

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

© 2023 г. Л. В. Лукин*

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: leonid.v.lukin@gmail.com

Поступила в редакцию 14.08.2022;
после доработки 08.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Рассматривается модель фотогенерации носителей заряда в структурированных на наноуровне смесях донорного (Д) и акцепторного (А) материалов. Поглощение кванта света в одном из этих материалов создает молекулярный экситон, который может достигнуть границы раздела между Д- и А-фазами и образовать на этой границе межфазный экситон с переносом заряда (называемый также СТ-экситон), который диссоциирует на электрон-дырочную пару. Рассчитаны вероятности диссоциации СТ-экситонов на свободные носители тока как функции электрического поля и длины термализации электрон-дырочной пары.

Ключевые слова: фотоионизация, органическая фотовольтаика, экситон, комплекс с переносом заряда.

DOI: 10.31857/S0207401X23120075, **EDN:** ZGRECX

ВВЕДЕНИЕ

Современные органические фотовольтаические (ОФ) элементы состоят из структурированной на наноуровне смеси донорного (Д) и акцепторного (А) материалов. Фотоны, поглощенные в этих материалах, создают молекулярные экситоны, которые диффундируют к границе между Д- и А-фазами и образуют на этой границе межфазные (interfacial) экситоны, называемые также межфазными комплексами Д⁺/А⁻ с переносом заряда (СТ-экситоны) [1, 2]. С точки зрения классической электростатики, межфазный СТ-экситон представляет собой пару заряженных частиц, состоящую из электрона, локализованного на молекуле акцептора, и дырки, локализованной на соседней молекуле донора. В квантовой механике СТ-экситон рассматривается как возбужденное состояние комплекса с переносом заряда, образованного молекулами донора и акцептора [3–5]. Межфазный СТ-экситон — электрически нейтральная частица, однако он может диссоциировать на геминальную пару подвижных заряженных частиц, на электрон и дырку, так что электрон движется в акцепторном материале, тогда как дырка — в донорном материале. Движение электрона и дырки определяется сильным кулоновским притяжением между ними и внешним (или встроенным) электрическим полем. В эффективных ОФ-системах, в которых в качестве электронного акцептора используется фуллерен

(C₆₀) или его производные, а в качестве донора электрона — сопряженный полимер, электрон и дырка эффективно преодолевают кулоновский барьер и “убегают” от Д–А-границы на достаточно большие расстояния, образуя свободные носители тока. Однако детальный механизм разделения зарядов до конца не ясен. Понимание механизма фотогенерации носителей тока позволило бы облегчить выбор параметров ОФ-элементов для повышения эффективности их работы.

В настоящей работе развивается модель, описывающая генерацию свободных носителей тока как результат диссоциации фотогенерированных межфазных СТ-экситонов в приложенном электрическом поле. Модель основана на предположении о многообразии различных возбужденных состояний с переносом заряда, называемых часто “горячими” СТ-экситонами, которые соответствуют различным возбужденным состояниям донорно-акцепторного комплекса [1, 2, 5]. Энергии таких СТ-экситонов лежат в диапазоне ~1 эВ над энергией низколежащего СТ-состояния, которое проявляется в спектрах фотолюминесценции и оптического поглощения [5, 6]. Многие исследователи предполагают, что эффективность диссоциации СТ-экситонов растет с увеличением их энергии ввиду увеличения степени их пространственной делокализации [7–9]. Экспериментальные данные, полученные для многих Д–А-систем [7, 8, 10–12], согласуются с предположением, что

при увеличении энергии возбуждения фотогенерация носителей тока происходит через образование горячих СТ-состояний.

Помимо метода Монте-Карло, следует выделить два подхода к моделированию первичных стадий фотоионизации в Д–А-системах. Для анализа фотопроводимости двухслойных ОФ-ячеек, обладающих плоской границей раздела между слоями Д- и А-материалов, часто предполагают, что одна из частиц электрон-дырочной пары (например, электрон в акцепторном материале) неподвижна, а квантовый выход фотоионизации обусловлен преодолением кулоновского барьера другой частицей – подвижной дыркой, совершающей броуновское движение в донорном материале [13–16]. Такое упрощающее предположение вызвано сложностью задачи даже в диффузионном приближении [17]. Действительно, даже для бислойных плоских фотовольтаических ячеек в настоящее время еще не получено аналитического выражения для вероятности разделения электрон-дырочной пары в случае, когда подвижны обе заряженные частицы – электрон и дырка [17].

В другом подходе, который используется и в настоящей работе, структурированная на наноразмере Д–А-смесь рассматривается как эффективная однородная среда, в которой могут перемещаться и электрон, и дырка, а вероятность разделения геминальной электрон-дырочной пары, образованной при диссоциации СТ-экситона, рассчитывается в рамках диффузионной модели ионизации молекул в однородной среде. Модель эффективной однородной среды ранее использовалась в работах [5, 18–20]. Эта модель не учитывает существование границы между Д- и А-материалами. Однако в рамках этой модели удается изучить роль межфазных СТ-экситонов в процессе разделения зарядов. Кроме того, модель однородной среды позволяет сформулировать еще нерешенные задачи о формировании пространственного распределения термализованных электронов и дырок в А- и Д-материалах.

В настоящей работе вероятность разделения на свободные заряды для электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации СТ-экситонов, будет рассчитана в модели эффективной однородной среды. Электроны и дырки рассматриваются ниже как классические точечные заряды, совершающие броуновское движение в однородном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ .

