

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Основные характеристики фотоприемников типа фотосопротивление на основе композита поли (3-гексилтиофена) и наночастиц кремния

К. А. Савин,^{1,2,а} Э. С. Ибрагимов,^{1,б} А. С. Воронцов,¹
 М. Н. Мартышов,¹ Е. А. Форш,³ П. А. Форш,¹ И. В. Новиков¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
 физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН. Россия, 119991, Москва.

³ Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет.
 Россия, 119991, Москва.

Поступила в редакцию 05.02.2021, после доработки 12.02.2021, принята к публикации 16.02.2021.

В работе исследованы спектральные зависимости токовой чувствительности и кинетики нарастания и спада фотопроводимости фотосопротивлений на основе композита полимера поли (3-гексилтиофена) и наночастиц кремния. Установлено, что введение кремниевых наночастиц позволяет в широких диапазонах варьировать как спектральный диапазон работы, так и токовую чувствительность фотосопротивлений на основе композита полимера поли (3-гексилтиофена). При этом временные характеристики исследованных в работе фотосопротивлений не уступают распространенным фотодетекторам на основе РЗНТ/фуллерен.

Ключевые слова: полимерные пленки, фотоприемник, фотопроводимость, РЗНТ, наночастицы кремния.

УДК: 539.2 PACS: 72.80.Le.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большую популярность у исследователей приобретают органические фотоприемники [1, 2]. Такой интерес обусловлен их уникальными свойствами, такими как низкая стоимость, простота производства, небольшая масса, возможность создавать приборы на гибких подложках, варьировать структуру молекул для изменения спектральных характеристик [3, 4]. Одним из распространенных полимеров, используемых в органических фотоприемниках, является поли (3-гексилтиофен) (РЗНТ) [2–8]. Много усилий сосредоточено на улучшении характеристик таких фотоприемников путем внедрения в активный слой фотоприемника различных добавок [3–7]. Например, было показано, что добавление молекул органических красителей, а также квантовых точек PbS расширяет спектр фоточувствительности устройства в ближнюю ИК-область [5, 6], а CdSe, TiO₂ и ZnO — в УФ-область [3, 4, 7]. Также было показано, что присутствие в активном слое красителей [5] или ZnO [7, 8] способствует лучшей диссоциации экситонов и увеличению фототока.

Однако все вышеперечисленные исследования проводились на сложных диодных структурах с объемным гетеропереходом. При этом работ, посвященных простым фотоприемникам типа фотосопротивление с чувствительным слоем из РЗНТ, на данный момент крайне мало. В частности, отсутствуют систематические исследования влияния добавления неорганических наночастиц, в том числе наночастиц кремния (nc-Si), в активный слой РЗНТ фотоприемника на свойства прибора.

Стоит отметить, что потребность в простых и чувствительных фотоприемниках со временем только

возрастает. Они находят свое применение в таких технологиях, как машинное зрение, биомедицинская визуализация, литография, флуоресцентная микроскопия, мониторинг окружающей среды и во многих других.

В настоящей работе изучаются фотоэлектрические свойства фотосопротивлений, основанных на полимере РЗНТ и композите полимера РЗНТ и наночастиц кремния (РЗНТ/nc-Si).

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы кремния были получены методом фемтосекундной лазерной абляции. Данная методика позволяет получить наночастицы кремния без образования на их поверхности оксидного слоя, создающего энергетический барьер, препятствующий переносу электрического заряда. Для этого необходимо проводить абляцию непосредственно в среде растворителя, используемого для приготовления РЗНТ.

Мишенью для абляции служила пластина монокристаллического кремния, легированного бором. Удельное сопротивление пластины 0.01–0.02 Ом·см. Параметры использованного при абляции лазера были следующими: длина волны излучения лазера 1250 нм, длительность импульса лазера — 125–180 фс, плотность энергии лазерного импульса — 1 мДж/см², частота — 10 Гц. Процедура абляции происходила в хлорбензоле, который является растворителем РЗНТ.

