на основе таких композитов. Недавно нами было показано, что введение наночастиц Ni (3–7 wt.%) в активные композитные слои на основе RR-РЗНТ и производных фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM приводит к росту поглощения в широком спектральном интервале, а также к гашению фотолюминесценции (ФЛ) и значительному росту подвижности носителей заряда в таких структурах (рис. 1 и вставка на рис. 1), что может быть связано, в частности, с влиянием ППР частиц Ni [8]. В то же время в работе [9] было продемонстрировано, что добавление 2 wt.% наночастиц Ni в активные слои СЭ на основе пленок РЗНТ:[60]PCBM приводит к увеличению поглощения света (за счет эффекта ППР), а также к росту тока короткого замыкания в таких структурах, что в результате приводит к увеличению на 25% эффективности преобразования энергии в таких СЭ по сравнению с СЭ без наночастиц Ni.

Наблюдаемые нами в работе [8] рост поглощения и гашение интенсивности ФЛ при введении в композитные пленки наночастиц Ni, представленные на рис. 1, согласуются с результатом работы [9], однако в нашем случае этот эффект выражен более сильно. Как и в случае работы [9], полученный нами результат может свидетельствовать о влиянии эффектов ППР на процессы поглощения и рекомбинации носителей заряда в рассматриваемой системе. Известно, что оптические спектры, рассчитанные по теории Ми для наночастицы Ni в вакууме с диаметром менее 100 nm, не проявляют полос, характерных для эффекта плазмонного поглощения. При этом имеется поглощение в ультрафиолетовой области, связанное с межзонными переходами в наночастицах.



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности поглощения пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni (1) при  $\lambda \sim 515$  nm и зависимость интенсивности ФЛ пленки РЗНТ:[60]PCBM:Ni (2) при  $\lambda \sim 662$  nm от концентрации наночастиц Ni. На вставке — спектры поглощения и ФЛ соответственно композитных пленок: 1, 4 — РЗНТ:[60]PCBM (1:1); 2, 5 — РЗНТ:[60]PCBM:Ni (1:1:0.03); 3 — РЗНТ:[60]PCBM:Ni (1:1:0.07).

Если размер наночастиц возрастает, в спектре появляется широкая полоса поглощения резонансного типа в области 400 nm, которая сдвигается к большим длинам волн с возрастанием размера [10]. Наряду с этим известно, что плазмонные спектры металлических наночастиц существенно зависят от диэлектрической проницаемости матрицы [11]. Очевидно, что для объяснения влияния эффектов ППР на спектры поглощения исследованных композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni в спектральной области  $\sim 400$ – $620$  nm необходимо теоретическое рассмотрение плазмонных спектров в таком композите.

Целью данной работы являлось теоретическое исследование эффекта введения наночастиц Ni в композитные пленки на основе RR-РЗНТ и производных фуллеренов [60]PCBM, приводящее к росту поглощения и гашению ФЛ. Предложено объяснение наблюдаемых

эффектов, основанное на влиянии ППП наночастиц Ni на оптические свойства композитных пленок РЗНТ:[60]PCBM:Ni.

В работе исследуются резонансы в сферических наночастицах, поскольку форма использованных в эксперименте наночастиц Ni близка к сферической. Задача дифракции света на сферической наночастице рассмотрена Ми и имеет точное, хотя и громоздкое, решение [10,12]. Используя разложение плоской волны по сферическим функциям, из условия непрерывности тангенциальных компонент электрических и магнитных полей на поверхности сферы можно найти коэффициенты Ми отражения сферических гармоник для частицы радиуса  $a$  с диэлектрической и магнитной проницаемостями  $\varepsilon_2, \mu_2$ , помещенной в среду с проницаемостями  $\varepsilon_1, \mu_1$  [10,12]:

$$q_n = \frac{\varepsilon_1 \frac{d}{dz_2} [z_2 j_n(z_2)] j_n(z_1) - \varepsilon_2 \frac{d}{dz_1} [z_1 j_n(z_1)] j_n(z_2)}{\varepsilon_1 \frac{d}{dz_2} [z_2 h_n^{(1)}(z_2)] j_n(z_1) - \varepsilon_2 \frac{d}{dz_1} [z_1 j_n(z_1)] h_n^{(1)}(z_2)}, \quad (1)$$

