

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Simulación numérica por el método de marcha aleatoria  
aplicada a celdas solares de heterounión de  
semiconductores desordenados**

TESIS

Que presenta

**Humberto Julián Mandujano Ramírez**

Para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias**

En

**Fisicoquímica**

Directores de Tesis:

**Dr. Gerko Oskam**

**Dr. Juan Antonio Anta Montalvo**

# Agradecimientos

A Avril y Elias porque han llenado mi vida de fortaleza y con sus risas día a día me enseñan a vivir plenamente.

A Lupita por su amor y apoyo incondicional, por ser una excelente esposa y por ser la inspiración de mi vida.

A mis padres Manuel Mandujano Jiménez y Luvia Ramírez Estañol por su amor, cariño y comprensión.

A mis hermanos Gaby, José, David y Luvia por el invaluable apoyo que me brindaron durante mis estudios.

A toda mi familia que siempre me ha apoyado y ha estado conmigo cuando los necesité.

A mi asesores Dr. Gerko Oskam y Dr. Juan Antonio Anta Montalvo por su enseñanza y el apoyo brindado durante el tiempo que duró este proyecto.

A mis sinodales Dr. Juan José Alvarado Gil, Dr. José Gabriel Merino Hernández, Dr. Rodrigo Huerta Quintanilla y Dr. Julio Villanueva Cab.

A mis amigos que me brindaron su apoyo y amistad incondicional.

Al personal del CINVESTAV.

Al CONACYT por el apoyo económico para mis estudios de Doctorado.

Al CINVESTAV-Mérida por el apoyo brindado en el uso de sus instalaciones.

# Resumen

Esta tesis está enfocada al estudio teórico del transporte, separación y recombinación de carga en celdas solares basadas en semiconductores desordenados, utilizando el método de simulación numérica de marca aleatoria. Se considera que el transporte de los portadores de carga se llevó a cabo a través de una serie de estados localizados o trampas distribuidas en la banda prohibida de los materiales que conforman las celdas. La distribución energética de trampas se puede modelar utilizando una distribución de probabilidad exponencial o gaussiana según sea el caso a estudiar. Se ha considerado el modelo de *hopping* para el transporte de carga, el cual depende de la energía de la trampa donde inicia el salto y la energía de la trampa donde termina, así como también de la distancia entre las mismas. También se ha incluido un modelo para la recombinación que solo depende la distancia entre las cargas; este modelo de recombinación describe el efecto túnel que ocurre en la celda.

Este trabajo de tesis está conformado por 4 capítulos y una sección de conclusiones. En el capítulo 1 se presenta una introducción en la que se discute la importancia de las energías renovables. También se discuten los diferentes tipos de celdas solares desde las tradicionales hasta las de tercera generación (Celdas Solares Sensibilizados con Colorante (DSSC), Celdas Solares Sensibilizadas con Puntos Cuánticos (QDSC), Celdas Solares Orgánicas (OPV), etc.) que se estudian en este trabajo. Se presentan algunos conceptos generales con los cuales se puede obtener información valiosa sobre los mecanismos de funcionamiento de las celdas. Por último se plantean los objetivos a desarrollar a lo largo del trabajo.

En el capítulo 2 se presenta una descripción de los conceptos básicos que respaldan el modelo que se está utilizando y la forma en la que se implementa para simular una heteroestructura. Asimismo se

hace una breve descripción de la información que se puede obtener como resultado de las simulaciones.

En el capítulo 3 se hace una introducción de los conceptos fundamentales sobre los que se sustentan los resultados y la metodología bajo la cual se desarrolló. Los resultados obtenidos demuestran que el modelo predice la separación de carga en función del desplazamiento de bandas, así como la dependencia del  $V_{oc}$  con la temperatura, la tendencia lineal del  $V_{oc}$  con respecto al gap y el efecto del radio de recombinación en el  $V_{oc}$  lo cual nos aporta información sobre la morfología de la celda.

El capítulo 4 se presenta el marco teórico y se plantea la metodología a desarrollar. Los resultados demuestran que en las celdas solares orgánicas de heterounión de bulto (BHJ) el mecanismo de recombinación es bimolecular. También se demuestra que la constante de recombinación bimolecular es menor que la constante de recombinación que se obtiene de la teoría de Langevin tal como se ha reportado experimentalmente. Por último se predicen los límites de recombinación por difusión y reacción.

Por último, se finaliza con las conclusiones de este trabajo, las cuales dejan en claro la versatilidad y alcance del método de marcha aleatoria, el cual está sustentado en modelos muy generales de transporte y recombinación de carga. Además los resultados demuestran que es posible describir una heteroestructura con un modelo simple, sin considerar los efectos de la morfología y el campo eléctrico con un bajo costo computacional.

# Abstract

This thesis is focused on the theoretical study of electron transport, charge separation and recombination in solar cells based on disordered semiconductors, using the method of random walk numerical simulation. Transport of charge carriers is considered to involve interactions with distributed localized states or traps in the band gap of the material forming the cells. The energy distribution of traps can be modeled using an exponential or Gaussian probability distribution. The hopping mechanism is used to describe transport, which depends on the energy of the trap where the jump starts and energy trap where it ends, as well as the distance between the states. Recombination is modeled to depend only on the distance between the carriers; this model describes tunneling as recombination mechanism occurring in the cell.

This thesis consists of four chapters and a conclusion section. Chapter 1 provides an introduction to the importance of renewable energy. Different types of solar cells are discussed from traditional cells up to cells of the third generation (DSSC, QDSC, OPV, etc.) that are studied in this work. Some general concepts are discussed from which valuable insights into the mechanisms of cell operation can be gained. Finally, the objectives of the thesis work are presented.

In Chapter 2 a description of the basic concepts behind the model being used and how it is implemented to simulate a heterostructure is presented. Also a brief description of the information that can be obtained as a result of the simulations is given.

Chapter 3 introduces the fundamental concepts on which the results and methodology are based. The results show that the model predicts the charge separation versus displacement of bands as well as the dependence of  $V_{oc}$  with temperature, the linear trend of  $V_{oc}$  with the relative band gap and the effect of recombination at  $V_{oc}$ , which gives us information on cell morphology.

In Chapter 4 a theoretical framework is proposed in order to develop the methodology. The results show that the recombination process in organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells follows a bimolecular mechanism. It is also shown that the bimolecular recombination constant is less than the recombination constant as obtained from the Langevin theory as reported experimentally. Finally a cross-over as a function of electron density between diffusion and reaction limited recombination is predicted.

Finally, it is concluded that the random walk method is a very versatile method, which is supported by very general models of transport and recombination that can be described. Also the results show that it is possible to simulate the performance of a heterostructure with a simple model, without considering the effects of morphology and the electric field and at a low computational cost.

# Índice General

## Capítulo 1

### Introducción.

|   |    |
|---|----|
| 1.1.- Motivación                            | 2  |
| 1.2.- Celdas solares convencionales         | 4  |
| 1.3.- Celdas solares sensibilizadas         | 6  |
| 1.5.- Conceptos generales de celdas solares | 14 |
| 1.6. - Objetivo                             | 19 |
| 1.7.- Referencias del capítulo 1            | 20 |

## Capítulo 2

### Simulación numérica por el método de marcha aleatoria.

|  |    |
|--|----|
| 2.1.- Introducción   | 24 |
| 2.2.- Densidad de estados localizados y mecanismo de transporte                      | 26 |
| 2.3.- Simulación numérica de marcha aleatoria en una heterounión                     | 29 |
| 2.4.- Histogramas de población de los niveles de energía y el Voc en una heterounión | 33 |
| 2.5.- Coeficiente de difusión  | 35 |

|  |    |
|--|----|
| 2.6.- Condiciones periódicas de frontera | 37 |
| 2.7. - Referencias del capítulo 2        | 38 |

### **Capítulo 3**

#### **Separación de carga en heterouniones de semiconductores desordenados desde el enfoque de la simulación numérica de marcha aleatoria.**

|  |    |
|--|----|
| 3.1.- Introducción   | 41 |
| 3.2.- Metodología  | 45 |
| 3.3.- Resultados   | 47 |
| 3.3.1.- Transientes SPV para celdas sensibilizadas por colorante (DSSC)      | 47 |
| 3.3.2.- Celdas solares orgánicas de heterounión en circuito abierto.         | 50 |
| 3.3.3.- Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos y la no idealidad | 57 |
| 3.4. - Referencias del capítulo 3  | 62 |

### **Capítulo 4**

#### **Estudio de los factores que limitan el desempeño en celdas solares de heterounión de semiconductores desordenados con el método de simulación numérica de marcha aleatoria**

|                    |    |
|--------------------|----|
| 4.1.- Introducción | 66 |
| 4.2.- Metodología  | 69 |



|  |    |
|--|----|
| 4.3.- Resultados   | 71 |
| 4.3.1.- Recombinación bimolecular                            | 71 |
| 4.3.2.- Constante de recombinación $k_L$ y $k_2$             | 73 |
| 4.3.3.- Régimen de recombinación por difusión y por reacción | 74 |
| 4.4.- Referencias del capítulo 4                             | 77 |
| <b>Conclusiones</b>  | 79 |
| <b>Apéndice</b>  |    |

# Índice de figuras

## Capítulo 1

Figura 1.1.-Celda solar fotovoltaica convencional de silicio con unión p-n. La parte superior de la celda está dopada con átomos que aportan electrones, y la parte inferior está dopada con átomos que aportan huecos. Cuando la luz del sol incide sobre la celda los electrones de la banda de valencia del semiconductor dopado se excitan y atraviesan la banda prohibida de energía, y se produce una corriente eléctrica. 5

Figura 1.2.- Esquema de la estructura de una celda solar sensibilizada por colorante. La luz del sol es absorbida por las moléculas de tinte, éstas pasan a un estado excitado e inyectan electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Los electrones son recolectados en el electrodo para producir trabajo, mientras tanto las moléculas de tinte oxidadas regresan a su estado base al aceptar electrones donados por  $I^-$ , el cual se oxida para formar  $I_3^-$ , finalmente los electrones regresan al sistema a través del contra electrodo y reducen al  $I_3^-$  en  $I^-$ . 7

Figura 1.3.- Proceso de inyección de carga de un punto cuántico excitado de CdSe a la banda de conducción de una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ . Del lado izquierdo se puede apreciar como dependen los niveles de energía del CdSe del tamaño de grano [18]. 8

Figura 1.4.- a) Representación pictórica de la diferencia entre una unión p-n de semiconductores (a) y una heterounión de semiconductores desordenados. 10

Figura 1.5.- Ejemplo de semiconductores orgánicos usados en celdas solares orgánicas BHJ [22]. 11

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.6.- Esquema de una celda de heterounión orgánica (polímero/fulereno). La capa activa, es decir la figura 1. 4b, se encuentra entre dos contactos: en la parte inferior se encuentra un electrodo de ITO recubierto con una capa transportadora de huecos PEDOT:PSS y en la parte superior un electrodo de aluminio. | 12 |
| Figura 1. 7.- Mecanismo de operación de una celda orgánica típica BHJ, este proceso ocurre en 5 pasos fundamentales: 1) Formación del excitón, 2) Difusión del excitón, 3) Transferencia de carga, 4) Disociación de carga y 5) Transporte de carga.   | 13 |
| Figura 1.8.- Procesos de recombinación en semiconductores.   | 15 |
| Figura 1.9.- Circuito equivalente básico de una celda solar  | 16 |
| Figura 1.10.- Curva característica de corriente voltaje (J-V) de una celda solar bajo condiciones de operación expuesta a una iluminación equivalente a un sol. El punto denominado PMP es donde la fotocorriente y el voltaje pueden proporcionar la máxima potencia de trabajo.  | 17 |

## Capítulo 2

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1.- Mecanismos de transporte: a) En el mecanismo de transporte multiple-trapping las cargas se mueven a través de los estados extendidos en el nivel de transporte, a través de eventos sucesivos de captura y liberación en los estados localizados, b) En el mecanismo de transporte de hopping los portadores de carga se mueven a través de saltos sucesivos entre las trampas vecinas. | 26 |
| Figura 2.2.- Representación esquemática de la distribución de estados localizados de un material desordenado incluyendo estados de valencia (abajo) y de conducción (arriba). La figura de la  |    |

izquierda corresponde a la distribución exponencial descrita por la ecuación (2.1) y la figura de la derecha corresponde a la distribución gaussiana descrita por la ecuación (2.2) 27

Figura 2.3.- Ilustración del método de marcha aleatoria para modelar una heterounión. En este enfoque las trampas son distribuidas al azar en una caja de volumen  $d_{yz}^2(d_1 + d_2)$ , donde la sección transversal está definida por  $d_{yz}^2$  donde  $d_1$  y  $d_2$  son el grosor del material donador y el material aceptor, respectivamente. Algunas de estas trampas están ocupadas por los electrones (círculos blancos) y huecos (círculos grises). En este modelo se considera que la recombinación se lleva a cabo en la interface de los materiales. El radio de corte es un parámetro que usa el algoritmo para definir una cierta cantidad de trampas donde es posible que tenga lugar un evento de transporte o de recombinación, y ahorrar de esta forma tiempo de cómputo. 30

Figura 2.1.- Diagrama de flujo del mecanismo de operación del método de simulación numérica de marcha aleatoria 32

Figura 2.5.- Ilustración del modelo heterounión de semiconductores. La heterounión desordenada es modelada por medio de la distribución de las bandas de energía, las cuales contienen distribuciones de estados localizados para electrones y huecos. 32

Figura 2.6.- Histogramas de probabilidad de ocupación de los niveles de energía. Los puntos negros corresponden a la probabilidad de ocupación de los huecos y como se puede observar en la línea roja punteada se ajusta a la función de distribución de Fermi-Dirac. Del mismo modo los cuadros rojos corresponden a la probabilidad de ocupación de los electrones y con la línea negra punteada podemos darnos cuenta que también se ajusta a la función de distribución de Fermi-Dirac. En el recuadro superior derecho se comprueba que la simulación ha alcanzado el estado estacionario. 34

Figura 2.7.- Diagrama característico del desplazamiento cuadrático medio característico de un portador de carga con difusión normal. En esta figura se aprecia el desplazamiento cuadrático medio para los electrones (círculos negros) y para los huecos (círculos rojos) en estado estacionario. El coeficiente de difusión para cada portador de carga (electrón o hueco) corresponde a la pendiente de la línea recta que se ajusta al conjunto de datos. La línea azul punteada es el ajuste de los electrones y la línea negra puntea es el ajuste hecho para los huecos. Con de estos datos y la relación de Einstein es posible obtener la movilidad de cada portador de carga como resultado de la simulación de marcha aleatoria. 35

### Capítulo 3

Figura 3.1.- Transiente SPV calculado con el método de marcha aleatoria para diferentes espesores del absorbedor y de la frecuencia de recombinación ( $1/t_{r0}$ ). Los parámetros usados en las simulaciones son  $n_0$  (densidad inicial de pares e-h) =  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta E_c = -0.1 \text{ eV}$ ,  $E_{g1} = 3.2 \text{ eV}$ ,  $E_{g2} = 1.5 \text{ eV}$ ,  $d_1 = 10 \text{ nm}$ ,  $T_{0n} = T_{0p} = 1161 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $t_{n0} = t_{0p} = 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\alpha_1 = \alpha_0 = 1 \text{ nm}$ ,  $a_1 = 1 \text{ nm}$ . 48

Figura 3.2.- Máximo voltaje superficial en función del desplazamiento de bandas en una heterounión desordenada obtenida de los cálculos de marcha aleatoria, usando el modelo de Miller-Abrahams para calcular el tiempo de salto y considerando el tunelamiento como mecanismo de recombinación. Los parámetros usados en las simulaciones son  $n_0$  (densidad inicial de pares electrón-hueco) =  $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_{g1} = 3.2 \text{ eV}$ ,  $E_{g2} = 1.5 \text{ eV}$ ,  $d_1 = d_2 = 10 \text{ nm}$ ,  $T_{01} = T_{02} = 1161 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $t_{n0} = t_{0p} = 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\alpha_1 = \alpha_0 = 1 \text{ nm}$ ,  $a_1 = 1 \text{ nm}$ . 49

Figura 3.3.- Máximos de los transientes de voltaje superficial en función del ancho total de la película para varias concentraciones iniciales de portadores obtenidos por cálculos de marcha aleatoria. Las líneas punteadas corresponden al ajuste de los datos extraídos de las simulaciones.

En el recuadro inferior derecho se muestran los resultados de los máximos de los transientes SPV en función de la densidad inicial de portadores de carga. 50

Figura 3.4.- Voltaje a circuito abierto como función de la intensidad de iluminación obtenido a través de los niveles de Fermi ajustado en los diagramas de probabilidad de población (cuadros negros). La línea punteada se obtiene como resultado de la ecuación 3.4. Los parámetros usados son los que se muestran en la Tabla 3. 1. El prefactor de recombinación ( $t_{0r}$ ) de la ecuación (2.2) se ha ajustado para reproducir el  $V_{oc}$  experimental de una celda típica BHJ a un sol de iluminación. 53

Figura 3.5.- Voltaje de circuito abierto como función del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de energía del material donador obtenido de los cálculos de marcha aleatoria (cuadros rojos) comparado con los datos experimentales reportado en la referencia [36] (círculos negros). Los parámetros usados para realizar estas simulaciones están indicados en la Tabla 3.1. 55

Figura 3.6.- Voltaje a circuito abierto como función de la temperatura para dos diferentes intensidades de iluminación. Para obtener estos resultados se ha modelado una celda típica de heterounión de bulto (BHJ) de P3HT/PCBM con los siguientes parámetros:  $T_0=500$  K,  $T=300$  K,  $\alpha_l=2$  nm,  $\alpha_L=2$  nm. El  $V_{oc}$  típico experimental de este tipo de celdas es de aproximadamente 0.6 V. 56

Figura 3.7.- Panel de la izquierda: Voltaje a circuito abierto como función del radio de recombinación ( $\alpha_0$ ) que aparece en la ecuación (2.7) obtenido por el método de simulación numérica de marca aleatoria. Los parámetros usados para realizar estas simulaciones están indicados en la Tabla 3. 1. El panel de la derecha corresponde a una representación esquemática del proceso de recombinación como función de la distancia 57

Figura 3.8.- Voltaje a circuito abierto como función de la intensidad de iluminación calculados a partir del ajuste de los niveles de Fermi para los electrones y huecos utilizando la misma metodología que en los casos anteriores. Las líneas punteadas son el ajuste correspondiente de la ecuación (3.4) para hallar el valor de  $\beta$  en función de la temperatura característica de los QD. Los parámetros usados en este cálculo son:  $\alpha_L=1$  nm,  $\alpha_0=1$  nm y  $t_0=10^{-12}$  s. 58

Figura 3.9.- Corriente de recombinación como función del voltaje a circuito abierto para varias temperaturas características de los puntos cuánticos (QD-semiconductor absorbedor). Las líneas punteadas fueron obtenidas del ajuste con la ecuación (3.3). El cuadro inferior derecho corresponde a los valores de  $\beta$  como función de la temperatura característica. 59

## Capítulo 4

Figura 4.1.- Esquema de las banda de energía de un semiconductor mostrando la recombinación bimolecular en un solo material (a) y en una celda solar de heterounión (b). Debido a la barrera de energía en la interface donor/aceptador, las cargas están confinadas en dos materiales diferentes. Como se puede ver en este caso el electrón y el hueco se encuentran a una distancia  $r_e$  y  $r_h$  de la interface respectivamente antes de ser recombinados. Por lo tanto la velocidad de recombinación estará influenciada por el portador con menor movilidad, si ésta se encuentra limitada por difusión [7]. 68

Figura 4.2.- Transiente de recombinación normalizado de los pares electrón-hueco respecto al tiempo en una celda solar orgánica de heterounión de bulto (BHJ). El tiempo de vida media corresponde al punto donde la concentración inicial se ha reducido a la mitad, y cada curva corresponde a una concentración inicial diferente. En el recuadro superior derecho se observa que el tiempo de vida media de los pares electrón-hueco tiene una dependencia lineal con

respecto al inverso de la concentración inicial de pares (e-h). De esta manera se puede probar que el proceso de recombinación en las celdas orgánicas BHJ es bimolecular, tal como lo predice la teoría de Langevin. 72

Figura 4.3.- En esta figura, es posible ver que a medida que el los huecos se mueven muy más rápido la contante  $k_2$ , incrementa hasta alcanzar un estado estacionario. En la parte derecha de la figura se aprecia que la constante  $k_2$  incrementa lo que indica que el sistema está limitado por difusión. En la parte izquierda de la figura es posible identificar el régimen limitado por reacción, ya que cuando la velocidad de transporte de los huecos es muy grande,  $k_2$  se hace constante, lo que indica que el sistema se encuentra en el equilibrio y la recombinación es independiente de la difusión de los portadores de carga. 76



# Capítulo 1

## Introducción

### Tabla de contenido del capítulo 1

|   |    |
|---|----|
| 1.1.- Motivación .....                            | 2  |
| 1.2.- Celdas solares convencionales .....         | 4  |
| 1.3.- Celdas solares sensibilizadas.....          | 6  |
| 1.5.- Conceptos generales de celdas solares ..... | 14 |
| 1.6. - Objetivo.....                              | 19 |
| 1.7.- Referencias del capítulo 1 .....            | 20 |

## 1.1.- Motivación

En el mundo actual existe una fuerte dependencia de los combustibles fósiles que, además de ser una fuente de energía no renovable, ha traído consigo fuertes repercusiones, tales como la contaminación del medio ambiente y los efectos del calentamiento global. Es por esta razón que desde hace algunas décadas el hombre ha puesto su empeño en buscar nuevas fuentes de energía renovables que puedan solventar la demanda actual. Dentro de las fuentes de energía renovables se encuentran la energía eólica, mareomotriz, geotérmica, hidráulica, biomasa, solar, etc. [1]. Pero sin duda alguna la más viable, abundante y responsable de la mayoría de las formas de energías, es la solar, la cual es posible recolectar mediante el uso de colectores solares térmicos o celdas solares fotovoltaicas.

Uno de los inconvenientes principales para el buen aprovechamiento de la energía solar, son los altos costos en la construcción de instalaciones y fabricación de dispositivos; es por ello que día a día se trabaja en el desarrollo de nuevos dispositivos de bajo costo de fabricación. La conversión de la energía de la radiación electromagnética en energía eléctrica es un fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico. Los dispositivos encargados de convertir la energía solar en electricidad son conocidos como sistemas fotovoltaicos. Las celdas fotovoltaicas o celdas solares, convierten la luz del sol en electricidad por interacción de fotones y electrones dentro de un material semiconductor. El funcionamiento se basa en el paso de los electrones de los materiales semiconductores a un estado electrónico excitado, por la energía obtenida durante la absorción de fotones de la luz del sol.

Las celdas solares son uno de los dispositivos más importantes y utilizados para hacer tal conversión de energía. Cabe mencionar que en esta área se ha hecho investigación por décadas

de la cual se han obtenido avances importantes en la eficiencia de conversión de energía [2]. Las celdas solares disponibles en el mercado actual son celdas de silicio o celdas de primera generación. En la construcción de estas celdas solares es necesario disponer de materiales de alta pureza, ya que esto facilita el transporte de los portadores de carga, disminuyendo las pérdidas por recombinación en defectos estructurales. Este requisito indispensable hace que estos dispositivos tengan una alta eficiencia de conversión pero repercute en el incremento del costo de producción de energía estimado actualmente en US \$1/watt [3]. Esto es debido a que la obtención de materiales con estas características es un procedimiento muy costoso. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar requiere del desarrollo de celdas solares eficientes de menor costo que el logrado en la actualidad, debido a que la explotación de los combustibles fósiles aún es económicamente más rentable.

El desempeño fotovoltaico de las celdas solares depende de la realización eficiente de varios procesos internos, que van desde la absorción de fotones hasta la colección final de portadores de carga en los contactos externos. Entre todo ellos, uno de los puntos más importantes es la separación de los portadores de carga fotogenerados. El fotovoltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de una celda solar está limitado por la densidad de corriente de saturación del diodo, y está afectado por la separación de carga y por las velocidades de transporte de carga y recombinación de los portadores en la celda solar. La densidad de corriente de saturación del diodo, y el factor de idealidad  $m$ , se puede obtener analíticamente para una unión p-n ideal [4], pero no para una heterounión desordenada. Por lo tanto, se requieren enfoques más desarrollados para una comprensión más profunda de los procesos que limitan el desempeño de una celda solar.

Las heterouniones desordenadas son importantes en la nueva generación de celdas solares. Este es el caso de celdas solares como las de a-Si:H (celdas solares de silicio amorfo), celdas solares de

heterouniones con película delgada intrínseca (HIT) [5], celdas solares de heterounión de bulto (BHJ) [6, 7] y celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs) o por puntos cuánticos (QDSC) [8, 9]. Recientemente las celdas solares con el record de eficiencia más alto en este campo ha sido reportados para dispositivos hechos de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado sensibilizadas con perovskita inorgánica [10], la cual se comporta como sensibilizador y semiconductor [11, 12]. El uso de materiales desordenados ofrece ventajas como el hecho de tener un proceso de fabricación muy simple, pero también causa pérdidas adicionales de energía, asociadas con la presencia de una amplia distribución de estados localizados de energía, también llamados trampas [13]. Se ha observado que la energía de la distribución de estados localizados se puede modelar con una función exponencial o gaussiana, definida por una densidad de trampas  $N_t$  y una temperatura característica  $T_0$ . Por lo tanto, adicionalmente a la alineación de bandas, se necesitan consideraciones explícitas de este desorden intrínseco para dos semiconductores en contacto y su influencia en la difusión y recombinación es requerida para describir la separación de carga en este tipo de celdas solares.

