

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

МАРАСУЛОВ МУРАД БАБИРОВИЧ

**НАНОСТРУКТУРАЛАРДА ҚУЁШ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ
3-АВЛОДИНИ ЯРАТИШДА КЎП ЭКСИТОНЛИ ГЕНЕРАЦИЯНИНГ
ТАЪСИРИ**

02.00.12- Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

**Физика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
физическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on physical
sciences**

Марасулов Мурад Бабинович

Наноструктураларда куёш элементларининг 3-авлодини яратишда
кўп экситонли генерациянинг таъсири..... 3

Марасулов Мурад Бабинович

Эффект множественной экситонной генерации в наноструктурах для
создания солнечных элементах 3-го поколения 21

Marasulov Murad Babirovich

The effect of multiple exciton generation in nanostructures for the creation
of the 3rd generation solar cells 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

МАРАСУЛОВ МУРАД БАБИРОВИЧ

**НАНОСТРУКТУРАЛАРДА ҚУЁШ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ
3-АВЛОДИНИ ЯРАТИШДА КЎП ЭКСИТОНЛИ ГЕНЕРАЦИЯНИНГ
ТАЪСИРИ**

02.00.12- Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология

**ФИЗИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Физика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.3.PhD/FM527 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасига (polchemphys.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Тураева Нигора Назаровна физика фанлари доктори, катта илмий ходим
Расмий оппонентлар:	Матрасулов Даврон Урунович физика фанлари доктори, профессор Юлдашев Шавкат Узгенович физика фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	Ислом Каримов номидаги Тошкент Давлат техника университети

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «23» декабрь соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2022 йил «9» декабрь куни тарқатилди.

(2022 йил «____» ____ даги ____ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш. Рашидова

Илмий даражалар берувчи бир марталик Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор, академик

И.Н. Нурғалиев

Илмий даражалар берувчи бир марталик Илмий кенгаш котиби, ф-м.ф.д., катта илмий ходим

Н.Н. Ашуров

Илмий даражалар берувчи бир марталик Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда куёш энергиясини электр энергиясига айлантиришда, экологик тоза, иқтисодий самарали органик-ноорганик материаллардан фойдаланишга алоҳида эътибор берилмоқда. Ушбу йўналишда Шокли Квизер чегара қийматларига нисбатан юқори самарадорликка эга куёш элементларининг кейинги авлодларини яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ҳозирги кунда дунёнинг етакчи илмий-тадқиқот марказларида ёруғликни бошқариш қобилиятига эга оптоэлектроник қурилмаларнинг универсал таркибий қисмларини, шунингдек энергия оқимини деярли атом даражасига қадар бошқарувчи нанотузилишли материалларни яратиш ва ишлаб чиқариш бўйича илмий тадқиқотлар жадал олиб бормоқда. Бу борада наноструктура тузилишли куёш элементлари – наносимлар ва квант нуқталар катта истиқболга эга ва куёш энергиясини электр энергиясига айлантириш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади.

Республикамизда ноанъанавий энергия манбаларидан, биринчи навбатда, куёш энергиясидан фойдаланишни кенгайтиришга ва ушбу йўналишда жаҳон миқёсида фундаментал ва амалий ишларни амалга оширишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мамлакатимизни янада ривожлантириш бўйича Янги Ўзбекистоннинг Тараққиёт стратегиясида¹ ва 2030-йилгача бўлган илм-фанни ривожлантириш концепциясида² “Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишни кенгайтириш ва қўллаб-қувватлаш...” вазифалари белгилаб берилган. Бу борада Ўзбекистон Республикасида ҳозирги вақтда маълум бўлган энергия конверциясининг самарадорлигини 25,7% дан ошириш учун квант нуқталари бўлган органик-ноорганик куёш элементларини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2772-сон “2017 — 2021 йилларда электротехника саноати бошқарувини жадал ривожлантириш ва диверсификациялашни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2017 йил 13 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда Ўзбекистон Республикасининг 2019 йил 21 майдаги ЎРҚ-539-сон “Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланиш тўғрисида” Қонуни, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг II “Энергетика,

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022–2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида» Фармони.

² Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 29 октябрдаги ПФ-6097-сон «Илм-фанни 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида» Фармони

энерготехнологиялар ва муқобил энергия манбалари” ҳамда VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида учинчи авлод қуёш элементларини барқарорлиги ва самарадорлиги кўтариш учун наноструктураларда кўп экситон генерация таъсирига қаратилган илмий изланишлар жадаллик билан олиб борилмоқда. Чоп этилган нашрларнинг кўпчилигида асосан квант нуқталар билан қўшилган қуёш элементлари самарадорлигини оширишга бағишланган. Жумладан, кўп экситон генерация эффекти асосида наноструктурали қуёш элементларини ўрганиш бўйича дунёнинг кўплаб етакчи илмий марказларнинг олимлари Гретцель М., Нозик А., Бирд М., Климов В., Шаллер Р.Д., Захидов А., Каннингхэм П., Падилха Л., Грин Р., Сеок С.И., Парк Н.Г., Миясака Т., Ридели Т., Дейбл К. ва бир қатор илмий мактаблар катта ҳисса қўшишган.

Республикамизда мазкур йўналиш ривожига академик Рашидова С.Ш., профессорлар Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Матрасулов Д.У., Ашуров Н.Р., ва бошқалар наноструктурали учинчи авлод қуёш фототашкил этувчиларда кўп экситонли генерация жараёнини ўрганишда ўз ҳиссаларини қўшган.

Ушбу изланишларга қадар адабиётларда квант нуқта ва наносимларда кўп экситонли генерация эффектини амалга оширишда электрон ковак жуфтлигини квант чиқишини, кўп экситонли генерация эффектини ўлчам ва ўлчамийлигига боғлиқлиги, кўп экситонли генерация эффектнинг микроскопик механизми, шунингдек электрон ковак жуфтлигини бўлинишида сирт юзасининг таъсири тажриба натижаларини талқин қилиш масалалари етарлича ўрганилмаган. Мазкур йўналишда органик-ноорганик материалларнинг хусусиятлари етарлича таҳлил қилиш ва яқин келажакда биринчи авлод қуёш элементларига хос бўлган иқтисодий кўрсаткичларга эришишиш истиқболларини юзага келтиради.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот иши режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф7-Т-008 «Маҳсус хоссали нанополимер системаларнинг табиий ва синтетик полимерлар модификацияси ва реакция шароитлари билан боғлиқлиги» (2012-2016 йй.) фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади кўп экситонли генерация асосида учинчи авлод қуёш элементларининг қуёш энергиясини электр энергиясига самарали айлантиришнинг молекуляр механизмларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кичик ўлчовли наноструктураларда ўлчами ва ўлчамийлиги қараб кўп экситонли генерациянинг статистик назариясини ишлаб чиқиш;

квант силкиниш назарияси асосида микроскопик кўп экситонли генерация назариясини ишлаб чиқиш ҳамда муҳим кўп экситонли генерация омилларини назарий ўрганиш;

кўп экситон генерация эффектидан фойдаланиш учун полимер матрицаси орқали квант нуқта - квант нуқта контактлари ва сирт ролини ўрганиш ҳамда зарядни самарали ажратиш учун фуллерен- полимердан фойдаланиш.

Тадқиқотнинг объекти кўп экситонли генерация эффектини намоён этиладиган кичик ўлчовли наноструктуралар, фуллерен ва полимерлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети кичик ўлчовли наноструктураларда кўп экситонли генерациянинг электрон ва молекуляр таъсири, шунингдек кўп экситонли генерацияга сирт таъсирини ўрганишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотларда нуклеон-нуклон тўқнашувидан мезонлар ва нуклеонлар ҳосил бўлишининг Ферми статистик назарияси, квант механикаси ва конденсирланган муҳит усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор кичик ўлчамли наноструктураларда юқори энергияли фотон ютилишида ферми статистик ёндашувидаги нуклеон -нуклеон тўқнашувларида нуклеон ва мезонларни ҳосил бўлиши асосида кўп экситонли генерациянинг феноменологик назарияси ишлаб чиқилган;

илк бор силкинишнинг квант тушунчаларига асосланган кўп экситонли генерациянинг микроскопик назарияси ишлаб чиқилган;

илк бор яримўтказгичли квант нуқтада фрактал юзаларининг имкониятларини ҳисобга оладиган модель қурилган ва самарадорликни ошириш шартлари аниқланган;

илк бор резонансли ҳолатларнинг мавжудлигини ҳисобга олган ҳолда квант нуқталар орасидаги полимер қатлами бўлим чегараси орқали генерацияланган зарядлар оқими, шунингдек фуллерен-полимер интерфейсида зарядларни тез ажратиш модели қурилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

кўп экситонли генерация эффектини амалга оширишда наноструктураларнинг таркиби, ўлчам ва ўлчамийлигини аниқлаш учун назарий моделлар ишлаб чиқилди;

ушбу назарий ёндашувлар асосида бутунлай янги нанозарралар архитектураларнинг вариантларини (масалан, core/shell, genius), шунингдек перовскитлар асосидаги кўп экситонли генерация учинчи авлоднинг турли хил ёндашувлари комбинацияларини таҳлил қилиш имкониятлари яратилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Ишда квант механикаси ва назарий физика усулларидан фойдаланилган. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги, олинган натижалар Республика ва Халқаро илмий анжуманларда муҳокамалар қилинган, шунингдек тақризданадиган илмий нашриётларда чоп этилган. Олинган назарий натижалар аниқ,

такрорланадиган ва бошқа тадқиқотчилар томонидан олинган маълумотларга зид келмайди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, кўп экситонли генерация эффекти асосида учинчи авлод қуёш батареяларини қуриш учун амалий аҳамиятга эга бўлган қурилган назарий моделлар мажмуаси ёруғликнинг жисм билан ўзаро таъсири муаммосида бир қатор янги ёндашувларни (назарий усул сифатида) ифодалайди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, биринчи марта квант нуқталарининг фрактал юзасини ҳисобга оладиган кўп экситонли генерация модели қурилган ва ушбу модел асосида қурилманинг умумий фойдали иш коэффициентини тахмин қилиш мумкин.

Генерацияланган зарядларни полимер қатлам орқали қўшни квант нуқталардан ўтиш учун қурилган моделнинг параметрларини танлаш орқали қурилманинг умумий юқори самарадорлиги таъминланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. “Наноструктураларда қуёш элементларининг учинчи авлодини яратишда кўп экситонли генерациянинг таъсири” бўйича олинган илмий натижалар асосида:

мазкур тадқиқот бўйича чоп этилган, ёруғлик конверсиясининг ички самарадорлигини ошириш учун ва кўплаб экситонларни яратиш ҳодисаси туфайли қуёш элементларининг самарадорлигини ошириш бўйича олинган назарий-илмий тадқиқот натижаларидан юқори импакт факторли (IF) 5 та хорижий илмий журналларда фойдаланилган ва ҳаволалар берилган (Journal of Power Sources 355 (2017) 98-133; Renewable and Sustainable Energy Reviews 109 (2019) 160–186; Applied Solar Energy, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 122–127; Solar Energy 228 (2021) 405–412; AIP Advances 11, 025226 (2021)). Натижада ёруғлик конверсиясининг ички самарадорлигини ошириш учун ва кўплаб экситонларни яратиш ҳодисаси туфайли қуёш элементларининг самарадорлигини ошириш учун асос бўлиб хизмат қилиши имконини берган; кўп экситонли генерация эффектини амалга оширишда наноструктураларнинг таркиби, ўлчами ва ўлчамийлигини аниқлаш учун фойдаланиш мумкин бўлган, ишлаб чиқилган назарий моделлар Шаржа Америка Университетининг ягона тадқиқот марказида FRAGS 1801 тадқиқот лойиҳасида қўлланилган (Шаржа Америка университетининг 30 сентябрь 2022 йилдаги № 228В сонли хати). Натижада ишлаб чиқилган моделлар перовскит асосидаги қуёш элементларининг учинчи авлодини ривожлантиришда тажрибаларда қўлланилиш ва юқори натижаларга эришиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация бўйича олинган асосий натижалар 8 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 26 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD)

диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола, шу жумладан, 2 таси республика ва 8 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш қисми, тўрта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертация ҳажми 96 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида танланган мавзунинг долзарблиги ва зарурати асосланган, илмий муаммо шакллантирилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, мавзунинг илмий адабиётларда ўрганилганлик даражаси аниқланган. Тадқиқотларнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, ишнинг илмий янгилиги ва ишончлилик даражаси кўрсатилган, илмий-амалий аҳамияти баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича таҳлилий маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Нанотузилишли 3-авлод қуёш элементларини яратишда кўп экситон генерациясининг таъсири”** номли 1-бобида КЭГ асосидаги 3-авлод қуёш элементларининг замонавий усуллари ва тадқиқотлари бўйича адабиётлар муҳокама қилинган. Тажрибаларда кўп экситон генерация (КЭГ) эффектини намоён қилган квант нуқталар бўйича адабиётлар шарҳи келтирилган. Мавжуд назарий ва тажрибавий маълумотларни таҳлил қилиш асосида ишнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилди.