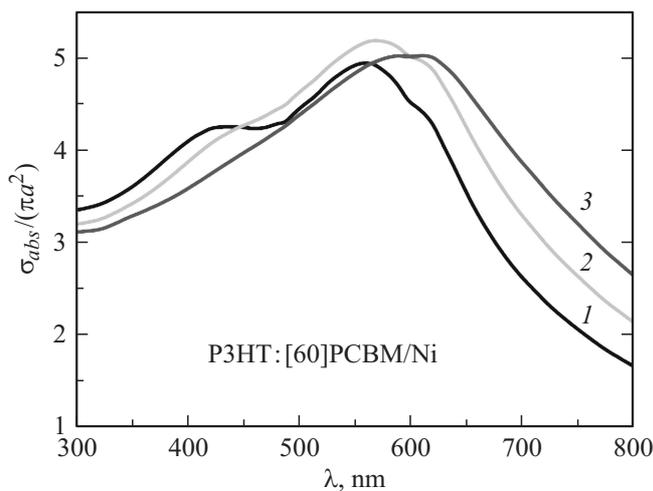
$$p_n = \frac{\mu_1 \frac{d}{dz_2} [z_2 j_n(z_2)] j_n(z_1) - \mu_2 \frac{d}{dz_1} [z_1 j_n(z_1)] j_n(z_2)}{\mu_1 \frac{d}{dz_2} [z_2 h_n^{(1)}(z_2)] j_n(z_1) - \mu_2 \frac{d}{dz_1} [z_1 j_n(z_1)] h_n^{(1)}(z_2)}. \quad (2)$$

Здесь  $z_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_{1,2} \mu_{1,2}} k_0 a = k_{1,2} a$ ,  $k_0$  — волновой вектор, соответствующий частоте  $\omega$  в вакууме. Коэффициенты  $p_n$  и  $q_n$  являются коэффициентами отражения сферических мод различной поляризации (ТМ и ТЕ соответственно).

Необходимое для исследования резонансных свойств сечение поглощения может быть записано через коэффициенты Ми в виде [10]

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi}{k_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (\operatorname{Re}(q_n + p_n) - |q_n|^2 - |p_n|^2). \quad (3)$$

Нами были рассчитаны спектры ППП сферических наночастиц Ni диаметром 50, 60 и 70 nm в композитной матрице (РЗНТ:[60]PCBM). Сечение поглощения нормировалось на  $\pi a^2$ , а диэлектрическая проницаемость Ni бралась из [13]. Что касается диэлектрической проницаемости полимера РЗНТ:[60]PCBM, то мы пренебрегли ее мнимой частью, а для вещественной части данные были взяты из работы [14]. Полученные спектры поглощения приведены на рис. 2. Эти спектры содержат широкие полосы поглощения резонансного типа, максимумы которых лежат в области 560–615 nm, сдвигаясь в длинноволновую



**Рис. 2.** Зависимости сечения поглощения от длины волны для наночастиц Ni различного диаметра в матрице P3HT:[60]PCBM: 1 — 50 nm, 2 — 60 nm, 3 — 70 nm.

область при росте диаметра наночастиц Ni. Отметим, что максимумы спектров поглощения для наночастиц Ni, помещенных в матрицу P3HT:[60]PCBM, находятся в достаточной близости от максимума поглощения самой матрицы и соответственно поглощение композита P3HT:[60]PCBM:Ni становится усиленным по сравнению с поглощением той же полимерной матрицы без наночастиц Ni (см. вставку на рис. 1). На рис. 2 приведены рассчитанные спектры плазмонного поглощения наночастиц Ni с определенными диаметрами 50, 60 и 70 nm. Однако в эксперименте [8] использовались наночастицы с непрерывным распределением диаметров в интервале  $\sim 50\text{--}70$  nm, что должно привести к широкой спектральной области, в которой введение наночастиц Ni усиливает поглощение [11]. Таким образом, согласно полученным нами результатам, наночастицы Ni действуют аналогично наночастицам Au, Ag, Cu, приводя к усилению поглощения в композите в спектральном диапазоне 400–620 nm.

