

УДК 535.33 + 538.93 + 539.186

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ. РОЛЬ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК

© 2024 г. Л. В. Лукин^{1*}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 24.12.2023;
после доработки 19.02.2024;
принята в печать 20.02.2024

Рассматривается фотогенерация носителей тока 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 межфазное состояние с переносом заряда (называемое также межфазным СТ-состоянием). Это состояние диссоциирует на электрон и дырку, которые сначала находятся в неравновесном, “горячем” состоянии. Предложена эмпирическая модель термализации электрон-дырочной пары в кулоновском поле. Рассчитана вероятность диссоциации СТ-состояний на свободные носители тока как функция электрического поля, эффективной температуры и длины термализации электрон-дырочной пары.

Ключевые слова: фотоионизация, органическая фотовольтаика, разделение зарядов.

DOI: 10.31857/S0207401X24120071

1. ВВЕДЕНИЕ

Активный слой органических фотовольтаических (ОФ) элементов состоит из структурированной на наноуровне смеси двух материалов: донора (Д) и акцептора (А) электрона. При освещении ОФ-элемента фотоны, поглощенные в одном из этих материалов, создают молекулярные экситоны, которые могут диффундировать к границе между Д и А материалами и образовывать на этой Д–А-границе межфазные состояния с переносом заряда (называемые также межфазными СТ-состояниями или связанными электрон-дырочными парами) [1, 2]. Межфазное СТ-состояние может диссоциировать на геминальную пару подвижных заряженных частиц (e^- , h^+), в которой электрон e^- движется в А-материале, а дырка h^+ – в Д-материале. В органических веществах с низкой диэлектрической проницаемостью геминальные электрон и дырка связаны сильным кулоновским притяжением. Тем не менее в современных ОФ-элементах фотогенерированная электрон-дырочная пара (e^- , h^+) эффективно диссоциирует на пару свободных зарядов, для которых энергия

кулоновского притяжения меньше тепловой энергии. Однако, детальный механизм разделения связанной электрон-дырочной пары в Д–А-системах все еще до конца не ясен. Понимание механизма фотоионизации позволило бы облегчить выбор параметров ОФ-устройств для повышения эффективности их работы.

В настоящей работе развивается модель фотоионизации сложно структурированных Д–А-систем, в которой фотогенерация носителей тока происходит в результате диссоциации межфазных СТ-состояний в приложенном электрическом поле. Как и в статьях [1–4], модель основана на предположении о существовании различных межфазных СТ-состояний, называемых “горячими” межфазными СТ-состояниями. Эти состояния соответствуют различным уровням энергии электронного возбуждения межфазного комплекса с переносом заряда D^+/A^- . Среди этих состояний выделяют межфазное состояние с переносом заряда, ST_0 , с низко лежащей энергией E_{ST_0} , обладающее временем жизни 0.1–1 нс. Состояние ST_0 называют “холодным” межфазным СТ-состоя-

нием. Оно может быть идентифицировано по спектрам оптического поглощения и фотолуминесценции [3, 5].

Горячие межфазные СТ-состояния наблюдались в экспериментах по абсорбционной спектроскопии с высоким (~ 10 фс) временным разрешением [6–8]. Многие исследователи предполагают, что для изученных ими Д–А-систем горячие межфазные СТ-состояния распадаются на электрон-дырочные пары более эффективно, чем холодные состояния CT_0 , так как они обладают значительной пространственной делокализацией по сравнению с холодными состояниями [9–11]. Однако для других Д–А-систем было показано, что холодные межфазные состояния диссоциируют на электрон-дырочные пары (e^- , h^+) так же эффективно, как и горячие состояния [5, 12, 13].

В настоящей работе вероятность разделения электрон-дырочных пар, образованных в результате диссоциации СТ-состояний, рассчитывается в приближении эффективной однородной среды. В этом приближении структурированная Д–А-смесь трактуется как однородная диэлектрическая среда, в которой могут перемещаться и электроны, и дырки, а для расчета вероятности разделения электрон-дырочной пары используется диффузионная модель ионизации молекул в однородной среде. Такой подход следует рассматривать как эмпирический, поскольку он не учитывает существование границы между Д- и А-материалами. Однако модель эффективной однородной среды ранее использовалась в работах [3, 4, 14–16]. В рамках этой модели, как показано ниже, удастся изучить роль межфазных СТ-состояний в процессе фотогенерации носителей тока в реальных Д–А-смесях.

Использование приближения эффективной однородной среды, как и других приближенных методов, вызвано сложностью задачи разделения зарядов на границе Д- и А-материалов. Здесь следует упомянуть также и другой подход, часто используемый для анализа фотопроводимости двухслойных ОФ-элементов. В этом подходе предполагается, что одна из заряженных частиц (например, электрон в акцепторном материале) неподвижна, тогда как другая частица (дырка) преодолевает кулоновский барьер в процессе движения в донорном материале [17–20]. Такое приближение обусловлено тем, что еще не получено аналитическое выражение для вероятности

разделения связанных межфазных СТ-состояний в случае, когда подвижны и электроны, и дырки.

Для определенности мы будем рассматривать ОФ-ячейки, в которых электрон-акцепторным материалом служит фуллерен или его производные, а донором — сопряженные полимеры. Для простоты электроны и дырки рассматриваются ниже как классические заряженные частицы, совершающие броуновское движение в однородном диэлектрике. Цель работы состоит в том, чтобы рассчитать вероятность разделения электрон-дырочных пар в приложенном электрическом поле и установить, как параметры переноса заряженных частиц и свойства межфазных СТ-состояний влияют на эффективность генерации носителей тока.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

На рис. 1 показана схема процессов с участием межфазных СТ-состояний и соответствующие уровни энергии [1, 3]. Кванты света $h\nu$ поглощаются в донорном или акцепторном материале, создавая экситоны. После колебательно-вращательной релаксации уровень энергии экситонов есть E_g . При фотовозбуждении фотонами достаточно низкой энергии происходит генерация низлежащего состояния экситонов, и в этом случае E_g соответствует уровню энергии первого электронного возбужденного состояния молекулы матрицы, соответствующего LUMO (наиболее низко

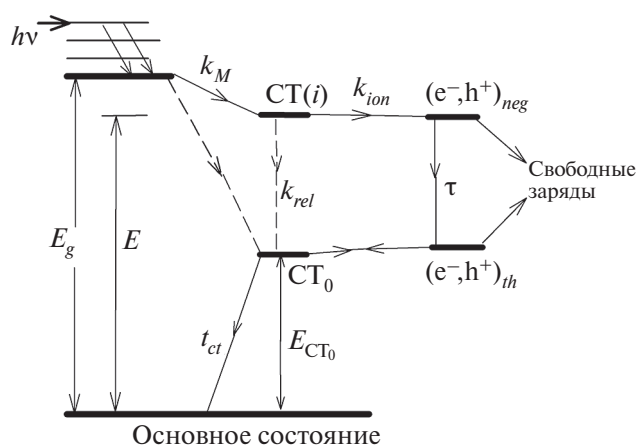


Рис. 1. Схема процессов фоторазделения зарядов с участием межфазных СТ-состояний: E – энергия горячего межфазного состояния СТ(i), E_{CT_0} – энергия холодного состояния СТ $_0$, $(e^-, h^+)_{neq}$ – неравновесная геминальная электрон-дырочная пара, $(e^-, h^+)_{th}$ – геминальная пара термализованных электронов и дырок.

лежащей незанятой молекулярной орбитали). Достигнув Д–А-границы, экситоны могут образовывать различные межфазные состояния: холодное межфазное состояние CT_0 с энергией E_{CT_0} и горячее состояние $CT(i)$ с энергией E . Для различных Д–А-систем энергия холодных состояний E_{CT_0} находится в диапазоне 1–2 эВ, тогда как энергия горячих состояний превышает энергию E_{CT_0} на 1 эВ [1, 3, 5]. Образование межфазных СТ-состояний происходит в результате переноса электрона от молекулы донора к близлежащей молекуле акцептора с константой скорости переноса k_m . Холодное межфазное состояние CT_0 может перейти в основное состояние в результате излучательного или без-излучательного переходов с суммарной константой скорости $1/t_{ct}$ или диссоциировать на подвижные термализованные частицы e^- и h^+ (здесь t_{ct} – время жизни холодного состояния CT_0). Последний процесс обратимый $CT_0 \leftrightarrow (e^-, h^+)_{th}$, т.е. за время t_{ct} термализованная электрон-дырочная пара $(e^-, h^+)_{th}$ может совершить несколько попыток разделиться на свободные носители тока.

Межфазные состояния $CT(i)$ либо релаксируют в результате внутренней конверсии к низколежащему холодному состоянию CT_0 с константой скорости k_{rel} , либо превращаются в геминальную пару подвижных заряженных частиц $(e^-, h^+)_{neq}$ с константой скорости k_{ion} . В последнем случае электрон e^- и дырка h^+ в образованной неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{neq}$ могут в начале не быть в равновесии со средой. В процессе их термализации образуется пара подвижных термализованных заряженных частиц $(e^-, h^+)_{th}$, которые могут геминально рекомбинировать с образованием холодного состояния или “убежать” друг от друга на достаточно большие расстояния, образуя пару свободных носителей тока. Если $k_{ion} \ll k_{rel}$, то для таких Д–А-систем эффективность генерации носителей тока для горячих межфазных состояний $CT(i)$, как ожидается, будет примерно такая же, как и для холодных состояний CT_0 . Это согласуется с выводами авторов работы [13], показавшими, что холодное межфазное состояние диссоциирует на электрон и дырку также эффективно, как и горячее межфазное СТ-состояние. В настоящей работе мы будем рассматривать другой предельный случай: $k_{ion} \gg k_{rel}$, для которого основным каналом гибели состояния $CT(i)$ является диссоциация на пару

неравновесных зарядов $(e^-, h^+)_{neq}$ – предшественницу термализованных электронов и дырок.

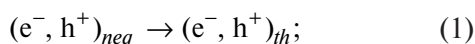
Как отмечено в работе [1], в настоящее время нет ясного понимания того, как межфазное состояние $CT(i)$ превращается в пару подвижных, химически не связанных заряженных частиц: электрон и дырку. Можно лишь утверждать, что электрон и дырка в разупорядоченных материалах становятся локализованными за время, меньшее чем 1 пс. При временах $t > 1$ пс после генерации зарядов термализация электронов и дырок в разупорядоченных Д- и А-материалах происходит в ходе некогерентных прыжков из одного локализованного состояния в другое. Такой вывод подтверждается следующими экспериментами.