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ МЕЖФАЗНЫХ СТ-ЭКСИТОНОВ

На рис. 1 показаны схема процессов с участием межфазных СТ-состояний и соответствующие уровни энергии [1, 2]. Здесь E_g – уровень энергии

первого электронно-возбужденного состояния молекулы матрицы (синглетного экситона после колебательно-вращательной релаксации), образованного в результате поглощения фотона донором или акцептором. Достигнув границы Д–А, экситон может образовывать различные состояния с переносом заряда, т.е. межфазные СТ-экситоны: низколежащее состояние $СТ_0$, называемое ниже “холодным” межфазным экситоном, и различные горячие межфазные экситоны с переносом заряда, $СТ(i)$, с энергией E . Образование межфазных СТ-экситонов происходит в результате переноса электрона от донора к акцептору, согласно теории Маркуса, с константой скорости переноса k_M . Горячие экситоны $СТ(i)$ могут либо релаксировать в результате внутренней конверсии к низколежащему состоянию $СТ_0$ с константой скорости k_{rel} , либо автоионизоваться с константой скорости k_{ion} . Автоионизация межфазных экситонов $СТ(i)$ приводит к тому, что в акцепторный материал инжектируется электрон, а в донорном материале остается дырка. В результате образуется геминальная пара подвижных заряженных частиц, $(e^-, h^+)_{unr}$, которые вначале не находятся в равновесии со средой ввиду избыточной начальной энергии. В процессе их термализации образуется пара подвижных термализованных заряженных частиц, $(e^-, h^+)_{th}$, которые могут геминально рекомбинировать с образованием холодного экситона $СТ_0$ или убежать друг от друга на достаточно большие расстояния, образуя пару свободных зарядов. Эта, последняя стадия разделения термализованных электрон-дырочных пар может описываться в рамках модели Онзагера [21]. Кроме того, мы предполагаем, что низколежащий холодный экситон $СТ_0$ может перейти в основное состояние в результате излучательного и безызлучательного переходов с суммарной константой скорости $1/t_{ct}$ или диссоциировать на подвижные термализованные частицы e^- и h^+ ; здесь t_{ct} – время жизни холодного $СТ_0$ -состояния. Последний процесс обратимый: $СТ_0 \leftrightarrow (e^-, h^+)_{th}$, т.е. за время жизни холодного экситона термализованная электрон-дырочная пара $(e^-, h^+)_{th}$ может совершить несколько попыток разделиться на свободные носители тока.

Рассмотрим сначала предельный случай: $k_{ion} \gg k_{rel}$, для которого пространственное распределение термализованных электронов и дырок определяется скоростью термализации их предшественника – неравновесных электрон-дырочных пар $(e^-, h^+)_{unr}$. Следует подчеркнуть, что механизмы термализации неравновесного электрона в акцепторном материале и неравновесной

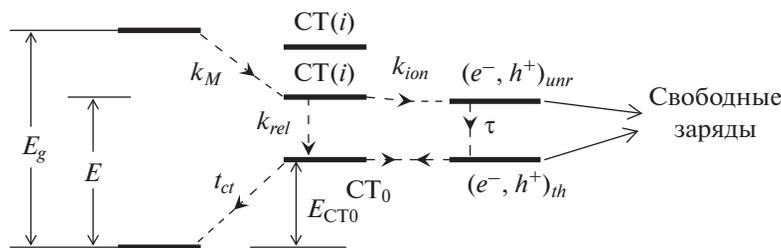


Рис. 1. Схема процессов с участием межфазных СТ-состояний, приводящих к образованию свободных носителей тока; E_g – энергия экситона, E – энергия межфазного горячего СТ(i)-экситона, E_{CT_0} – энергия холодного межфазного экситона СТ $_0$.

дырки в донорном материале различны. Более того, не существует универсальной модели, описывающей термализацию низкоэнергетичных электронов во всех электрон-акцепторных материалах. Наиболее полно механизмы термализации фотоэлектронов изучены в органических молекулярных кристаллах, таких как антрацен и пентацен. Исследования процессов фотоионизации в органических молекулярных кристаллах показали, что для описания фотогенерации электронов в пороговой области справедлива так называемая баллистическая модель [22, 23]. Основной характеристикой этой модели является корневая зависимость средней длины термализации r_{th} электрона, инжектированного в молекулярный кристалл в результате автоионизации экситона, от избыточной кинетической энергии E_{kin} , которая, в свою очередь, пропорциональна энергии фотона:

$E_{kin} = h\nu - E_{th}$ и $r_{th} = g(h\nu - E_{th})^{1/2}$, где E_{th} – пороговая энергия, а коэффициент g равен $\approx 8.5 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$ для кристаллов антрацена и $\approx 11.6 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$ для кристаллов пентацена [23]. Как отмечено в работе [23], основная идея баллистической модели состоит в том, что длина термализации r_{th} пропорциональна начальной скорости заряженной частицы, которая, в свою очередь, пропорциональна квадратному корню из начальной энергии частицы. Теория термализации электронов с низкой энергией ($< 1 \text{ эВ}$) была предложена Сано и Мозумдером [24] для описания ионизации в жидких углеводородах. Авторы статьи [24] трактовали горячий электрон как броуновскую частицу, теряющую энергию на возбуждение фононов и преодоление кулоновского потенциала. Однако в настоящее время очень мало известно о механизмах термализации электрона низкой энергии в других материалах, в частности в фуллерене и его производных.

