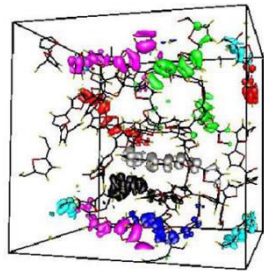
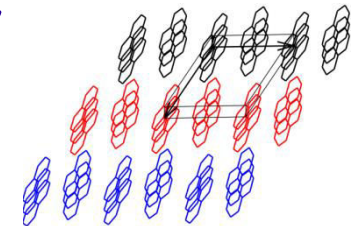


# Физика органских соларних ћелија

Ненад Вукмировић



Лабораторија за примену рачунара у науци,  
Центар изузетних вредности за изучавање  
комплексних система,  
Институт за физику у Београду



email: [nenad@ipb.ac.rs](mailto:nenad@ipb.ac.rs)  
URL: [www.scl.rs/nenad](http://www.scl.rs/nenad)

Семинар физике и астрофизике,  
ТМФ Нови Сад, 18. мај 2018.

# Центар за изучавање комплексних система Лабораторија за примену рачунара у науци

- ❖ Национални и ЕУ Центар изврности за комплексне системе
- ❖ Људи: 23 истраживача са докторатом, 10 доктораната
- ❖ Инфраструктура
  - ❖ 2000 CPU cores, 100 TFlops
- ❖ Области истраживања:
  - ❖ јако корелисани електронски системи
  - ❖ ултрахладни квантни гасови
  - ❖ статистичка физика комплексних мрежа (социјалне, неуронске,...)
  - ❖ електронска својства полупроводника



## Сунчева енергија

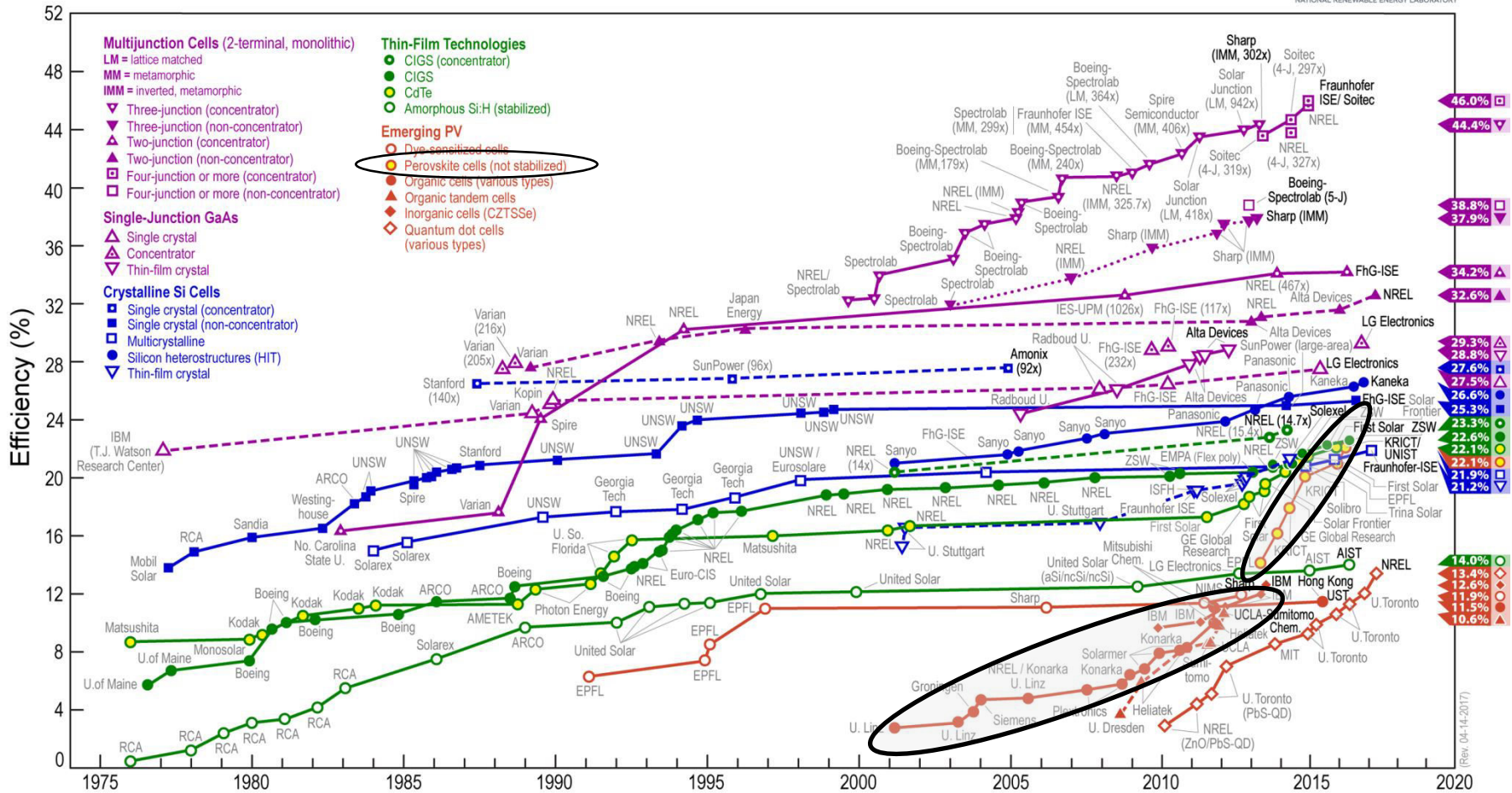
- ❖ Земља прима енергију  $4 \times 10^{24}$  J годишње од Сунца.
- ❖ Светска годишња потрошња енергије је око  $5 \times 10^{20}$  J.





# Тренутни статус соларних ћелија на бази органских материјала

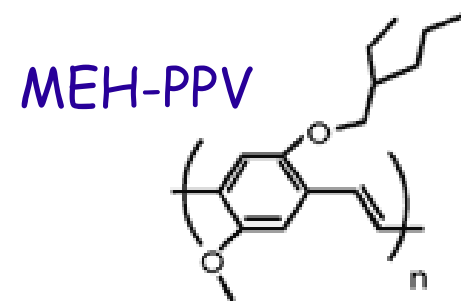
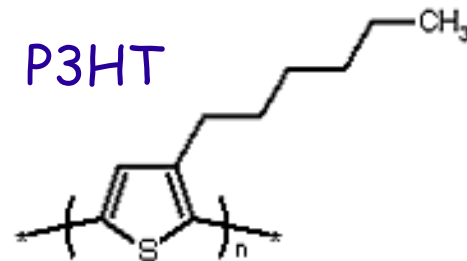
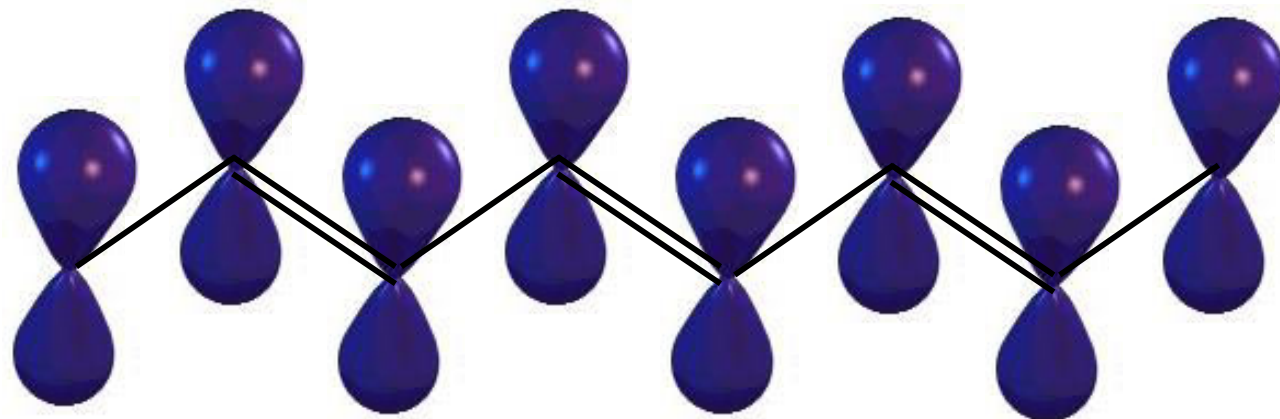
## Best Research-Cell Efficiencies



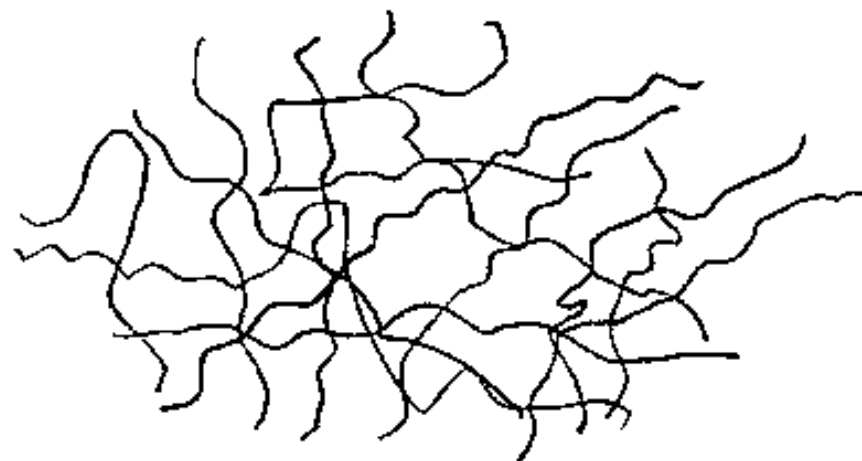
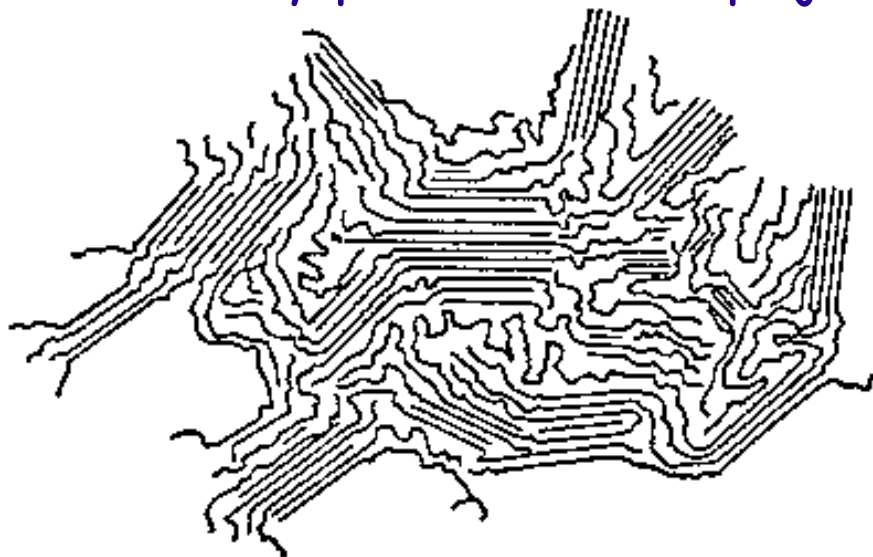
# Органски полупроводници

# Органски електронски материјали (на бази конјугованих полимера)

❖ Један ланац полимера:



❖ Ланци у реалном материјалу:





## The Nobel Prize in Chemistry 2000

Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa

- The Nobel Prize in Chemistry 2000** ▾
- Nobel Prize Award Ceremony ▾
- Alan Heeger ▾
- Alan G. MacDiarmid ▾
- Hideki Shirakawa ▾



Alan J. Heeger



Alan G. MacDiarmid



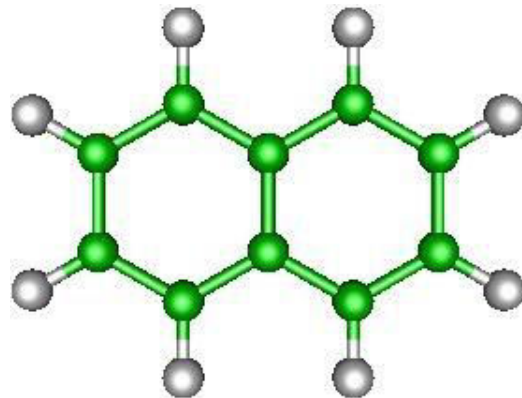
Hideki Shirakawa

The Nobel Prize in Chemistry 2000 was awarded jointly to Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa *'for the discovery and development of conductive polymers'*.

