

МОДЕЛЮВАННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНІЧНИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІ(3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕН): ПОЛІСТИРОЛСУЛЬФОНАТ З ІНКОРПОРОВАНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА

А.А. Білюк¹, О.Ю. Семчук¹, О.О. Гаврилюк¹, А. І. Білюк²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: philosoph.tb@gmail.com

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, вул. Острозького, 32 м. Вінниця, 21001, Україна.

Досліджувався вплив геометричних параметрів органічної сонячної комірки (ОСК) та її компонентів на поглинання та відбивання світла. В моделюванні основними елементами, що впливають на оптичні характеристик ОСК, були полі(3,4-етилендіокситіофен):полістиролсульфонат (PEDOT:PSS), полі(3-гексилтіофен):[6,6] метиловий ефір феніл-С61 масляної кислоти (P3HT:PCBM) та наночастинки срібла. Товщина шару PEDOT:PSS дорівнювала 50 нм, з подальшим збільшенням до 80 нм, в ньому знаходились наночастинки срібла (NP's Ag) діаметр яких становив 45 нм, відстань між NP's Ag змінювалась, становивши в різних дослідженнях 10 і 20 нм, товщина шару P3HT:PCBM завжди залишалася рівною 100 нм. Пік у спектрі поглинання на довжині хвилі порядку 726 нм, коли в ОСК є наночастинки срібла, свідчить про наявність локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР), який викликає локальне посилення електромагнітного поля поблизу поверхні металевих наночастинок. ЛППР, індукований наночастинками срібла, не тільки підвищує ступінь поглинання світла, але й посилює ступінь дисоціації екситонів. Як результат, фотострум і загальна ефективність ОСК можуть бути значно покращені внаслідок ЛППР.

Ключові слова: органічна сонячна комірка, наночастинки, поверхневий плазмонний резонанс, плазмон, фотон, екситон, електрон, дірка, поглинання, відбивання, наночастинки срібла, PEDOT:PS, P3HT:PCBM.

Вступ

Останніми роками зростає інтерес до нанокompatитних матеріалів на основі органічних напівпровідників та металевих наночастинок. Інтерес до таких нанокompatитів перш за все пов'язаний з їх унікальними оптичними властивостями, обумовленим явищем поверхневого плазмонного резонансу, який, перш за все, проявляється у виникненні інтенсивної полоси поглинання у видимій області спектра [1-4]. На їх основі створюються органічні фотоелектричні пристрої (ОФП) які на даний час вважаються перспективними альтернативними пристроями для використання у відновлюваних джерелах енергії завдяки своїм унікальним властивостям, включаючи легку, дешеву, низькотемпературну технологію виготовлення, напівпрозорість та механічну гнучкість. Отримана ефективність перетворення потужності цих пристроїв ОФП досягла 6-8% [1-4], що відкриває можливість для їх практичного використання як гнучких, недорогих систем генерації відновлюваної енергії.

У цьому дослідженні використовувалась органічна сонячна комірка (ОСК), схема якої показана на рис. 1. Варіюючи геометричні параметри елементів комірки та її компонентів, досліджувались зміни таких її оптичних характеристик, як коефіцієнти відбиття та поглинання. Для розрахунків основними елементами, що впливають на зміну характеристик ОСК, були PEDOT:PSS, РЗНТ:PCBM та наночастинки срібла. За основу досліджуваної структури було взято ОСК яка складалася з шару PEDOT:PSS, який мав висоту 50 нм, а довжину і ширину в 700 нм, NP's Ag були діаметром 45 нм, які будувались в ряди, так щоб між сусідніми частинками була відстань 10 нм, шар РЗНТ:PCBM був шириною і довжиною в 700 нм, висота становила 100 нм. Світло падало на ОСК проходячи через скло і далі проходило через органічний напівпровідник *n*-типу PEDOT:PSS з NP's Ag, потім потрапляло в напівпровідник *p*-типу РЗНТ:PCBM. Подібну комірку розглядали в роботі [5].

