

Моделирование элемента на основе трехмерного гетероперехода с распределенной генерацией носителей заряда

В.В. Шулежко, Е.В. Морозова

Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск, Россия

Simulation of Betavoltaic Cell Based on Three-Dimensional Heterojunction with Distributed Generation of Charge Carriers

V.V. Shulezhko, E.V. Morozova

Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russia

Идея создания фотоэлементов с распределенным гетеропереходом заключается в распространении границы донор–акцептор на весь объем активного слоя для повышения эффективности диссоциации фотогенерируемых экситонов. Этот принцип в рамках модели обобщен на случай бетавольтаических элементов, преобразующих энергию радиоактивного бета-распада в электрическую. Рассмотрен распределенный по объему радиоизотопный источник в виде микрочастиц. Рассчитаны эффективность диссоциации и вероятность рекомбинации генерируемых носителей. Показано, что зависимость КПД устройства от масштабного параметра смеси имеет максимум, определяющий оптимальную структуру трехмерного гетероперехода.

Ключевые слова: бетавольтаический элемент; объемный гетеропереход; корреляционная длина; генерация; рекомбинация.

The idea of solar cells with a distributed heterojunction consists in spreading the donor-acceptor border on the entire volume of the active layer to improve the efficiency of dissociation of photogenerated excitons. This principle in terms of the model has been generalized for the case of betavoltaic elements that convert the energy of the radioactive beta decay into electricity. The distributed in volume radioisotope source in the form of microparticles has been considered. The efficiency of dissociation and recombination and the recombination probability of generated carriers have been calculated. It has been shown that the dependence of the device efficiency on the scale parameter of the impurity has the maximum, determining the optimal structure of the three-dimensional heterojunction.

Keywords: betavoltaic cell; bulk heterojunction; correlation length; generation; recombination.

Введение. Создание элементов с объемным гетеропереходом на основе полимерных смесей [1] заключается в распространении границы донор–акцептор на весь объем рабочего (активного) слоя. Распределенная граница большой площади между областями *n*- и *p*-типа существенно повышает эффективность диссоциации фотогенерируемых экситонов. Этот принцип может быть распространен и на случай бетавольтаических элементов, преобразующих энергию радиоактивного бета-распада в электрическую [2]. Проблема перехода от фото- к бетавольтаическим элементам данного типа состоит в том, что спектр и средняя энергия бета-частиц (электронов) сильно отличаются от спектра и энергии фотонов солнечного излучения. Кроме этого, органические материалы по-разному ведут себя под воздействием излучения. Для них порог повреждения сильно варьируется и зависит от конкретного материала. Существуют органические материалы, которые превосходят по устойчивости к бета-радиации кристаллические полупроводники [3]. Например, смеси PS/PMMA имеют сравнимый с кремнием уровень радиационных повреждений и подходят для создания трехмерного гетероперехода.

Перечисленные проблемы можно решить, используя технологию осаждения тонких полупроводниковых пленок на высокоразвитые поверхности для формирования распределенного адсорбирующего слоя или реализуя двойное преобразование радиация – свет – электричество с применением радиолюминесцентных материалов, например ZnS. Положительное отличие бета-ячейки от солнечного элемента на основе объемного гетероперехода – возможность произвольного распределения радиолюминесцентных источников микро- или наноразмеров и подбора системы радиолюминесцентный источник–материалы гетероперехода для эффективной фотогенерации. Это позволяет оптимизировать конструкцию с целью удешевления трансформации энергии радиоактивного излучения. Бетавольтаические элементы рассматриваемого типа изготавливаются из дешевых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве.

В качестве источника бета-излучения перспективным считается использование изотопа Ni^{63} . Он подходит для бетавольтаических элементов по многим параметрам: легкость изготовления, невысокая энергия бета-излучения и др. Однако Ni^{63} для бетавольтаических приложений имеет высокое самопоглощение. Изготовление и использование источника в виде распределенных микро- или наночастиц позволит преодолеть эту проблему. Отметим, что существует множество вариантов структурирования рабочего слоя для увеличения эффективности конверсии бета-излучения. Так, в работе [4] используется материал с равномерно распределенными цилиндрическими столбцами GaN, в [5] рассматриваются трехмерные структуры на основе кремния, в [6] – пористый кремний, в [7] – трехмерные массивы цилиндрических пор в кремнии, в [8] – чередующиеся слои тонких *p-n*-переходов и фольги из никеля. Использовать нанопорошок титаната трития в трехмерном *p-n*-кремниевом переходе предлагалось в работе [9].