Используя времязрешенный метод генерации второй гармоники, стимулированной электрическим полем [21], авторы работ [22, 23] изучали динамику разделения зарядов в ОФ-элементах с объемным гетеропереходом, где в качестве доноров использовались различные сопряженные полимеры. Акцепторным материалом в этих опытах служил метиловый эфир C_{61} -бутировой кислоты (PCBM [22] или PC₇₁BM [23]). Сразу после фотогенерации неравновесные электроны и дырки занимают верхние уровни энергии в распределении плотности состояний. В процессе термализации электроны и дырки теряют энергию, и этот процесс сопровождается перескоками из одного места пространственной локализации в другое. Время термализации t лежит в диапазоне между примерно 10 и 100 пс. Такая оценка следует из экспериментальной кинетической кривой спада средней подвижности заряженных частиц, усредненной по электронам и дыркам. В частности, для солнечного элемента поли(3гексилтиофен): PCBM средняя подвижность падает от начальной величины $\sim 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $t \approx 1$ пс сразу после импульса генерации до значений, меньших, чем $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $t > 1$ нс [22]. Аналогичные результаты были получены для подвижности дырок в сополимере [21], а также для подвижностей электронов и дырок в различных ОФ-элементах [23].

Найдем пространственное распределение термализованных зарядов. Релаксация неравновесных электронов и дырок в кулоновском потенциале – сложная задача, при решении которой следует учитывать потери энергии неравновесных

e^- и h^+ , их геминальную рекомбинацию и эволюцию пространственного распределения электрон-дырочных пар, избежавших геминальной рекомбинации. Ниже мы предлагаем простую экспоненциальную модель двух состояний. Модель основана на следующих предположениях:

1) термализацию неравновесных электрон-дырочных пар в кулоновском поле будем рассматривать как необратимую реакцию первого порядка с характерным временем τ :



2) как для неравновесных электрон-дырочных, так и для термализованных пар движение заряженных частиц будем предполагать диффузионным с независимыми от времени коэффициентом диффузии и подвижностью. В частности, для электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{neq}$ будем обозначать через D_0 сумму коэффициентов диффузии электрона в акцепторном материале и дырки в донорном материале, а через μ_0 — сумму их подвижностей. Кроме того, мы учтем нарушение соотношения Эйнштейна для неравновесных заряженных частиц [24] и будем считать, что величина $eD_0/\mu_0 k_B = T_{ef}$, называемая эффективной температурой, может быть больше температуры среды T . Здесь e — элементарный заряд и k_B — постоянная Больцмана. В Приложении А показано, что T_{ef} может быть больше, чем T ;

3) мы пренебрежем влиянием внешнего электрического поля на движение зарядов в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{neq}$ и будем считать, что пространственное распределение электронов и дырок в процессе термализации изотропно. Внешнее электрическое поле влияет только на движение термализованных электронов и дырок, т.е. на поздних стадиях разделения зарядов;

4) разделение термализованных электрон-дырочных пар в постоянном внешнем электрическом поле можно описать в рамках модели Онзагера [25] и модели Сэки–Войчика [26].

При сделанных упрощающих предположениях плотность вероятности $f(r, t)$ найти электрон и дырку для пары $(e^-, h^+)_{neq}$ на расстоянии r друг от друга удовлетворяет уравнению Смолуховского:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_{cef}}{r^2} \right) \frac{\partial f}{\partial r} \right] - \frac{f(r, t)}{\tau}, \quad (2)$$

описывающего относительное диффузионное движение неравновесных e^- и h^+ в изотропном кулоновском потенциале, $-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon r)$, и термализацию с характеристическим временем τ . Здесь τ — время, r — расстояние между e^- и h^+ ; ϵ_0 — электрическая постоянная; $r_{cef} = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T_{ef})$ — радиус Онзагера, соответствующий эффективной температуре T_{ef} , ϵ — диэлектрическая проницаемость. Предполагается, что функция распределения $f(r, t)$ нормирована условием, что $\int d^3r$ есть вероятность для расстояния между электроном и дыркой лежать в слое $(r, r + dr)$ в момент времени t , где $d^3r = 4\pi r^2 dr$. Функция $f(r, t)$ определена при $r > a$, где $a \approx 1$ нм — радиус рекомбинации. Кроме того, $f(r, t)$ удовлетворяет начальному условию $f = f_{init}(r)$ при $t = 0$, где функция $f_{init}(r)$ нормирована условием $\int f_{init}(r) d^3r = 1$. Форма $f_{init}(r)$ обсуждается в следующем разделе.

Мы фактически заменили сложную задачу о термализации неравновесных заряженных частиц в кулоновском поле задачей о диффузионном разделении зарядов с не зависящим от времени коэффициентом диффузии и эффективной температурой $T_{ef} > T$. Такой подход позволяет, как обсуждается ниже, выразить пространственное распределение термализованных заряженных частиц в терминах лишь двух параметров: эффективной температуры и диффузионной длины неравновесных зарядов (предельный случай $T_{ef} = \infty$ рассматривался в работе [4]).

Для функции распределения $f(r, t)$ мы используем условие $f \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ и “радиационное” граничное условие при $r = a$ [27]:

$$k_{intr} f(a, t) = 4\pi a^2 [-S(a)], \quad (3)$$

$$S(r) = -D_0 \left(\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{r_{cef}}{r^2} f \right). \quad (4)$$

Здесь k_{intr} — внутренняя константа скорости рекомбинации, а S — радиальная компонента плотности тока вероятности. Легко показать, что граничное условие (3) определяется величиной $Z_0 = k_D/k_{intr}$, где $k_D = 4\pi D_0 r_{cef}$. Мы будем рассматривать в основном значения $Z_0 \gg 1$, что отвечает низкой скорости геминальной рекомбинации пар $(e^-, h^+)_{neq}$. Решение уравнения (2) можно представить в виде

$$f(r, t) = f_0(r, t) \exp(-t/\tau), \quad (5)$$

где $f_0(r, t)$ — решение уравнения (6) с теми же начальными и граничными условиями, что и для уравнения (2):

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 f_0}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_{cef}}{r^2} \right) \frac{\partial f_0}{\partial r} \right]. \quad (6)$$

Зная $f_0(r, t)$, можно найти вероятность P_W того, что неравновесная электрон-дырочная пара (e^- , h^+)_{unr} избежит геминальной рекомбинации и станет парой термализованных заряженных частиц. Действительно, в результате интегрирования $f_0(r, t)$ по d^3r получаем зависящую от времени вероятность выживания W :

$$W = \int f_0(r, t) d^3r. \quad (7)$$

Вероятность выживания падает от величины $W = 1$ при $t = 0$ до вероятности диссоциации q при $t \rightarrow \infty$, где q определяется соотношением

$$q = \int f_{init}(r) p(r) d^3r. \quad (8)$$

Здесь $p(r)$ есть вероятность диссоциации отдельной геминальной ионной пары с расстоянием r между партнерами в среде с температурой T_{ef} . Величина p дается известным соотношением [27, 28]:

$$p = \frac{\exp(-r_{cef}/r) + (Z_0 - 1)\exp(-r_{cef}/a)}{1 + (Z_0 - 1)\exp(-r_{cef}/a)}, \quad (9)$$

где $Z_0 = 4\pi D_0 r_{cef}/k_{intr}$. Учитывая, что вероятность термализации в течение времени t равна $1 - \exp(-t/\tau)$, величину P_W можно найти следующим образом:

$$\begin{aligned} P_W &= q + \int_0^\infty (-dW/dt)[1 - \exp(-t/\tau)]dt = \\ &= \int_0^\infty W(t) \exp(-t/\tau) dt / \tau. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь мы использовали тот факт, что $(-dW/dt)dt$ есть доля электрон-дырочных пар (e^- , h^+)_{neq} для которых время жизни в отсутствие термализации (т.е. при $t = \infty$) лежит в интервале $(t, t + dt)$.

Мы будем рассматривать случай, когда время термализации τ значительно меньше времени диффузионного разделения термализованных электрон-дырочных пар:

$$\tau \ll r_c^2/D, \quad (11)$$

где $r_c = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T)$ — радиус Онзагера, $D = (\mu_e + \mu_h)k_B T/e$ — сумма коэффициентов диффузии термализованных электрона и дырки, а μ_e и μ_h — подвижности термализованных электронов в электрон-акцепторном материале и термализованных дырок в донорном материале соответственно. Для $\epsilon = 3.5$ и $T = 296$ К радиус Онзагера равен $r_c = 16.13$ нм. Подвижность дырок μ_h во многих полимерах при комнатной температуре меньше, чем $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [29–32]. В Д–А-смесях, в которых фуллерен или его производные используются в качестве электронного акцептора, подвижность термализованных электронов намного выше, чем μ_h . Например, для акцептора РСВМ значения $\mu_e = 0.05 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\mu_e = 0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ были получены в работах [33] и [34] соответственно. Еще более высокие подвижности: $\mu_e = 0.3\text{--}0.5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ были измерены в тонких пленках C_{60} [35]. Используя для суммы подвижностей верхнюю границу $\mu_e + \mu_h \approx \mu_e < 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, получаем $D \approx \mu_e k_B T/e < 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что дает оценку $r_c^2/D > 1 \text{ нс} \gg \tau$.

Условие (11) означает, что диссоциацию неравновесных электрондырочных пар можно разделить на две стадии: быструю термализацию и эволюцию пространственного распределения неравновесных пар в течение времени τ и медленное разделение образованных термализованных электрон-дырочных пар на свободные заряды. Будем для простоты считать, что начальное пространственное распределение термализованных электрон-дырочных пар, $w_0(r)$, сформировано мгновенно по сравнению с временем r_c^2/D и определяется соотношением

$$w_0(r) = \int_0^\infty f(r, t) dt / \tau = \int_0^\infty f_0(r, t) \exp(-t/\tau) dt / \tau. \quad (12)$$

Следует отметить, что вероятность P_W образования термализованных заряженных частиц равна $P_W = \int w_0(r) d^3r$, что совпадает с правой частью соотношения (10).

Эффективность образования термализованных электрон-дырочных пар в кулоновском потенциале

В этом разделе будет показано, что форма диффузионной части функции распределения $w_0(r)$ практически не зависит от k_{intr} и от начального распределения $f_{init}(r)$ для достаточно малых на-

чальных расстояний между неравновесными e^- и h^+ . Для нахождения $w_0(r)$ мы вычисляли $f_0(r, t)$ путем численного решения уравнения (6). Как видно, вероятность выживания W зависит от $D_0 t / r_{cef}^2$, а вероятность образования термализованных заряженных частиц P_W определяется безразмерным временем термализации:

$$D_0 \tau / r_{cef}^2 = L_{th}^2 / r_{cef}^2,$$

где $L_{th} = (D_0 \tau)^{1/2}$ есть диффузионная длина неравновесных пар $(e^-, h^+)_{neq}$ за время τ . Все расчеты были сделаны для $T = 296$ К, $\varepsilon = 3.5$ и для двух значений радиусов рекомбинации: $a = 1$ и 0.8 нм. Внутреннюю константу скорости рекомбинации k_{intr} в соотношении (3) можно оценить следующим образом.