Для изготовления фотоприемника на основе чистого РЗНТ (ФП-1) раствор полимера в хлорбензоле наносился на подложку из кварцевого стекла. После нанесения подложка центрифугировалась для получения однородного по толщине слоя полимера.

^а E-mail: savinkonstantin93@gmail.com

^б E-mail: ibragimov.es18@physics.msu.ru

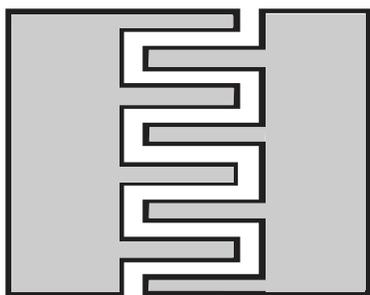


Рис. 1. Встречно-штыревая геометрия контактов фотосопротивления

Затем для испарения растворителя и формирования пленки образец на 60 мин помещался в духовой шкаф. Толщина полимерной пленки составила 100 нм. После на образец напылялись алюминиевые контакты в традиционной для фотоприемников типа фотосопротивление встречно-штыревой геометрии (рис. 1). Длина контактов составила 19 мм, расстояние между контактами — 280 мкм.

Методика получения фотоприемников на основе композита РЗНТ/пс-Si (ФП-2, ФП-3) была аналогичной. Однако материалом чувствительной области фотоприемника в этом случае был композит РЗНТ/пс-Si. Для приготовления композита раствор полимера РЗНТ в хлорбензоле смешивался со взвесью наночастиц пс-Si в хлорбензоле в различных концентрациях. Для получения однородного распределения наночастиц в объеме композита полученная смесь диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Содержание пс-Si в РЗНТ для ФП-2 и ФП-3 составляло соответственно 3.5 и 17% по объему.

Для получения информации о размерах наночастиц было проведено исследование с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Изображение, полученное с помощью АСМ, и распределение наночастиц пс-Si по размерам, полученное из обработки данного изображения, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что размеры наночастиц варьируются от 10 до 100 нм. При этом большинство наночастиц имеет размеры 30–80 нм.

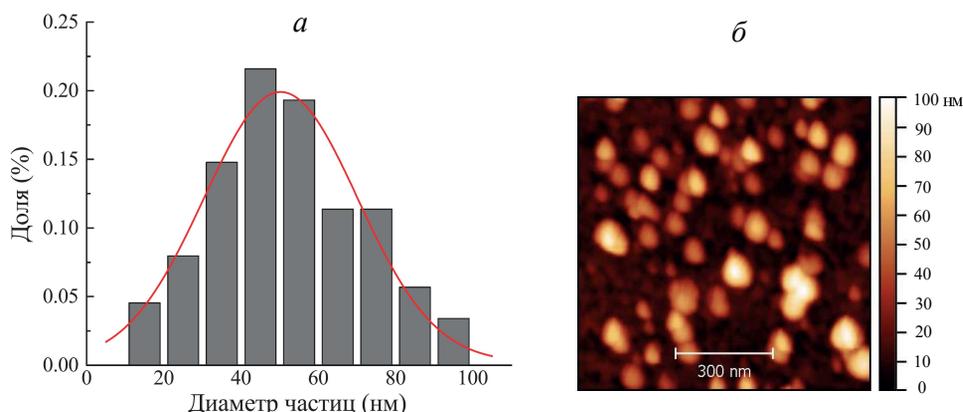


Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц пс-Si (а) и изображение, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (б)