Что касается неравновесной дырки h^+ в сопряженных полимерах, то ее термализация происходит в ходе некогерентных прыжков из одного локализованного состояния в другое. Можно ожидать, что равновесные ядерные координаты дырки (дли-

ны связей и углы между ними в молекуле полимера), образованной в результате автоионизации экситона СТ(i), отличаются от равновесных координат экситона СТ(i) до автоионизации. Избыточная колебательно-вращательная энергия внутренних степеней свободы облегчает дальнейшие прыжки дырки на соседнюю полимерную цепь. Вначале неравновесная дырка занимает верхние уровни энергии в распределении плотности состояний, и ее термализация (т.е. движение вниз по шкале энергии) сопровождается прыжками из одного места локализации в другое. Время термализации дырки, τ , в сопряженных полимерах лежит, вероятно, в диапазоне от 10 пс до 1 нс, о чем свидетельствуют исследования кинетики спада подвижности дырок: от начальной величины около $0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ на временах $\sim 1 \text{ пс}$ сразу после генерации до значений $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ на временах порядка 1 нс [25–27]. Заметим, что для классической термализованной заряженной частицы с не зависящей от времени подвижностью $\mu = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ квадрат диффузионной длины за время τ равен

$$D\tau = \mu\tau k_B T / e \approx 2.5 \cdot (10^{-14} \div 10^{-12}) \text{ см}^2 \quad (1)$$

при $\tau = 10^{-11} - 10^{-9} \text{ с}$ и температуре $T = 296 \text{ К}$; здесь $D = \mu k_B T / e$ – коэффициент диффузии, k_B – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд ($e > 0$). Однако для неравновесной дырки в органической матрице возможно нарушение соотношения Эйнштейна [28], и в этом случае $D = \mu (k_B T / e) \eta$, где коэффициент η может быть значительно больше единицы. Поэтому квадрат диффузионной длины для неравновесной дырки за время τ больше, чем правая часть (1). Кроме того, за время термализации дырки неравновесный электрон совершает несколько прыжков (рассеяний) в электрон-акцепторном материале, увеличивая среднее расстояние между электроном и дыркой в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{unr}$. Для оценки расстояния между термализованными электроном и дыркой мы сделаем следующие упрощающие предположения.

1) будем рассматривать релаксацию неравновесной электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{unr}$ к равновесным термализованным заряженным частицам как реакцию первого порядка

$$(e^-, h^+)_{unr} \rightarrow (e^-, h^+)_{th}$$

с характеристическим временем τ .

2) пренебрежем кулоновским взаимодействием между партнерами в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{unr}$, считая, что кулоновское и внешнее электрическое поля действует лишь на термализованные электрон и дырку, т.е. на поздних стадиях разделения зарядов.

При сделанных предположениях функция распределения неравновесной электрон-дырочной пары $f(r, t)$ описывается уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = \frac{D_0}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) - \frac{f}{\tau}, \quad (2)$$

где r – расстояние между электроном и дыркой, t – время, D_0 – не зависящая от времени сумма коэффициентов диффузии электрона и дырки; функция распределения $f(r, t)$ нормирована так, что величина $4\pi r^2 f(r, t) dr$ равна вероятности для расстояния r лежать в интервале $(r, r + dr)$ в момент времени t . Функция $f(r, t)$ удовлетворяет граничному условию

$$4\pi R_{cls}^2 D_0 \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) = 0 \quad (3)$$

при $r = R_{cls}$ и начальному условию

$$f(r, t) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r - r_0) \quad (4)$$

при $t = 0$. Здесь $R_{cls} = 0.5 - 1$ нм – расстояние наибольшего сближения между электроном и дыркой, r_0 – начальное расстояние между электроном и дыркой, $\delta(r)$ – дельта функция. Как отмечено в работе [5], расстояние r_0 близко к расстоянию между центрами волновых функций в межфазном экситоне СТ(i). Теоретические исследования показывают, что r_0 может быть больше для “горячих” экситонов СТ(i), чем для “холодного” экситона СТ₀, и r_0 лежит в диапазоне 1–2 нм [2, 5, 7, 29]. Однако результаты расчетов выхода свободных носителей тока, как показано ниже, практически не зависят от r_0 и R_{cls} .

Начальная функция распределения $w_0(r)$ термализованных электрон-дырочных пар по расстояниям r между e^- и h^+ сразу после их термализации находится следующим образом:

$$w_0(r) = \int_0^\infty f_0(r, t) \exp(-t/\tau) dt / \tau, \quad (5)$$

где $f_0(r, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{D_0}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf_0) \quad (6)$$

с граничным условием (3) и начальным условием (4). Умножив уравнение (6) на $\exp(-t/\tau)$ и проинтегрировав по dt , получим

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \alpha^2 \Psi = -\frac{\alpha^2}{4\pi r_0} \delta(r - r_0), \quad (7)$$

где введено обозначение $\Psi = r w_0(r)$, и $\alpha^2 = (D_0 \tau)^{-1} = 1/L_{th}^2$. Здесь $L_{th} = (D_0 \tau)^{1/2}$ – длина термализации. Решение (7) имеет вид

$$\Psi(r) = \begin{cases} C_1 \exp(\alpha r) + C_2 \exp(-\alpha r) & \text{при } R_{cls} < r < r_0, \\ C_3 \exp(-\alpha r) & \text{при } r > r_0, \end{cases} \quad (8)$$