## 1.2.- Celdas solares convencionales

Las celdas solares son dispositivos que tienen como propósito fundamental absorber la energía del sol y transformarla en energía eléctrica. Las celdas solares convencionales están hechas de materiales semiconductores tales como el Silicio, GaAs, etc., que se usan en la industria de la microelectrónica. La transformación de la energía del sol en energía eléctrica en los sistemas fotovoltaicos se basa fundamentalmente en el efecto fotovoltaico, de manera que cuando la luz del sol incide en la celda, libera electrones los cuales producen una corriente eléctrica. Las celdas solares convencionales generalmente poseen una unión tipo p-n en el semiconductor que las

constituyen. Una región está dopada con átomos que aportan cargas positivas (tipo p) y la otra está dopada con átomos que aportan cargas negativas o electrones (tipo n), ver figura 1.1.

Una simplificación de este tipo de celdas puede considerarse como una capa de silicio de tipo n directamente en contacto con una capa de silicio de tipo p. En la práctica, las uniones p-n de las celdas solares, no están hechas de la manera anterior, más bien, se elaboran por difusión de un tipo de dopante en una de las caras de una oblea de tipo p, o viceversa.

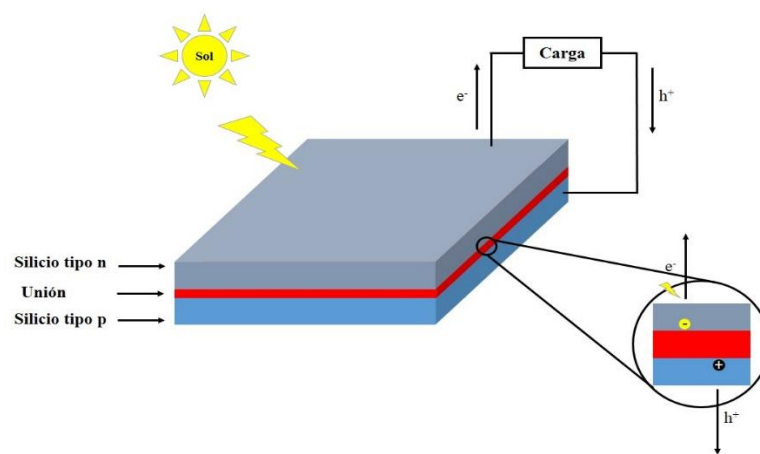


Figura 1.1.-Celda solar fotovoltaica convencional de silicio con unión p-n. La parte superior de la celda está dopada con átomos que aportan electrones, y la parte inferior está dopada con átomos que aportan huecos. Cuando la luz del sol incide sobre la celda los electrones de la banda de valencia del semiconductor dopado se excitan y atraviesan la banda prohibida de energía, posteriormente viajan hasta los contactos externos donde son recolectados para producir una corriente eléctrica.

Si la pieza de silicio de tipo p está en contacto directo con una pieza de silicio de tipo n, tiene lugar la difusión de electrones de la región con altas concentraciones de electrones hacia la región de alta concentraciones de huecos. Cuando los electrones se difunden a través de la unión p-n, se recombinan con los huecos de la cara de tipo p. Sin embargo, la difusión de los portadores no continúa indefinidamente. Esta separación de cargas, creada por la difusión, genera un campo eléctrico provocado por el desequilibrio de las cargas. Este desequilibrio detiene el flujo

posterior de más cargas a través de la unión. El campo eléctrico establecido a través de la creación de la unión p-n crea un diodo que permite el flujo de corriente en un solo sentido a través de dicha unión. Los electrones pueden pasar del lado de tipo n hacia el interior del lado p, y los huecos pueden pasar del lado de tipo p hacia el lado de tipo n. Esta región donde los electrones se han difundido en la unión se llama región de agotamiento (*depletion layer*) porque solo contiene algunos portadores de carga móviles.

### **1.3.- Celdas solares sensibilizadas**

En 1991, Michael Grätzel y colaboradores revolucionaron el campo de las celdas solares al utilizar celdas fotoelectroquímicas para la conversión de la energía del sol en electricidad. Utilizaron un electrodo mesoporoso de TiO<sub>2</sub> nanocristalino que recubrieron con una monocapa de un compuesto organometálico de rutenio que actúa como sensibilizador. Esta monocapa, a diferencia del TiO<sub>2</sub>, es capaz de absorber un amplio rango del espectro solar, y a partir del estado excitado puede transferir electrones hacia estados electrónicos excitados del TiO<sub>2</sub> [14]. Con estas celdas se han alcanzado eficiencias del 13 % [15], con la promesa de un bajo costo de fabricación comparado con otros dispositivos fotovoltaicos.

La estructura mesoporosa de los fotoelectrodos de las celdas Grätzel, así como el tamaño de las partículas que los forman, hacen interesante el comportamiento de esta interfaz electrolito-semiconductor. Dada la complejidad morfológica de estos sistemas, los mecanismos que rigen el comportamiento y la naturaleza del efecto fotovoltaico, la separación de cargas, el transporte de electrones, y sus diferentes mecanismos de recombinación, hacen que el principio de funcionamiento de este tipo de celdas no sea del todo claro. Debido a las características de estos sistemas, muchos autores han planteado que los mecanismos de transporte y recombinación, están relacionados a factores cinéticos, y no a campos eléctricos internos. Comprender los

fenómenos que ocurren dentro de estos sistemas, es de vital importancia para poder mejorar el rendimiento, sin incrementar significativamente los costos de fabricación. Uno de los principales problemas que han mostrado las celdas sensibilizadas por tinte ha sido su estabilidad. Esto se debe a que los materiales que son usados para el sellado de estas celdas, suelen ser corroídos por el electrolito, aunado a que dichos electrolitos en su mayoría son volátiles, lo que se agrava con el calentamiento durante su ciclo de trabajo.

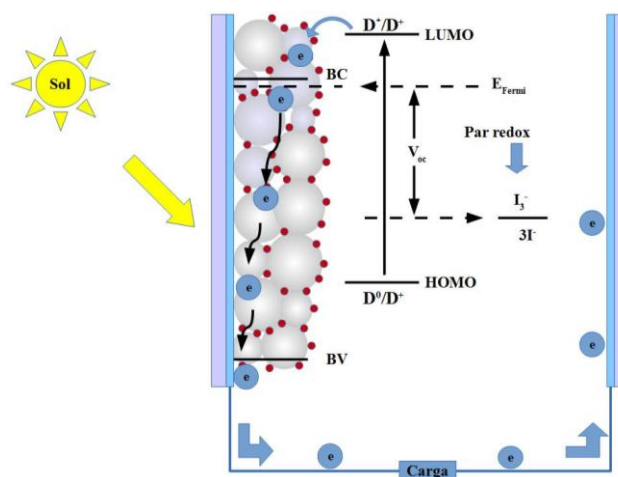


Figura 1.2.- Esquema de la estructura de una celda solar sensibilizada por colorante. La luz del sol es absorbida por las moléculas de tinte, éstas pasan a un estado excitado e inyectan electrones en la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>. Los electrones son recolectados en el electrodo para producir trabajo, mientras tanto las moléculas de tinte oxidadas regresan a su estado base al aceptar electrones donados por I<sup>-</sup>, el cual se oxida para formar I<sub>3</sub><sup>-</sup>, finalmente los electrones regresan al sistema a través del contra electrodo y reducen al I<sub>3</sub><sup>-</sup> en I<sup>-</sup>.

Un inconveniente muy importante de las celdas sensibilizadas por colorante (DSSC, *Dye Sensitized Solar Cell*) es sin duda alguna el limitado rango de absorción de los colorantes que actualmente se usan para tal propósito. Una alternativa que se ha estudiado en los últimos años es expandir el rango de absorción de la luz del visible a la región infrarroja del espectro solar a fin de maximizar la fotocorriente generada. Actualmente se está implementando el uso de puntos cuánticos de materiales semiconductores como materiales absorbedores de luz para este tipo de

celdas solares. Los semiconductores inorgánicos pueden absorber todos los fotones con energía por encima del gap, mientras que las moléculas de colorante absorben los fotones en un ancho de banda correspondiente a la transición molecular [16]. Algunos de los semiconductores que absorben luz en el visible son el CdS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdSe y InP, los cuales sirven como sensibilizadores para transferir electrones a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, etc [17]. Los puntos cuánticos tienen ciertas propiedades que los convierten en una excelente opción para ser usados como sensibilizadores en celdas solares. Una de las propiedades más importantes es que el gap puede ser modificado al cambiar el tamaño de la nanopartícula. Incrementar la separación de las bandas de energías de los puntos cuánticos se puede utilizar para promover, suprimir o rectificar la transferencia de electrones entre dos semiconductores desordenados. También se ha encontrado que la utilización de los puntos cuánticos abre nuevos caminos para utilizar los electrones calientes (*hot electrons*) o generar excitones múltiples a partir de un solo fotón absorbido [18].

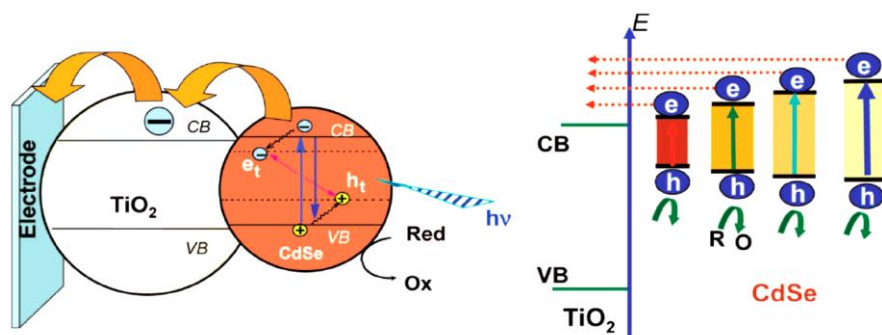


Figura 1.3.- Proceso de inyección de carga de un punto cuántico excitado de CdSe a la banda de conducción de una nanopartícula de TiO<sub>2</sub>. Del lado izquierdo se puede apreciar cómo dependen los niveles de energía del CdSe del tamaño de grano [18].

El desempeño de estos sistemas se ha incrementado utilizando el TiO<sub>2</sub> con un contacto selectivo. En estos sistemas los puntos cuánticos actúan simultáneamente como absorbedor de



luz y material semiconductor. Sin embargo, el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos se ha limitado por la falta de electrolitos eficientes. El par redox más usado en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSCs, *Quantum Dots Sensitized Solar Cells*) es el polisulfuro ( $S^{2-}/S_n^{2-}$ ). Que ha mostrado muy buenas propiedades en conjunto con el sulfuro que contienen los punto cuánticos [19].

#### **1.4.- Celdas solares orgánicas**

La necesidad por desarrollar una fuente de energía renovable ha incrementado el esfuerzo de los científicos para desarrollar dispositivos de bajo costo. En la última década se han introducido los sistemas fotovoltaicos orgánicos dado que son candidatos potenciales para producir energía limpia a costos accesibles [20, 21]. La posibilidad de manipular químicamente las propiedades de los materiales poliméricos combinado con la utilización de técnicas sencillas y baratas hace que estos materiales sean ampliamente usados en la sociedad moderna. Los semiconductores orgánicos tienen varias ventajas sobre otros materiales que los hacen atractivos para la aplicación en celdas solares, por ejemplo, bajo costo de síntesis, fácil manufactura, y alto coeficiente de absorción ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Además ofrecen la posibilidad de ver modificado su gap electrónico químicamente y están caracterizados por altos valores de la movilidad electrónica ( $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [22].

Las primeras celdas orgánicas desarrolladas eran dispositivos de dos capas, un donador y aceptador de electrones, en analogía con las uniones p-n de semiconductores inorgánicos. Una característica clave de las celdas basadas en semiconductores orgánicos es que a diferencia de las celdas solares convencionales tienen constantes dieléctricas relativamente bajas (la cual se encuentra en el rango de 2 y 3), lo que hace que los excitones formados tras la excitación no se disocien fácilmente. Debido a que la longitud de difusión de los excitones es limitada ( $\sim 10 \text{ nm}$ )

muchos excitones se recombinan porque son incapaces de llegar a la interface p-n para ser disociados [23].

Para evitar que los excitones generados por la luz del sol se recombinen antes de llegar a la interface p-n para ser separados en dos portadores de carga diferentes (electrón y hueco), se introdujo el concepto de las heterouniones de bulto (*BHJ, bulk heterojunction*), la cual consiste en una mezcla donador-aceptador que tiene un espesor de unos pocos nanómetros entre el material donador y aceptador. Esto aumenta el área de contacto entre ambos materiales, lo cual incrementa la probabilidad que el excitón encuentre más rápido la interface donador-aceptador y facilita la separación de carga [23, 24]. También se ha establecido que la morfología de la mezcla necesita ser controlada para obtener altas velocidades de generación y separación de las cargas y con ello también una buena estabilidad del dispositivo. Además es importante mencionar que para obtener una buena separación de carga es necesario que la celda tenga buenos contactos que la favorezcan, es decir, del lado del aceptador se necesita un material con baja función de trabajo para favorecer la extracción de los electrones y del lado del donador se necesita un material cuya función de trabajo sea alta para favorecer la extracción de los huecos. Esto es lo que se conoce como contacto selectivo [24, 25].

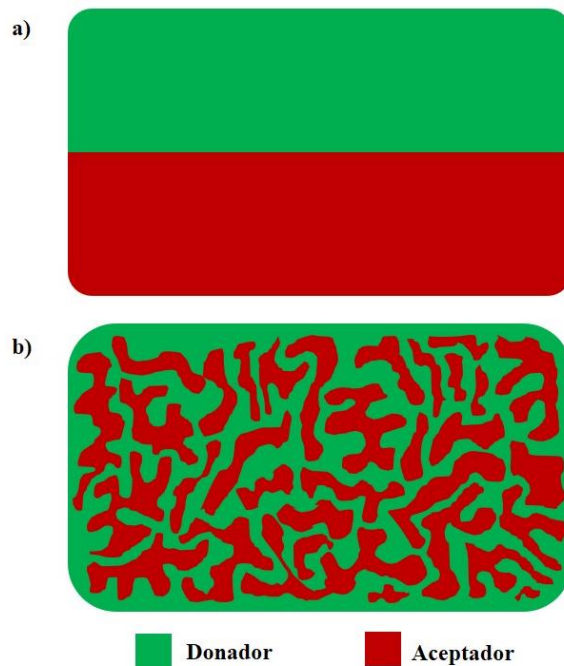


Figura 1.4.- a) Representación pictórica de la diferencia entre una unión p-n de semiconductores (b) y una heterounión de semiconductores desordenados.

Aunque el campo de las celdas orgánicas es amplio, en este trabajo nos limitamos a estudiar las celdas solares orgánicas que están fabricadas de la mezcla de polímero/fulereno. Un ejemplo de ello es el P3HT (*poly (3-hexylthiophene)*)/PCBM (*1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)C<sub>61</sub>*). En la figura 1. 5 se pueden apreciar algunos de los polímeros y fulerenos que son usados mayormente para la fabricación de estos dispositivos.

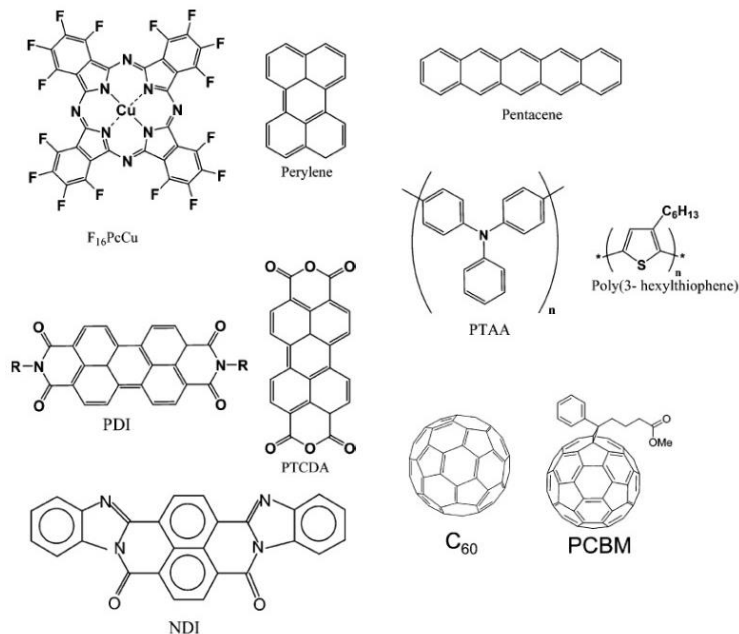


Figura 1.5.- Ejemplo de semiconductores orgánicos usados en celdas solares orgánicas BHJ [22].

La estructura general de las celdas orgánicas es muy parecida a la de los LEDs orgánicos, es decir, son fabricados en forma de sándwich tal como se muestra en la figura 1. 6.

El proceso de conversión de la luz en electricidad en una celda de este tipo puede ser explicado a través de 5 pasos fundamentales: 1) formación del excitón por la absorción de la luz solar, 2) difusión del excitón a la interface polímero/fulereno, 3) procesos de transferencia de carga, 4) separación de excitón en portadores carga, 5) transporte de los portadores de carga a su electrodo respectivo [7]. Estos son los procesos que conducen a la generación de una fotocorriente, pero compiten con procesos de pérdida, como es el caso de la recombinación, cuyo estudio tiene un papel fundamental en esta tesis.

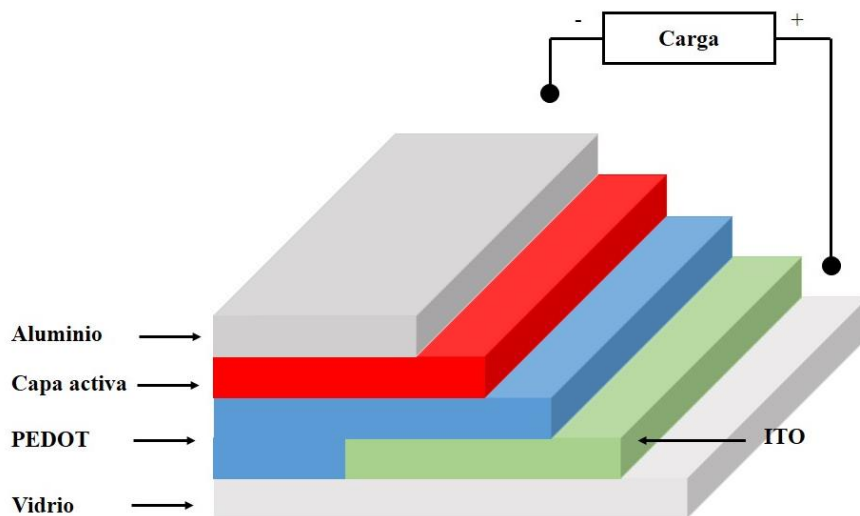


Figura 1.6.- Esquema de una celda de heterounión orgánica (polímero/fulereno). La capa activa, mostrada en la figura 1. 4b, se encuentra entre dos contactos: en la parte inferior se encuentra un electrodo de ITO recubierto con una capa transportadora de huecos PEDOT:PSS y en la parte superior un electrodo de aluminio.

En la figura 1.7 se puede apreciar el mecanismo de trabajo de una celda orgánica típica (BHJ). Primero vemos que cuando el sol irradia la mezcla polímero/fulereno se forma un excitón, este posee una energía de enlace entre 0.3 y 1.0 eV y se conoce como excitón de Frenkel [26]. Posteriormente el excitón se acerca por difusión a la interface polímero/fulereno. Luego se da el proceso de transferencia de carga. Posteriormente los excitones transferidos se disocian en la interfase mediante un proceso ultrarrápido debido al desplazamiento de los orbitales moleculares más bajos ocupados del donador (LUMO del polímero) y del aceptador (LUMO del fulereno) [27]. El voltaje de circuito abierto de la celda ( $V_{oc}$ ) es directamente proporcional al llamado salto de banda electrónico  $\Delta E = E_{LUMO}^{Donor} - E_{HOMO}^{Aceptor}$ , lo cual repercute en la eficiencia de la celda [28]. Finalmente se recolectan los electrones y huecos en los electrodos de trabajo cátodo y ánodo respectivo. El proceso de operación de estos dispositivos demanda una alta eficiencia en cada uno de los pasos para alcanzar un alto valor de PCE (*Power Conversion Efficiency*).

Aunque este tipo de celdas ha alcanzado eficiencias por encima del 10% [29] aún hay muchos problemas técnicos que hay que optimizar para hacer producción a escala. Un punto muy importante que hay que resolver todavía es el problema de la estabilidad, principalmente cuando se encuentra bajo condiciones de operación expuesta al oxígeno y vapor del medio ambiente, lo cual aumenta la fotodegradación y fotooxidación del material.

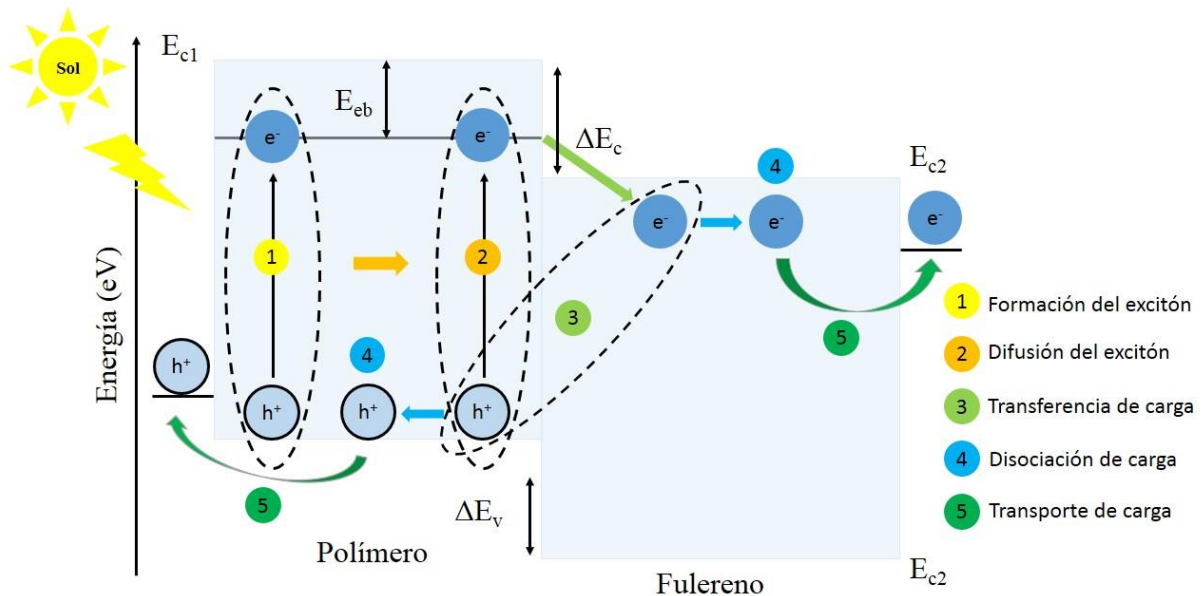


Figura 1.7.- Mecanismo de operación de una celda orgánica típica BHJ, este proceso ocurre en 5 pasos fundamentales: 1) Formación del excitón, 2) Difusión del excitón, 3) Transferencia de carga, 4) Disociación de carga y 5) Transporte de carga.

## 1.5.- Conceptos generales de celdas solares

La luz del sol está compuesta de fotones, cuya energía está determinada por la fuente de la cual provienen. Los fotones se comportan como una onda en fenómenos como la refracción que tiene lugar en una lente, o en la cancelación por interferencia destructiva de ondas reflejadas. Sin embargo, se comportan como partículas cuando interactúan con la materia para transferir una cantidad fija de energía, que viene dada por la ecuación 1[30].

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. Solo los fotones con suficiente energía pueden incluir liberación de electrones y dejar un hueco cargado positivamente. A esto se le conoce como par electrón-hueco. La generación es una excitación electrónica que aumenta el número de portadores libres. Para ello se requiere energía de entrada, ya sea a través de la vibración de la red o por la energía cinética de los portadores. La generación ocurre cuando un electrón aumenta su energía y puede pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Durante este proceso se produce un par electrón-hueco. Para las celdas solares la generación más importante es la que se lleva a cabo a través de la absorción de luz.

Cuando un semiconductor sale del equilibrio térmico a causa de la iluminación o por el suministro de corriente eléctrica, la concentración de electrones y huecos tiende a regresar al estado de equilibrio mediante un proceso llamado recombinación, en el cual los electrones que se encuentran en la banda de conducción viajan hacia huecos que se encuentran en la banda de valencia para que se neutralicen y el sistema regrese a su estado de equilibrio [30]. Existen varios mecanismos de recombinación, tales como la recombinación en las trampas o estados localizados de energía que se encuentran en la banda prohibida, recombinación radiativa, recombinación Auger, etc., los cuales se pueden apreciar en la figura 1.8.

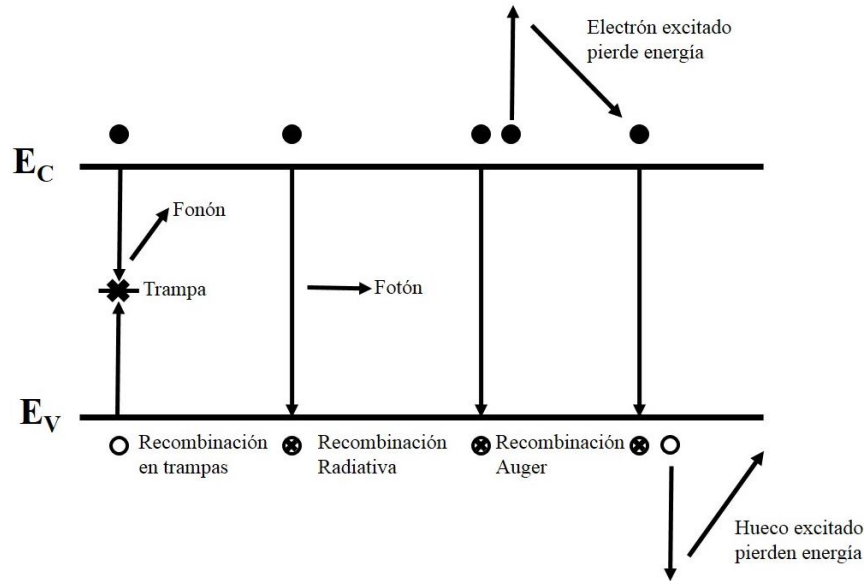


Figura 1.8.- Procesos de recombinación en semiconductores.