Диссертациянинг **“Натижалар ва уларнинг муҳокамаси. КЭГ эффектнинг статистик назарияси”** номли 2-бобида КЭГ эффектига Ферми ёндашувидан фойдаланиш натижалари келтирилган. Ферми статистик ёндашувини қўллаш ғояси шундан иборатки, квант механикаси асосида аниқланган n заррачаларнинг кўп туғилишининг нисбий эҳтимолини қуйидаги тенглама билан ифодаланиши мумкин:

$$R_{кв}(n) = \frac{W_n}{\sum_n W_n}, \quad (1)$$

статистик физика асосида аниқланган $R_{ct}(n)$ эҳтимоллиқни шундай алмаштириш мумкин:

$$R_{ct}(n) = \frac{S_n}{\sum_n S_n} \quad (2)$$

Бу ерда
$$W_n = \frac{2\pi}{\hbar} |M_n|^2 \prod_{i=1}^n \frac{\Omega d \bar{P}_i}{8\pi^3} \delta(E - \sum_i E_i) \quad (3)$$

n заррачаларнинг туғилишининг квант механик эҳтимоллиги, M_n – кўп ўтишга мос матрица элементи, Ω - n та заррачалар туғилган ҳажм, E ва E_i заррачаларнинг умумий ва парциал энергияси.

Шунга кўра, ҳосил бўлган n заррачаларнинг Ω ҳажмидаги статистик оғирлиги учун қуёидагига эга бўламиз

$$S_n = \left(\frac{\Omega}{8\pi\hbar^3} \right)^n \frac{dQ}{dE} . \quad (4)$$

Бу ерда Q - n та заррачанинг умумий энергияси E бўлган ҳолатдаги импульс фазосининг ҳажми.

Шундай қилиб куйдаги постулотга эга бўламиз:

$$R_{\text{кв}}(n) = R_{\text{ст}}(n) \quad (5)$$

ва бутун муаммо dQ/dE ҳосиласини топиш орқали ечилади.

Ўзини юқори энергия физикасида исботлаган ушбу ёндашув КЭГ физикасида ҳам жуда самарали эканлигини исботлади, бу назария турли хил материаллар, квант нуқталарининг катталиги ва фотонларнинг энергияси учун тажриба билан мувофиқлаштиришга имкон берди. Бироқ, энергетик фотон квант нуқтасида ютилганда, бир вақтнинг ўзида нафақат экситонлар, балки фононлар ҳам туғилиши мумкин. Охирги ҳолат $S(n)$ ни аниқроқ ҳисоблашни талаб қилади.

Ферми томонидан ишлаб чиқилган ҳисоблаш алгоритмини умумлаштириб, ва 3 турдаги зарранинг ($n/2$ электронлар, $n/2$ тешиklar и р фононлар) ҳар хил дисперция қонунларида ($\varepsilon_e = P_e^2 / 2m_e$), $\varepsilon_h = P_h^2 / 2m_h$, $\varepsilon_{ph} = C_s P_{ph}$, где C_s – товуш тезлиги, P_e P_h P_{ph} – электрон, тешик и фононнинг мос равишдаги импульси) пайдо бўлишини ҳисобга олиб статистик оғирлик учун биз янги ифодани оламиз:

$$S(n, p) = \frac{(m_0)^{\frac{3n}{2}} (f_e f_n)^{\frac{3}{4}n} \Omega^{\frac{n}{2} + \frac{1}{3}}}{2^{\frac{3n}{2}} \pi^{\frac{n}{2} + \frac{2}{3}} \hbar^{\frac{3n}{2} + 1} C_s^{\frac{3n}{2} + 1} (3S + \frac{3n}{2} - 1)!} \left[\frac{\Omega^{\frac{1}{3}} (h\nu - n\tilde{E}_g)}{\pi^{\frac{2}{3}} \hbar C_s} \right]^{3S + \frac{3}{2}n + 1} ! \quad (6)$$

фонон иккита кўндаланг ва битта бўйлама эркинлик даражасига эга

Бу ерда ҳар бир электрон ва тешикнинг импульси уч ўлчовли, фонон иккита кўндаланг ва битта бўйлама эркинлик даражасига эгалиги ҳисобга олинган, $h\nu$ - бирламчи юқори энергияли фотоннинг энергияси; шунда фақат тўғридан-тўғри электрон ўтишлар ҳисобга олинади, m_0 - эркин электроннинг массаси, m_{ofe} ва m_{ofn} электрон ва тешикнинг эффе́ктив массалари.

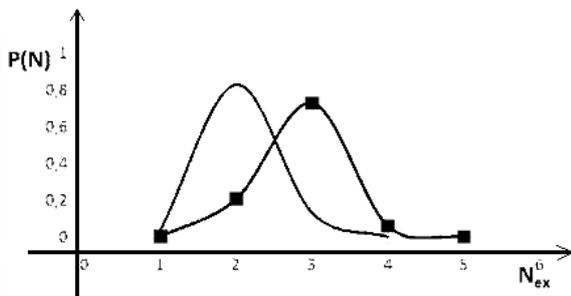
(6) га асосан ҳосил бўлган электронлар, тешиklar ва фононларнинг ўртача кўпайтмаси осон ҳисобланади:

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \langle N_{ex} \rangle ; \quad (7)$$

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \sum_{n,p} n S(n, p) / 2 \sum_{n,p} S(n, p) \quad (8)$$

$$\bar{n}_{ph} = \sum_{n,p} p S(n, p) / \sum_{n,p} S(n, p) \quad (9)$$

Квант нуқта ўлчамлари ва фотон энергиялари тўғрисидаги маълумотлардан фойдаланиб, КЭГ эффекти кузатишган PbSe квант нуқталари учун экситон тақсимотларини $R(n)$ тузиш мумкин. Пуассон тебранишлари тақсимотининг асосий мезони $\{\bar{n}^2 = (\bar{n})^2 + \bar{n}\}$ КЭГ талқинида статистик назария ((6)-формула) бўйича бажарилмаслиги кўрсатилган. Буни фонларнинг туғилишини ҳисобга олмасдан, яъни $p=0$ деб фараз қилиб (6), (7) ва (8) формулалар асосида ечамиз. Масалан, $p = 3.9$ нм радиусли квант нуқта учун $h\nu = 3.63E_g$ энергияли фотон билан нурлантирилганда $\bar{n} = 4.2$; $(\bar{n})^2 = 17.64$; $\bar{n}^2 = 18.4$ ва $h\nu = 4.9E_g$ $\bar{n} = 5.7$; $(\bar{n})^2 = 32.49$; $\bar{n}^2 = 33.46$, яъни $\bar{n}^2 \neq (\bar{n})^2 + \bar{n}$ эканлиги келиб чиқади. Шундай қилиб, кўп экситон тебранишларининг тақсимланиши Пуассон эмас. Бундай ҳолда, Пуассон қонунидан оғиши фотон энергиясининг ортиши билан ортади, яъни $\frac{d|\bar{n}^2 - (\bar{n})^2 - \bar{n}|}{d(h\nu)} > 0$



1-расм. Энергияли фотон а) $h\nu = 3.63E_g$, б) $h\nu = 4.9E_g$ статистик назарияси асосида ютилганда 3.9 нм PbSe квант нуқтасида экситон ҳосил бўлишининг эҳтимолий тақсимоти.

Наноструктураларнинг ўлчамлари статистик Fermi назарияси асосида КЭГ эффектига қандай таъсир қилиши мумкинлиги ҳақидаги саволни муҳокама қиламиз. Формуланинг (6) экситон ҳосил бўлиш эҳтимолини ҳисоблаш учун бир нечта омилларни ўз ичига олувчи, КН радиусига боғлиқ (яъни $m(R_0)$, $\Omega(R_0)$ ва $E_g(R_0)$) КЭГ эффектининг квант самарадорлигини максималлаштирувчи R_0 нинг оптимал қийматини топишга имкон беради. Бунинг учун $\ln S(n)$ экстремумини топиш етарли.

Қуйдаги ўлчамларни ҳисобга олган ҳолда:

$$m \approx \frac{m_0}{5} \left[1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right) \right], E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right), \Omega = \frac{4\pi}{3} a^3 \left(\frac{R_0^3}{a^3} \right) \quad (10)$$

Шуни аниқлаймиз:

$$\ln S(n = \text{const.} + \frac{3n}{2} \ln \left[1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right) \right] + 3n \ln R_0 + \left(\frac{3n}{2} - 1 \right) \ln \left[1 - \frac{n}{2} \frac{E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right)}{h\nu} \right] \quad (11)$$

$\frac{d \ln(S(n))}{dR_0} = 0$ шарт биринчи яқинлашишда оптималлаштирилган КН ҳажми учун куйидаги қийматни беради:

$$R_0^{opt} = a\chi \left(1 - \frac{5}{24} \left(\frac{3}{2}n - 1 \right) n \frac{1}{\hbar v} \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

(9) формуладан кўриниб турибдики, R_0^{opt} фотон энергияси ортиши билан ортади. Материалнинг тури атомлараро масофа a билан ҳисобга олинади, иккинчи яқинлашув бизга R_0^{opt} нинг E_g^0 га и a га боғлиқлигини беради. Шундай қилиб, КТ ўлчамининг максимал даражада оптималлаштирилган қийматида, КНда экситон ҳосил бўлиш эҳтимолининг ўлчовли боғлиқлиги эгри шаклга эга.

Статистик Ферми назариясини КЭГ эффектига татбиқ этиш асосида, юқори энергияли фотон ($\hbar\nu \gg E_g$) нанозарраларда ютилади ва унинг энергияси тизимда мавжуд бўлган турли хил эркинлик даражалари ўртасида тез тақсимланади, яъни n электронлар ва тешиқлар ($n/2$ экситонлар) ҳосил бўлади. Импулснинг сақланишини эътиборсиз қолдириб, самарали ҳажмда Ω маълум бир энергия тақсимотига эга бўлган n заррачаларининг туғилиш эҳтимоли учун куйидаги ифодани ёзамиз

$$S(n) = \frac{m_0^{3n/2} \Omega^n}{2^{3n/2} \pi^{3n/2} \hbar^{3n}} \frac{T^{\frac{3n}{2}-1}}{\left(\frac{3n}{2}-1\right)!}. \quad (13)$$

Бу ерда m_0 - эркин электроннинг массаси; $n = 2, 4, 6, \dots$ ҳосил бўлган зарралар сони (электронлар ва тешиқлар); T -ҳосил бўлган зарраларнинг умумий кинетик энергияси. Шунда n зарралар ҳосил бўлишининг нисбий эҳтимоли куйидагича аниқланади

$$W(n) = \frac{S(n)}{\sum_n S(n)}. \quad (14)$$

Фотон ютилиш пайтида КЭГ нинг квант чиқиши $QY = \langle N_{e-h} \rangle * 100\%$ га тенг, бу ерда $\langle N_{e-h} \rangle$ электрон-тешиқ жуфтларининг ўртача сони бўлиб, уларни статистик оғирликлар ёрдамида ҳисоблаш мумкин;

$$\bar{n} = 2 \langle N_{e-h} \rangle = \frac{\sum_n n * S(n)}{\sum_n S(n)}. \quad (15)$$

Умуман олганда, модел (13-тенглама) га кўра, иккита параметр, заррачаларнинг эффектив ҳажми (Ω) ва кинетик энергияси (T) нанозаррачаларнинг ўлчами ва шаклига боғлиқ. Шундай қилиб, тажрибаларда кузатиладиган ўлчамлилик эффектини наносимларнинг КН га нисбатан эффектив ҳажмининг турли қийматлари ва шу ҳажмда ҳосил бўлган зарраларнинг кинетик энергияси асосида изоҳлаш мумкин. КН нинг самарали ҳажми $\Omega = (3/4)\pi R^3$, ва наносим учун $\Omega = \pi R^2 L_{eff}$ у кўринишга эга, бу ерда L_{eff} наносимнинг эффектив узунлиги бўлиб PbSe учун КЭГ нинг квант чиқиш максимал бўлган томонларининг 6-7да оптимал нисбати билан аниқланади.

Юқорида таъкидлаб ўтилганидек, фотоннинг чегара энергияси ва наносимларда қўшимча электрон тешиқ жуфтини яратиш энергияси квант нукталарига қараганда камроқ, шунинг учун наносимлардаги зарраларнинг

кинетик энергияси катта бўлиши керак. Шундай қилиб, тажрибаларда ўрнатилган PbSe наносимларда КЭГ эффеќти шундай таќиќланган зонали квант нуќталар билан солиштирганда анча юќорироќ, буни бир нечта зарралар ҳосил бўладиган эффеќтив ҳажмнинг юќори қийматлари ва уларнинг юќори кинетик энергияси билан изоҳлаш мумкин. PbSe наносимлари ва квант нуќталари учун КЭ баҳоси 13 ва 14 тенгламалари ёрдамида амалга оширилиши мумкин.