Будем предполагать, что геминальная рекомбинация неравновесных электрон-дырочных пар $(e^-, h^+)_{neq}$ происходит в результате обратного переноса электрона от подвижной частицы e^- к подвижной дырке h^+ , когда расстояние между ними лежит в узком слое $(a, a + \Delta a)$. (Этот процесс рекомбинации не показан на рис. 1). Константу рекомбинации k_{intr} можно оценить как $k_{intr} = 4\pi a^2 \Delta a k_{ET}$, где k_{ET} — константа скорости обратного переноса электрона (в c^{-1}). В этом случае отношение $k_D / k_{intr} = Z_0$ можно представить в виде

$$Z_0 = \frac{4\pi D_0 r_{cef}}{k_{intr}} = \frac{D_0 r_{cef}}{a^2 \Delta a k_{ET}}. \quad (13)$$

Предположим далее, что обратный перенос электрона от e^- к h^+ приводит к образованию нового межфазного состояния $CT(n)$ с последующей быстрой релаксацией к холодному межфазному состоянию CT_0 . Таким состоянием $CT(n)$ может служить одно из возбужденных состояний межфазного комплекса D^+/A^- с подходящей энергией. Такой механизм соответствует нормальному режиму в теории электронного переноса Маркуса, если изменение энергии конечного и начального состояний в реакции обратного переноса электрона составляет порядка нескольких десятых эВ. В этом случае, как показано в Приложении В, константа k_{ET} при комнатной температуре лежит в диапазоне между примерно 10^6 и $5 \cdot 10^{12} c^{-1}$. Это дает довольно широкий интервал для возможных значений параметра Z_0 : от $Z_0 \approx 4-5$ до $Z_0 \approx 2 \cdot 10^7$ при $D_0 = 2.5 \cdot 10^{-3} cm^2 \cdot c^{-1}$, $a = 1$ нм, $\Delta a = 0.1$ нм, $T_{ef} = 600$ К и $T = 296$ К.

В качестве пробной начальной функции $f_{init}(r)$ мы использовали узкое гауссово распределение:

$$f_{init} = \frac{A_{init}}{r^2} \exp\left\{-(r - r_{init})^2 / b^2\right\}, \quad (14)$$

с шириной $b = 0.05$ нм, которое аппроксимирует δ -функцию. Нормировочный коэффициент A_{init} определяется условием $\int f_{init}(r) d^3 r = 1$.

Расчеты функции $f_0(r, t)$ были сделаны для $r_{init} = 2.5$ и 1.5 нм. На достаточно малых временах e^- и h^+ дрейфуют в кулоновском поле навстречу друг к другу. Время дрейфа можно оценить по формуле

$$t_{drift} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon(r_{init}^3 - a^3)}{3e\mu_0} = \frac{r_{init}^3 - a^3}{3r_{cef}^3} \frac{r_{cef}^2}{D_0}. \quad (15)$$

Для $a = 1$ нм, $T_{ef} = 600$ К и $r_{cef} \approx 8$ нм уравнение (15) дает $t_{drift} = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot r_{cef}^2 / D_0$ и $t_{drift} = 0.01 \cdot r_{cef}^2 / D_0$ для $r_{init} = 1.5$ и 2.5 нм соответственно. На временах порядка t_{drift} конкуренция между дрейфом и диффузией приводит к формированию функции распределения $f_0(r, t)$, которое близко к равновесному. На этих малых временах профиль распределения $f_0(r, t)$ вблизи радиуса рекомбинации $r = a$ можно найти в квазистационарном приближении:

$$f_0(r, t) = \frac{J}{k_D} \left[1 + \left(\frac{k_D}{k_{intr}} - 1 \right) \exp(r_{cef}/r - r_{cef}/a) \right], \quad (16)$$

где $k_D = 4\pi D_0 r_{cef}$, $J = 4\pi r^2 |S(r, t)|$ — не зависящий от расстояния r поток вероятности к кулоновскому центру, соответствующий условию $\partial f_0 / \partial t = 0$. Здесь предполагается, что характеристическое время спада потока J значительно больше, чем время установления квазистационарного распределения (16). Уравнение (16) описывает форму зависимости $f_0(r, t)$ для малых расстояний $r - a$ порядка (или меньших чем) нескольких десятых долей нанометра. Для $Z_0 \gg 1$ функция f_0 имеет вид узкого пика при $r = a$ с шириной $\sim a^2 / r_{cef}$.

Параллельно с узким квазистационарным распределением $f_0(r, t)$, которое формируется на малых расстояниях $r - a$, происходит формирование диффузионной части функции $f_0(r, t)$ с шириной порядка $(D_0 t)^{1/2}$. Относительная доля заряженных частиц в диффузионной части функции f_0 увеличивается со временем. В результате функция распределения термализованных зарядов, $w_0(r)$, имеет две компоненты: узкий пик вблизи радиуса рекомбинации $r = a$, возникающий вследствие релаксации квазиравновесной части функции f_0 , и

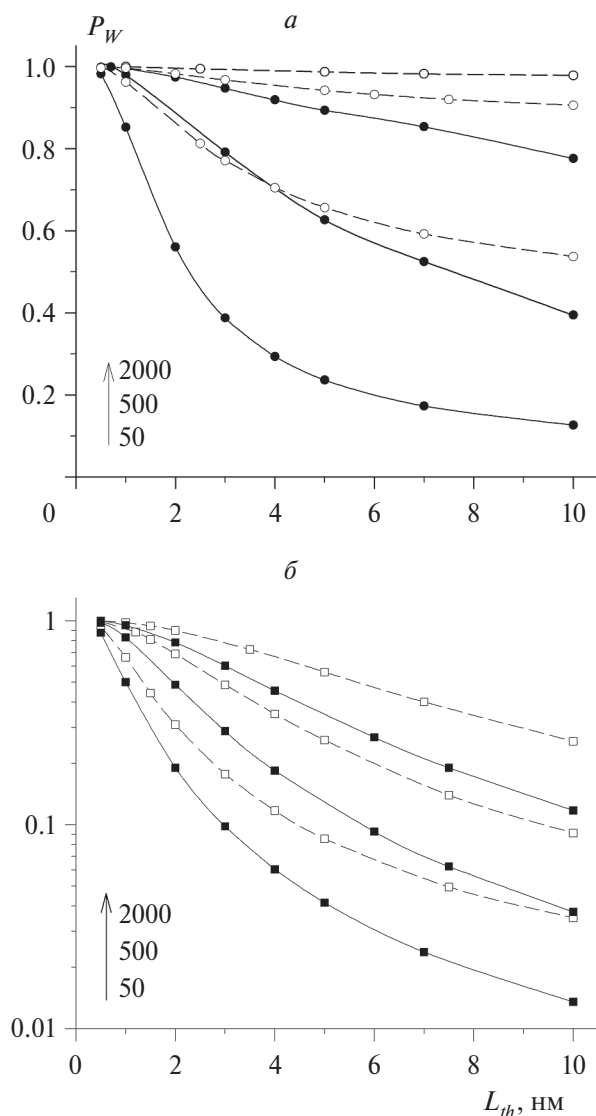


Рис. 2. Вероятность образования термализованных электрон-дырочных пар в кулоновском поле как функция диффузионной длины для различных T_{ef} и Z_0 : а – $T_{ef} = 600$ К (сплошные линии, черные кружки) и $T_{ef} = 1000$ К (штриховые линии, белые кружки); б – $T_{ef} = 296$ К (сплошные линии, черные квадраты) и $T_{ef} = 400$ К (штриховые линии, белые квадраты). Числа рядом со стрелками – величины Z_0 . Используются следующие значения параметров: $\varepsilon = 3.5$, $r_{init} = 2.5$ нм.

более широкую диффузионную компоненту, образованную в ходе релаксации диффузионной части функции f_0 .

Рисунок 2 показывает, как вероятность образования термализованных зарядов, P_W , зависит от L_{th} для различных значений Z_0 и T_{ef} . Вероятность геминальной рекомбинации пары $(e^-, h^+)_{\text{неq}}$ равна $1 - P_W$. Как видно, величина P_W падает с увеличением диффузионной длины и растет с ростом T_{ef} . В частности, при $T_{ef} \rightarrow \infty$ кулоновское

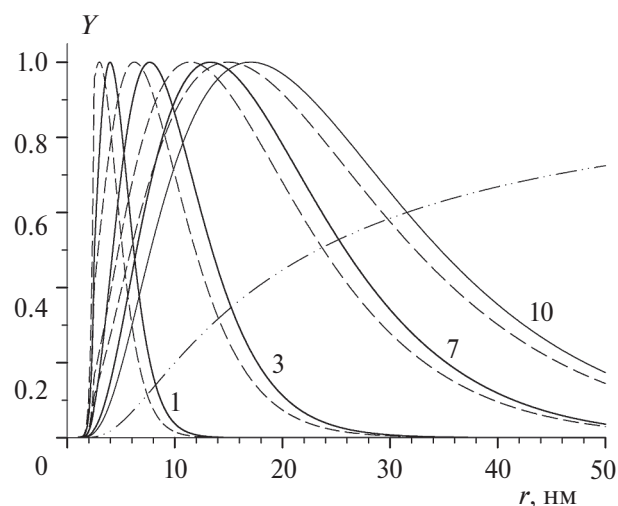


Рис. 3. Зависимость параметра $Y = r^2 w_0 \exp(-r_c/r)$ от расстояния между термализованными электронами и дырками при $T_{ef} = 600$ К (сплошные линии) и $T_{ef} = T = 296$ К (штриховые линии). Числа рядом с кривыми – величины диффузионной длины L_{th} (в нм). Штрих-пунктирная кривая показывает зависимость “онзагеровского” множителя $\exp(-r_c/r)$ от r . Используются следующие значения параметров: $Z_0 = 500$, $T = 296$ К, $r_c = 16.13$ нм, $\varepsilon = 3.5$.

поле не действует на неравновесные электроны и дырки, и в этом случае $P_W = 1$ [4].