Cuando hay una carga conectada que demanda energía en la celda se desarrolla una diferencia de potencial entre las terminales de la celda. Esta diferencia de potencial actúa en dirección opuesta a la fotocorriente, y la corriente neta se reduce a su valor de corto circuito. Esta corriente en reversa generalmente se conoce como corriente oscura en analogía a la corriente  $J_{\text{dark}}(V)$  que fluye a través de un dispositivo cuando se le aplica un voltaje en el oscuro [4]. La mayoría de las celdas solares se comportan como un diodo en la oscuridad, admitiendo una mayor corriente hacia adelante bajo polarización directa ( $V > 0$ ) que bajo polarización inversa ( $V < 0$ ). Para un diodo la corriente oscura está dada por la siguiente ecuación.

$$J_{\text{dark}}(V) = J_0 e^{\frac{qV}{k_B T}} - J_0 \tag{1.2}$$

donde  $J_0$  es la corriente constante de saturación del diodo, esta corriente se establece al polarizar inversamente el diodo por la formación de pares electrón-hueco debido a la temperatura. Donde  $T$  es la temperatura de unión del diodo en grados Kelvin y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.



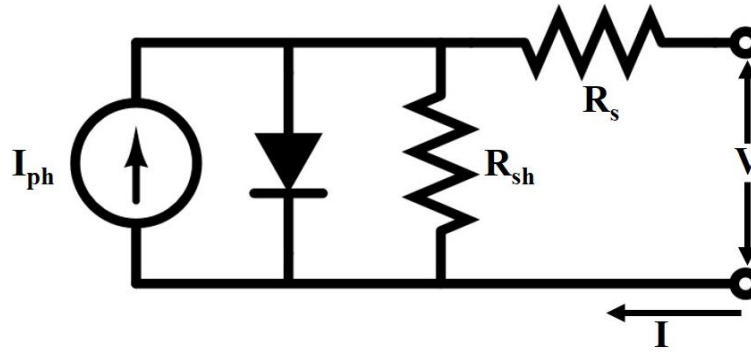


Figura 1. 9.- Circuito equivalente básico de una celda solar

La curva característica corriente-voltaje de una celda solar, puede ser aproximada mediante la suma de la fotocorriente de corto circuito  $J_{sc}$  y la corriente oscura  $J_{dark}$ . Por convención de signos las corrientes y los voltajes son positivos, pero como la corriente oscura va en sentido opuesto, podríamos decir que la corriente neta está dada por la siguiente ecuación (1. 3) [4].

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V) \quad (1. 3)$$

Que se convierte para un diodo ideal en

$$J(V) = J_{sc} - J_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1. 4)$$

Cuando los contactos son aislados, la diferencia de potencial tiene su valor máximo, y se denomina voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$ . Esto es equivalente a la condición en la que la corriente oscura y la fotocorriente de corto circuito se anulan a la salida. Para el diodo ideal se obtiene el voltaje de circuito abierto despejando  $V$  de la ecuación 1. 4, donde  $J(V)=0$ , por lo tanto:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1. 5)$$

Partiendo de esta información se puede hallar la eficiencia  $\eta$  de una celda solar, la cual junto con el  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF (*Fill Factor*) que se describirá más adelante son parámetros importantes para entender el funcionamiento en las celdas solares.

Para calcular la eficiencia se tiene que hallar el punto de potencia máxima (PMP) en la curva característica de corriente voltaje.

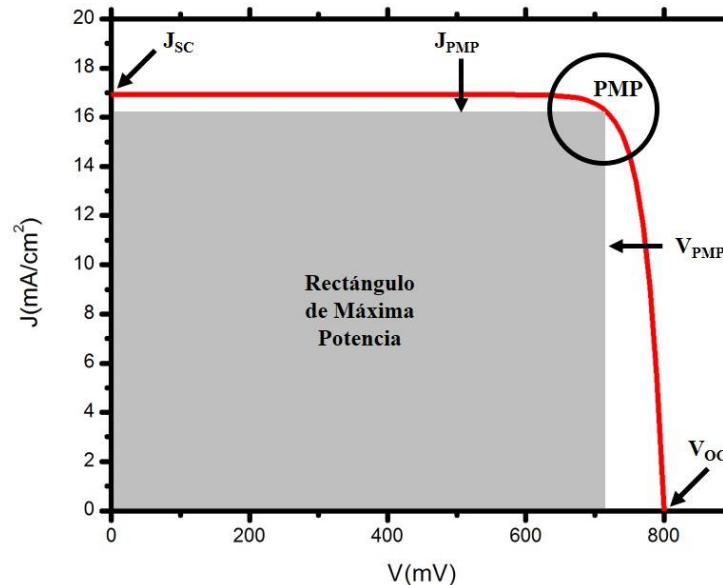


Figura 1.10.- Curva característica de corriente voltaje (J-V) de una celda solar bajo condiciones de operación expuesta a una iluminación equivalente a un sol. El punto denominado PMP es donde la fotocorriente y el voltaje pueden proporcionar la máxima potencia de trabajo.

La densidad potencia eléctrica está dada por:

$$P = JV \quad (1.6)$$

El punto de máxima potencia corresponde al punto en la curva J-V donde el producto de corriente ( $J_{PMP}$ ) y voltaje ( $V_{PMP}$ ) es máximo. El factor de llenado (FF) es la razón entre la potencia que hay en el punto de máxima potencia y la potencia que se obtiene del producto de la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto.

$$FF = \frac{J_{PMP}V_{PMP}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.7)$$

Por lo tanto la eficiencia se puede hallar con la siguiente ecuación.

$$\eta = \frac{J_{PMP}V_{PMP}}{P_s} \quad (1.8)$$

También se puede expresar en función de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ .

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_s} \quad (1.9)$$

Donde  $P_s$  es la densidad de potencia de iluminación bajo condiciones de operación. A un sol de iluminación  $P_s$  es aproximadamente  $1000 \text{ W/m}^2$ .

## 1.6. - Objetivo

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio teórico de los procesos electrónicos (transporte, separación y recombinación de carga) en celdas solares de tercera generación (Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante, Celdas Solares Sensibilizadas con Puntos Cuánticos, Celdas Solares Orgánicas) utilizando el método de marcha aleatoria. Este trabajo lo desarrollamos utilizando un modelo sencillo de transporte y recombinación, despreciando el efecto del campo eléctrico. En el desarrollo de esta tesis se proponen algunos experimentos computacionales para probar el modelo reproduciendo resultados experimentales reportados en la literatura.

Uno de los problemas que se discutirán en este trabajo es la separación de carga mediante el análisis de los transientes de fotovoltaje superficial, además se estudiará el efecto de la alineación de las bandas de energía. También se hará un estudio de la distancia de recombinación para obtener información sobre la morfología del sistema, etc.

Por último, con el modelo que se implementa, se propone un estudio de la recombinación en las celdas orgánicas. Para ello se calculará de la constante de recombinación de un sistema bimolecular para determinar la diferencia que existe con la constante de recombinación que se obtiene de la teoría de Langevin.

## 1.7.- Referencias del capítulo 1

- [1] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, in, 2002.
- [2] M.A. Green, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 14 (2002) 65-70.
- [3] K. Kalyanasundaram, Dye-Sensitized Solar Cells, in: K. Kalyanasundaram (Ed.) Photochemical and Photoelectrochemical, Approaches to Energy Conversion EPFL Press, 2010.
- [4] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, First Edition ed., Imperial College Press, 2003.
- [5] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, M. Tanaka, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93 (2009) 670-673.
- [6] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, Journal of the American Chemical Society, 131 (2008) 56-57.
- [7] F. He, L. Yu, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2 (2011) 3102-3113.
- [8] V. González-Pedro, X. Xu, I. Mora-Seró, J. Bisquert, ACS Nano, 4 (2010) 5783-5790.
- [9] M.A. Hossain, J.R. Jennings, C. Shen, J.H. Pan, Z.Y. Koh, N. Mathews, Q. Wang, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 16235-16242.
- [10] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Science, 345 (2014) 542-546.
- [11] M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, Science, 338 (2012) 643-647.
- [12] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E.J. Juarez-Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, Nat Commun, 4 (2013).
- [13] J. Bisquert, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 49-72.
- [14] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737-740.

- [15] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F.E. Curchod-Basile, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. NazeeruddinMd, M. Grätzel, *Nat Chem*, 6 (2014) 242-247.
- [16] A. Braga, S. Giménez, I. Concina, A. Vomiero, I. Mora-Seró, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 454-460.
- [17] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P.V. Kamat, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 2385-2393.
- [18] P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 18737-18753.
- [19] B. Zhang, H. Yuan, X. Zhang, D. Huang, S. Li, M. Wang, Y. Shen, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 20913-20918.
- [20] R.A.J. Janssen, J. Nelson, *Advanced Materials*, 25 (2013) 1847-1858.
- [21] R.G.E. Kimber, E.N. Wright, S.E.J. O'Kane, A.B. Walker, J.C. Blakesley, *Physical Review B*, 86 (2012) 235206.
- [22] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 1324-1338.
- [23] C.M. Proctor, M. Kuik, T.-Q. Nguyen, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1941-1960.
- [24] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1950-1964.
- [25] E.L. Ratcliff, B. Zacher, N.R. Armstrong, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1337-1350.
- [26] S.Y. Leblebici, T.L. Chen, P. Olalde-Velasco, W. Yang, B. Ma, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 10105-10110.
- [27] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) -.
- [28] H.a.Y. J., *Phys. Chem.Lett*, (2011) 3102–3113.
- [29] G. Garcia-Belmonte, *Solid-State Electronics*, 79 (2013) 201-205.

[30] J.L. Gray, The physics of the solar cell, 2002.

# Capítulo 2

## Simulación numérica por el método de marcha aleatoria

### Tabla de contenido de capítulo 2

|  |    |
|--|----|
| 2.1.- Introducción .....   | 24 |
| 2.2.- Densidad de estados localizados y mecanismo de transporte .....  | 26 |
| 2.3.- Simulación numérica de marcha aleatoria en una heterounión .....   | 29 |
| 2.4.- Histogramas de población de los niveles de energía y el voltaje de circuito abierto en una heterounión ..... | 33 |
| 2.5.- Coeficiente de difusión .....  | 35 |
| 2.6.- Condiciones periódicas de frontera .....   | 37 |
| 2.7. - Referencias del capítulo 2 .....  | 38 |

## 2.1.- Introducción

La implementación de las computadoras como herramienta de cálculo ha revolucionado la investigación científica actual. El creciente desempeño de las computadoras ha permitido que los costes computacionales sean cada vez más baratos y accesibles, lo cual favorece el empleo de algoritmos más complejos. El algoritmo de Metrópolis [1] fue uno de los primeros que se empleó para mejorar la capacidad de las computadoras para realizar cálculos numéricos de gran escala. El algoritmo de Metrópolis fue el primero que se utilizó en el llamado método de Monte Carlo. Este método está basado en la generación de números aleatorios y utiliza la ley de los grandes números para evitar el cálculo de integrales multidimensionales. En las últimas décadas el método Monte Carlo se ha aplicado ampliamente en diversas áreas de investigación, por ejemplo en física nuclear, física de la materia condensada y la creciente rama de la química llamada química teórica [2]. Se ha empleado igualmente al estudio de sistemas biológicos, etc. La simulación computacional es una buena alternativa en la solución de problemas analíticos o numéricos complejos mediante un algoritmo relativamente sencillo.

Actualmente la investigación de nuevas arquitecturas para dispositivos fotovoltaicos de bajo costo basados en materiales semiconductores desordenados y el creciente desarrollo de la nanotecnología proveen nuevos campos para la aplicación de la simulación computacional. El uso de métodos de marcha aleatoria (RW), también llamados métodos Monte Carlo, para el estudio del transporte de carga en materiales desordenados se remonta a la década de los ochenta, debido principalmente a los estudios hechos por Movaghar, Bäessler, Baranovskii y colaboradores [3-6]. La marcha aleatoria de tiempo continuo (CTRW) de la teoría de Scher y Montrol fue adaptada para modelar celdas solares nanoestructuradas, gracias al algoritmo de marcha aleatoria que muestrea eficientemente la distribución de trampas característica del TiO<sub>2</sub> nanocristalino [7]. Desde entonces, los cálculos de



marcha aleatoria se han usado para estudiar la movilidad de los electrones [8], coeficientes de difusión [9-11] y propiedades de recombinación [12, 13] en celdas solares sensibilizadas por colorante. Recientemente la técnica de Monte Carlo cinético también se ha usado exitosamente para modelar celdas solares de heterounión de bulto (BHJ) [14, 15].

El método de marcha aleatoria explota potencialmente el uso de números aleatorios para calcular la probabilidad de salto entre sitios o trampas. Este procedimiento estocástico es adecuado para describir el transporte electrónico en materiales desordenados, donde las trampas están distribuidas aleatoriamente. Este es el caso de los dispositivos basados en materiales mesoporosos, que poseen propiedades interesantes para construir dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de bajo costo [16, 17].

La aplicación del método de marcha aleatoria en medios desordenados requiere de la implementación de un modelo de transporte. Para describir el transporte hay dos modelos documentados en la literatura, el *multiple trapping* y el *hopping* [18]. El primer modelo supone que el transporte electrónico ocurre a través de los estados extendidos, combinado con sucesivos eventos de captura y liberación en los estados localizados [19, 20]. Este modelo considera que el transporte está determinado solamente por la activación térmica de la energía del pozo de potencial con respecto al nivel de transporte (banda de conducción).

En el caso del modelo de *hopping* se considera que el transporte ocurre a través de saltos directos entre los estados localizados o trampas. En este modelo la probabilidad de transferencia depende de la diferencia en energías y la distancia. Este mecanismo de transporte implica que la transferencia de carga ocurre por tunelamiento combinado con activación térmica, de modo que la velocidad de salto está determinada por la superposición entre las funciones de onda de la trampa

donde inicia el salto y la trampa donde finaliza combinado con un factor de Boltzmann que depende de la diferencia de energías.

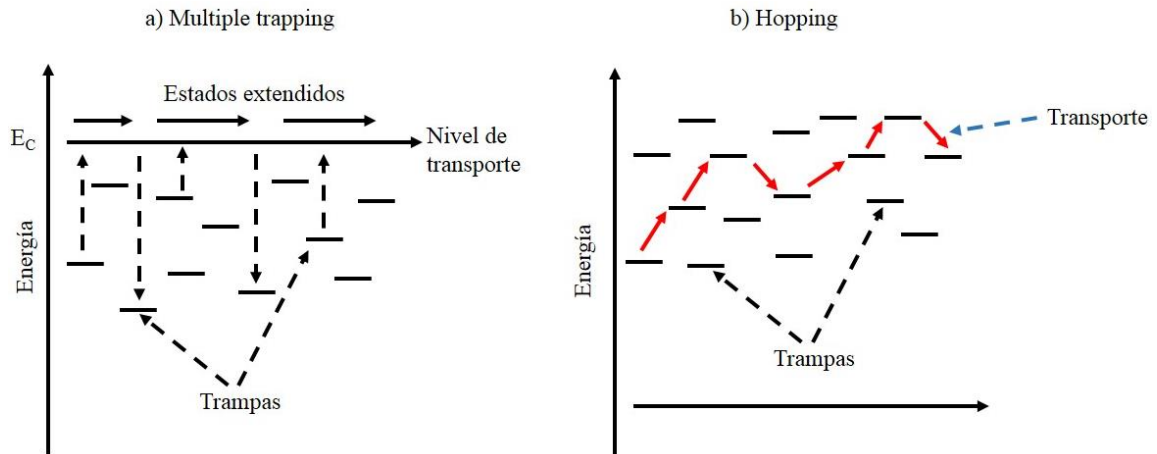


Figura 2.1.- Mecanismos de transporte: a) En el mecanismo de transporte *multiple-trapping* las cargas se mueven a través de los estados extendidos en el nivel de transporte, intercalado por eventos sucesivos de captura y liberación en los estados localizados, b) En el mecanismo de transporte de hopping los portadores de carga se mueven a través de saltos directos entre trampas vecinas.

## 2.2.- Densidad de estados localizados y mecanismo de transporte

Tal como se ha visto en el capítulo 1, actualmente se ha incrementado el uso de materiales desordenados para el desarrollo de sistemas fotovoltaicos como las DSSC, QDSC OPV, perovskitas, etc. Una de las características claves para entender el comportamiento de estos materiales es el espectro de energía, también llamado densidad de estados localizados o trampas [21]. En los materiales desordenados los estados localizados y los estados extendidos coexisten en el sistema a diferentes niveles de energía. Los estados extendidos definen un nivel de transporte, que puede entenderse o interpretarse como una banda de conducción. En la región comprendida entre  $E_C$  y  $E_V$  se encuentran los estados localizados. La distribución de las trampas en los materiales desordenados no se conoce muy bien, sin embargo, hay evidencia experimental que en los

materiales inorgánicos no cristalinos, amorfos, policristalinos o nanoestructuradas como el ZnO, TiO<sub>2</sub> entre otros, la distribución de trampas siguen una tendencia exponencial.

$$g(E) = \frac{N_l}{k_B T_0} \exp \left[ -\frac{(E_C - E)}{k_B T_0} \right] \quad (2.1)$$

donde  $N_l$  es la concentración total de estados en la cola de la exponencial y  $k_B T_0$  determina la energía media de la distribución. Esta energía normalmente se encuentra entre 0.025 y 0.1 eV, los cual corresponde a un rango de temperaturas características  $T_0$  de 300 a 1100 K , respectivamente.

Para materiales orgánicos se ha encontrado que las trampas siguen una distribución gaussiana.

$$g(E) = \frac{N_l}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp \left[ -\frac{(E_C - E)^2}{2\sigma_1} \right] \quad (2.2)$$

donde  $\sigma_1$  es una energía característica que representa la anchura de la distribución.

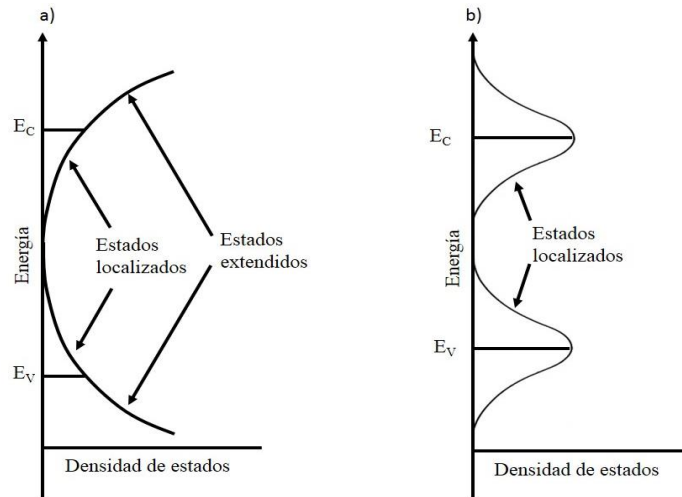


Figura 2.2.- Representación esquemática de la distribución de estados localizados de un material desordenado incluyendo estados de valencia (abajo) y de conducción (arriba). La figura de la izquierda corresponde a la distribución exponencial descrita por la ecuación (2.1) y la figura de la derecha corresponde a la distribución gaussiana descrita por la ecuación (2.2)

En los materiales desordenados el transporte de los portadores de carga se puede llevar a cabo a través de los estados extendidos, por medio de los estados localizados o en combinación de ambos. El movimiento de las cargas depende de la temperatura característica del sistema, esto implica que a altas temperaturas el transporte mayormente ocurre mediante los estados extendidos y a bajas temperaturas es a través de los estados localizados descritos por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Es importante tener en cuenta que en el caso de bajas temperaturas el transporte tiende a ser más por tunelamiento, es decir, se vuelve un mecanismo de *hopping*.

Cuando la trampa final está a menor energía, que un portador de carga salte de una trampa "i" a una trampa "j" se describe por la siguiente ecuación

$$v_{ij} \downarrow = v_0 \exp \left[ - \left( \frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \quad (2.3)$$

donde  $\alpha_l$  es el radio de localización, que se asume idéntico para ambas trampas. El prefactor  $v_0$  se conoce como frecuencia del intento de salto y tiene valor aproximado que oscila entre  $10^{-10}$  s y  $10^{-13}$  s. Este se considera en los cálculos teóricos como un parámetro de ajuste, ya que muchas veces se necesita un valor diferente de  $v_0$  para reproducir resultados experimentales.

De acuerdo al modelo de *hopping* cuando una carga realiza una transición a una trampa "i" a una trampa "j" de mayor energía, la velocidad de transferencia depende de la diferencia de energías entre dichos estados. Esta diferencia se compensa con la absorción de un fonón con la energía adecuada. La correspondiente ecuación es

$$v_{ij} \uparrow = v_0 \exp \left[ - \left( \frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \exp \left[ - \left( \frac{E_j - E_i}{k_B T} \right) \right] \quad (2.4)$$

Las ecuaciones (2.3) y (2.4) se pueden resumir en una sola expresión que describe ambos eventos de transición.

$$v_{ij} = v_0 \exp \left[ - \left( \frac{2r_{ij}}{\alpha_l} \right) \right] \exp \left[ - \left( \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T} \right) \right] \quad (2.5)$$

Es decir cuando  $E_j$  es menor que  $E_i$  la ecuación (2.5) se reduce a la ecuación (2.3), por otro lado cuando  $E_j$  es mayor que  $E_i$  se reduce a la ecuación (2.4).

La ecuación (2.5) se conoce como fórmula de Miller- Abrahams, que es estrictamente válida si la posición "i" está ocupada y la posición "j" está vacía. Si el sistema está en equilibrio térmico la probabilidad de ocupación de energías está determinada por la estadística de Fermi-Dirac.

### 2.3.- Simulación numérica de marcha aleatoria en una heterounión

El método de simulación de marcha aleatoria (RW) [7, 9, 22] es un método de cálculos estocástico en el cual las partículas se mueven aleatoriamente en una red tridimensional de trampas distribuidas en un enrejado que no está necesariamente ordenado.

El procedimiento numérico funciona de la siguiente manera. Un determinado número de electrones y huecos se distribuyen aleatoriamente en una red de trampas de uno de los semiconductores, el cual actúa como material absorbedor. Cada portador de carga tiene un cierto tiempo de liberación el cual determina la velocidad de salto o la probabilidad de que un portador de carga salte a otro sitio. Si se supone el modelo *hopping* como mecanismo de transporte [4, 23], el tiempo de liberación para un portador que salta de una trampa "i" a una trampa "j" es calculado con la ecuación (2.6).

$$t_{ij} = -\ln(R)t_0 \exp \left( \frac{2r_{ij}}{\alpha_l} + \frac{E_j - E_i + |E_j - E_i|}{2k_B T} \right) \quad (2.6)$$

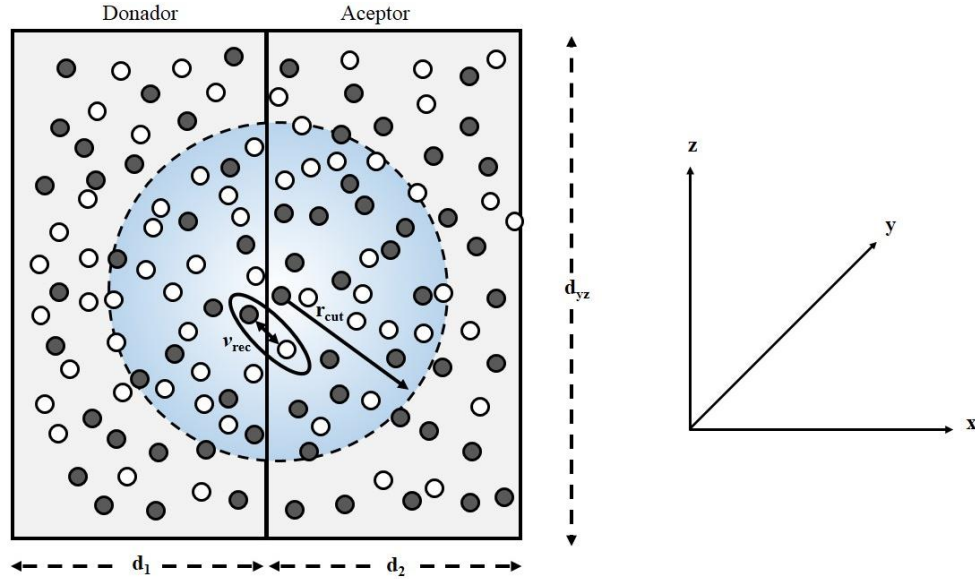


Figura 2.3.- Ilustración del método de marcha aleatoria para modelar una heterounión. En este enfoque las trampas son distribuidas al azar en una caja de volumen  $d_{yz}^2(d_1 + d_2)$ , donde la sección transversal está definida por  $d_{yz}^2$ , donde  $d_1$  y  $d_2$  son el grosor del material donador y el material aceptor, respectivamente. Algunas de estas trampas están ocupadas por los electrones (círculos blancos) y huecos (círculos grises). En este modelo se considera que la recombinación se lleva en la interface de los materiales. El radio de corte es un parámetro que usa el algoritmo para definir una cierta cantidad de trampas donde es posible que tenga lugar un evento de transporte o de recombinación, y ahorrar de esta forma tiempo de cómputo.

donde  $t_0$  es el inverso de la frecuencia de intento de salto,  $\alpha_l$  es el radio de localización,  $r_{ij}$  es la distancia entre las trampas y por último  $E_i$  y  $E_j$  son las energías inicial y final de las trampas respectivamente. En este enfoque, para explicar la aniquilación electrón-hueco se supone que la probabilidad de recombinación depende de la distancia entre el electrón y el hueco. También se considera que hay un mecanismo de tunelamiento, de manera que los electrones y huecos que están en trampas diferentes se puedan recombinar debido a la superposición de sus funciones de onda. Por tanto, para calcular los tiempos de recombinación se emplea la ecuación (2.7) [24].

$$t_r = -\ln(R)t_{r0} \exp\left(\frac{2r_{np}}{\alpha_0}\right) \quad (2.7)$$

donde  $t_{r0}$  es el inverso de la frecuencia de recombinación,  $\alpha_0$  es el radio de recombinación y  $r_{np}$  es la distancia entre el electrón y el hueco que se recombinan. En el capítulo 3 se demostrará que  $t_{r0}$  y  $\alpha_0$  tienen una fuerte influencia en el grado de separación de carga, es decir, el tiempo y la distancia controlan la pérdida por recombinación. Por lo tanto, el ajuste de estos parámetros es información clave acerca de la velocidad de recombinación y el rango de distancia en el cual se llevan a cabo los eventos de recombinación.

