

Численное моделирование нестационарной близнецовой рекомбинации в полимерах

© Н.А. Королёв, В.Р. Никитенко[¶], А.П. Тютнев*

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

* Московский государственный институт электроники и математики (технический университет),
109028 Москва, Россия

(Получена 11 ноября 2009 г. Принята к печати 8 декабря 2009 г.)

Численным моделированием Монте-Карло получены зависимости вероятности выживания и темпа рекомбинации близнецовых пар от времени. Перенос „близнецов“ происходит путем прыжков между центрами, образующими кубическую решетку. Наряду с изоэнергетическими центрами в решетке присутствуют немногочисленные ловушки, экспоненциально распределенные по энергии. Данная модель применима для неупорядоченных полимеров. Исследована зависимость кинетики близнецовой рекомбинации от начального разделения пары, относительной концентрации и глубины энергетического распределения ловушек. Установлены пределы применимости аналитической теории, основанной на приближении диффузионно-дрейфового движения „близнецов“ в режиме дисперсионного транспорта.

1. Введение

В последние годы стремительно расширяется область технического применения органических полупроводниковых и диэлектрических материалов, таких как сопряженные и допированные полимеры, аморфные низкомолекулярные материалы. К традиционным ксерографическим устройствам добавляются светодиоды, устройства памяти, транзисторы, фотовольтаические устройства. В любом случае в результате радиационной генерации или инжекции появляются носители заряда, начальное распределение которых по энергии обычно является сильно неравновесным [1–3].

Фотогенерация либо радиационная генерация носителей заряда в полимерах часто проходит через стадию образования пар зарядов („близнецов“), называемых геминальными, или близнецовыми парами [1,4,5]. Заряды в парах связаны между собой кулоновским взаимодействием. Процесс их разделения включает две стадии. На первой (доонзагеровской) происходит начальная термализация „горячих“ носителей. В результате они оказываются на некотором расстоянии r_0 друг от друга (начальное разделение пары) [1,4]. На второй стадии — термополевой диссоциации — возможны два случая: или электрон встретится со „своей“ дыркой и рекомбинирует (геминальная, или близнецовая, рекомбинация), или появится пара свободных носителей, если электрон уйдет на расстояние, превышающее радиус Онзагера r_c , т.е. расстояние, где энергия кулоновского взаимодействия зарядов пары равна тепловой энергии kT [6]. В силу асимметрии подвижностей „близнецов“ один из них (для определенности дырка) может считаться неподвижным. Поскольку расстояние между парами значительно превышает r_c , можно пренебречь взаимодействием зарядов различных пар.

Слабость межмолекулярного взаимодействия в полимерах приводит к локализации носителей заряда на от-

дельных молекулах, вследствие чего транспорт носителей является прыжковым, т.е. происходит путем некогерентных туннельных переходов между локализованными состояниями с участием фононов. Структурный беспорядок, присущий полимерам, проявляется в квазинепрерывном распределении энергий локальных состояний, характерная ширина которого значительно превышает kT . Поэтому время установления квазиравновесной заселенности состояний может превышать характерное время жизни близнецовой пары. Следовательно, перенос подвижного „близнеца“ происходит в неравновесном (в случае сильного беспорядка в дисперсионном) режиме [1–3].

Традиционно термополевая диссоциация геминальных пар описывается в рамках модели Онзагера [4–6], которая была модифицирована с учетом дисперсионного характера транспорта „близнецов“ [7]. Теория Онзагера рассматривает транспорт подвижного „близнеца“ как диффузионное движение с учетом дрейфа в кулоновском и внешнем электрическом полях. Такой подход, основанный на решении уравнения Смолуховского [8,9], применим при достаточно малой (в сравнении с начальным радиусом пары) длине прыжка. В противном случае более приемлемым подходом является численное моделирование методом Монте-Карло. Такое моделирование было проведено в работах [10,11] в рамках модели гауссова беспорядка. В данной работе выполнено численное моделирование кинетики близнецовой рекомбинации с использованием модели прыжкового транспорта, которая развивает квазизонную модель Роуза–Фаулера–Вайсберга (модель многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии) [1].

