

07

## Разработка и исследование фотовольтаических структур на основе слоев квантовых точек PbS с различными лигандами

© М.А. Звайгзне<sup>1</sup>, А.Е. Александров<sup>2</sup>, Я.В. Гольяпин<sup>1</sup>,  
Д.А. Лыпенко<sup>2</sup>, А.Р. Тамеев<sup>2</sup>, В.Р. Никитенко<sup>1</sup>, А.А. Чистяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия

E-mail: mariazvaigzne@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 мая 2018 г.

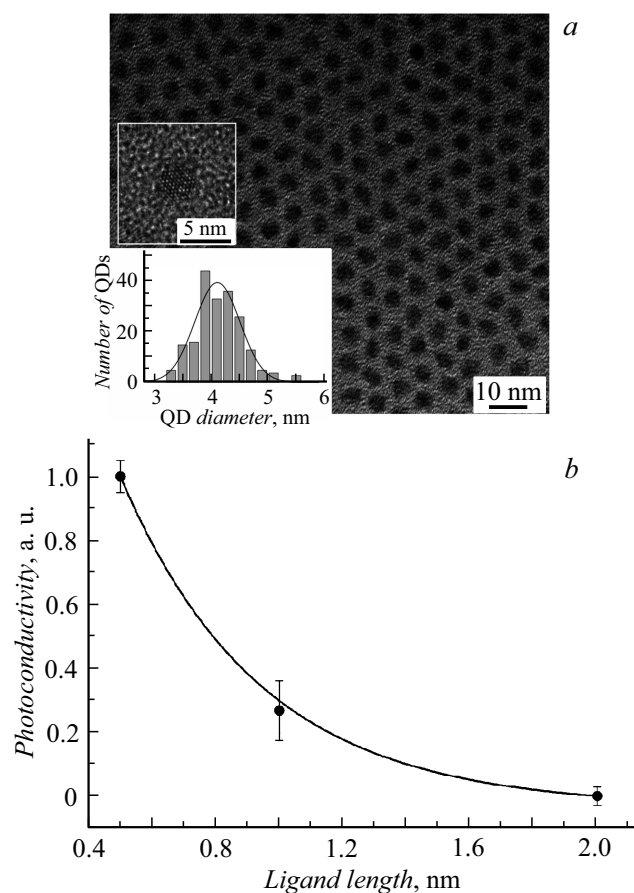
Исследована фотопроводимость конденсатов квантовых точек сульфида свинца с различными лигандами из органических молекул. Показано, что фотопроводимость слоев конденсатов квантовых точек растет экспоненциально с уменьшением длины молекул лигандов и не зависит от их химической структуры, поскольку преимущественно определяется прыжковым транспортом носителей заряда. Напротив, фототок в фотовольтаических элементах строения ИТО/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al зависит от структуры лигандов, поскольку она определяет положения энергетических уровней квантовых точек и тем самым эффективность переноса носителей заряда на электроды. Обсуждается различие механизмов формирования тока фотопроводимости и фотовольтаического тока.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46918.17382

Благодаря зависимости спектров поглощения и люминесценции от размера квантовых точек (КТ), их высокой фотостабильности и широкому спектру поглощения КТ являются перспективным материалом для применения во многих оптоэлектронных устройствах. Большой интерес вызывают КТ на основе халькогенидов свинца, которые способны поглощать свет в инфракрасной (ИК) области спектра. На их основе можно создать фотовольтаические элементы, ап-конверсионные устройства и ИК-фотодетекторы [1–3]. Несмотря на огромные перспективы применения КТ в фотовольтаике, без достижения высоких характеристик

транспорта носителей заряда в слоях КТ получить высокую эффективность данных устройств сложно. Важным фактором, определяющим транспортные характеристики конденсатов КТ, является наличие на поверхности нанокристаллов слоя тех или иных молекул поверхностно-активных веществ (лигандов). В нашей работе [4] было показано, что выбор молекул лиганда значительно влияет на электрофизические и оптические характеристики конденсатов КТ PbS. При этом свойства проводимости в большей степени определялись длиной молекулы лиганда, а не его химической структурой. Однако при использовании конденсатов КТ в фотовольтаике важной характеристикой являются положения энергетических уровней, которые значительно зависят от используемых лигандов. Например, в работе [5] было показано, что наличие молекул лиганда влияет на положение энергетических уровней КТ за счет изменения диэлектрической проницаемости окружающей КТ среды, наличия дипольного момента у молекулы лиганда и образования диполя на границе лиганд/КТ. Сдвиг уровней энергии КТ с различными лигандами относительно положения рабочих уровней других транспортных слоев и электродов может существенно повлиять на эффективность фотовольтаического эффекта. В рамках настоящей работы мы создали фотовольтаические структуры на основе конденсатов КТ сульфида свинца с различными молекулами лигандов с целью оценить их влияние на фотовольтаические характеристики [4,6].

