

©1994 г.

## К ТЕОРИИ БЛИЗНЕЦОВОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А. В. Плюхин

Институт высоких температур Российской академии наук,  
127412, Москва, Россия

(Получена 22 февраля 1994 г. Принята к печати 28 марта 1994 г.)

На основе предложенной ранее модели прыжковой релаксации в системах с диагональным беспорядком рассмотрена задача о кинетике близнецовой рекомбинации в неупорядоченных органических полупроводниках. Показано, что при расчете характерного времени рекомбинации существенную роль играет учет зависимости подвижности носителей от поля.

В работах [1,2] была предложена модель прыжковой релаксации неравновесных носителей заряда в системах с диагональным беспорядком и переходами между ближайшими локальными центрами, позволяющая описать основные особенности переходных прыжковых процессов в неупорядоченных органических полупроводниках типа антрацена. Согласно этой модели, кинетика релаксации при низких температурах определяется термоактивированным возбуждением носителей на уровень протекания  $\varepsilon_c$  для проводимости на постоянном токе. При этом общая картина релаксации аналогична той, которая имеет место в модели многократного захвата [3], а роль порога подвижности играет уровень протекания. В данной работе мы используем эту модель для решения задачи о кинетике близнецовой рекомбинации, т.е. рекомбинации электрона и дырки, рожденных в одном акте фотогенерации.

По аналогии с моделью многократного захвата будем описывать рекомбинационный процесс следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(r, t) = 0, \quad (1)$$

$$f(r, t) = f_c(r, t) + \int_{-\infty}^{\varepsilon_c} d\varepsilon f(\varepsilon, r, t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial f(\varepsilon, r, t)}{\partial t} = \frac{W_0}{N\Phi(\varepsilon_c)} \rho(\varepsilon) f_c(r, t) - W_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{kT}\right) f(\varepsilon, r, t). \quad (3)$$

Здесь  $f(r, t)$  — плотность вероятности нахождения электрона в момент  $t$  на расстоянии  $r$  от дырки, которая считается неподвижной;  $f_c(r, t)$  — соответствующая плотность вероятности для электронов в «проводящих» состояниях с энергией  $\varepsilon > \varepsilon_c$ , а  $f(\varepsilon, r, t)$  — для электронов в состояниях с  $\varepsilon < \varepsilon_c$ ;  $\mathbf{j}(r, t) = \mu_c f_c(r, t) E(r) (-\mathbf{r}/r)$  — поток вероятности;  $E(r) = e/\kappa r^2$  — величина кулоновского поля;  $\mu_c$  — подвижность электронов в проводящих состояниях;  $\rho(\varepsilon)$  — плотность состояний;  $N$  — концентрация локальных центров и  $\Phi(\varepsilon) = N^{-1} \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon \rho(\varepsilon)$ .

Будем считать, что локальные центры образуют простую кубическую решетку с периодом  $a$ , распределение энергий узлов описывается гауссовой плотностью состояний

$$\rho(\varepsilon) = \frac{N}{\varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right)^2\right], \quad (4)$$

а вероятности переходов между ближайшими центрами, которые только и будут учитываться, имеют простейший вид

$$W_{ij} = W_0 \exp\left[-\frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)\theta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}{kT}\right], \quad (5)$$

где  $\theta(x)$  — ступенчатая функция. Для такой системы расчет стационарной проводимости на основе теории протекания приводит к следующему результату

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{kT} \frac{W_0}{L_0} \exp\left[-\frac{\varepsilon_c - F}{kT}\right], \quad (6)$$

где  $F$  — уровень Ферми,  $\varepsilon_c \approx \varepsilon_1 - 0.35\varepsilon_0$  и радиус корреляции критической подсетки

$$L_0 \sim a \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^\nu \quad (7)$$

( $\nu$  — критический индекс радиуса корреляции). Подвижность носителей в проводящих состояниях  $\mu_c$  оценим, выделяя равновесную концентрацию подвижных носителей

$$n_c = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon - F}{kT}\right) \equiv N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - F}{kT}\right)$$