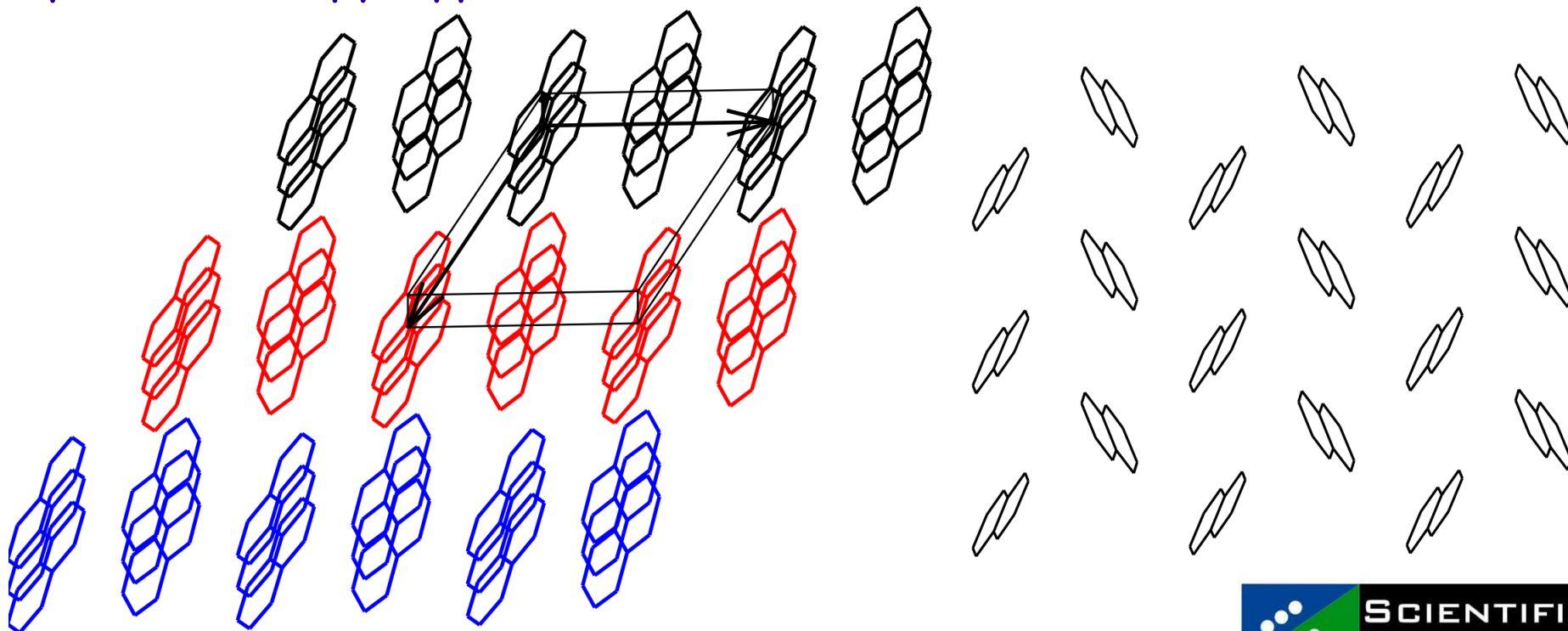


# Органски електронски материјали (на бази малих молекула)

❖ Један молекул:



❖ Кристална структура:





# Предности и мане органских материјала

## ❖ Предности

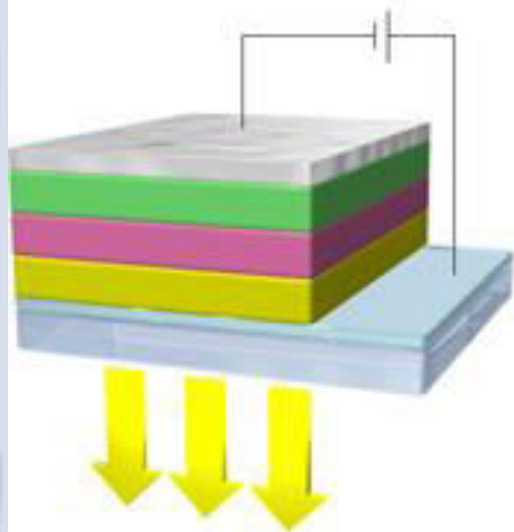
- ❖ јефтино се могу произвести.
- ❖ лаки и савитљиви.
- ❖ велике могућности синтезе различитих полимера/молекула.

## ❖ Мане

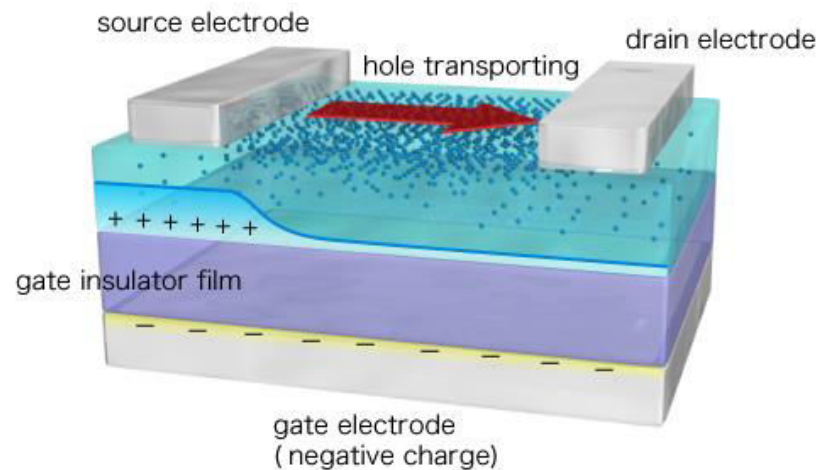
- ❖ мала покретљивост носилаца.
- ❖ осетљивост на UV.
- ❖ деградација са временом.

## ❖ Направе

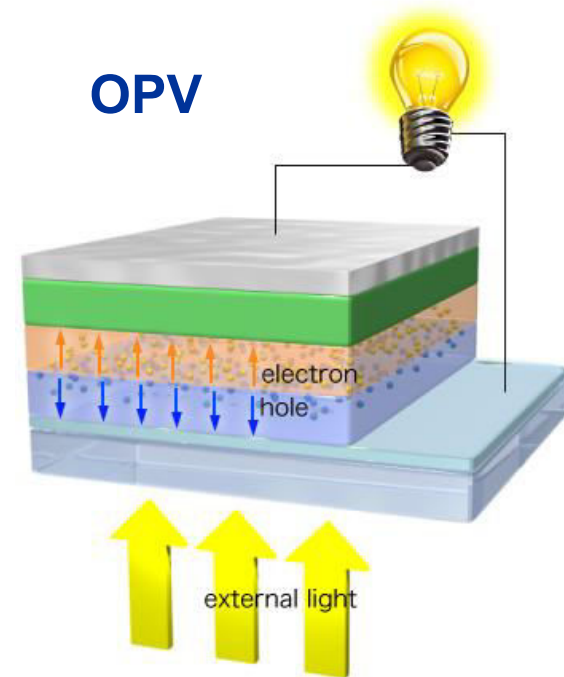
### OLED



### OFET



### OPV



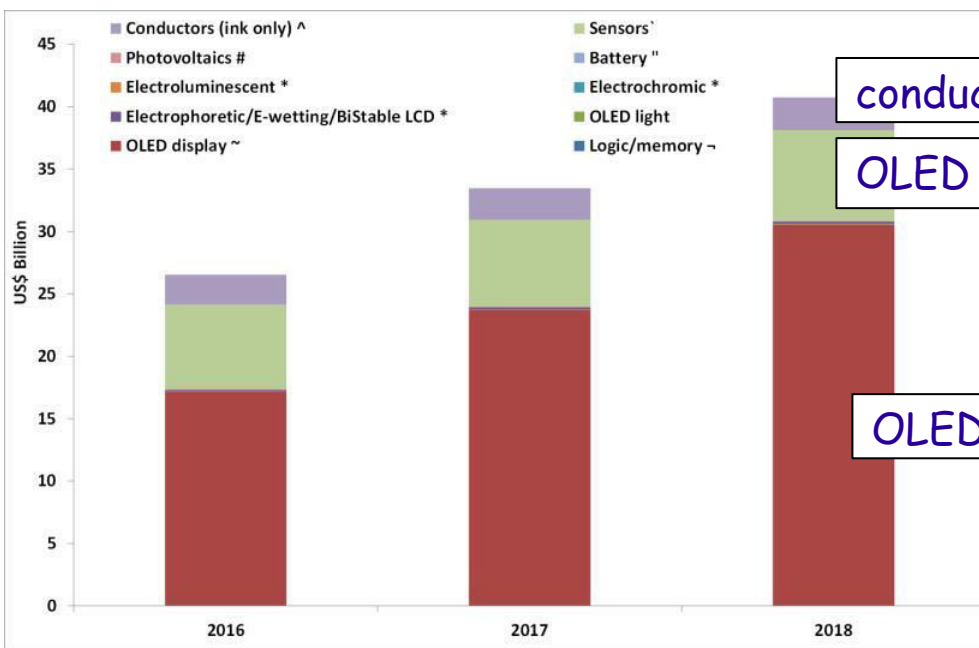
[http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/research\\_b\\_e.html](http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/research_b_e.html)

# Штампање органских материјала





# Примене органских полупроводника



conductive inks

OLED light

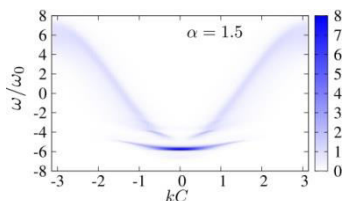
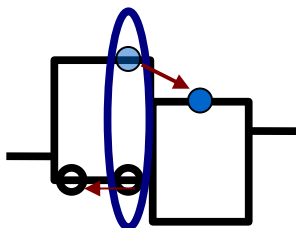
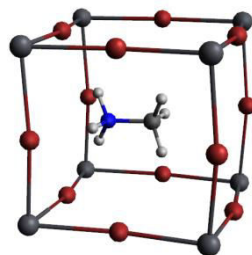
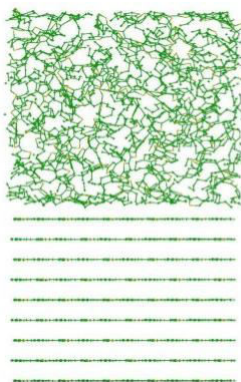
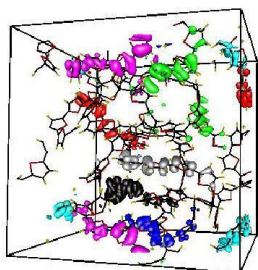
OLED displays



# Теорија и симулације електронских особина полупроводничких материјала

## ❖ Истраживачи:

- ❖ Ненад Вукмировић
- ❖ Марко Младеновић  
(тренутно постдок на EPFL)
- ❖ Вељко Јанковић



## ❖ Теме

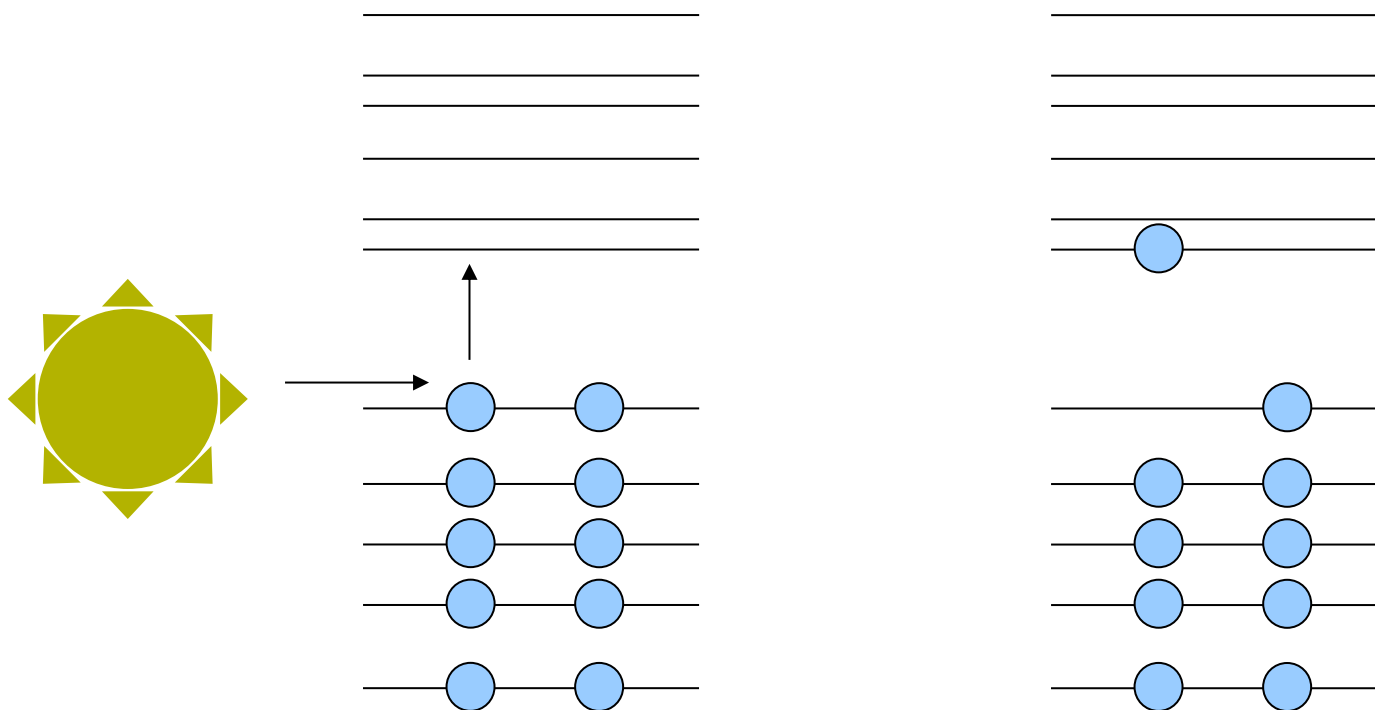
- ❖ Електронска структура и транспорт у неуређеним органским полимерима
- ❖ Границе између домена у органским полупроводницима
- ❖ Електронске особине халидних перовскита
- ❖ Раздвајање екситона на споју органских полупроводника
- ❖ Израчунавање покретљивости у моделима са непертурбативном електрон-фонон интеракцијом
- ❖ Развој рачунарских кодова за прорачун електронске структуре полупроводничких система са великим бројем атома



