

УДК 541.14

П. Аргиракис¹, Ж. Бискерт², В. С. Вихренко³, П. Гиацидидис¹**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**¹ *Университет имени Аристотеля, 51124 Салоники, Греция*
panos@auth.gr, pgiazi@physics.auth.gr² *Университет Жауме I, 12071 Кастелло де ла Плана, Испания*
bisquert@uji.es³ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь*
vvikhre@bstu.unibel.by

В последние годы солнечные элементы на основе органических конъюгированных полимерных полупроводников привлекают повышенное внимание как академической общественности, так и во все большей мере и коммерческих структур [1]. Эти полимеры имеют подходящие электронные свойства, низкую стоимость, универсальную функциональность, обладают тонкопленочной гибкостью, легко поддаются обработке. Отмеченные факторы позволяют заключить, что такие солнечные элементы, несмотря на недостаточно высокую их эффективность (~5–7%), обладают значительным потенциалом коммерциализации, что и обуславливает проведение интенсивных научных исследований, направленных на повышение их эффективности.

В работах [1,2] обращено внимание на роль энтропийной составляющей в процессе разделения фотогенерируемого заряда. На основе вычисления равновесной свободной энергии было показано, что увеличение энтропии при переходе от одномерных к двух- и трехмерным каналам переноса заряда может приводить к увеличению эффективности на несколько порядков величины.

Действительно, функция распределения электрона в кулоновском поле

$$f(r) = Q^{-1} n_r \exp[-\beta u(r)] = Q^{-1} \exp\{-\beta[u(r) - k_B T S(r)]\}$$

где Q – нормировочная постоянная; $n_r = 1, 2\pi r, 4\pi r^2$ для одно-, двух и трехмерных систем, соответственно; r – расстояние до центра, в котором расположен компенсирующий заряд (дырка); T – абсолютная температура; k_B – постоянная Больцмана; $S(r) = \ln n_r$ – конфигурационная энтропия; $\Delta G = u(r) - k_B T S(r)$ – свободная энергия, а энергия кулоновского взаимодействия для решеточной системы с параметром a

$$u(r) = -e_0 / \sqrt{i^2 + j^2 + k^2}, \quad e_0 = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon a),$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; e – заряд электрона; ϵ_0 – электрическая постоянная; i, j, k определяют целочисленные координаты решеточных узлов трехмерной системы, а для плоских и одномерных систем выражение соответственно модифицируется. При характерных значениях параметров [2] безразмерный энергетический параметр $e_0 = 13,9$. Анализ, основанный на статистике Больцмана, показал [2], что при расстоянии от места появления экситона до коллектора электронов, равном 30 параметрам решетки, выход электронов в двумерной системе более чем на два порядка, а в трехмерной – почти на четыре порядка выше, чем в одномерной.

Однако описанный выше расчет не учитывает неравновесность процесса разделения зарядов и возможность их рекомбинации. Для учета этих обстоятельств было выполнено моделирование системы по динамическому методу Монте Карло. Интенсивности переходов электрона между ближайшими узлами решетки приняты в форме выражения Миллера–Абрахама

$$w_{n \rightarrow n+1} = w_0 \exp[-(u_{n+1} - u_n + |u_{n+1} - u_n|) / 2k_B T], \quad w_0 = v_0 \exp(-2a / \alpha),$$

где u_n и u_{n+1} – энергия электрона в узле до и после перехода, соответственно; w_0 – частотный множитель, определяющий временной масштаб процесса. В процессе моделирования этот множитель полагался равным единице, и для перехода к физическому времени количества шагов алгоритма Монте Карло необходимо умножить на w_0^{-1} .

Результаты моделирования приведены в таблице

w_{10}	1D	2D	3D	2D/1D	3D/2D
0.01	5.40E-06	2.19E-04	3.90E-03	40.6	17.8
0.001	6.77E-05	2.25E-03	3.70E-02	33.2	16.4
0.0001	6.57 E-04	2.20 E-02	0.2794	33.6	12.7
0.00005	1.33 E-03	4.32E-02	0.4362	32.5	10.1
0.00001	6.62 E-03	1.84 E-01	0.7944	27.8	4.3

В первой колонке приведены безразмерные значения интенсивности рекомбинации, то есть интенсивности перехода электрона из ближайшей в центральную ячейку. Для сравнения, безразмерная интенсивность перехода электрона в противоположную центральной ячейке сторону определяется величиной $\exp(-13,9/2) \approx 0,00096$. Интенсивность перехода в перпендикулярном направлении в двух- и трехмерной системах примерно равна 0,017. По мере удаления от центра интенсивности переходов быстро увеличиваются. Три следующие колонки содержат долю достигших коллектора электронов, что определяет эффективность процесса разделения заряда в одно-, двух-, и трехмерных системах, соответственно. Последние две колонки определяют отношение эффективностей систем различной размерности.

Результаты моделирования качественно подтверждают результаты равновесного анализа, однако количественно отношение эффективностей систем разной размерности примерно на порядок величины меньше. Выход электронов в одномерной системе обратно пропорционален интенсивности рекомбинации в рассмотренном диапазоне ее значений. В двух- и трехмерных системах наблюдается отклонение от этой зависимости по мере увеличения выхода электронов, что обусловлено эффектами насыщения.

По результатам моделирования найдены вероятности распределения электронов по узлам решетки, построены зависимости неравновесной свободной энергии от пространственной координаты и обнаружены соответствующие отличия от равновесных значений. Также исследовано распределение времен достижения электронами коллектора и распределение времен рекомбинации.

- [1] Klarke T. M. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells / T. M. Klarke, J. R. Durrant // Chem. Rev. – 2010. V. 110. – P. 6736.
- [2] Gregg B. A. Entropy of Charge Separation in Organic Photovoltaic Cells: The Benefit of Higher Dimensionality // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – V. 2. – P. 3013.