2. Метод вычислений

В центре рассматриваемого объема в начальный момент времени, $t = 0$, на расстоянии r_0 от неподвиж-

[¶] E-mail: vladronik@yandex.ru

ной дырки, имеющей декартовы координаты $(0, 0, 0)$, появляется электрон. Начальное положение электрона определяется случайным образом, обеспечивая однородное угловое распределение на сфере радиуса r_0 . Дальнейшее движение электрона осуществляется путем прыжков по узлам кубической решетки с целочисленными координатами (m, n, k) , при этом узлы с относительной концентрацией $c = N_i a_0^3 < 1$ являются ловушками, которые по энергии E распределены экспоненциально в соответствии с функцией распределения $g(E) = (N_i/E_0) \exp(-E/E_0)$, где N_i — плотность ловушек, E_0 — глубина распределения, a_0 — постоянная решетки. Остальные узлы имеют одинаковую энергию $E = 0$. Изменение энергии электрона при прыжке с узла i на узел j складывается из разности кулоновских энергий и разности энергий узлов $\Delta E_{ij} = E_i - E_j$,

$$\Delta U_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_j|} \right] + \Delta E_{ij}, \quad (1)$$

где \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j — радиус-векторы электрона на узлах i и j , $|\mathbf{r}_i| = a_0 \sqrt{m^2 + n^2 + k^2}$, e — элементарный заряд, ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная. Вероятность для электрона совершить прыжок с узла i на узел j равна [10,11]

$$P_{ij} = v_{ij} / \sum_{l \neq i} v_{il}, \quad (2)$$

где $v_{ij} = v_0 \exp(-2\gamma|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \cdot k_{ij}(\Delta U_{ij}))$ — частота прыжков с узла i на узел j , v_0 — частотный фактор, γ — обратный радиус локализации волновой функции электрона (вслед за работами [1,10,11] принято $\gamma = 5/a_0$); $k_{ij}(\Delta U_{ij}) = \exp(\Delta U_{ij}/kT)$ при $\Delta U_{ij} < 0$ и $k_{ij}(\Delta U_{ij}) = 1$ при $\Delta U_{ij} > 0$. Уравнения (1) и (2) справедливы для переходов с участием как прыжковых центров, так и ловушек. Вероятность остаться на данном узле экспоненциально убывает со временем согласно распределению Пуассона. Поэтому время жизни электрона на узле i определяется выражением

$$t_i = x_i^e / \sum_{l \neq i} v_{il}, \quad (3)$$

где x_i^e — случайное число из экспоненциального распределения случайных чисел.

Для выбора узла j , на который совершается прыжок, рассматривается объем размером $11 \times 11 \times 11$ узлов, в центре которого находится электрон. Таким образом, электрон может совершить прыжок на любой из 1330 соседних узлов с вероятностями, определенными согласно уравнению (2). Узел j определяется применением генератора случайных чисел с равномерным распределением. Расчеты прекращаются или в случае прихода электрона на узел $(0, 0, 0)$, что считается рекомбинацией пары, или в случае ухода электрона на расстояние br_c от этого узла, что считается разделением пары. Момент рекомбинации вычисляется суммированием с использованием уравнения (3). Вычисления повторяются от 5000 до 10 000 раз в зависимости от моделируемой величины.

Вероятность выживания вычисляется как отношение числа пар, выживших к данному моменту времени, к общему числу рожденных пар. Темп рекомбинации определяется как производная вероятности выживания по времени со знаком „минус“. Ось времени разбивается на достаточно малые промежутки времени, в которых подсчитывается число прорекомбинировавших пар носителей.