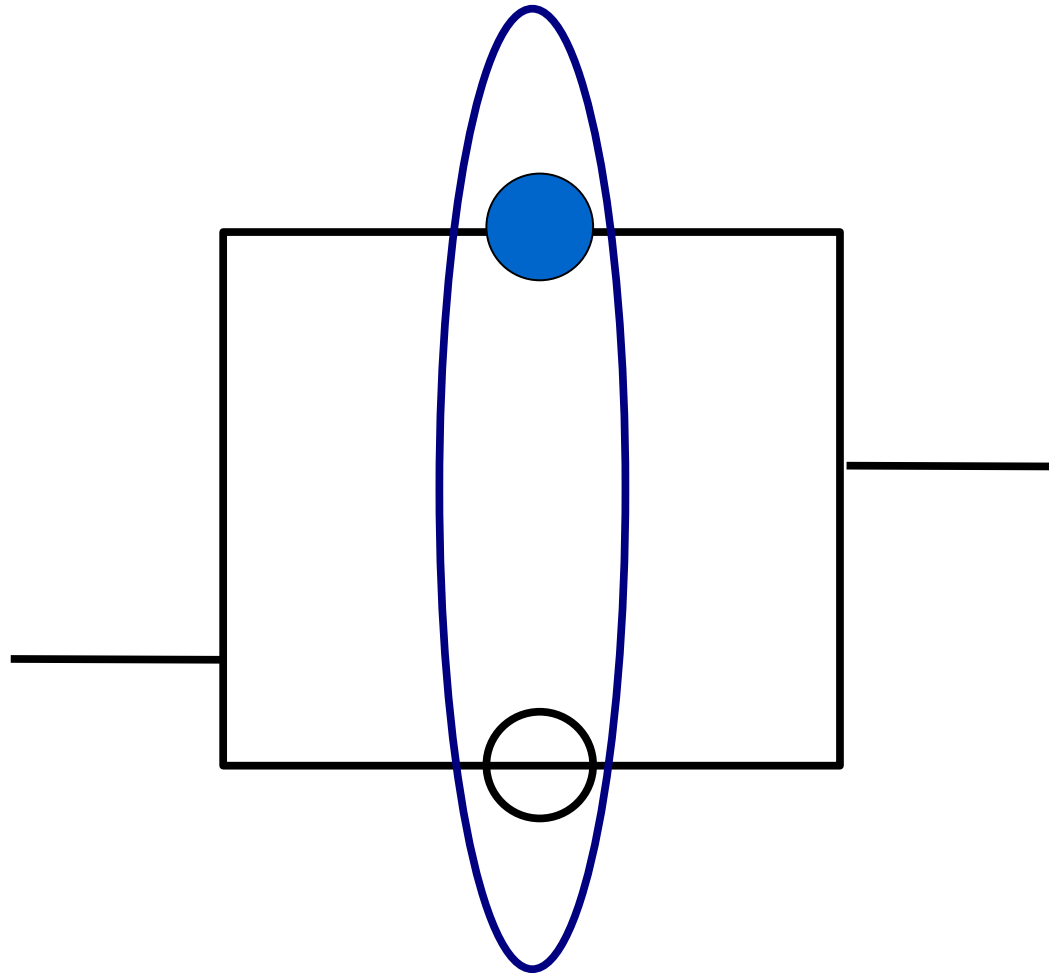
# Основни физички процеси у органским соларним ћелијама

# Апсорпција светлости

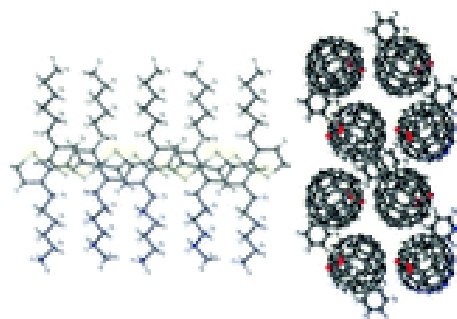
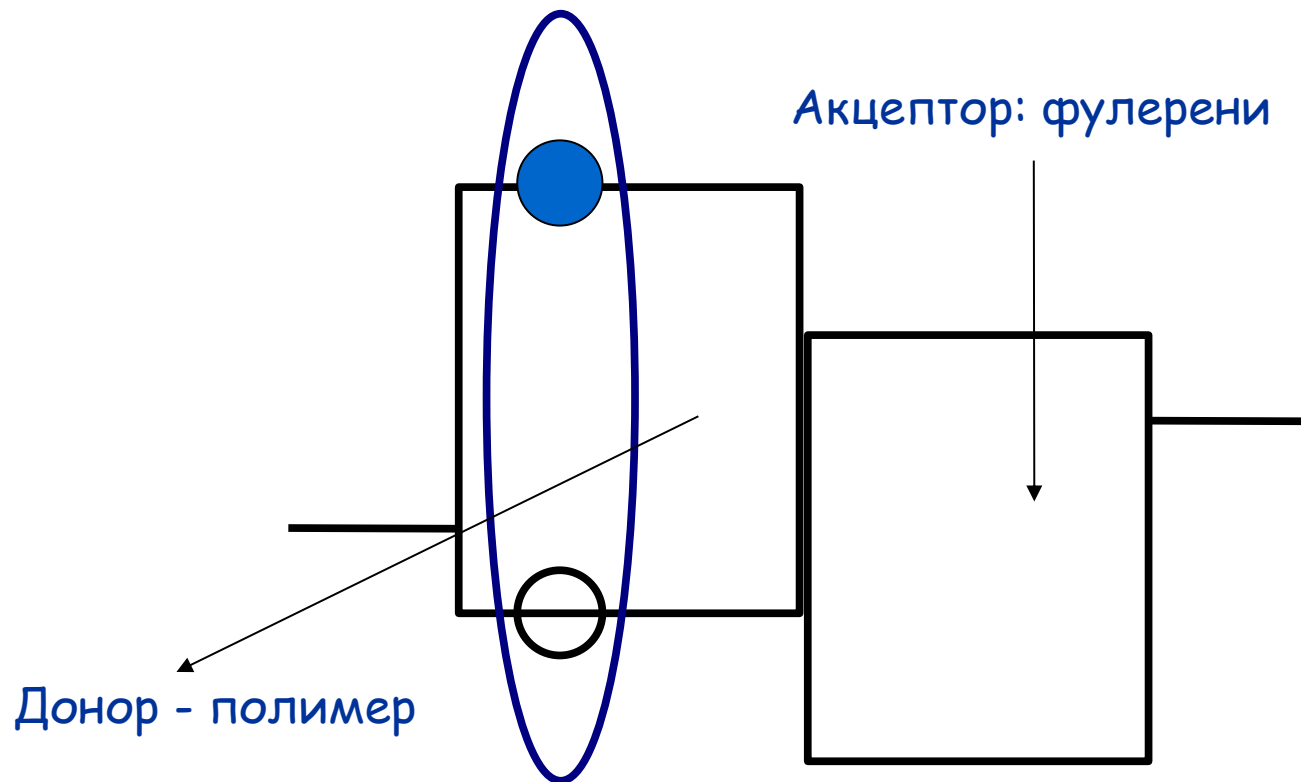
- ❖ Упадна светлост ствара носиоце наелектрисања.
- ❖ Носиоци наелектрисања треба да стигну до спољашњих контаката да би се добила струја.



Соларне ћелије на бази само  
једног органског материјала?

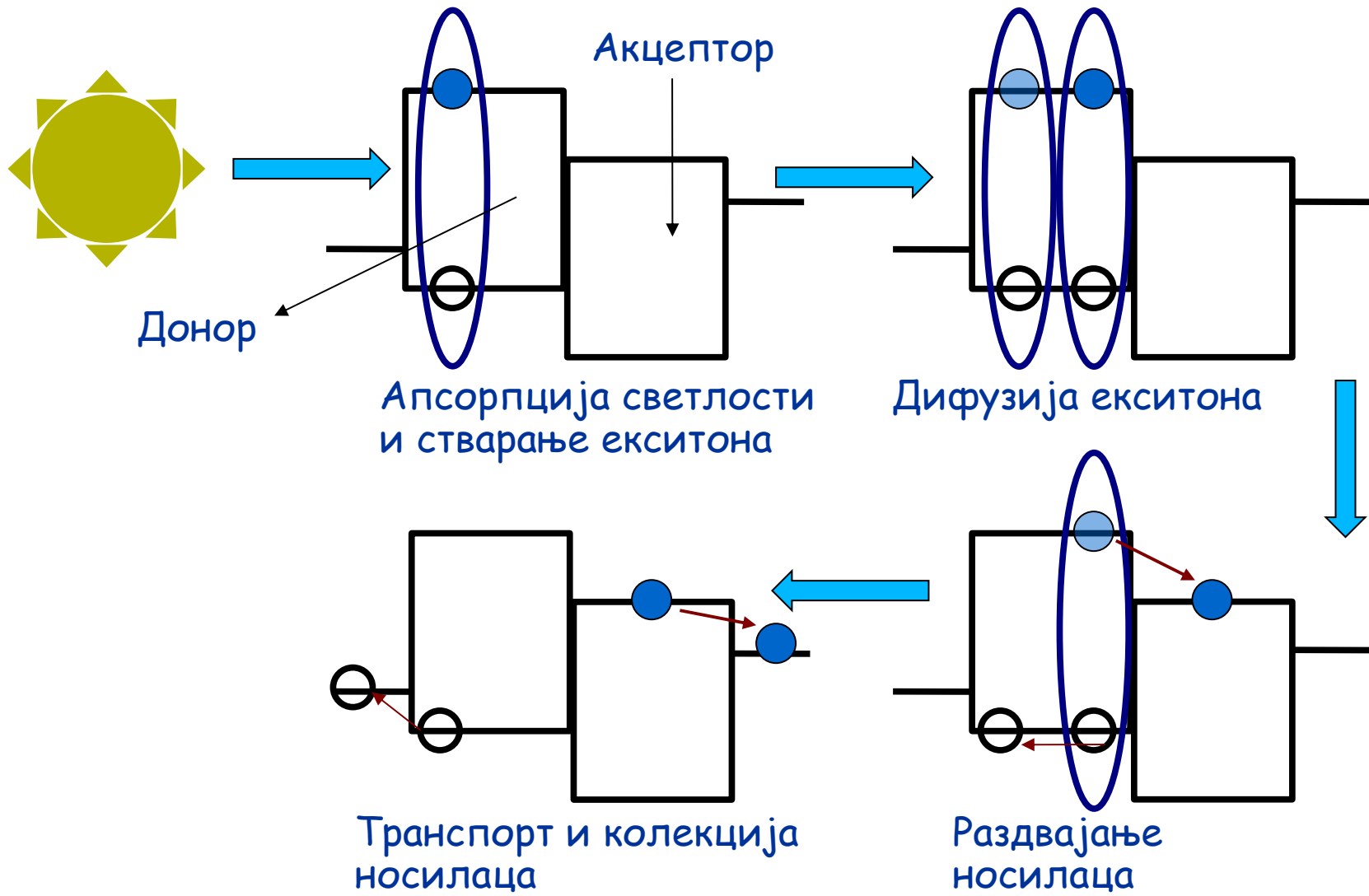


# Донор - акцептор органске соларне ћелије

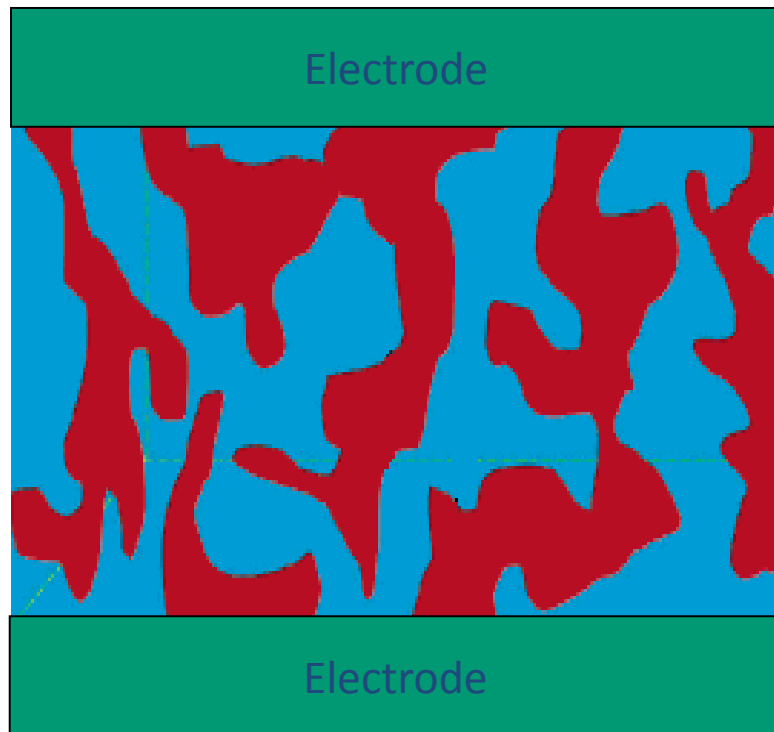




# Сви процеси у органским соларним ћелијама



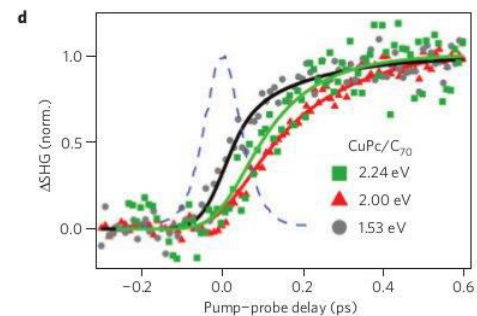
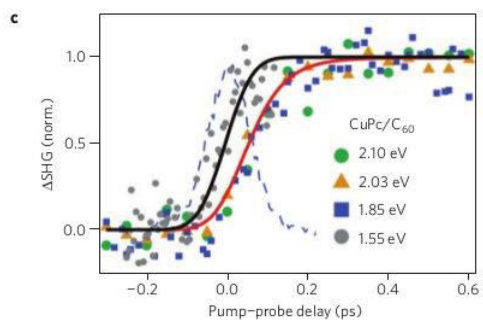
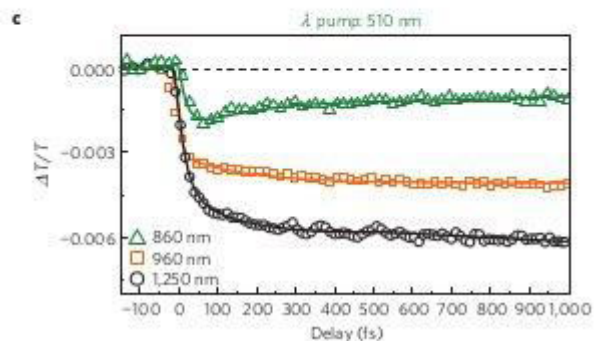
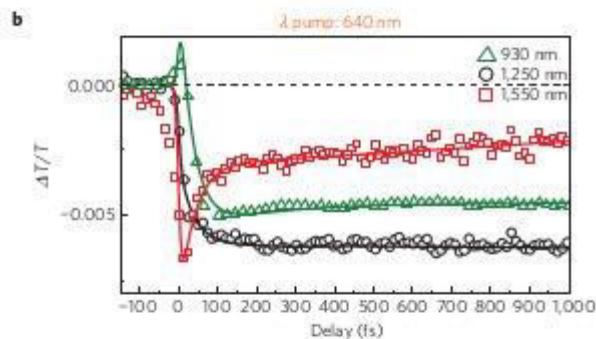
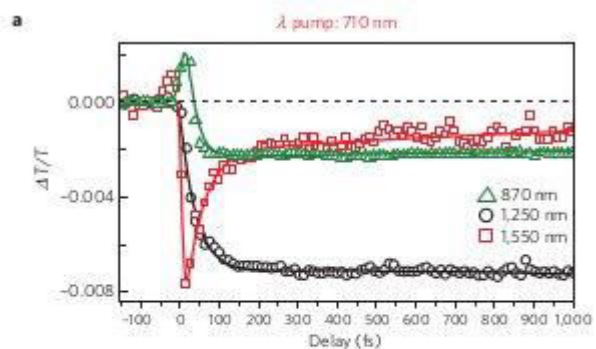
# Структуре са запремински распоређеним хетерослојем



