

Моделирование тока поляризации геминальных пар в органическом материале с гауссовым беспорядком

© Н.А. Королев, В.Р. Никитенко

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

E-mail: vladronik@yandex.ru

(Получена 14 апреля 2014 г. Принята к печати 1 июня 2015 г.)

Проведено численное моделирование зависящего от времени фототока, вызванного нестационарной поляризацией геминальных пар электрическим полем после короткого импульса генерации, методом Монте-Карло в рамках модели гауссова беспорядка. Фотопроводимость убывает практически монотонно в случае достаточно широкого разброса начальных разделений, однако вследствие кулоновского взаимодействия „близнецов“ фотопроводимость приближается к своему предельному значению (ток свободных зарядов) намного быстрее, чем полностью разделяются пары. Однако нестационарная поляризация геминальных пар электрическим полем вносит вклад в фотопроводимость на достаточно широком интервале времени, чтобы повлиять на экспериментальные результаты, а именно на закон убывания фотопроводимости. Можно получить неверные выводы о природе рекомбинации в данном материале, если не учитывать ток поляризации геминальных пар.

1. Введение

Органические полупроводники и диэлектрики широко применяются в устройствах хранения данных, светодиодах, солнечных элементах, тонкопленочных полевых транзисторах и других элементах электроники. Известно, что перенос носителей заряда в неупорядоченных органических материалах осуществляется путем туннельных прыжков с участием фононов (прыжковый транспорт), теоретическое описание переноса дает модель гауссова беспорядка [1]. Носители заряда получают в результате инжекции с электродов фото- или радиационной генерации. Процесс фотогенерации носителей является ключевым для органической фотовольтаики. В частности, для корректного моделирования характеристик фотовольтаических элементов необходимо прояснить вопрос о механизме потерь свободных носителей заряда (рекомбинации). Обычно сравнивают два механизма потерь — геминальную рекомбинацию (ГР), т.е. рекомбинацию геминальных пар — электронно-дырочных пар, образованных при поглощении одного фотона, и бимолекулярную рекомбинацию свободных электронов и дырок, образованных после разделения различных пар [2,3]. Существует две точки зрения: образованию свободных зарядов предшествует разделение геминальных пар [4], или генерация свободных зарядов происходит непосредственно путем распада первичных возбуждений (экситонов) за время меньше 1 пс, минуя стадию образования геминальных пар [3,5]. Решение вопроса требует как экспериментального (например, измерения нестационарной фотопроводимости после импульсной генерации в зависимости от напряженности поля внутри образца), так и теоретического анализа (моделирования) кинетики ГР. Обычно целью моделирования ГР является определение вероятности разделения пары (квантовый выход) [4,5] или определение зависимости вероятности выживания пары от времени [6].

Однако поляризация пар внешним электрическим полем, зависящая от времени, может вносить свой вклад в кинетику фотопроводимости, даже если разделение пар еще не произошло [7–11]. Численное моделирование фотопроводимости, контролируемой нестационарной поляризацией геминальных (близнецовых) пар на начальном (после импульса генерации) интервале времени, является темой данной статьи.

Начальное расстояние между зарядами геминальной пары может значительно превышать типичную длину прыжка [4], так что в первом приближении можно считать, что носители совершают диффузионное движение, будучи связаны кулоновским взаимодействием, согласно модели Онзагера [12]. Далее возможны два варианта: электрон встречается с дыркой и пара рекомбинирует, или носители расходятся на расстояние, существенно превышающее радиус Онзагера, $r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0kT$, где e — элементарный заряд; ϵ — диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная; k — постоянная Больцмана; T — температура, после этого заряды можно считать свободными. Поскольку подвижности обычно резко отличаются, один из носителей можно считать неподвижным в процессе ГР.