где коэффициенты C_1, C_2 и C_3 равны

$$C_1 = \frac{\alpha}{8\pi r_0} \exp(-\alpha r_0), \quad C_2 = \frac{\alpha r - 1}{\alpha r + 1} \exp(2\alpha R_{cls}) C_1, \quad (9)$$

$$C_3 = C_1 \exp(2\alpha r_0) + C_2. \quad (10)$$

В слабом электрическом поле вклад термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием r между e^- и h^+ в выход свободных носителей тока пропорционален величине

$$Y(r) = r^2 w_0(r) \exp(-r_c/r), \quad (11)$$

где $r_c = e^2/(\epsilon k_B T)$ – радиус Онзагера, ϵ – диэлектрическая проницаемость, а функция распределения $w_0 = \Psi(r)/r$ определяется уравнением (8). На рис. 2 показаны зависимости Y от r , построенные для различных длин L_{th} (все кривые приведены к единице в максимуме). Как видно, даже для сравнительно малой длины термализации $L_{th} = 0.7$ нм основной вклад в интеграл $\int Y(r) dr$ дают электрон-дырочные пары с $r > 2.5$ нм, тогда как вклад от электрон-дырочных пар с $r < 2.5$ нм незначительный. Таким образом, пространственное распределение термализованных электрон-дырочных пар $w_0(r)$ определяется практически одним параметром – длиной термализации L_{th} .

Экспоненциальный спад функции $w_0(r)$ при $r > r_0$ есть следствие упрощающих предположений модели. Учет кулоновского притяжения между e^- и h^+ в неравновесной электрон-дырочной паре изменит вид $w_0(r)$ и приведет к увеличению доли термализованных электрон-дырочных пар с малыми расстояниями r вблизи R_{cls} . Однако вклад от

таких пар с малыми r в выход свободных зарядов, как отмечено выше, будет незначительным.

РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕРМАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ ПАР НА СВОБОДНЫЕ НОСИТЕЛИ ТОКА

Теория диссоциации геминальных ионных пар, совершающих диффузионно-дрейфовое движение в суммарном кулоновском и внешнем электрическом полях, хорошо развита для случая ионизации в однородном диэлектрике [30–33]. Особенность процессов, показанных на рис. 1, состоит в том, что рекомбинация термализованных электронов и дырок приводит к образованию холодного экситона CT_0 , который может опять диссоциировать на электрон и дырку или погибнуть с характерным временем t_{cr} . Поэтому вероятность разделения электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{th}$ на свободные заряды зависит от свойств межфазного экситона CT_0 , в частности от его времени жизни t_{cr} .

Время жизни t_{cr} зависит от состава Д–А-смеси и лежит в диапазоне 0.01–1 нс [5]. В частности, для Д–А-смесей, где в качестве электронного акцептора использовался фуллерен, величина $t_{cr} \approx 1$ нс была получена на основании изучения кинетики спада фотолюминесценции [34, 35]. В спектре фотолюминесценции исследованных Д–А-систем наблюдалась полоса в ближнем ИК-диапазоне, которая была приписана слабой люминесценции межфазного холодного экситона CT_0 , а кинетика спада люминесценции на длине волны 820 нм имела медленно спадающую компоненту с характеристическим временем спада $t_{cr} \approx 3$ нс [34].

Строгий теоретический анализ проблемы диссоциации ионных пар сделан Нуланди и Хонгом [33]. Однако их решение, как отмечено [36], слишком сложно для практического использования, поскольку оно представлено бесконечными рядами, члены которых содержат коэффициенты, которые, в свою очередь, должны быть определены путем решения дополнительных сложных систем уравнений. Поэтому, Сэки и Войчик [36] развили альтернативный подход к задаче о разделении электрон-дырочных пар во внешнем электрическом поле.

Расчет вероятности разделения электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации экситона CT_0

При теоретическом описании геминальной рекомбинации термализованных электрон-дырочных пар в диффузионной модели на функцию распределения $w(r, \theta, t)$ обычно накладывается следующее граничное условие при $r = R$ [36]:

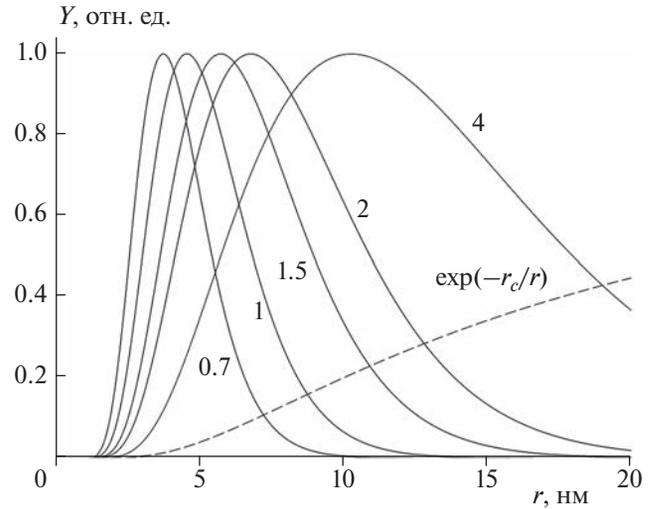


Рис. 2. Зависимости параметра Y (сплошные линии) и онзагеровского коэффициента $\exp(-r_c/r)$ (штриховая линия) от расстояния r . Числа рядом с кривыми – длины термализации L_{th} (в нм). Используются следующие значения параметров: $r_0 = 1.5$ нм, $R_{cls} = 0.5$ нм, $\varepsilon = 3.5$, $T = 296$ К, $r_c = 16.13$ нм.