Algo muy importante en lo que debe hacerse hincapié es que la recombinación descrita por la ecuación (2.7) no depende de la energía de los estados localizados. Aunque la recombinación es independiente de la energía se puede decir que es un proceso análogo al que ocurre en el modelo de *hopping* para el transporte [24], esto implica que la recombinación electrón-hueco es un proceso que siempre emite energía radiativa o no radiativa a través de la interacción con los fonones. Sin embargo, la dependencia de la velocidad de recombinación con la energía es importante, como lo predice, la teoría de Marcus [25]. Con este modelo se ha demostrado recientemente que una baja energía de reorganización para la interface de transferencia de carga es una de las opciones por obtener altas eficiencias en las celdas solares orgánicas [26].

Una vez que los portadores de carga han sido inyectados, los tiempos de salto y recombinación se calculan para los electrones y los huecos a través de las ecuaciones (2.6) y (2.7), respectivamente. Los tiempos calculados son almacenados en una lista de espera de tal manera que si el valor mínimo de la lista corresponde al tiempo mínimo de liberación del portador de carga, el electrón se mueve a otra trampa, mientras que si se trata de un tiempo de recombinación, el par electrón-hueco que se recombinaron es eliminado de la muestra. Es importante aclarar que es posible que haya varios

eventos de salto o de recombinación dependiendo de la distancia y de la diferencia de energía, pero solo el evento con menor tiempo de salto es seleccionado.

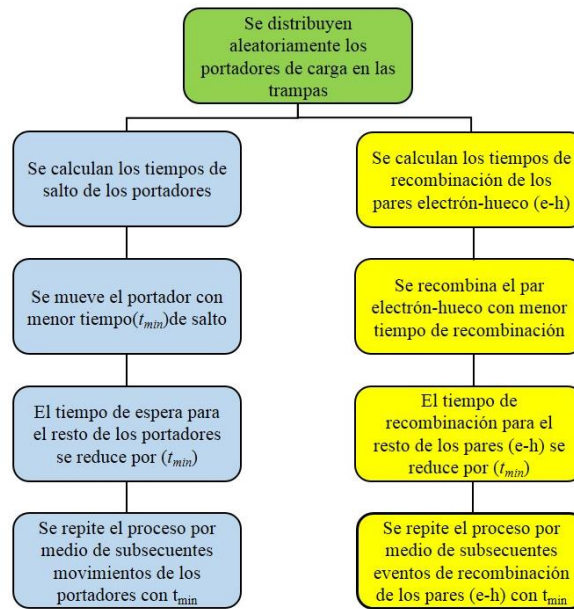


Figura 2.4.- Diagrama de operación del método de simulación numérica de marcha aleatoria

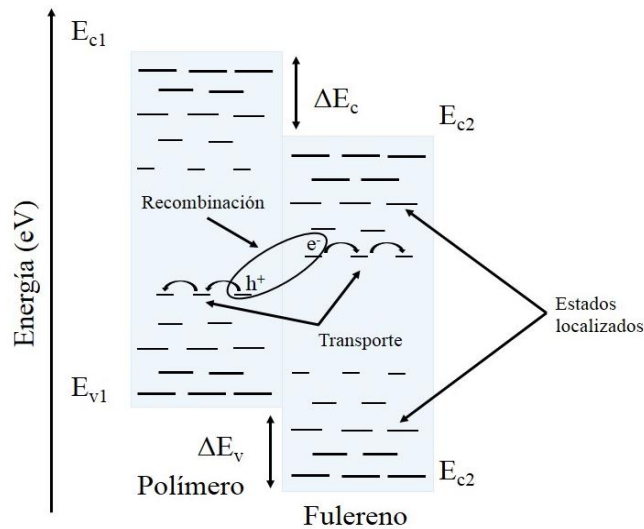


Figura 2.5.- Ilustración del modelo heterounión de semiconductores. La heterounión desordenada es modelada por medio de la distribución de las bandas de energía, las cuales contienen distribuciones de estados localizados para electrones y huecos.



Una vez que el evento de salto o de recombinación se ha completado, los demás tiempos de salto y de recombinación del resto de los portadores de carga son reducidos por  $t_{min}$ . Este mismo procedimiento es ejecutado en cada paso de la simulación.

## **2.4.- Histogramas de población de los niveles de energía y el voltaje de circuito abierto en una heterounión**

Bajo condiciones de equilibrio, la concentración de los portadores de carga está determinada por la densidad de estados  $g(E)$  y la distribución de Fermi-Dirac  $f(E-E_f)$ . Las simulaciones de marcha aleatoria se pueden hacer a diferentes densidades electrónicas para extraer propiedades dinámicas como función del nivel de Fermi. Mediante la ejecución de cálculos de marcha aleatoria es posible construir los histogramas de ocupación  $N(E)$  de los portadores de carga, que ocupan los niveles de energía en entre  $E$  y  $E+dE$ , de los cuales se puede extraer la probabilidad de ocupación. Puesto que se ha implementado la densidad de estados  $g(E)$ , y haciendo  $N(E)/g(E)$  es posible calcular la probabilidad de que una trampa con energía entre  $E$  y  $E+dE$  esté ocupada. Además es importante mencionar que se considera que una trampa determinada está ocupada solamente por un portador de carga. Esto se puede verificar con los histogramas de probabilidad de ocupación, ya que se ajustan a la función de probabilidad de la estadística de Fermi-Dirac. Estrictamente hablando, la estadística de Fermi-Dirac se obtiene con un nivel de Fermi bien definido si la simulación ha alcanzado un estado estacionario, evidenciado por una concentración constante de pares electrón-hueco en el tiempo de simulación.

Con los niveles de Fermi de electrones y huecos bien definidos, se puede calcular el voltaje de circuito abierto mediante la ecuación (2.8), tal como lo sugieren Bisquert y Belmonte [27].

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (E_{Fn}^2 - E_{Fp}^1) \quad (2.8)$$

donde  $E_{Fn}^2$  y  $E_{Fp}^1$  son los niveles de Fermi del material aceptador de electrones y del material semiconductor donador de electrones, respectivamente. En este tipo de simulaciones se espera que el estado estacionario se alcance como consecuencia del balance entre la generación y la recombinación. El propósito de las simulaciones en estado estacionario es determinar magnitudes que describan al sistema bajo dichas condiciones. Por esta razón, los electrones y huecos son inyectados en diferentes materiales en la heterounión. Esta suposición se hace para que el sistema alcance el estado estacionario más rápido, lo cual no permite ahorrar tiempo de cómputo. La corriente de recombinación también se puede obtener mediante el número de eventos de recombinación que ocurren en la muestra por unidad de tiempo y por unidad de área.

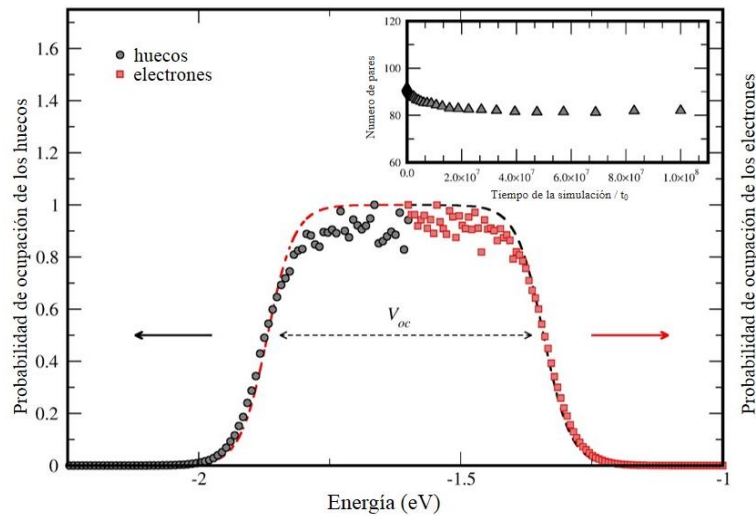


Figura 2.6.- Histogramas de probabilidad de ocupación de los niveles de energía. Los puntos negros corresponden a la probabilidad de ocupación de los huecos y como se puede observar en la línea roja punteada se ajusta a la función de distribución de Fermi-Dirac. Del mismo modo los cuadros rojos corresponden a la probabilidad de ocupación de los electrones y con la línea negra punteada podemos darnos cuenta que también se ajusta a la función de distribución de Fermi-Dirac. En el recuadro superior derecho se comprueba que la simulación ha alcanzado el estado estacionario.

### 2.5.- Coeficiente de difusión

En el algoritmo de marcha aleatoria, se considera que los portadores de carga viajan dentro de una red de estados localizados, esto mediante un mecanismo de difusión cuyo coeficiente de difusión se puede obtener a partir del desplazamiento cuadrático medio.

$$D_j = \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle \tag{2.9}$$

El desplazamiento cuadrático medio se obtiene con la siguiente expresión,

$$\langle r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{ [x_i(t) - x_i(0)]^2 + [y_i(t) - y_i(0)]^2 + [z_i(t) - z_i(0)]^2 \} \tag{2.10}$$

donde N es el número de potadores y (x,y,z) son las coordenadas absolutas. Se sabe que para la difusión normal el desplazamiento cuadrático medio tiene un comportamiento lineal a tiempos largos. Esto permite extraer el coeficiente de difusión de la pendiente de la curva con respecto al tiempo como se observa en la Figura 2.7

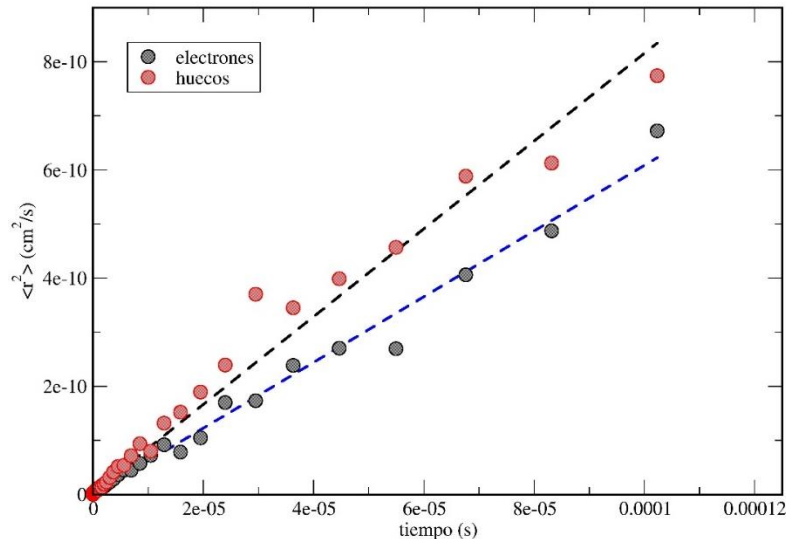


Figura 2.7.- Diagrama característico del desplazamiento cuadrático medio característico de un portador de carga con difusión normal. En esta figura se aprecia el desplazamiento cuadrático media para los electrones (círculos negros) y para los huecos (círculos rojos) en estado estacionario. El coeficiente de difusión para cada portador de carga (electrón

o hueco) corresponde a la pendiente de la línea recta que se ajusta al conjunto de datos. La línea azul punteada es el ajuste de los electrones y la línea negra puntea es el ajuste hecho para los huecos. Con de estos datos y la relación de Einstein es posible obtener la movilidad de cada portador de carga como resultado de la simulación de marcha aleatoria.

El coeficiente de difusión química  $D_{n(p)}$  se define por medio de la ley de Fick.

$$J_{n(p)} = -D_{n(p)} \frac{\partial n(p)}{\partial x} \quad (2.11)$$

El coeficiente de difusión  $D_{n(p)}$  y  $D_J$  difieren por una cantidad  $\chi_{n(p)}$  [28, 29].

$$D_{n(p)} = \chi_{n(p)} D_J \quad (2.12)$$

Donde  $\chi_{n(p)}$  es un factor termodinámico que se define como sigue

$$\chi_{n(p)} = \frac{n(p)}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial n(p)} \quad (2.13)$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico de electrones (huecos). La movilidad se define como la velocidad promedio que adquiere un portador de carga bajo la influencia de un campo eléctrico  $F$  determinado, la cual está dada por la ecuación (2.14)

$$u_n = \left. \frac{\langle v(F) \rangle}{dF} \right|_{F=0} \quad (2.14)$$

En presencia de un campo eléctrico, en equilibrio, el campo eléctrico es compensado por una variación opuesta del gradiente del potencial químico.

$$qF = \frac{\partial \mu}{\partial x} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right) \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (2.15)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (2.11), (2.13) y (2.14) se obtiene la relación de Einstein generalizada [18, 30].

$$\frac{D_n}{u_n} = \chi_n \frac{k_B T}{q} \quad (2.16)$$

La relación de Einstein también se puede escribir en la forma clásica [9].

$$u_n = \frac{qD_J}{k_B T} \quad (2.17)$$

Por lo tanto usando esta relación podemos obtener la movilidad de los portadores de carga como resultado de las simulaciones de marcha aleatoria.

## 2.6.- Condiciones periódicas de frontera

En este trabajo no se han tomado en cuenta los contactos externos y se han aplicado condiciones de frontera a lo largo del plano  $y$ - $x$ . Esto significa que si los portadores de carga cruzan este plano son inyectados nuevamente por el lado opuesto de la caja. Del mismo modo se impusieron condiciones de reflexión en la dirección  $x$  de manera que los portadores de carga que llegan a la frontera en esta dirección son rebotados para continuar moviéndose a través de la red de trampas, tal como se muestra en la Figura 2.3. El espesor de cada material se puede introducir arbitrariamente.

Como se menciona, en este trabajo se han incluido las condiciones de reflexión de frontera en la dirección  $x$ , lo cual es una aproximación muy importante para simular una celda. Sin embargo, se asumió que en el circuito abierto hay un buen contacto óhmico, esto implica que la densidad de electrones y huecos solamente está determinada por la generación y recombinación a través de la interface. Por esta razón se espera que el uso de las condiciones de reflexión de frontera tenga una baja influencia en las simulaciones.

## 2.7. - Referencias del capítulo 2

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *The Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 1087-1092.
- [2] B.S. Daan Frenkel, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, academic press, 2002.
- [3] H. Bässler, *physica status solidi (b)*, 175 (1993) 15-56.
- [4] B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bassler, D. Würtz, *Physical Review B*, 33 (1986) 5545-5554.
- [5] M. Silver, G. Schoenherr, H. Baessler, *Physical Review Letters*, 48 (1982) 352-355.
- [6] S.D. Baranovskii, A.L. Efros, B.L. Gelmont, B.I. Shklovskii, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12 (1979) 1023-1034.
- [7] J. Nelson, *Physical Review B*, 59 (1999) 15374-15380.
- [8] J.A. Anta, J. Nelson, N. Quirke, *Physical Review B*, 65 (2002) 125324.
- [9] J.A. Anta, I. Mora-Sero, T. Dittrich, J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 4478-4485.
- [10] N. Kopidakis, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, Q. Yuan, E.A. Schiff, *Physical Review B*, 73 (2006) 045326.
- [11] K.D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7759-7767.
- [12] A. Petrozza, C. Groves, H.J. Snaith, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 12912-12920.
- [13] N. Kopidakis, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 11307-11315.

- [14] R.G.E. Kimber, E.N. Wright, S.E.J. O'Kane, A.B. Walker, J.C. Blakesley, *Physical Review B*, 86 (2012) 235206.
- [15] C. Groves, R.G.E. Kimber, A.B. Walker, *The Journal of Chemical Physics*, 133 (2010) -.
- [16] M. Grätzel, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14 (2006) 429-442.
- [17] M. Gratzel, *Nature*, 421 (2003) 586-587.
- [18] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 3175-3194.
- [19] J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 2313-2322.
- [20] T. Tiedje, A. Rose, *Solid State Communications*, 37 (1981) 49-52.
- [21] J.O. Oelerich, D. Huemmer, S.D. Baranovskii, *Physical Review Letters*, 108 (2012) 226403.
- [22] J.A. Anta, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 387-392.
- [23] D. Monroe, *Physical Review Letters*, 54 (1985) 146-149.
- [24] J. Nelson, *Physical Review B*, 67 (2003) 155209.
- [25] V. Stehr, J. Pfister, R.F. Fink, B. Engels, C. Deibel, *Physical Review B*, 83 (2011) 155208.
- [26] L.J.A. Koster, S.E. Shaheen, J.C. Hummelen, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 1246-1253.
- [27] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1950-1964.
- [28] R. Gomer, *Reports on Progress in Physics*, 53 (1990) 917.
- [29] A.V. Myshlyavtsev, A.A. Stepanov, C. Uebing, V.P. Zhdanov, *Physical Review B*, 52 (1995) 5977-5984.
- [30] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 684-698.

# Capítulo 3

## Separación de carga en heterouniones de semiconductores desordenados con el método de simulación numérica de marcha aleatoria

### Tabla de contenido del capítulo 3

|   |    |
|---|----|
| 3.1.- Introducción .....  | 41 |
| 3.2.- Metodología .....   | 45 |
| 3.3.- Resultados .....  | 47 |
| 3.3.1.- Transientes SPV para celdas sensibilizadas por colorante (DSSC) .....     | 47 |
| 3.3.2.- Celdas solares orgánicas de heterounión en circuito abierto.....          | 50 |
| 3.3.3.- Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos y la no idealidad..... | 57 |
| 3.4. - Referencias del capítulo 3 .....   | 62 |



### 3.1.- Introducción

Actualmente, existen muchas técnicas experimentales que comúnmente se utilizan para estudiar los procesos electrónicos en las celdas solares de heterounión de nueva generación. Las medidas dinámicas que nos permiten estudiar los mecanismos de transporte y recombinación en detalle son muy importantes, ya que con estas técnicas de medición se puede hallar información acerca de las constantes de tiempo de los procesos internos de las celdas. Este es el caso del análisis del fotovoltaje superficial (SPV, *surface photovoltage*) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS *electrochemical impedance spectroscopy*).

El análisis de los transientes SPV particularmente es útil cuando se considera la separación de carga en distancias cortas [1-4]. En el caso más general, un transiente SPV puede ser expresado por:

$$SPV = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} N(t)(\langle x_p \rangle(t) - \langle x_n \rangle(t)) \quad (3.1)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica,  $\epsilon_0$  es la permisividad en el vacío,  $N(t)$  es el total de pares electrón-hueco por unidad de área en un tiempo “ $t$ ” y  $\langle x_{p(n)} \rangle(t)$  es la posición media (“centro de gravedad”) de los huecos (electrones).

Por otro lado, el EIS se ha mostrado por ser un enfoque muy útil [5]. Esta técnica nos permite tener una idea de los mecanismos de pérdida a partir de la resistencia de recombinación  $R_{rec}$  del dispositivo, la cual se define como la derivada de la corriente de recombinación de los portadores  $J_{rec}$ .

$$R_{rec} = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial J_{rec}}{\partial V_F} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

Donde  $L$  es el espesor de la capa activa y  $V_F$  es la caída de voltaje a través del dispositivo. Asimismo la corriente de recombinación  $J_{rec}$  es expresada como una función del voltaje.

$$J_{rec} = J_0 \exp\left(\frac{\beta q V_F}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

El parámetro  $\beta$ , corresponde al inverso del factor de idealidad ( $\beta=1/m$ ) de la curva J-V característica, y se ha encontrado que está relacionada con la que aparece en la relación entre el voltaje de circuito abierto y la intensidad de iluminación  $I$  [6].

$$V_{oc} \propto \frac{k_B T}{\beta q} \ln I \quad (3.4)$$

Midiendo la resistencia de recombinación por EIS y ajustando a las ecuaciones (3.2) y (3.3), se encuentra fácilmente el parámetro  $\beta$  y el factor de idealidad de la celda solar.

Sin embargo, la interpretación de ambas clases de experimentos en una heterounión desordenada no es sencilla debido a la influencia simultánea de muchos procesos [7]. Por esta razón, es necesario el desarrollo de técnicas de modelado apropiadas que permitan el conocimiento riguroso de los procesos fundamentales dentro de la celda. En este campo se han alcanzado grandes avances. Por ejemplo, en varias publicaciones teóricas en el campo de las celdas solares de BHJ, la recombinación característica ha sido analizada en términos de la distribución de estados localizados [8], el rol de las trampas en los procesos de transferencia de carga o la morfología específica del dispositivo. Asimismo, para las celdas solares sensibilizadas con semiconductores inorgánicos se ha abordado el estudio de la influencia de la energía de desorden en procesos interfaciales que ocurren en el absorbedor de luz [9] y en el electrolito [10] han sido abordados. El análisis del comportamiento del parámetro  $\beta$  tal como se obtiene por espectroscopia de impedancia se ha llevado a cabo en varios reportes sobre todo en el

contexto de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSC) [7, 8, 10, 11] y en las celdas solares de heterounión (BHJ) [6]. Sin embargo, los enfoques analíticos parecen estar incompletos en muchos casos debidos a la complejidad de los sistemas de heterouniones desordenadas. Estos modelos a menudo presentan limitaciones al considerar relaciones esenciales entre propiedades críticas, tales como morfología, anisotropía o efectos de percolación. Por lo tanto, las simulaciones numéricas y moleculares se presentan como métodos alternativos adecuados para la descripción de esas características y se han realizado algunos estudios sobre medios desordenados [12-14] y celdas solares de heterouniones con película delgada intrínseca (HIT) [15].

Este trabajo intenta contribuir en este sentido proponiendo un modelo general de una heterounión de semiconductores desordenados que considera explícitamente el transporte de carga y los mecanismos de recombinación. El modelo permite considerar la energía de desorden de primeros principios, en otras palabras, de la suposición básica acerca de la dinámica de la carga en la nanoescala. Por otra parte, el modelo que aquí se presenta está específicamente diseñado para permitir una comparación directa de los resultados con medidas experimentales obtenidas por transientes SPV o EIS, que tiene como objetivo interpretar magnitudes experimentales en términos de parámetros microscópicos [16, 17].

Es importante dejar en claro que los resultados que se presentan en este trabajo están basados en las siguientes suposiciones: (1) se ha supuesto una función de distribución exponencial para modelar la energía de desorden, (2) se ha utilizado un mecanismo de tunelamiento activado basado en la velocidad de salto de Miller-Abrahams para modelar el transporte y la recombinación, (3) se considera despreciable el efecto coulombico y (4) los contactos externos no son introducidos en los cálculos numéricos.

Con respecto a la densidad de estados con distribución exponencial, se ha demostrado que se pueden emplear para modelar razonablemente bien las celdas de heterounión (BHJ) [18] y las celdas sensibilizadas por colorante (DSC) [17, 19].

Aunque la distribución gaussiana se ha usado más ampliamente en el contexto de semiconductores orgánicos, en muchos casos una cola gaussiana y una distribución exponencial no se distinguen fácilmente y resultan en las mismas tendencias observadas experimentalmente [18, 20, 21]. Referente a (2), el modelo de salto es un mecanismo bien aceptado en semiconductores orgánicos [12, 22, 23] pero también se ha demostrado que es consistente para celdas solares hechas de semiconductores inorgánicos nanoestructurados: aunque generalmente se usa el modelo de *multiple trapping*, los resultados de la dinámica de salto en experimentos iguales tienen la misma tendencia excepto en circunstancias extremas [24].

En relación a (3), se sabe que los campos eléctricos no tienen un efecto significativo en las celdas solares inorgánicas nanoestructuradas sensibilizadas por colorante [25]. Además, recientemente se ha demostrado que los experimentos de cinética de transporte de una celda típica BHJ también pueden ser explicados sin la presencia de un campo eléctrico interno [26]. Finalmente con respecto a (4), los contactos internos no están incorporados en nuestros cálculos numéricos. Esto en principio es la elección más simple para modelar experimentos de SPV, pero también esto proporciona una primera aproximación para el  $V_{oc}$  de una celda completa si se considera que los niveles de Fermi están equilibrados con los contactos externos.

Aunque se podrían considerar opciones diferentes a (1) - (4), nos hemos centrado en estas con el fin de obtener una descripción unificada, y debido a que se reproducen correctamente características relevantes de las celdas solares basadas en heterouniones. Obviamente el modelo nos permite llevar a

cabo fácilmente la implementación de otras densidades de carga o mecanismos de transporte, con el fin de reproducir situaciones más específicas

### 3.2.- Metodología

Se ha implementado una interface desordenada para modelar una heterounión semiconductoras mediante el método de la marcha aleatoria. Esto se hizo con el propósito de separar la red de trampas en dos partes diferentes, para poder definir cada parte como un semiconductor diferente. Así, junto con una configuración espacial específica, se ha asignado una distribución de trampas para electrones y huecos en cada parte, de tal manera que en el cálculo intervienen 4 distribuciones de energías de trampas diferentes. Es importante mencionar que las distribuciones de trampas están definidas por un borde de movilidad que define la posición de las bandas y un cierto grado de energía de desorden. Una característica importante de este método es que nos permite definir fácilmente una distribución de energía arbitraria, lo cual es una clara ventaja cuando se estudia el efecto de la energía de desorden en el desempeño de las celdas solares de nueva generación. Sin embargo, como se explicó en la introducción en este trabajo se supuso que las energías de las trampas están distribuidas de acuerdo a una función de distribución exponencial [27-29]. Como se mencionaba antes, en este trabajo se han considerado dos tipos de cargas diferentes simultáneamente, es decir, los electrones y los huecos. Por tal razón hemos usado las siguientes expresiones para la energía dependiente de la densidad de electrones y de huecos

$$g_n(E) = \frac{N_t}{k_B T_{0n}} \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T_{0n}}\right) \quad (3.5)$$

$$g_n(E) = \frac{N_t}{k_B T_{0p}} \exp\left(\frac{E_v - E}{k_B T_{0p}}\right)$$

Donde  $N_t = 1/a_l^3$  es la densidad de total de trampas,  $a_l$  es la distancia promedio entre trampas,  $T_{0n}$  y  $T_{0p}$  son las temperaturas características de la distribución de energía [29] para los electrones y los huecos respectivamente,  $E$  es la energía de las trampas, y  $E_c$  y  $E_v$  corresponden a las energías de las bandas de conducción y de valencia para el transporte de los electrones y los huecos respectivamente. Definiendo adecuadamente el borde de movilidad, es posible estudiar sistemáticamente diferentes alineaciones de bandas. En la figura 2.1 se aprecia una representación esquemática de la alineación de bandas de una heterounión típica. En el modelo de marcha aleatoria implementado se espera que la separación de carga ocurra cuando se implementa una alineación de bandas favorable. En este trabajo se han llevado a cabo dos tipos de simulación: (1) simulación de transientes y (2) simulaciones en estado estacionario. Para el primer tipo se considera que solo hay inyección de pares electrón-hueco en el comienzo de la simulación, por lo tanto, se espera que los electrones y huecos se recombinen hasta que todos han sido eliminados del sistema. Para este caso se ha cuantificado la separación de carga monitoreando la evolución de la curva SPV [16, 17]. Este procedimiento consiste en el cálculo de la curva SPV de la posición media de los electrones y huecos en cada paso de tiempo de la simulación de marcha aleatoria. La dinámica de simulación de experimentos de transientes SPV son necesarios para estimar un orden de magnitud para  $t_0$  y una primera aproximación a la posición de las bandas.