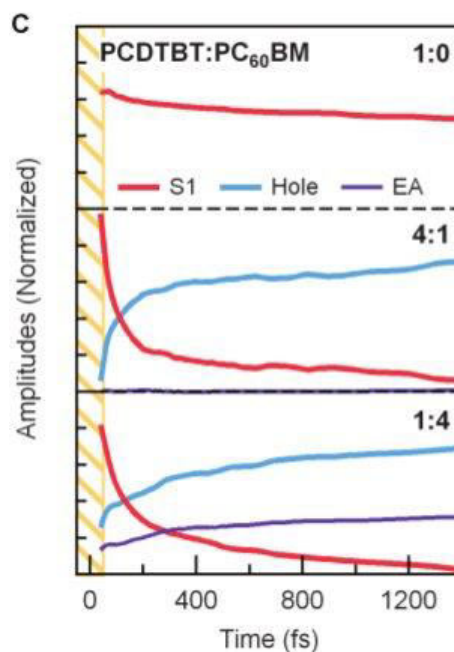
- Донор (полимер)
- Акцептор (фулерен)

# Недавни изазови

- ❖ Спектроскопски одзив на временској скали од  $\sim 100$ fs.



Jailaubekov et al, Nature Mater 12, 66 (2013).



Gelinas et al,  
Science 343, 512 (2014).

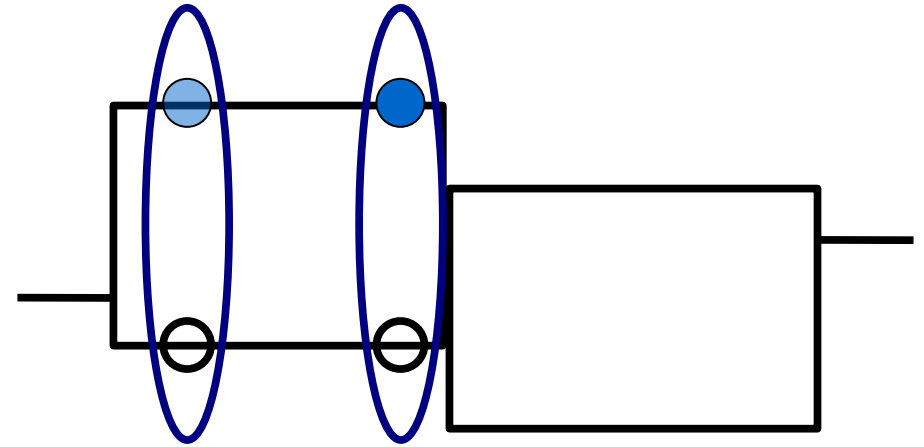
Grancini et al, Nature Mater 12, 29 (2013).

## Отворена питања

- ❖ Како је могуће брза дифузија на временској скали од  $\sim 100\text{fs}$ ?

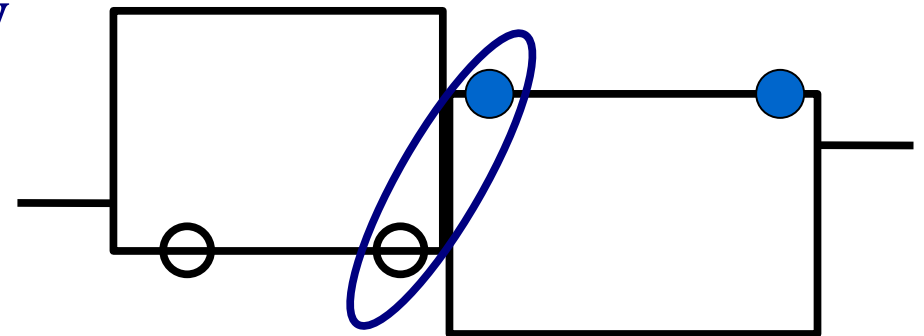
- ❖  $\mu < 0.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}, \frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e}, L \sim 10 \text{ nm}$

- ❖  $t \sim \frac{L^2}{D} \sim 400 \text{ ps}$



- ❖ Како је могуће ефикасно раздвајање из CT у CS стања?

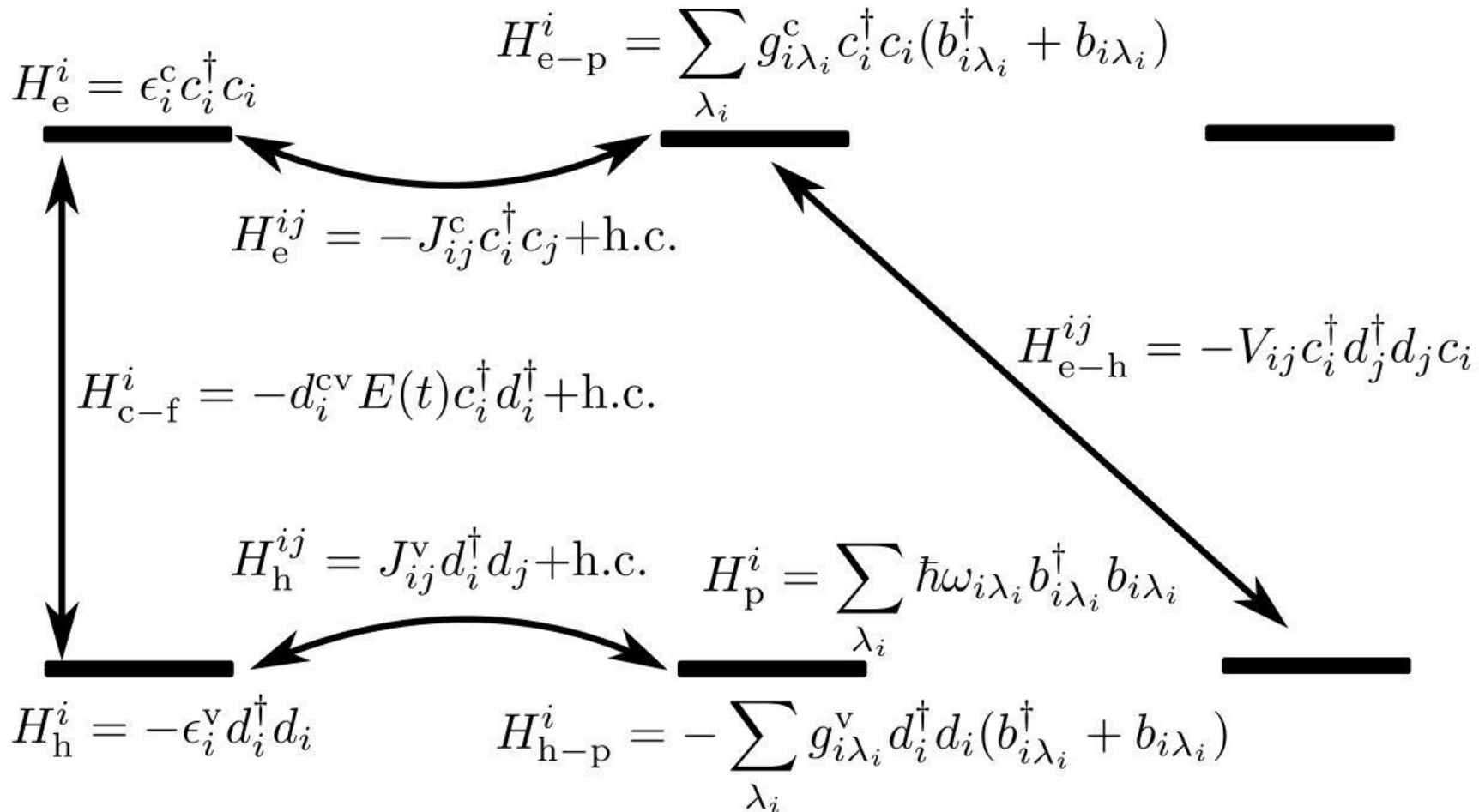
- ❖  $k_B T = 25 \text{ meV} \ll E_b \sim 300 \text{ meV}$



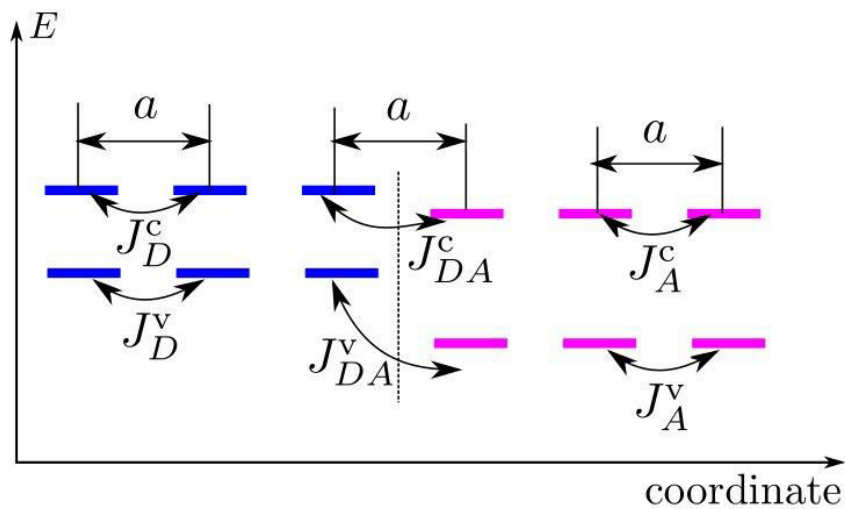


# Процес раздвајања екситона на ултрабрзој временској скали

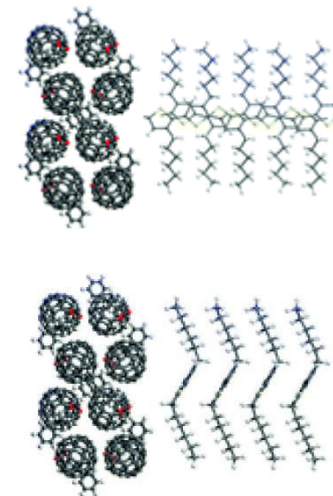
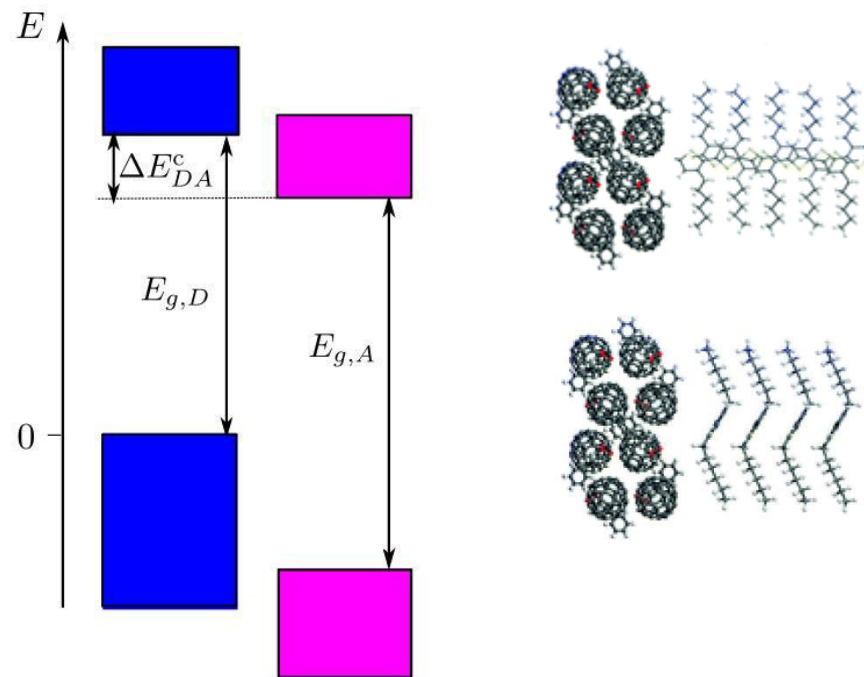
# Моделни Хамилтонијан - један материјал



# Моделни Хамилтонијан - спој два материјала



$N$  donor sites     $N$  acceptor sites



- ❖ Параметри модела подешени да репродукују:
  - ❖ ширине зона, енергетске процепе, офсете енергије на споју.
  - ❖ енергије везе екситона.
  - ❖ покретљивост носилаца и енергије везе поларона.