$$-4\pi R^2 J(R, \theta, t) = k_i w(R, \theta, t), \quad (12)$$

где R – расстояние между положительным и отрицательным зарядами в экситоне CT_0 ; который образуется, когда расстояние r между заряженными термализованными частицами в электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{th}$ становится равным радиусу реакции R ; θ – угол между вектором электрического диполя $e^- \rightarrow h^+$ электрон-дырочной пары и вектором внешнего электрического поля; t – время; w – плотность вероятности, определенная при том условии, что $w(r, \theta, t)d^3r$ есть вероятность координатам (r, θ) находиться в элементе объема $d^3r = 2\pi \sin\theta d\theta r^2 dr$ в момент времени t . В соотношении (12) k_i – “внутренняя” (intrinsic) константа скорости рекомбинации, измеряемая в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а J – радиальная компонента плотности тока вероятности, равная

$$J(r, \theta, t) = -D \exp(-V/k_B T) \frac{\partial}{\partial r} [\exp(V/k_B T) w], \quad (13)$$

где $D = \mu k_B T / e$ – сумма коэффициентов диффузии термализованных электрона и дырки, μ – сумма их подвижностей, а $V(r, \theta)$ – потенциальная энергия электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{th}$:

$$V = -e^2 / (\varepsilon r) - e F r \cos\theta; \quad (14)$$

здесь F – напряженность приложенного электрического поля. Константу k_i записывают в виде

$$k_i = 4\pi R^2 v_{rec} = 4\pi R^3 / t_{cr}, \quad (15)$$

где $v_{rec} = R/t_{ct}$ – так называемая скорость рекомбинации, измеряемая в см/с.

Сэки и Войчик [36] провели строгий теоретический анализ диссоциации холодного экситона CT_0 , используя предположение, что пространственное распределение $w(r, \theta, t)$ вблизи радиуса реакции близко к равновесному. Авторы работы [36] получили аналитическое выражение для вероятности диссоциации экситона CT_0 на свободные заряды во внешнем электрическом поле:

$$q_{CT}(R, F) = \left\{ 1 + \frac{1}{Z} \frac{shb}{b} \left[\exp(r_c/R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (16)$$

Здесь $c = eFr_c/k_B T$, F – напряженность внешнего электрического поля, $b = eFR/k_B T$, $I_1(x)$ – модифицированная функция Бесселя первого порядка, а параметр Z равен

$$Z = \frac{4\pi Dr_c}{k_i} = \frac{Dt_{ct}r_c}{R^3}. \quad (17)$$

Уравнение (16) было получено [36] в предположении, что $c < 1$. Следует отметить, что поскольку при $x \rightarrow 0$ функция Бесселя $I_1(x) \approx x/2$, то в пределе $F \rightarrow 0$ уравнение (16) принимает вид

$$q_{CT} = \frac{Z \exp(-r_c/R)}{1 + (Z - 1) \exp(-r_c/R)}, \quad (18)$$

что совпадает с хорошо известной формулой для вероятности диссоциации ионной пары в отсутствие электрического поля в том случае, когда начальное расстояние между партнерами пары равно радиусу реакции R [31, 37].

Уравнение (16) справедливо для таких значений F и r_c/R , при которых параметр ξ , определенный как

$$\xi = \frac{\exp(r_c/R) \sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})},$$

значительно больше единицы (величина ξ уменьшается с ростом параметра c). Для достаточно больших электрических полей величина ξ становится порядка или меньше единицы, а величина c – значительно больше единицы. В этом случае хорошим приближением для q_{CT} будет формула [36]

$$q_{CT}(R, F) = \left[1 + \frac{1}{Z} \frac{shb}{b} \exp(r_c/R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \right]^{-1}. \quad (19)$$

В настоящей работе для расчета зависимости q_{CT} от F в малых и в не слишком больших электрических полях, для которых $\xi > \xi_0 = 20-50$, было использовано уравнение (16). Для более высоких полей, для которых $\xi < \xi_0$, вероятность q_{CT} нахо-

дили по уравнению (19). Результаты расчетов слабо зависели от ξ_0 при $\xi_0 > 20$.

Наибольшие значения Z следует ожидать для Д–А-смесей, в которых в качестве электронного акцептора используется фуллерен или его производные, для которых подвижность термализованного электрона в акцепторном материале, μ_e , значительно превосходит подвижность термализованных дырок, μ_h , в донорном полимере. В частности, для тонких пленок C_{60} была получена величина $\mu_e = 0.3-0.5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [38]. Меньшие значения $\mu_e = 0.05 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [39] и $\mu_e = 0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [40] были опубликованы для акцептора $PC_{61}BM$. Верхнюю границу параметра Z можно оценить, используя $t_{ct} = 1 \text{ нс}$ и сумму подвижностей $\mu = \mu_e + \mu_h \approx \mu_e = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре. Это дает сумму коэффициентов диффузии $D = (\mu_e + \mu_h) k_B T / e \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и величину $Z = 4 \cdot 10^3$ при $R = 1 \text{ нм}$.

На рис. 3 представлены полевые зависимости q_{CT} , полученные на основании соотношений (16) и (19) для различных величин Z и значений $R = 1$ и 1.3 нм . Как видно из рис. 3, вероятность диссоциации холодного экситона CT_0 сильно зависит от расстояния R между зарядами, образующими экситон. Это означает, что для полимерной матрицы необходимо учитывать распределение по R . Следуя работе [41], мы учли распределение по расстоянию R и нашли усредненную вероятность диссоциации холодного CT_0 -экситона по соотношению

$$Q_{CT}(a, F) = \int_{R_{min}}^{\infty} s(R, a) q_{CT}(R, F) dR, \quad (20)$$

где было использовано гауссово распределение по расстояниям R [41]: $s(R, a) = A_s R^2 \exp(-R^2/a^2)$ при $R > R_{min}$ и $s(R, a) = 0$ при $R < R_{min}$; здесь A_s – нормировочный коэффициент, a – параметр распределения по R). Величина Q_{CT} слабо зависит от R_{min} ввиду резкого падения величины $q_{CT}(R, F)$ с уменьшением R . Следует отметить, что помимо параметров F и a , вероятность диссоциации холодного экситона Q_{CT} зависит только от произведения Dt_{ct} .