В работах [8,9] кинетика ГР исследовалась на основе решения уравнения Смолуховского, т.е. в диффузионно-дрейфовом приближении, которое применимо, поскольку перепад электростатической энергии на длине прыжка мал в сравнении с тепловой энергией kT [10]. Показано, что при определенных условиях кинетика электропроводности, которая определяется изменением поляризации геминальных пар во внешнем поле с течением времени (ток поляризации), нетривиальна: на некотором временном интервале ток может быть отрицательным, т.е. направленным против внешнего поля. Однако условие применимости диффузионно-дрейфового приближения легко нарушается, если начальное разделение сравнимо с длиной прыжка. Именно этот

случай наиболее интересен при анализе разделения пар в органической фотовольтаике [2]. В недавней работе [11] выполнено моделирование тока поляризации методом Монте-Карло (МК) и показано, что дискретность среды приводит к значительным отклонениям от результатов диффузионно-дрейфового приближения, но качественно результаты, полученные в диффузионно-дрейфовом приближении, сохраняются. Однако вычисления проводились в рамках модели с экспоненциальным распределением ловушек и зоной моноэнергетических проводящих состояний. Модель работы [11] применима к особому случаю органических материалов с экспоненциально распределенными ловушками при слабом беспорядке основных прыжковых центров. В данной работе численным МК-моделированием, следуя методу работы [11], исследованы зависимости тока поляризации геминальных пар от времени в рамках обычной модели гауссова беспорядка, учитывая также реалистичный разброс начальных разделений геминальных пар [4]. Проведена оценка характерных времен установления тока после импульсной генерации. Результаты работы важны для корректного анализа данных по начальной кинетике фотопроводимости в случае короткого (много меньше 1 мкс) импульса генерации пар и достаточно малых значениях напряженности электрического поля внутри образца.

2. Метод вычислений

В результате фото- или радиационной генерации в начальный момент времени на расстоянии r от неподвижной дырки в результате распада первичного возбуждения появляется электрон. Его начальное положение задается случайным образом, обеспечивая однородное угловое распределение, что отвечает генерации неполяризованным излучением. Величина r определяется в соответствии с функцией распределения

$$G(r) = Ar^2 \exp[-r^2/2r_0^2] \quad (1)$$

(учитывая дискретность решетки). В данных расчетах принято $r_0 = 2$ нм [4]. Нормировочный множитель A рассчитывается из условия, что суммарная вероятность нахождения электрона на расстоянии от неподвижной дырки, не превышающем $r_{\max} = 12$ нм, равна единице.

Согласно модели гауссова беспорядка, электрон совершает случайные блуждания по узлам кубической решетки, энергии которых E не коррелированы и распределены в соответствии с гауссовой функцией с шириной E_0 ;

$$g(E) = \left(1/\sqrt{\pi E_0^2}\right) \exp[-(E/E_0)^2]. \quad (2)$$

Моделирование проводилось для двух случаев: при наличии и отсутствии кулоновского поля, которое создается неподвижной дыркой. При отсутствии кулоновского поля отсутствует и рекомбинация, так что анализируется фактически релаксация подвижности носителей,

связанная с их энергетической релаксацией (начальное энергетическое распределение воспроизводит гауссово распределение (2), т.е. сильно неравновесно). В ходе энергетической релаксации подвижность уменьшается, приближаясь к равновесному значению.

Расчеты прекращаются после того, как носители или рекомбинируют, или расходятся на расстояние более $8r_c$, когда вероятность геминальной рекомбинации пренебрежимо мала [11]. Алгоритм моделирования случайных блужданий носителей методом Монте-Карло описан в статье [11]. В каждом испытании заново генерируются случайные энергии ловушек, согласно гауссову распределению (2). Принятый алгоритм обеспечивает предельный переход к току свободных зарядов, когда пары, избежавшие рекомбинации, полностью разделились.

Для расчета тока поляризации во внешнем электрическом поле, приложенном вдоль оси x , вначале вычисляется проекция дипольного момента геминальной пары (ГП) на эту ось, усредненная по всем испытаниям. Прыжки электрона в плоскости x_i вклада в изменение проекции дипольного момента не дают. В каждый малый промежуток времени эта проекция определяется путем перемножения числа электронов, имеющих (в разных испытаниях) определенную координату x_i , на величину ex_i и суммирования по всем номерам i . Координата x отсчитывается от неподвижного „близнеца“. Ток поляризации определяется численным дифференцированием (как отношение изменения проекции дипольного момента за малый промежуток времени к величине этого промежутка). Испытания проводятся не менее 500 000 раз для каждого набора параметров.