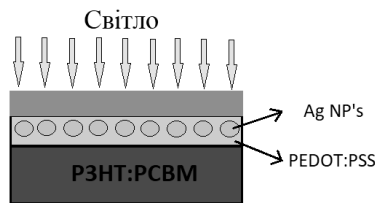


Рис. 1. Схематичне зображення ОСК з інкорпорованими наночастинками Ag в шарі органічного напівпровідника PEDOT:PSS

Теоретична частина

При опроміненні світлом органічної сонячної комірки, показаної на рис. 1, відбуваються наступні процеси в її фоточутливому шарі. По-перше, в наночастинках срібла, інкорпорованих в органічний напівпровідник PEDOT:PSS, генеруються поверхневі плазмони і спостерігається явище локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) [6]. Цей резонанс для срібних наночастинок лежить у видимій області електромагнітного спектра. Суть ЛППР полягає в тому, що переріз поглинання світла металевою наночастинкою резонансно зростає при наближенні частоти зовнішнього поля до частоти плазмону, локалізованого в металевій наночастинці. Для наночастинок сферичної форми ця частота може бути обчислена за формулою (1) [6]:

$$\omega_{sr} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

де $\omega_p = \sqrt{4\pi n e_0^2 / m^*}$ – плазмонна частота (e_0 – заряд електрона, n – концентрація електронів в металічній наночастинці, m^* – ефективна маса електрона). Довжина хвилі, на якій виникає ЛППР, залежить від матеріалу металеві наночастинки і діелектричних властивостей оточуючого її середовища. По-друге, оскільки наночастинки срібла знаходяться в контакті з органічним напівпровідником PEDOT:PSS, в якому під дією світла, внаслідок його низької діелектричної постійної, генеруються електрон-діркові пари – екситони то в досліджуваній системі в умовах ЛППР активно відбувається плазмон – екситонна взаємодія [5, 11]. На рис. 2 наведено схему взаємодії поверхневих плазмонів з екситонами в умовах ЛППР.

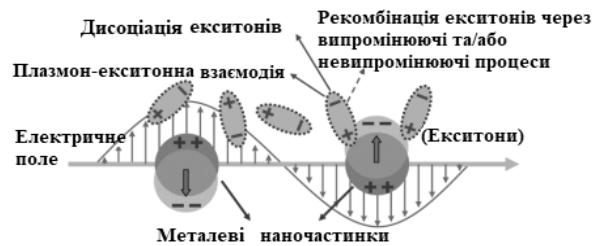


Рис. 2. Схематичне зображення взаємодії між плазмонами та екситонами в умовах ЛППР

У процесі цієї взаємодії може мати місце дисоціація екситонів з утворенням вільних носіїв заряду – електронів та дірок. Для цього необхідна додаткова енергія дисоціації екситонів, яка забезпечується за рахунок локального електричного поля, що генерується в процесі ЛППР в околі металевої наночастинки.

Механізм фотогенерації вільних носіїв заряду в органічних напівпровідниках (ОНП) відбувається наступним чином. Як показано на рис.3, в результаті поглинання фотонів, відбувається перехід електронів з вищих зайнятих молекулярних орбіталей (НОМО) на нижчі незаняті молекулярні орбіталі (LUMO) (рис. 3, етап 1).