В следующих секциях будут проведены расчеты квантового выхода носителей тока во внешнем электрическом поле F . В связи с этим отметим, что в пределе $F \rightarrow 0$ вклад в выход свободных зарядов, который дают термализованные электрон-дырочные пары с расстоянием r между e^- и h^+ , пропорционален величине Y :

$$Y(r) = r^2 w_0(r) \exp(-r_c/r). \quad (17)$$

Графики $Y(r)$ на рис. 3 приведены к единице в максимуме. Профили $Y(r)$, полученные для $r_{init} = 1.5$ и 2.5 нм, практически совпадают друг с другом за исключением малых $r < 2$ нм. Как видно из рис. 3, даже для малой диффузионной длины $L_{th} = 1$ нм основной вклад в интеграл $\int Y(r) dr$ дают термализованные электрон-дырочные пары с $r > 2-2.5$ нм, тогда как вклад в этот интеграл от пар с $r < 2$ нм незначителен. Для определенности функции $Y(r)$ на рис. 3 получены для $Z_0 = 500$. Однако численные расчеты показывают, что как форма $Y(r)$, так и форма диффузионной части функции $w_0(r)$ слабо зависят от Z_0 и от расстояния r_{init} , по крайней мере при $r_{init} < 2.5$ нм. Таким образом, для фиксированной температуры T_{ef} функция

распределения $w_0(r)$ определяется единственным параметром — диффузионной длиной L_{th} .

Интересно отметить, что для больших расстояний r функция распределения $w_0(r)$ падает экспоненциально с ростом r . В самом деле, для достаточно больших r зависимость функции $f_0(r, t)$ от времени можно аппроксимировать формулой

$$f_0 \approx q(4\pi D_0 t)^{-3/2} \exp(-r^2 / 4D_0 t). \quad (18)$$

Интегрирование (18) дает экспоненциальное распределение:

$$w_0(r) = \int_0^\infty f_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau} = q(4\pi L_{th}^2 r)^{-1} \exp\left(\frac{-r}{L_{th}}\right). \quad (19)$$

Диссоциация холодного состояния CT_0 во внешнем электрическом поле

Геминальная рекомбинация термализованных пар $(e^-, h^+)_{th}$ приводит к холодному состоянию CT_0 (рис. 1), а размер этого состояния ассоциируется в рассматриваемой модели с радиусом рекомбинации R термализованных зарядов. С другой стороны, возможен перенос заряда от состояния CT_0 к близлежащей молекуле акцепторного или донорного материала, что снова приводит к образованию пары $(e^-, h^+)_{th}$ с расстоянием $r = R$ между электроном и дыркой. Таким образом, плотность вероятности $w(r, \theta, t)$ для координат (r, θ) термализованных пар лежать в элементе объема $2\pi r^2 \sin \theta d\theta dr$ в момент времени t , определенная для $r > R$, удовлетворяет условию частичного отражения на сфере радиуса $r = R$; здесь θ — угол между вектором электрического диполя $e^- \rightarrow h^+$ и вектором напряженности внешнего электрического поля. Важным параметром в схеме реакций на рис. 1 является вероятность q_{CT} того, что пара термализованных зарядов $(e^-, h^+)_{th}$, первоначально созданных на сфере радиуса $r = R$, избежит геминальной рекомбинации и станет парой свободных зарядов. Строгий теоретический анализ диссоциации ионных пар во внешнем электрическом поле был сделан в работе [36]. Однако полученная в этой работе математическая процедура нахождения решения уравнения Смолуховского, как отмечено в статье [26], чрезвычайно сложна для практического использования. Поэтому, чтобы найти q_{CT} , Сэки и Войчик [26] рассмотрели случай стационарной генерации термализованных электрон-дырочных пар при $r = R$.

Предположив, что вблизи сферы рекомбинации стационарная функция распределения $w_s(r, \theta)$ близка к равновесному распределению, авторы [26] получили следующую формулу для вероятности диссоциации электрон-дырочных пар, созданных при $r = R$:

$$q_{CT}(R, F) = \left\{ 1 + \frac{1}{Z} \frac{\text{sh}(b)}{b} \left[\exp\left(\frac{r_c}{R}\right) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (20)$$

где $Z = 4\pi D r_c / k_i$, D — сумма коэффициентов диффузии термализованных электрона и дырки, k_i — внутренняя (intrinsic) константа рекомбинации, $c = e F r_c / k_B T$, F — напряженность внешнего электрического поля, $b = e F R / k_B T$, а $I_1(x)$ есть модифицированная функция Бесселя первого рода.

Уравнение (20) было получено в предположении, что $c < 1$. Следует отметить, что поскольку при $x \rightarrow 0$ функция Бесселя $I_1(x) \approx x/2$, то в предельном случае $F \rightarrow 0$ уравнение (20) принимает вид

$$q_{CT} = \frac{Z \exp(-r_c / R)}{1 + (Z - 1) \exp(-r_c / R)}, \quad (21)$$

что совпадает с хорошо известной формулой для вероятности разделения геминальных ионных пар в отсутствие внешнего электрического поля, когда расстояние между зарядами равно радиусу реакции R [27, 28]. Уравнение (20) справедливо для таких значений F и r_c / R , для которых параметр ξ , определенный соотношением

$$\xi = \frac{\exp(r_c / R) \sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \quad (22)$$

значительно больше единицы. Величина ξ уменьшается с увеличением параметра c . Для достаточно больших электрических полей параметр ξ становится порядка или даже меньше единицы. В этом случае было показано [26], что вероятность q_{CT} может быть рассчитана в хорошем приближении по соотношению

$$q_{CT}(R, F) = \left[1 + \frac{1}{Z} \frac{\text{sh} b}{b} \exp(r_c / R) \frac{\sqrt{c}}{I_1(2\sqrt{c})} \right]^{-1}. \quad (23)$$

В настоящей работе вероятность q_{CT} вычисляли по формуле (20) для не очень высоких электрических полей, для которых $c < 1$ и $\xi > \xi_0 = 20-40$. Для высоких полей, для которых $\xi < \xi_0$ и $c > 1$, величину q_{CT} находили по соотношению (23). По-

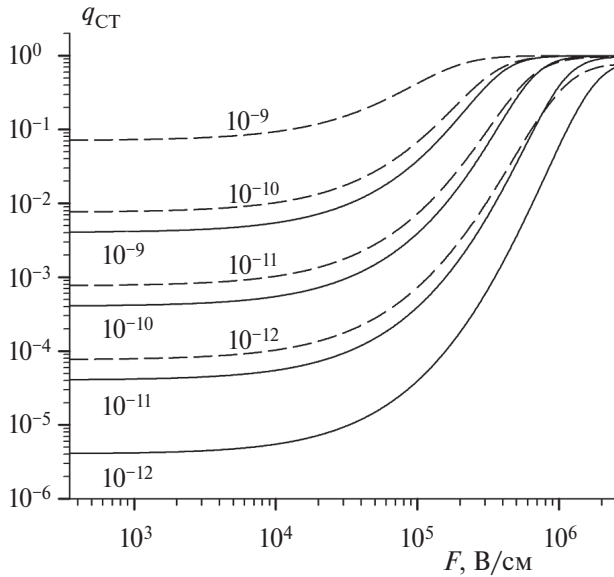


Рис. 4. Зависимость вероятности диссоциации холодного межфазного состояния CT_0 от напряженности приложенного электрического поля при $R = 1$ нм (сплошные линии) и при $R = 1.3$ нм (штриховые линии). Числа рядом с кривыми – значения $t_{ct}\mu/\eta$ (измеренные в $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$).

лученные значения q_{CT} слабо зависели от ξ_0 при $\xi_0 > 20$. Отметим, что предельное значение электрического поля, $\approx 2 \cdot 10^6$ В/см, используемого в наших расчетах, соответствует условию $c < 100$, при котором в работе [26] было выведено уравнение (23).

Важная задача – установить связь между внутренней константой рекомбинации k_i термализованных электрон-дырочных пар и свойствами холодного состояния CT_0 . Константу k_i можно представить в виде $k_i = 4\pi R^2 v_{rec}$, где v_{rec} – так называемая рекомбинационная скорость (в см/с). Оценки, сделанные в Приложении С, показывают, что v_{rec} можно аппроксимировать формулой $v_{rec} = R\eta/t_{ct}$, где t_{ct} – время жизни холодного состояния, а $\eta \approx 1$ – коэффициент, зависящий от исследуемой Д–А-системы. Таким образом, параметр Z равен

$$Z = \frac{4\pi D r_c}{k_i} = \frac{e\mu t_{ct}}{R^3 \eta}, \quad (24)$$

где $\mu = D(e/k_B T)$ – сумма подвижностей термализованного электрона и дырки. Наиболее высокие значения параметров Z и $t_{ct}\mu/\eta$ достигаются, по-видимому, при использовании в качестве электрон-акцепторного материала фуллерена или его производных, поскольку подвижность термализованных электронов μ_e в фуллерене намного

больше подвижности термализованных дырок μ_h в полимерах. В частности, для $t_{ct} = 1$ нс, $\mu = \mu_e + \mu_h = 0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре и $\eta = 1$ мы получаем $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ и $Z = 4 \cdot 10^3$ для радиуса $R = 1$ нм. На рис. 4 показаны полевые зависимости вероятности q_{CT} , рассчитанные по формулам (20) и (23). Как видно, вероятность диссоциации холодного состояния зависит от R .

3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ ЗАРЯДОВ

Пусть координаты (r, θ) термализованных электрон-дырочных пар распределены равномерно на сфере радиуса r , где $r > R$. Вероятность разделения этих пар на свободные заряды во внешнем поле F можно найти следующим образом [26]:

$$U_{fi} = P_{av} + (1 - P_{av})q_{CT}(R, F), \quad (25)$$

где P_{av} – усредненная по углу θ вероятность диссоциации термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием r между e^- и h^+ , рассчитанная по соотношению

$$P_{av}(r, F) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \phi_{ons}(r, \theta, F). \quad (26)$$

Здесь ϕ_{ons} есть вероятность избежать геминальной рекомбинации для термализованной ионной пары с координатами (r, θ) в электрическом поле F , полученная Онзагером [25] в предельном случае нулевого радиуса рекомбинации.