Битта экситон ҳосил бўлишининг статистик оғирлиги қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$S(2) = \frac{m_0^3 \Omega^2 T^2}{8\pi^3 \hbar^6 2!} \quad (16)$$

Биз экситон ҳосил бўлишининг статистик оғирлиги қуйидагига тенг

$$S(4) = \frac{m_0^6 \Omega^4 T_1^5}{64 \hbar^{12} 5!} \quad (17)$$

Бир хил диаметр ва таќиќланган зона эффеќтив кенглигига эга PbSe наносимларда ва квант нуќталарда КЭГ самарадорлиги 15-формула бўйича ҳисоблаб чиќилган.

Биз наносимлар ва квант нуќталари учун уч хил диаметрли (2,7 нм, 3,7 нм ва 4,7 нм) 3,1 эВ энергияли фотон билан кўзғатилганда тегишли назарий натижаларни экспериментал натижалар билан таќқосладик. Бунда $d = 2,7$ нм ва 3,7 нм ўлчамдаги иккита нанозарралар учун квант нуќталарда $E_{th} = 2.7E_g$ ва наносимларда $E_{th} = 2.6E_g$ КЭГ фотонларнинг чегара энергиясидан фойдаланган холда самарадорлигининг назарий натижалари тажрибавий маълумотлар билан яхши келишув мавжудлиги кўрсатилди (1 ва 2-жадвалларга қаранг). Энг катта нанозаррачалар учун ($d = 4.7$ нм) $E_{th} = 3.1E_g$ да тажрибалар билан келишувга эришилди (3-жадвал). Наносимларнинг эффеќтив ҳажмларини ҳисоблашда наносимларнинг оптимал нисбати ($A_c = 7$) ишлатилганда КЭГ нинг квант самарадорлиги максимал бўлган. Умумий қабул қилинган диэлектрик формализмга асосланиб, электрон-ковак жуфтлигидаги Кулон ўзаро таъсири тахминан қутбланувчи тўлқинлар ва турли хил тўлқин қиймати йиғиндиси билан аниќланади, шунинг учун паст ўлчовли наноструктураларда, шу жумладан КН ва наносимларда ҳажмли яримўтказгичларга қараганда диэлектрик ўтказувчанлик пастроќ бўлиши керак деб тахмин қилиш мумкин. Шунинг учун биз моделни ва тажрибани мувофиќлаштириш учун PbSe наносимлари ва квант нуќталаридаги электрон ковак жуфтлигидаги Кулон ўзаро таъсир ихтиёрий энергия қийматларини танладик ва унинг нанозаррачалардаги қийматлари ҳажмли PbSe каттароќдир. Бундан ташқари, 1-3-жадваллардан кўриниб турибдики, танланган экситон энергиялари заррача диаметри билан тескари боғлиќдир.

1 Жадвал.

Диаметри 2,7 нм ва таќиќланган зона кенглиги 0,89 эВ бўлган PbSe КН ва наносимлар

КН: $E_{th} = 2.7E_g$; $E_{exc} = 0.4\text{эВ}$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
---	------	-----------------------------------	---------------------------------

2	$2.06 \cdot 10^{22}$	1.16	1.15
4	$4.02 \cdot 10^{21}$		

Наносимлар: $E_{th} = 2.6E_g$; $L=7 \cdot 2.7 \text{nm} = 18.9 \text{nm}$; $E_{exc} = 0.4 \text{эВ}$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$1.66 \cdot 10^{24}$	1.38	1.30
4	$9.84 \cdot 10^{23}$		

2 Жадвал.

Диаметри 3,7 нм ва тақиқланган зона кенлиги 0,81 эВ бўлган PbSe КН ва наносимлар

КН: $E_{th} = 2.7E_g$, $E_{exc} = 0.17 \text{эВ}$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$1.21 \cdot 10^{23}$	1.23	1.22
4	$3.65 \cdot 10^{22}$		

Наносимлар: $E_{th} = 2.6E_g$; $L=7 \cdot 3.7 \text{nm} = 25.9 \text{nm}$; $E_{exc} = 0.02 \text{эВ}$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$1.18 \cdot 10^{25}$	1.55	1.5
4	$1.47 \cdot 10^{25}$		

3 Жадвал.

Диаметри 4,7 нм ва тақиқланган зона кенлиги 0,66 эВ бўлган PbSe КН ва наносимлар

КН: $E_{th} = 3.1E_g$; $E_{exc} \sim 0$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$5.0 \cdot 10^{23}$	1.40	1.50
4	$3.58 \cdot 10^{23}$		

Наносимлар: $E_{th} = 2.6E_g$; $L=7 \cdot 4.7 \text{nm} = 32.9 \text{nm}$; $E_{exc} = 0$.

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$5.52 \cdot 10^{25}$	1.89	1.80
4	$4.34 \cdot 10^{26}$		

Моделга кўра, наносимлардаги юқори эффе́ктив хажм ва катта кинетик энергияли электрон ковак жуфтлик КЭГ қуий энергия чегараси камлигидан шундай КН билан солиштирганда юқори КЭГ квант чиқишига олиб келади ва булар тажрибавий натижалар билан мос келади. Моделдан КЭГ фотон энергия чегарасининг маълум қийматларида кичик ўлчамли наноструктураларда КЭГ самарадорлигини баҳолаш учун ва қўшимча электрон-ковак жуфтини яратиш энергиясида фойдаланиш мумкин.

"МЭГ эффе́ктивнинг турли омиллари" номли учинчи бобда экситон кўзғалиш механизми, квант нуқтасидаги электроннинг эффектив массаси ва квант нуқталарида Фано резонансининг ролини ўрганишга бағишланган. Экситон кўзғалиш механизмининг моҳияти шундаки, юқори энергияли фотонни ютган электроннинг жуда тез ўтиши билан квант нуқтасининг валент зонасининг қолган электронлари бу ўтишни потенциал силжиш сифатида ҳис қилишади.

Кўзғалиш механизмининг моҳияти шундаки, юқори энергияли фотонни ютган электрон жуда тез ўтишида, квант нуқтасининг валент зонасидаги қолган электронлар бу ўтишни потенциал силжиш сифатида ҳис қилишади. Фотон ютилиш пайтида N-1 экситонларнинг кўзғалиш эҳтимоли учун ифодани ёзамиз:

$$W_{N-1} = \prod_{i=1}^{N-1} |\langle \varphi_i | x_i \rangle|^2 \quad (18)$$

Бу ерда φ_i ва χ_i тўлқин функциялари i –чи экситон мос равишда безовталанмаган (бирламчи ўтишдан олдин) ва кўзғатилган (экситон туғилишидан кейин). Дастлабки ҳолат-бу "туғилмаган" экситонларнинг ҳолати, яъни электрон ва тешикнинг координатаси тўлиқ мос келадиган ҳолат. Бинобарин, Ваниер-Мотт экситонининг ички ҳаракати учун биз ифодаларни δ – функция шаклида олишимиз мумкин, яъни $\varphi_i(\rho) = \delta(\vec{\rho}_i)$, бу ерда ρ_i -электрон ва тешик орасидаги масофа. Охирги ҳолат - водородсимон функцияларнинг ҳосиласи (Юкава потенциалида $V(\rho_i) = -(e^2 / \epsilon \rho_i) e^{-\lambda \rho_i}$) бўлиб, бу ерда λ - барча N экситонларни бир-бири билан ҳимоя қилиш доимийлигидир. Вариацион принципдан фойдаланиб, биз i –чи экситоннинг энергиясини топамиз

$$E(\rho_i) = \frac{\hbar^2}{2\mu_{ex}} \int (\nabla x_i)^2 d^3 \rho_i - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{1}{\rho_i} \exp(-\lambda \rho_i) |x_i(\rho_i)|^2 d^3 \rho + E_g \quad (19)$$

$x_i = (\alpha^{3/2} / \sqrt{\pi}) \exp(-\rho_i \alpha)$ учун, биз α -учун тескари Бор эффектив радиусини оламиз. Шу билан бирга, λ экранлаш доимийси учун иккита чегараловчи ифодаларга эгамиз: классик ҳол $\lambda_1 = \sqrt{4\pi e^2 n / kT}$ ва квант ҳол $\lambda_2 = 2(3/\pi)^{1/6} \sqrt{me^2 / \hbar^2 n^{1/6}}$

Иккала вариантда ҳам $\lambda \sim n^\gamma$, яъни $\gamma_1 = 1/2$ ва $\gamma_2 = 1/6$; квант нуқтасидаги экситонларнинг зичлиги. Шунда кўзғалувчи интеграл куйдагига олиб келади:

$$W_{N-1} = \{x_i(0)\}^{N-1} = \left[(1/\pi) (\hbar^2 \epsilon \lambda^2 / 12 \mu_{ex} e^2) \right]^{N-1} \quad (20)$$

N – экситонлар генерациясининг кесмаси $\sigma_N^{ex} = \sigma_1^{ex} W_{N-1}$. га тенг бўлади.

Экситонларнинг эҳтимолий кўзғалиши учун ифода олинди, бунда агар сирт ҳолатлари бўш бўлса, силкиниш валент зонадан нанозарраларнинг сирт сатҳларга ўтиш билан ҳам содир бўлиши, бу эса барча экситонларни бир-бири билан ҳимоя қилиш доимийлигини самарали равишда камайтириши

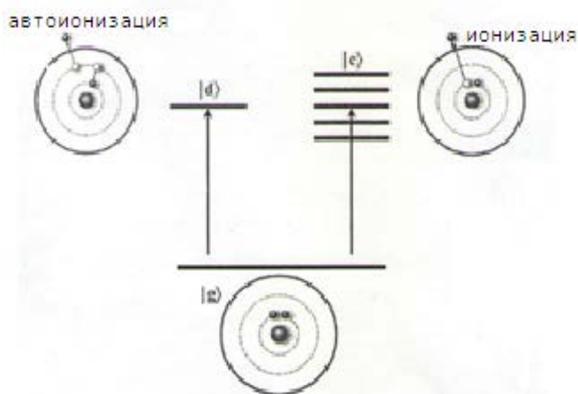
шунингдек экситон кўзғалиши эҳтимолий экситонлар сонининг кўпайиши билан жуда тез камайишини кўрсатди.

Эффектив массанинг нанокластер радиусига, шунингдек электрон бўшлиқнинг кенглигига боғлиқлиги тажрибада ҳам, турли эффектларни назарий таҳлил қилишда ҳам ҳисобга олиниши керак.

Биз таклиф қилаётган ғоянинг моҳияти қуйидагилардан иборат, адабиётлардан маълумки, квант нуқталари юзасидаги Тамм ҳолатлари бир қатор хусусиятларга эга: биринчидан, уларнинг сони хажмий электрон ҳолатлар сонига мос келади ва иккинчидан, ушбу сирт ҳолатлари хажмий намуналарда Тамм ҳолатларига нисбатан анча кенгайтирилган. Бу Тамм ҳолатлари орқали электрон ўтишларнинг эҳтимоли кўпроқ бўлишига олиб келади (улар учун осциллятор кучлари кўпаяди).

Бундан ташқари, юқори энергияли фотон квант нуқтасида ютилганда, электронларнинг валент зонасидан ўтказувчанлик зонасига ўтишининг икки хил усули мавжуд: биринчиси, одатда муҳокама қилинадиган, яъни квант нуқтасининг валент электронини ўтказувчанлик зонасига тўғридан-тўғри ўтказиш, ва иккинчиси - КЭГ контекстида биринчи марта муҳокама қилинган-бу бир вақтнинг ўзида 2 та электронни валентлик зонасидан квант нуқталардаги тақиқланган зона ярмининг юқорисидаги эркин Тамм ҳолатларига ўтказиш.

Бу ҳолат виртуал бўлиб, бир электронни валент зонасига қайтариш ва бир вақтнинг ўзида иккинчи электронни ўтказувчанлик зонасига ўтказиш йўли билан амалга оширилади (шундай қилиб, Тамм сатхларида 2 та электроннинг ҳолати, уларнинг умумий энергияси тақиқланган зона энергиясидан ошиб кетишини ҳисобга автоионизация ҳисобланади) (2-расм).