Por otro lado, también se han llevado a cabo simulaciones en estado estacionario, en donde hay inyección continua (generación) de pares electrón-hueco de acuerdo a una cierta velocidad de absorción de luz. Específicamente, la velocidad de eventos de inyección está determinada por las condiciones de iluminación AM1.5G, la cual considera una velocidad de generación de

$7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$  [30]. La velocidad de generación junto con las dimensiones de la caja nos permiten calcular el tiempo de generación,  $t_G$ , de cada evento de inyección durante la simulación.

En los cálculos de heterounión hemos utilizado el modelo de *hopping* para el transporte de electrones y huecos (ecuación (2.6)) y un término de recombinación dependiente únicamente de la distancia (ecuación (2.7)). Por simplicidad en este trabajo, para el término de recombinación no se consideró la parte que depende de la energía. Otros autores también han despreciado explícitamente el término de la energía en el proceso de recombinación y han alcanzado buenos resultados [12, 31]. A continuación se aprecia que con un modelo se simple puede reproducir resultados experimentales para celdas solares basadas en heterouniones desordenados.

### **3.3.- Resultados**

#### **3.3.1.- Transientes SPV para celdas sensibilizadas por colorante (DSSC)**

Los transientes de fotovoltaje superficial han sido calculados con el modelo descrito anteriormente para diferentes alineamientos y desplazamientos de bandas. La figura 3.1 muestra ejemplos de las curvas SPV calculadas. En estos cálculos se ha usado un valor de  $t_0=10^{-12}$  s, el cual se ha encontrado que reproduce en forma realista el lapso de tiempo de SPV del transiente en el electrodo nanoestructurado del  $\text{TiO}_2$  [17].

El band gap para el  $\text{TiO}_2$  y el material absorbedor son 3.2 eV y 1.5 eV, respectivamente. Los resultados muestran que las curvas SPV simuladas tienen dos partes bien diferenciadas. Los valores absolutos del transiente SPV tienden a incrementar en el comienzo de la simulación debido a la difusión y la separación de carga a través de la heterounión en tiempos cortos. Como consecuencia, se obtiene un valor máximo a un cierto tiempo, que en principio depende de varios factores, como el desorden de energía o los desplazamientos de banda del sistema. Después aparece un decaimiento en la curva en

tiempos más largos como resultado de los eventos de recombinación en cada semiconductor o a través de la interface.

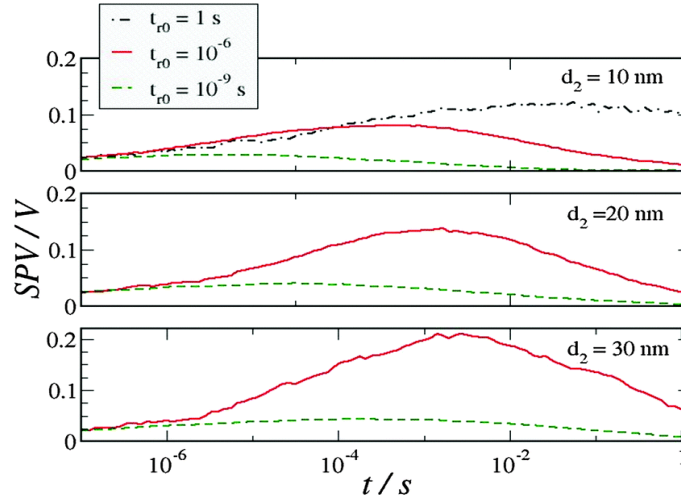


Figura 3.1.- Transiente SPV calculado con el método de marcha aleatoria para diferentes espesores del absorbedor y de la frecuencia de recombinación ( $1/t_{r0}$ ). Los parámetros usados en las simulaciones son  $n_0$  (densidad inicial de pares e-h)= $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta E_c = -0.1 \text{ eV}$ ,  $E_{g1} = 3.2 \text{ eV}$ ,  $E_{g2} = 1.5 \text{ eV}$ ,  $d_1 = 10 \text{ nm}$ ,  $T_{0n} = T_{0p} = 1161 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $t_{n0} = t_{0p} = 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\alpha_1 = \alpha_0 = 1 \text{ nm}$ ,  $a_1 = 1 \text{ nm}$ .

En la Figura 3.2 se reportan valores de los picos de las curvas SPV para diferentes desplazamientos de bandas. Las simulaciones muestran que los picos SPV empiezan a ser negativos y comienzan a ser más grandes a medida que el desplazamiento de bandas se incrementa. Se esperan valores negativos de SPV si tomamos en cuenta que esto corresponde a valores de  $E_c$  y  $E_v$  que hacen que los huecos se muevan al primer semiconductor, mientras los electrones permanecen en el absorbedor. Cuando  $SPV > 0$  la separación de carga ocurren en la dirección opuesta mientras que no hay una separación de carga significativa cuando  $E_c$  y  $E_v$  son similares. Los diferentes alineamientos de bandas también se muestran en la Figura 3.2



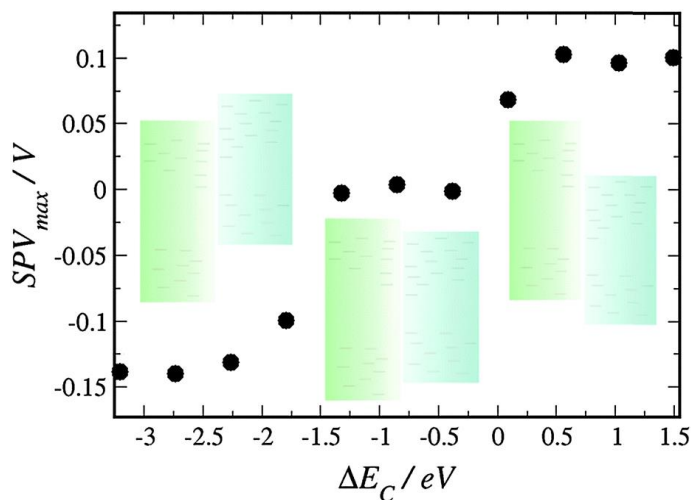


Figura 3.2.- Máximo voltaje superficial en función del desplazamiento de bandas en una heterounión desordenada obtenida de los cálculos de marcha aleatoria, usando el modelo de Miller-Abrahams, para calcular el tiempo de salto y considerando el tunelamiento como mecanismo de recombinación. Los parámetros usados en las simulaciones son  $n_0$  (densidad inicial de pares electrón-hueco)= $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_{g1}=3.2 \text{ eV}$ ,  $E_{g2}=1.5 \text{ eV}$ ,  $d_1=d_2=10 \text{ nm}$ ,  $T_{01}=T_{02}=1161 \text{ K}$ ,  $T=300 \text{ K}$ ,  $t_{n0}=t_{0p}=10^{-12} \text{ s}$ ,  $\alpha_1=\alpha_0=1 \text{ nm}$ ,  $a_1=1 \text{ nm}$ .

Los dos primeros casos corresponden a una heterounión tipo-II mientras los valores intermedios de  $E_c$  corresponden a una heterounión tipo-I. El hecho que el máximo SPV se incremente para grandes desplazamientos de bandas es una observación experimental que ha sido reportada varias veces en la literatura [32]. Es interesante el efecto de saturación que se aprecia a cierto valor de posiciones relativas de la bandas. Esto parece estar relacionado a un máximo valor de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) que puede ser alcanzado en una celda solar basada en una heterounión por un determinado grado de desorden de energía.

Un estudio sistemático del espesor del absorbedor, la densidad de carga inicial y la dependencia de la frecuencia de recombinación de la SPV se muestra en la Figura 3.3. Los resultados concuerdan con los experimentos observados en todos los casos, como la dependencia lineal entre la SPV máxima y la densidad de carga en una escala log-log con exponentes cercanos a la unidad.

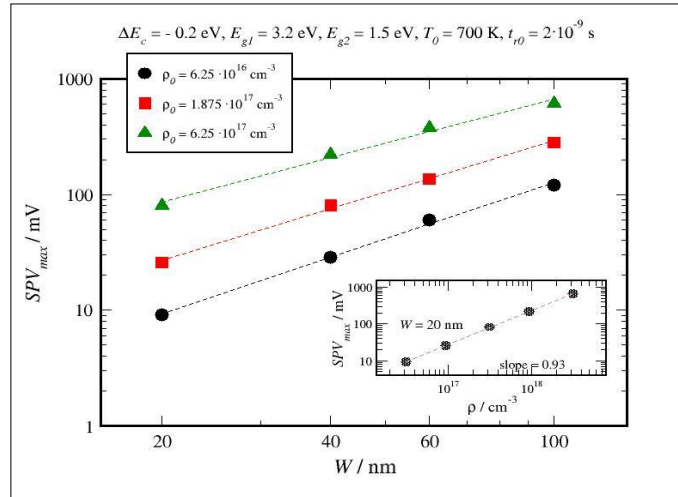


Figura 3.3.- Máximos de los transientes de voltaje superficial en función del ancho total de la película para varias concentraciones iniciales de portadores obtenidos por cálculos de marcha aleatoria. Las líneas punteadas corresponden al ajuste de los datos extraídos de las simulaciones. En el recuadro inferior derecho se muestran los resultados de los máximos de los transientes SPV en función de la densidad inicial de portadores de carga.

### 3.3.2.- Celdas solares orgánicas de heterounión en circuito abierto.

En este trabajo se ha considerado que son la cinética y la difusión las que proporcionan una fotocorriente y un fotovoltaje en las celdas solares de heterounión bajo condiciones de trabajo, en vez de un campo eléctrico incorporado al sistema [26]. Así, el objetivo de este estudio es probar si con la hipótesis propuesta es posible reproducir la fenomenología experimental. Es importante tener en mente que la incorporación de un campo eléctrico influye en la disociación de los excitones y puede proporcionar una fuerza de empuje adicional para el transporte por arrastre [33-35]. Sin embargo, como mencionamos anteriormente, en este trabajo se intenta corroborar si la suposición de despreciar el campo eléctrico, nos conduce a la fenomenología correcta, para que el impacto del campo eléctrico pueda ser críticamente analizado.

Como se ha descrito previamente, el voltaje a circuito abierto puede ser calculado del ajuste de los niveles de Fermi para los electrones en el material aceptador y para los huecos en el material donador, respectivamente, de acuerdo a la ecuación 2.8. El mismo procedimiento es empleado para calcular el voltaje a circuito abierto de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos.

En la figura 2.5 se muestran los histogramas de ocupación de energía de los electrones y huecos así como el número de pares electrón-hueco en función del tiempo. Esto es importante porque sólo cuando se ha alcanzado el estado estacionario se puede considerar que se cumple la estadística de Fermi-Dirac de equilibrio. De esta manera, los niveles de Fermi se pueden estimar a partir de estos histogramas de energía mediante el ajuste a la distribución de Fermi-Dirac. De esta forma se puede estimar el fotovoltaje de circuito abierto a partir de la ecuación (2.8).

En este trabajo se han usado los valores de las posiciones de las bandas de acuerdo a los datos de la Tabla 3. 1 para estudiar una celda orgánica típica de heterounión (BHJ). Se ha ajustado el prefactor de tiempo de recombinación  $t_{r0}$  a un sol de iluminación para reproducir un voltaje de circuito abierto realista en una celda solar de heterounión (BHJ) [36, 37].

En una celda solar de heterounión (BHJ) es bien conocido que el voltaje de circuito abierto depende linealmente con el desplazamiento de banda entre el material aceptador y el donador. Sin embargo, empíricamente se ha encontrado que existe una diferencia de entre 0.3 y 0.5 V entre el  $V_{oc}$  medido y la diferencia de energías entre las bandas del donador y el aceptador [36]. Con el objetivo de investigar el origen de esta característica tan importante de este sistema [38], se ha calculado el voltaje de circuito abierto en función de la intensidad de iluminación.

Tabla 3.1.- Parámetros de simulación.

|                                    | BHJ              |                  | QDSC             |                  |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                    | Polímero         | PCBM             | CdSe             | TiO <sub>2</sub> |
| E <sub>g</sub> (eV)                | 1.85             | 1.7              | 2.37             | 3.20             |
| E <sub>c</sub> (eV)                | -3.25            | -3.90            | -2.87            | -3.50            |
| E <sub>v</sub> (eV)                | -5.10            | -5.60            | -5.24            | -6.70            |
| α <sub>i</sub> (nm)                | 2                | 2                | 1                | 1                |
| α <sub>L</sub> (nm)                | 2                | 2                | 1                | 1                |
| d(nm)                              | 40               | 40               | 10               | 10               |
| N <sub>i</sub> (cm <sup>-3</sup> ) | 10 <sup>27</sup> | 10 <sup>27</sup> | 10 <sup>27</sup> | 10 <sup>27</sup> |
| T(K)                               | 300              | 300              | 300              | 300              |
| T <sub>0n</sub> (K)                |                  | 500              |                  | 1161             |
| T <sub>0p</sub> (K)                | 500              |                  | Variable         |                  |
| t <sub>0</sub> (ps)                | 1                | 1                | 1                | 1                |

La figura 3.4 muestra los resultados. Primero que nada, se puede observar que los valores de circuito abierto son más pequeños que la diferencia entre el LUMO del aceptador y el HOMO del donador en todos los casos, lo cual es una observación experimental común. Por otra parte, se observa una dependencia logarítmica del voltaje de circuito abierto respecto a la intensidad de iluminación, como se describe con la ecuación 3.4. Los resultados de la simulación confirman la predicción teórica hecha por Bisquert y colaboradores. Del V<sub>oc</sub> obtenido de las simulaciones se puede obtener el parámetro β haciendo un ajuste de la ecuación 3.4. En este trabajo se obtuvo un valor de β=0.62 para una temperatura característica de 500 K.

El hecho que el parámetro β sea menor que la unidad es evidencia que hay un comportamiento no ideal. Esto está relacionado con el grado de energía de desorden, que de acuerdo a estudios recientes,

está dado por  $k_B T_0$  [6, 39]. Para lograr valores realistas de voltaje de circuito abierto y del parámetro  $\beta$  se requiere una temperatura característica de 500 K. Este valor está de acuerdo con un reporte en el cual los estados localizados de las colas de la distribución con valores de energía cercanos a los 47 meV se han considerado para explicar las observaciones experimentales [40].

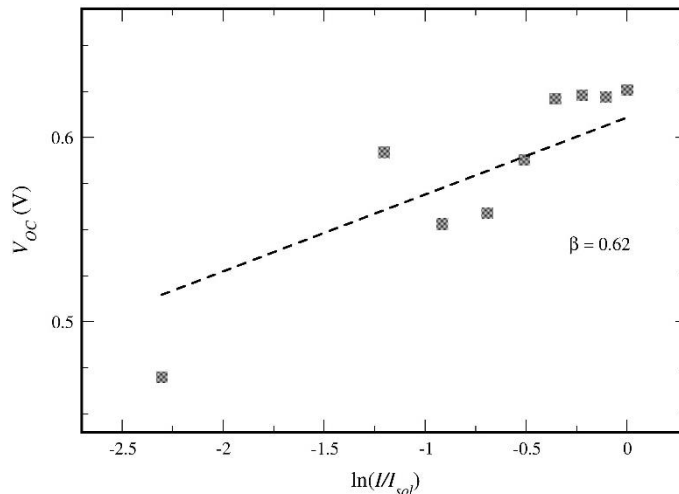


Figura 3.4.- Voltaje a circuito abierto como función de la intensidad de iluminación obtenido a través de los niveles de Fermi ajustados a los diagramas de probabilidad de población (cuadros negros). La línea punteada se obtiene como resultado de la ecuación 3.4. Los parámetros usados son los que se muestran en la Tabla 3.1. El prefactor de recombinación ( $t_{0r}$ ) de la ecuación (2.2) se ha ajustado para reproducir el  $V_{oc}$  experimental de una celda típica BHJ a un sol de iluminación.

En este trabajo también se ha hecho un estudio de la dependencia del voltaje de circuito abierto con el uso de diferentes combinaciones donador-aceptador en celdas orgánicas. En este caso, se partió de un artículo de He y YU [36] para reproducir los voltajes de circuito abierto experimentales para diferentes combinaciones polímero-fulereno. En este caso en particular, se consideró el mismo fullereno como material aceptador en todos los casos mientras que hemos usado diferentes polímeros como material donador.

Para calibrar los cálculos se ajustó el prefactor de recombinación de la ecuación 2.7 y el tamaño del sistema, de modo que el voltaje de circuito abierto para el primer polímero reportado podría ser

exactamente reproducido ( $V_{oc}=0.58$  V). Ajustado este parámetro, los demás permanecen constantes con el fin de aislar el efecto de la desviación entre el donador y aceptador de otras características, como la morfología o la estructura. Los parámetros para el PCBM en estos cálculos son los mismos que se muestran en la tabla 1. El comportamiento del voltaje de circuito abierto para diferentes alineamientos de bandas se muestra en la Figura 3.5. En esta gráfica es posible ver que los voltajes de circuito abierto varían linealmente con la energía del HOMO del polímero semiconductor. Aunque la misma tendencia se puede obtener de argumentos muy simples [41], esto demuestra que el modelo de RW para heterouniones desordenadas presentado en este trabajo puede reproducir los voltajes de circuito abierto experimentales para diferentes combinaciones donador-aceptador solamente teniendo en cuenta la alineación de las bandas de energía. Esto confirma que, aunque la morfología puede influir en el  $V_{oc}$ , reduciéndolo de 200 a 300 mV [37], todavía los efectos de alineación de banda son los que determinan la idoneidad de una mezcla específica.

Tabla 3.2.- Propiedades características de los polímeros y sus celdas solares en un compuesto PTCx/PCBM [36].

| Polímero                 | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) |
|--------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| PTB1/PC <sub>61</sub> BM | 0.58         | 12.5                           | -4.90           | -3.20           |
| PTB1/PC <sub>71</sub> BM | 0.58         | 15.5                           |                 |                 |
| PTB2/PC <sub>61</sub> BM | 0.60         | 12.8                           | -4.94           | -3.22           |
| PTB3/PC <sub>61</sub> BM | 0.72         | 13.9                           | -5.04           | -3.29           |
| PTB4/PC <sub>61</sub> BM | 0.74         | 13.0                           | -5.12           | -3.31           |
| PTB4/PC <sub>71</sub> BM | 0.70         | 14.8                           |                 |                 |
| PTB5/PC <sub>61</sub> BM | 0.66         | 10.7                           | -5.01           | -3.24           |
| PTB6/PC <sub>61</sub> BM | 0.62         | 7.74                           | -5.01           | -3.17           |
| PTB7/PC <sub>71</sub> BM | 0.74         | 14.50                          | -5.15           | -3.31           |

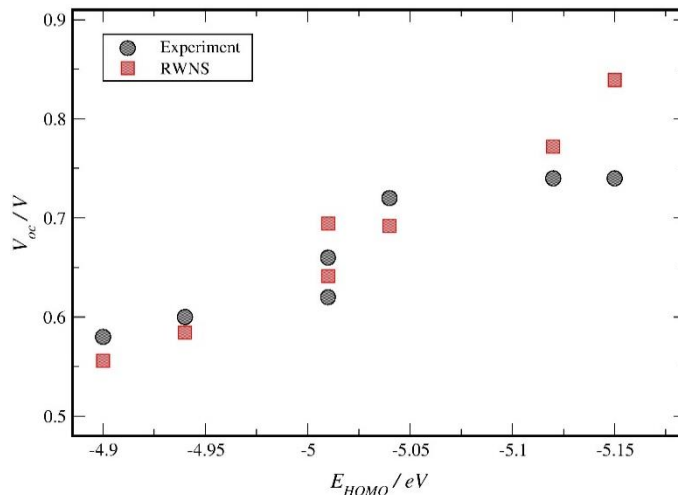


Figura 3.5.- Voltaje de circuito abierto como función del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de energía del material donador obtenido de los cálculos de marcha aleatoria (cuadros rojos) comparado con los datos experimentales reportado en la referencia [36] (círculos negros). Los parámetros usados para realizar estas simulaciones están indicados en la Tabla 3.1.

El efecto de la temperatura en el voltaje de circuito abierto de las celdas solares de heterounión (BHJ) también se ha abordado. De acuerdo a los reportes recientes [30], el voltaje de circuito abierto disminuye cuando la temperatura aumenta. Esta característica también es posible reproducirla con el modelo. En este caso solo se hizo para dos diferentes intensidades de iluminación, los resultados se muestran en la figura 3.6.

La capacidad del modelo para reproducir algunas características experimentales implica que un mecanismo de recombinación que solo depende de la distancia de tunelamiento sin factores de energía son suficientes para explicar el funcionamiento de una heterounión desordenada. Teniendo esto en mente, es interesante estudiar el alcance de la distancia de recombinación de una celda solar BHJ y aclarar si la recombinación ocurre solamente a distancias cortas entre moléculas adyacentes o no. Por esta razón, se ha tratado de establecer el papel que la distancia de recombinación,  $\alpha_0$ , en la ecuación 2.3, juega en el voltaje de circuito abierto. Este análisis se llevó a cabo para diferentes valores de  $\alpha_0$ .

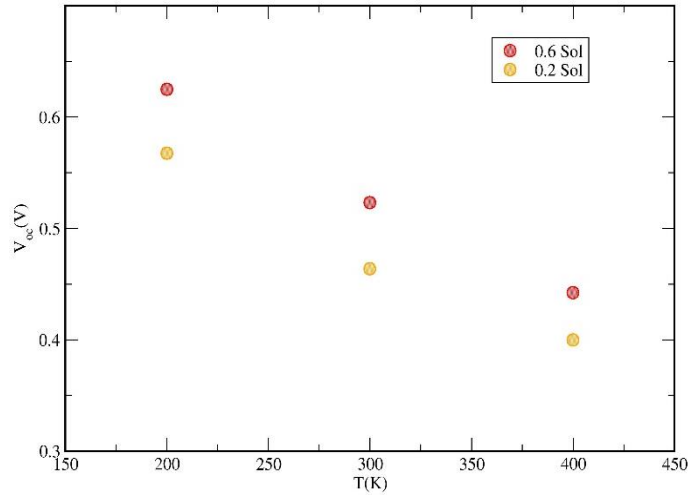


Figura 3.6.- Voltaje a circuito abierto como función de la temperatura para dos diferentes intensidades de iluminación. Para obtener estos resultados se ha modelado una celda típica BHJ de P3HT/PCBM con los siguientes parámetros:  $T_0=500$  K,  $T=300$  K,  $\alpha_t=2$  nm,  $\alpha_L=2$  nm. El  $V_{oc}$  típico experimental de este tipo de celdas es de aproximadamente 0.6 V.

Los resultados se muestran en el panel de la izquierda de la figura 3.7. En esta gráfica observamos una fuerte dependencia del voltaje de circuito abierto con el radio de recombinación. Teniendo en cuenta que los valores experimentales comúnmente son superiores a 0.5 V, esta observación indica que la distancia de recombinación tiende a ser pequeña en dispositivos reales. Este hecho también es apoyado por la influencia de la morfología de los dispositivos en el  $V_{oc}$ , lo que sugiere que es el área de contacto entre los dos semiconductores lo que determina la tasa de recombinación.



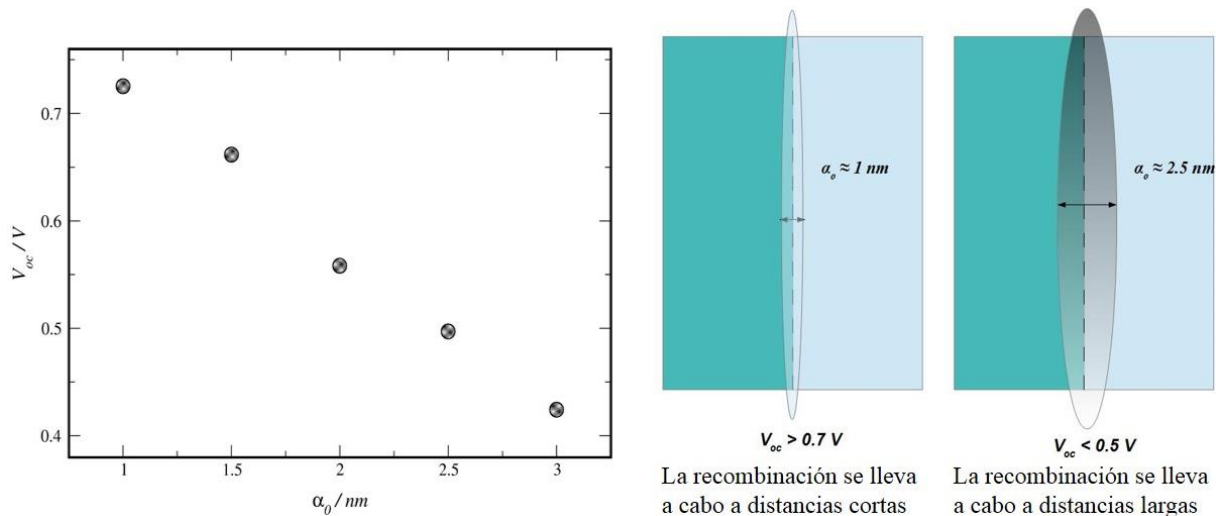


Figura 3.7.- Panel de la izquierda: Voltaje a circuito abierto como función del radio de recombinación ( $\alpha_0$ ) que aparece en la ecuación (2.7) obtenido por RWNS. Los parámetros usados para realizar estas simulaciones están indicados en la Tabla 3.1. El panel de la derecha corresponde a una representación esquemática del proceso de recombinación como función de la distancia

### 3.3.3.- Celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos y la no idealidad

Como se dijo en la introducción, se hizo la suposición de que el voltaje de circuito abierto entre los contactos externos y la medida de la corriente de recombinación están limitados por la cinética de recombinación a través de la interface  $TiO_2/QD$ . Adicionalmente, hemos considerado que el nivel de Fermi en el absorbedor, está equilibrado con el potencial electroquímico redox en el electrolito. Además, solo se han considerado los estados localizados superficiales que son modelados a través de una distribución exponencial tal como se hizo en el caso anterior.