Конденсаты КТ представляли собой слои наночастиц сульфида свинца. Использованные квантовые точки PbS были изготовлены методом коллоидной химии, описанным в работе [7]. Полученные нанокристаллы были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *a*). В результате анализа полученных данных установлено, что средний размер частиц составлял  $\sim 4.1 \pm 0.4$  nm. Конденсаты КТ наносили послойно методом вращающейся подложки (spin-coating) аналогично процедуре, описанной в работе [4]. Толщина изготовленного шестислойного пленочного покрытия составляла  $\sim 100$  nm. Замещение исходных лигандов новыми проводилось непосредственно в слое конденсата, как описано в [4]. Первоначально в результате синтеза поверхность КТ была покрыта слоем молекул олеиновой кислоты, длина которых составляет  $\sim 1.5$  nm. После замены лигандов поверхность КТ была покрыта слоем гидразина (длина молекулы  $\sim 0.5$  nm) или 1,6-гександитиола (ГДТ) (длина молекулы  $\sim 1$  nm). Такой выбор новых лигандов обусловлен малой длиной их молекул, а также высоким



**Рис. 1.** *a* — изображение КТ, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии; *b* — относительное изменение фотопроводимости пленок квантовых точек PbS в зависимости от длины молекулы лиганда.

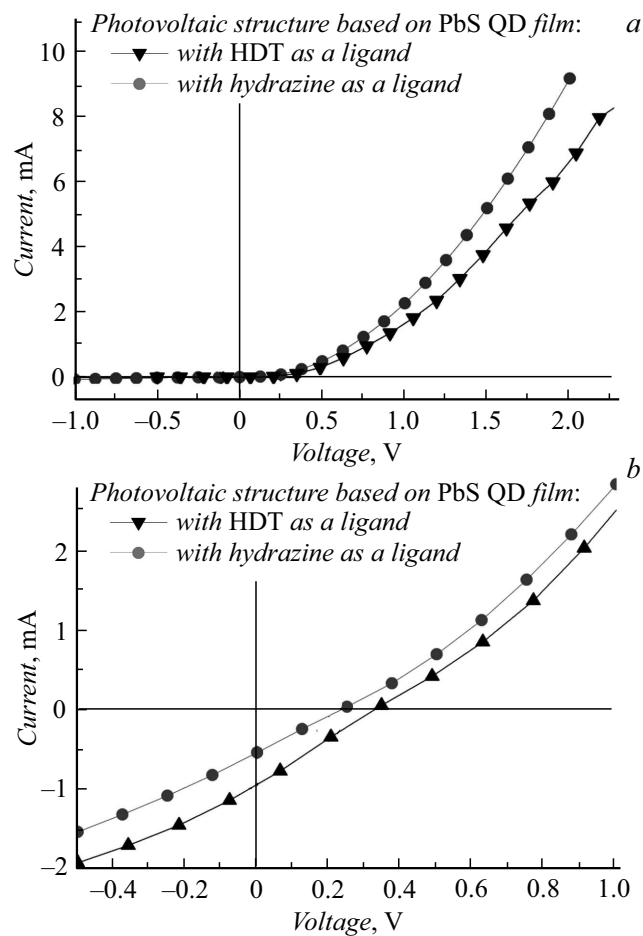
средством тиольных групп к молекулам серы. Факт замещения контролировался с помощью ИК-спектроскопии.

В образцах пленочных конденсатов КТ, нанесенных на стеклянную подложку, четырехконтактным методом [8,9] была измерена прово-

димось в темноте и при освещении полным спектром галогеновой лампы (Ocean Optics LS-1). Алюминиевые электроды были нанесены на поверхность пленок, как это описано в работе [10]. По результатам измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) была построена зависимость относительного изменения фотопроводимости слоя КТ от длины молекулы лиганда (рис. 1, *b*). Из рисунка видно, что проводимость экспоненциально растет с уменьшением длины молекулы лиганда. Данный результат хорошо согласуется с прыжковым механизмом переноса носителей заряда между КТ в пленке [4], в рамках которого выражение, описывающее подвижность носителей заряда, содержит экспоненциальный множитель  $\exp(-2\gamma l)$ . Здесь  $\gamma$  — обратный радиус локализации волновых функций,  $l$  — длина туннельного прыжка, которая в нашем случае совпадает с длиной молекулы лиганда. Подобная экспоненциальная зависимость подвижности носителей заряда от длины лиганда была получена в [11]. 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 [4,6], как в условиях нашего эксперимента.