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для фотоприемников ФП-1, ФП-2 и ФП-3 были получены спектральные зависимости токовой чувствительности S_I (рис. 3). Данный параметр определяется соотношением:

$$S_I = \frac{I_{ph} - I_d}{P \cdot S},$$

где I_{ph} — ток через прибор при освещении, I_d — ток в темноте, P — плотность мощности падающего освещения, S — площадь чувствительной области фотодетектора. Напряженность поля при измерениях была ~ 75 В/см. В качестве источника освещения использовалась галогенная лампа, свет от которой проходил через монохроматор. Как видно из рис. 3, введение кремниевых наночастиц в РЗНТ позволяет варьировать как спектральный диапазон, так и величину токовой чувствительности фотосопротивлений РЗНТ/пс-Si. Введение относительно небольшой концентрации кремниевых наночастиц (3.5 об.%) приводит к значительному повышению фоточувствительности в области 1.7–2.8 эВ. При больших концентрациях пс-Si (17.4 об.%) увеличивается спектральный диапазон фоточувствительности, при этом токовая чувствительность также немного возрастает.

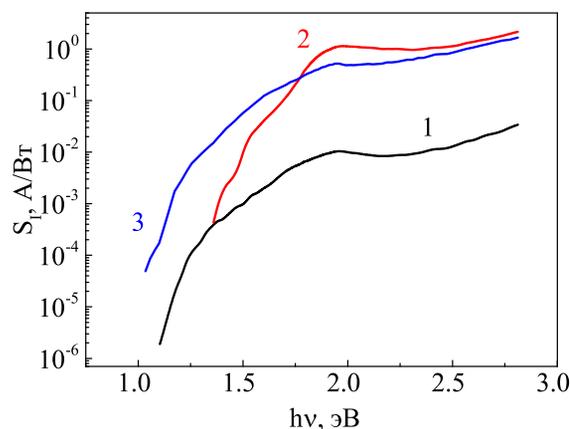


Рис. 3. Спектральные зависимости токовой чувствительности: 1 — ФП-1, 2 — ФП-2 и 3 — ФП-3

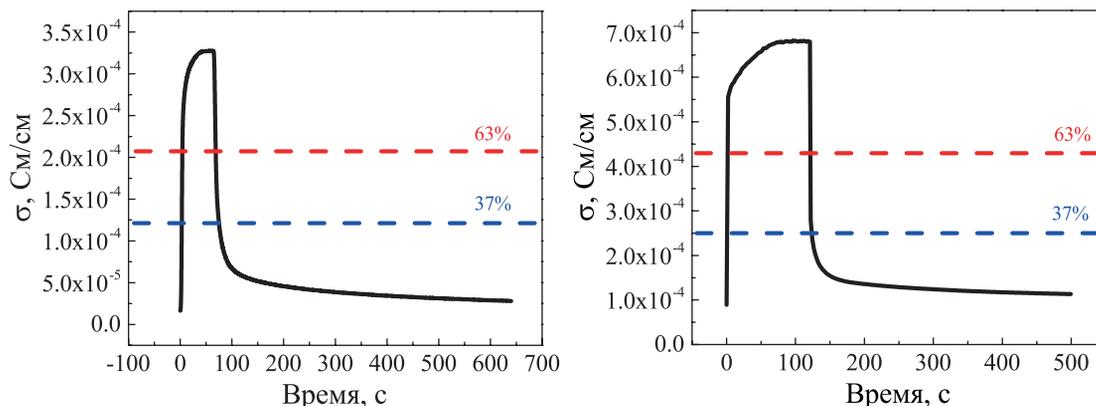


Рис. 4. Временные зависимости фотоответа ФП-1 (слева) и ФП-2 (справа)

Чтобы характеризовать быстродействие и инерционность фотоприемников, обычно используются постоянные фронта нарастания и спада фотоответа. Промежуток времени от начала облучения фотосопротивления до момента, когда выходная величина достигает 63% установившегося значения при длительном облучении, называется постоянной фронта нарастания. Постоянная времени спада определяется как интервал времени после прекращения воздействия излучения, по истечении которого спадающий по экспоненте фотосигнал уменьшается до 37% от максимума. Все исследованные образцы обладали примерно одинаковыми значениями времен нарастания и спада фотоответа. В качестве примера на рис. 4 представлены временные зависимости фотоответа для ФП-1 и ФП-2. Полученные времена фронта нарастания/спада фотоответа исследованных фотосопротивлений составляют менее 1 с, что сравнимо с быстродействием фотоприемников, основанных на гетеропереходе РЗНТ/фуллерен [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование спектральных характеристик фотоприемников трех типов показали, что, внедряя в чувствительный слой фотоприемника на основе полимера РЗНТ наночастицы кремния в различных концентрациях, можно варьировать как диапазон спектра fotocувствительности прибора, так и величину токовой чувствительности. При этом, добавляя небольшое количество наночастиц (3.5 об.%), можно