В настоящей работе рассчитывается эффективность генерации и темпа рекомбинации в зависимости от корреляционной длины двухкомпонентного раствора, определяющей характерные размеры *p*- и *n*-области трехмерного гетероперехода.

Оценка эффективности генерации носителей заряда. Геометрическая структура трехмерного гетероперехода представляется результатом спиноподобного распада двухкомпонентного твердого раствора в рамках подхода Кана – Хилларда. Для описания взаимодействия ближайших соседей при численном моделировании спиноподобного распада часто используют потенциал Леннарда – Джонса. При моделировании роста доменов в таких моделях важную информацию дает двухчастичная корреляционная функция. В случае спиноподобного распада двухкомпонентного раствора корреляцион-

ная функция имеет четко выраженный минимум. При расчете эффективности генерации и темпа рекомбинации формально образец представляется в виде кубической шахматной структуры с размером ячейки a , равным корреляционной длине двухкомпонентного раствора, которая определяется минимумом корреляционной функции [10]. На границах разделения распределенных p - и n -областей предполагается тонкий (порядка 10 нм) слой области пространственного заряда (ОПЗ).

Оценим эффективность генерации носителей заряда одиночным точечным источником бета-частиц, находящимся в одной из ячеек. Разделение электрона и дырки будет эффективным, если пара рождена вблизи границы разделения p - и n -областей. В геометрии кубической структуры сначала оценим количество рожденных пар в тонком плоском слое. Пусть d – расстояние от точечного источника до плоскости, s – расстояние от источника до точки генерации, поглощение бета-частиц описывается экспоненциальной функцией. Такой выбор обоснован в рамках приближения постоянного замедления Бете. Число рожденных электронно-дырочных пар вблизи ОПЗ для одного плоского слоя определяется выражением

$$G = w \iint A \frac{e^{-\mu s}}{s^2} dx dy = 2\pi A w \int_0^{\infty} \frac{e^{-\mu \sqrt{d^2 + \rho^2}}}{d^2 + \rho^2} \rho d\rho = 2\pi A w E_1(1, \mu d),$$

где w – ширина ОПЗ (~10 нм); A – константа, пропорциональная активности источника; μ – коэффициент поглощения; функция $E_1(a, z) = \int_1^{\infty} \xi^{-a} \exp(-\xi z) d\xi$ – экспоненциальный интеграл.

Рассматривая совокупность параллельных плоскостей по всем трем направлениям, вычислим суммарную эффективность генерации. Например, в направлении x пересечения поперечных плоскостей с осью задаются координатами

$$x_n^+ = \frac{a}{2} + an, \quad x_n^- = -\frac{a}{2} - an, \quad n = 0, \dots, \infty.$$

Соответствующие расстояния от источника до этих плоских слоев равны:

$$d = |x_n^+ - \xi|, \quad d = |x_n^- - \xi|.$$

Здесь $-a/2 < \xi < a/2$ – равномерно распределенная в ячейке случайная координата источника.

Для совокупности бесконечного числа плоскостей вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, представляющей собой модель ОПЗ для шахматной кубической структуры, получаем

$$G = \frac{6\pi A w}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-a/2}^{a/2} \left\{ E_1(1, \mu(a/2 + an - \xi)) + E_1(1, \mu(-a/2 - an - \xi)) \right\} d\xi = \frac{12\pi A w}{a\mu}.$$

Экспоненциальная функция поглощения получена как результат аппроксимации средних потерь бета-электронов:

$$-\left(\frac{dE}{d(\rho s)}\right) = \int D(E) \left(-\frac{dE}{d(\rho s)}\right) dE =$$

$$= \int (K/c^5) \sqrt{(E^2 + 2Em_e c^2)} (E_0 - E)^2 (E + m_e c^2) \frac{0,153536}{\beta^2} \frac{Z}{A_\mu} B(T) dE \approx A \exp(-\mu x).$$

Здесь использована формула Бете – Блоха, учитывающая релятивистский эффект и потери на ионизацию атомов при столкновении, ионизацию внутренних электронных оболочек, возбуждение плазмонов:

$$-\left(\frac{dE}{d(\rho s)}\right)_{coll} = \frac{0,153536}{\beta^2} \frac{Z}{A_\mu} B(T),$$

где ρ – плотность вещества; β – скорость в единицах скорости света; Z – атомный номер; A_μ – атомный вес среды замедления; $B(T)$ – число замедления; T – кинетическая энергия, МэВ.

Выражение для числа замедления зависит от типа заряженных частиц. Для электронов замедление задается выражением

$$B(T) = \ln\left[\tau^2(\tau+2)/2\right] + \left[1 + \tau^2/8 - (2\tau+1)\ln 2\right]/(\tau+1)^2 - 2\ln\left(\frac{I}{mc^2}\right) - \delta,$$

где I – средняя энергия возбуждения среды; mc^2 – энергия покоя электрона (0,511 МэВ); δ – корректировка, связанная с эффектом плотности.

