



УДК: 537.538.7.8. 541.128-022.

**Болтоходжа УМИРЗАКОВ,**

Проф. ТГТУ, д.ф.-м.н., проф., 100095, Ташкент, ул. Университетская 2.

**Зинобидин ИСАХАНОВ,**

ВНС, ИИПшЛТ, д.ф.-м.н., проф., 100125, Toshkent, Do 'rmon yo 'li ko 'chasi, 33-uy E-mail: za.isakhanov@gmail.com

**Ёқуб ЭРГАШОВ,**

Проректор ЎзМУ, д.ф.-м.н., проф.

**Исроил КОСИМОВ,**

СНС, Институт биоорг. химии, PhD, 100143, Ташкент

**Азиз САФАРБАЕВ,**

СНС, ИИПшЛТ, д.ф.-м.н., 100125, Ташкент

### ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА ПОЛИ(3 ГЕКСИЛТИОФЕНА)

Аннотация

В работе исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на структурные и оптические свойства тонких пленок поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ). Рентгенодифракционный анализ показал появление пиков, характерных для поликристаллической структуры пленки на аморфной стеклянной подложке, а также увеличение их интенсивности после  $\gamma$ -облучения. Оптические исследования позволили определить ширину запрещенной зоны  $E_g \approx 3.61$  эВ, при этом наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область. Масс-спектрометрический анализ показал образование молекулярных ионов при бомбардировке ионами  $Cs^+$  и преобладание рекомбинационного механизма распыления. Полученные результаты подтверждают эффективность  $\gamma$ -облучения для модификации структуры полимера.

**Ключевые слова:** поли(3-гексилтиофен), РЗНТ,  $\gamma$ -облучение, тонкие пленки, рентгенодифракция, оптические свойства, запрещенная зона, масс-спектрометрия, ионная бомбардировка.

### $\gamma$ -NURLANISHNING POLI(3-GEKSILTIOFEN) POLIMERI TUZILISHIGA TA'SIRI

Аннотация

Ushbu ishda poli(3-geksiltiyofofen) (P3HT) yupqa plyonkalarining strukturaviy va optik xossalariga  $\gamma$ -nurlanish ta'siri o'rganildi. Rentgen difraksiya (XRD) tahlili natijasida shisha asosidagi amorf muhitda joylashgan P3HT plyonkada polikristall tuzilishga xos piklar paydo bo'lishi va  $\gamma$ -nurlanishdan so'ng ularning intensivligi ortishi kuzatildi. Optik tadqiqotlar asosida plyonkaning taqiqlangan zona kengligi  $E_g \approx 3.61$  eV ekanligi aniqlandi va nurlanishdan so'ng yutilish spektrida maksimum uzun to'lqin tomon siljishi qayd etildi. Mass-spektrometrik tahlil natijalari esa  $Cs^+$  ionlari bilan bombardimon qilish jarayonida molekulyar ionlarning hosil bo'lishi va rekombinatsion mexanizm ustunligini ko'rsatdi. Olingan natijalar  $\gamma$ -nurlanish polimer strukturasi modifikatsiyalashda samarali usul ekanligini tasdiqlaydi.

**Kalit so'zlar:** poli(3-geksiltiyofofen), P3HT, gamma nurlanish, yupqa plyonkalar, rentgen difraksiyasi, optik xossalar, taqiqlangan zona, mass-spektrometriya, ion bombardimon.

### EFFECT OF $\gamma$ -IRRADIATION ON THE STRUCTURE OF POLY(3-HEXYLTHIOPHENE) POLYMER

Annotation

This study investigates the effect of  $\gamma$ -irradiation on the structural and optical properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) thin films. X-ray diffraction analysis revealed the appearance of peaks corresponding to a polycrystalline structure on an amorphous glass substrate, along with an increase in their intensity after irradiation. Optical measurements showed that the band gap energy of the film is  $E_g \approx 3.61$  eV, while the absorption maximum shifts toward longer wavelengths after irradiation. Mass spectrometry analysis indicated the formation of molecular ions under  $Cs^+$  ion bombardment and the dominance of a recombination mechanism. The results demonstrate that  $\gamma$ -irradiation is an effective method for modifying the structure of polymer materials.