в формуле (6), после чего она приобретает вид  $\sigma_0 = en_c \mu_c$ , где

$$\mu_c = \frac{e}{kT} \frac{W_0}{L_0} \frac{1}{N_c}. \quad (8)$$

Входящие в (1)–(3) величины являются усредненными по объему, размер которого превышает  $L_0$ . В этом смысле уравнения (1)–(3) являются макроскопическими и могут быть использованы в том случае, если начальное разделение электронно-дырочной пары  $r_0$  существенно превышает  $L_0$

$$r_0 \gg L_0 \quad (9)$$

(случай, когда выполняется противоположное неравенство, был рассмотрен ранее в работе [2]). Другое ограничение, связанное с пренебрежением диффузионной составляющей потока вероятности, имеет вид

$$r_0 \ll r_C, \quad (10)$$

где  $r_C$  — кулоновский радиус захвата (радиус Онзагера)

$$r_C = aC \frac{\varepsilon_0}{kT}. \quad (11)$$

Величина  $C = e^2 / \kappa a \varepsilon_0$  для типичных органических полупроводников порядка единицы. Для трехмерных систем  $\nu \approx 0.88 < 1$ , так что при понижении температуры  $r_C$  растет быстрее, чем  $L_0$ , и предположение о совместном выполнении условий (9) и (10) не является противоречивым.

Если зависимость потока  $\mathbf{j}(r, t)$  от поля является линейной, уравнения (1)–(3) полностью эквивалентны системе уравнений для многократного захвата. При этом можно просто воспользоваться известными результатами, полученными в рамках этой модели [4]. Отличие, однако, состоит в том, что перенос в данном случае определяется критической подсеткой, т.е. структурой, существенно неоднородной на масштабах меньше  $L_0$ , и условие линейности имеет вид [5]

$$\frac{eE(r)L_0}{kT} < 1. \quad (12)$$

Таким образом, наряду с  $r_0$  и  $r_C$  в задаче появляется новый масштаб

$$R = a\sqrt{C} \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^{(1+\nu)/2}, \quad (13)$$

где постоянная  $C$  — та же, что и в формуле (11). Сфера радиуса  $R$  разделяет области слабого и сильного [в смысле нарушения условия (12)] поля. Поскольку  $(1 + \nu)/2 \approx 0.94 > \nu$ , при достаточно низких температурах  $R \gg L_0$ , и учет нелинейной зависимости потока от поля является существенным.

Прыжковая проводимость в полях, для которых нарушается условие (12), исследовалась в работе [6]. Соответствующий расчет для рассматриваемой системы с точностью до коэффициента порядка единицы в показателе экспоненты приводит к следующему результату:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{eEL_0}{kT} \right)^{-1} \exp \left[ \left( \frac{eEL_0}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (14)$$

где  $\sigma_0$  выражается формулой (6). Для  $\mu_c$ , таким образом, получаем

$$\mu_c = \frac{eW_0}{kT} \frac{1}{N_c} \left( \frac{eEL_0}{kT} \right)^{-1} \exp \left[ \left( \frac{eEL_0}{kT} \right)^{1/2} \right]. \quad (15)$$

Учитывая (8) и (15), представим величину  $\mathbf{j} = \mu_c f_c E(r) (-\mathbf{r}/r)$  в следующем виде:

$$\mathbf{j}(r, t) = v_c g(r) f_c(r, t) \left( -\frac{\mathbf{r}}{r} \right), \quad (16)$$

где  $v_c = W_0/N_c L_0^2$  — величина размерности скорости, и

$$g(r) = \begin{cases} (R/r)^2, & r > R, \\ \exp(R/r), & r < R. \end{cases} \quad (17a)$$

$$(17b)$$

Вернемся к исходной системе уравнений (1)–(3). Не конкретизируя пока вид функции  $g(r)$ , подставим в уравнение (1) выражение для потока в общем виде (16). Следуя предложенному в [7] методу анализа уравнений многократного захвата, т.е. разделяя состояния на «мелкие» (для которых применимо квазиравновесное описание) и «глубокие» (для которых скорость заброса на уровень  $\varepsilon_c$  мала), нетрудно убедиться, что система уравнений (1)–(3) в сочетании с условием  $f(r, 0) = f_c(r, 0)$  приводит к следующему уравнению:

$$f(r, t) + v_c \tau(t) \operatorname{div} \left[ g(r) f(r, t) \left( -\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \right] = f(r, 0), \quad (18)$$