2- Расм. Валент зонадан ўтказувчанлик зонасига фотоқўзғалишнинг икки усули:
 1. Континиумда бир электрон кўзғалиши $|g\rangle \rightarrow |c\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^+ + e^-$.
 2. Тамм даражаларининг квази-стационар ҳолатига кўзғалиш ва ўз-ўзидан ионланиш (электрон \rightarrow континуум): $|g\rangle \rightarrow |d\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$

Атом физикаси учун Фано томонидан кўрсатилганидек валент зонасидан ўтказувчанлик зонасига иккита электрон ўтиш йўлини интерференциялайди, натижада Фано резонанси амалга ошади. Бундай интерференция натижасида квант нуқтасидаги фотон ютилиш коэффициенти қуйдагича кўпайиши керак:

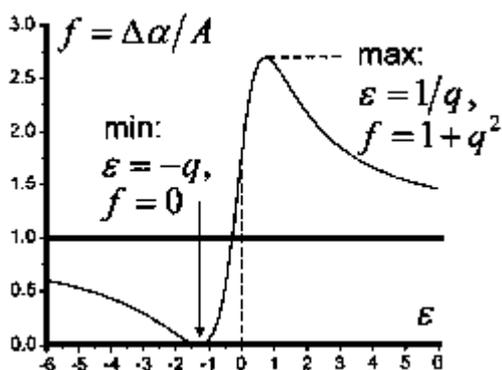
$$\Delta\alpha = A \frac{(\varepsilon + q)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (21)$$

шунда $\varepsilon = \frac{E - E_\phi}{\Gamma/2}$; E_ϕ - Фано резонанс энергияси, Γ - резонанс (автоионизация) даражаси кенглиги, $E = \hbar\nu$ ютилган юқори энергияли фотон

энергияси ва A – квант нуқталарда кам бўлмаган Тамм ҳолати сонига пропорционал қандайдир константа(!). Кесимлар тилида бу электронни валентлик зонасидан квант нуқтасининг ўтказувчанлик зонасига ўтказишнинг кесими иккита эҳтимолий йиғинди сифатида қурилганлигини англатади (бу адсорбция чизиғининг профили, 2-расм.)

$$\sigma_{v \rightarrow c} = \sigma_B \left\{ \frac{\sigma_a}{\sigma_B} [(q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2)] + 1 \right\} \quad (22)$$

Бу ерда σ_a и σ_B автоионизацияланиш ҳолатининг йўқлигини ҳисобга олган ҳолда фотоннинг ютилиш кесимлари ва q – ютилиш чизиғининг ассиметрия даражасини характерловчи Фанонинг индекс кўрсаткичи (3-расм).



3-расм. Фано резонансида ютилиш чизиғининг шакли

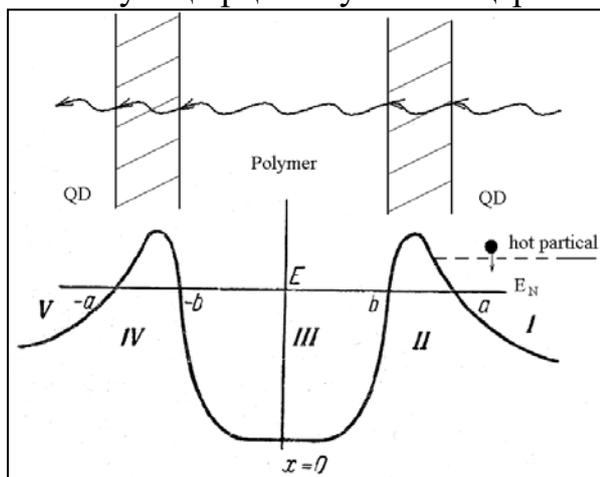
(22) дан кўринадики, q нинг катталигига қараб, электроннинг валент зонасидан ўтказувчанлик зонасига фотокўзғатиш эҳтимолигининг сезиларли қайта тақсимланиши амалга оширилиши мумкин. Жамоавий силкиниш туфайли юқорида баён этилган Фано интерференцияси бир неча электронлар билан бир вақтда содир бўлиши мумкинлиги сабабли, $\sigma_{ex}^{(n)}$ га Фано резонанси таъсир қилади ва КЭГ эффект эҳтимолини ошириши мумкин. Шунинг ҳам таъкидлаймизки, муҳокама қилинган расмда Тамм ҳолатларининг роли ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлганлиги сабабли, квант нуқталарининг кичик радиусининг ўлчами ва уларнинг сиртининг ҳолати ҳам шунчалик муҳимдир. Фано резонансини Тамм ҳолатлари орқали амалга ошириш куёш энергиясини электрон-ковак кўзғалишига айлантиришнинг ички самарадорлигини оширади, яъни шу асосда биз бутун КЭГ-га асосланган ҚЭ самарадорлигини оширишни кутишимиз мумкин.

Шундай қилиб, квант нуқтасида электронни валентлик зонасидан ўтказувчанлик зонасига ўтказишнинг иккита усулида интерференциянинг таъсири кўриб чиқилди. Биринчи усул: одатий ўтиш "валентлик зонаси → ўтказувчанлик зонаси". Иккинчи йўл: квант нуқтасида Тамм сатҳи виртуал икки электронли ҳолат орқали "валентлик зонаси → ўтказувчанлик зонаси" га ўтиш, Оже эффекти орқали Тамм сатҳидаги электронлардан бирини ўтказувчанлик зонасига чиқариш. Ушбу икки ионизация йўлининг когерент кўшилиши билан Фано резонанси амалга ошириши мумкин, бу эса фотон ютиш коэффициентининг ошишига олиб келади. Бу ёруғлик конверсиясининг ички

самарадорлигини оширишга олиб келади ва КЭГ эффекти асосида қуёш элементи ФИКини ошириш учун асос бўлиши мумкин.

Диссертациянинг тўртинчи “КЭГ эффектини қўллашда сирт ва контактларнинг роли” бобида “квант нуқта - полимер” бўлим чегараларининг ўтиши, квант нуқталар орасидаги контакт оралиғидан электрон ва ковакларнинг ўтиши ва ташувчиликнинг бўлиниш механизми муҳокама қилинади.

Бўлим чегараларини эннергетик структурасини 5 та кетма кетликдаги соҳаларини кўриб чиқамиз: I, II, III, IV, V. Бу ерда, I ва V – квант нуқталар соҳаси, III – эритувчи, II ва IV – тўсиқлар соҳасини англатади. Маълумки, электрон транспорти бу икта тўсиқ оралиғидаги қўшни квант нуқталар орасидаги тунелланиш резонансидир: ковак квант нуқтадан полимер орқали битта тўсиқ орқали тунеллаб ҳаракатланади.



4-расм. Бўлим чегараси орқали резонансли тунелланишнинг электрон ғалаёнланиши.

Электрон учун қизиқ ҳолат, классик яқинлашишдаги тунелланиш эҳтимоли қуйидагича кўринишда:

$$T = \left[1 + \frac{\tau_0^2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1.78e^2}{\varepsilon R} - E_i \right)^2 \Theta^4 \right]^{-1} \quad (23)$$

Бу ерда E КН да экситон энергияси даражаси, $1.78e^2/\varepsilon R$ - КН боғланиш энергияси, E_i – эритма электронларининг энергия даражаси, τ_0 - III соҳасидаги тебраниш даври, $\Theta = \exp \left[\int_b^a P_n \frac{dx}{\hbar} \right]$, P_n - I соҳадаги электрон

импулси. Кўриниб турибдики, 2 та кетма кет тўсиқ орқали $E=E_i$ учун тунелланиш 100 % эҳтимолликда содир бўлади. Ковакли тунелланиш оддий ҳолат ҳисобланади ва унинг энг катта эҳтимоли лиганднинг кичик ўлчамли молекулада бўлиш шартидир. Агар электрон билан тўлдирилган тўсиқ орбитаси мавжуд бўлса, ковак тунелланиш эҳтимоллигини оширувчи шу сатҳ орқали резонанс типидagi тунелланиши содир бўлиши мумкин. Ташқи занжирдаги электрон тўпланиш кинетикаси қуйидагича аниқланади,

$$N_q(t) = N_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_A} + \frac{T}{\tau_0}t\right] \quad (24)$$

Бунда, τ_A – КН даги ковак ва электроннинг оже-рекомбинацияси вақти, N_0 – КЭГ эффектининг битта акти давомида квант нуқтасида генерацияланувчи экситонлар сони. Квант нуқтада экситонларнинг яшаш вақти қуйидагича аниқланади:

$$\tau_{bx} = \frac{\frac{\tau_0}{T} \tau_A}{\frac{\tau_0}{T} + \tau_A}$$

Ташувчиларнинг ташқи квант чиқиши эса, $\beta = \frac{N_{\text{кол.}}(t)}{N_0}$ $\beta = \frac{N_q(t)}{N_0}$.

Бу таҳлиллар натижасини эксперимент билан таққослаш қизиқарли. Тажрибалар шуни кўрсатадики, PbSe квант нуқталарининг сирти турли эритмалар билан қайта ишланиши квант нуқталар билан ютилган фотонлар улуши сифатида аниқланувчи, ташқи занжирда генерацияловчи ташувчилар КЭГ квант чиқиши кучли ўзгариши мумкин. Турли хил қайта ишлов беришлар системанинг бир нечта параметрларини ўзгаришига олиб келади: 1) экситоннинг яшаш вақти, 2) биэкситоннинг яшаш вақти, 3) квант нуқталар орасидаги масофа, 4) КЭГ квант чиқиши. Йўқотилган олеон молекулалари улуши сирти қайта ишлов беришда турли хил ҳолатларда турли хил. Тажриба натижалари маълумотлари қуйидаги хулосаларга олиб келади:

1. Якка экситон яшаш вақти барча қайта ишловлар учун камаяди, тоза этанол эритмаси бундан истисно.
2. Биэкситон яшаш вақти квант нуқталар орасидаги масофанинг камайиши билан ортади.
3. КЭГ квант чиқиши барча ҳолатларда камаяди, тоза этанол эритмаси бундан истисно.

Бу экспериментал фактларни (17) ва (18) формулалар асосида изоҳлаш мумкин. Турли хил моддалар билан қайта ишланганда экситон яшаш вақтининг камайишини камайиб бораётган моддаларнинг йўқолишидаги эркин сирт ҳолатларининг рекомбинацияси ҳисобига Оже релаксация вақтининг камайиши билан, шунингдек, квант нуқта ва эритма электронидаги экситон энергияси сатхида жойлашган қайта ишлов берилувчи моддалар ҳамда тўсиқ параметрлари – тўсиқ кенглиги ва баландлиги таъсири тушунтириш мумкин. Кўриниб турибдики, тўсиқ кенглиги ва баландлигига фақат этанол билан ишлов берилган ҳолатда тўсиқ параметрига таъсир қилади, бунда оқим коэффиценти ортиши квант чиқишга таъсир ўтказади.

ХУЛОСА

«Наноструктураларда қуёш элементларининг 3-авлодини яратишда кўп экситонли генерациянинг таъсири» мавзусида фалсафа доктори (PhD)

диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилади:

1. Илк бор кўплаб заррачаларнинг вужудга келишида кичик ўлчамли наноструктураларда юқори энергияли фотон ютилишида кўп электрон – ковакли экситонларнинг пайдо бўлишидаги тажрибаларни тушунтириш имконини берувчи Ферми ёндашувининг статик доирасида феноменологик назарияси ташкил этилди, бундан ташқари квант нуқталарда кўплаб экситонларнинг вужудга келиши имконини берувчи шарт шароитлари назарий башорат қилинди.

2. Илк бор кўп заррали силкиниш тасаввурини асословчи микроскопик КЭГ назарияси яратилди. Фононлар ролини ҳисобга олган ҳолда статистик назария ва синергетик ёндашувга асосланиб хулоса қилганда, ночизиқли ва номувозанат жараён ҳисобланувчи битта юқори энергияли фотон ютилишида квант нуқтада кўплаб экситонлар туғилиш жараёни асосида электронлар силкиниш микромеханизми ётади, шунинг учун кўплаб экситонларни тақсимланиши нопуассон характерга эга.

3. Илк бор ярим ўтказгичлар квант нуқталарининг фрактал юзасида Фано эффекти ҳисобига модел қурилди ва ФИК ортиши шартлари келтирилди.

4. Биринчи марта квант нуқта ва юзалар чегара қийматидан генерацияланган зарядлар оқими, органик модда билан легирланганда квант нуқта чегара қатламида резонанс ҳолат мавжудлиги модели қурилди.

5. КЭГ эффектини ўрганишда тавсифланган барча макроскопик ва микроскопик ёндашувлар ушбу муаммони таҳлил қилиш ва кўриб чиқишга имкон берди, ўлчам ва ўлчамийлигини, нанозарралар юзасининг шаклини, шунингдек Фано таъсирини ўрганиш ва бу замонавий конденсерланга моддалар назариясининг позициялари асосида амалга оширилади.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ
СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

МАРАСУЛОВ МУРАД БАБИРОВИЧ

**ЭФФЕКТ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЭКСИТОННОЙ ГЕНЕРАЦИИ В
НАНОСТРУКТУРАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ**

02.00.12 – Нанохимия, нанофизика и нанотехнология

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент-2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2020.3.PhD/FM527.

Диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров
Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: Тураева Нигора Назаровна
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Матрасулов Даврон Урунович
доктор физико-математических наук, профессор
Юлдашев Шавкат Узгенович
доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация: Ташкентский Государственный технический университет имени Ислама Каримова

Защита диссертации состоится « 23 » декабря 2022 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б. Тел. (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № _____ (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри 7^б, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан « 9 » декабря 2022 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2022 года).