**Keywords:** poly(3-hexylthiophene), P3HT, gamma irradiation, thin films, X-ray diffraction, optical properties, band gap, mass spectrometry, ion bombardment.

**Введение.** В настоящее время установлено, что для разработки полевых транзисторов, светоизлучающих диодов, солнечных элементов можно использовать различного рода полимеров с добавкой наночастиц металлов, кремния, фуллеренов [1-9]. Один из наиболее используемых полимеров является полимер типа РЗНТ.

РЗНТ - представляет собой проводящую полимерную цепь р-типа, которая в настоящее время является одним из наиболее широко используемых материалов в фотогальванике, благодаря своим интересным электронным свойствам. В частности в работе [1, 10, 11] показано, что введение наночастиц Ni в пленки полимера поли-3-гексилтиофена (РЗНТ):[60]PCBM и РЗНТ:[70]PCBM (производные фуллеренов с 60 и 70 атомами) приводит к росту поглощения и гашению фотолюминесценции в спектральном диапазоне 400-600 nm вследствие плазменного эффекта. Авторы работы [5] путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки РЗНТ (метод spin-coating) получали образец чистого полимера [12]. Показано, что добавление nc-Si в полимерную матрицу РЗНТ приводит к заметному изменению проводимости и фотопроводимости материала [13]. Последнее, имеет значение для технических приложений, в частности для солнечных элементов и

фотодетекторов. Пленки РЗНТ способны поглощать, только около 25% из общего числа, попадающих на него фотонов солнечного света. Естественно, возникает необходимость создания систем, обладающих более высоким светопоглощением. Одним из подходов, позволяющих увеличить эффективность светопоглощения, является введение в фотоактивный слой наночастиц различных элементов, поглощающей в большее длинноволновой области солнечного света, в которой основные компоненты ячейки не поглощают. Это позволяет расширить спектральный диапазон поглощения солнечного излучения и способствует разделению неравновесных электронов и дырок, тем самым приводя к увеличению эффективности преобразования полимерного солнечного элемента [6].

В данной работе изучено изменение структуры и ширины запрещенной зоны  $E_g$  чистого полимера толщиной  $\sim 300$ - $350$  Å, полученный путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки РЗНТ (метод spin-coating).

#### Методика эксперимента

Чистого полимера РЗНТ толщиной  $\sim 300$ - $350$  Å, получали путем нанесения раствора полимера в хлорбензоле на стеклянную подложку, которую затем центрифугировали для получения однородной по толщине пленки (метод spin-coating). РЗНТ - представляет собой проводящую полимерную цепь p-типа. Эксперименты проводились методами рентгеновского дифрактометра (XRD-6100), спектроскопии поглощения света (UV-1280) и усовершенствованной масс-спектрометром 1201-Б.

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые, полученные рентгеновской дифрактометром чистой подложки (рис.1а) и подложки с пленкой полимера РЗНТ (рис.1б). Видно, что стекло является аморфной, а в дифрактограмме стекла с поверхностной пленкой РЗНТ- на кривой появляются пики характерные для поликристаллов. После  $\gamma$ -облучения наблюдался заметное увеличение интенсивности пиков характерных для поликристаллов. С использованием спектрофотометра UV-1280 определены ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) полимера до и после  $\gamma$ -облучения.