Корректировка, связанная с эффектом плотности, представляет собой уменьшение удельных потерь из-за поляризации среды, вызванной прохождением заряженной частицы. Наиболее сильно она проявляется при энергиях более 10 МэВ и в веществах с большим Z . Для рассматриваемых в работе энергий эта поправка составляет 1–2 %.

Таким образом, в случае экспоненциальной функции поглощения эффективная генерация в расчете на один точечный источник обратно пропорциональна корреляционной длине трехмерного гетероперехода:

$$G = \frac{12\pi A w}{a\mu}.$$

Оценка вероятности рекомбинации. Оценим вероятность рекомбинации сгенерированных и разделенных носителей заряда в трехмерном гетеропереходе. Предполагаем, что неравновесный носитель с равной вероятностью появляется в любой точке объемного гетероперехода. Вероятность его выживания зависит от коэффициента рекомбинации и распределения случайного времени достижения соответствующего электрода.

Вычислим среднее время первого достижения носителем (для определенности – дырки) электрода для кубической структуры с характерным масштабом ячейки a . Пусть L – расстояние между электродами, тогда среднее число слоев между анодом и катодом равно: $N = L/a$; $u(a)$ – темп перехода между слоями, который зависит от размера a , типа и параметров диффузии носителей. Эволюция плотности распределения времени первого достижения $w_k(t)$ катода, соседствующего с N -м слоем, дыркой, находящейся в слое k , описывается уравнением [11]

$$\frac{dw_k(t)}{dt} = u[w_{k+1}(t) - w_k(t)] + u[w_{k-1}(t) - w_k(t)].$$

Граничные условия подразумевают отражение от анода и поглощение катодом:

$$\frac{dw_1(t)}{dt} = u[w_2(t) - w_1(t)],$$

$$w_N(t) = \delta(t).$$

Преобразование Лапласа $w(s) = \int_0^{\infty} w(t)e^{-st} dt$ этих уравнений приводит к системе алгебраических уравнений:

$$(s + 2u)\tilde{w}_k(s) = u[w_{k+1}(s) + w_{k-1}(s)],$$

$$(s + u)\tilde{w}_1(s) = u\tilde{w}_2(s),$$

$$\tilde{w}_N(s) = 1,$$

решение которой может быть записано в виде [10]

$$w_k(s) = \frac{y^n(s) + y^{-n}(s)}{y^N(s) + y^{-N}(s)}, \quad y(s) = \frac{s + 2u - \sqrt{(s + 2u)^2 - 4u^2}}{2u}.$$

Среднее время первого достижения дыркой катода определяется с помощью производной от этого решения и усреднения по начальному положению носителя:

$$\theta = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial s} \sum_{k=1}^N \tilde{w}_k(s) \Big|_{s=0} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{N^2 - n^2}{2u} = \frac{N^2}{3u} - \frac{N}{4u} - \frac{1}{12u}, \quad N = \frac{L}{a}.$$

В итоге имеем

$$\theta = \frac{L^2}{3ua^2} - \frac{L}{4ua} - \frac{1}{12u} \approx \frac{L^2}{3ua^2}, \quad L \gg a.$$

Зависимость темпа перехода u от корреляционной длины a выбираем в виде $u = \nu a^{-\beta}$. Тогда

$$\theta \approx \frac{L^2}{3\nu a^{2-\beta}}, \quad L \gg a.$$

Вероятность выживания носителя имеет вид

$$P(a) = 1 - R = \exp(-\gamma\theta) = \exp\left(-\frac{\gamma L^2}{3\nu a^{2-\beta}}\right).$$

Здесь R и γ – вероятность и темп рекомбинации соответственно.

Умножение функции удельной генерации $G(a)$ на вероятность выживания $P(a)$ приводит к оценке эффективности трехмерного гетероперехода:

$$\eta = \frac{12\pi A_w}{a\mu} \exp\left(-\frac{\gamma L^2}{3va^{2-\beta}}\right).$$

Эта функция имеет максимум при

$$a = \left(\frac{\gamma L^2 (2-\beta)}{3v}\right)^{\frac{1}{2-\beta}}.$$

Таким образом, зная параметры рекомбинации полупроводников трехмерного гетероперехода, можно подбирать концентрации компонентов раствора, температуру и длительность спиноподобного распада, при которых достигается максимум эффективности бетавольтаической ячейки. Для более точного расчета необходимо учитывать перколяционный характер траекторий носителей заряда [12, 13] и дисперсионный транспорт вследствие энергетического беспорядка локализованных состояний носителей заряда [14].