# Формализам за екситонску динамику (1)

$$X_x^\dagger = \sum_{ij} \psi_{ij}^x c_j^\dagger d_i^\dagger$$

$$H = \sum_x \hbar\omega_x X_x^\dagger X_x + \sum_{i\lambda_i} \hbar\omega_{i\lambda_i} b_{i\lambda_i}^\dagger b_{i\lambda_i} \\ + \sum_{\substack{\bar{x}x \\ i\lambda_i}} (\Gamma_{\bar{x}x}^{i\lambda_i} X_{\bar{x}}^\dagger X_x b_{i\lambda_i}^\dagger + \Gamma_{\bar{x}x}^{i\lambda_i*} X_x^\dagger X_{\bar{x}} b_{i\lambda_i}) \\ - E(t) \sum_x (M_x^* X_x + M_x X_x^\dagger),$$

$$i \frac{dX_x}{dt} = [X_x, H]$$

$$i \frac{d(X_{x_1}^+ X_{x_2})}{dt} = [X_{x_1}^+ X_{x_2}, H]$$

$$[X_{x_1}^+, X_{x_2}] = \delta_{x_1 x_2} + O(E^2)$$

$$[X_{x_1}, X_{x_2}] = 0$$

$$y_x = \langle X_x \rangle$$

$$n_{x_1 x_2} = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} \rangle$$

$$y_{x\lambda}^+ = \langle X_x b_\lambda^+ \rangle$$

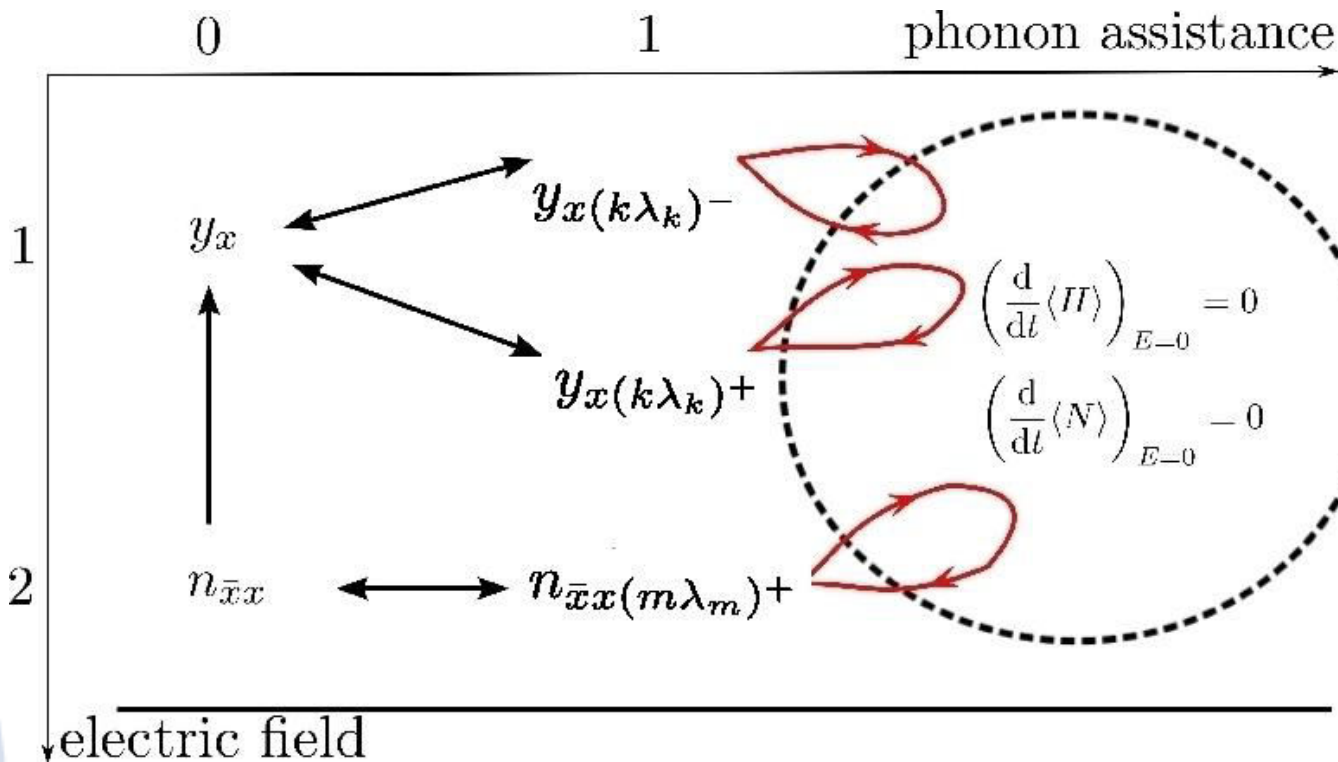
$$y_{x\lambda}^- = \langle X_x b_\lambda \rangle$$

$$n_{x_1 x_2 \lambda}^+ = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} b_\lambda^+ \rangle$$

$$n_{x_1 x_2 \lambda}^- = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} b_\lambda \rangle$$

# Формализам за екситонску динамику (2)

- ❖ Временска еволуција:
  - ❖ Теорија матрица густине + динамички контролисано пресецање.
  - ❖ Фононска грана пресечена тако да буде задовољено одржање енергије.



$$y_x = \langle X_x \rangle$$

$$n_{x_1 x_2} = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} \rangle$$

$$y_{x\lambda}^+ = \langle X_x b_\lambda^+ \rangle$$

$$y_{x\lambda}^- = \langle X_x b_\lambda \rangle$$

$$n_{x_1 x_2 \lambda}^+ = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} b_\lambda^+ \rangle$$

$$n_{x_1 x_2 \lambda}^- = \langle X_{x_1}^+ X_{x_2} b_\lambda \rangle$$



# Једначине...

$$\partial_t y_x = -i \omega_x y_x - \frac{1}{i\hbar} E(t) M_x + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ x'}} \Gamma_{xx'}^{i\lambda_i} y_{x'(i\lambda_i)^+} + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ x'}} \Gamma_{x'x}^{i\lambda_i*} y_{x'(i\lambda_i)^-}$$

$$\partial_t y_{x(i\lambda_i)^+} = -i(\omega_x - \omega_{i\lambda_i}) y_{x(i\lambda_i)^+} + \frac{n_{i\lambda_i}^{\text{ph}}}{i\hbar} \sum_{x'} \Gamma_{x'x}^{i\lambda_i*} y_{x'} + (\partial_t y_{x(i\lambda_i)^+})_{\text{higher}}$$

$$\partial_t y_{x(i\lambda_i)^-} = -i(\omega_x + \omega_{i\lambda_i}) y_{x(i\lambda_i)^-} + \frac{1 + n_{i\lambda_i}^{\text{ph}}}{i\hbar} \sum_{x'} \Gamma_{xx'}^{i\lambda_i} y_{x'} + (\partial_t y_{x(i\lambda_i)^-})_{\text{higher}}$$

$$\begin{aligned} \partial_t n_{\bar{x}x} = & -i(\omega_x - \omega_{\bar{x}}) n_{\bar{x}x} - \frac{1}{i\hbar} E(t) (y_{\bar{x}}^* M_x - M_{\bar{x}}^* y_x) + \\ & + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ x'}} \Gamma_{xx'}^{i\lambda_i} n_{\bar{x}x'(i\lambda_i)^+} - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ \bar{x}'}} \Gamma_{\bar{x}'\bar{x}}^{i\lambda_i} n_{\bar{x}'x(i\lambda_i)^+} + \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ x'}} \Gamma_{x'x}^{i\lambda_i*} n_{x'\bar{x}(i\lambda_i)^+} - \frac{1}{i\hbar} \sum_{\substack{i\lambda_i \\ \bar{x}'}} \Gamma_{\bar{x}\bar{x}'}^{i\lambda_i*} n_{x\bar{x}'(i\lambda_i)^+} \end{aligned}$$

$$\partial_t n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+} = -i(\omega_x - \omega_{\bar{x}} - \omega_{i\lambda_i}) n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+} + \frac{n_{i\lambda_i}^{\text{ph}}}{i\hbar} \sum_{x'} \Gamma_{x'x}^{i\lambda_i*} n_{\bar{x}x'} - \frac{1 + n_{i\lambda_i}^{\text{ph}}}{i\hbar} \sum_{\bar{x}'} \Gamma_{\bar{x}\bar{x}'}^{i\lambda_i*} n_{\bar{x}'x} + (\partial_t n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+})_{\text{higher}}$$

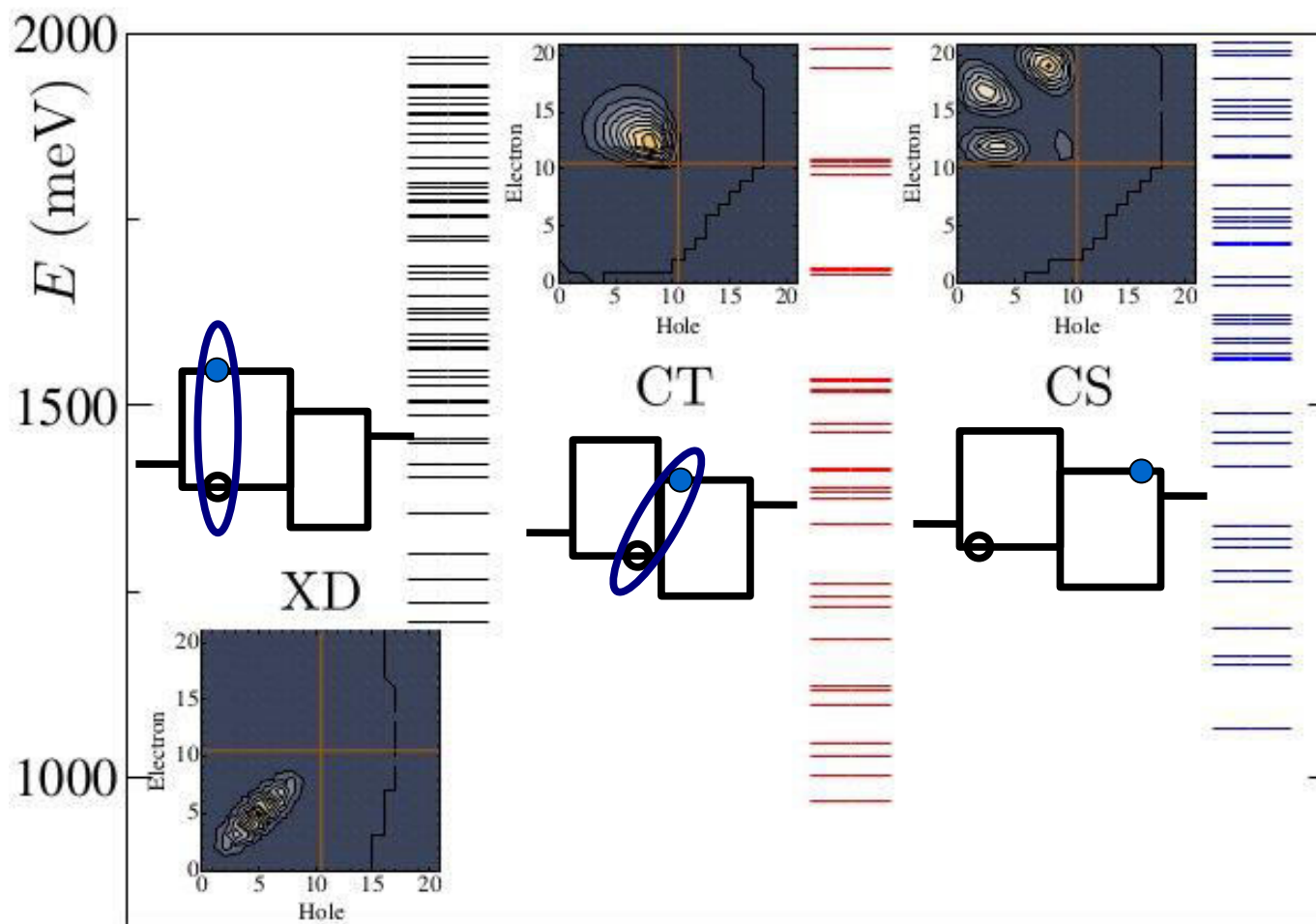
$$(\partial_t y_{x\mu}^{(\pm)})_{\text{higher}} = -\frac{1}{2} \Gamma_x y_{x\mu}^{(\pm)}$$

$$(\partial_t n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+})_{\text{higher}} = -\frac{1}{2} (\Gamma_x + \Gamma_{\bar{x}}) (n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+} - n_{\bar{x}x(i\lambda_i)^+}^*)$$

$$\Gamma_x = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\tilde{x} \\ j\lambda_j}} \left( |\Gamma_{x\tilde{x}}^{j\lambda_j}|^2 \delta(\hbar\omega_x - \hbar\omega_{\tilde{x}} + \hbar\omega_{j\lambda_j}) n_{j\lambda_j}^{\text{ph}} + |\Gamma_{\tilde{x}x}^{j\lambda_j}|^2 \delta(\hbar\omega_x - \hbar\omega_{\tilde{x}} - \hbar\omega_{j\lambda_j}) (1 + n_{j\lambda_j}^{\text{ph}}) \right)$$

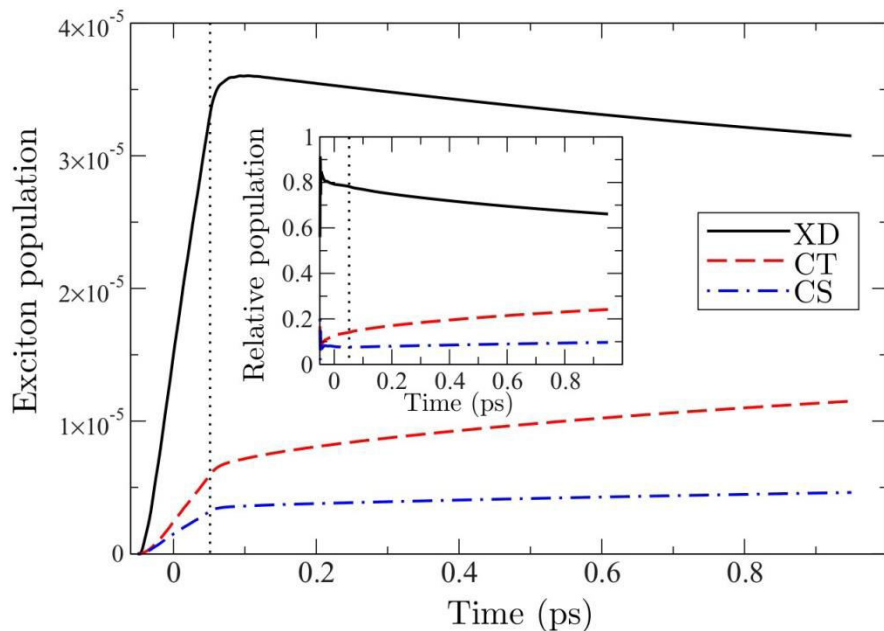
# Екситонски спектар

- ❖ Класификација на XD, CT и CS стања.