Los parámetros usados para modelar una celda solar de  $TiO_2/QD$  se muestran en la tabla 1. El prefactor del tiempo de recombinación  $t_{r0}$  se ha ajustado para reproducir el voltaje de circuito abierto experimental a un sol de iluminación. Con estos parámetros, se han hecho las simulaciones de marcha aleatoria (RW) para determinar el voltaje de circuito abierto como función de la intensidad de iluminación para diferentes temperaturas características de la distribución de trampas en el

absorbedor. Los resultados se pueden ver en la figura 3. 8. Para calcular el  $V_{oc}$  en los sistemas con bajo número de pares electrón-hueco en estado estacionario, se re-normalizaron los histogramas de probabilidad de ocupación.

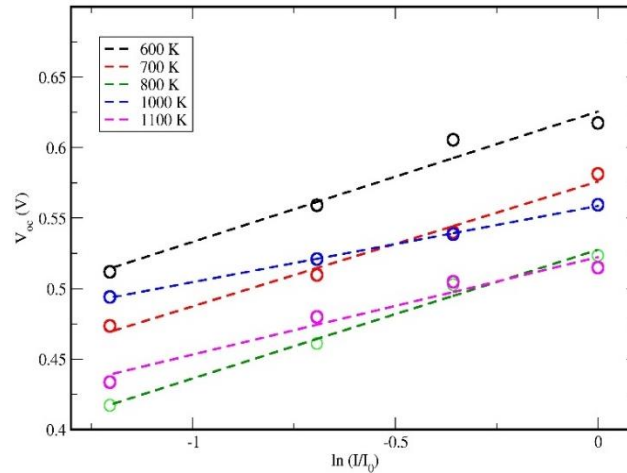


Figura 3.8.- Voltaje a circuito abierto como función de la intensidad de iluminación calculados a partir del ajuste de los niveles de Fermi para los electrones y huecos utilizando la misma metodología que en los casos anteriores. Las líneas punteadas son el ajuste correspondiente de la ecuación (3.4) para hallar el valor de  $\beta$  en función de la temperatura característica de los QD. Los parámetros usados en este cálculo son:  $\alpha_L=1$  nm,  $\alpha_0=1$  nm y  $t_0=10^{-12}$  s.

La corriente de recombinación también se ha calculado como función de la intensidad de iluminación. En la figura 3.9 se representa la corriente de recombinación en función del voltaje de circuito abierto para diferentes valores de temperatura característica del material absorbedor (QD).

Una característica llamativa que proporcionan los resultados es que el parámetro  $\beta$  obtenido de las simulaciones mediante el ajuste de la ecuación 3.3 es menor que 0.5 en todos los casos. Asimismo, se puede observar que  $\beta$  y el  $V_{oc}$  tienden a disminuir a medida que la energía de desorden de los QD se incrementa. Experimentalmente también se ha encontrado que esta tendencia existe en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSC) y se ha encontrado que  $\beta$  siempre es menor a 0.5. En este contexto se hace referencia a un trabajo reportado por Hod et al. [9], en el cual el desempeño

de una (QDSC) es controlado por la recombinación a través de los estados localizados en la interface del semiconductor tipo n y el sensibilizador (QD). Por lo tanto, los cálculos reportados en esta trabajo demuestran que un mecanismo de recombinación simple como el que está dado por la ecuación 2.3, es decir, independiente de la energía de recombinación en la interface TiO<sub>2</sub>/QD, es capaz de reproducir esta característica experimental tan importante.

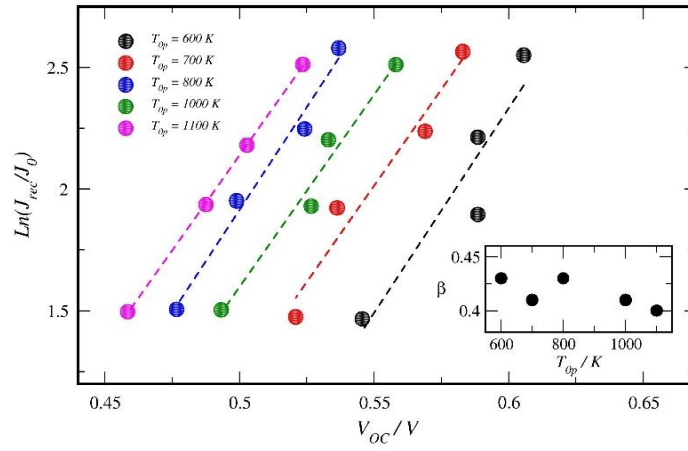


Figura 3.9.- Corriente de recombinación como función del voltaje a circuito abierto para varias temperaturas características de los puntos cuánticos (QD-semiconductor absorbedor). Las líneas punteadas fueron obtenidas del ajuste con la ecuación (3.3). El cuadro inferior derecho corresponde a los valores de  $\beta$  como función de la temperatura característica.

Para interpretar los resultados de las simulaciones, se ha derivado una expresión analítica simple para el parámetro  $\beta$ . Para hacerlo, se obtiene la corriente de recombinación por la integración en la escala de energía de las funciones de distribución de estados localizados y el tiempo de recombinación. Aplicando el límite de temperatura cero de la distribución de Fermi-Dirac obtenemos la siguiente ecuación.

$$J_{rec} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(E_n) n f(E_{Fn}, E_n) g(E_p) \times [1 - f(E_{Fp}, E_p)] t_{rec}(E_n - E_p) dE_n dE_p \quad (3.6)$$

Con la ayuda de las ecuaciones (2.7), (3.5) y la distribución de Fermi-Dirac se obtiene la ecuación (3.8).

$$J_{rec} = qL t_{rec} N_l^2 \exp\left[\frac{E_v - E_{Fp}}{k_B T_{0p}}\right] \exp\left[\frac{E_{Fn} - E_c}{k_B T_{0n}}\right] \quad (3.7)$$

Cabe señalar que dado que el tiempo de recombinación no depende de la energía. Esto es un procedimiento simplificado del que se requiere cuando se utiliza un mecanismo de transferencia que depende de la energía tal como se hace en el modelo de Marcus. Este último fue considerado por Bisquert y colaboradores [11] para el caso de las celdas solares sensibilizadas por colorante,  $\beta = \alpha + 0.5$  cuando se supone en los cálculos una energía de reorganización muy grande [7].

Cuando las temperaturas características de ambos materiales son iguales (donador y absorbedor), es decir,  $T_{0n} = T_{0p} = T_0$  se obtiene la siguiente ecuación.

$$J_{rec} = J_0 \exp\left[\frac{\alpha(E_{Fn} - E_{Fp})}{k_B T_0}\right] \quad (3.8)$$

Donde  $J_0 = qL v_{rec} N_l^2 \exp\left[\frac{E_v - E_{Fp}}{k_B T_{0p}}\right]$  y  $\alpha = T/T_0$ . Esta suposición implica que la variación de la corriente de recombinación con respecto al voltaje y la temperatura, como se muestra en la ecuación (3.3), es controlada por una única distribución de estados localizados superficiales. La ecuación (3.8) muestra que  $\beta = \alpha$  cuando se supone que la energía de desorden es del mismo orden en ambos semiconductores inorgánicos. Estos resultados parecen concordar con valores realistas de las temperaturas características en heterouniones desordenadas los cuales se encuentran en un rango de 0.3-0.5 para  $\alpha$ . Este hecho puede por tanto explicar los valores experimentales similares de  $\beta$  en las QDSC. De acuerdo con esta descripción teórica, los valores simulados del parámetro  $\beta$  se encuentran muy cercanos a los de  $\alpha$  en todos los casos. La teoría puede extenderse fácilmente al caso en el que

$T_{0n}$  es muy grande. En esa situación, la dependencia de voltaje contenida en la ecuación (3.8) sólo está determinada por la distribución de energía del absorbedor, de acuerdo con los resultados de la simulación presentados en la Figura 3.9

### 3.4. - Referencias del capítulo 3

- [1] V. Duzhko, F. Koch, T. Dittrich, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 9432-9434.
- [2] V.Y. Timoshenko, V. Duzhko, T. Dittrich, *physica status solidi (a)*, 182 (2000) 227-232.
- [3] T. Dittrich, I. Mora-Seró, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *Physical Review B*, 73 (2006) 045407.
- [4] I. Mora-Seró, T. Dittrich, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 074317.
- [5] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero, J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 9083-9118.
- [6] G. Garcia-Belmonte, *Solid-State Electronics*, 79 (2013) 201-205.
- [7] J.P. Gonzalez-Vazquez, G. Oskam, J.A. Anta, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 22687-22697.
- [8] R.C.I. MacKenzie, T. Kirchartz, G.F.A. Dibb, J. Nelson, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 9806-9813.
- [9] V. González-Pedro, X. Xu, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *ACS Nano*, 4 (2010) 5783-5790.
- [10] I. Mora-Seró, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, R. Gómez, Q. Shen, T. Toyoda, J. Bisquert, *Accounts of Chemical Research*, 42 (2009) 1848-1857.
- [11] Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho, H. Imai, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 25210-25221.
- [12] R. Coehoorn, P.A. Bobbert, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 2354-2377.
- [13] R.G.E. Kimber, E.N. Wright, S.E.J. O'Kane, A.B. Walker, J.C. Blakesley, *Physical Review B*, 86 (2012) 235206.
- [14] C. Groves, R.G.E. Kimber, A.B. Walker, *The Journal of Chemical Physics*, 133 (2010) -.

- [15] V.A. Dao, J. Heo, H. Choi, Y. Kim, S. Park, S. Jung, N. Lakshminarayan, J. Yi, *Solar Energy*, 84 (2010) 777-783.
- [16] I. Mora-Seró, J.A. Anta, T. Dittrich, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182 (2006) 280-287.
- [17] J.A. Anta, I. Mora-Seró, T. Dittrich, J. Bisquert, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13997-14000.
- [18] J. Nelson, *Physical Review B*, 67 (2003) 155209.
- [19] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 5360-5364.
- [20] Z. Pomerantz, A. Zaban, S. Ghosh, J.-P. Lellouche, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 614 (2008) 49-60.
- [21] J.A. Anta, J. Nelson, N. Quirke, *Physical Review B*, 65 (2002) 125324.
- [22] N. Tessler, Y. Preezant, N. Rappaport, Y. Roichman, *Advanced Materials*, 21 (2009) 2741-2761.
- [23] D. Mendels, N. Tessler, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 3287-3293.
- [24] J.P. Gonzalez-Vazquez, J.A. Anta, J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 10359-10367.
- [25] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 49-68.
- [26] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1950-1964.
- [27] D. Monroe, *Physical Review Letters*, 54 (1985) 146-149.
- [28] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 684-698.
- [29] J. Orenstein, M. Kastner, *Physical Review Letters*, 46 (1981) 1421-1424.
- [30] G. Garcia-Belmonte, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 2166-2169.
- [31] M. Hilczer, M. Tachiya, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 6808-6813.

- [32] I. Mora-Seró, D. Gross, T. Mittereder, A.A. Lutich, A.S. Susha, T. Dittrich, A. Belaidi, R. Caballero, F. Langa, J. Bisquert, A.L. Rogach, *Small*, 6 (2010) 221-225.
- [33] L.J.A. Koster, E.C.P. Smits, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Physical Review B*, 72 (2005) 085205.
- [34] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 036402.
- [35] D. Carsten, D. Vladimir, *Reports on Progress in Physics*, 73 (2010) 096401.
- [36] F. He, L. Yu, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 3102-3113.
- [37] D. Credgington, J.R. Durrant, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 1465-1478.
- [38] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn, N. Koch, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) -.
- [39] J.C. Blakesley, D. Neher, *Physical Review B*, 84 (2011) 075210.
- [40] T. Kirchartz, B.E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau, J. Nelson, *Physical Review B*, 83 (2011) 115209.
- [41] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Advanced Materials*, 18 (2006) 789-794.



# Capítulo 4

Estudio de los factores que limitan el desempeño en celdas  
solares de heterounión de semiconductores desordenados  
con el método de simulación numérica de marcha aleatoria

Tabla de contenido del capítulo 4

|   |    |
|---|----|
| 4.1.- Introducción .....  | 66 |
| 4.2.- Metodología .....   | 69 |
| 4.3.- Resultados .....  | 71 |
| 4.3.1.- Recombinación bimolecular .....                           | 71 |
| 4.3.2.- Constante de recombinación $k_L$ y $k_2$ .....            | 73 |
| 4.3.3.- Régimen de recombinación por difusión y por reacción..... | 74 |
| 4.4.- Referencias del capítulo 4 .....                            | 77 |

## 4.1.- Introducción

Las celdas orgánicas son una alternativa prometedora en el desarrollo de nuevas fuentes de energía porque son dispositivos de bajo costo de fabricación. Como se explicó en el capítulo 1, en el proceso de operación de estos dispositivos intervienen 5 pasos fundamentales, tal como muestra en la figura 1.7.

Después que el excitón se ha dissociado, se forma un par electrón-hueco, es decir, el hueco permanece en el material donador y el electrón se ha transferido al material aceptador. Es importante aclarar que en este punto del ciclo de operación de la celda (BHJ) el par (electrón-hueco) aún se encuentran unidos por una fuerte interacción coulombica [1]. Para generar una fotocorriente es importante que se produzcan portadores de carga que se puedan recolectar en los electrodos externos.

La recombinación no geminal es la más observada en las celdas (BHJ). Esta clase de recombinación se ocasiona entre dos cargas libres opuestas, es decir, entre un electrón y un hueco. En los dispositivos fotovoltaicos orgánicos se conoce también como recombinación bimolecular (RB), la cual se puede modelar como una reacción de segundo orden. La velocidad de reacción para un sistema de segundo orden o bimolecular está dada por la siguiente expresión.

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 np \quad (4.1)$$

En este caso se considera que hay igual número de portadores, es decir,  $n=p$ , por lo tanto la ecuación (4.1) se puede expresar de la siguiente manera.

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (4.2)$$

donde  $\frac{dn}{dt}$  es la velocidad de reacción,  $k_2$  la constante de recombinación y  $n$  es la concentración inicial de portadores.

En este capítulo se analiza, entre otros factores, cómo influye el transporte en la recombinación. Si la recombinación estuviera descrita por la teoría de Langevin, entonces

$$R = k_L np \quad (4.3)$$

donde  $n$  y  $p$  son las densidades de electrones y de huecos respectivamente y  $k_L$  es la de recombinación de Langevin la cual para un material puro está definida por

$$k_L = \frac{q}{\varepsilon} (\mu_n + \mu_p) \quad (4.4)$$

donde  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de los electrones y huecos respectivamente. La teoría de Langevin tiene por tanto en cuenta tanto la movilidad de los portadores como también el efecto de la atracción colúmbica entre los portadores en el proceso de recombinación.

La validez de la teoría de Langevin para semiconductores orgánicos fue confirmada mediante pruebas de recombinación electrón-hueco en antraceno [2]. Además se demostró que el proceso de recombinación bimolecular en polímeros conjugados se describe correctamente con la ecuación (4.3) [3].

La recombinación en una heterounión ocurre principalmente en la interface puesto que los electrones y huecos están confinados en diferentes materiales, mientras que en un semiconductor puro el proceso ocurre dentro de sí mismo. Por esta razón Braun propuso que la constante de recombinación para una heterounión se calcula a través de un valor promedio de las movilidades de los portadores carga. La idea de usar un valor espacial promedio es para compensar la diferencia entre las movilidades de los componentes de la mezcla.

En estudios recientes llevados a cabo en celdas solares de heterounión de alto rendimiento se ha encontrado que el coeficiente de recombinación ( $k_L$ ) es más pequeño que el que se obtiene con la ecuación de Langevin [4-6]. Este hecho es de mucha importancia en el diseño de celdas solares porque nos puede ayudar a la selección de materiales de alto desempeño de una manera rápida y eficiente.

Actualmente existe una variedad de técnicas que nos ayudan a estudiar la dinámica de recombinación en semiconductores orgánicos, las cuales se aplican cuando el dispositivo está en operación. Algunas de las técnicas más comunes son: los transientes de fotovoltaje, extracción de carga fotogenerada por el incremento del voltaje, tiempo de vuelo, etc.

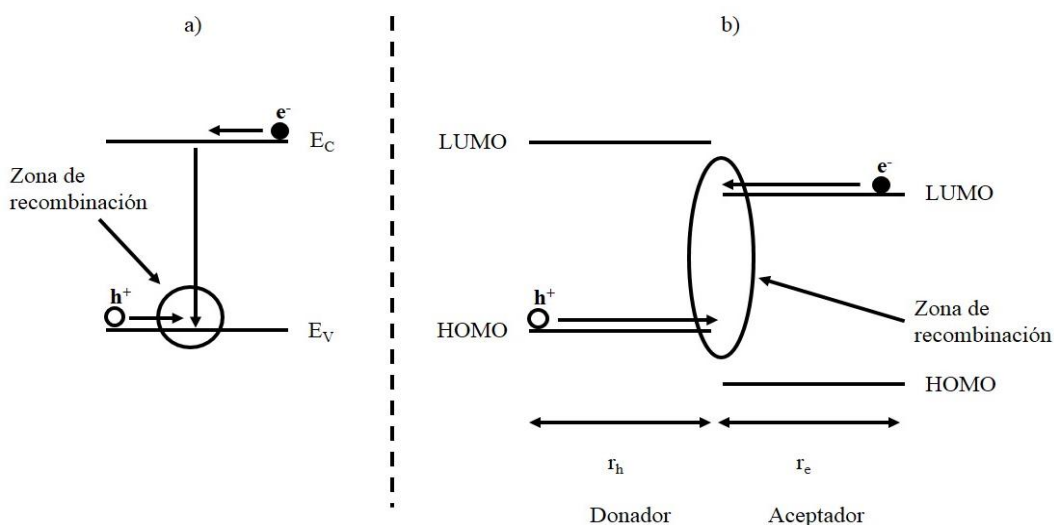


Figura 4.1.- Esquema de las banda de energía de un semiconductor mostrando la recombinación bimolecular en un solo material (a) y en una celda solar de heterounión (b). Debido a la barrera de energía en la interface donor/aceptador, las cargas están confinadas en dos materiales diferentes. Como se puede ver en este caso el electrón y el hueco se encuentran a una distancia  $r_e$  y  $r_h$  de la interface respectivamente antes de ser recombinados. Por lo tanto la velocidad de recombinación estará influenciada por el portador con menor movilidad, si esta se encuentra limitada por difusión [7].

Para explicar por qué el coeficiente de recombinación medido es más pequeño que el predicho por la ecuación de Langevin, se ha sugerido que esto se debe a la dependencia de concentración en el

coeficiente de recombinación[8], a la recombinación a través de las trampas [9] o a la separación de los portadores de carga bajo condiciones de circuito abierto.

La teoría de Langevin particularmente se emplea para modelar la recombinación no geminal. Como se ha dicho antes, en este modelo la constante de recombinación depende de las movilidades de las cargas, por tal razón describe un proceso de recombinación que está limitado por difusión (DL). En este sentido se ha puesto particular atención y se ha encontrado que en las celdas solares orgánicas de heterounión de bulto la recombinación tiene dos regímenes distintos, el régimen limitado por la difusión de las cargas, y el régimen que está limitado por reacción, esto es, por el proceso de transferencia a través de la interfase. En este caso la recombinación es independiente de la difusión de los portadores de carga.

## **4.2.- Metodología**

En este trabajo, en el contexto de la simulación por marcha aleatoria se ha implementado una interfase desordenada para construir una heteroestructura semiconductor. Esto se hizo con el propósito de separar la red de trampas en dos partes diferentes, para poder definir cada parte como un semiconductor diferente. Así, junto con una configuración espacial específica, se ha asignado una distribución de trampas para electrones y huecos en cada uno de los semiconductores en contacto.

En este trabajo, hemos supuesto que la energías de las trampas están distribuidas de acuerdo a una función de distribución gaussiana [10-12]. Como se ha mencionado antes, se ha considerado dos tipos de cargas diferentes simultáneamente, es decir, los electrones y los huecos. Por tal razón se ha usado las siguientes expresiones para la energía dependiente de la densidad de electrones y de huecos.

Tal como se demostró en el capítulo 3 en el modelo de marcha aleatoria que se ha implementado se espera que la separación de carga ocurra cuando se proporciona una alineación de bandas favorable.

$$g_{n(p)}(E) = \frac{N_l}{k_B T_{0n(p)}} \exp\left(-\frac{(E - E_{c(v)})^2}{k_B T_{0n(p)}}\right) \quad (4.5)$$

En este trabajo se han llevado a cabo dos tipos de simulación: (1) simulación de transientes y (2) simulaciones en estado estacionario. Para el primer caso se considera que solo hay inyección de pares electrón-hueco en el comienzo de la simulación, por lo tanto, se espera que los electrones y huecos se recombinen hasta que todos han sido removidos del sistema. El propósito de estos transientes es obtener el tiempo de vida media de los portadores de carga respecto a la densidad inicial de electrones y huecos. El objetivo es demostrar que la recombinación en las celdas orgánicas es bimolecular, tal como se ha demostrado [2].

Por otro lado, también se han llevado a cabo simulaciones en estado estacionario, en donde hay inyección continua (generación) de pares electrón-hueco de acuerdo a la velocidad de absorción. Específicamente, la velocidad de eventos de inyección está determinada por las condiciones de iluminación AM1.5G, la cual considera una velocidad de generación de  $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$  [13]. La velocidad de generación junto con las dimensiones de la caja nos permiten calcular el tiempo de generación,  $t_G$ , de cada evento de inyección durante la simulación. Las simulaciones en estado estacionario se han llevado a cabo con el propósito de estudiar el coeficiente de recombinación. Por esta razón se han considerado dos constantes de recombinación  $k_L$  y  $k_2$ , las cuales son calculadas a partir de los datos de las simulaciones. La diferencia entre  $k_L$  y  $k_2$  es, que una es calculada a través de las movilidades de los portadores de carga, las cuales se determinan a partir del coeficiente de difusión, y la otra es calculada a partir de los eventos de recombinación que hay en el sistema, respectivamente. Es importante hacer hincapié que toda esta información se obtiene de las simulaciones de marcha aleatoria.

## 4.3.- Resultados

### 4.3.1.- Recombinación bimolecular

Una manera muy sencilla de probar si el modelo de recombinación implementado en el algoritmo de marcha aleatoria es bimolecular, es ver como se comporta el tiempo de vida media de los portadores de carga frente al inverso de la concentración inicial. La teoría indica que para una reacción bimolecular se debe de encontrar una dependencia lineal, que es justamente lo que esperamos encontrar.

Este trabajo está enfocado a celdas orgánicas, los parámetros de simulación se muestran en la tabla 3.1. Para esto se hicieron los transientes con diferentes concentraciones iniciales de portadores, y sin generación, de forma que todos los pares electrón-hueco se recombinaron. Una vez que se ha relajado el sistema hayamos el tiempo de vida media el cual corresponde al tiempo en el cual la concentración inicial se reduce a la mitad. Tal como se muestra en la figura 4. 2, esto se hace para cada una de las concentraciones iniciales.

Tabla 4.1.- Tiempo de vida media en función de la concentración de los portadores carga en una celda solar de orgánica.

| $n_0$ ( $1/\text{cm}^3$ ) | $t_{1/2}$ (ns) |
|---------------------------|----------------|
| $3.20 \times 10^{17}$     | 2.12           |
| $4.80 \times 10^{17}$     | 2.02           |
| $6.40 \times 10^{17}$     | 1.88           |
| $8.00 \times 10^{17}$     | 1.83           |
| $9.60 \times 10^{17}$     | 1.79           |

En la tabla 4.1 se muestran las densidades de pares electrón hueco iniciales utilizados en las simulaciones, en esta misma tabla podemos ver los tiempos de vida media. En la Figura 4.2 también se puede observar que el tiempo de vida tiene in comportamiento lineal cuando se le representa en función del inverso de la concentración inicial de portadores. Esto es muy importante porque significa que el modelo empleado considera implícitamente la recombinación bimolecular.