где  $\tau(t) = W_0^{-1} \Phi(\varepsilon_c) / \Phi(\varepsilon_c - kT \ln W_0 t)$ . Решение данного уравнения при  $f(r, 0) = \delta(r - r_0) / 4\pi r_0^2$  имеет вид

$$f(r, t) = \frac{\vartheta(r_0 - r)}{4\pi r^2 g(r)} \frac{1}{v_c \tau(t)} \exp \left[ -\frac{1}{v_c \tau(t)} \int_r^{r_0} dr g^{-1}(r) \right]. \quad (19)$$

Соответственно для вероятности выживания пары к моменту  $t$

$$f(t) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r, t)$$

получаем

$$f(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{1}{v_c \tau(t)} \int_0^{r_0} dr g^{-1}(r) \right]. \quad (20)$$

Для гауссовой плотности состояний (4) долговременные асимптотики для вероятности выживания пары  $f(t)$  и интенсивности люминесценции  $I \sim df/dt$  имеют вид

$$f(t) \sim (W_0 t)^{-\xi}, \quad I(t) \sim (W_0 t)^{-(1+\xi)}, \quad (21)$$

где  $\xi = 2\beta kT/\varepsilon_0 + (kT/\varepsilon_0)^2 \ln W_0 t$ ,  $\beta = (\varepsilon_1 - \varepsilon_c)/\varepsilon_0 \approx 0.35$ . Характерное время рекомбинации  $t_R$ , согласно (20), определяется соотношением

$$v_c \tau(t_R) = \int_0^{r_0} dr g^{-1}(r). \quad (22)$$

Стоящий в правой части этого выражения интеграл, который мы обозначим  $G(r_0)$ , зависит от соотношения масштабов  $r_0$  и  $R$ . Если  $r_0 < R$  и весь перенос происходит в области сильного поля, то, выбирая функцию  $g(r)$  в виде (17б), получаем

$$G(r_0) = r_0 \exp(-R/r_0) - RE_1(R/r_0), \quad (23)$$

где  $E_1(x) = \int_1^{\infty} dy y^{-1} \exp(-xy)$  — интегральная экспонента. Если  $r_0 > R$ , то электрон по мере приближения к дырке переходит из области слабого в область сильного поля. В этом случае, сшивая выражения (17а) и (17б), получаем  $g(r) = R^2 \exp(R/r)/(R^2 + r^2)$ . Соответственно

$$G(r_0) = r_0 \exp\left(-\frac{R}{r_0}\right) \left[ \frac{7}{6} - \frac{1}{6} \frac{r_0}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \right] - \frac{7}{6} RE_1\left(\frac{R}{r_0}\right). \quad (24)$$

Таким образом, модель прыжковой релаксации [1-2] приводит к тем же временным асимптотикам для рекомбинационного процесса, что и модель многократного захвата [4]. В то же время зависимость характерных времен процесса от величины начального пространственного разделения пары в прыжковой модели оказывается существенно иной и определяется соотношением масштабов  $r_0$  и  $R$ .

Автор благодарен И.П. Звягину за обсуждение работы.

#### Список литературы

- [1] И.П. Звягин, А.В. Плюхин. Вестн. Моск. ун-та. Физика, астрономия, **31**, 84 (1990).
- [2] А.В. Плюхин. ФТП, **27**, 688 (1993).
- [3] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., 1984), с. 192.
- [4] В.И. Архипов. ФТП, **20**, 556 (1986).
- [5] Б.И. Шкловский. ФТП, **10**, 1440 (1976).
- [6] Е.И. Левин. ФТП, **18**, 255 (1984).
- [7] V.I. Arkhipov, A.I. Rudenko. Phil. Mag. B, **45**, 189 (1982).

Редактор Т.А. Полянская

### On the theory of geminate recombination in disordered organic semiconductors

Using earlier proposed model of hopping relaxation in systems with diagonal disorder we investigated the geminate recombination process in disordered organic semiconductors. We show that the field dependence for carriers mobility should be taken into account when calculating the characteristic time of the process.