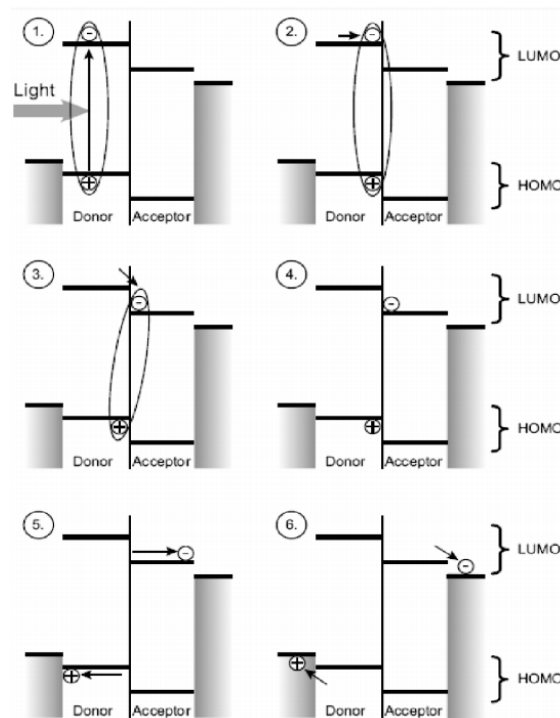


Рис. 3. Схема фотогенерації носіїв заряду в ОСК на основі двошарового гетеропереходу: 1 поглинання фотона з утворенням екситону; 2 - дифузія екситону; 3 - перенесення заряду; 4 –дисоціація екситону; 5 - транспорт носіїв заряду; 6 – розподіл зарядів по електродах

Далі, в результаті відносно низької діелектричної проникності ОНП, утворюються зв'язані кулонівською взаємодією електрон-діркові пари – екситони (рис. 3, етап 1, 2). На донорно-акцепторному інтерфейсі відбувається процес переносу заряду, який приводить до появи дірок в донорному ОНП та електронів в акцепторному ОНП (рис.3, етап 3) але які ще залишаються зв'язаними внаслідок кулонівської взаємодії. На наступному, четвертому етапі відбувається їх розділення внутрішнім електричним полем ОСК, яке виникає внаслідок різниці робіт виходу двох різних електродів в сендвічній конфігурації органічних гетеропереходів. На п'ятому етапі дірки рухаються через донорний матеріал до електродів з високою роботою виходу, а електрони через акцепторний матеріал – до

електродів з низькою роботою виходу. На останньому, шостому етапі відбувається перерозподіл зарядів по електродах. Для отримання вільних зарядів необхідна додаткова енергія дисоціації екситонів, яка для різних органічних напівпровідників складає 0,2–1,0 еВ. Характерна відстань, яку проходить екситон за час свого життя в органічному напівпровіднику складає приблизно 10 нм внаслідок малого часу його життя та рухливості. Отже, внесок в фотострум можуть забезпечити лише ті фотони, що поглинаються на характерній довжині дифузії екситонів поблизу площини гетеропереходу, і можуть ефективно рухатись по напрямку до границі гетеропереходу, забезпечуючи тим самим генерацію носіїв заряду.

Теоретичні розрахунки оптичних параметрів ОСК проводились методом скінченної різниці в часовій області (FDTD). Цей метод є потужним інструментом для моделювання наномасштабних оптичних пристроїв. Метод FDTD розв'язує рівняння Максвелла на сітці та обчислює E та H у точках сітки, розташованих на відстані Δx , Δy , причому E та H чергуються у всіх просторових вимірах

Реалізація методу FDTD є дискретною як в просторі, так і в часі. Крок часу вибирається для забезпечення числової стійкості і пов'язаний з розміром сітки [6]. Представлені структури описуються на дискретній сітці, що складається з $Y \times Z$ комірок (рис. 4), а рівняння Максвелла розв'язується дискретно за часом на цій сітці. Сітки електричного і магнітного полів зміщені по відношенню один до одного на половину кроку дискретизації по кожній з просторових змінних і за часом. У результаті точки в сітці, які відповідають компонентам E , розташовані таким чином, що кожен з них оточений чотирма компонентами H , і навпаки. Для розрахунку значень E на часовому кроці $n+1/2$ використовуються значення H на кроці n . Аналогічним чином значення H на кроці $n+1$ розраховуються з використанням значень E на кроці $n+1/2$. Так послідовно розраховуються значення всіх полів. Таким чином скінченно-різницеві рівняння дозволяють визначити електричні і магнітні поля на даному часовому кроці на підставі відомих значень полів на попередньому, і при заданих початкових умовах обчислювальна процедура дає рішення в часі від початку відліку з заданим часовим кроком.