Заключение. В результате проведенного моделирования показано, что эффективность бетавольтаического элемента, пропорциональная произведению функций генерации и рекомбинации, имеет максимум, соответствующий оптимальному значению характерного размера гетероперехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-42-732113) и Минобрнауки России в рамках государственного задания 2014/296.

Литература

1. **Ching W. Tang.** Two layer organic photovoltaic cell // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48. – N 2. – P. 183–185.
2. **Шулежко В.В., Сибатов Р.Т.** Моделирование бетавольтаического элемента с трехмерным гетеропереходом // XXIII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2016»: сб. тез. – М.: Физический факультет МГУ, 2016. – С. 136–137.
3. **Robert W. King, Broadway N.J., Palinchak S.** The effect of nuclear radiation on elastomeric and plastic components and materials // Technical report, DTIC Document. – 1961. – P. 61–73.
4. **Mohamadian M., Fegghi S.A.H., Afariadeh H.** Geometrical optimization of gan betavoltaic microbattery // Proc. of the 7th WSEAS International Conf. on Power Systems (Beijing, China, 2009). – 2009. – P. 247–250.
5. **Duggirala R., Tin S., Lai A.** 3d silicon betavoltaics microfabricated using a self-aligned process for 5 milliwatt/cc average, 5 year lifetime microbatteries // TRANSDUCERS 2007-2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conf. (Lyon, France, 10–14 June, 2007). – 2007. – P. 279–282.
6. **Hang Guo, Hui Yang, Ying Zhang.** Betavoltaic microbatteries using porous silicon. // Micro Electro Mechanical Systems, 2007. MEMS: IEEE 20th International Conf on MEMS (Hyogo, Japan, 21–25 Jan., 2007). – 2007. – P. 867–870.
7. Effect of three dimensional cylindrical hole array on energy conversion efficiency of radioisotope battery / **Zhiwen Zhao, Zaijun Cheng, Shulin Yao et al.** // Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2011 IEEE International Conf on MEMS (Kaohsiung, Taiwan, 20–23 Feb., 2011). – 2011. – P. 992–995.
8. **Schoenfeld D.W., Tulenko J.S., Wang J., Smith B.** Design optimization of radionuclide nano-scale batteries // Technical report. – University of Florida, Gainesville, FL (US), 2004. – P. 28–36.
9. Development of nuclear micro-battery with solid tritium source / **Sook-Kyung Lee, Soon-Hwan Son, KwangSin Kim et al.** // Applied Radiation and Isotopes – 2009. – Vol. 67. – N. 7. – P. 1234–1238.
10. **Mitchell S.J., Pereira L.F.C., Landau D.P.** Unusual domain growth behavior in the compressible ising model // Brazilian Journal of Physics. – 2008. – Vol. 38. – N. 1. – P. 1–5.
11. **Veksler A., Kolomeisky A.B.** Speed-selectivity paradox in the protein search for targets on dna: is it real or not? // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – N. 42. – P. 12695–12701.

12. *Uchaikin V.V., Sibatov R.T.* Fractional Kinetics in Solids: Anomalous Charge Transport in Semiconductors // Dielectrics and Nanosystems (World Science, 2013). – 2012.
13. *Сибатов Р.Т., Морозова Е.В.* Многократный захват на гребешковой структуре как модель электронного транспорта в неупорядоченных наноструктурированных полупроводниках // ЖЭТФ. – 2015. – Т. 147. – Вып. 5. – С. 993–1004.
14. *Сибатов Р.Т., Учайкин В.В.* Дробно-дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках // УФН. – 2009. – Т. 179. – №. 10. – С. 1079–1104.

Статья поступила
25 мая 2016 г.

Шулежко Вадим Владимирович – аспирант кафедры теоретической физики Ульяновского государственного университета, г. Ульяновск, Россия. *Область научных интересов:* теория аномальной диффузии, моделирование методом Монте-Карло, перенос в неупорядоченных полупроводниковых материалах.
E-mail: vadim_uln@mail.ru

Морозова Екатерина Владимировна – аспирант кафедры теоретической физики Ульяновского государственного университета, г. Ульяновск, Россия. *Область научных интересов:* теория аномальной диффузии, моделирование методом Монте-Карло, перенос в неупорядоченных консолидированных полупроводниковых системах.

Уважаемые авторы и читатели!



Вышел в свет журнал

RUSSIAN MICROELECTRONICS

Vol. 45, No. 7, 2016. - ISSN: 1063-7397

<http://pleiades.online>

<http://www.springerlink.com>