Перекрывание полученных спектров поглощения наночастиц Ni и спектра ФЛ полимера RR-P3HT (см. вставку на рис. 1) делает возмож-

ным перенос энергии между молекулами RR-P3HT и наночастицами Ni и как результат гашение ФЛ полимера. Возможность резонансного безызлучательного переноса энергии от органического полимера к металлическим наночастицам Au была показана ранее для системы poly(9,9-bis(6-N,N,N-trimethylammonium)-hexyl)-fluorene phenylene — наночастицы Au в работе [15]. Выяснение возможности и механизма переноса энергии в таких сложных композитных системах, как P3HT:[60]PCBM:Ni, является важным вопросом, связанным с их практическим применением, что требует дополнительного теоретического обоснования и является предметом наших дальнейших исследований.

Проведено теоретическое исследование эффекта введения наночастиц Ni в композитные пленки на основе полимера RR-P3HT и производных фуллеренов [60]PCBM. Установлено, что введение наночастиц Ni в пленки P3HT:[60]PCBM приводит к росту поглощения в спектральном диапазоне 400–620 nm вследствие влияния эффектов ППР в композитах P3HT:[60]PCBM:Ni. Установлено, что максимумы ППР для пленок P3HT:[60]PCBM:Ni лежат в области 560–615 nm, сдвигаясь в длинноволновую область при росте диаметра наночастиц Ni.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.8П, направление „Фундаментальные принципы создания и исследования новых веществ и материалов для молекулярной электроники и спинтроники“, и гранта РФФИ 15-02-01897. Авторы благодарны А.Н. Поддубному и В.А. Кособукину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Park H.J., Guo L.J. // *Chin. Chem. Lett.* 2015. V. 26. P. 419–425.
- [2] Yang J., You J., Chen C.-C., Hsu W.-C., Tan H.-R., Zhang X.W., Hong Z., Yang Y. // *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 6210–6217.
- [3] Wang C.C.D., Choy W.C.H., Duan C., Fung D.D.S., Sha W.E.I., Xie F.-X., Huang F., Cao Y. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1206–1209.
- [4] Wang D.H., Park K.H., Seo J.H., Seifiter J., Jeon J.H., Kim J.K., Park J.H., Park O.O., Heeger A.J. // *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 766–770.
- [5] Liu Z., Lee S.Y., Lee E.-C. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 223306 (1–5).
- [6] Aleshin A.N., Fedichkin F.S., Gusakov P.E. // *Phys. Sol. State.* 2011. V. 53. P. 2370–2374.

- [7] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Fedichkin F.S.* // *Phys. Sol. State.* 2012. V. 54 (8). P. 1693–1698.
- [8] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Trapesnikova I.N., Petrov V.N.* // *Phys. Sol. State.* 2016. V. 58 (9). P. 1882–1890.
- [9] *Gong X., Jiang Y., Zhang C., Yang L., Li M., Ma H.* // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122. P. 287–294.
- [10] *Quinten M.* *Optical Properties of Nanoparticle Systems.* Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 487 p.
- [11] *Papavassiliou G.C.* // *Prog. Sol. State Chem.* 1979. V. 12. P. 185–271.
- [12] *Климов В.В.* *Наноплазмоника.* М.: Физматлит, 2011. 416 с.
- [13] *Johnson P.B., Christy R.* // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 9. P. 5056–5070.
- [14] *Lee S., In S.J., Mason D.R., Park N.* // *Opt. Express.* 2013. V. 21. P. 4055–4060.
- [15] *Fan C., Wang S., Hong J.W., Bazan G.C., Plaxco K.W., Heeger A.J.* et al. // *PNAS.* 2003. V. 100. P. 6297–6301.