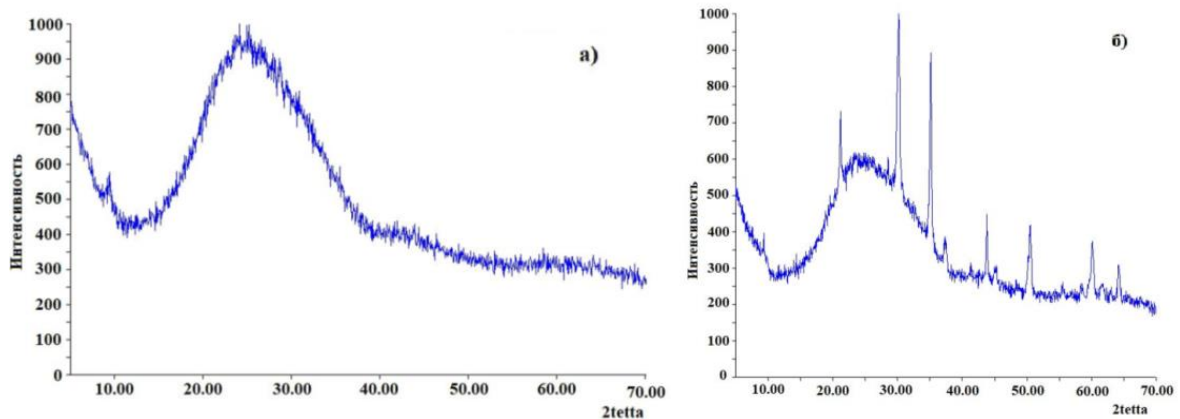


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы чистого стекла (1а) и стекла(1б) с пленкой полимера РЗНТ.

На рисунке 2 приведена зависимость  $(\alpha h\nu)$  от  $h\nu$  для пленки РЗНТ с толщиной  $\sim 350$ Å. Экстраполяция возрастающей части кривой к оси  $h\nu$  показывает, что значения  $E_g$  составляет  $\sim 3,61$  эВ.

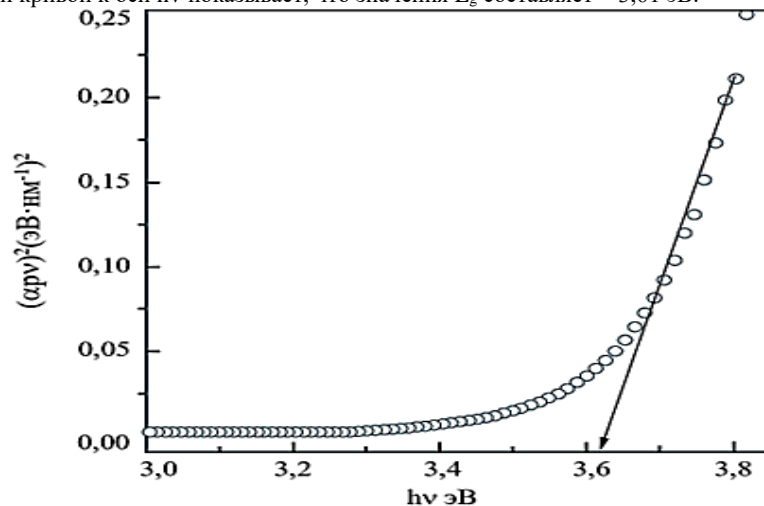


Рис 2. Зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  для пленки РЗНТ.

На рисунке 3 приведена зависимость коэффициента поглощения от длины волны света стекла с пленкой РЗНТ до (кривая 1) и после (кривая 2)  $\gamma$ -облучения. Видно, что после  $\gamma$ -облучения положения максимума смещается в сторону большей длины волны. При этом ширина запрещенной зоны практически не меняется. Полимер, содержащий кремниевые наночастицы (nc-Si) поли-(3-гексилтиофена) (РЗНТ), является одним из, наиболее используемым материалом в органической электронике (светодиоды, солнечные элементы и прочая твердотельная электроника). Образец чистого

полимера получали путем нанесения раствора полимера на стеклянную подложку.