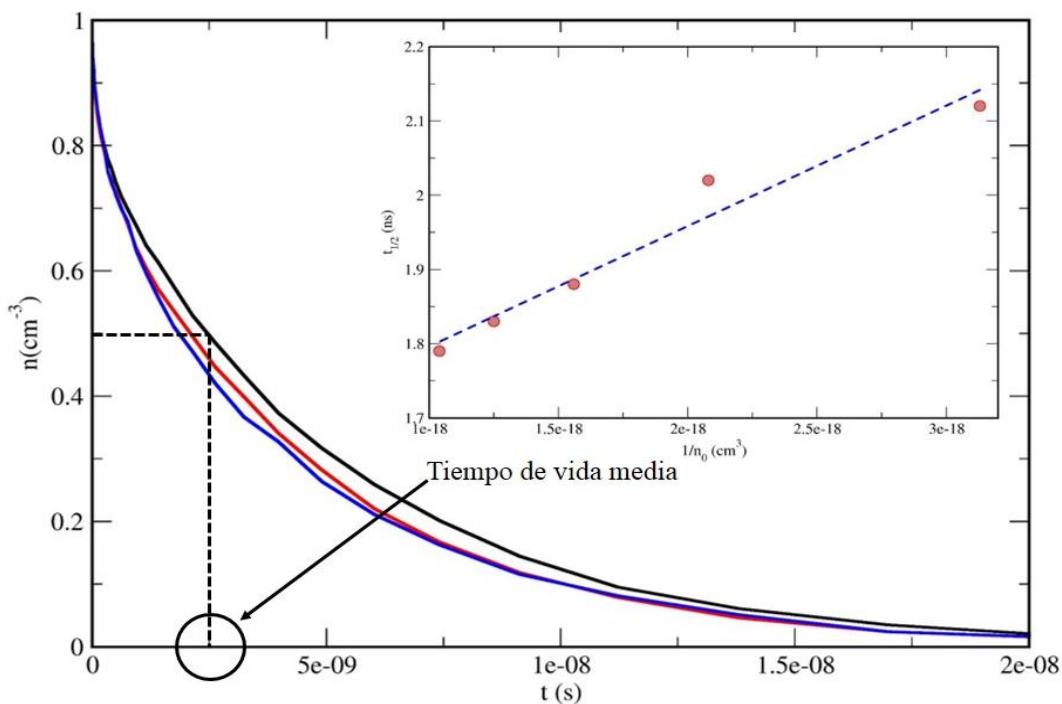


Figura 4.2.- Transiente de recombinación normalizado de los pares electrón-hueco respecto al tiempo en una celda solar orgánica de heterounión (BHJ). El tiempo de vida media corresponde en el punto donde la concentración inicial se ha reducido a la mitad, y cada curva corresponde a una concentración inicial diferente. En el recuadro superior derecho se observa que el tiempo de vida media de los pares electrón-hueco tiene una dependencia lineal con respecto al inverso de la concentración inicial de pares (e-h). De esta manera se puede probar que el proceso de recombinación en las celdas orgánicas BHJ es bimolecular, tal como lo predice la teoría de Langevin.



### 4.3.2.- Constante de recombinación $k_L$ y $k_2$

Una vez que se ha probado que el mecanismo de recombinación es bimolecular se puede hacer un estudio sistemático de la constante de recombinación en función de la temperatura característica de la distribución de trampas de la celda. Recientemente se han publicado trabajos experimentales tanto para celdas orgánicas como para celdas de perovskita donde se reporta que la constante de recombinación ( $k$ ) es mucho más pequeña de lo que predice la teoría de Langevin [14-16].

Para ello se ha calculado el valor de la constante ( $k$ ) por medio de las simulaciones de marcha aleatoria. Tal como se mencionó en la introducción de este capítulo la velocidad de reacción para un sistema bimolecular está dada descrita por la ecuación (4. 2)

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (4. 2)$$

Como se puede ver, la ecuación (4. 2) contiene el término  $\frac{dn}{dt}$ , es decir, la velocidad con la cual los portadores de carga se recombinan. Es en este término donde se puede hacer la conexión con los cálculos de marcha aleatoria, ya que durante la simulación se hace un conteo de los eventos de recombinación en el sistema, de lo cual se obtiene la corriente de recombinación ( $J_{rec}$ ). Por lo tanto si suponemos que  $\frac{dn}{dt} = J_{rec}$ , se puede hacer un despeje simple de la constante  $k_2$ , la cual es análoga a la constante  $k$ , reportada por los artículos mencionados [14, 16].

Para obtener la constante  $k_L$ , primero se obtienen los coeficientes de difusión de electrones y huecos, los cuales corresponden a la pendiente de la línea recta ajustada al desplazamiento cuadrático medio que se obtiene de las simulaciones y con la ayuda de la relación de Einstein se puede encontrar la

movilidad de los portadores de carga. Finalmente con la ayuda de la ecuación 4.3 se encuentra el valor de  $k_L$ .

Tabla 4.2.- Tabla de comparativa de  $k_2$  y  $k_L$  en función de  $T_0$ , extraído de las simulaciones de marcha aleatoria para un semiconductor. En estos cálculos se observa que  $k_2 < k_L$ , lo cual ya ha sido reportado experimentalmente para celdas de perovskita [16].

| $T_0$ | $k_2(\text{m}^3/\text{s})$ | $k_L(\text{m}^3/\text{s})$ |
|-------|----------------------------|----------------------------|
| 600   | $1.29 \times 10^{-18}$     | $1.22 \times 10^{-13}$     |
| 700   | $1.53 \times 10^{-18}$     | $6.09 \times 10^{-14}$     |
| 800   | $1.12 \times 10^{-18}$     | $3.64 \times 10^{-14}$     |
| 900   | $1.14 \times 10^{-18}$     | $1.15 \times 10^{-14}$     |
| 1000  | $7.67 \times 10^{-19}$     | $3.06 \times 10^{-15}$     |

Tabla 4.3.- En esta tabla se muestran los valores de  $k_2$  y  $k_L$  extraídos de las simulaciones de marcha aleatoria para una heterounión de materiales desordenados. En estos cálculos se observa que  $k_2 < k_L$ , lo cual se ha reportado experimentalmente [15].

| $T_0$ | $k_2(\text{m}^3/\text{s})$ | $k_L(\text{m}^3/\text{s})$ |
|-------|----------------------------|----------------------------|
| 600   | $2.881 \times 10^{-19}$    | $1.510 \times 10^{-13}$    |
| 700   | $4.171 \times 10^{-19}$    | $7.900 \times 10^{-14}$    |
| 800   | $3.701 \times 10^{-19}$    | $2.140 \times 10^{-14}$    |
| 900   | $5.743 \times 10^{-19}$    | $4.250 \times 10^{-15}$    |
| 1000  | $3.654 \times 10^{-13}$    | $2.700 \times 10^{-15}$    |

### 4.3.3.- Régimen de recombinación por difusión y por reacción

La recombinación es uno de los principales factores que afectan el desempeño de una celda solar. Como se ha mencionado antes, en las celdas solares es un mecanismo bimolecular el que rige la aniquilación de los portadores de carga. En este sentido hay dos vertientes que se pueden explorar para identificar el alcance que tiene. Por definición se sabe que en un sistema bimolecular la

recombinación tiene una fuerte dependencia con la velocidad a la que se mueven las cargas. Es decir, a medida que aumenta la velocidad de transporte de los portadores de carga aumenta la recombinación, este mecanismo se conoce como recombinación limitada por difusión. Existen algunos estudios que indican que la velocidad de recombinación se hace independiente de la velocidad del transporte de los portadores de cargas. Este régimen se conoce como régimen de reacción.

En este trabajo de tesis se han encontrado las condiciones para las cuales existe un cambio en el régimen de recombinación. En este caso se modela una celda típica de heterounión (BHJ) orgánica. Se ha utilizado el modelo de *hopping* para el transporte, y un mecanismo de recombinación que depende únicamente de la distancia entre el electrón y el hueco.

La propuesta en este caso fue hallar el valor de la constante de recombinación ( $k_2$ ). Para ello se utilizó una velocidad de transporte constante para los electrones haciendo variaciones únicamente en la velocidad de transporte de los huecos. Esto se logró cambiando la masa efectiva de los huecos, lo que implica que al considerar una masa efectiva muy pequeña, estos se mueven tan rápido que se reduce la probabilidad que un electrón y un hueco se encuentren para recombinarse. Por simplicidad en el algoritmo se ha definido la masa efectiva de los huecos en función del prefactor de intento de salto.

$$m_{ef} = \frac{t_{0h}}{t_{0n}} \quad (4.6)$$

Por lo tanto al reducir  $t_{0h}$ , se reduce la masa efectiva de los huecos, por tanto los huecos se mueven más rápido. Lo anterior implica que la velocidad relativa de los electrones es muy pequeña, lo que hace pensar que a velocidades muy grandes de los huecos el sistema alcanza el equilibrio de

recombinación. Este equilibrio se conoce como régimen de recombinación limitado por reacción, ya que la recombinación de los portadores de carga se hace independiente de la difusión.

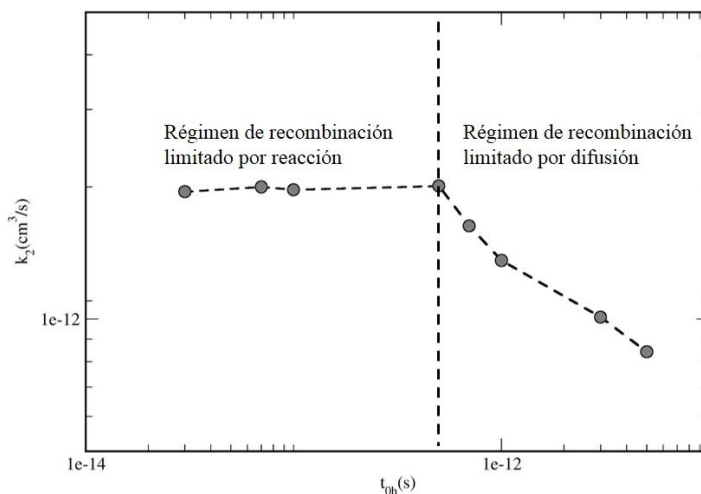


Figura 4.3.- En esta figura, es posible ver que a medida que el los huecos se mueven más rápido la contante  $k_2$ , incrementa hasta alcanzar un estado estacionario. En la parte derecha de la figura se aprecia que la constante  $k_2$  está incrementado lo que indica que el sistema está limitado por difusión. En la parte izquierda de la figura es posible identificar el régimen limitado por reacción, ya que cuando la velocidad de transporte de los huecos es muy grande,  $k_2$  se hace constante, lo que indica que el sistema se encuentra en el equilibrio y la recombinación es independiente de la difusión de los portadores de carga.

#### 4.4.- Referencias del capítulo 4

- [1] V.D. Mihailechi, L.J.A. Koster, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, *Physical Review Letters*, 93 (2004) 216601.
- [2] N. Karl, G. Sommer, *physica status solidi (a)*, 6 (1971) 231-241.
- [3] A. Pivrikas, G. Juška, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliūnas, K. Arlauskas, H. Stubb, *Physical Review B*, 71 (2005) 125205.
- [4] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, R. Österbacka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1167-1171.
- [5] C.G. Shuttle, A. Maurano, R. Hamilton, B. O'Regan, J.C. de Mello, J.R. Durrant, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) -.
- [6] L.J.A. Koster, M. Kemerink, M.M. Wienk, K. Maturová, R.A.J. Janssen, *Advanced Materials*, 23 (2011) 1670-1674.
- [7] L.J.A. Koster, V.D. Mihailechi, P.W.M. Blom, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) -.
- [8] A. Maurano, R. Hamilton, C.G. Shuttle, A.M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C.J. Brabec, J.R. Durrant, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4987-4992.
- [9] A. Foertig, J. Rauh, V. Dyakonov, C. Deibel, *Physical Review B*, 86 (2012) 115302.
- [10] D. Monroe, *Physical Review Letters*, 54 (1985) 146-149.
- [11] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 684-698.
- [12] J. Orenstein, M. Kastner, *Physical Review Letters*, 46 (1981) 1421-1424.
- [13] G. Garcia-Belmonte, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010) 2166-2169.

[14] B. Philippa, M. Stolterfoht, R.D. White, M. Velusamy, P.L. Burn, P. Meredith, A. Pivrikas, The Journal of Chemical Physics, 141 (2014) -.

[15] G.-J.A.H. Wetzelaer, N.J. Van der Kaap, L.J.A. Koster, P.W.M. Blom, Advanced Energy Materials, 3 (2013) 1130-1134.

[16] C. Wehrenfennig, G.E. Eperon, M.B. Johnston, H.J. Snaith, L.M. Herz, Advanced Materials, 26 (2014) 1584-1589.

# Conclusiones

En esta tesis se ha realizado un estudio teórico del transporte, separación y recombinación de carga en una celda solar basada en una heterounión de semiconductores desordenados mediante el método de simulación numérica de marcha aleatoria. El modelo que se utiliza para este trabajo es de carácter general, por lo tanto, nos permite la interpretación de una variedad de procesos de transferencia de carga que ocurren en la interface de varios tipos de celdas, como las celdas orgánicas de heterounión de bulto (BHJ) o las celdas sensibilizadas con colorante ó con semiconductores inorgánicos (DSSC ó QDSC) y otros sistemas análogos.

En el modelo empleado en esta tesis se considera que el transporte se lleva a cabo a través de una serie de estados localizados distribuidos en la banda prohibida de estos materiales. En el capítulo 3 se utiliza una distribución de estados con dependencia exponencial, mientras que el capítulo 4 se emplea una distribución gaussiana para describir la distribución energética de los estados localizados. La recombinación se describe mediante un modelo que solo depende de la distancia entre los portadores de carga.

Con el método empleado se pueden reproducir correctamente las siguientes observaciones experimentales:

- 1) El modelo predice la separación de carga en una heterounión a medida que se incrementa el desplazamiento de bandas, resultando un fotovoltaje superficial (SPV).
- 2) El modelo reproduce la dependencia lineal entre el valor máximo de los transientes SPV y la densidad de carga en una escala doble logarítmica con un exponente cercano a la unidad.
- 3) El modelo predice que el voltaje de circuito abierto en una celda solar orgánica de heterounión de bulto (BHJ) típica es más pequeño que el gap entre las bandas de movilidad de los

- materiales aceptador y donador  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  y el cambio está relacionado a la energía de desorden.
- 4) El modelo predice que hay una dependencia lineal del voltaje de circuito abierto en función del logaritmo de la intensidad de iluminación, tal como se observa en muchas celdas solares de semiconductores desordenados.
  - 5) El modelo también predice la dependencia lineal del voltaje de circuito abierto y el gap tal como se observa experimentalmente en las celdas solares BHJ.
  - 6) El modelo predice que el voltaje de circuito abierto decrece cuando la temperatura incrementa, tal como se ha reportado experimentalmente.
  - 7) El modelo también predice que hay una fuerte dependencia del voltaje de circuito abierto en la distancia de recombinación por tunelamiento, lo cual justifica la fuerte influencia de la morfología en el voltaje de circuito abierto tal como se observa experimentalmente.
  - 8) El modelo predice la dependencia observada del voltaje de circuito abierto con respecto a la iluminación y la corriente de recombinación con respecto al voltaje de circuito abierto en las celdas solares sensibilizadas con semiconductores inorgánicos.
  - 9) El modelo predice que el parámetro  $\beta$  en las celdas solares sensibilizadas con semiconductores inorgánicos siempre es menor que 0.5.
  - 10) Con este modelo se ha demostrado que la recombinación en las celdas orgánicas (BHJ) es un proceso bimolecular, incluso cuando éste se produce en la interfase entre los dos semiconductores.
  - 11) El modelo predice correctamente que la constante de recombinación bimolecular es mucho menor que la constante que predice la teoría de Langevin. Este hecho se ha reportado experimentalmente y se ha sugerido que se debe a la recombinación a través de las trampas o a la separación de los portadores de carga cuando la celda está en circuito abierto.



- 12) Se ha podido demostrar la existencia de dos diferentes regímenes de recombinación para las celdas solares orgánicas. El régimen limitado por difusión en el que la constante de recombinación depende del coeficiente de difusión, el limitado por reacción, donde no existe tal dependencia.

Es importante mencionar que en este trabajo se han modelado tres clases de celdas solares (DSSC, QDSC y OPV), las cuales poseen diferentes características en los principios de operación y funcionamiento, lo cual hace que el modelo empleado sea muy interesante. Por lo tanto se puede concluir que el método de marcha aleatoria es una herramienta muy eficiente y versátil, ya que permite realizar el estudio de los procesos de transporte, separación y recombinación de carga sin la necesidad de un elevado costo computacional, ya que está basado en un modelo simple de transporte y recombinación que no considera la morfología del sistema ni la presencia de un campo eléctrico. En resumen, se puede decir que el método de marcha aleatoria se puede aplicar en diferentes sistemas fotovoltaicos para el análisis de sus características más importantes desde un punto de vista predictivo o comparativo si se desea conocer más a fondo los procesos internos que ocurren en estos dispositivos.

```

Apéndice
Program hyuc
-----
--> SPV: Random Walk in a heterojunction of disordered semi-conductors <-----
This is an...
ACTIVATED HOPPING CONTINUOUS TIME RANDOM WALK method
AIM: SURFACE PHOTOVOLTAGES (2010)
Original N Quirk september 1998
Modified by J.A. Anta, May-August 2006 (diff coef.)
Modified by J.A. Anta, September 2006 (spatial disorder)
Modified by J.A. Anta, November 2006 (spatial disorder: improved)
Modified by J.P. Gonzalez, November 2009 (hopping model)
Modified by J.P. Gonzalez, September 2009 (second charge carrier)
Modified by J.P. Gonzalez, May 2010 (spv measurement in heterojunctions)
Modified by J.A. Anta, March, 2012 (bulk heterojunction solar cell)
Modified by H.J. Mandujano Ramirez, July, 2012 (mean square displacement)
Modified by H.J. Mandujano Ramirez, July, 2013 (Gaussian density of states)
Modified by H.J. Mandujano Ramirez, September, 2013 (Marcus hopping model)
Modified by H.J. Mandujano Ramirez and J.A. Anta, April, 2014 (Marcus hopping for
recombination)
-----
IMPLICIT NONE
fixed parameters:
REAL*8, PARAMETER :: echarge = 1.60217733d-19 ! elementary charge
REAL*8, PARAMETER :: melec = 9.1093897d-31 ! electron mass
REAL*8, PARAMETER :: m2nm = 1d9 ! nanometers to meter
REAL*8, PARAMETER :: temp2kt = 8.613278d-05 ! kelvins to eV (kT)
REAL*8, PARAMETER :: ebin = 0.005 ! energy grid in nofe and gafe histograms
REAL*8, PARAMETER :: epsil0n0 = 8.8547d-12 ! in C/(V.m)
trap attempt frequency and time unit
REAL*8 :: nu0 ! = h/(8*melec*aa**2) or 1/tunit
input parameters (file="hyuc.in")
INTEGER :: np ! number of particles
INTEGER :: nh ! number of holes
REAL*8 :: d,dyz ! size length of simulation box in nm (d --> x-coordinate)
REAL*8 :: d1 ! size length of sem.1
INTEGER :: rcut ! cut-off for hopping between neighbouring traps
REAL*8 :: temp ! temperature in K
REAL*8 :: maxmoves ! maximum number of moves
REAL*8 :: maxtime ! maximum time of simulation in units of tunit or tunith
REAL*8 :: tbin ! bin size for time histograms in units of tunit
REAL*8 :: tunit ! time unit for electrons(t0)
REAL*8 :: tunith ! time unit for holes (t0h)
REAL*8 :: ec1 ! energy of conduction band edge (0 by default) for sem.1 (eV)
REAL*8 :: ec2 ! energy of conduction band edge (0 by default) for sem.2 (eV)
REAL*8 :: ev1 ! energy of valence band edge (0 by default) for sem.1 (eV)
REAL*8 :: ev2 ! energy of valence band edge (0 by default) for sem.2 (eV)
REAL*8 :: ecut1 ! energy cutoff for exponential DOS used for electrons (eV)
REAL*8 :: ecut2 ! energy cutoff for exponential DOS used for electrons (eV)
REAL*8 :: ecut1h ! energy cutoff for exponential DOS used for holes (eV)
REAL*8 :: ecut12 ! energy cutoff for exponential DOS used for holes (eV)
REAL*8 :: temp01 ! characteristic temperature in K for exponential DOS used for electrons in
sem.1
REAL*8 :: temp02 ! characteristic temperature in K for exponential DOS used for electrons in
sem.2
-----
REAL*8 :: temp0h1 ! characteristic temperature in K for exponential DOS used for holes in sem.1
REAL*8 :: temp0h2 ! characteristic temperature in K for exponential DOS used for holes in sem.2
REAL*8 :: alfa ! electron localization radius (nm)
REAL*8 :: alfah ! hole localization radius (nm)
REAL*8 :: alfa1 ! average distance between traps
REAL*8 :: r0 ! electron Bohrs radius in angstroms (for tunneling recombination)
REAL*8 :: ttau ! recombination life time in units of tunit
REAL*8 :: epsilomr ! relative dielectric constant
REAL*8 :: dt1 ! time length between different pulses in s
REAL*8 :: lambda ! reorganization energy in eV
REAL*8 :: v1j ! electronic coupling parameter for electrons in eV
REAL*8 :: v1jh ! electronic coupling parameter for holes in eV
REAL*8 :: lambdaarec ! reorganization energy for recombination in eV
REAL*8 :: v1jrec ! electronic coupling parameter for recombination in eV
-----
INTEGER :: ndist ! number of grid points in distribution of trap energies
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: epiege,pcum
main variables
INTEGER :: ntrap ! number of traps
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: x,y,z ! coordinates of electrons
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: x0,y0,z0 ! initial coordinates of electrons
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xr,yr,zr ! real coordinates of electrons
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xh,yh,zh ! coordinates of holes
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: x0h,y0h,z0h ! initial coordinates of holes
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xrh,yrh,zrh ! real coordinates of holes
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: eh ! energy of electrons
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: wh ! hopping time of electrons
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: wte ! hopping time of holes
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: rt ! recombination times
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: ijump ! hopping-to trap of holes
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: ijmup ! trap number of holes
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: itrape ! hopping-to trap of electrons
LOGICAL, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: otrape ! trap number of electrons
LOGICAL, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: oexist ! if .true. trap is occupied by an electron
LOGICAL, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: oexisth ! if .true. hole "exists"
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: etrape ! trap energy (for electron distribution)
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: etrap ! trap energy (for hole distribution)
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: xtrap ! trap x-coordinate
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: ytrap ! trap y-coordinate
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: ztrap ! trap z-coordinate
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: svoltage ! surface photovoltage (in Vm-2)
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: lvec ! neighbour list
REAL*8 :: tev ! number of neighbours
REAL*8 :: tev01 ! kT (temperature) in eV
REAL*8 :: tev02 ! kT0 (characteristic temperature) in eV for electrons for sem.1
REAL*8 :: tev0h1 ! kT0 (characteristic temperature) in eV for electrons for sem.2
REAL*8 :: tev0h2 ! kT0 (characteristic temperature) in eV for holes for sem.1
REAL*8 :: time ! elapsed time
REAL*8 :: emean ! centre of gaussian DOS
INTEGER :: nbins ! number of time bins in total simulation time per sample
REAL*8 :: ener ! compute total energy of electrons
REAL*8 :: dist ! square displacement
REAL*8 :: efffrac ! rate between effective masses
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: halive ! number of alive electrons
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: halive1 ! number of alive electrons in sem.1
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: halive2 ! number of alive electrons in sem.2
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: halive1 ! number of alive electrons in sem.1
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: halive2 ! number of alive electrons in sem.2
-----
output parameters