Зависит выхода свободных зарядов от длины термализации электрон-дырочных пар

Рассмотрим сначала случай, когда координаты (r, θ) термализованных электрон-дырочных пар распределены изотропно на сфере радиуса r ($r > R$). Вероятность диссоциации таких пар на сво-

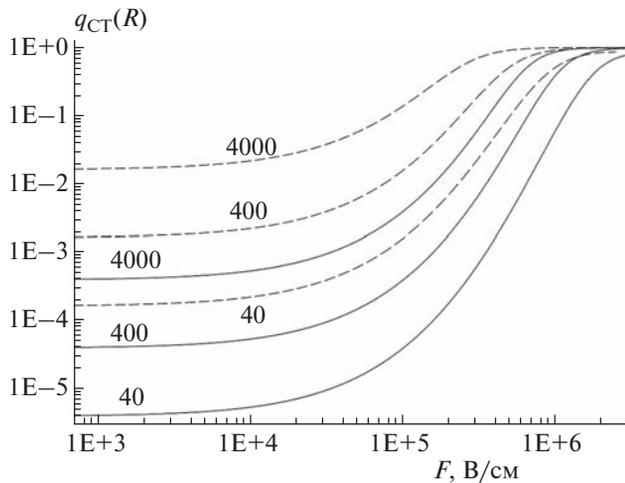


Рис. 3. Вероятность диссоциации холодного экситона CT_0 как функция напряженности электрического поля, построенная для двух значений $R = 1$ нм (сплошные линии) и $R = 1.3$ нм (штриховые линии). Вероятность q_{CT} находили по формулам (16) и (19). Числа рядом с кривыми указывают значения Z . Расчеты сделаны для следующих параметров: $T = 296$ К, $\epsilon = 3.5$, $r_c = 16.13$ нм.

бодные заряды q_{fi} в электрическом поле F можно определить следующим образом [36]:

$$q_{fi} = P_{av} + (1 - P_{av}) Q_{CT}(a, F), \quad (21)$$

где $P_{av}(r, F)$ – усредненная по всем углам θ вероятность диссоциации электрон-дырочных пар с расстоянием r между e^- и h^+ , полученная Онзагером [21] для бесконечно малого радиуса реакции. В *Приложении* предложен простой способ, позволяющий численно находить $P_{av}(r, F)$. В уравнении (21) предполагается, что геминальная рекомбинация термализованных e^- и h^+ приводит к образованию холодного экситона CT_0 , а вероятность его диссоциации Q_{CT} на свободные носители тока определяется формулой (20).

Пусть теперь пространственное распределение термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$, образованных в результате диссоциации горячего экситона $CT(i)$, есть $w_0(r)$. Полная вероятность диссоциации этих пар на свободные носители тока равна

$$Q_{fi} = Q_{ons} + (1 - Q_{ons}) Q_{CT}(a, F), \quad (22)$$

где Q_{ons} – средняя вероятность диссоциации в модели Онзагера [21]:

$$Q_{ons} = 4\pi \int_0^\infty r^2 w_0(r) P_{av}(r, F) dr. \quad (23)$$

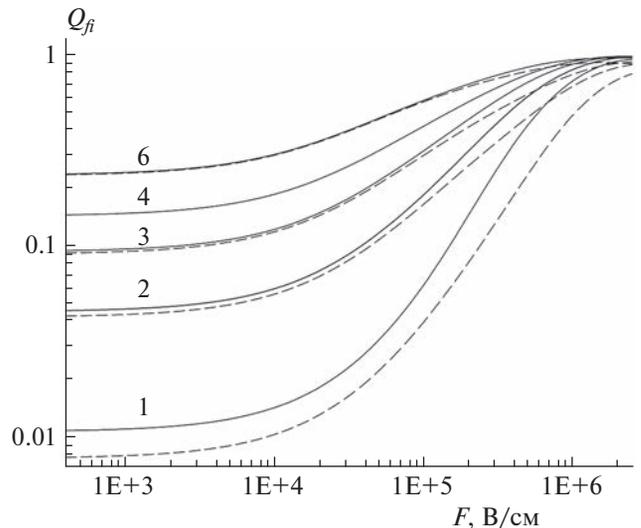


Рис. 4. Вероятность разделения на свободные заряды электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации горячих CT -экситонов, как функция электрического поля. Числа рядом с кривыми – длина термализации L_{th} (в нм). Расчеты сделаны по формуле (22) для двух значений μ_{ct} холодного экситона CT_0 : 10^{-12} $cm^2 \cdot V^{-1}$ (штриховые линии) и 10^{-11} $cm^2 \cdot V^{-1}$ (сплошные линии). Использованы следующие параметры: $a = 1$ нм, $T = 296$ К, $\epsilon = 3.5$, $r_c = 16.13$ нм, $R_{cls} = 0.5$ нм, $r_0 = 1.5$ нм.

На рис. 4 показаны зависимости Q_{fi} от F , рассчитанные для различных L_{th} и двух значений μ_{ct} . Как видно, свойства холодного экситона CT_0 играют заметную роль лишь для малых значений $L_{th} < 2$ нм. Для $L_{th} > 2$ нм вероятность Q_{fi} слабо зависит от μ_{ct} .

