

Прыжковая проводимость с учетом реорганизации электролита для пористых электродов на основе TiO_2

Реукова Ольга Владимировна

студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: olga.reukova@mail.ru

Введение

Изучение транспорта носителей заряда в комбинированных системах (например, электроды с пористым материалом TiO_2 , погруженные в электролит) важно для обеспечения эффективной работы солнечных батарей на его основе. В настоящее время для описания транспорта электронов в таких системах используют модель термоактивации носителей с ловушек в зону проводимости [1,2]. В последних экспериментальных исследованиях в этой области были получены результаты, которые не могут быть описаны в рамках данной модели [3,4,5]. В частности, если уровень Ферми лежит близко к границе зоны проводимости, экспериментальная зависимость энергии активации проводимости от энергии Ферми слабее, а значения энергии активации больше, чем это следует из данной модели.

Расчеты и результаты

В данной работе для описания проводимости в подобных системах предлагается модель прыжковой проводимости, учитывающая перераспределение ионов электролита. Предположим, что перераспределение ионов при экранировании происходит за время меньшее среднего времени прыжка или термической активации в зону проводимости. Тогда можно считать, что заполненные локализованные состояния TiO_2 сдвигаются вниз по энергии на энергию экранирования E_s и функция плотности электронных состояний имеет вид:

$$G(E) = g(E) * (1 - f(E)) + g(E + E_s) * f(E + E_s) \quad (1)$$

Функция распределения для системы с экранированием записывается в виде

$$F(E) = \frac{g(E + E_s) * f(E + E_s)}{g(E) * (1 - F(E)) + g(E + E_s) * f(E + E_s)} \quad (2)$$

где $g(E)$ – функция плотности незаполненных электронных состояний, часто экспоненциально зависящая от энергии $g(E) = N_L / E_0 \exp(E - E_c) / E_0$, а $f(E, T)$ – функция распределения Ферми-Дирака, k – постоянная Больцмана, E_F – энергия Ферми, E_0 – характерная энергия убывания плотности состояний вглубь запрещенной зоны, N_L – концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне, E_c – дно зоны проводимости. Вид функций $G(E)$, $F(E)$ показан на рис.1. Видно, что заполненные состояния отделены от незаполненных щелью (минимумом) с шириной близкой к энергии экранирования.

Вычисление прыжковой проводимости может быть сведено к вычислению сопротивления случайной сетки сопротивлений Миллера-Абрахамса. Выражение для сопротивления элемента сетки Миллера-Абрахамса [5,6]:

$$R_{EE'} = \frac{k * T}{e^2 * v_{ph}} * \exp \left(\frac{2 * r}{a} + \ln \frac{\exp \left[\frac{E' - E}{k * T} * \Phi(E' - E) \right]}{F(E) * (1 - F(E'))} \right) \quad (3)$$

E , E' – энергия электрона в начальном и конечном состоянии соответственно, r – расстояние между двумя центрами локализации, v_{ph} – характерная частота фононов, e – заряд электрона, $\Phi(x)$ – функция Хевисайда.

Проводимость обычно рассчитывается с использованием теории протекания и определяется формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\xi_c) \quad (4)$$

где ξ_c определяется исходя из критерия связи [5,6]:

$$\langle v(\xi_c) \rangle = \frac{\int_{\varepsilon_F - kT\xi_c}^{\varepsilon_F + kT\xi_c} G(\varepsilon) v(\varepsilon, \xi_c)^2 d\varepsilon /}{\int_{\varepsilon_F - kT\xi_c}^{\varepsilon_F + kT\xi_c} G(\varepsilon) v(\varepsilon, \xi_c) d\varepsilon} = v_c = 2.8 \quad (5)$$

а $v(\varepsilon, \xi)$ имеет вид:

$$v(\varepsilon, \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(z) * \left[\xi - \ln \left(\frac{\exp\left(\frac{z-E}{k*T} * \Phi(z-E)\right)}{F(E) * (1-F(z))} \right) \right]^3 dz \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r_{ij}^2 \Phi \left[\xi - \frac{2*r_{ij}}{a} - \ln \left(\frac{\exp\left[\frac{z-E}{k*T} * \Phi(z-E)\right]}{F(E) * (1-F(z))} \right) \right] dr_{ij}$$

В рамках предложенной модели проведен численный расчет прыжковой проводимости и энергии активации. Зависимость энергии активации от положения уровня Ферми, полученная в рамках данной модели, приведена на (рис.2). Расчет произведен для следующих параметров, характерных для пористых электродов TiO_2 в солнечных батареях: $N_L=10^{21} \text{ см}^{-3}$, $a=5*10^{-8} \text{ см}$, $E_0=0.1 \text{ эВ}$, $E_c=0$, $T=273 \text{ К}$. Видно, что при наличии экранирования энергия активации увеличивается на величину порядка энергии экранирования и слабее зависит от энергии Ферми, особенно при больших энергиях Ферми. Таким образом, перераспределение ионов электролита может в значительной степени влиять на электронный транспорт в пористом TiO_2 .

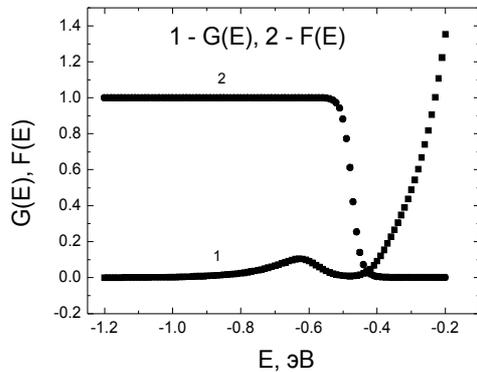


Рис. 1

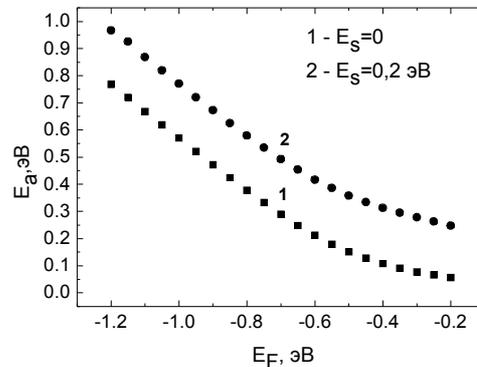


Рис. 2

Литература

1. van de Lagemaat, J.; Kopidakis, N.; Neale, N. R.; Frank, A. J. (2005) Effect of nonideal statistics on electron diffusion in sensitized nanocrystalline TiO_2 // Phys. Rev. B, 71, 035304.
2. Bisquet J. (2004) Chemical Diffusion Coefficient of Electrons in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells // J. Phys. Chem. B, 108, 2323.
3. Agrell, H. G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. (2004) Conductivity Studies of Nanostructured TiO_2 Films Permeated with Electrolyte // J. Phys. Chem. B, 108, 12388.
4. O'Regan, B.; Durrant, J. R. (2006) Calculation of Activation Energies for Transport and Recombination in Mesoporous TiO_2 // J. Phys. Chem. B, 110, 8544.
5. Б.И Шкловский, А.Л. Эфрос (1979) Электронные свойства легированных полупроводников // М.: «Наука».
6. И.П. Звягин (1984) Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках // Московский Университет.