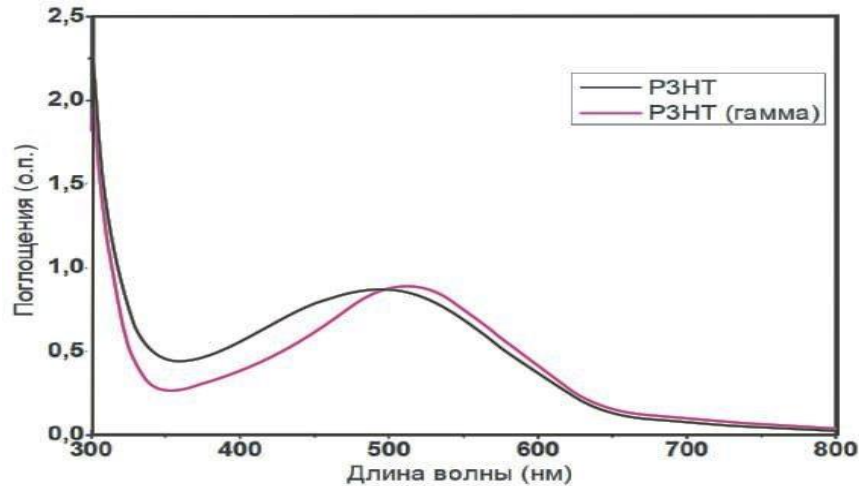


Рис.3. Зависимость поглощения света от длины волны света P3HT до (1) и после (2)  $\gamma$ -облучения.

Исследования также проводились, на масс-спектрометре МИ-1201Т, модернизированной для изучения распыленных частиц полимерной плёнкой. Остаточный вакуум во время измерений был в пределах  $P=5 \cdot 10^{-6}$  Па, который обеспечивал чистоту изучаемой поверхности. Исследуемая мишень (плёнка P3HT/nc-Si) бомбардировались под углом  $45^\circ$  относительно нормали атомами цезия. Ток ионов первичного пучка на мишени составляла 200 нА. Детектирование распыленных ионов осуществлялось  $45^\circ$ . Для предотвращения перезарядки мишени производился подогрев, до температуры 500 К.

На рисунке 4 показаны, масс-спектры распыленных частиц и получены энергетические зависимости от энергии первичных бомбардирующих частиц. Полученные данные показали, что при увеличении энергии первичного пучка, изменяется выход распыленных ионов.

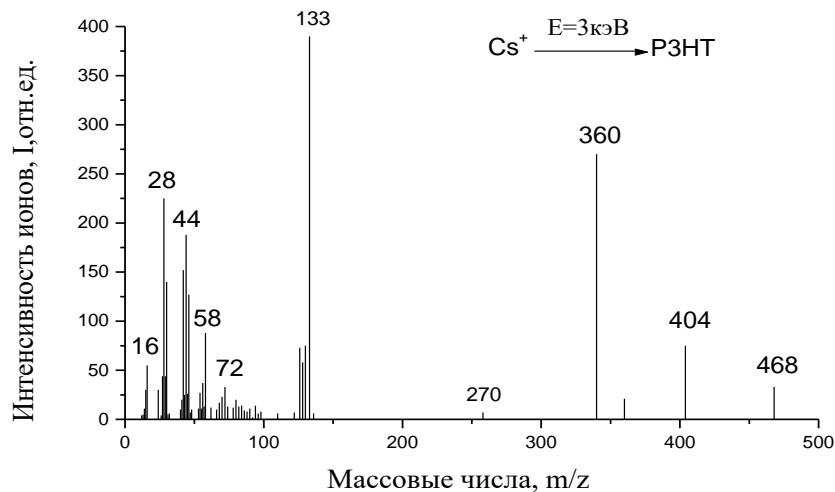


Рис.4. Масс-спектры плёнки P3HT/nc-Si, полученные бомбардировкой ионами  $Cs^+$  с  $E_0=3$  кэВ.

Из масс-спектров видно, что в составе полимерной пленки обнаруживается O (16), Si (28),  $CO_2$  (44), Ni (58), Ge (72), Cs (133),  $3(C_6H_{13}S)$  (360),  $Ni_3(C_6H_{13}S)$  (404),  $Cs_3(C_6H_{13}S)$  (468). Это свидетельствует об эффективности атомарных ионов цезия в качестве первичного пучка, а также увеличение коэффициента распыления полимерной пленки, за счет локального нагрева бомбардируемого участка мишени. Отсутствие в масс-спектрах атомарных ионов отдельных элементов показывает, что работает рекомбинационный механизм в процессе отлета распыленных частиц. А также наблюдаются распадные ионы в бесполом пространстве распыленных частиц. Масс-спектр в целом, богат молекулярным ионам.