С.Ш. Рашидова

Председатель разового научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

И.Н. Нургалиев

Ученый секретарь разового научного совета по присуждению ученых степеней, к.х.н., старший научный сотрудник

Н.Р. Ашуров

Председатель разового научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире особое внимание уделяется исследованиям преобразования солнечной энергии в электричество на основе органо-неорганических материалов, которые являются наиболее экологически чистыми, эффективными и экономически оправданными. Одной из важных задач в исследованиях, проводимых в области солнечных элементов является необходимость развивать следующие поколения солнечных элементов с более высокими значениями предельных эффективностей по сравнению с предельными значениями по Шокли-Квайзеру и со значительной низкой стоимостью модуля.

В настоящее время ведущими мировыми научно-исследовательскими центрами активно ведутся исследования по разработки наноструктурированных материалов в качестве универсальных компонентов оптоэлектронных устройств с возможностью манипулировать светом а также контролировать поток энергии почти на атомном уровне. В связи с этим, солнечные элементы на основе наноструктур - такие как нанопроволоки и квантовые точки, представляют большую перспективу для манипулирования светом, и важной задачей является поиск новых подходов преобразования солнечной энергии в электричество.

В нашей Республике большое внимание уделяется расширению использования нетрадиционных источников энергии, в первую очередь солнечной энергии, развитию фундаментальных и прикладных работ на мировом уровне в данном направлении. Определены задачи по развитию науки и образования в стране, а также внедрение результатов фундаментальных исследований в практику. В «Стратегии³ действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и «Концепции развития науки до 2030 года⁴» для выполнения поставленных задач “Широкое внедрение возобновляемых источников энергии и повышение энергоэффективности...”. Востребованность этих исследований обусловлена также их прикладным значением в области создания органо-неорганических солнечных элементов с квантовыми точками для увеличения известной на данный момент эффективности преобразования энергии 25,7%.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, поставленных Указом Президента РУз №УП-4947 от 07 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годах», №ПП–2772 от 13 февраля 2017 года «О приоритетных направлениях развития электротехнической промышленности в 2017–2021 годах», №ПП–2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской

³Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

⁴Указ Президента Республики Узбекистан УП-6097 от 29 октября 2020 года «Об утверждении концепции развития науки до 2030 года»

деятельности», а также в других нормативно–правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике Узбекистан II «Энергетика, энергосбережение и альтернативные источники энергии» и VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира стремительно увеличиваются научные исследования, направленные на эффект множественной экситонной генерации в наноструктурах для усиления стабильности и эффективности работы солнечных элементов третьего поколения. Многие из опубликованных статей посвящены исследования по повышению эффективности солнечных элементов, допированных квантовыми точками. В частности, зарубежными учеными, в числе Гретцеля М., Нозика А., М.Бирда, Климова В., Шаллера Р.Д., Захидова А., Каннигнгхэма П., Падилха Л., Грина Р., Сеока С.И., Парка Н.Г., Миясака Т., Риделя Т. Дейбла К., и др. ведутся теоретические и экспериментальные исследования эффекта множественной экситонной генерации в наноструктурных солнечных элементах.

Нашей Республике в развитие этого направления в внесли свой вклад академик Рашидова С.Ш., профессора Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Матрасулов Д.У., Ашуров Н.Р. и др., изучив процесс мультиэкситонной генерации в наноструктурированных солнечных фотоэлементах третьего поколения.

До настоящих исследований остаются не решенными вопросы по интерпретации экспериментальных результатов по квантовому выходу электронно-дырочных пар в квантовых точках и наностержнях при реализации эффекта множественной экситонной генерации, зависимости эффекта множественной экситонной генерации от размера и размерности, микроскопический механизм эффекта множественной экситонной генерации, а также роль поверхностных состояний при разделении электронно-дырочных пар. Достаточно полно проанализированы свойства органико-неорганических материалов, которые, по вполне обоснованным прогнозам, позволят в ближайшее время достичь экономических показателей эффективности солнечных элементов, присущих первому поколению.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках научных проектов Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан: ФА-Ф7-Т-008 «Взаимосвязь специальных свойств нанополимерных систем с условиями синтеза и модификации природных и синтетических полимеров».

Целью исследования является разработка молекулярных механизмов эффективной конверсии солнечной энергии в электрическую в солнечных элементах 3-го поколения на основе множественной экситонной генерации.

Задачи исследования:

разработка статистической теории множественной экситонной генерации в низкоразмерных наноструктурах в зависимости от размера и размерности;

разработка микроскопической теории множественной экситонной генерации на основе квантовой теории встряски, теоретическое изучение важных факторов множественной экситонной генерации;

изучение роли поверхности и контактов квантовая точка-квантовая точка через полимерную матрицу для использования эффекта множественной экситонной генерации и фуллерен-полимер для эффективного разделения зарядов.

Объектами исследования являются низкоразмерные наноструктуры проявляющие эффект множественной экситонной генерации, фуллерен и полимеры.

Предметом исследований являются электронные и молекулярные эффекты множественной экситонной генерации в низкоразмерных наноструктурах, а также поверхностные эффекты множественной экситонной генерации.

Методы исследования. Статистическая теория Ферми генерации мезонов и нуклеонов при нуклеон-нуклеон столкновении, методы квантовой механики и конденсированных сред.

Научная новизна:

впервые построена феноменологическая теория эффекта множественной экситонной генерации при поглощении высокоэнергичного фотона в низкоразмерных наноструктурах в рамках статистического подхода Ферми к генерации нуклеонов и мезонов при нуклеон-нуклеон столкновениях;

впервые построена микроскопическая теория множественной экситонной генерации, базирующаяся на квантовых представлениях о встряске;

впервые построена модель, учитывающая возможность фрактальных поверхностей полупроводниковых квантовых точек, и выявлены условия увеличения КПД;

впервые построена модель протекания генерированных зарядов сквозь границу раздела между квантовыми точками через полимерную прослойку с учетом существования резонансных состояний, а также быстрого разделения зарядов на границе фуллерен-полимер.

Практические результаты исследования заключается в следующем:

Построены теоретические модели, позволяющие определить композицию, размер и размерность наноструктур для реализации эффекта множественной экситонной генерации, кроме того указанные теоретические подходы сполна позволяет проанализировать и варианты совершенно новых

архитектур наночастиц (Core-shell, Janus), а также комбинации разных подходов 3-го поколения - множественной экситонной генерации на основе перовскитов.

Достоверность результатов исследований обеспечивается тем, что в работе использовались методы квантовой механики и теоретической физики. Подтверждением достоверности полученных результатов исследований служит их апробация на республиканских и международных конференциях, а также их публикация в рецензируемых научных изданиях. Полученные теоритические результаты корректны, воспроизводимы и не противоречат данным, полученным другими теоретиками.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования определяется тем, что комплекс построенных теоретических моделей представляет собой ряд новых подходов (как теоретического метода) в проблеме взаимодействия света с веществом, которые имеют прикладное значения для построения солнечных элементов 3 –го поколения на основе эффекта множественной экситонной генерации.

Практическая значимость результатов исследования заключается, в том, что в первые построенная модель множественной экситонной генерации, которая учитывает фрактальную поверхность квантовых точек и на основе данной модели возможно предсказать КПД прибора.

Построенная в первые модель прохождения генерированных зарядов в соседних квантовых точках сквозь их полимерную прослойку обеспечивает общий высокий КПД прибора путем подбора параметров модели (ширина прослойки и уровень залипания).

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по «эффекту множественной экситонной генерации в наноструктурах для создания солнечных элементов третьего поколения»:

результаты научных исследований, опубликованных в данной работе показали повышение внутренней эффективности в солнечных элементах за счет множественной генерации экситонов, были опубликованы и по ним были даны ссылки в 5-х зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (IF) (ссылки в международных научных журналах *Journal of Power Sources* 355 (2017) 98-133; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 109 (2019) 160–186; *Applied Solar Energy*, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 122–127; *Solar Energy* 228 (2021) 405–412; *AIP Advances* 11, 025226 (2021))

разработанные теоретические модели, которые можно использовать для определения состава, размера и размерности наноструктур при реализации эффекта мультиэкситонной генерации, были использованы в исследовательском проекте FRAGS 1801 в Объединенном исследовательском центре Американского университета Шарджи ОАЭ (письмо из American University of Sharjah 30.09.2022). В результате разработанные модели позволили использовать в экспериментах и добиться высоких результатов

при разработке третьего поколения солнечных элементов на основе перовскита.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований апробированы на 8 международных и 8 республиканских конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 26 научных работ, 10 статьи, из них 2 в республиканских и 8 в зарубежных журналах, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Объем диссертации составляет 96.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении аргументируется актуальность выбранной темы, формируется научная проблема, определяется цель диссертационной работы и решаемые задачи, степень изученности темы в научной литературе. Показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна работы и достоверность полученных результатов, раскрываются научно-практическая значимость полученных результатов, их внедрение в практику, а также сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Эффект множественной экситонной генерации в наноструктурах для создания солнечных элементов третьего поколения**» обсуждены литературные данные, посвященные современным методам и изучению солнечных элементов 3-го поколения на основе МЭГ. Приведены литературные данные по квантовым точкам, в которых экспериментально были зарегистрированы МЭГ. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка цели и задач работы.

Во второй главе диссертации «**Результаты и их обсуждение. Статистическая теория эффекта МЭГ**» приведены результаты использования подхода Ферми в эффекте МЭГ. Идея применения статистического подхода Ферми состоит в том, что относительную вероятность множественного рождения n частиц, определяемую на основе квантовой механики, можно выразить уравнением:

$$R_{кв}(n) = \frac{W_n}{\sum_n W_n}, \quad (1)$$

и заменить вероятность $R_{ct}(n)$, определяемую на основе статистической физики:

$$R_{ct}(n) = \frac{S_n}{\sum_n S_n} \quad (2)$$

здесь

$$W_n = \frac{2\pi}{\hbar} |M_n|^2 \prod_{i=1}^n \frac{\Omega d\vec{P}_i}{8\pi^3} \delta(E - \sum_i E_i) \quad (3)$$

квантово-механическая вероятность рождения n частиц, M_n – соответствующий множественному переходу матричный элемент, Ω – объем, где происходит рождение n частиц, E и E_i полная и парциальная энергии частиц.

Соответственно, для статистического веса образовавшихся n частиц в объеме Ω имеем

$$S_n = \left(\frac{\Omega}{8\pi\hbar^3} \right)^n \frac{dQ}{dE}. \quad (4)$$

Здесь Q – объем импульсного пространства n частиц в состоянии с полной энергией E .

Таким образом постулируется, что

$$R_{\text{кв}}(n) = R_{\text{ст}}(n) \quad (5)$$

и вся проблема сводится к нахождению производной dQ/dE .

Этот подход, оправдавший себя в физике высоких энергий, оказался весьма продуктивным и в физике МЭГ, что позволило согласовать теорию с экспериментом для различных материалов, размеров квантовых точек и энергии фотонов. Однако при поглощении энергичного фотона в квантовой точке могут одновременно рождаться не только экситоны, но и фононы. Последнее обстоятельство требует более точного расчета $S(n)$.

Обобщая алгоритм расчета S , разработанный Ферми, и учтя одновременное рождение трех типов частиц ($n/2$ электронов, $n/2$ дырок и p фононов) с различными законами дисперсии ($\varepsilon_e = P_e^2/2m_e$, $\varepsilon_h = P_h^2/2m_h$, $\varepsilon_{ph} = C_s P_{ph}$, где C_s – скорость звука, P_e , P_h , P_{ph} – импульсы электрона, дырки и фонона соответственно) для статистического веса получим новое выражение:

$$S(n, p) = \frac{(m_0)^{\frac{3n}{2}} (f_e f_h)^{\frac{3}{4}n} \Omega^{\frac{n+1}{2}}}{2^{\frac{3n}{2}} \pi^{\frac{n+2}{2}} \hbar^{\frac{3n+1}{2}} C_s^{\frac{-3n+1}{2}} (3S + \frac{3n}{2} - 1)!} \left[\frac{\Omega^{\frac{1}{3}} (h\nu - n\tilde{E}_g)}{\pi^{\frac{2}{3}} \hbar C_s} \right]^{3S + \frac{3}{2}n + 1} ! \quad (6)$$

Здесь учтено, что импульс каждого электрона и дырки трехмерен, а фонон имеет две поперечные и одну продольную степени свободы, $h\nu$ – энергия первичного высокоэнергичного фотона; при этом учтены только прямые электронные переходы, m_0 – масса свободного электрона, m_{ofe} и m_{ofn} – эффективные массы электрона и дырки.