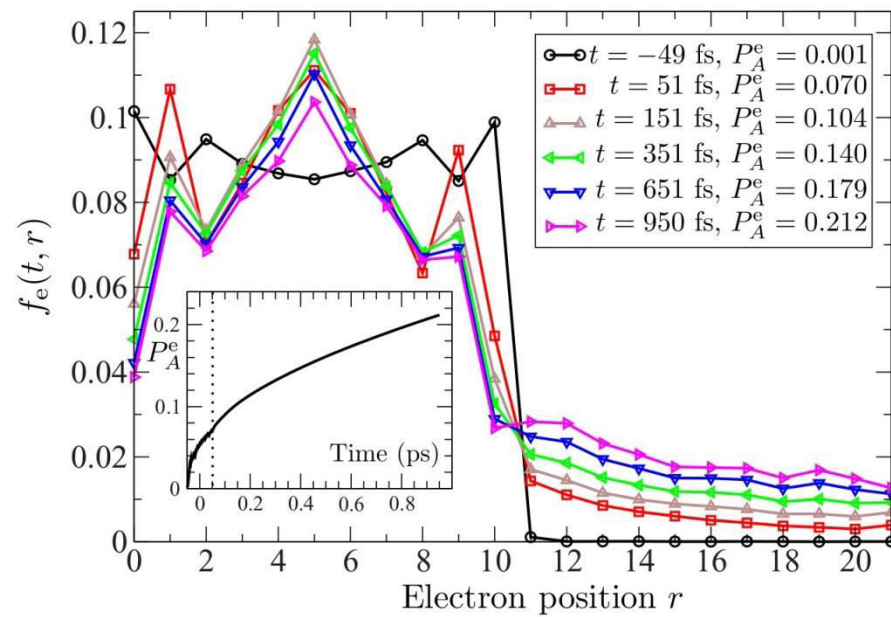
# Динамика екситона

- ❖ Веома мало раздвајање и трансфер носилаца током првих 100 fs након фотоекситације.



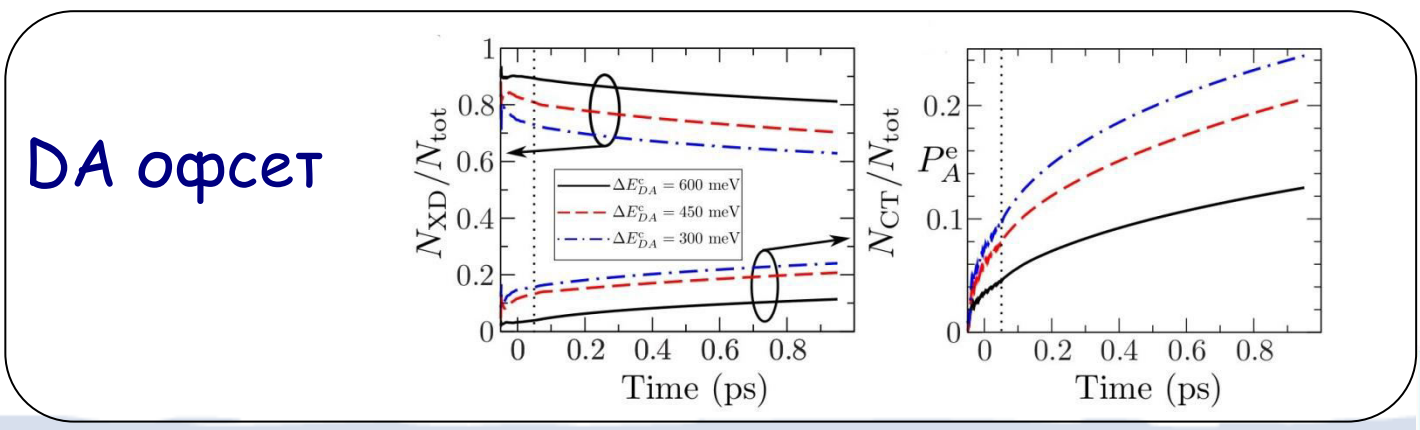
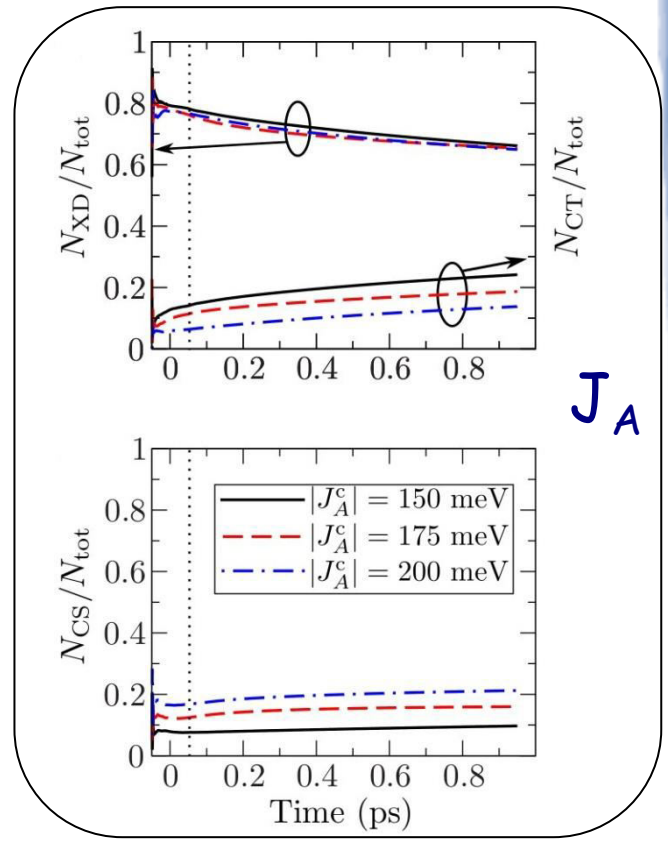
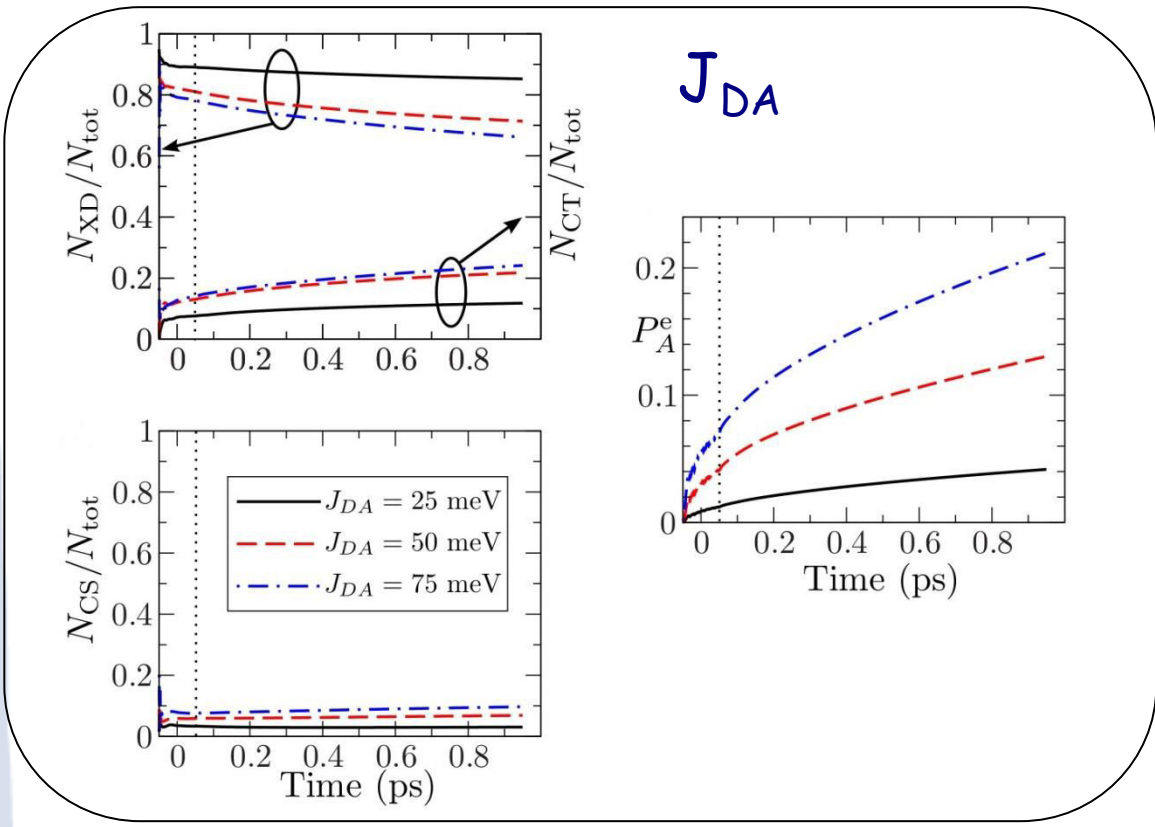
Временска еволуција популације XD, CT и CS стања

## Временска еволуција положаја електрона

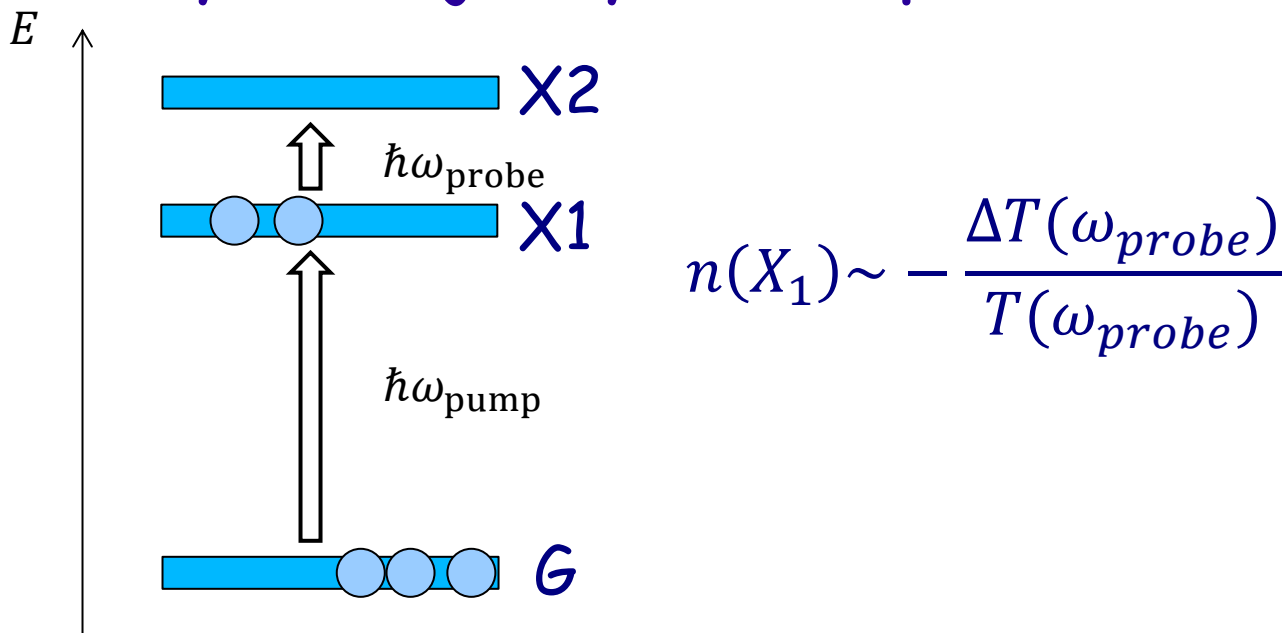


V. Janković and N. Vukmirović, Phys. Rev. B 95, 075308 (2017).

# Утицај параметара модела



# Симулација пумпа-проба експеримената



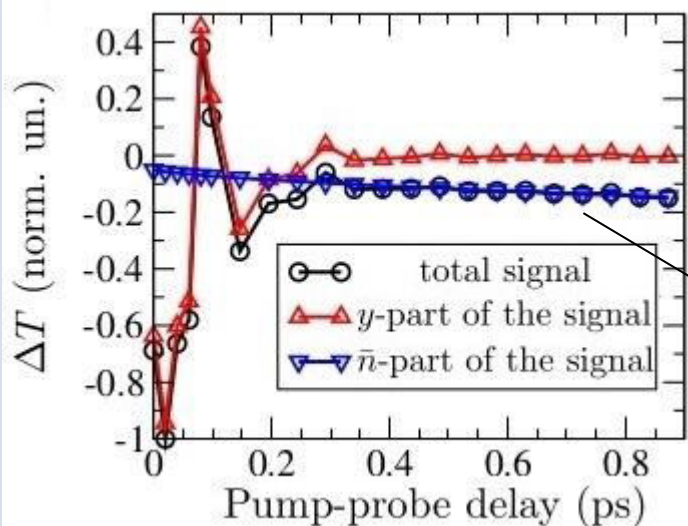
❖ узимањем кохеренција у обзир

$$\Delta T_{\text{PIA}}(\tau; \omega) \propto \text{Im} \left[ \sum_{xx'} \left( (M_x M_{x'}^x)^* \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega - (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} y_{x'}(0) - M_x M_{x'}^x \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega + (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} y_{x'}^*(0) \right) \right. \\ \left. + \sum_{\bar{x}xx'} \left( M_{x'}^x M_{\bar{x}}^{\bar{x}} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega + (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} y_{x'}^*(0) y_{\bar{x}}(0) - M_{x'}^{x'} M_{\bar{x}}^{\bar{x}} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega - (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} y_{\bar{x}}^*(0) y_{x'}(0) \right) \right. \\ \left. + \sum_{\bar{x}xx'} \left( M_{x'}^x M_{\bar{x}}^{\bar{x}} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega + (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} \bar{n}_{x'\bar{x}}(0) - M_{x'}^{x'} M_{\bar{x}}^{\bar{x}} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega - (\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x) + i\eta} \bar{n}_{\bar{x}x'}(0) \right) \right].$$