3. Результаты вычислений

3.1. Вероятность выживания и темп рекомбинации

Вычисления проведены для следующих значений параметров модельного полимера: $\epsilon = 2.0$ — диэлектрическая проницаемость; $T = 333$ К — температура; $a_0 = 0.4$; 1 нм — значения постоянной решетки; $r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT = 25$ нм — радиус Онзагера; ϵ_0 — электрическая постоянная; k — постоянная Больцмана; $r_0 = 0.5r_c, 0.25r_c$ — значения начального разделения; $\alpha = kT/E_0 = 0.3, 0.4, 0.5$ — дисперсионный параметр (параметр беспорядка; его величина изменяется за счет изменений глубины распределения ловушек E_0); $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Зависимости вероятностей выживания от времени, $\Omega(t)$, приведены на рис. 1 и 2. Сплошные кривые, рассчитанные методом Монте-Карло (МК), показаны вместе с результатами, полученными в рамках модели многократного захвата (МЗ) путем решения уравнения Смолуховского в режиме дисперсионного транспорта „близнецов“ [7] (штриховые кривые). Для сравнения результатов необходимо обеспечить соответствие параметров обеих моделей. Проблема в том, что параметр модели МЗ $\mu_0\tau_0$, где μ_0 и τ_0 — соответственно подвижность и время жизни носителя в проводящем состоянии, отсутствует в модели прыжкового транспорта,

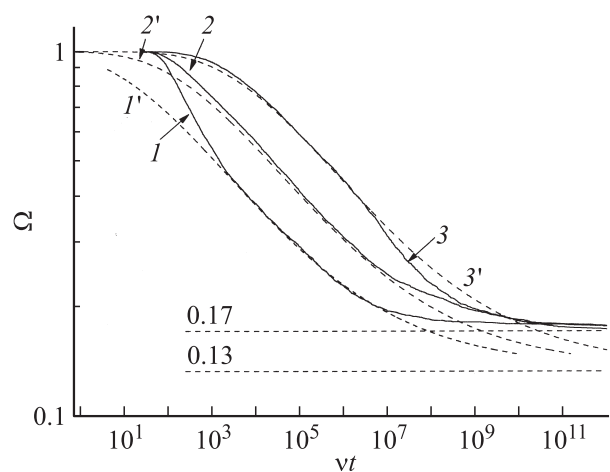


Рис. 1. Зависимости вероятности выживания от времени при $r_0/r_c = 0.5$: сплошные кривые — результат численного моделирования, штриховые — результат аналитического расчета. $\alpha = 0.4$. Относительная концентрация ловушек $c = 0.01$ (I, I'), 0.09 ($3, 3'$).

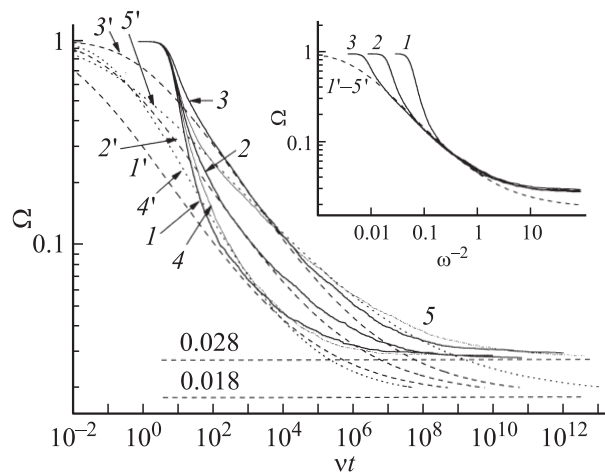


Рис. 2. То же, что на рис. 1, при $r_0/r_c = 0.25$. Остальные параметры: (1–3, 1'–3') — α и c те же, что на рис. 1; (4, 4') — $\alpha = 0.5$, $c = 0.03$; (5, 5') — $\alpha = 0.3$, $c = 0.03$. На вставке — вероятности выживания в зависимости от безразмерной величины $\omega^{-2}(t) = D_0\tau(t)/r_c^2$.