На основе (6) легко подсчитывается средняя множественность генерированных электронов, дырок и фононов:

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \langle N_{ex} \rangle; \quad (7)$$

$$\bar{n}_e = \bar{n}_h = \sum_{n,p} n S(n, p) / 2 \sum_{n,p} S(n, p) \quad (8)$$

$$\bar{n}_{ph} = \sum_{n,p} p S(n, p) / \sum_{n,p} S(n, p) \quad (9)$$

Используя данные о размерах квантовой точки и энергиях фотона, для квантовых точек из PbSe, где наблюдался эффект МЭГ, можно построить графики распределений экситонов $R(n)$. Показано, что основной критерий распределения флуктуаций по Пуассону $\{\overline{n^2} = (\overline{n})^2 + \overline{n}\}$ в трактовке МЭГ по статистической теории (формула 6) не выполняется. Сделаем это на основе формул (6), (7) и (8), без учета рождения фононов, т.е. полагая $p=0$. Например, для квантовой точки радиуса $R = 3.9$ нм при облучении фотоном с энергией $h\nu = 3.63E_g$ оказывается, что $\overline{n} = 4.2$; $(\overline{n})^2 = 17.64$; $\overline{n^2} = 18.4$ и для $h\nu = 4.9E_g$ $\overline{n} = 5.7$; $(\overline{n})^2 = 32.49$; $\overline{n^2} = 33.46$, т.е. $\overline{n^2} \neq (\overline{n})^2 + \overline{n}$. Следовательно, распределение флуктуаций множественности экситонов непуассоновское. При этом отклонение от закона Пуассона с увеличением энергии фотона возрастает, т.е. $\frac{d|\overline{n^2} - (\overline{n})^2 - \overline{n}|}{d(h\nu)} > 0$.

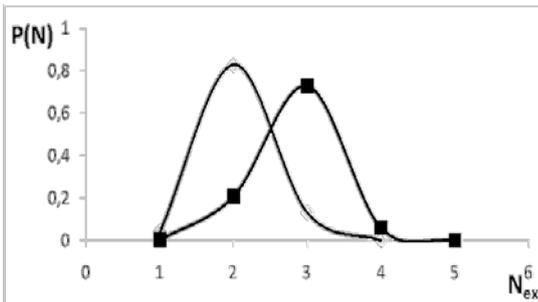


Рисунок 1. Распределение вероятности рождения экситонов в квантовой точке PbSe размером 3.9 нм при поглощении фотона с энергией а) $h\nu = 3.63E_g$, б) $h\nu = 4.9E_g$ на основе статистической теории МЭГ (6).

Обсудим вопрос о том, как размер наноструктур может повлиять на эффект МЭГ на основе статистической теории Ферми. Тот факт, что формула (6) для расчета вероятности генерации экситонов включает несколько факторов, зависящих от радиуса КТ (т.е. $m(R_0)$, $\Omega(R_0)$ и $E_g(R_0)$) позволяет найти оптимальное значение R_0 , которое максимизирует квантовую эффективность эффекта МЭГ. Для этого достаточно найти экстремум $\ln S(n)$.

С учетом следующих размерных зависимостей:

$$m \approx \frac{m_0}{5} \left[1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right) \right], E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right), \Omega = \frac{4\pi}{3} a^3 \left(\frac{R_0^3}{a^3} \right) \quad (10)$$

Мы находим:

$$\ln S(n = \text{const.}) + \frac{3n}{2} \ln \left[1 + \frac{4}{5} \chi^2 \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right) \right] + 3n \ln R_0 + \left(\frac{3n}{2} - 1 \right) \ln \left[1 - \frac{n \left(E_g^0 + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2m_0 a^2} \left(\frac{a^2}{R_0^2} \right) \right)}{2 h\nu} \right] \quad (11)$$

Условие $\frac{d \ln(S(n))}{dR_0} = 0$ дает в первом приближении следующее значение для оптимизированного размера КТ:

$$R_0^{opt} = a \chi \left(1 - \frac{5}{24} \left(\frac{3}{2} n - 1 \right) n \frac{1}{h\nu} \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Из формулы (9) видно, что R_0^{opt} возрастает с ростом энергии фотона. Тип материала учитывается межатомным расстоянием a ; второе приближение дает нам зависимость R_0^{opt} от E_g^0 и a . Таким образом, размерная зависимость вероятности генерации экситонов в КТ имеет вид кривой с максимумом при оптимизированном значении размера КТ.

При применении статистической теории Ферми к эффекту МЭГ, можем предположить, что высокоэнергичный фотон ($h\nu \gg E_g$) поглощается в объеме наночастиц и его энергия быстро распределяется между различными степенями свободы, присутствующими в системе, так что генерируется n электронов и дырок ($n/2$ экситонов). Пренебрегая сохранением импульса, выражение для вероятности рождения n частиц с определенным распределением энергии в эффективном объеме Ω можно записать в виде

$$S(n) = \frac{m_0^{3n/2} \Omega^n T^{\frac{3n}{2}-1}}{2^{3n/2} \pi^{3n/2} \hbar^{3n} \left(\frac{3n}{2}-1\right)!}. \quad (13)$$

Здесь m_0 - масса свободного электрона; $n = 2, 4, 6, \dots$ - количество генерированных частиц (электронов и дырок); T - полная кинетическая энергия генерируемых частиц. Тогда относительная вероятность образования n частиц определяется как

$$W(n) = \frac{S(n)}{\sum_n S(n)}. \quad (14)$$

Квантовый выход МЭГ при поглощении фотона рассчитывается как $QY = \langle N_{e-h} \rangle * 100\%$, где $\langle N_{e-h} \rangle$ - среднее количество электронно-дырочных пар, которое можно рассчитать с помощью статистических весов;

$$\bar{n} = 2 \langle N_{e-h} \rangle = \frac{\sum_n n * S(n)}{\sum_n S(n)}. \quad (15)$$

В целом, согласно модели (уравнение 13), два параметра, эффективный объем (Ω) и кинетическая энергия (T) частиц зависят от размера и формы наночастиц. Таким образом, эффект размерности, наблюдаемый в экспериментах, может быть интерпретирован на основе различных значений эффективного объема наностержней по отношению к КТ и кинетической энергии частиц, генерируемых в этом объеме. Эффективный объем КТ рассчитывается как $\Omega = (3/4)\pi R^3$, а для наностержней он определяется $\Omega = \pi R^2 L_{eff}$, где L_{eff} - эффективная длина наностержня, которая для PbSe определяется при оптимальном соотношении сторон стержня 6-7, при котором квантовый выход МЭГ максимальный.

Как было упомянуто выше, пороговая энергия фотона и энергия создания дополнительной электронно-дырочной пары в наностержнях меньше, чем в квантовых точках, поэтому в наностержнях кинетическая энергия частиц должна быть больше. Таким образом, более высокая эффективность МЭГ в наностержнях PbSe, установленная в экспериментах по сравнению с квантовыми точками при аналогичной ширине запрещенной зоны, может быть объяснена более высокими значениями эффективного объема, в котором создаются множественные частицы, и их высокой кинетической энергией. Оценка КЭ для PbSe наностержней и квантовых

точек может быть сделана с использованием уравнений 13 и 14. Статистический вес генерации одного экситона рассчитывается согласно следующей формуле

$$S(2) = \frac{m_0^3 \Omega^2 T^2}{8\pi^3 \hbar^6 2!} \quad (16)$$

Статистический вес генерации биэкситона равен

$$S(4) = \frac{m_0^6 \Omega^4 T_1^5}{64 \hbar^{12} 5!} \quad (17)$$

Эффективность МЭГ в PbSe наностержнях и квантовых точках с одинаковым диаметром и эффективной шириной запрещенной зоны была рассчитана по формуле 15. Мы сравнили теоретические результаты для наностержней и квантовых точек трех различных диаметров (2.7 нм, 3.7 нм и 4.7 нм) с соответствующими экспериментальными результатами при возбуждении фотоном с энергией 3,1 эВ. Было показано (см. таблицы 1 и 2), что хорошее согласие теоретических результатов эффективности МЭГ для двух наночастиц с размерами $d = 2.7$ нм и 3.7 нм с соответствующими экспериментальными данными было получено с использованием пороговой энергии фотонов МЭГ $E_{th} = 2.7E_g$ для квантовых точек и $E_{th} = 2.6E_g$ для наностержней, установленных в экспериментах. Для самых крупных наночастиц ($d = 4,7$ нм) (таблица 3) согласие с экспериментами было достигнуто при $E_{th} = 3.1E_g$. При расчетах эффективных объемов наностержней использовалось оптимальное соотношение сторон наностержней ($As = 7$), при котором квантовая эффективность МЭГ была максимальной. Исходя из общепринятого диэлектрического формализма, кулоновское взаимодействие в электронно-дырочной паре приблизительно определяется суммой поляризующих волн с разными волновыми числами, поэтому можно предположить, что диэлектрическая проницаемость в низкоразмерных наноструктурах, включая КТ и наностержни, должна быть меньше, чем в объемных полупроводниках. Поэтому мы выбрали произвольные значения энергии кулоновского взаимодействия в электронно-дырочной паре в PbSe наностержнях и квантовых точках для согласования модели и эксперимента, причем ее значения в наночастицах больше, чем в объемном PbSe. Кроме этого, как видно из таблиц 1-3, выбранные энергии экситонов обратно коррелируют с диаметром частиц.

Таблица 1.

PbSe КТ и наностержни с диаметром 2.7 нм и шириной запрещенной зоны 0.89 эВ.

КТ: $E_{th} = 2.7E_g$; $E_{exc} = 0.4$ эВ

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}[51]$
2	$2.06 \cdot 10^{22}$	1.16	1.15
4	$4.02 \cdot 10^{21}$		

Наностержни: $E_{th} = 2.6E_g$; $L=7 \cdot 2.7 \text{ нм} = 18.9 \text{ нм}$; $E_{exc} = 0.4$ эВ

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}[51]$

2	$1.66 \cdot 10^{24}$	1.38	1.30
4	$9.84 \cdot 10^{23}$		

Таблица 2

PbSe КТ и наностержни с диаметром 3.7 нм и шириной запрещенной зоны 0.81 эВ.

$$\text{КТ: } E_{th} = 2.7E_g, E_{exc} = 0.17\text{эВ}$$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$1.21 \cdot 10^{23}$	1.23	1.22
4	$3.65 \cdot 10^{22}$		

$$\text{Наностержни: } E_{th} = 2.6E_g; L=7 \cdot 3.7\text{nm} = 25.9\text{nm}; E_{exc} = 0.02\text{эВ}$$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$1.18 \cdot 10^{25}$	1.55	1.5
4	$1.47 \cdot 10^{25}$		

Таблица 3

PbSe КТ и наностержни с диаметром 4.7 нм и шириной запрещенной зоны 0.66 эВ.

$$\text{КТ: } E_{th} = 3.1E_g; E_{exc} \sim 0$$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$5.0 \cdot 10^{23}$	1.40	1.50
4	$3.58 \cdot 10^{23}$		

$$\text{Наностержни: } E_{th} = 2.6E_g; L=7 \cdot 4.7\text{nm} = 32.9\text{ nm}; E_{exc} = 0.$$

n	S(n)	$\langle N_{e-h} \rangle_{theor}$	$\langle N_{e-h} \rangle_{exp}$
2	$5.52 \cdot 10^{25}$	1.89	1.80
4	$4.34 \cdot 10^{26}$		

Согласно модели, высокий эффективный объем и большая кинетическая энергия электрон-дырочных пар из-за меньшего энергетического порога МЭГ в наностержнях приводят к более высоким квантовым выходам МЭГ по сравнению с таковыми в КТ, что находится в согласии с экспериментальными результатами. Модель может быть использована для оценки эффективности МЭГ в низкоразмерных наноструктурах при известных значениях энергетического порога фотонов МЭГ и энергии создания дополнительной электрон-дырочной пары.

Третья глава «Различные факторы эффекта МЭГ» посвящена исследованиям механизма возбуждения экситонов, эффективной массы электрона в квантовой точке и роли резонанса Фано в квантовых точках. Суть механизма возбуждения экситонов состоит в том, что при очень быстром переходе электрона, поглотившего высокоэнергичный фотон, остальные электроны валентной зоны квантовой точки ощущают этот переход как потенциальную встряску.