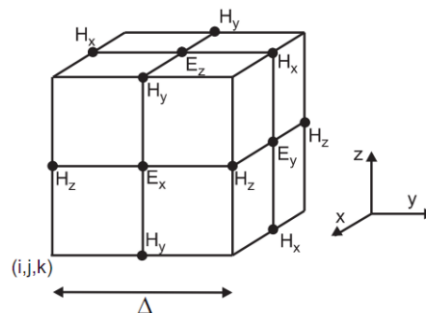


Рис. 4. Комірка Yee

Будь-яка зміна поля E в часі пов'язана з будь-якою зміною поля H через простір і навпаки, що є основою реалізації методу FDTD. Цей метод є повністю векторний, що дає інформацію про часову і частотну області, використовуючи перетворення Фур'є. Для розрахунків оптичних спектрів використаємо наступні рівняння Максвелла [7]:

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \times \vec{H}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \frac{1}{\mu} (\nabla \times \vec{E}), \quad (3)$$

де E і H – електричні і магнітні поля відповідно, μ – магнітна проникність, ε – діелектрична проникність середовища. Для усунення нефізичного перевертання

електромагнітної хвилі від межі обчислювальної області і моделювання таким чином виходу хвилі на нескінченність в FDTD методі повинні використовуватися особливі поглинаючі граничні умови. Як джерело випромінювання була використана плоска хвиля. Джерела плоских хвиль застосовуються для подачі поперечно-однорідної електромагнітної енергії з одного боку області джерела. В двовимірному моделюванні джерело плоских хвиль задається вздовж лінії. В розрахунках використовувався діапазон довжин хвиль 300–1240 нм [8-11].

На рис. 5 зображено схему, яка використовувалась для проведення теоретичних розрахунків.

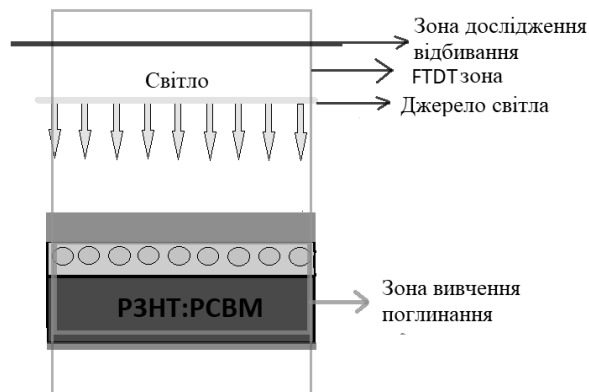


Рис. 5. Розрахункова модель ОСК

Результати та обговорення.

На рис. 6-7 наведено розраховані методом FDTD спектри поглинання та пропускання сонячного випромінювання досліджуваною ОСК.

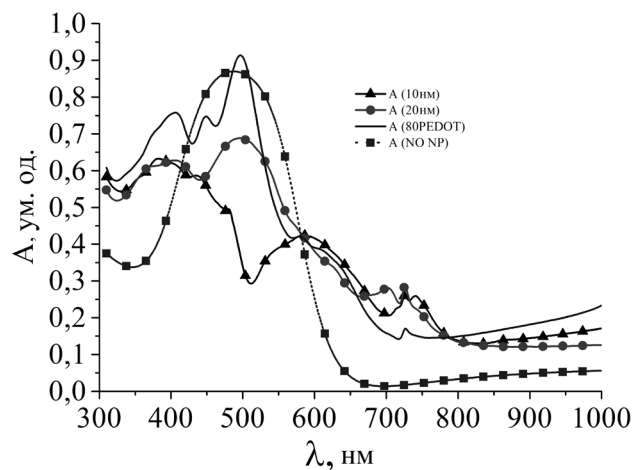


Рис. 6. Залежність коефіцієнта поглинання сонячного випромінювання (A) ОСК від довжини хвилі падаючого світла