Вероятность, Q_1 , образования свободных носителей тока из неравновесной электрон-дырочной пары $(e^-, h^+)_{neq}$ определяется уравнением

$$Q_1 = (1 - P_W)q_{CT} + Q_2. \quad (27)$$

Первое слагаемое в правой части (27) равно произведению вероятности геминальной рекомбинации пары неравновесных зарядов, $1 - P_W$, с образованием состояния $CT(n)$ и вероятности диссоциации холодного состояния, образованного в результате релаксации состояния $CT(n)$. Величина Q_2 отвечает вкладу в Q_1 от термализованных электрон-дырочных пар:

$$Q_2 = \int U_{fi}(r) w_0(r) d^3 r = Q_{ons} (1 - q_{CT}) + q_{CT} P_W, \quad (28)$$

$$Q_{ons}(F) = \int P_{av}(r, F) w_0(r) d^3 r, \quad (29)$$

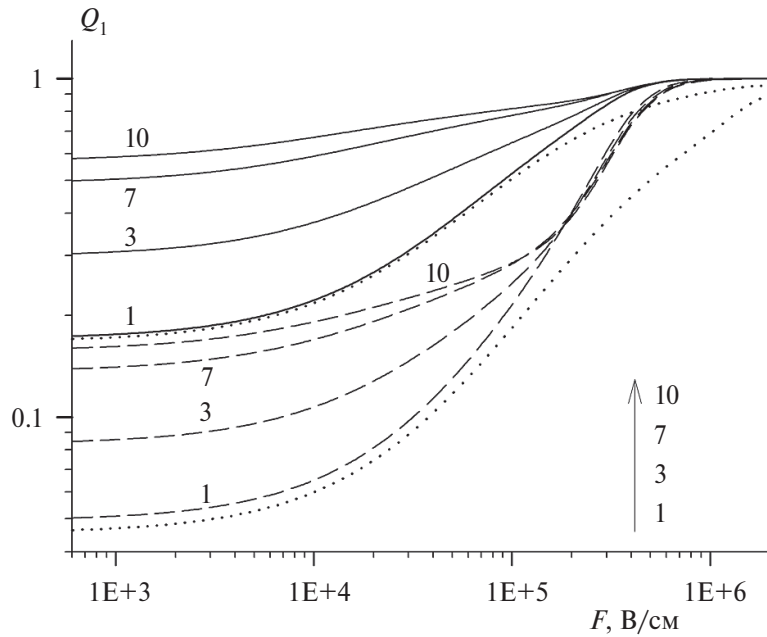


Рис. 5. Зависимость вероятности Q_1 от напряженности приложенного электрического поля при $T_{ef}=1000$ К (сплошные линии, $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$ см²·В⁻¹) и $T_{ef}=600$ К (штриховые линии, $t_{ct}\mu/\eta=10^{-9}$ см²·В⁻¹). Точечные кривые получены для $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$ см²·В⁻¹. Числа рядом с кривыми и рядом со стрелкой – величины диффузионной длины L_{th} (в нм). Использованы следующие значения параметров: $T=296$ К, $\varepsilon=3.5$, $r_{init}=2.5$ нм, $Z_0=500$.

где $d^3r=4\pi r^2dr$, а через Q_{ons} обозначена так называемая “онзагеровская” вероятность разделения термализованных геминальных пар, полученная в модели Онзагера [25]. Из соотношений (27) и (28) находим

$$Q_1 = q_{CT} + Q_{ons}(1 - q_{CT}) = Q_{ons} + (1 - Q_{ons})q_{CT}. \quad (30)$$

Поскольку $\int w_0 d^3r = P_W$, $Q_{ons} \rightarrow P_W$ при $F \rightarrow \infty$, и, следовательно, $Q_1 \rightarrow 1$ при $F \rightarrow \infty$.

На рис. 5 и 6 представлены результаты расчетов вероятности Q_1 как функции приложенного электрического поля. Для простоты расчеты были сделаны для $R=a=1$ нм. Как видно, для $T_{ef}>600$ К значения Q_1 слабо зависят от параметра $t_{ct}\mu/\eta$. Даже для малой диффузионной длины $L_{th}=1$ нм увеличение $t_{ct}\mu/\eta$ от 10^{-12} до 10^{-9} см²·В⁻¹ приводит к увеличению Q_1 не больше чем на несколько процентов. Это можно объяснить следующим образом. Как видно из рис. 4–6 и соотношения (30), для электрических полей $F < 10^4$ В/см

$$Q_1 \approx Q_{ons} + q_{CT}. \quad (31)$$

Сравнение величин q_{CT} на рис. 4 и Q_1 на рис. 5 и 6 показывает, что для $T_{ef}>600$ К основной вклад в вероятность Q_1 дает член Q_{ons} , а свойства холодного состояния СТ₀ слабо влияют на выход свободных зарядов в низких электрических полях. Это означает, что эффективная температура не-

равновесных электрон-дырочных пар увеличивает ширину распределения $w_0(r)$ и, следовательно, увеличивает Q_{ons} . Важно отметить, что для $T_{ef}>600$ К величина P_W и, следовательно, предельная величина Q_{ons} при $F \rightarrow \infty$ незначительно (не более чем в 2 раза) уменьшается с ростом L_{th} (рис. 2). Для более низкой температуры $T_{ef}=400$ К поведение функции $Q_1(F)$ при $F > 10^4$ В/см, как видно из рис. 6, зависит от параметра $t_{ct}\mu/\eta$. Это можно пояснить следующим образом.

Рассмотрим сначала функцию $Q_1(F)$ при $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$ см²·В⁻¹ и $T_{ef}=400$ К (рис. 6). В относительно слабых полях $F < 10^4$ В/см значения $Q_1 \gg q_{CT} \approx 0.5 \cdot 10^{-5}$ (рис. 4). Это означает, что для графиков на рис. 6, построенных для $t_{ct}\mu/\eta=10^{-12}$ см²·В⁻¹, величины $Q_1 \approx Q_{ons}$. Для диффузионной длины $L_{th}=1$ нм вероятность $Q_{ons} \rightarrow P_W \approx 1$ при $F \rightarrow \infty$, так как при $L_{th}=1$ нм вероятность термализации P_W близка к единице (рис. 2). Однако для $T_{ef}=400$ К, как видно из рис. 2, увеличение L_{th} приводит к значительному уменьшению вероятности термализации неравновесных зарядов P_W : от $P_W \approx 1$ при $L_{th}=1$ нм до $P_W \approx 0.1$ при $L_{th}=10$ нм. Это означает, что для $L_{th} \gg 1$ нм “онзагеровская” вероятность разделения Q_{ons} при достаточно больших значениях F стремится к своей предельной величине $P_W \ll 1$, и поэтому в электрических полях $F > 10^4$ – 10^5 В/см вероятность q_{CT} становится

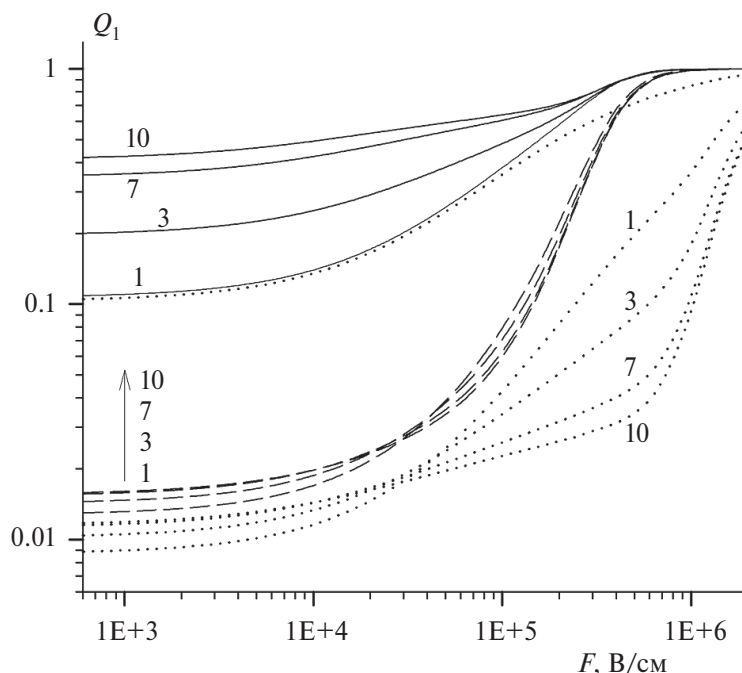


Рис. 6. Зависимость вероятности Q_1 от напряженности приложенного электрического поля при $T_{ef}=800$ К (сплошные линии, $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$) и $T_{ef}=400$ К (штриховые линии, $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$). Точечные линии показывают графики $Q_1(F)$, полученные для $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$. Числа рядом с кривыми и рядом со стрелкой – величины диффузионной длины L_{th} (в нм). Использованы следующие значения параметров: $T=296$ К, $\varepsilon=3.5$, $r_{init}=2.5$ нм, $Z_0=500$.

больше, чем Q_{ons} . Это объясняет довольно причудливое поведение полевой зависимости $Q_1(F)$ при $T_{ef}=400$ К, полученное для $t_{ct}\mu/\eta = 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ (рис. 6).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренная модель позволяет объяснить следующие экспериментальные результаты.

1. Для изучения кинетики разделения зарядов в Д–А-смесь в работах [37–39] был разработан “памп-пуш” метод измерения фототока с временным разрешением. В этом методе первый лазерный “памп” импульс с длиной волны в полосе поглощения полимера, донора электрона, создавал экситоны в полимерной фазе. Достигнув Д–А-границы, экситоны образовывали “холодные” и “горячие” межфазные СТ-состояния. Второй лазерный “пуш”-импульс с длиной волны 1000 или 2000 нм освещал образец после окончания “памп”-импульса. На основании полученных нами результатов (рис. 4–6) можно сделать вывод, что наблюдаемое [37–39] увеличение фототока из-за действия “пуш”-импульса после “памп”-импульса вызвано фотовозбуждением холодного межфазного состояния ST_0 и дополнительной генерацией горячих состояний $ST(i)$.

Действительно, в этих опытах акцептором электрона служил $PC_{71}BM$ [37–39]. Можно допустить, что подвижность термализованных электронов в $PC_{71}BM$ близка к подвижности электронов, полученной для метанофуллерена $PCBM$ [34], т.е. $0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Если это так, то для суммы подвижностей $\mu = \mu_e + \mu_h \approx \mu_e = 0.002 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, типичного времени жизни $t_{ct} = 0.3$ нс и $\eta = 1$ мы получим оценку $t_{ct}\mu/\eta \approx 0.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$. Из рис. 4 видно, что для такого значения $t_{ct}\mu/\eta$ и электрического поля в $0.5 \times 10^5 \text{ В/см}$, типичного при измерениях фототока, вероятность диссоциации холодного межфазного состояния довольно мала: $q_{CT} \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Предположим далее, что возбуждение холодного состояния ST_0 “пуш”-импульсом приводит к образованию состояния $ST(i)$, которое диссоциирует на пару неравновесных зарядов $(e^-, h^+)_{neg}$. Если температура неравновесной электрон-дырочной пары $T_{ef} > 400$ К и $L_{th} > 1$ нм, то вероятность диссоциации Q_1 в поле $0.5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, как видно из рис. 5 и 6, значительно больше вероятности диссоциации q_{CT} холодного состояния. Это объясняет наблюдаемое увеличение фототока по крайней мере для таких Д–А-систем, в которых используется $PCBM$ или $PC_{71}BM$.