3. Результаты вычислений

Вычисления проведены для следующих значений параметров модельного полимера: $\epsilon = 3$ — диэлектрическая проницаемость; $T = 300$ К — температура (при этом радиус Онзагера $r_c = 18$ нм); $\nu_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ — частотный фактор; $a_0 = 1$ нм — постоянная решетки; $F_c = kT/er_c = e/4\pi\epsilon\epsilon_0 r_c^2 = 1.4 \cdot 10^6$ В/м — кулоновское поле на расстоянии r_c .

Расчеты проводились для различных значений однородного электрического поля F и ширины гауссова распределения $E_0 = \sigma\sqrt{2}$, от которой зависит значение дисперсионного параметра (параметра беспорядка) $\alpha = kT/E_0$, где k — постоянная Больцмана.

Значения плотности тока, показанные на графиках, нормированы на ток свободных носителей, $j_{\text{init}} = en_0\mu_0 F$, где n_0 — начальная концентрация пар, $\mu_0 = (e/kT)a_0^2/t_r$ — подвижность носителя в проводящем состоянии (вблизи транспортного уровня [12,13]). Начальный диффузионный ток равен нулю в силу сферической симметрии начального распределения. Время нормировано на величину характерного времени прыжка (без термической активации) при данных параметрах $t_r = \nu_0^{-1} \exp(2\gamma a_0) = 2.2$ нс, где γ — обратный радиус

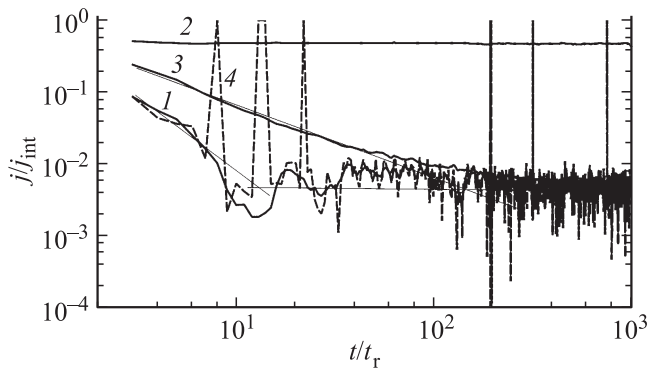


Рис. 1. Зависимости нормированной плотности тока поляризации от нормированного времени для $\sigma = 0.025$ эВ и напряженности приложенного однородного электрического поля $F = F_c$: 1 и 4 — прямое МК-моделирование тока (сглаженная и без сглаживания соответственно), 2 — плотность тока свободных зарядов, 3 — произведение плотности тока свободных зарядов на вероятность выживания носителей.

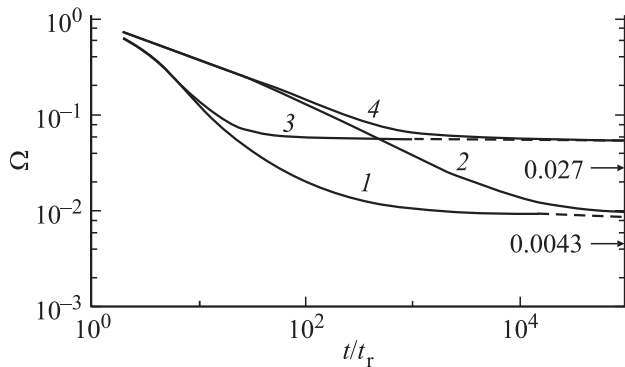


Рис. 2. Зависимости вероятности выживания от времени: $F = F_c$: 1 — $\sigma = 0.025$ эВ, 2 — $\sigma = 0.075$ эВ; $F = 10F_c$: 3 — $\sigma = 0.025$ эВ, 4 — $\sigma = 0.075$ эВ.

локализации волновой функции электрона (в расчетах принято $\gamma = 5/a_0$ [1]).