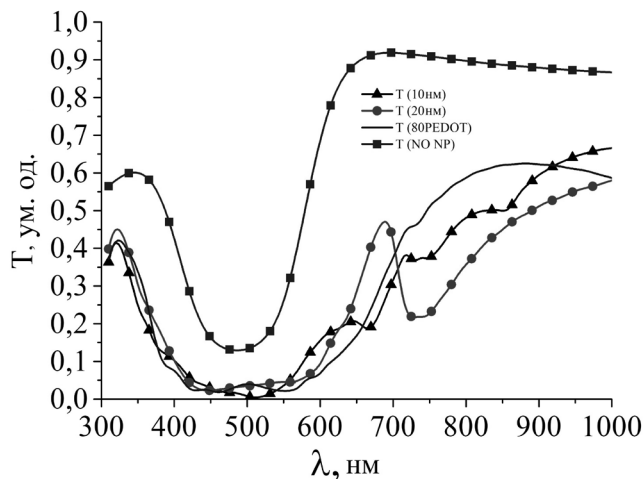


Рис. 7. Залежність коефіцієнта пропускання сонячного світла (Т) ОСК від довжини хвилі падаючого світла

Як видно з рис. 6, додавання наночастинок срібла в фоточутливий шар ОСК значно збільшує коефіцієнт поглинання світла коміркою при більших довжинах хвиль (від 600 нм). Пік в спектрі поглинання ОСК на довжині хвилі близько 726 нм вказує на наявність ЛППР, який спричиняє локальне підсилення електричного поля поблизу поверхні наночастинок срібла.

Дані дослідження показали, що в результаті додавання наночастинок срібла в фоточутливий шар підвищується ефективність поглинання світла ОСК, яка може бути результатом дії двох можливих факторів. По-перше, пряме розсіяння на наночастинок срібла подовжує оптичний шлях в активному шарі ОСК, підвищуючи тим самим ступінь поглинання світла, як схематично показано на рис. 8 а. В цьому випадку металеві наночастинок можуть слугувати розсіюючими елементами для довгохвильової складової спектру сонячного світла, що падає на тонку плівку напівпровідника PEDOT:PSS.

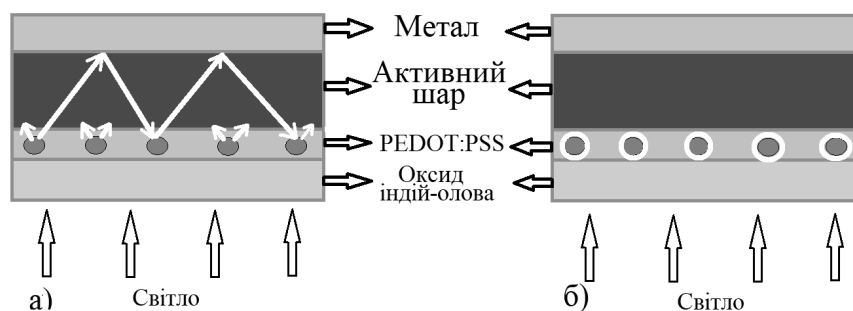


Рис. 8. а) - схематичне зображення захоплення світла через розсіювання вперед спричиненого наночастинок Ag; б) - схематичне зображення локального посилення електричного поля в металевих наночастинок внаслідок ЛППР

Світло, розсіяне під кутами більшими ніж кут повного внутрішнього відбиття, буде «захоплене» в матеріалі. При наявності відбиваючого заднього металевому контакту світло, відбите в напрямку поверхні ОСК, буде частково перенаправлене металевими наночастинок назад в напівпровідник. У результаті падаюче світло ще принаймі кілька разів пройде через матеріал ОСК, збільшуючи тим самим довжину свого оптичного шляху та підвищуючи ймовірність його взаємодії з активним шаром. По-друге, іншим фактором підвищення ефективності поглинання світла ОСК може слугувати ефект резонансного

збудження плазмонних мод в металевих наночастинках, укладених в напівпровідникову матрицю з органічного напівпровідника PEDOT:PSS (рис. 8 б) відомий під назвою ЛППР. В цьому випадку на поверхні наночастинок будуть виникати локалізовані плазмонні моди (плазмони), за рахунок енергії яких відбуватиметься додаткова генерація пари електрон-дірка в органічному напівпровіднику PEDOT:PSS, яка збільшуватиме загальну кількість екситонів, що створюються в активному шарі. Як правило, ефективність світлорозсіювання нижча, ніж ефективність поглинання світла для наночастинок Ag з розмірами частинок менше 100 нм. Оскільки їх середній розмір, використаних у цьому дослідженні, становив лише 45 нм, вони, мабуть, були не в змозі викликати ефективне розсіювання світла. Отже, можна зробити висновок, що ефект ЛППР, викликаний наявністю нанорозмірних частинок Ag, посилює поглинання світла в активному шарі ОСК переважно за рахунок посилення локального електричного поля в околі металевих наночастинок [5].