2. В работе [40] измерялись полевые зависимости фототока в ОФ элементах, в которых донором служили PCDTBT и PCPDTBT – полимеры с узкой запрещенной зоной. Форма зависимости внешней квантовой эффективности EQE от электрического поля изменялась с изменением энергии фотона $h\nu$, а значение EQE при $F = 10^4$ В/см увеличивалось на порядок величины с увеличением $h\nu$ от 1.5 до ≈ 3.5 эВ. Экспериментальные зависимости фотопроводимости от поля F [40] согласуются с кривыми зависимости $Q_1(F)$, рассчитанными в настоящей работе для эффективной температуры $T_{ef} > 600$ К (рис. 5 и 6). Рост фототока с увеличением $h\nu$ можно объяснить ростом диффузионной длины L_{th} , если предположить, что L_{th} растет с увеличением энергии “горячего” состояния СТ(i).

Важная задача – установить связь между диффузионной длиной и энергией горячего межфазного СТ-состояния. С экспериментальной точки зрения, длину L_{th} можно определить на основании измерения среднего расстояния смещения зарядов методом генерации второй гармоники [21, 22]. Например, для ОФ-элементов РЗНТ:PCBM было получено среднее расстояние смещения в 6–8 нм для времени задержки 100 пс между импульсом фотоионизации и импульсом генерации 2-й гармоники [22]. Однако такие экспериментальные данные отсутствуют для широкого диапазона длин волн и для многих Д–А-систем. Таким образом, определение длины L_{th} как функции энергии горячего межфазного состояния остается пока нерешенной задачей.

Следует отметить, что модель эффективной однородной среды может быть применена также для изучения свойств современных композиционных материалов [41–43].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссоциация межфазных СТсостояний приводит к образованию неравновесных электрон-дырочных пар. Предложена модель термализации этих заряженных частиц в кулоновском поле, которая позволяет связать эффективность фотогенерации носителей тока с диффузионной длиной и эффективной температурой электрон-дырочных пар. Модель позволяет объяснить результаты измерений двухимпульсной фотопроводимости органических фотовольтаических элементов [37–39] и влияние энергии фотонов на

полевые зависимости эффективности генерации носителей тока [40].

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Ниже будет сделана оценка T_{ef} для заряженной частицы, совершающей некогерентные прыжки по локализованным состояниям. Для определенности будем рассматривать движение положительного заряда (дырки). Будем предполагать, что в органических разупорядоченных материалах распределение по энергиям локализованных состояний, u , имеет гауссову форму, так что выражение для плотности состояний принимает вид [24]

$$g(u) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-u^2/2\sigma^2), \quad (A.1)$$

где $\sigma \approx 0.1$ эВ – ширина распределения. Скорость перехода из локализованного состояния с энергией u_0 в состояние с энергией u равна [24]

$$v = v_0 \begin{cases} \exp[-(u - u_0)/k_B T], & \text{если } u > u_0, \\ 1, & \text{если } u < u_0, \end{cases} \quad (A.2)$$

где $v_0 = v_1 \exp(-2r_0/\alpha)$, r_0 – расстояние между состояниями, $\alpha \approx 0.1$ – 0.2 нм – длина локализации, v_1 – частотный фактор.

Оценим T_{ef} для заряженной частицы с энергией u_0 вблизи нулевой энергии. В отсутствие электрического поля суммарная скорость переходов из начального состояния с энергией u_0 во все состояния с энергией $u > u_0$ равна

$$W_0(\uparrow) = \int_{u_0}^{+\infty} v(u)g(u)du < v_0 k_B T / (\sigma\sqrt{2\pi}) \ll v_0 \quad (A.3)$$

при $\sigma/k_B T > 3$. Полная скорость переходов с потерей энергии равна $W_0(\downarrow) = v_0 N(u_0)$, где $N(u)$ – число состояний с энергией меньше чем u :

$$N(u) = \int_{-\infty}^u g(x)dx. \quad (A.4)$$

Если энергия u_0 близка к нулю, то $W_0(\downarrow) \gg W_0(\uparrow)$. Учет распределения по расстояниям r_0 не изменяет этого условия. Поэтому мы будем далее рассматривать только переходы с потерей энергии, пренебрегая переходами вверх по энергии.

Ограничимся рассмотрением прыжков длиной r_0 . Пусть начальное состояние с энергией u_0 находится в начале координат и дырка совершает прыжки в локализованные состояния, распре-

Таблица 1. Отношение eD/μ , рассчитанное по формуле (А.6) для различных значений σ и u_0

σ , эВ	eD/μ , эВ			
	$u_0 = 0$		$u_0 = -0.02$ эВ	
	$y = 0.01$	$y = 0.1$	$y = 0.01$	$y = 0.1$
0.08	0.0503	0.073	0.0417	0.059
0.1	0.063	0.08	0.054	0.068
0.12	0.0753	0.089	0.066	0.078
0.13	0.0816	0.094	0.072	0.083

деленные по сфере радиуса r_0 . Коэффициент диффузии равен $D = r_0^2 W_0(\downarrow)/6 = r_0^2 v_0 N(u_0)/6$. В электрическом поле F энергия локализованных состояний, лежащих в телесном угле $2\pi \sin\theta d\theta$, понижается на величину $er_0 F \cos\theta$, где θ — угол между вектором напряженности поля F и вектором r_0 , направленным из начала координат к конечному локализованному состоянию. Средняя проекция $\langle x \rangle$ вектора r_0 на направление электрического поля равна

$$\langle x \rangle = (4\pi)^{-1} \int_0^\pi 2\pi \sin\theta d\theta r_0 \cos\theta \times \\ \times N(u_0 + er_0 F \cos\theta) = \frac{r_0}{4} \left[\int_{u_0-y}^{u_0+y} g(u) du - \frac{2}{3} y g(u_0) \right], \quad (\text{A.5})$$

где $y = er_0 F$. Учитывая, что подвижность $\mu = v_0 \langle x \rangle / F$, получаем

$$\frac{eD}{\mu} = N(u_0) \left[\frac{3}{2y} \int_{u_0-y}^{u_0+y} g(u) du - g(u_0) \right]^{-1}. \quad (\text{A.6})$$

Как видно из табл. 1, значения eD/μ , полученные по соотношению (А.6), больше по крайней мере в два раза, чем $k_B T = 0.025$ эВ, при комнатной температуре. Это согласуется с предполагаемой величиной $T_{ef} > 600$ К. Другая причина нарушения соотношения Эйнштейна состоит в нелинейных полевых эффектах. Как отмечено в работе [24], коэффициент диффузии электрона или дырки в разупорядоченных органических материалах зависит от электрического поля сильнее, чем подвижность. Поэтому в кулоновском поле средняя величина eD/μ больше, чем $k_B T$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Здесь мы оценим константу скорости k_{ET} обратного переноса электрона в неравновесной электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{neq}$. Предполагается,

что эта реакция приведет к межфазному состоянию с переносом заряда $CT(n)$, энергия которого может отличаться от энергии E . Будем считать, что свободная энергия реакции обратного переноса электрона, G_0 , порядка нескольких десятых электрон-вольта, и обратный перенос электрона от e^- к h^+ соответствует нормальной области Маркуса. Величина k_{ET} описывается формулой [44]

$$k_{ET} = \frac{V_0^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(G_0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right], \quad (\text{B.1})$$

где V_0^2 — квадрат электронного матричного элемента, $\lambda = \lambda_s + \lambda_i$ — энергия реорганизации, λ_s — энергия реорганизации растворителя, λ_i — внутренняя (колебательная) энергия реорганизации. Следует отметить, что обратный перенос электрона происходит между подвижными, химически не связанными заряженными частицами. В рамках приближения двух сфер, основанного на модели диэлектрической однородной среды Маркуса, энергия λ_s записывается в виде [44]

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{R_{AD}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (\text{B.2})$$

где r_A — радиус восстановленного акцептора, r_D — радиус окисленного донора, R_{AD} — расстояние между их центрами, $\epsilon_{opt} = n^2$ — оптическая диэлектрическая проницаемость и n — индекс рефракции растворителя.

Сделаем оценку λ_s для $r_A = 0.56$ нм (как в случае аниона фуллерена [45]), $r_D = 0.3$ нм и $\epsilon = 3.5$. Используя значение $\epsilon_{opt} = 2.56$ ($n = 1.6$) [46], получаем $1/\epsilon_{opt} - 1/\epsilon = 0.105$, что дает $\lambda_s = 0.236$ и 0.249 эВ при $R_{AD} = 1$ и 1.1 нм соответственно. Следует отметить, что высокое содержание фуллерена в Д–А-смесях может приводить к большому индексам рефракции по сравнению с чистым полимером без фуллерена. В частности, измерения индекса рефракции в полиэфирах с фуллереном в боковой цепи дали $n = 1.7$ – 1.75 для длины волны 900 нм [47]. Для $n = 1.7$ мы получаем $1/\epsilon_{opt} - 1/\epsilon = 0.0603$, что дает $\lambda_s = 0.135$ и 0.143 эВ при $R_{AD} = 1$ и 1.1 нм соответственно.

Внутреннюю энергию реорганизации λ_i определяют, изучая оптические переходы между межфазным холодным состоянием CT_0 и основным состоянием (рис. 1) в спектре фотопроводимости и спектре люминесценции состояния CT_0 [48]. Энергия λ_i связана с измеряемыми величинами

E_{abs}^m и E_{fl}^m соотношением $2\lambda_i = E_{abs}^m - E_{fl}^m$, где E_{abs}^m и E_{fl}^m — энергии фотонов, соответствующих максимуму в спектре оптического поглощения и, соответственно, в спектре флуоресценции состояния CT_0 . Для нескольких сопряженных полимеров, смешанных с РСВМ, полученные значения λ_i лежат в довольно узком диапазоне между 0.19 и 0.27 эВ при $T = 300$ К [48]. Для ОФ-элементов на основе смеси полимера MeLPPP и акцептора РСВМ была получена величина $\lambda_i = (0.17 \pm 0.03)$ эВ [49]. Эти значения λ_i близки к колебательной энергии реорганизации, равной 0.3 эВ для комплекса с переносом заряда фуллерен/N,N-диэтиланилин [45]. В этом случае, энергия λ_i оценивалась по спектру поглощения C_{60} в чистом N,N-диэтиланилине ($E_{abs}^m = 2.25$ эВ) [50] и по спектру люминесценции комплекса C_{60} /диэтиланилин в метилциклогексане ($E_{fl}^m = 1.676$ эВ) [51]. Таким образом, ожидаемая энергия реорганизации $\lambda = \lambda_i + \lambda_s$ лежит между ≈ 0.2 и ≈ 0.4 эВ. Такой вывод согласуется с оценкой $\lambda = (0.3 \pm 0.1)$ эВ, полученной для смесей полимера PCPDTBT с различными производными фуллерена [46], и с оценкой $\lambda = (0.4 \pm 0.1)$ эВ, полученной для смесей полимера РТВ7 с различными акцепторами, включая фуллерен [52].