На рис. 1 представлена зависимость нормированной плотности тока поляризации (кривая 4) от нормированного времени для случая слабого беспорядка, $\sigma = 0.025$ эВ, и напряженности приложенного однородного электрического поля $F = F_c$ (по результатам 500 000 испытаний). Кривая 1 получена обработкой (сглаживанием) исходных результатов. Кривая 3 получена как произведение плотности тока свободных зарядов (кривая 2) на вероятность выживания носителей при наличии кулоновского поля (см. рис. 2, кривая 1). Сравнение кривых 1 и 3 показывает хорошее совпадение на временах, больших $100t_r$, когда ток практически выходит на постоянное значение. На более ранних временах точная (полученная прямым МК-моделированием, кривая 1) и приближенная (кривая 3) кинетика тока значительно отличаются. Пересечение начальных и конечной (общей) асимптотик дает характерные времена установления тока, $t_{eq} = 15t_r$ и $200t_r$ для кривых 1 и 3 соответ-

ственно. Кривые 1 и 4 показывают наличие достаточно больших флуктуаций на ранних временах, даже после сглаживания, несмотря на большое число испытаний. Кривая 2 показывает, что при данном (слабом) беспорядке квазиравновесный режим транспорта устанавливается за время, не превышающее нескольких времен прыжка. Действительно, оценка времени установления постоянной подвижности дает [1] $t_\mu \approx t_r \exp[(\sigma/kT)^2] \approx 3t_r$.

На рис. 3 показаны сглаженные зависимости тока поляризации для разных значений приложенного поля при малом беспорядке. Можно заметить, что кинетика тока, вообще говоря, немонотонна, и минимум сдвигается в сторону малых времен с ростом напряженности поля. Однако в области минимума ток подвержен большим флуктуациям, и масштаб этих флуктуаций не позволяет уверенно делать данный вывод. Более того, при одном наборе параметров в разных сериях испытаний минимум не воспроизводится, см. кривую 2', которая построена для той же напряженности поля, что кривая 2, но для другой серии испытаний (также 500 000 испытаний). Флуктуации отсутствуют при большой напряженности поля (кривая 3), на этой кривой можно заметить слабо выраженный минимум тока.

При переходе к значительному беспорядку, $\sigma = 3kT$ (рис. 4), времена установления постоянных значений подвижности и тока резко возрастают, см. также рис. 5 (на этих рисунках показаны сглаженные кривые). Кривые на рис. 5 построены с усреднением по результатам двух серий из 500 000 испытаний каждая, чтобы уменьшить влияние флуктуаций.

При $\sigma = 0.075$ эВ время установления тока составляет около $1000t_r$. На длительном начальном интервале времени как точное (кривая 1 на рис. 5), так и приближенное (кривая 1') вычисления тока дают одинаковый степенной закон убывания с показателем -0.85 . Как и в случае малого беспорядка, значения тока для кривой 1 в 2–3 раза меньше, чем в случае кривой 1'.

Вычисление по модели Онзагера квантового выхода, усредненного по начальным расстояниям (минимальное значение — a_0), дает для нулевого поля величину 0.0028, для $F = F_c - 0.0043$ (рост в 1.5 раза), а для самого сильного поля, $F = 10F_c - 0.027$ (рост почти в 10 раз). В согласии с данными прошлого моделирования [9], квантовый выход больше, чем предсказывает модель Онзагера, примерно в 2 раза. Можно заключить, что вероятность выживания пары при сильном беспорядке практически достигла предельного значения (квантовый выход) при $t = 10^5 t_r$, а фотопроводимость — при $t = 10^3 t_r$ (ср. кривые 2 и 3 на рис. 5). При малом беспорядке вероятность выживания и фотопроводимость достигают предельных значений при $t = 10^3 t_r$ и $t = 10t_r$ соответственно.

4. Обсуждение результатов

Как отмечалось в работах [7–11], кулоновское взаимодействие электрона и дырки при достаточно малых

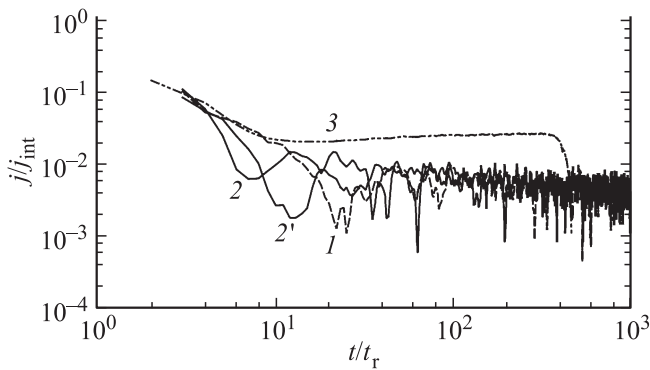


Рис. 3. Зависимости нормированной плотности тока поляризации от нормированного времени и $\sigma = 0.025$ эВ: 1 — $F = 0.5F_c$, 2, 2' — $F = F_c$, 3 — $F = 10F_c$.