До сих пор мы рассматривали случай, когда $k_{ion} \gg k_{rel}$. Если константа скорости релаксации горячего экситона k_{rel} сравнима с константой скорости k_{ion} , то полная вероятность диссоциации экситона $CT(i)$ равна

$$Q_{fi}^{tot} = Q_{fi} \frac{k_{ion}}{k_{ion} + k_{rel}} + Q_{CT} \frac{k_{rel}}{k_{ion} + k_{rel}}, \quad (24)$$

где Q_{CT} и Q_{fi} определены соотношениями (20) и (22) соответственно. В этом случае вклад диссоциации холодного экситона в величину Q_{fi}^{tot} может быть значительным даже при больших значениях L_{th} .

ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассмотрели модель фотогенерации носителей тока, в которой пространственное распределение термализованных электрон-дырочных

пар $(e^-, h^+)_{th}$ и длина термализации L_{th} находятся эмпирически в предположении, что термализация неравновесных электронов и дырок есть простая реакция первого порядка $(e^-, h^+)_{unr} \rightarrow (e^-, h^+)_{th}$, а диссоциация термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$ происходит в однородной среде в результате теплового броуновского движения электронов и дырок в суммарном кулоновском и внешнем электрическом полях. Заметим, что использованное нами распределение $w_0(r)$ следует рассматривать как пробную функцию, позволяющую оценить вероятность разделения СТ(i)-экситонов в соотношениях (22) и (23). Учет кулоновского поля в уравнениях (2) и (6) приведет, как было отмечено выше, к изменению $w_0(r)$, особенно для малых радиусов r вблизи радиуса R_{cls} . Кроме того, можно ожидать, что пространственное распределение термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$ будет поляризовано во внешнем электрическом поле ввиду дрейфового смещения e^- и h^+ в электрическом поле в течение процесса их термализации. Эти вопросы будут рассмотрены в следующей работе.

Неясным остается вопрос, как длина термализации связана с энергией межфазного экситона СТ(i). Если допустить, что корневая зависимость $g\sqrt{E - E_{CT_0}}$ справедлива и для электрона, инжектированного в любой акцепторный материал в результате автоионизации межфазного экситона СТ(i), и взять для грубой оценки значение $g = 10 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$, то получим длину термализации электрона $L_{th} \approx 2.2 \text{ нм}$ для $E - E_{CT_0} = 0.05 \text{ эВ}$ и $\approx 7 \text{ нм}$ для $E - E_{CT_0} = 0.5 \text{ эВ}$; здесь, E – энергия межфазного СТ(i)-экситона (рис. 1). Что касается длины термализации дырки, то для описания эволюции ее пространственного распределения необходимо учитывать как энергетический беспорядок в полимерной матрице, так и эффективную температуру дырки.

Основываясь на результатах расчетов на рис. 4, можно было бы ожидать, что основной вклад в квантовый выход свободных зарядов дают межфазные горячие экситоны СТ(i) с большой энергией $E > E_{CT_0}$ ввиду ожидаемого увеличения L_{th} с ростом E . Однако вклад межфазных экситонов СТ(i) с низкой энергией E в выход свободных носителей тока, так же как и роль холодного экситона СТ₀, становится более значительным, если учесть, что скорость генерации межфазных экситонов СТ(i) с энергией E из начального молекулярного экситона равна

$$k_M = A_M \exp\left[-(E - E_g + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T\right], \quad (25)$$

где A_M – константа, слабо зависящая от энергии; E_g – энергия экситона (рис. 1), а через λ обозначена энергия реорганизации. Анализ экспериментальных данных и проведенные расчеты показывают, что для системы фуллерен – сопряженный полимер величина λ лежит в интервале 0.4–0.65 эВ [42–45]. Для типичных значений $E_g = 2 \text{ эВ}$ и $E_{CT_0} = 1.5 \text{ эВ}$ константа скорости переноса электрона k_M максимальна для значений энергии E , близких к энергии холодного экситона E_{CT_0} и резко падает с ростом E . Это делает значительную роль межфазных экситонов с низкой энергией в механизме фотогенерации свободных зарядов.

Следует отметить, что модель эффективной однородной среды, использованная в настоящей работе, может быть применена также и для изучения свойств современных структурированных на наноуровне композиционных материалов, представляющих интерес для различных областей науки и техники [46–49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссоциация межфазных СТ-экситонов (экситонов с переносом заряда) приводит к образованию геминальных электрон-дырочных пар, связанных кулоновским притяжением. Вероятность разделения этих пар на свободные заряды в приложенном электрическом поле зависит как от длины термализации электронов и дырок, так и от свойств холодного межфазного экситона СТ₀, который образуется в результате геминальной рекомбинации электронов и дырок.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500074-1).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже получена рекуррентная формула, удобная для численного расчета вероятности P_{av} . Онзагер [21] получил аналитическое выражение для вероятности P того, что пара заряженных частиц с координатами (r, θ) диссоциирует на свободные заряды во внешнем поле F :

$$P = \exp(-u) \int_d^\infty J_0 \left[2(-us)^{1/2} \right] \exp(-s) ds, \quad (\text{П.1})$$

где $d = r_c/r$, r – начальное расстояние между зарядами, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, $u = eFr(1 + \cos\theta)/2k_B T$. Используя известные соотношения [50]:

$$J_0 [2i\sqrt{su}]^{1/2} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(su)^k}{(k!)^2}, \quad (\text{П.2})$$

$$\int_s^{\infty} x^k \exp(-x) dx = k! \exp(-s) \sum_{m=0}^k \frac{s^m}{m!}, \quad (\text{П.3})$$