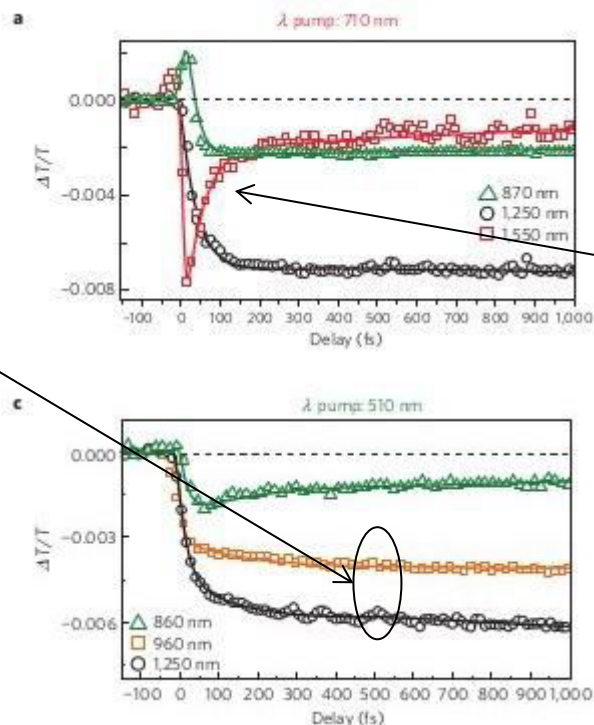


# Нумеричке симулације експ. сигнала

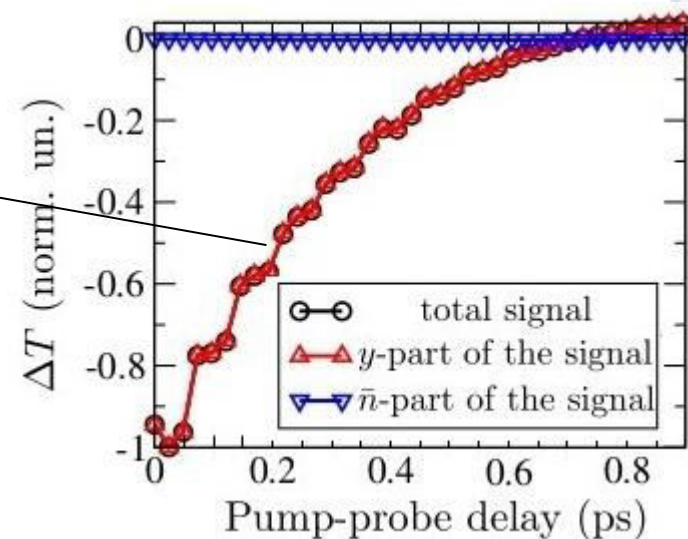
- ❖ Нумерички спектри у сагласности са експериментом, али показују да је порекло сигнала временска еволуција XD-GS кохеренција (а не трансфер популације).



Probe of CT and CS states



Grancini et al, Nature Mater 12, 29 (2013).



Probe of lowest XD state

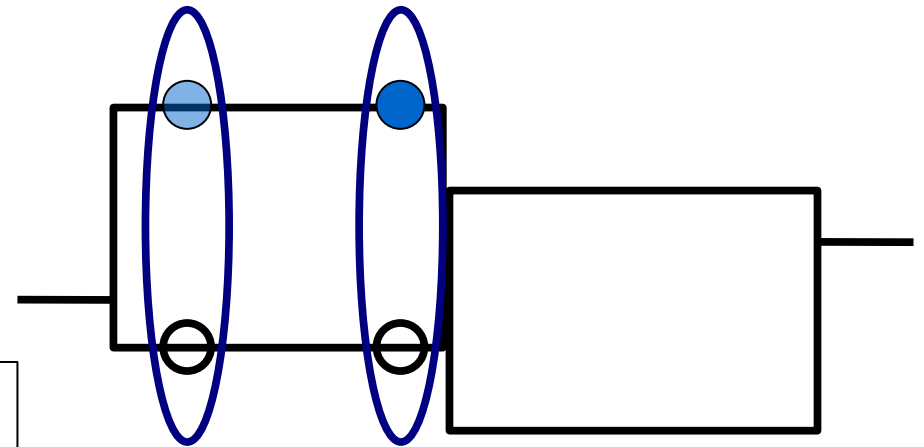
V. Janković and N. Vukmirović, Phys. Rev. B 95, 075308 (2017).

## Отворена питања

- ❖ Како је могуће брза дифузија на временској скали од  $\sim 100\text{fs}$ ?
  - ❖  $\mu < 0.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}, \frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e}, L \sim 10 \text{ nm}$
  - ❖  $t \sim \frac{L^2}{D} \sim 400 \text{ ps}$

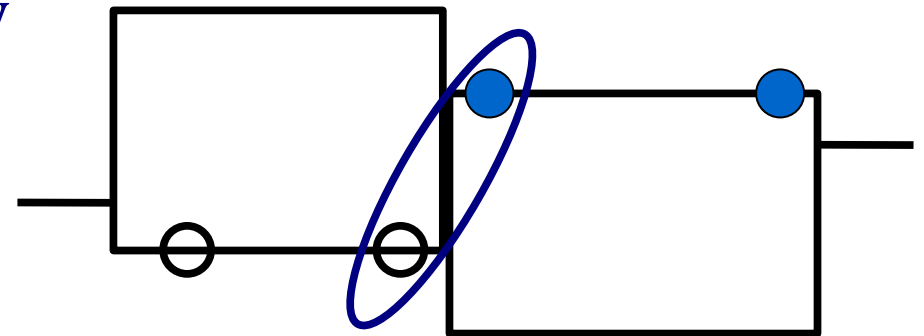
❖ Одговор:

- ❖ Не долази до дифузије



- ❖ Како је могуће ефикасно раздвајање из  $CT$  у  $CS$  стања?

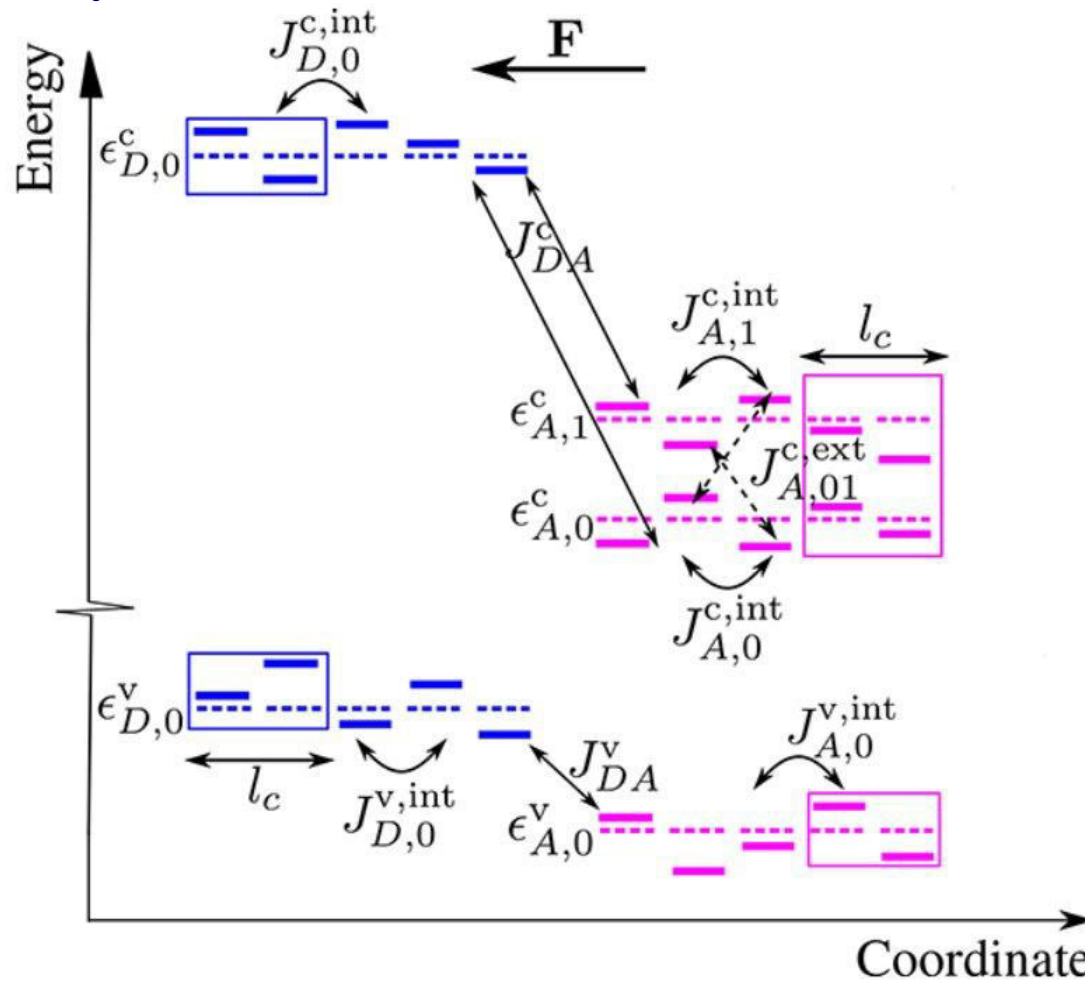
- ❖  $k_B T = 25 \text{ meV} \ll E_b \sim 300 \text{ meV}$



# Процес раздвајања екситона на дужој временској скали

# Модел

- ❖ Основа је исти Хамилтонијан + ефекти електричног поља + неуређеност.
- ❖ Класификација на XD, СТ и контактна стања.



# Модел - динамика

- ❖ Популације екситонских стања:

$$\frac{df_x}{dt} = g_x - \tau_x^{-1} f_x - \sum_{x'} w_{x'x} f_x + \sum_{x' \notin C} w_{xx'} f_{x'}$$

- ❖ Прелази између стања услед интеракције са фононима:

$$w_{x'x} = \frac{2\pi}{\hbar} P_{x'x} J(|\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x|) n(\hbar\omega_{x'} - \hbar\omega_x)$$

- ❖ Рекомбинација (нерадијативна):

$$\frac{1}{\tau} \sim |\psi_e| \cdot |\psi_h|$$

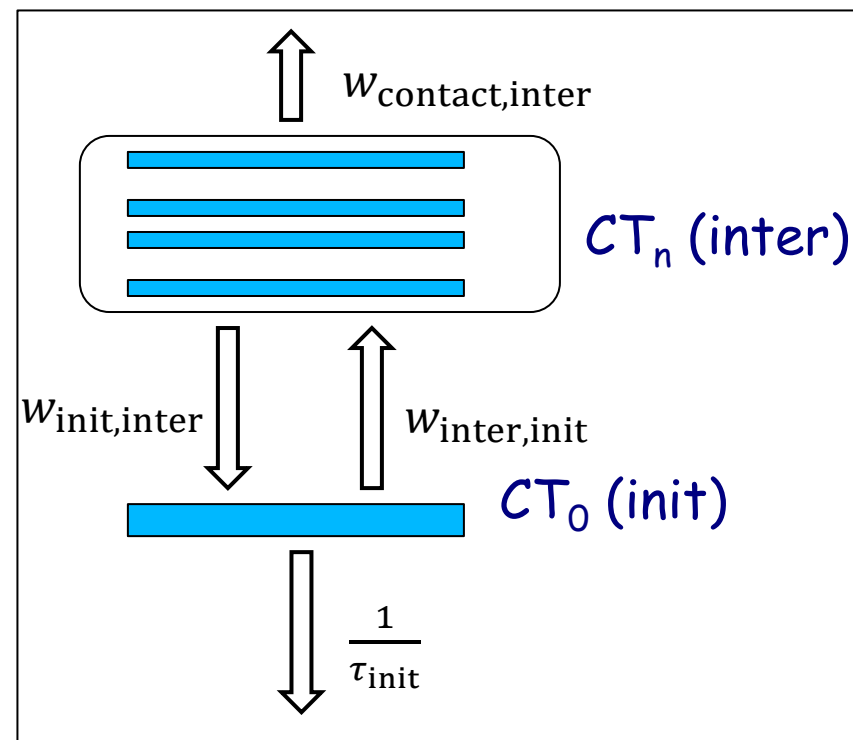
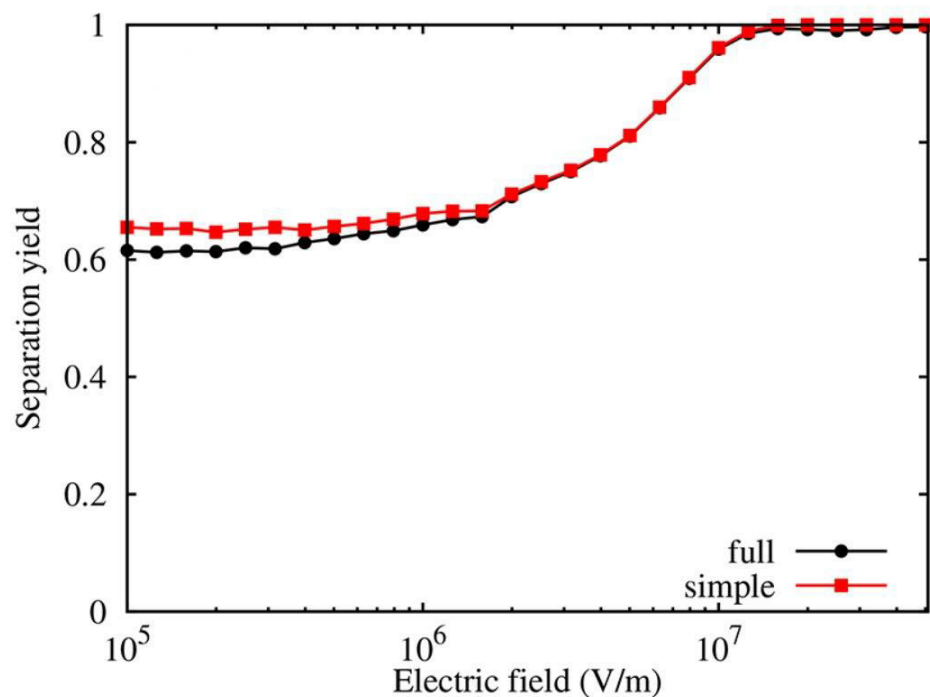
- ❖ Ефикасност раздвајања:

$$\varphi = \frac{\sum_{x' \in C} \sum_{x \notin C} w_{x'x} f_x^0}{\sum_{x \notin C} g_x}$$