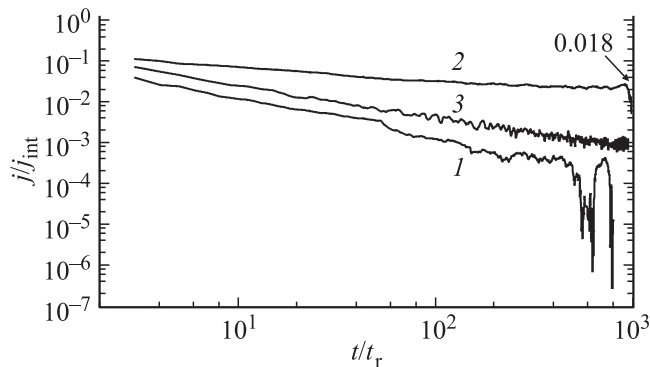


Рис. 4. Зависимости нормированной плотности тока поляризации от нормированного времени для $\sigma = 0.075$ эВ и напряженности приложенного однородного электрического поля, $F = F_c$: 1 — прямое МК-моделирование, 2 — плотность тока свободных зарядов, 3 — произведение плотности тока свободных зарядов на вероятность выживания носителей.

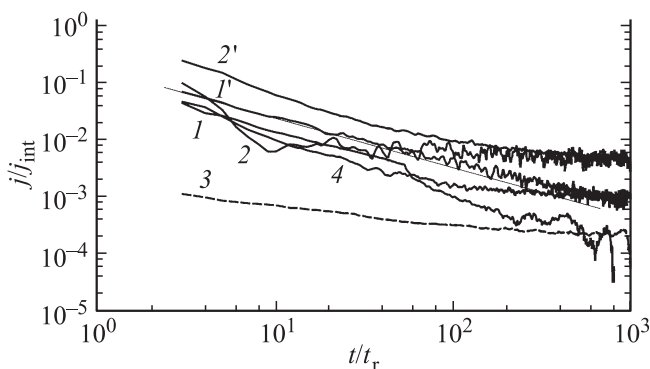


Рис. 5. Зависимости нормированной плотности тока поляризации от нормированного времени, $F = F_c$: для $\sigma = 0.075$ эВ, 1 — прямое МК-моделирование, 1' — произведение плотности тока свободных зарядов на вероятность выживания носителей; для $\sigma = 0.025$ эВ, 2 — прямое МК-моделирование, 2' — произведение плотности тока свободных зарядов на вероятность выживания носителей, 3 — произведение вероятности разделения пар на плотность тока свободных зарядов, 4 — то же, что 1, для $F = 10F_c$.

значениях начального расстояния между ними (и при отсутствии разброса этих значений) приводит к немонотонной кинетике фотопроводимости, так что ток в некотором интервале времени может быть даже отрицательным. Следует ожидать, что разброс начальных значений приведет к „сглаживанию“ кинетики, описанной выше — кулоновское взаимодействие может проявляться как локальный минимум положительного тока или как участок приблизительного постоянства (плечо) монотонно убывающей зависимости. В случае гауссова энергетического распределения прыжковых центров „плечо“ может слиться с конечным (при больших временах, в бесконечной среде) интервалом постоянного тока, что и заметно на рис. 5. Увеличение числа испытаний (ср. рис. 5 и рис 3,4) в случае малого беспорядка не приводит к полному исчезновению минимума тока (ср. кривые 2, 2' на рис. 3 и кривую 2 на рис. 5), но минимум слабо выражен (см. кривую 3 на рис. 3), и его можно не заметить на фоне флуктуаций. В случае сильного беспорядка минимум тока не наблюдается, но кулоновское взаимодействие геминальной пары приводит сначала к ускорению убывания тока при $t \approx 50t_r$ (кривая 1 на рис. 5), а потом к замедлению при $t \approx 200t_r$, в сравнении с кривой 1'. При этом постоянное значение подвижности уже практически установилось (кривая 2) при $t = 1000t_r$, хотя геминальная рекомбинация еще не закончилась (см. рис. 2). Таким образом, прямое моделирование тока поляризации при распределении начальных расстояний (1) дает значительно меньшее (на 2 порядка) характерное время его установления, чем это следует из кинетики вероятности выживания пары, как при малом, так и при значительном беспорядке (ср. кривые 1 и 1', 2 и 2' на рис. 5). Широкий разброс величин начального расстояния между носителями геминальных пар приводит к тому, что немонотонность кинетики переходного тока лишь с трудом заметна на фоне флуктуаций. Однако именно влияние кулоновского поля геминальных пар (задержка рекомбинации и отрицательный ток носителей, подходящих к „близнецу“ против направления электрической силы, созданной однородным полем) приводит к тому, что ток приближается к своему предельному значению быстрее, чем заканчивается геминальная рекомбинация.