добиться значительного повышения fotocувствительности в области 1.7–2.8 эВ, а добавляя 17.4 об.% пс-Si — продлить спектр fotocувствительности до 1.04 эВ и увеличить токовую чувствительность во всем спектральном диапазоне.

Временные зависимости фотоответа показывают, что время срабатывания приемников на основе композита РЗНТ/пс-Si сравнимо с распространенными устройствами на основе РЗНТ/фуллерен и составляет менее 1 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-23005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arquer F. P. G., Armin A., Meredith P., Sargent E. // *Nat. Rev. Mat.* 2017. **2**. 16100.
2. Miao J., Zhang F. // *Laser & Photonics Review.* 2019. **13**. 1800204.
3. Wang X., Song W., Liu B. et al. // *Adv. Funct. Mat.* 2013. **23**.
4. Zheng L., Deng X., Wang Y. et al. // *Adv. Funct. Mat.* 2020. **30**. 2001604.
5. Bliznyuk V., Gasiorowski J., Ishchenko A. et al. // *Organic Electronics.* 2014. **15**.
6. Rauch T., Boeberl M., Tedde S. et al. // *Nat. Photon.* 2009. **3**.
7. Wang J., Zheng Q. // *J. Mater. Chem. C.* 2019. **7** (6). P. 1544.
8. Shalu C., Shukla M., Tiwari A. et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2020. **115**.
9. Shumu L., Xue D., Xu W. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. **2**.

Basic Characteristics of Photo-Resistive Photodetectors Based on Composite of Poly(3-Hexylthiophene) and Silicon Nanoparticles

K. A. Savin^{1,2,a}, E. S. Ibragimov^{1,b}, A. S. Vorontsov¹, M. N. Martyshov¹, E. A. Forsh¹, P. A. Forsh^{1,3}, I. Novikov¹

¹Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia.

³Moscow Automobile and Road Construction State Technical University, Moscow 125319, Russia.

E-mail: ^asavinkonstantin93@gmail.com, ^bibragimov.es18@physics.msu.ru.

The spectral dependence of current sensitivity and kinetics of photoconductivity and the increase and decrease of photoresistances based on a composite of poly(3-hexylthiophene) polymer and silicon nanoparticles have been investigated. It has been found that the introduction of silicon nanoparticles makes it possible to vary both the spectral operating range and current sensitivity of photo-resistances based on the poly(3-hexylthiophene) polymer

composite within a wide range. At the same time, the time characteristics of the photoresistance investigated in this work are not inferior to conventional photodetectors based on P3HT/fullerene.

Keywords: polymer films, photodetector, photoconductivity, P3HT, silicon nanoparticles.

PACS: 72.80.Le.

Received 05 February 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2021. **76**, No. 2. Pp. 80–83.

Сведения об авторах

1. Савин Константин Антонович — аспирант; e-mail: savinkonstantin93@gmail.com.
2. Ибрагимов Эдуард Сергеевич — студент; e-mail: ibragimov.es18@physics.msu.ru.
3. Воронцов Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: as.vorontsov@physics.msu.ru.
4. Мартышов Михаил Николаевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: mmartyshov@mail.ru.
5. Форш Екатерина Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: phorsh@mail.ru.
6. Форш Павел Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: phorsh@mail.ru.
7. Новиков Игорь Владиславович — студент; e-mail: Spundel3@gmail.com.