Что касается матричного элемента V_0 , то для донорно-акцепторных диад и триад были получены значения $V_0 < 10$ мэВ [53, 54]. В работе [55] методами молекулярной динамики и квантовой химии исследовались межфазные СТ-состояния между поли(3-гексилтиофеном) и РСВМ. Было показано, что $V_0 \approx 20$ мэВ для $R_{AD} < 0.7$ нм. Учитывая уменьшение V_0 с увеличением расстояния R_{AD} , разумно предположить, что для обратного переноса электрона между e^- и h^+ матричный элемент V_0 , вероятно, не больше 10 мэВ при $R_{AD} = 1$ нм.

На рис. 7 представлены результаты расчета константы скорости k_{ET} . Как видно, k_{ET} не превышает $(1 \div 5) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что подтверждает сделанное предположение о том, что величина $Z_0 = k_D/k_{intr} \gg 1$ в граничном условии (3).

ПРИЛОЖЕНИЕ С

Ниже будет сделана полуколичественная оценка параметра v_{rec} , который определяет граничное условие для термализованных электрон-дырочных пар при $r = R$. Холодное межфазное состояние CT_0 представляет собой низколежащее электронно-возбужденное состояние комплекса

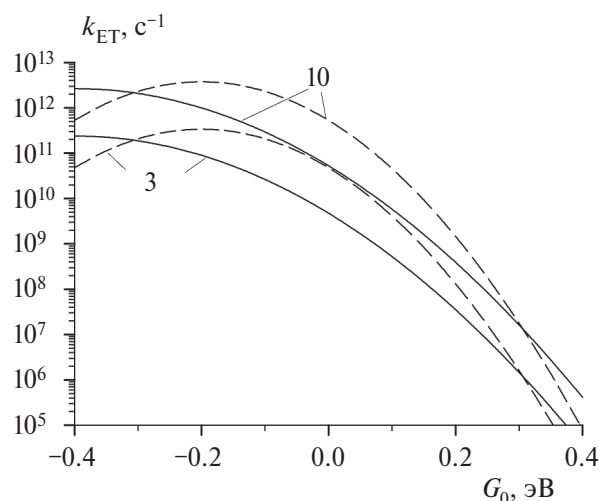
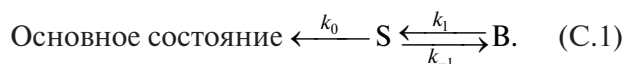


Рис. 7. Константа скорости обратного переноса электрона как функция энергии реакции. Значения k_{ET} были рассчитаны по уравнению (B.1) для $\lambda = 0.4$ эВ (сплошные линии) и для $\lambda = 0.2$ эВ (штриховые линии). Числа рядом с кривыми — величины V_0 (в мэВ); $T = 296$ К.

с переносом заряда D^+/A^- , в котором расстояние r_1 между центрами положительно и отрицательно заряженных “половинок” комплекса < 0.7 нм [55]. Будем предполагать, что радиус рекомбинации термализованных электрон-дырочных пар $R > r_1$.

Рассмотрим ансамбль центров ионизации, каждый из которых создает термализованные электрон-дырочные пары. Будем трактовать геминальную рекомбинацию термализованных пар с расстоянием R между партнерами как реакцию переноса электрона, в которой электрон, локализованный на молекуле акцептора на расстоянии R от своей геминальной дырки h^+ , перескакивает на другую молекулу акцептора по соседству с h^+ и образует состояние CT_0 , т.е. электрон-дырочная пара $(e^-, h^+)_{th}$ при $r = R$ превращается в пару $(e^-, h^+)_{th}$ с $r = r_1$. Обратный перенос электрона от холодного состояния CT_0 на молекулу акцептора, расположенную на расстоянии R от положительно заряженной “половинки” комплекса D^+/A^- , снова образует пару $(e^-, h^+)_{r=R}$ в соответствии со следующей схемой:



Здесь через S обозначено состояние CT_0 , символ “ B ” обозначает термализованную электрон-дырочную пару с расстоянием $r = R$ между партнерами, $k_0 = 1/t_c$, k_1 — константа скорости реакции с переносом электрона пара $(e^-, h^+)_{th}$ при $r = R$

превращается в пару $(e^-, h^+)_{th}$ при $r = r_1$; k_{-1} обозначает константу скорости обратного переноса электрона на молекулу акцептора, расположенную на расстоянии $r = R$ от дырки. В приближении стационарных концентраций концентрация холодных состояний CT_0 равна $C_S = k_1 C_B / (k_0 + k_{-1})$, где $C_B = w_s(R)$ — концентрация электрон-дырочных пар с расстоянием $r = R$ между партнерами. Концентрация термализованных электрон-дырочных пар с расстоянием $r = R$ между партнерами описывается уравнением

$$dC_B/dt = k_{-1}C_S - k_1C_B = -k_1^{ef}C_B,$$

в котором эффективная константа скорости равна

$$k_1^{ef} = k_1 / (1 + t_{ct}k_{-1}). \quad (C.2)$$

Для параметра v_{rec} получаем $v_{rec} = (R - r_1)k_1^{ef}$. Чтобы оценить k_1^{ef} , предположим, что расстояние между отрицательной и положительной “половинками” в состоянии CT_0 меньше, чем R , т.е. $r_1 < R$. Константу скорости k_{-1} можно найти по формуле

$$k_{-1} = \frac{V_0^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\Delta\lambda_S k_B T} \right)^{1/2} \times \exp \left[-(\Delta G + \Delta\lambda_S)^2 / (4\Delta\lambda_S k_B T) \right], \quad (C.3)$$

где $\Delta\lambda_S = (e^2/4\pi\epsilon_0)(\epsilon_{opt}^{-1} - \epsilon^{-1})(r_1^{-1} - R^{-1})$ — изменение энергии реорганизации растворителя, $\Delta G = (e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon)(r_1^{-1} - R^{-1})$ — свободная энергия реакции. При $\epsilon = 3.5$ и $\epsilon_{opt} = n^2 = 2.89$ [47] получаем $\epsilon_{opt}^{-1} - \epsilon^{-1} \approx 0.06$. Для $r_1 = 0.7$ нм, $R = 0.9$ нм и разумной величины $V_0 = 0.035$ эВ [49] уравнение (C.3) дает $k_{-1} = 1.7 \cdot 10^{10}$ с⁻¹, и, следовательно, $t_{ct}k_{-1} > 1$ при $t_{ct} > 0.2$ нс. Таким образом, v_{rec} можно представить в виде

$$v_{rec} = (R - r_1)k_1^{ef} \approx R\eta / t_{ct}, \quad (C.4)$$

где $\eta = [(R - r_1)/R]k_1/k_{-1}$ — эмпирический параметр. С одной стороны, можно ожидать, что $k_1/k_{-1} > 1$. С другой стороны, чтобы перенос электрона происходил с минимальным изменением конфигурации ядер, необходима реорганизация ядер в электрон-дырочной паре $(e^-, h^+)_{th}$ до электронного переноса. Такая реорганизация конфигурации ядер уменьшает величину k_1 и должна быть учтена при расчете. Для определения точного значения η требуются методы квантовой химии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brédas J.-L., Norton J.E., Cornil J., Coropceany V. // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. No. 11. P. 1691. <https://doi.org/10.1021/ar900099h>
2. Clarke T.M., Durrant J.R. // Chem. Rev. 2010. V. 110. No. 11. P. 6736. <https://doi.org/10.1021/cr900271s>
3. Sosorev A.Yu., Godovsky D.Yu., Paraschuk D.Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. No. 5. P. 3658. <https://doi.org/10.1039/c7cp06158g>
4. Лукин Л.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. No. 12. С. 54. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120075>
5. Vandewal K. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 67. P. 113. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112144>
6. Jailaubekov A.E., Willard A.P., Tritsch J.R. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 66. <https://doi.org/10.1038/NMAT3500>
7. Chen K., Barker A.J., Reish M.E., Gordon K.C., Hodgkiss J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. No. 49. P. 18502. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja408235h>
8. Grancini G., Maiuri M., Fazzi D. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. No. 1. P. 29. <https://doi.org/10.1038/NMAT3502>
9. Bakulin A.A., Rao A., Pavelyev V.G. et al. // Science. 2012. V. 335. No. 6074. P. 1340.
10. Ohkita H., Cook S., Astuti Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. No. 10. P. 3030.
11. Gélinas S., Rao A., Kumar A. et al. // Science. 2014. V. 343. No. 6170. P. 512–516.
12. Jakowetz A.C., Böhm M.L., Zhang J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. No. 36. P. 11672. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05131>
13. Vandewal K., Albrecht S., Hoke E.T. et al. // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 63.
14. Servaites J.D., Savoie B.M., Brink J.B., Marks T.J., Ratner M.A. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. No. 8. P. 8343.
15. Hilczner M., Tachiya M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. No. 14. P. 6808.
16. Trukhanov V.A., Bruevich V.V., Paraschuk D.Y. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2011. V. 84. No. 20. 205318.
17. Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Baranovskii S.D. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. No. 1. 013302. <https://doi.org/10.1063/1.3607481>
18. Baranovskii S.D., Wiemer M., Nenashev A.V., Jansson F., Gebhard F. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. No. 9. P. 1214. <https://doi.org/10.1021/jz300123k>
19. Tscheuschner S., Bässler H., Huber K., Köhler A. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. No. 32. P. 10359. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b05138>