Что касается времени разделения пар, то $F = F_c = kT/er_c = 1.4 \cdot 10^6$ В/см (при данных параметрах) — максимальная напряженность поля, при которой это время можно оценить как время диффузии (а не дрейфа) на расстояние r_c . В квазиравновесном режиме, $t_{\text{dif}} \approx r_c^2/D$, где $D \approx \theta a_0^2/6t_r$ — коэффициент диффузии, θ — фактор, описывающий задержку носителей на глубоких прыжковых центрах ($\theta \ll 1$ при $\sigma/kT \gg 1$). Представив время разделения пар как $t_{\text{GR}} = Nt_r$, можно получить $t_{\text{dif}}/t_{\text{GR}} \approx (\theta N)^{-1}(r_c/a_0)^2$, где $\theta \approx \exp[-(4/9)(\sigma/kT)^2]$ при данных параметрах [1]. Полагая $N = 10^3$ при $\sigma/kT = 1$ и $N = 10^5$ при $\sigma/kT = 3$, (см. рис. 2) получено $t_{\text{dif}} \approx t_{\text{GR}}$ в обоих случаях. Это согласуется с результатом, что квазиравновесная подвижность успевает

установиться задолго до разделения пар (см. кривые 2 на рис. 4 и 5).

В работе [3] был проведен анализ зависимости фотопроводимости от времени и сделан вывод, что геминальная рекомбинация не влияет на эту зависимость, поскольку „начальное“ значение плотности „свободных“ носителей не зависит от напряженности внутреннего поля (а также собранный на электродах заряд Q , т.е. интеграл фототока по времени, не зависит от напряженности, если она не слишком мала). Напряженность внутреннего поля F определялась как $F = (V_{bi} - V)/L$, где V_{bi} и V — встроенное и приложенное к образцу напряжение соответственно, $L \approx 100$ нм — толщина образца. Необоснованно считалось, что заряды геминальных пар не вносят вклад в фотопроводимость до полного разделения пар, и фототок создается только свободными зарядами, плотность которых зависит от вероятности разделения. Поскольку вероятность разделения геминальных пар должна зависеть от F , сделан вывод об отсутствии геминальной рекомбинации. „Начальное“ значение плотности определено в момент прохождения тока через максимум — это 0.1 и 0.2 мкс после окончания импульса генерации (надо заметить, что начальная кинетика фототока осложнена влиянием времени RC измерительного контура). Однако кинетика фотопроводимости при значительном беспорядке, $\sigma/kT = 3$, практически универсальна вплоть до времен порядка $100t_r \approx 0.1$ мкс, полагая $t_r = 1$ нс (например, при $v_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $2\gamma a_0 = 10$) (ср. кривые 1 и 4 на рис. 5). Вопрос об абсолютных значениях подвижности (а значит, и времени t_r) в работах [3,14] при слабых полях однозначно не решен, так как предложенная в [14] методика оценки времени пролета не учитывает дисперсионный характер транспорта и не применима при слабых полях, когда кинетика фототока контролируется рекомбинацией. Надо заметить, что экспериментальные данные работы [14] согласуются с представлениями о фототоке, контролируемом поляризацией геминальных пар. Так, наблюдалось ускорение спада фототока на начальном интервале времени с ослаблением поля в образце при значениях напряженности менее $2.5 \cdot 10^6$ В/см ($L = 120$ нм, $V_{bi} = 0.95$ В, $V > 0.65$ В) (см. рис. 3 и 8 работы [14], ср. кривые 1 и 4 на рис. 5), в то время как при $F > 2.5 \cdot 10^6$ В/см убывание фототока со временем, наоборот, замедляется при ослаблении поля (рис. 2 работы [14]). Более того, при $F = 0.4 \cdot 10^6$ В/см фототок меняет знак (становится отрицательным с течением времени). Это можно объяснить качественно локальными флуктуациями поля вблизи границы раздела донор-акцептор [14], но более естественно предположить влияние кулоновских полей геминальных пар. Хотя моделирование данной работы не показало отрицательного тока (и даже явно выраженного минимума), при менее широком распределении начальных расстояний между носителями пары отрицательная фотопроводимость возможна [11].