Суть подхода встряски состоит в том, что при очень быстром переходе электрона, поглотившего высокоэнергичный фотон, остальные электроны валентной зоны квантовой точки ощущают этот переход как потенциальную встряску. Запишем для вероятности возбуждения $N - 1$ экситонов при поглощения фотона выражение:

$$W_{N-1} = \prod_{i=1}^{N-1} |\langle \varphi_i | x_i \rangle|^2 \quad (18)$$

Здесь φ_i и χ_i - волновые функции i - го экситона, относящиеся к невозмущенному (до первичного перехода) и возбужденному (после рождения экситонов) гамильтонианам соответственно. Начальное состояния - это состояние «неродившихся» экситонов, т.е, состояние, когда координата электрона и дырки точно совпадают. Следовательно, для внутреннего движения экситона Ванье - Мотта можно взять выражения в виде δ - функции, т.е. $\varphi_i(\rho) = \delta(\vec{\rho}_i)$, где ρ_i - расстояние между электроном и дыркой. Конечное состояние - это произведение пробных водородоподобных функции (в потенциале Юкавы $V(\rho_i) = -(e^2/\epsilon\rho_i)e^{-\lambda\rho_i}$), где λ - константа экранирования всех N - экситонов друг - другом. Используя вариационный принцип, находим энергию i - го экситона

$$E(\rho_i) = \frac{\hbar^2}{2\mu_{ex}} \int (\nabla x_i)^2 d^3\rho_i - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{1}{\rho_i} \exp(-\lambda\rho_i) |x_i(\rho_i)|^2 d^3\rho + E_g \quad (19)$$

Для $x_i = (\alpha^{3/2}/\sqrt{\pi}) \exp(-\rho_i\alpha)$, после вариации, получим α - обратный эффективный радиус Бора. При этом для константы экранирования λ имеем два предельных выражения: классический случай $\lambda_1 = \sqrt{4\pi e^2 n/kT}$ и квантовый случай $\lambda_2 = 2(3/\pi)^{1/6} \sqrt{me^2/\hbar^2 n^{1/6}}$

В обоих вариантах $\lambda \sim n^\gamma$, где $\gamma_1 = 1/2$ и $\gamma_2 = 1/6$; $n = 3N/(4\pi R^3)$ - плотность экситонов в квантовой точке. Теперь интеграл встряски (3.1.1) сводится к

$$W_{N-1} = \{x_i(0)\}^{N-1} = [(1/\pi)(\hbar^2 \epsilon \lambda^2 / 12 \mu_{ex} e^2)]^{N-1} \quad (20)$$

Сечение генерации N - экситонов будет равно $\sigma_N^{ex} = \sigma_1^{ex} W_{N-1}$.

Показано, что если поверхностные состояния пусты, то встряска идет и с переходами из валентной зоны на поверхностные уровни наночастицы, что эффективно уменьшит константу экранирования всех экситонов друг - другом, а также вероятность возбуждения экситонов довольно быстро спадает с ростом числа экситонов.

Роль резонанса Фано в эффекте квантовых точек состоит в следующем. Как известно в литературе, Таммовские состояния на поверхности квантовых точек обладают рядом особенностей: во-первых, их число соизмеримо с числом объёмных электронных состояний и, во-вторых, эти поверхностные состояния более протяжённые по сравнению с Таммовскими состояниями в объёмных образцах. Это ведёт к тому, что электронные переходы через Таммовские состояния идут с повышенной вероятностью (для них силы осциллятора повышены). Далее, при поглощении высокоэнергичного фотона

в квантовой точке возможны два различных пути перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости: первый – обычно обсуждаемый, это прямой перевод валентного электрона квантовой точки в зону проводимости, и второй – впервые обсуждаемый в контексте МЭГ – одновременное возбуждение 2-х электронов из валентной зоны на свободные Таммовские состояния в верхней половине запрещенной зоны квантовой точки. Это состояние является виртуальным и распадается путем возвращения одного электрона в валентную зону и одновременного перехода второго электрона в зону проводимости (таким образом, состояние 2-х электронов на Таммовских уровнях, с учетом того, что их суммарная энергия превышает энергию ширины запрещенной зоны, является автоионизационным) (рис. 2).

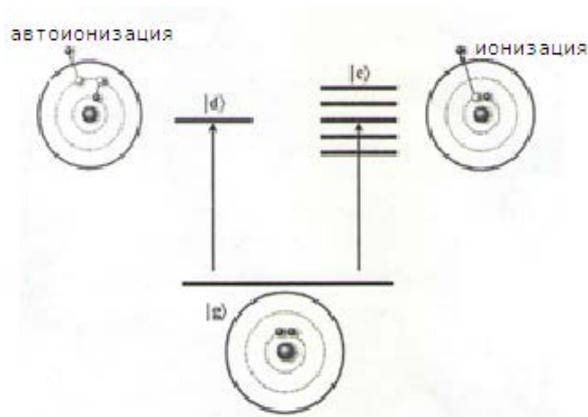


Рисунок 2. Два пути фотовозбуждения из валентной зоны в зону проводимости: 1. возбуждение одного электрона в континуум: $|g\rangle \rightarrow |c\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^+ + e^-$. 2. возбуждение в квазистационарное состояние уровней Тамма и спонтанная ионизация (электрон \rightarrow континуум): $|g\rangle \rightarrow |d\rangle$, $A + \hbar\omega \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$

Два пути перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, как показано Фано для атомной физики, интерферируют, в результате чего и реализуется резонанс Фано. В результате подобной интерференции коэффициент поглощения фотона в квантовой точке должен возрасти на величину:

$$\Delta\alpha = A \frac{(\mathcal{E} + q)^2}{\mathcal{E}^2 + 1} \quad (21)$$

причем $\mathcal{E} = \frac{E - E_{\text{Ф}}}{\Gamma/2}$; $E_{\text{Ф}}$ – энергия резонанса Фано, Γ – ширина резонансного (автоионизационного) уровня, $E = h\nu$ – энергия поглощаемого высокоэнергичного фотона, A – некоторая константа, пропорциональная числу Таммовских состояний, которое в квантовой точке не мало(!). На языке сечений это означает, что сечение перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости квантовой точки строится как сумма двух вероятностей (это профиль адсорбционной линии, рис. 2)

$$\sigma_{v \rightarrow c} = \sigma_{\text{в}} \left\{ \frac{\sigma_{\text{а}}}{\sigma_{\text{в}}} \left[\frac{(q + \mathcal{E})^2}{(1 + \mathcal{E}^2)} \right] + 1 \right\} \quad (22)$$

Здесь $\sigma_{\text{а}}$ и $\sigma_{\text{в}}$ сечения поглощения фотона соответственно с учетом и отсутствием автоионизационного состояния; q – числовой индекс Фано, характеризующий степень асимметрии линии поглощения (рис. 3).

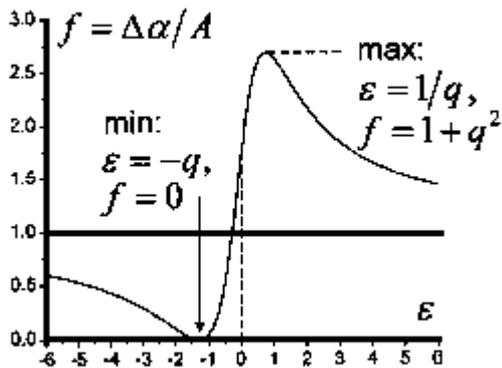


Рисунок 3. Форма линии поглощения при резонансе Фано

Из (22) видно, что в зависимости от величины q может осуществляться существенное перераспределение вероятности фотовозбуждения электрона из валентной зоны в зону проводимости. Поскольку описанная выше интерференция Фано из-за коллективной встряски может происходить одновременно с несколькими электронами, то очевидно, что резонанс Фано может влиять на $\sigma_{ex}^{(n)}$ и увеличивать вероятность осуществления эффекта МЭГ. Отметим также, поскольку в обсуждаемой картине роль Таммовских состояний определяющая, то ясно как важна величина именно малого радиуса квантовых точек, так и состояния их поверхности. Осуществление резонанса Фано через Таммовские состояния увеличивает внутреннюю эффективность преобразования солнечной энергии в электронно-дырочное возбуждения, а значит на этой основе можно ожидать увеличения эффективности работы и всего СЭ на основе МЭГ.

Таким образом, рассмотрено влияние интерференции двух путей перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости в квантовой точке. Первый путь: обычный переход «валентная зона→зона проводимости». Второй путь: переход «валентная зона→зона проводимости» через виртуальное двух электронное состояние на уровне Тамма в квантовой точке, с последующим Оже – эффектом, выбрасывающим один из электронов на Таммовском уровне в зону проводимости. При когерентном сложении этих двух путей ионизации может реализоваться резонанс Фано, ведущий к увеличению коэффициента поглощения фотона. Это приводит к возрастанию внутренней эффективности преобразование света и может быть основой для увеличения КПД солнечного элемента на основе эффекта МЭГ.

В четвертой главе “Роль поверхности и контактов для использования эффекта МЭГ” диссертации обсуждается механизм прохождения границы раздела “квантовая точка-полимер”, прохождение электронов и дырок сквозь контакт между квантовыми точками и разделение носителей.

Рассмотрим энергетическую структуру границы раздела это пять последовательных областей: I, II, III, IV, V (Рис.4). Здесь I и V означают область квантовых точек, III - область растворителя, II и IV – области

барьеров. Ясно, что транспорт электрона это резонансное туннелирование между соседними квантовыми точками сквозь два барьера: дырка движется от квантовой точки через полимер, туннелируя сквозь один барьер.

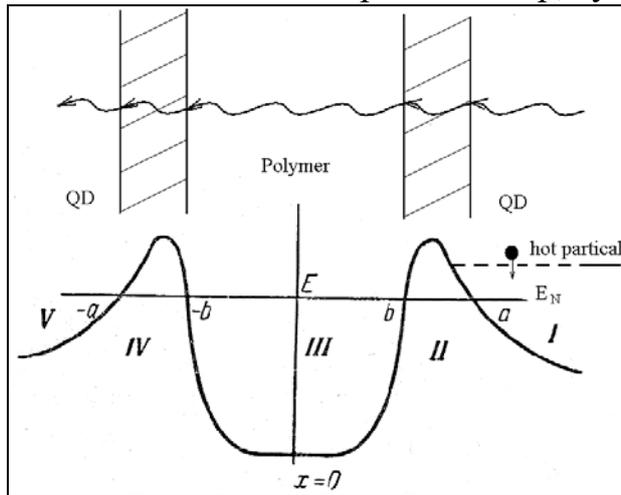


Рисунок 4. Резонансное туннелирование электронного возбуждения через границу раздела.

Ситуация для электрона интересна, вероятность туннелирования в классическом приближении выглядит следующим образом:

$$T = \left[1 + \frac{\tau_0^2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1.78e^2}{\varepsilon R} - E_i \right)^2 \Theta^4 \right]^{-1} \quad (23)$$

Здесь E является уровень энергии экситона в КТ, $1.78e^2/\varepsilon R$ - энергия связи КТ, E_i - является уровнем энергии электронов растворителя, τ_0 - период колебаний в области III, $\Theta = \exp \left[\int_b^a P_n \frac{dx}{\hbar} \right]$, P_n - импульс электрона в области I. Видно, что для $E=E_i$ туннелирование через два последовательных барьера, которое происходит с вероятностью 100%. Дырочное туннелирование является обычным явлением и его большая вероятность обусловлена малым размером молекулы лиганда. Однако если в барьере есть орбиталь, занятая электроном, то возможно туннелирование резонансного типа через этот уровень, что увеличивает вероятность туннелирования дырки. Видно, что кинетика накопления электронов во внешней цепи определяется выражением

$$N_q(t) = N_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_A} + \frac{T}{\tau_0} t \right] \quad (24)$$

где τ_A - является время оже-рекомбинации электрона и дырки в КТ, N_0 - число экситонов генерируются в квантовой точке в течение одного акта эффекта МЭГ. Время жизни экситона в квантовой точке определяется как

$$\tau_{bx} = \frac{\frac{\tau_0}{T} \tau_A}{\frac{\tau_0}{T} + \tau_A},$$

$$\text{А внешний квантовый выход носителей } \beta = \frac{N_{\text{кол.}}(t)}{N_0} \quad \beta = \frac{N_q(t)}{N_0}.$$

Результат этого анализа интересно сравнить с экспериментом. Как показывают эксперименты при обработках поверхности квантовых точек PbSe различными растворами, квантовый выход МЭГ, определяемый как доля фотонов поглощенных квантовыми точками, которые генерируют носители во внешней цепи, может сильно варьироваться. Различные обработки приводят к изменению нескольких параметров системы: 1) времени жизни экситона, 2) времени жизни биэкситона, 3) расстояния между квантовыми точками, 4) квантового выхода МЭГ. Причем при поверхностной обработке доля удаленных олеиновых молекул в различных случаях разная. Анализ экспериментальных данных приводит к следующему заключению:

1. время жизни одиночного экситона уменьшается для всех видов обработки за исключением чистого растворителя этанола.

2. время жизни биэкситона увеличивается с уменьшением расстояния между квантовыми точками.

3. квантовый выход МЭГ уменьшается при всех видах обработки, за исключением обработки чистым растворителем этанола.