Характерною особливістю органічних напівпровідників є низька ефективність генерації вільних зарядів при поглинанні кванта світла. Тому для генерації вільних зарядів необхідна додаткова енергія на дисоціацію екситонів \mathcal{E}_{ex} (енергія зв'язку), яка знаходиться в діапазоні 0,2—1 еВ для різних органічних напівпровідників. Ефективної генерації зарядів за рахунок дисоціації екситонів можна досягнути на границі двох органічних напівпровідників (гетеропереході), які виконують функції донора та акцептора. Якщо екситон збуджується в донорному напівпровіднику і різниця енергій нижчих вакантних молекулярних орбіталей (НВМО) донора та акцептора перевищує енергію зв'язку екситону, то він з високою ймовірністю буде дисоціювати на вільні заряди – електрони та дірки, в результаті чого електрон виявиться на донорі, а дірка на акцепторі. Потім розділені заряди повинні рухатись до відповідних електродів.

Висновки

Проведене чисельне моделювання оптичних характеристик органічних сонячних елементів на основі PEDOT:PSS та P3HT:PCBM показало, що додавання наночастинок срібла в фоточутливий шар значно збільшує коефіцієнт поглинання світла ОСК при більших довжинах хвиль (від 600 нм). Пік в спектрі поглинання на довжині хвилі близько 726 нм вказує на присутність ЛППР. Наявність частинок срібла в фоточутливому шарі ОСК покращує поглинання світла в межах від 300 до 450 і від 600 до 1000 нм, як за рахунок збільшення ним довжини свого оптичного шляху в ОСК та підвищення ймовірності його взаємодії з активним шаром, так і внаслідок ЛППР, коли за рахунок енергії локалізованих плазмонних мод (плазмонів) відбуватиметься додаткова генерація пари електрон-дірка (екситону) в активному шарі.

Отже, завдяки інкорпоруванню наночастинок Ag в досліджувану ОСК збільшується концентрація та ступінь дисоціації екситонів, що виникають в фоточутливому шарі органічних напівпровідників під дією сонячного випромінювання і, як результат, фотострум і загальна ефективність ОСК можуть бути, таким чином, значно покращені.

Література

1. *Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Zhang, S. Q. et al.* Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency // *Nat. Photonics.* – 2009. – V. 3. – P. 649–653.
2. *Hou, J. H.; Chen, H. Y.; Zhang, S. Q. et al.* Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 15586–15587.
3. *Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; et al.* Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100% // *Nat. Photonics.* – 2009. – V. 3. – P. 297–303.

4. Liang, Y. Y.; Xu, Z.; Xia, J. B.; et al. For the Bright Future; Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 135–138.
5. Jyh-Lih Wu, Fang-Chung Chen, Yu-Sheng Hsiao et al. Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, No. 2. – P. 959–967.
6. Білюк, А. А., Семчук, О. Ю., Гаврилюк, О. О. Фізико-хімічні властивості та застосування провідного органічного полімеру полі-3,4 етилендіоксітіофен-полістирол сульфонату // *Поверхня.* – 2019. – №11(26) . – С. 414-435.
7. Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: the finite-difference time-domain method.* 2nd ed. – Boston, Ma: Artech House, 2000 . – 735 p.
8. Hirigoyen F., Crocherie A., Vaillant J., Cazaux Y. FDTD-based optical simulations methodology for CMOS image sensor pixels architecture and process optimization. // *SPIE-IS&T.* – 2008. – V.6816 . – P. 681609-1.
9. Боголюбов А.Н., Белокопытов Г.В., Домбровская Ж.О. Моделирование спектральных зависимостей для двумерных фотонно-кристаллических волноводных систем // *ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия.* – 2013. – № 5. – С. 8–13.
10. Deinega A., Valuevb I. Long-time behavior of PML absorbing boundaries for layered periodic structures // *Computer Physics Communications.* – 2011. – V. 182, N 1. – P. 149–151.
11. Havryliuk O.O., Semchuk O.Yu. Modeling optical spectra of periodic structures using the finite-difference time domain method // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 110-117.