Надо отметить большие флуктуации тока при малой напряженности внешнего поля на среднем временном

интервале, том самом, на котором ожидается минимум тока. По-видимому, на этом интервале времени особенно велик разброс вкладов отдельных носителей в ток — этот вклад не только варьирует по абсолютной величине (носители находятся в состояниях с разной энергией), но и имеет разные знаки примерно с одинаковой вероятностью (носители находятся в областях с электрическим полем разной величины и направления). Кроме того, число носителей при этих временах уже сравнительно невелико — более 90% уже рекомбинировало. Все это приводит к большим флуктуациям тока на промежуточных временах, даже в больших сериях испытаний (порядка миллиона). На конечном временном интервале, несмотря на малую долю „выживших“ носителей, большинство из них находится в области однородного поля, и масштаб флуктуаций снижается. Большие флуктуации присутствуют и на экспериментальной зависимости фотопроводимости от времени, которая меняет знак при слабом внутреннем поле (рис. 3 работы [14]).

По данным работы [14], интегральный заряд $Q(F) = \int dt j(t, F)$ возрастает на порядок (в 8 раз) при росте поля F от $0.4 \cdot 10^6$ до $2.5 \cdot 10^6$ В/см (при этом приложенное напряжение уменьшается от 0.95 до 0.65 В). Это хорошо согласуется с полевой зависимостью вероятности разделения пары, вычисленной в данной работе (см. рис. 2). При $F = 2.5 \cdot 10^6$ В/см дальнейший рост $Q(F)$ прекращается. В рамках модели Онзагера, это можно объяснить тем, что дальнейший рост вероятности разделения с ростом поля не приводит к росту $Q(F)$, если эта величина контролируется рекомбинацией свободных носителей с зарядами противоположного знака, оставшимися от других пар, и максимальное значение составляет величину порядка $Q(F = 10^7) \cong 0.1$. Впрочем известно, что абсолютные значения вероятности разделения пар в донорно-акцепторных органических системах значительно больше, чем предсказывает модель Онзагера, и для их количественного описания требуется модификация этой модели [4,15].

Кривая 3 на рис. 5 построена в предположении, что генерация носителей заряда происходит практически мгновенно, и убывание тока определяется лишь энергетической релаксацией неравновесных носителей (дисперсионный транспорт) [1,12]. Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что ток поляризации геминальных пар убывает со временем значительно быстрее, чем ток свободных зарядов, и различие заметно вплоть до времен порядка $1000t_r$ при умеренном беспорядке, $\sigma/kT = 3$, что может составлять значительную величину (1 мкс), как отмечалось выше.

5. Заключение

Обычно считается, что вклад геминальных пар в фотопроводимость возможен лишь после их разделения с образованием „свободных зарядов“, поэтому экспериментально и теоретически исследуют лишь вероятность разделения пары. Численное моделирование методом

Монте-Карло в рамках модели гауссова беспорядка показало, что поляризация геминальных пар электрическим полем дает вклад в фотопроводимость, который значительно превышает ток свободных зарядов на достаточно длительном интервале времени (возможно, порядка 1 мкс при достаточно сильном беспорядке, $\sigma/kT \geq 3$). Таким образом, геминальные пары вносят значительный вклад в фотопроводимость до их разделения, если длительность импульса генерации много меньше этого времени (иначе в среднем ток поляризации разных не разделившихся пар приближается к нулю, так как интеграл по времени от тока поляризации не разделившейся пары равен нулю [3,9]). Также к „замазыванию“ знакопеременной кинетики тока поляризации приводит разброс начальных разделений различных пар, который приводит к разбросу времен геминальной рекомбинации. Результаты данного моделирования показывают, что остается слабо выраженный „провал“ на зависимости переходного тока от времени, который легко не заметить в условиях эксперимента. В результате ток практически достигает предельного значения („ток свободных зарядов“) существенно раньше по времени (при данных параметрах — на 2 порядка), чем завершается геминальная рекомбинация. Приближенный метод вычисления (как произведение вероятности выживания на ток „свободных зарядов“) существенно завышает характерное время установления тока.