```



```

effmfac = tunith/tunit
k0r=k0t*tunit/(dyz*d*id-21)

WRITE(*, '(10x, " program HYUC "/)')
WRITE(*, (" sample size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d, dyz)
WRITE(*, (" semiconductor 1 size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d1, dyz)
WRITE(*, (" semiconductor 2 size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d-d1, dyz)
WRITE(*, (" Trap attempt frequency = ", es15.5, " secs-1") nu0)
WRITE(*, (" Time unit = ", es15.5, " secs") tunit)
WRITE(*, (" number of electrons = ", i4) ) np)
WRITE(*, (" number of holes = ", i4) ) nh)
WRITE(*, (" Maximum time of simulation = ", es15.5, " tunit(s)") 10**maxtime)
! WRITE(*, (" Temperature = ", f7.2, " K") ) temp)
WRITE(*, (" Semiconductor 1 conduction band = ", f7.2, " eV") ) ec1)
WRITE(*, (" Semiconductor 2 conduction band = ", f7.2, " eV") ) ec2)
WRITE(*, (" Semiconductor 1 valence band = ", f7.2, " eV") ) ev1)
WRITE(*, (" Semiconductor 2 valence band = ", f7.2, " eV") ) ev2)
WRITE(*, (" Band gap of sem.1 = ", f7.2, " eV") ) abs(ev1-ec1)
WRITE(*, (" Band gap of sem.2 = ", f7.2, " eV") ) abs(ev2-ec2)
WRITE(*, (" Ecut1 = ", f7.2, " eV") ) ecut1)
WRITE(*, (" Ecut2 = ", f7.2, " eV") ) ecut2)
WRITE(*, (" EcutH1 = ", f7.2, " eV") ) ecutH1)
WRITE(*, (" EcutH2 = ", f7.2, " eV") ) ecutH2)
WRITE(*, (" Recombination prefactor in reduced unit(k0r) = ", es15.5) ) k0r)
WRITE(*, (" alpha1 = ", f7.4) ) -tev/tev01)
WRITE(*, (" alpha2 = ", f7.4) ) -tev/tev02)
WRITE(*, (" alphaH1 = ", f7.4) ) -tev/tev0H1)
WRITE(*, (" alphaH2 = ", f7.4) ) -tev/tev0H2)
WRITE(*, (/2x, "( kt = ", f10.7, ", E = -dV/dx) = ", f10.7, " eV "/) ) &
tev

WRITE (5, (/10x, " program HYUC "/) )
WRITE (5, (" sample size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d, dyz)
WRITE (5, (" semiconductor 1 size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d1, dyz)
WRITE (5, (" semiconductor 2 size (x, and yz) = ", f10.5, 1x, f10.5" nm"), d-d1, dyz)
WRITE (5, (" Trap attempt frequency = ", es15.5, " secs-1") nu0)
WRITE (5, (" Time unit = ", es15.5, " secs") tunit)
WRITE (5, (" number of electrons = ", i4) ) np)
WRITE (5, (" number of holes = ", i4) ) nh)
WRITE (5, (" Maximum time of simulation = ", es15.5, " tunit(s)") 10**maxtime)
! WRITE (5, (" Temperature = ", f7.2, " K") ) temp)
WRITE (5, (" Semiconductor 1 conduction band = ", f7.2, " eV") ) ec1)
WRITE (5, (" Semiconductor 2 conduction band = ", f7.2, " eV") ) ec2)
WRITE (5, (" Semiconductor 1 valence band = ", f7.2, " eV") ) ev1)
WRITE (5, (" Semiconductor 2 valence band = ", f7.2, " eV") ) ev2)
WRITE (5, (" Band gap of sem.1 = ", f7.2, " eV") ) abs(ev1-ec1)
WRITE (5, (" Band gap of sem.2 = ", f7.2, " eV") ) abs(ev2-ec2)
WRITE (5, (" Ecut1 = ", f7.2, " eV") ) ecut1)
WRITE (5, (" Ecut2 = ", f7.2, " eV") ) ecut2)
WRITE (5, (" EcutH1 = ", f7.2, " eV") ) ecutH1)
WRITE (5, (" EcutH2 = ", f7.2, " eV") ) ecutH2)
WRITE (5, (" Recombination prefactor in reduced unit(k0r) = ", es15.5) ) k0r)
WRITE (5, (" alpha1 = ", f7.4) ) -tev/tev01)
WRITE (5, (" alpha2 = ", f7.4) ) -tev/tev02)
WRITE (5, (/2x, "( kt = ", f10.7, ", E = -dV/dx) = ", f10.7, " eV "/) ) &
tev

! **** Build up trap network *****
nn = nint(d/alat)
nyz = nint(dyz/alat)
ntrap = nn*nyz**2

ALLOCATE (otrape(ntrap),otrapph(ntrap),etrape(ntrap),etraph(ntrap),ytrap(ntrap),ztrap
(ntrap))
ALLOCATE (ivec(ntrap,700),iv(ntrap))
JUST TO CHECK: simple cubic lattice

ik = 0
DO isx=1,nn
DO isy=1,nyz
ik = ik + 1
xtrap(ik) = (isx-1)*alat
ytrap(ik) = (isy-1)*alat
ztrap(ik) = (isz-1)*alat
ENDDO
ENDDO
! CREATE random lattice
!*****
!seed = 10
!call system_clock(COUNT = iclock)
!call random_seed(size = nseed)
!ALLOCATE (iseed(nseed))
!seed = iseed*iclock
!call random_seed (/PUT = iseed)
!DEALLOCATE (iseed)
!*****
! Random number generator
CALL RANDOM_SEED(size=ni)
ALLOCATE (seed(ni))
CALL SYSTEM_CLOCK(COUNT=clock)
seed = clock + 37*(/q-1,q=1..n/))
CALL RANDOM_SEED(PUT = seed)
!DEALLOCATE (seed)

DO ik=1,ntrap
call random_number(r)
xtrap(ik) = r*d
call random_number(r)
ytrap(ik) = r*d*yz
call random_number(r)
ztrap(ik) = r*d*yz
ENDDO

DO ik=1,ntrap
WRITE (25, '(i6,2x,f6.3,2x,f6.3,2x,f6.3)') ik,xtrap(ik),ytrap(ik),ztrap(ik)
ENDDO

computing neighbour List
WRITE(*,(' Computing neighbour List... '))
ivec = 0
rcut2 = rcut*rcut
DO ik=1,ntrap
rcut2x = rcut2
111 DO it = ik+1,ntrap
dix = xtrap(ik)-xtrap(it)
diy = ytrap(ik)-ytrap(it)
diz = ztrap(ik)-ztrap(it)
P.B.C here: (Not for x-coordinate...)
dix = dix - d*nint(dix/d)
diy = diy - d*ntint(diy/dyz)
diz = diz - d*ntint(diz/dyz)
jump2 = dix**2 + diy**2 + djz**2
IF (Jump2.lt.rcut2x) THEN

```



```

22
OPEN(37, file='enerhisth2.dat', status='unknown')
DO i=int(ev2/ebin), eh1stbinh2, i For an exponential distribution of state
DO i=ini1stbinh2, eh1stbinh2, eh1stbinh2
ngofe = gofeh2(i)/sum(gofeh2)/ebin
IF (ngofe.ne.0) THEN
WRITE(37, '(4(e12.5,1x))') real(i)*ebin, ngofe
ENDIF
ENDDO
CLOSE(37)

Total simulation time
WRITE(*, '( Total simulation time = ,e15.5, " secs")') 10**maxtime
WRITE(*, '( Time window = ,e15.5, " secs")') maxtime
WRITE(*, '( Total simulation time = ,e15.5, " secs")') tbin
WRITE(15, '( Total simulation time = ,e15.5, " secs")') 10**maxtime
WRITE(15, '( Time window = ,e15.5, " secs")') maxtime
WRITE(*, 'total number of traps', ntrap)
WRITE(15, 'total number of traps', ntrap)

WRITE(*, *) 'distribute electrons throughout sample...'
WRITE(15, *) 'distribute electrons throughout sample...'

distribute electrons throughout sample
DO j=1, np ! loop over number of particles
random distribution of electrons...

CONTINUE
call random_number(r)
ik=int(r*ntrap+1)
IF (otrap(ik)) GOTO 21 ! trap already occupied
IF (xtrap(ik).lt.dl) GOTO 21 ! electrons placed in "right" semiconductor
IF (xtrap(ik).ge.dl) GOTO 21 ! electrons placed in "left" semiconductor

e(j) = etrap(ik)
x(j) = xtrap(ik)
y(j) = ytrap(ik)
z(j) = ztrap(ik)
itrap(j) = ik
otrap(ik) = .true. ! trap occupied

ENDDO

WRITE(*, *) 'compute waiting times and jumps for each electron...'
WRITE(15, *) 'compute waiting times and jumps for each electron...'

DO j=1, np ! compute waiting times and jumps for each electron using hopping model
call settimh(j) ! this sets up wte(j) and ijumpe(j) using hopping model
Note: along the simulation, every electron should have a waiting time
and a most probable jump (specified by the trap number of the trap
it jumps to)

ENDDO

WRITE(*, *) 'compute waiting times and jumps for each electron...'
WRITE(15, *) 'compute waiting times and jumps for each electron...'

DO j=1, np ! compute waiting times and jumps for each electron using hopping model
call settimh(j) ! this sets up wte(j) and ijumpe(j) using hopping model
Note: along the simulation, every electron should have a waiting time
and a most probable jump (specified by the trap number of the trap
it jumps to)

ENDDO

WRITE(*, *) 'distribute holes throughout sample...'
WRITE(15, *) 'distribute holes throughout sample...'

distribute holes throughout sample
DO j=1, np ! loop over number of particles
ive = iv(itrape(j))

CONTINUE
call random_number(r)
ike = int(r*ive+1, 0)
ik = int(ran1()*ive+1, 0)
ik = ivec(itrape(j), ike) ! choose randomly an electron neighbour
IF (otrap(ik)) GOTO 22 ! trap already occupied by a hole
IF (xtrap(ik).lt.dl) GOTO 22 ! holes placed in "right" semiconductor
IF (xtrap(ik).ge.dl) GOTO 22 ! holes placed in "left" semiconductor

eh(j) = etrap(ik)
xh(j) = xtrap(ik)
yh(j) = ytrap(ik)
zh(j) = ztrap(ik)
itrap(j) = ik
otrap(ik) = .true. ! trap occupied

ENDDO

WRITE(*, *) 'compute waiting times and jumps for each hole...'
WRITE(15, *) 'compute waiting times and jumps for each hole...'

DO j=1, np ! compute waiting times and jumps for each hole
call settimh(j) ! this sets up wth(j) and ijumh(j) using hopping model
Note: along the simulation, every hole should have a waiting time
and a most probable jump (specified by the trap number of the trap
it jumps to)

ENDDO

DO i=1, np ! compute recombination times
call recomb(i)

ENDDO

WRITE(*, *) 'recombination times computed'
WRITE(15, *) 'recombination times computed'

initial positions
x0 = x
y0 = y
z0 = z
xr = x
yr = y
zr = z
x0h = xh
y0h = yh
z0h = zh
xrh = xh
yrh = yh
zrh = zh

-----
begin simulation run
! ? einjected = 0
! ? hinjected = 0
ioutput=0
time=0
itl = 0
WRITE(*, *) 'begin simulation run...'
WRITE(15, *) 'begin simulation run...'
WRITE(20, *) 'begin simulation run...'

```

```

DO WHILE (.true.)
|
| IF (imoves.ge.maxmoves) THEN
| WRITE(*,*) 'maximum number of moves about to be exceed', maxmoves
| WRITE(15,*) 'maximum number of moves about to be exceed', maxmoves
| STOP
|
| ENDDIF
|
| Electron-hole injection after an arbitrary amount of time...
| IF (int(time/dt1).gt.npulse) THEN
| npulse = npulse + 1
| einjected = .false.
| hinjected = .false.
| WRITE (*,*) 'new injection of an electron hole pair'
|
| 23
| CONTINUE
| call random_number(r)
| l = int(r*nttrap)+1
| m = int(rani()*nttrap)+1
| IF (otrap(l).GOTO 23
| IF (xtrap(l).lt.d1) GOTO 23 ! electron injected in the right semiconductor
| IF (xtrap(l).ge.d1) GOTO 23 ! electron injected in the left semiconductor
| DO j = 1,np
| IF (l.eq.ijumpe(j)) GOTO 23
| ENDDO
| otrap(l) = .true.
|
| 24
| CONTINUE
| call random_number(r)
| m = int(r*nttrap)+1
| l = int(rani()*nttrap)+1
| IF (otrap(m).GOTO 24
| IF (xtrap(m).lt.d1) GOTO 24 ! hole injected in the right semiconductor
| IF (xtrap(m).ge.d1) GOTO 24 ! hole injected in the left semiconductor
| DO j = 1,nh
| IF (m.eq.ijumpeh(j)) GOTO 24
| ENDDO
| otrap(m) = .true.
|
| DO j=1,np
| IF (.NOT.oexist(j)) THEN
| itrape(j) = .true.
| e(j) = etrape(l)
| x(j) = xtrap(l)
| y(j) = ytrap(l)
| z(j) = ztrap(l)
| call setttime(j) ! this sets up wte and ijumpe
| call recomb(t)
| einjected = .true.
| WRITE(*,*) 'an old electron gets re-lived',j
| EXIT
| ENDDIF
| ENDDO
| IF (.NOT.einjected) THEN
| np = np + 1
| oexist(np) = .true.
| itrape(np) = l
| e(np) = etrape(l)
| x(np) = xtrap(l)
| y(np) = ytrap(l)
| z(np) = ztrap(l)
| call setttime(np) ! this sets up wte and ijumpe
| call recomb(np)
| WRITE(*,*) 'a new electron is injected',j
| einjected = .true.
| ENDDIF
| DO j=1,nh
| IF (.NOT.oexisth(j)) THEN
|
| 25
| oexisth(j) = .true.
| itraph(j) = m
| eh(j) = etraph(m)
| xh(j) = xtraph(m)
| yh(j) = ytraph(m)
| zh(j) = ztraph(m)
| call setttimeh(j) ! this sets up wth and ijumpeh
| call recombh(j)
| hinjected = .true.
| WRITE(*,*) 'an old hole gets re-lived',j
| EXIT
| ENDDIF
| IF (.NOT.hinjected) THEN
| nh = nh + 1
| oexisth(nh) = .true.
| itraph(nh) = m
| eh(nh) = etraph(m)
| xh(nh) = xtraph(m)
| yh(nh) = ytraph(m)
| zh(nh) = ztraph(m)
| call setttimeh(nh) ! this sets up wth and ijumpeh
| call recombh(nh)
| WRITE(*,*) 'a new hole is injected',j
| hinjected = .true.
| ENDDIF
| ENDDO
| security: if two electrons in the same trap or tend to jump to the same trap, stop
| DO i=1,np-1
| DO j=i+1,np
| IF (itrape(i).eq.itrape(j)) THEN ! TWO ELECTRONS SHARE THE SAME BED!
| IF (oexist(i).AND.oexist(j)) THEN
| WRITE(*,*) 'TWO electrons share the same bed!',i,j,itrape(i)
| WRITE(*,*) 'IMMORAL --> FORBIDDEN'
| STOP
| ENDDIF
| ENDDO
| IF (ijumpe(i).eq.ijumpe(j)) THEN ! TWO ELECTRONS WANT THE SAME BED!
| IF (oexist(i).AND.oexist(j)) THEN
| WRITE(*,*) 'TWO electrons tend to jump to the same trap',i,j,ijumpe(i)
| WRITE(*,*) 'PROBLEMS IN FUTURE --> FORBIDDEN'
| STOP
| ENDDIF
| ENDDO
| security: if two holes in the same trap or tend to jump to the same trap, stop
| DO i=1,nh-1
| DO j=i+1,nh
| IF (itraph(i).eq.itraph(j)) THEN ! TWO HOLES SHARE THE SAME BED!
| IF (oexisth(i).AND.oexisth(j)) THEN
| WRITE(*,*) 'TWO holes share the same bed!',i,j,itrape(i)
| WRITE(*,*) 'IMMORAL --> FORBIDDEN'
| STOP
| ENDDIF
| ENDDO
| IF (ijumpeh(i).eq.ijumpeh(j)) THEN ! TWO HOLES WANT THE SAME BED!
| IF (oexisth(i).AND.oexisth(j)) THEN
| WRITE(*,*) 'TWO holes tend to jump to the same trap',i,j,ijumpeh(i)
| WRITE(*,*) 'PROBLEMS IN FUTURE --> FORBIDDEN'
| STOP
| ENDDIF
| ENDDO

```







```

DO j=1,nh
  IF (oeexisth(j)) THEN
    ah = ah + 1
    IF (yh(j).lt.d1) THEN
      ELSE
        ah1 = ah1 + 1
        ah2 = ah2 + 1
      ENDIF
    ENDIF
  ENDDO
  naLive(index0+1:index) = naLive(index0+1:index) + ap
  naLive(index0+1:index) = naLive(index0+1:index) + ah
  naLive(index0+1:index) = naLive(index0+1:index) + ap1
  naLive(index0+1:index) = naLive(index0+1:index) + ap2
  haLive(index0+1:index) = haLive(index0+1:index) + ah1
  haLive(index0+1:index) = haLive(index0+1:index) + ah2
  index0 = index
ENDIF
!
!*****compute mean square displacement for electrons and holes*****
!*****
!
IF (mint(log10(time)/tbin)+1.gt.ioutput) THEN
  ioutput = ioutput + 1
  sumap = 0.0
  DO i=1,np
    sumap = sumap + (xr(i)-x0(i))**2 + (yr(i)-y0(i))**2 + (zr(i)-z0(i))**2
  ENDDO
  msde(nint(log10(time)/tbin)) = msde(nint(log10(time)/tbin)) + sumap
  sumah = 0.0
  DO i=1,nh
    sumah = sumah + (xrh(i)-x0h(i))**2 + (yrh(i)-y0h(i))**2 + (zrh(i)-z0h(i))**2
  ENDDO
  msdh(nint(log10(time)/tbin)) = msdh(nint(log10(time)/tbin)) + sumah
ENDIF
!*****
! compute occupancy histograms
DO i=1,np
  IF (xtrap(1trape(i)).lt.d1) THEN
    ELSE
      nofe1(int(e(i)/ebin)-1) = nofe1(int(e(i)/ebin)-1) + 1
      nofe2(int(e(i)/ebin)-1) = nofe2(int(e(i)/ebin)-1) + 1
    ENDIF
  ENDDO
DO i=1,nh
  IF (xtrap(1traph(i)).lt.d1) THEN
    ELSE
      nofeh1(int(eh(i)/ebin)-1) = nofeh1(int(eh(i)/ebin)-1) + 1
      nofeh2(int(eh(i)/ebin)-1) = nofeh2(int(eh(i)/ebin)-1) + 1
    ENDIF
  ENDDO
! If electrons run out finish calculation
!

```

```

IF (count(oeexist).eq.0) THEN
  index = int(log10(time)/tbin)+1
  svoltage(index0+1:index) = svoltage(index0+1:index) + sep
  WRITE(*,*) 'finish simulation--> number of "alive" electrons = ',count(oeexist)
  WRITE(15,*) 'finish simulation--> number of "alive" electrons = ',count(oeexist)
  WRITE(20,*) 'finish simulation--> number of "alive" electrons = ',count(oeexist)
  EXIT
ENDIF
ENDDO
!-----
! simulation ends
!-----
WRITE(15, '(5x," number of moves = ",es15.5)') imovess
WRITE(*, '(5x," number of moves = ",es15.5)') imovess
WRITE(15, '(5x," total number of moves = ",es15.5)') imoves
WRITE(*, '(5x," total number of moves = ",es15.5)') imoves
WRITE(15, '(5x," number of rec. events = ",es15.5)') irecsc
WRITE(*, '(5x," number of rec. events = ",es15.5)') irecsc
WRITE(15, '(5x," total number of rec. events = ",es15.5)') irecs
WRITE(*, '(5x," total number of rec. events = ",es15.5)') irecs
WRITE(15, '(5x," recombination current ",es15.5,"cm-2s-1")') &
  real(irecs)/real(isample)/10**maxtime/tunit/dy**2/id-14
WRITE(*, '(5x," recombination current ",es15.5,"cm-2s-1")') &
  real(irecs)/real(isample)/10**maxtime/tunit/dy**2/id-14
WRITE(15, '(5x," recombination current ",f15.2,"macm-2")') &
  real(irecs)/real(isample)/10**maxtime/tunit/dy**2/id-14*echarge*1000
WRITE(*, '(5x," recombination current ",f15.2,"macm-2")') &
  real(irecs)/real(isample)/10**maxtime/tunit/dy**2/id-14*echarge*1000
! Compute number of samples to average
OPEN(17,file='isamples.dat')
WRITE(17,*) isample
CLOSE(17)
! Compute surface photovoltage
OPEN(27,file='spv.dat',status='unknown')
OPEN(29,file='spv2.dat',status='unknown')
DO i=1,nbins
  WRITE(27,*) real(i)*tbin,svoltage(i)/real(isample)
  WRITE(29,*) (10**(i*tbin))*tmit,svoltage(i)/real(isample)
ENDDO
CLOSE(27)
CLOSE(29)
!
OPEN(47,file='naLive.dat',status='unknown')
OPEN(477,file='naLive.dat',status='unknown')
OPEN(49,file='haLive.dat',status='unknown')
OPEN(499,file='haLive.dat',status='unknown')
DO i=1,nbins
  rtime = tunit*(10**(real(i)*tbin))
  WRITE(47,*) real(i)*tbin,naLive(i)/real(isample),naLive(i)/real(isample),naLive(i)/real(isample)
  WRITE(477,*) rtime,naLive(i)/real(isample)/np,naLive(i)/real(isample)/np,naLive(i)/real(isample)/np
  WRITE(49,*) real(i)*tbin,haLive(i)/real(isample),haLive(i)/real(isample),haLive(i)/real(isample)
  WRITE(499,*) rtime,haLive(i)/real(isample)/np,haLive(i)/real(isample)/np,haLive(i)/real(isample)/np
ENDDO
CLOSE(47)
CLOSE(477)
CLOSE(49)
CLOSE(499)
! compute energy distribution of particles
!

```



```

wte(i) = wti(ikh)
ti = wti(ikh)
ijumpe(i) = wi(ikh)
k = ikh
ENDIF
ENDDO
DO j=1,np
IF (.not.oexist(j)) CYCLE
IF ((j.ne.1).AND.(ijumpe(1).eq.ijumpe(j))) THEN ! same "ijump" trap, problems in future!!
wti(k) = 1080
GOTO 54
ENDIF
ENDDO
DEALLOCATE (wti,wl)
controls:
IF (itrape(i).eq.ijumpe(i)) THEN
print *, i,itrape(i),ivh,ikh,ik,ijumpe(i),wte(i)
STOP 'SETTIME: jumping to the same trap!!!'
ENDIF
IF (otrape(ijumpe(i))) THEN
print *, i,itrape(i),ivh,ikh,ik,ijumpe(i),wte(i)
STOP 'SETTIME: jumping to an occupied trap!!!'
ENDIF
END SUBROUTINE settime
SUBROUTINE settimeh(i)
! this subroutine computes the minimum hopping time for hole "i"
! and the neighbouring trap for which that time corresponds using hopping transport model
IMPLICIT NONE
INTEGER, INTENT(IN) :: i
INTEGER :: ik,ivh,ikh,j,k
REAL*8 :: rdisth,ti,dxh,dyh,dzh
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: wti
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: wl
ALLOCATE (wti(700),wl(700))
IF (.NOT.otraph(itrapp(i))) STOP 'electron is not occupying its own trap!!!'
ivh = iv(itrapp(i))
DO ikh = 1,ivh
ik = ivec(itrapp(i),ikh)
dxh = xtrap(ik)-xh(i)
dyh = ytrap(ik)-yh(i)
dzh = ztrap(ik)-zh(i)
dxh = dxh - d*minint(dxh/d)
dyh = dyh - d*minint(dyh/dyz)
dzh = dzh - d*minint(dzh/dyz)
rdisth = sqrt((dxh**2) + (dyh**2) + (dzh**2))
! hopping times for each neighbour are calculated using hopping model
IF ((ik.gt.ntrap).OR.(ik.eq.itrapp(i))) THEN ! trap does not exist, trap occupied or same trap
wti(ikh) = 1080
ELSE IF (otrapp(ikh)) THEN ! trap already occupied by a hole

```

```

wti(ikh) = 1080
ELSE
call random_number(r)
!For hopping model
(2*tev)) wti(ikh) = -log(r)*effmfac*exp((2*rdisth)/alfah)*exp(((eh(i)-etrapp(ikh))+abs(etrapp(ikh)-eh(i)))/
!For Marcus hopping model
wti(ikh) = -log(r)*efmfac*exp((2*rdisth)/alfah)*(v|j|t**2)*I/sqrt((lambda+2ev)/(4*tev*lambda)) &
*exp(((eh(i)-etrapp(ikh)+lambda)**2)/(4*tev*lambda))
ENDIF
ENDIF
wi(ikh) = ik
ENDDO
! The minimum hopping time for hole i is calculated
55 ti = 1080
DO ikh = 1,ivh
IF (wti(ikh).lt.ti) THEN
wti(i) = wti(ikh)
ti = wti(ikh)
ijumpe(i) = wi(ikh)
k = ikh
ENDIF
ENDDO
DO j=1,np
IF (.not.oexisth(j)) CYCLE
IF ((j.ne.1).AND.(ijumpeh(1).eq.ijumpeh(j))) THEN ! same "ijump" trap, problems in future!!
wti(k) = 1080
GOTO 55
ENDIF
ENDDO
DEALLOCATE (wti,wl)
controls:
IF (itrapp(i).eq.ijumpeh(i)) THEN
print *, i,itrapp(i),ivh,ikh,ik,ijumpeh(i),wth(i)
STOP 'SETTIME: jumping to the same trap!!!'
ENDIF
IF (otrapph(ijumpeh(i))) THEN
print *, i,itrapp(i),ivh,ikh,ik,ijumpeh(i),wth(i)
STOP 'SETTIME: jumping to an occupied trap!!!'
ENDIF
END SUBROUTINE settimeh
SUBROUTINE recomb(t)
! this subroutine computes the recombination time between particles
IMPLICIT NONE
INTEGER, INTENT(IN) :: i
INTEGER :: j,k
REAL*8 :: qdist,dxq,dyq,dzq
tunneling recombination times are computed
DO j=1,nh
IF (.not.oexisth(j)) CYCLE
dxq = x(i)-xh(j)
dyq = y(i)-yh(j)
dzq = z(i)-zh(j)

```





```

edisth1 = tev0h1*log(1-ran1())
IF (edisth1.lt.0) CYCLE
IF (edisth1.lt.ecuth1) EXIT
ENDDO

(3) use gaussian DOS:
DO WHILE(.true.)
edisth1 = tev0h1*gasdev()
IF(abs(edisth1).lt.ecuth1) EXIT
ENDDO

END FUNCTION edisth1
FUNCTION edisth2()
!
! uses DOS to set the energy of a site
!
IMPLICIT NONE
INTEGER :: j
REAL*8 :: edisth2
REAL*8 :: r,delta
REAL*8 :: a1,a2,a3
! (2) use exponential DOS :
DO WHILE(.true.)
call random_number(r)
edisth2 = tev0h2*log(1-ran1())
IF (edisth2.lt.0) CYCLE
IF (edisth2.lt.ecuth2) EXIT
ENDDO

(3) use gaussian DOS:
DO WHILE(.true.)
edisth2 = tev0h2*gasdev()
IF(abs(edisth2).lt.ecuth2) EXIT
ENDDO

END FUNCTION edisth2
FUNCTION gasdev()
!
! generates a normally distributed random number with zero mean and
! unit variance using ran1() as the source of uniform deviates
! Taken from Numerical Recipes
REAL*8 :: gasdev
REAL*8 :: r
INTEGER :: iset
REAL*8 :: fac,gset,rsq,v1,v2
SAVE iset,gset
DATA iset/0/
!call random_seed !(PUT = iseed)
IF (iset.eq.0) THEN
call random_number(r)
v1=2*r-1
v2=2*r-1
v1=2*ran1()-1
v2=2*ran1()-1
rsq = v1**2+v2**2
IF (rsq.ge.1.or.rsq.eq.0) GOTO 1
fac = sqrt(-2*log(rsq)/rsq)
gset = v1*fac
gasdev = v2*fac
iset = 1
ELSE
gasdev = gset
iset = 0
ENDIF
RETURN
END FUNCTION gasdev

```

```

=====
FUNCTION ran1()
!
! random number generator. Interval: (0,1)
!
REAL*8 :: ran1
sem = dmod(16807.0d0*sem , 2147483647.0d0)
ran1 = sem / 2147483648.
END FUNCTION ran1

=====
FUNCTION ran1()
!
! random number generator. Interval: (0,1)
!
use numz
implicit none
real*8 :: ran1,x
call random_number(x) ! built in fortran 90 random number function
ran1=x
END FUNCTION ran1

=====
END PROGRAM hyuc

```