С использованием отработанной методики изготовления слоев КТ с различными лигандами были получены фотовольтаические элементы (ITO/PEDOT:PSS/PbS/ZnO/Al) (рис. 2, *a*). Слой комплекса поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS), обладающий дырочной проводимостью, формировался на прозрачной стеклянной подложке с прозрачным электродом ИТО методом полива водного раствора комплекса на вращающуюся подложку (spin-coating). Угловая скорость вращения подложки составляла 2000 rpm, толщина слоя — 30 nm. Слой полимера высушивался в течение часа при температуре 60°C. Сверху наносился слой квантовых точек, и проводилась замена лигандов согласно описанной выше процедуре. Последующий слой наночастиц ZnO толщиной 30 nm, выполняющий роль буфера дырок и проводника электронов, наносился методом вращения подложки с угловой





**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики фотовольтаических структур, изготовленных на основе слоев КТ PbS с различными лигандами, в темноте (*a*) и при облучении ксеноновой лампой (*b*).

чем у элемента на основе КТ с лигандами из гидразина. В то же время для образцов пленок КТ на стекле фотопроводимость была тем выше, чем короче длина молекулы лиганда (рис. 1, *b*). Такой результат,

вероятнее всего, связан с влиянием молекул лиганда на энергетическую структуру КТ [5] (рис. 2, *b*). В результате этого сдвиг уровней энергии КТ с различными лигандами относительно положения рабочих уровней других функциональных слоев (ZnO, PEDOT:PSS) и электродов в ячейке (рис. 2, *a*) может существенно повлиять на эффективность фотовольтаического эффекта. Таким образом, как показано выше, если фотопроводимость не зависит от химической структуры и определяется только длиной молекул лиганда, то фотовольтаические характеристики при замене лиганда могут сильно меняться за счет влияния лиганда на взаимное расположение уровней слоев структуры.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского ядерного университета „МИФИ“. Часть работы, связанная с изготовлением и характеристикой пленок квантовых точек, проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-29-09623 (офи\_м).

## Список литературы

- [1] Maulu A., Rodríguez-Cantó P.J., Navarro-Arenas J., Abargues R., Sanchez-Royo J.F., García-Calzada R., Martínez-Pastor J.P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 80201–80212.
- [2] Borriello C., Bruno A., Diana R., Di Luccio T., Morvillo P., Ricciardi R., Villani F., Minarini C. // Phys. Status Solidi. A. 2015. V. 212. N 2. P. 245–251.
- [3] Huang Z., Simpson D.E., Mahboub M., Li X., Tang M.L. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 4101–4104.
- [4] Звайгзне М.А., Александров А.Е., Самохвалов П.С., Мартынов И.Л., Лыпенко Д.А., Тамеев А.Р., Никитенко В.Р., Чистяков А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 19. С. 21–27.
- [5] Brown P.R., Kim D., Lunt R.R., Zhao N., Bawendi M.G., Grossman J.C., Bulović V. // ACS Nano. 2014. V. 8. N 6. P. 5863–5872.
- [6] Chistyakov A.A., Zvaigzne M.A., Nikitenko V.R., Tameev A.R., Martynov I.L., Prezhdo O.V. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. N 17. P. 4129–4139.
- [7] Ushakova E.V., Litvin A.P., Parfenov P.S., Fedorov A.V., Artemyev M., Prudnikau A.V., Rukhlenko I.D., Baranov A.V. // ACS Nano. 2012. V. 6. N 10. P. 8913–8921.
- [8] Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Ванников А.В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 18. P. 66–71.

- [9] Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Новиков С.В., Ванников А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. P. 512–518.
- [10] Zuyagina A.I., Melnikova E.K., Averin A.A., Baranchikov A.E., Tameev A.R., Malov V.V., Ezhov A.A., Grishanov D.A., Gun J., Ermakova E.V., Arslanov V.V., Kalinina M.A. // Carbon. 2018. V. 134. P. 62–70.
- [11] Liu Y., Gibbs M., Puthussery J., Gaik S., Ihly R., Hillhouse H.W., Law M. // NanoLett. 2010. V. 10. N 5. P. 1960–1969.