# Интерна ефикасност - почетно СТ стање (1)

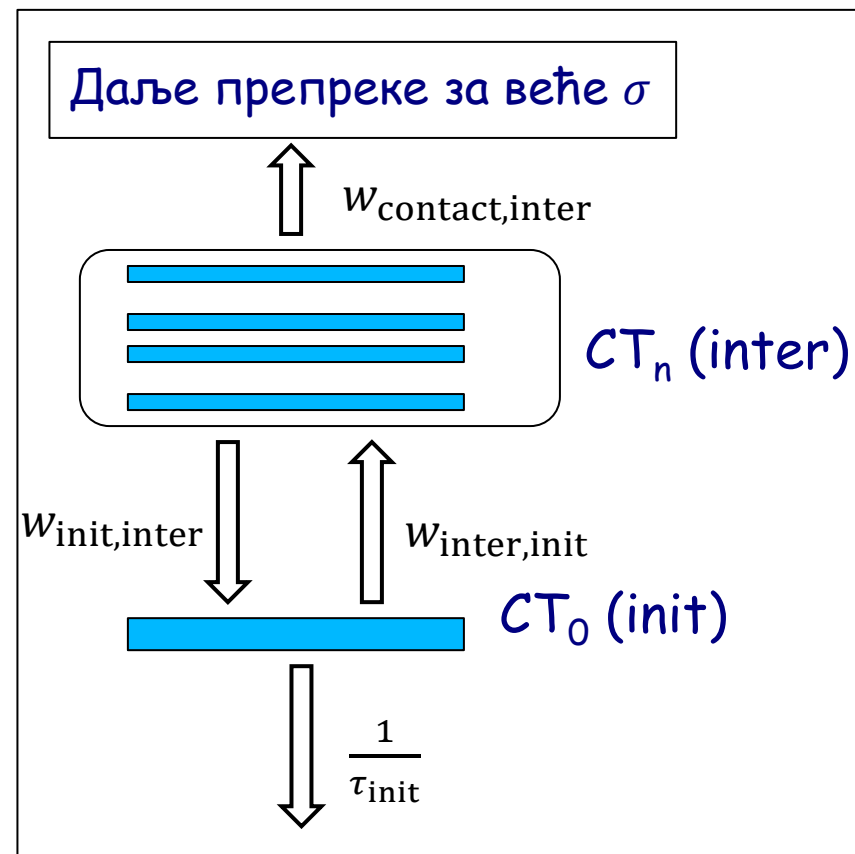
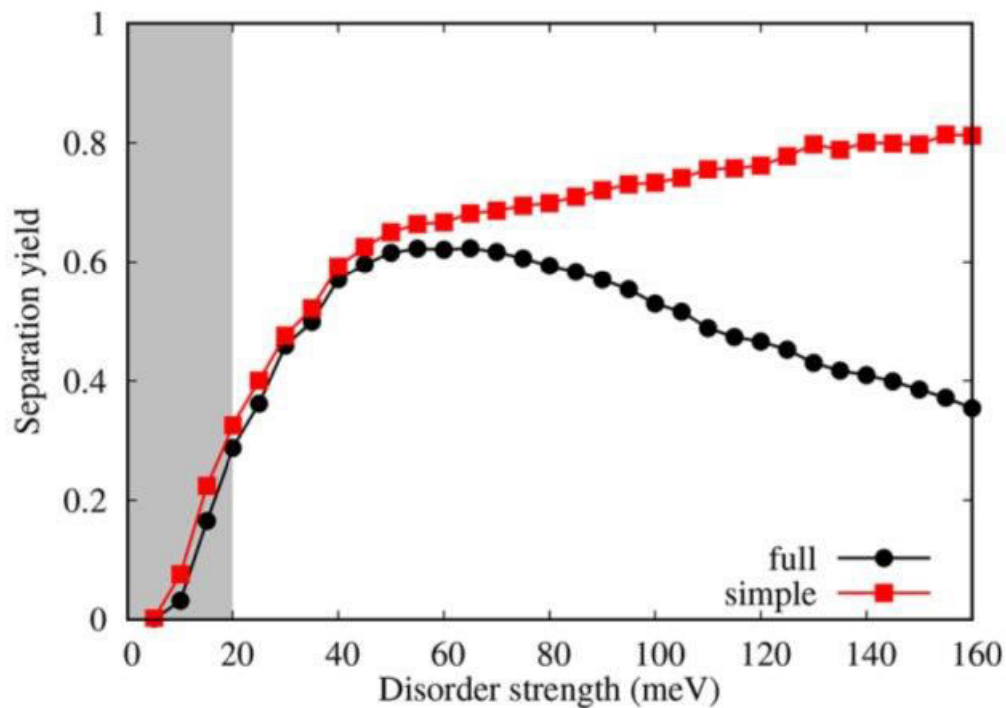
❖ Једноставан модел:



$$\varphi = \frac{1}{1 + (\tau_{\text{init}} w_{\text{inter,init}})^{-1} \left( 1 + \frac{w_{\text{init,inter}}}{w_{\text{contact,inter}}} \right)}$$

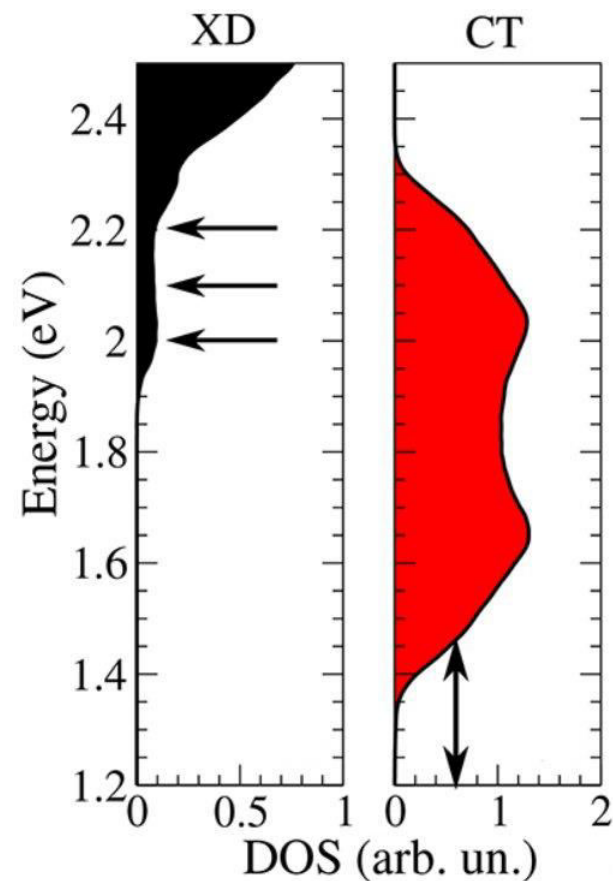
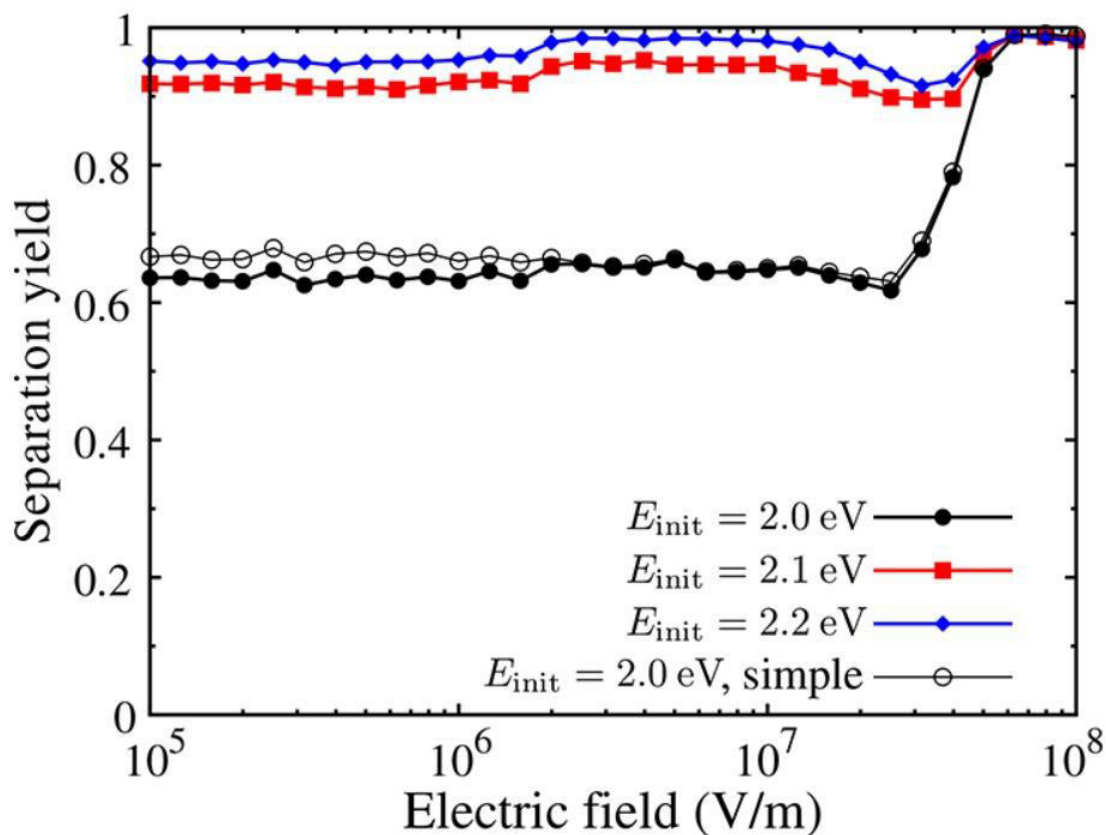
V. Janković and N. Vukmirović, J. Phys. Chem. C, in press (2018).

# Интерна ефикасност - почетно СТ стање (2)



V. Janković and N. Vukmirović, J. Phys. Chem. C, in press (2018).

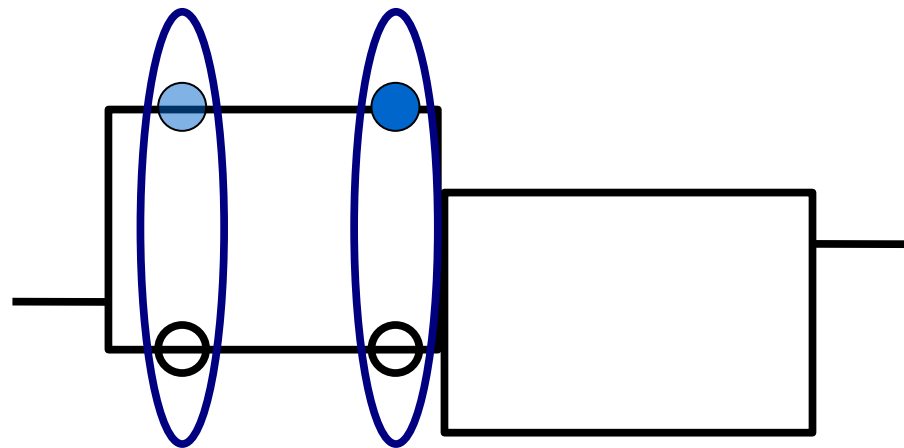
# Интерна ефикасност - почетно XD стање



V. Janković and N. Vukmirović, J. Phys. Chem. C, in press (2018).

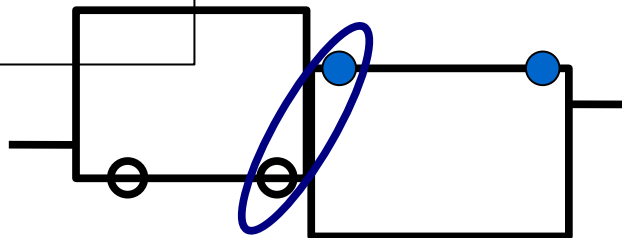
## Отворена питања

- ❖ Како је могуће брза дифузија на временској скали од  $\sim 100\text{fs}$ ?
  - ❖  $\mu < 0.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}, \frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e}, L \sim 10 \text{ nm}$
  - ❖  $t \sim \frac{L^2}{D} \sim 400 \text{ ps}$
- ❖ Одговор:
  - ❖ Не долази до дифузије



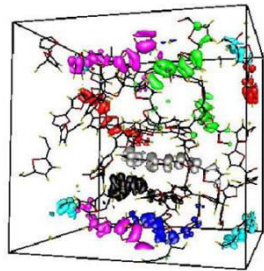
- ❖ Како је могуће ефикасно раздвајање из CT у CS стања?

- ❖ Одговор:
  - ❖ Интермедијарна стања која смањују баријеру.

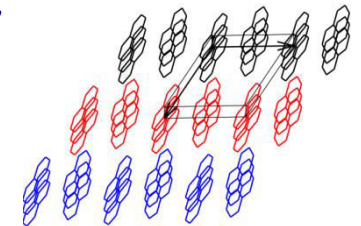


# Физика органских соларних ћелија

Ненад Вукмировић



Лабораторија за примену рачунара у науци,  
Центар изузетних вредности за изучавање  
комплексних система,  
Институт за физику у Београду



email: [nenad@ipb.ac.rs](mailto:nenad@ipb.ac.rs)  
URL: [www.scl.rs/nenad](http://www.scl.rs/nenad)

Семинар физике и астрофизике,  
ТМФ Нови Сад, 18. мај 2018.