Эти экспериментальные факты можно интерпретировать на основе формул (23) и (24). Уменьшение времени жизни экситона при обработке различными веществами можно объяснить уменьшением времени Оже-релаксации за счет рекомбинации на свободных поверхностных состояниях при удалении пассивирующих агентов, а также влиянием обрабатываемых веществ на расположение уровня энергии экситона в квантовой точке и электрона в растворителе, а также на параметры барьера – ширину и высоту барьера. По-видимому, только в случае обработки этанолом последний влияет на параметры барьера, при этом коэффициент просачивания увеличивается, что сказывается на величине квантового выхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертационной работе на соискание ученой степени доктора философии (PhD) на тему: «**Эффект множественной экситонной генерации в наноструктурах для создания солнечных элементов третьего поколения**» сформулированы следующие выводы:

1. Впервые построена феноменологическая теория в рамках статистического подхода Ферми к множественному рождению частиц, позволившая дать объяснение экспериментов по возникновению множественных электроно-дырочных пар (экситонов) при поглощении высокоэнергичного фотона в низкоразмерных наноструктурах, кроме того теоретически предсказаны условия повышенной множественности рождения экситонов в квантовых точках;

2. Впервые построена микроскопическая теория МЭГ, базирующаяся на представлениях о многочастичной встряске. На основе синергетического

подхода и статистической теории с учетом роли фононов сделано заключение, что процесс множественного рождения экситонов в квантовой точке при поглощении одного высокоэнергичного фотона, в основе которого лежит микромеханизм встряски электронов, является нелинейным и неравновесным процессом, и поэтому распределение множественности экситонов имеет непуассоновский характер;

3. Впервые построена модель реализации учитывающая возможность за счет эффекта Фано во фрактальных поверхностях полупроводниковых КТ, и выявлено условие увеличения при этом КПД;

4. Впервые построена модель протекания генерированных зарядов сквозь границу раздела между КТ с поверхностями, легированными органическими молекулами с учетом существования резонансных состояний в прослойках между КТ;

5. Все описанные макроскопические и микроскопические подходы к изучению эффекта МЭГ дали возможность проанализировать и рассмотреть данную проблему, исследуя размер и размерность, форму поверхности наночастиц, а также эффект Фано, причем это осуществлено на основе позиций современной теории конденсированного состояния.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL AT THE SCIENTIFIC COUNCIL
ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01
AT THE INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS

MARASULOV MURAD BABIROVICH

**EFFECT OF MULTIPLE EXCITON GENERATION IN
NANOSTRUCTURES FOR CREATING THIRD GENERATION SOLAR
CELLS**

02.00.12 - Nanochemistry, nanophysics and nanotechnology

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

Tashkent-2022

The theme of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers B2020.3.PhD/FM527.

The dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (polchemphys. uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal (www.ziynet. uz).

Scientific supervisor:	Turaeva Nigora Nazarovna doctor of physical and mathematical sciences, professor
Official opponents:	Matrasulov Davron Urunovich doctor of physical and mathematical sciences, professor Yuldashev Shavkat Uzgenovich doctor of physical and mathematical sciences, professor
Leading organization:	Tashkent State Technical University named after Islam Karimov

The defense of the dissertation will take place on «23» of December 2022 at « » at a meeting of Scientific council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71)-241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94;)

The abstract of the dissertation has been distributed on «9» of December 2022

(Protocol at the register № dated « » 2022)

S.Sh. Rashidova

Chairman of one time scientific council for awarding
the scientific degrees, doctor of chemical
science, professor, academician

I.N. Nurgaliev

Scientific secretary of one time scientific council
for award of scientific degrees,
candidate of chemical sciences, senior researcher

N.R. Ashurov

Deputy of chairman of one time scientific seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of physical and mathematical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work is to develop molecular mechanisms for the efficient conversion of solar energy into electrical energy in 3rd generation solar cells based on multiple exciton generation

The objects of research work are low-dimensional nanostructures exhibiting the effect of multiple exciton generation, fullerene and polymers.

Scientific novelty of the research work is consisted in follows:

for the first time, a phenomenological theory of the effect of multiple exciton generation during the absorption of a high-energy photon in low-dimensional nanostructures has been constructed within the framework of Fermi's statistical approach to the generation of nucleons and mesons in nucleon-nucleon collisions;

for the first time, a microscopic theory of multiple exciton generation based on quantum concepts of shaking is constructed;

for the first time, a model is constructed that takes into account the possibility of fractal surfaces of semiconductor quantum dots, and the conditions for increasing efficiency are revealed;

for the first time, a model of the flow of generated charges through the interface between quantum dots through a polymer layer is constructed, taking into account the existence of resonant states, as well as the rapid separation of charges at the fullerene-polymer interface.

Implementation of the research results.

based on the results obtained on the effect of multiple exciton generation in nanostructures for the creation of third-generation solar cells:

The results of scientific research published in this paper showed an increase in internal efficiency in solar cells due to multiple exciton generation, were published and referenced in 5 foreign journals with a high impact factor (IF) (references in international scientific journals Journal of Power Sources 355 (2017) 98-133; Renewable and Sustainable Energy Reviews 109 (2019) 160-186; Applied Solar Energy, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 122-127; Solar Energy 228 (2021) 405-412; AIP Advances 11, 025226 (2021));

the developed theoretical models that can be used to determine the composition, size and dimensionality of nanostructures when implementing the multiexciton generation effect were used in the FRAGS 1801 research project at the Joint Research Center of the American University of Sharjah, UAE (letter from the American University of Sharjah 30.09.2022). As a result, the developed models made it possible to use in experiments and achieve high results in the development of the third generation of perovskite-based solar cells.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of an introduction, 4 chapters, conclusions, a list of references and appendixes. The volume of dissertation is 96 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Turaeva N. N., Uralov I.Z. Statistics, synergetics, and mechanism of multiple photogeneration of excitons in quantum dots: fundamental and applied aspects// Applied Solar Energy. 2012. Vol. 48, No. 3, pp. 160–164. (01.00.00. №1) (№ 3 Scopus, IF-1.298)
2. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Turaeva N. N., Nikiforov V. N. Problem on the effective electron mass in nanoclusters// Russian Physics Journal. 2013. Vol. 55, No. 12, pp. 1497-1499. (№ 3 Scopus IF-0.714)
3. Оксенгендлер Б.Л., Марасулов М.Б., Нургалиев И.Н. О разделении носителей заряда в солнечных элементах на основе полимерных композиционных систем// Доклады Академии наук Республики Узбекистан. 2013. №2. 20 – 22 стр. (01.00.00. №7)
4. Turaeva N.N., Oksengendler B.L., Marasulov M.B., Nuraliev S. Optimization of carrier harvest in MEG based Hybrid Solar cells// In Prosid. NATO. Low – dimensional functional materials. 2013. pp. 205-216
5. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., Marasulov M. B., Turaeva N. N., Nurgaliyev I. N. Possible mechanisms of charge separation during exciton decay in the polymer matrices of third generation solar cells// Applied Solar Energy. 2014. Vol. 50, No. 1, pp. 4–9. (01.00.00. №1) (№ 3 Scopus, IF-1.298)
6. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Ismailova O. B., Uralov I.Z. On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic–inorganic perovskites// Applied Solar Energy. 2014. Vol. 50, No. 4, pp. 255–259. (01.00.00. №1) (№ 3 Scopus, IF-1.298)
7. Oksengendler B. L., Ismailova O. B., Marasulov M. B., Turaeva N. N. Charge Separation and Transport in Third-Generation Hybrid Polymer - Fullerene Solar Cells// NATO Science for Peace and Security Series –C: Environmental Security. 2014. pp. 253-267
8. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Nikiforov V. N.. The role of the fano resonance in multiple exciton generation in quantum dots// Technical Physics Letters. 2016. Vol. 42, No. 2, pp. 198–200. (№ 3 Scopus, IF-0.821)
9. Oksengendler B. L., Marasulov M. B., Nurgaliyev I. N., Nikiforov V. N. Fractal Nanocatalysis and Related Phenomena// Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. Vol. 12, No. 1, pp. 154–158. (№ 3 Scopus, IF-0.529)
10. Marasulov M.B., Turaeva N.N., Oksengendler B.L. Fermi approach to the dimension effect of multiple exciton generation in nanostructures. Uzbek Journal of Physics. 2021. Vol.23, No.4, pp.32-37. (01.00.00 №5)

II бўлим (II часть; part II)

1. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Марасулов М., Уралов И.З.. Электронная встряска – эффективный механизм множественной фотогенерации экситонов в квантовой точке в солнечных элементах 3-го поколения на основе “полимер – полупроводник// «Наука о полимерах: вклад инновационное развитие экономики». – Ташкент, 8-10 ноября 2011г. 107-109ст.

2. Тураева Н.Н., Оксенгендлер Б.Л., Марасулов М.Б., Уролов И.З. Проблема разделения экситонов в эффекте множественной генерации экситонов в гибридных солнечных элементах// «Наука о полимерах: вклад инновационное развитие экономики». Ташкент, 8-10 ноября 2011г. 109-111ст.

3. Оксенгендлер Б. Л., Исмаилова О. Б., Марасулов М. Б., Тураева Н. Н.. Механизм разделения зарядов при диссоциации экситона, генерированного в солнечных элементах 3-го поколения на основе полимеров// Международная конференция ИХФП АН Руз. Ташкент, Ноябрь 5 - 7, 2013. 15-16 стр.

4. Нургалиев И.Н., Марасулов М.Б., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. Сравнительный анализ квантово-химических методов для расчета электронных характеристик полимеров используемых в солнечных батареях// Международная конференция: Актуальные проблемы науки о полимерах. Ташкент: НИЦ ХФП при НУУз, 5-7 ноября 2013. Стр 43-45

5. Оксенгендлер Б. Л., Исмаилова О. Б., Марасулов М. Б., Тураева Н. Н.. Квантовый механизм усиления тунелирования сквозь границу раздела "квантовая точка-полимер" с помощью органических прослоек// 6-ая Международная конференция: Физическая Электроника. - Ташкент, 2013. стр 235-238

6. Марасулов М.Б. Разделение носителей заряда в солнечных элементах на основе полимеров// Республика илмий конференцияси: XXI асп - интеллектуал авлод асри. – Тошкент, 2013. стр283-287

7. Марасулов М.Б., Уролов И.З.. Распад экситона на компоненты в идеальной сети полимерной матрицы: статистическая модель // Тезисы Республиканской Конференции: Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности. – Ташкент, 2014. С.10-13.

8. Никифоров В., Оксенгендлер Б.Л., Марасулов М.Б.. Механизм усиления тунелирования сквозь границу раздела квантовый дот-полимер с помощью органических прослоек // Наука и технологии в промышленности. Ташкент, 2014. 3, № 4. С. 50–51

9. Марасулов М. Б., Исмаилова О. Б., Оксенгендлер Б. Л., Уролов И.З.. Ионизационный механизм деградации солнечных элементов 3-го поколения на основе композитов полимеров// Международная конференция. - Ташкент: ИХФП АН Руз, 2014. 43-45 стр.

10. Оксенгендлер Б. Л., Марасулов М. Б., Уролов И.З.. О возможности создания композитных солнечных элементов на основе перовскитов с использованием эффекта множественной экситонной

генерации// Республиканская научная конференция: Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики. Ташкент: НИЦ ХФП при НУУз, 2015.

11. Нурғалиев И.Н., Марасулов М.Б., Оксенгендлер Б.Л. Сравнительный анализ квантово-химических методов для расчета электронных характеристик полимеров используемых в солнечных элементах// Республиканская конференция: Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики. Ташкент: НИЦ ХФП при НУУз, 2015 г.

12. Мукимов К. М., Оксенгендлер Б. Л., Ахмедов М. И., Марасулов М. Б. О возможности увеличения рабочего диапазона солнечного спектра в OPV – подходе за счет управления конформациями полимерных цепей// Конференция: Использование возобновляемых источников энергии: новые исследования, технологии и инновационные подходы. - Ташкент, 2018. стр.102-105

13. Камолитдинов М., Марасулов М.Б., Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Тукфатуллин О.Ф. О механизме радиационного повреждения квантовых точек// Республика илмий анжумани материаллари: Физика фанининг ривожиди истеъдодли ёшларнинг ўрни РИАК-ХШ-2020. - Тошкент, 2020 й. Стр 124-125

14. Тураева Н. Н., Марасулов М. Б., Оксенгендлер Б. Л. Нанотехнологии в солнечных элементах// Международная научно-техническая конференция: Инновационные проблемы в сфере технических и технологических наук.- Термиз, 2020. ст. 5-6,

15. Marasulov M.B., Turaeva N. N., Oksengendler V. L. Fermi theory on dimension effects in multiple exciton generation// Сборник материалов международной научно-рецензируемой онлайн конференции: Тенденции развития современной физики полупроводников: проблемы, достижения и перспективы. - Ташкент 2020, 263-267.

16. Марасулов М.Б., Тураева Н.Н., Оксенгендлер Б.Л. Роль размерности нанообъектов в процессах множественной экситонной генерации в солнечных элементах 3-го поколения// Восьмая международная конференция: по физической электронике IPES-8. - Ташкент, 2021г. стр102-103

Автореферат «Кимё ва кимё технология» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босишга рухсат этилди: 05.12.2022
Бичими: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 4. Адади 100. Буюртма: № 273
Тел: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54
Гувоҳнома реестр № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй.