

## 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  $D^+/A^-$  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

( $C_{60}$ ) 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  $\sim 1$  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 удастся 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  $\epsilon$ .

### 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

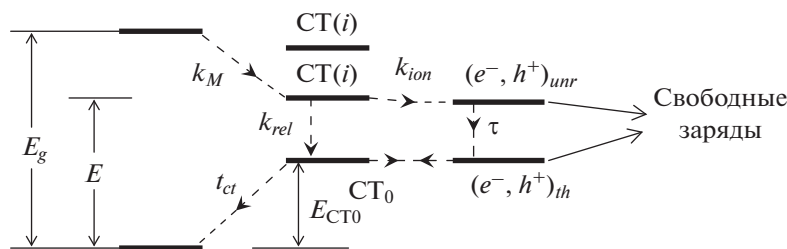


**Рис. 1.** Схема процессов с участием межфазных СТ-состояний, приводящих к образованию свободных носителей тока;  $E_g$  — энергия экситона,  $E$  — энергия межфазного горячего СТ( $i$ )-экситона,  $E_{CT_0}$  — энергия холодного межфазного экситона СТ<sub>0</sub>.

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,  $\tau$ , 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  $\tau$  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  $\eta$  может быть значительно больше единицы. Поэтому квадрат диффузионной длины для неравновесной дырки за время  $\tau$  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  $\tau$ .

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

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

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 СТ<sub>0</sub>, 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

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

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

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

где коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  равны

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

$$C_3 = C_1 \exp(2\mathfrak{x}r_0) + C_2. \quad (10)$$

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,  $\epsilon$  — 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]:

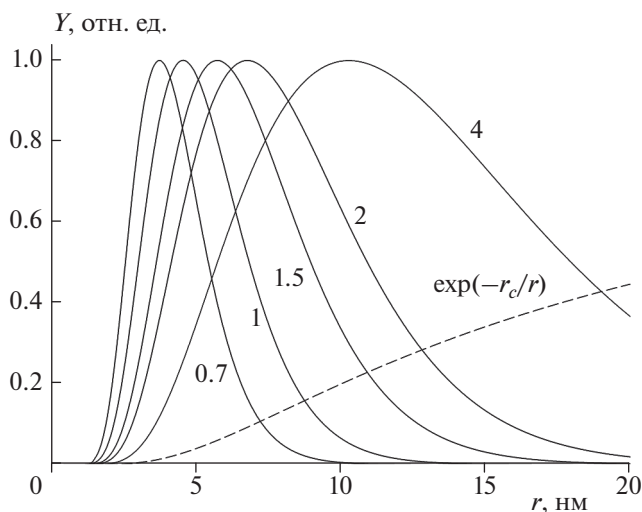


**Рис. 2.** Зависимости параметра  $Y$  (сплошные линии) и онзагеровского коэффициента  $\exp(-r_c/r)$  (штриховая линия) от расстояния  $r$ . Числа рядом с кривыми – длины термализации  $L_{th}$  (в нм). Использованы следующие значения параметров:  $r_0 = 1.5$  нм,  $R_{cls} = 0.5$  нм,  $\epsilon = 3.5$ ,  $T = 296$  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  $R$ ;  $\theta$  – 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  $(r, \theta)$  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,  $\mu$  – сумма их подвижностей, а  $V(r, \theta)$  – потенциальная энергия электрон-дырочной пары  $(e^-, h^+)_{th}$ :

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

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  $\xi$ , определенный как

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

значительно больше единицы (величина  $\xi$  уменьшается с ростом параметра  $c$ ). Для достаточно больших электрических полей величина  $\xi$  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  $\xi_0$  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,  $\mu_e$ , значительно превосходит подвижность термализованных дырок,  $\mu_h$ , 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  $1.3 \text{ нм}$ . 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  $(r, \theta)$  термализованных электрон-дырочных пар распределены изотропно на сфере радиуса  $r$  ( $r > R$ ). Вероятность диссоциации таких пар на сво-

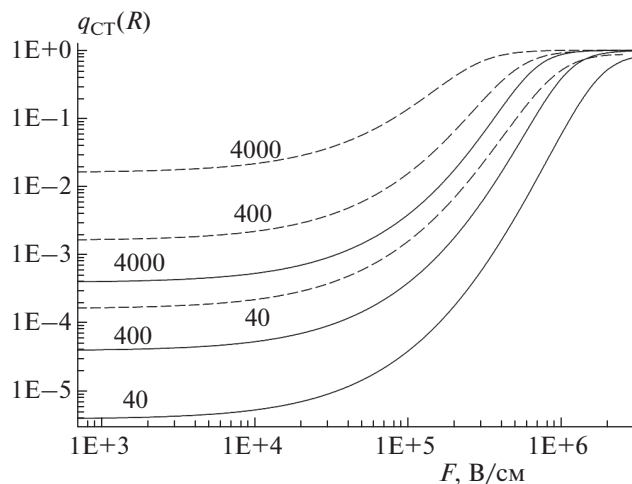


**Рис. 3.** Вероятность диссоциации холодного экситона  $CT_0$  как функция напряженности электрического поля, построенная для двух значений  $R = 1$  нм (сплошные линии) и  $R = 1.3$  нм (штриховые линии). Вероятность  $q_{CT}$  находили по формулам (16) и (19). Числа рядом с кривыми указывают значения  $Z$ . 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  $\theta$  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]:

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

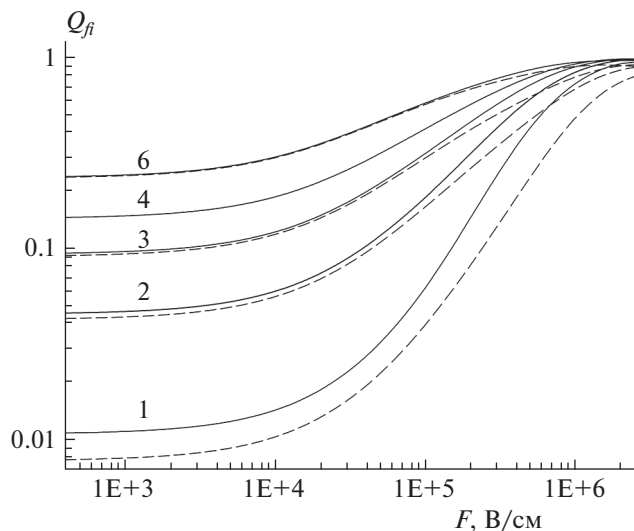


**Рис. 4.** Вероятность разделения на свободные заряды электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации горячих  $CT$ -экситонов, как функция электрического поля. Числа рядом с кривыми — длина термализации  $L_{th}$  (в нм). Расчеты сделаны по формуле (22) для двух значений  $\mu_{ct}$  холодного экситона  $CT_0$ :  $10^{-12}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$  (штриховые линии) и  $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$  (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  $\mu_{ct}$ . 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  $\mu_{ct}$ .

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 вероятности 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 СТ<sub>0</sub>, 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  $\lambda$  обозначена энергия реорганизации. Анализ экспериментальных данных и проведенные расчеты показывают, что для системы фуллерен — сопряженный полимер величина  $\lambda$  лежит в интервале  $0.4\text{--}0.65 \text{ эВ}$  [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 значительной 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 СТ<sub>0</sub>, 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  $(r, \theta)$  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  $\theta$ , 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., Subramaniam 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. Hilczner 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. *Mihailitchi 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.