20. Lukin L.V. // Chem. Phys. 2021. V. 551. № 111327.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
21. Devižis A., Serbenta A., Meerholz K., Hertel D., Gulbinas V. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 2. 027404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.027404>
22. Vithanage D.A., Devižis A., Abramavičius V. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. № 2334.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3334>
23. Melianas A., Pranculis V., Xia Y., Felekidis N., Gulbinas V., Kemerink M. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 9. 1602143.
24. Baranovski S., Rubel O. // Charge Transport in Disordered Solids with Application in Electronics / Ed. Baranovski. Chichester: S. John Wiley & Sons, 2006. P. 221.
25. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 8. P. 554.
26. Seki K., Wojcik M. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. No. 6. P. 3632.
27. Hong K.M., Noolandi J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 11. P. 5163.
28. Mauzerall D., Ballard S.G. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 377.
29. Martens H.C.F., Huiberts J.N., Blom P.W.M. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 12. P. 1852.
<https://doi.org/10.1063/1.1311599>
30. Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Husain M., Sengupta S., Kumar J. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 2. 024502.
<https://doi.org/10.1063/1.1968445>
31. Coakley K.M., McGehee M.D. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 23. P. 4533.
<https://doi.org/10.1021/cm049654n>
32. Noriega R., Rivnay J., Vandewal K. et al. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 1038.
33. Devižis A., Hertel D., Meerholz K., Gulbinas V., Moser J.-E. // Organic Electronics. 2014. V. 15. № 12. P. 3729.
34. Mihailetschi V.D., van Duren J.K.J., Blom P.W.M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2003. V.13. № 1. P. 43.
35. Kobayashi S., Takenobu T., Mori S., Fujiwara A., Iwasa Y. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. V. 4. № 4. P. 371.
36. Noolandi J., Hong K.M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 7. P. 3230.
37. Bakulin A.A., Dimitrov S.D., Rao A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 1. P. 209.
<https://doi.org/10.1021/jz301883y>
38. Bakulin A.A., Silva C., Vella E. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 2. P. 250.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01955>
39. Dong Y., Cha H., Zhang J. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 10. 104704.
<https://doi.org/10.1063/1.5079285>
40. Hahn T., Geiger J., Blase X. et al. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. № 8. P. 1287.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201403784>
41. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
42. 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>
43. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 64.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120117>
44. Marcus R.A., Sutin N. // Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenergetics. 1985. V. 811. № 3. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X)
45. Williams R.M., Zwier J.M., Verhoeven J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 14. P. 4093.
<https://doi.org/10.1021/ja00119a025>
46. Leng C., Qin H., Si Y., Zhao Y. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 4. P. 1843.
47. Yan H., Chen S., Lu M. et al. // Mater. Horiz. 2014. V. 1. № 2. P. 247.
<https://doi.org/10.1039/C3MH00105A>
48. Vandewal K., Tvingstedt K., Gadisa A., Inganäs O., Manca J.V. // Phys. Rev. B. 2010. V.81. № 12. 125204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125204>
49. Unger T., Wedler S., Kahle F.J., Scherf U., Bässler H., Köhler A. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 41. P. 22739.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09213>
50. Wang Y., Cheng L.T. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 4. P. 1530.
51. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 764.
52. Ward A.J., Ruseckas A., Kareem M.M. et al. // Advan. Mater. 2015. V. 27. № 15. P. 2496.
<https://doi.org/10.1002/adma.201405623>
53. 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.
<https://doi.org/10.1039/c0pp00098a>
54. Veldman D., Chopin S.M.A., Meskers S.C.J., Janssen R.A.J. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 37. P. 8617.
<https://doi.org/10.1021/jp805949r>
55. Liu T., Cheung D.L., Troisi A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 48. P. 21461.
<https://doi.org/10.1039/C1CP23084K>

PHOTOGENERATION OF CHARGE CARRIERS IN ORGANIC SOLAR CELLS. THE ROLE OF NONEQUILIBRIUM STATES FOR ELECTRONS AND HOLES

L. V. Lukin^{1*}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

The aim of this study is to consider a photogeneration of charge carriers in nano-structured blends of the donor (D) and acceptor (A) materials. Upon optical excitation photons absorbed in one of these materials produce intramolecular excitons which can diffuse to the D–A interface and form at the interface the interfacial CT states. The interfacial CT state dissociates into a geminate pair of the non-equilibrium mobile electron and hole. In the present study, an empirical model describing thermalization of the non-equilibrium charges within the Coulomb well is proposed. Efficiency of the interfacial CT state dissociation into a pair of free charges is found as a function of the electric field applied, effective temperature and diffusion length of non-equilibrium electron-hole pairs.

Keywords: photoionization, organic photovoltaics, charge separation.

REFERENCES

1. J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1691 (2009).
<https://doi.org/10.1021/ar900099h>
2. T.M. Clarke, J.R. Durrant. *Chem. Rev.* **110**, 6736 (2010).
<https://doi.org/10.1021/cr900271s>
3. A.Yu. Sosorev, D.Yu. Godovsky, D.Yu. Paraschuk. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3658 (2018).
<https://doi.org/10.1039/c7cp06158g>
4. L.V. Lukin. *Russian J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **17**, 1300 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060180>
5. K. Vandewal. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67**, 113 (2016).
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112144>
6. A.E. Jailaubekov, A.P. Willard, J.R. Tritsch, W.-L. Chan et al. *Nature Mater.* **12**, 66 (2013).
<https://doi.org/10.1038/NMAT3500>
7. K. Chen, A.J. Barker, M.E. Reish, K.C. Gordon, J.M. Hodgkiss. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18502 (2013).
<https://doi.org/10.1021/ja408235h>
8. G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf et al. *Nature Mater.* **12**, 29 (2013).
<https://doi.org/10.1038/NMAT3502>
9. A.A. Bakulin, A. Rao, V.G. Pavelyev, P.H.M. van Loosdrecht, M.S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R.H. Friend. *Science*, **335**, 1340 (2012).
10. H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, L. McCulloch, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3030 (2008).
11. S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S.L. Smith, A.W. Chin, J. Clark, T.S. van der Poll, G.C. Bazan, R.H. Friend. *Science*, **343**, 512 (2014).
12. A.C. Jakowetz, M.L. Böhm, J. Zhang, A. Sadhanala, S. Huettnner, A.A. Bakulin, A. Rao, R.H. Friend. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11672 (2016).
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b05131>
13. K. Vandewal, S. Albrecht, E.T. Hoke, K.R. Graham, J. Widmer et al. *Nature Mater.* **13**, 63 (2014).
14. J.D. Servaites, B.M. Savoie, J.B. Brink, T.J. Marks, M.A. Ratner. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8343 (2012).
15. M. Hilczner, M. Tachiya. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6808 (2010).
16. V.A. Trukhanov, V.V. Bruevich, D.Y. Paraschuk. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 205318 (2011).
17. M. Wiemer, A.V. Nenashev, F. Jansson, S.D. Baranovskii. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 013302 (2011).
<https://doi.org/10.1063/1.3607481>
18. S.D. Baranovskii, M. Wiemer, A.V. Nenashev, F. Jansson, F. Gebhard. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1214 (2012).
<https://doi.org/10.1021/jz300123k>
19. S. Tscheuschner, H. Bässler, K. Huber, A. Köhler. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 10359 (2015).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05138>
20. L.V. Lukin. *Chem. Phys.* **551**, 111327 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111327>
21. A. Devižis, A. Serbenta, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027404 (2009).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.027404>
22. D.A. Vithanage, A. Devižis, V. Abramavičius, Y. Infahsaeng, D. Abramavičius, R.C.I. MacKenzie, P.E. Keivanidis, A. Yartsev, D. Hertel, J. Nelson, V. Sundström, V. Gulbinas. *Nature Commun.* **4**, 2334 (2013).
<https://doi.org/10.1038/ncomms3334>
23. A. Melianas, V. Pranculis, Y. Xia, N. Felekidis, V. Gulbinas, M. Kemerink. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1602143 (2017).
24. S. Baranovski, O. Rubel, in: S. Baranovski (Ed.) *Charge Transport in Disordered Solids with Application in Electronics*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006, Chapter 6. P. 221–266.
25. L. Onsager. *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
26. K. Seki, M. Wojcik. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 3632 (2017).

27. K.M. Hong, J. Noolandi. *J. Chem. Phys.* **68**, 5163 (1978).
28. D. Mauzerall, S.G. Ballard. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33**, 377 (1982).
29. H.C.F. Martens, J.N. Huiberts, P.W.M. Blom. *Appl. Phys. Letters*. **77**, 1852 (2000).
<https://doi.org/10.1063/1.1311599>
30. A. Kumar, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, M. Husain, S. Sengupta, J. Kumar. *J. Appl. Phys.* **98**, 024502 (2005).
<https://doi.org/10.1063/1.1968445>
31. K.M. Coakley, M.D. McGehee. *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
<https://doi.org/10.1021/cm049654n>
32. R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F.P.V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M.F. Toney, A. Salleo. *Nature Mater.* **12**, 1038 (2013).
33. A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, J.-E. Moser. *Organic Electronics*, **15**, 3729 (2014).
34. V.D. Mihailetschi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk. *Advan. Funct. Mater.* **13**, 43 (2003).
35. S. Kobayashi, T. Takenobu, S. Mori, A. Fujiwara, Y. Iwasa. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4**, 371 (2003).
36. J. Noolandi, K.M. Hong. *J. Chem. Phys.* **70**, 3230 (1979).
37. A.A. Bakulin, S.D. Dimitrov, A. Rao, P.C.Y. Chow, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, I. McCulloch, H.J. Bakker, J.R. Durrant, R.H. Friend. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 209 (2013).
<https://doi.org/10.1021/jz301883y>
38. A.A. Bakulin, C. Silva, E. Vella. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 250 (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01955>
39. Y. Dong, H. Cha, J. Zhang, E. Pastor, P.S. Tuladhar, I. McCulloch, J.R. Durrant, A.A. Bakulin. *J. Chem. Phys.* **150**, 104704 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5079285>
40. T. Hahn, J. Geiger, X. Blase, I. Duchemin, D. Niedzialek, S. Tscheuschner, D. Beljonne, H. Bässler, A. Köhler. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1287 (2015).
<https://doi.org/10.1002/adfm.201403784>
41. G.V. Simbirtseva, N.P. Piven', S.D. Babenko. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **16**, 323 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020233>
42. G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, M.I. Ikim, L.I. Trakhtenberg. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **15**, 1072 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121060038>
43. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko. *Russ. J. Phys. Chem. B: Focus on Physics*, **17**, 1309 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060222>
44. R.A. Marcus and N. Sutin. *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenergetics*, **811**, 265 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-X](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-X)
45. R.M. Williams, J.M. Zwier, J.W. Verhoeven. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4093 (1995).
<https://doi.org/10.1021/ja00119a025>
46. C. Leng, H. Qin, Y. Si, Y. Zhao. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 1843 (2014).
47. H. Yan, S. Chen, M. Lu, X. Zhu, Y. Li, D. Wu, Y. Tu, X. Zhua. *Mater. Horiz.* **1**, 247 (2014).
<https://doi.org/10.1039/C3MH00105A>
48. K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J.V. Manca. *Phys. Rev. B*, **81**, 125204 (2010).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125204>
49. T. Unger, S. Wedler, F.J. Kahle, U. Scherf, H. Bässler, A. Köhler. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22739 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09213>
50. Y. Wang, L.T. Cheng. *J. Phys. Chem.* **96**, 1530 (1992).
51. Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
52. A.J. Ward, A. Ruseckas, M.M. Kareem, B. Ebnerhoch, L.A. Serrano, M. Al-Eid, B. Fitzpatrick, V.M. Rotello, G. Cooke, I.D.W. Samuel. *Advan. Mater.* **27**, 2496 (2015).
<https://doi.org/10.1002/adma.201405623>
53. B.P. Karsten, R.K.M. Bouwer, J.C. Hummelen, R.M. Williams, R.A.J. Janssen. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 1055 (2010).
<https://doi.org/10.1039/c0pp00098a>
54. D. Veldman, S.M.A. Chopin, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 8617 (2008).
<https://doi.org/10.1021/jp805949r>
55. T. Liu, D.L. Cheung, A. Troisi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 21461 (2011).
<https://doi.org/10.1039/C1CP23084K>