Однако ток поляризации заметен на достаточно длительном интервале времени, чтобы повлиять на экспериментально наблюдавшиеся [5,14] начальные зависимости нестационарной фотопроводимости от времени при приложенных напряжениях, близких к встроенному (built-in) напряжению, т.е. при слабом внутреннем поле. Представляется, что результаты работ [5,14] не противоречат представлениям о геминальном механизме рекомбинации и разделения зарядов при указанных условиях. Так, слабая зависимость тока поляризации от напряженности поля при малых временах дает соответствующую слабую зависимость „начального“ фототока, несмотря на существенную зависимость вероятности разделения пар от поля. Более того, в работе [14], возможно, наблюдался отрицательный ток поляризации геминальных пар.

Таким образом, исследование влияния геминальной рекомбинации на переходную фотопроводимость после импульсного облучения не сводится к анализу вероятности разделения пар и даже кинетики вероятности выживания. Учет тока поляризации пар может качественно изменить выводы о преобладающем механизме генерации и рекомбинации носителей заряда в данном материале или активном слое фотовольтаического устройства на его основе. Для количественного анализа экспериментальных данных, необходимо моделирование тока поляризации геминальных пар в донорно-акцепторных органических системах, которые применяются в органической фотовольтаике и наиболее часто исследуются экспериментально.

Список литературы

- [1] H. Bässler. Phys. Status Solidi B, **175**, 15 (1993).
- [2] C. Deibel, T. Ströbel, V. Dyakonov. Adv. Mater., **22**, 4097 (2010).
- [3] R.A. Street, S. Cowan, A.J. Heeger. Phys. Rev. B, **82**, 121 301(R) (2010).
- [4] C. Deibel, T. Ströbel, V. Dyakonov. Phys. Rev. Lett., **103**, 036 402 (2009).
- [5] C. Groves, J.C. Blakesley, N.C. Greenham. Nano Lett., **10**, 1063 (2010).
- [6] B. Ries, G. Schönherr, H. Bässler. Phil. Mag. B, **48**, 87 (1983).
- [7] Г.Ф. Новиков, Б.С. Яковлев. Химия высоких энергий, **19**, 282 (1985).
- [8] В.И. Архипов, В.Р. Никитенко, А.И. Руденко. ФТП, **21**, 1125 (1987).
- [9] В.И. Архипов, В.Р. Никитенко, А.И. Руденко. ФТП, **21**, 1625 (1987).
- [10] Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Хим. физ., **28**, 46 (2009).
- [11] Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев. ФТП, **47**, 1304 (2013).
- [12] S. Baranovskii. Phys. Status Solidi B, **251**, 487 (2014).
- [13] V.R. Nikitenko, M.N. Strikhanov. J. Appl. Phys., **115**, 073 704 (2014).
- [14] S.R. Cowan, R.A. Street, Cho Shinuk, A.J. Heeger. Phys. Rev. B, **83**, 035 205 (2011).
- [15] E.V. Emelianova, M. van der Auweraer, H. Bassler. J. Chem. Phys., **128**, 224 709 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

Modelling of polarization current of geminate pairs in organic material with Gaussian disorder

N.A. Korolev, V.R. Nikitenko

National Research Nuclear University „MEPhI“
(Moscow Engineering Physics Institute),
115409 Moscow, Russia

Abstract Monte-Carlo modelling of time-dependent photocurrent, caused by transient polarization of geminate pairs by electric field after a short generation pulse, is carried out in the framework of Gaussian disorder model. Decay of photocurrent is practically monotonous, if distribution of initial separations of pairs is rather broad, but photocurrent approaches to its final level (current of free carriers) much faster, due to Coulomb interaction of „geminics“, than geminate pairs eventually separates. Transient polarization of geminate-pairs, however, contributes to photocurrent for a rather long time interval, in order to significantly affect the experimental results, namely the law of photocurrent decay. Neglect of polarization current of geminate pairs can lead to a wrong conclusion about the nature of recombination in a given material.