вероятность P можно представить в виде $P(r, \theta) = \exp(-r_c/r) z_0$, где

$$z_0(r, \theta) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} S_k, \quad (\text{П.4})$$

$$S_k = \exp(-u) \frac{u^k}{k!} \sum_{m=1}^k \left(\frac{r_c}{r}\right)^m = \frac{u}{k} S_{k-1} + \frac{\exp(-u) u^k}{(k!)^2} \left(\frac{r_c}{r}\right)^k, \quad (\text{П.5})$$

а первый член в сумме (П.4) равен $S_1 = (r_c u/r) \exp(-u)$. Рекуррентная формула (П.5) позволяет последовательно вычислять члены S_k : $k = 2, 3, \dots$ Усредняя $z_0(r, \theta)$ по углу θ , получим $P_{av}(r) = \exp(-r_c/r) z_{av}$, где

$$z_{av}(r) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin(\theta) z_0(r, \theta) d\theta. \quad (\text{П.6})$$

Соотношения (П.4)–(П.6) были использованы для вычислений $z_{av}(r)$ и $P_{av}(r)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brédas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceany V. // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1691.
2. Clarke T.M., Durrant J.R. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 11. P. 6736.
3. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
4. Sosorev A.Yu., Paraschuk D.Yu. // Isr. J. Chem. 2014. V. 54. № 5–6. P. 650.
5. Sosorev A.Yu., Godovsky D.Yu., Paraschuk D.Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 5. P. 3658.
6. Vandewal K. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 67. P. 113.
7. Bakulin A.A., Rao A., Pavelyev V.G. et al. // Science. 2012. V. 335. № 6074. P. 1340.
8. Ohkita H., Cook S., Astuti Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 10. P. 3030.
9. Gélinas S., Rao A., Kumar A. et al. // Science. 2014. V. 343. № 6170. P. 512.
10. Dimitrov S.D., Bakulin A. A., Nielsen C. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 44. P. 18189.
11. Dimitrov S.D., Durrant J.R. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 616.
12. Shoaee S., Subramanayan S., Xin H. et al. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 26. P. 3286.
13. Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Baranovskii S.D. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 1. 013302; <https://doi.org/10.1063/1.3607481>
14. Baranovskii S.D., Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Gebhard F. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. № 9. P. 1214; <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
15. Tscheuschner S., Bäessler H., Huber K., Köhler A. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 32. P. 10359; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05138>
16. Lukin L.V. // Chem. Phys. 2021. V. 551. 111327; <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
17. Wojcik M., Tachiya M. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 537. P. 58.
18. Servaites J.D., Savoie B.M., Brink J.B., Marks T.J., Ratner M.A. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 8. P. 8343.
19. Hilczek M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 14. P. 6808.
20. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Y. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 20. 205318.
21. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 8. P. 554.
22. Silinsh E.A., Kolesnikov V.A., Muzikante I.J., Balode D.R. // Phys. Stat. Sol. B. 1982. V. 113. № 1. P. 379.
23. Silinsh E.A., Čápek V. Organic molecular crystals. Interaction, localization and transport phenomena. N.Y.: AIP Press, 1994.
24. Sano H., Mozumder A. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 2. P. 689.
25. Vithanage D.A., Devižis A., Abramavičius V. et al. // Nat. Commun. 2013. V. 4. Article number 2334.
26. Melianas A., Pranculis V., Xia Y. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 9. 1602143.
27. Melianas A., Kemerink M. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 22. 1806004.
28. Baranovski S.D., Faber T., Hensel F., Thomas P. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 227–230. Part 1. P. 158.
29. Caruso D., Troisi A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012. V. 109. № 34. P. 13498.
30. Rice S.A. Diffusion-limited reactions. Amsterdam: Elsevier, 1985.
31. Hong K.M., Noolandi J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 11. P. 5163.
32. Hong K.M., Noolandi J. // Ibid. 1978. V. 69. № 11. P. 5026.
33. Noolandi J., Hong K.M. // Ibid. 1979. V. 70. № 7. P. 3230.
34. Loi M.A., Toffani S., Muccini M. et al. // Advan. Funct. Mater. 2007. V.17. № 13. P. 2111.
35. Piliego C., Loi M.A. // J. Mater. Chem. 2012. V.22. № 10. P. 4141.
36. Seki K., Wojcik M. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 6. P. 3632.

37. *Mauzerall D., Ballard S.G.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982. V. 33. P. 377.
38. *Kobayashi S., Takenobu T., Mori S., Fujiwara A., Iwasa Y.* // *Sci. Technol. Adv. Materials.* 2003. V. 4. № 4. P. 371.
39. *Devižis A., Hertel D., Meerholz K., Gulbinas V., Moser J.-E.* // *Organic Electronics.* 2014. V. 15. № 12. P. 3729.
40. *Mihaleitchi V.D., van Duren J.K.J., Blom P.W.M. et al.* // *Advan. Funct. Mater.* 2003. V. 13. № 1. P. 43.
41. *Goliber T.E., Peristein J.H.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. № 9. P. 4162.
42. *Wang Y., Suna A.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 29. P. 5627.
43. *Leng C., Qin H., Si Y., Zhao Y.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. P. 1843.
44. *Karsten B.P., Bouwer R.K.M., Hummelen J.C., Williams R.M., Janssen R.A.J.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. V. 9. № 7. P. 1055.
45. *Kawashima Y., Ohkubo K., Fukuzumi S.* // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. № 31. P. 6737.
46. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2001015X>
47. *Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 12. С. 60; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
48. *Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
49. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030>
50. *Terlecki J., Fiutak J.* // *Intern. J. Radiat. Phys. Chem.* 1972. V. 4. № 4. P. 469.