References

1. Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Zhang, S. Q. et al. Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency. *Nat. Photonics.* 2009. **3**: 649.
2. Hou, J. H.; Chen, H. Y.; Zhang, S. Q et al. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131**: 15586.
3. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; et al. Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nat. Photonics.* 2009. **3**: 297–303.
4. Liang, Y. Y., Xu, Z., Xia, J. B., et al. For the Bright Future; Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* 2010. **22**: 135.
5. Jyh-Lih Wu, Fang-Chung Chen, Yu-Sheng Hsiao et al. Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano.* 2011. **5**(2): 959.
6. Biliuk A. A., Semchuk O. Yu., Havryliuk O. O. Physico-chemical properties and application of the conductive organic polymer poly-3,4 ethylenedioxythiophene-polystyrol sulfonal. *Surfase.* 2019. **11**(26): 414.
7. Taflove A., Hagness S. C. *Computational Electrodynamics: the finite-difference time-domain method.* 2nd ed. (Boston, Ma: Artech House, 2000).
8. Hirigoyen F., Crocherie A., Vaillant J., Cazaux Y. FDTD-based optical simulations methodology for CMOS image sensor pixels architecture and process optimization. *SPIE-IS&T.* 2008. **6816**: 681609.
9. Bogolubov A. N., Belokopytov G. V., Dombrovskaya Z. O. Modelling of spectral dependencies for 2D photonic crystal waveguide systems. *Moscow University Physics Bulletin.* 2013. **5**: 8.
10. Deinega A., Valuevb I. Long-time behavior of PML absorbing boundaries for layered periodic structures. *Computer Physics Communications.* 2011. **182**(1): 149.
11. Havryliuk O. O., Semchuk O. Yu. Modeling optical spectra of periodic structures using the finite-difference time domain method. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2019. **10**(2): 110.

MODELING OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF ORGANIC SOLAR CELLS BASED ON POLY (3,4-ETHYLENE DIOXYTHIOPHENE): POLYSTYRENE SULFONATE WITH INCORPORATED SILVER NANOPARTICLES

A. A. Biliuk¹, O. Yu. Semchuk¹, O. O. Havryliuk¹, A. I. Biliuk²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov str. Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: philosoph.tb@gmail.com*

²*Vinnitsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, 32, Ostrozhskogo str., Vinnitsa, 21100, Ukraine*

Changing the geometric parameters of the elements of the organic solar cell (OSC) and its components, changes in its optical characteristics such as reflection, absorption and transmission of light were studied. In the simulation, the main elements influencing the change in the characteristics of the OSC were poly (3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS), poly (3-hexylthiophene): [6,6] phenyl-C61butyric acid methyl ester (P3HT: PCBM) on silver nanoparticles. The dimensions of silver nanoparticles coincide with the thickness of the PEDOT layer (50 nm) in which they are located, the particle diameter is 45 nm, the thickness of the P3HT: PCBM layer has always remained equal to 100 nm. The peak at a wavelength of about 726 nm, when there are silver particles in the OSC, indicates the presence of localized surface plasmon resonance (LPPR), which causes a local amplification of the electromagnetic field near the surface of metal nanoparticles. LPPR induced by silver nanoparticles not only increases the degree of light absorption, but also enhances the degree of exciton dissociation. As a result, photocurrent and overall OSC efficiency can be significantly improved due to LPPR.

Keywords: *organic solar cell, nanoparticles, surface plasmon resonance, plasmon, photon, absorption, reflection, silver nanoparticles, PEDOT: PSS.*