#### Закключение.

В дифрактограмме стекла с поверхностной пленкой P3HT появляются пики характерные для поликристаллов. После  $\gamma$ -облучения наблюдался заметное увеличение интенсивности пиков характерных для поликристаллов. Определены ширина запрещенной зоны полимера для пленки P3HT с толщиной  $\sim 350 \text{ \AA}$  после  $\gamma$ -облучения по зависимости от  $h\nu$  и она составляла  $\sim 3,61$  эВ. Получены масс-спектры распыленных частиц от энергии первичных ионов и показано, что при увеличении энергии первичного пучка, изменяется выход распыленных ионов. Из масс-спектров видно, что в составе полимерной пленки обнаруживается O (16), Si (28),  $CO_2$  (44), Ni (58), Ge (72), Cs (133),  $3(C_6H_{13}S)$  (360),  $Ni_3(C_6H_{13}S)$  (404),  $Cs_3(C_6H_{13}S)$  (468). Это свидетельствует об эффективности атомарных ионов цезия в качестве первичного пучка, а также увеличивается коэффициент распыления полимерной пленки, за счет локального нагрева бомбардируемого участка мишени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова, В.Н. Петров // Полевые транзисторные структуры на основе поли(3-гексилтиофена), производных фуллеренов [60]PCBM, [70]PCBM и наночастиц никеля. ФТТ, 1818-1825, 2016, том 58, вып.9. <https://journals.ioffe.ru/articles/43500chrome-extension://efaidnbmnribpajpcgclefindmkaj/https://www.mathnet.ru/links/9174a7452ad4c13ee446f0119fdb6390/ftt9866.pdf>
2. Skotheim T.A., Reynolds J.R. Handbook of Conducting Polymers. – 3rd ed. – CRC Press, New York, 1680-1688, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1201/b12346>
3. В. Ма, С. Ян, С. Гонг, К. Ли и Эй Джей Хегер, «Термически стабильные, эффективные полимерные солнечные элементы с наноразмерным контролем морфологии взаимопроникающей сетки», *Advanced Functional Materials*, том 15, № 10, 2005 г., стр. 1617-1622. DOI:10.1002/adfm.200500211
4. Etxebarria I., Ajuria J., Pacios R. Solution-processed polymer solar cells: fundamentals and applications // *Organic Electronics*. – 2015. – Vol.19. – P.34–60. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.01.014
5. М.Н. Мартышов, К.А. Савин, П.А. Форш, Д.В. Амасев, А.Р. Тамеев // Композитные материалы на основе полимера P3HT и кремниевых наночастиц для солнечных элементов. Модификация свойств материалов, 321-324, 2021. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/271118>
6. Wright M., Uddin A. Organic–inorganic hybrid solar cells: a comparative review // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – Vol.107. – P.87–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>
7. Mayer A.C., Scully S.R., Hardin B.E., Rowell M.W., McGehee M.D. Polymer based solar cells. *Materials today* 2007, 28-33, 10(11). DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70276-6
8. Sypriyanto A., Mustaqim A., Agustin M., Ramelan A.H., Suyitno, Rosa E.S. et al. Fabrication of organic solar cells with design blend P3HT: PCBM variation of mass ratio, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng* 2016, 107:012050 DOI: 10.1088/1757-899X/107/1/012050
9. Blouin N., Michaud A., Leclerc M. A low-bandgap poly(2, 7-carbazole) derivatives for use in high-performance solar cells. *Advanced Materials* 2007; 19 (17): 2295-2300. DOI: 10.1002/adma.200602496
10. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol.23. – P.3597–3602. DOI: 10.1002/adma.201100792
11. Berson S. et al. Effect of thermal annealing on P3HT structure // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol.17. – P.1377–1384. DOI: 10.1080/00222341003784741
12. Savenije T.J., Warman J.M. Charge transport in conjugated polymers // *Physical Review Letters*. – 2018. – Vol.87. – 137401. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00596-9
13. Sharma P., Kaur D. Structural and optical modification of polymers under irradiation // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2022. – Vol.140. – 106–112. DOI: 10.1080/10420150.2015.1052438