а в модели МЗ отсутствует длина прыжка. Чтобы установить связь параметров, заметим, что $\mu_0 = (e/kT)va_0^2$, где $v = v_0 \exp(-2\gamma a_0)$ — характерная частота прыжков по проводящим состояниям, которая пропорциональна среднему числу прыжков до захвата носителя на ловушку, $\langle n \rangle = v\tau_0$. Поэтому

$$\mu_0\tau_0 = (e/kT)a_0^2\langle n \rangle. \quad (4)$$

Число $\langle n \rangle$ определяется, во-первых, путем подгонки аналитических зависимостей $\Omega(t)$ к результатам численного моделирования и, во-вторых, независимым МК-моделированием (см. разд. 3.2).

На рис. 1 показаны зависимости $\Omega(t)$ для значений параметров, которые обеспечивают хорошую применимость дрейфово-диффузионного приближения (большое значение $r_0 = 0.5r_c = 12.5$ нм при малой длине прыжка $a_0 = 0.4$ нм) при нескольких значениях концентрации ловушек и одинаковом значении $\alpha = 0.4$. Можно видеть хорошее согласие с результатами аналитической модели [7] на длительном временном интервале, продолжительность которого возрастает с ростом концентрации ловушек. Однако спад вероятности выживания от начального значения, т.е. 1, начинается позже, чем предсказывает МЗ-модель, особенно при малых концентрациях ловушек (кривая 1), и происходит быстрее. С другой стороны, МК-моделирование дает более быстрый выход на предельное значение Ω_∞ и несколько большее значение Ω_∞ , чем МЗ-модель (согласно которой $\Omega_\infty = \Omega_{\text{ons}} = \exp(-r_c/r_0)$). Значения $\langle n \rangle$, полученные подгонкой к МК-кривым согласно уравнению (4), закономерно убывают с ростом концентрации ловушек.

Данные рис. 2 отвечают ситуации, когда условия применимости дрейфово-диффузионного приближения значительно хуже, а именно $r_0 = r_c/4 = 6.25$ нм и $a_0 = 1$ нм. В дополнение к данным, аналогичным рис. 1

(кривые 1–3 и 1'–3'), рисунок также содержит результаты для $\alpha = 0.3$ и 0.5 (кривые 4, 4' и 5, 5'). Очевидно, применимость аналитических результатов при соответствующих значениях параметров хуже, чем в случае рис. 1. Применимость ухудшается также с увеличением α , т.е. с уменьшением беспорядка. Рост как концентрации ловушек, так и беспорядка сильно замедляет близнецовую рекомбинацию (ср. кривые 1 и 4, 3 и 5).

Зависимости темпа рекомбинации от времени, $R(t)$, показаны на рис. 3 и 4, 5 для значений параметров, отвечающих рис. 1 и 2 соответственно. Следует отметить универсальность результатов МК-расчета по отношению к изменениям концентрации ловушек, особенно при малом значении r_0 (рис. 4). При большом значении r_0 вблизи максимума $R(t)$ универсальности нет (рис. 3). Универсальность относительно изменений α имеет место лишь при достаточно малых временах (рис. 5, $r_0 = r_c/4$). При больших временах темп рекомбинации убывает по степенному закону с показателем, близким к $-(1 + \alpha)$, который особенно хорошо выражен в случае

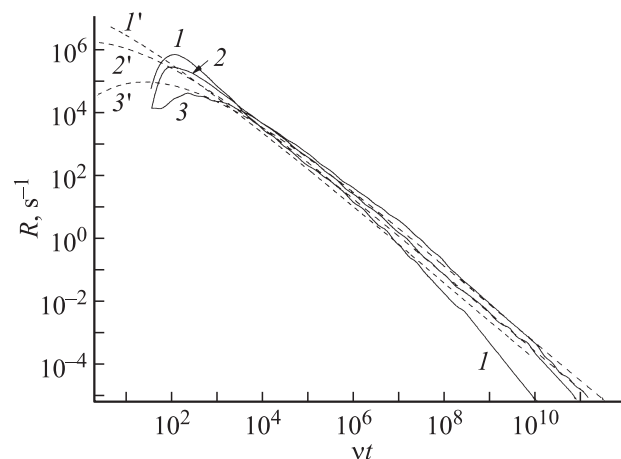


Рис. 3. Зависимости темпа рекомбинации от времени. Обозначения и параметры те же, что на рис. 1.

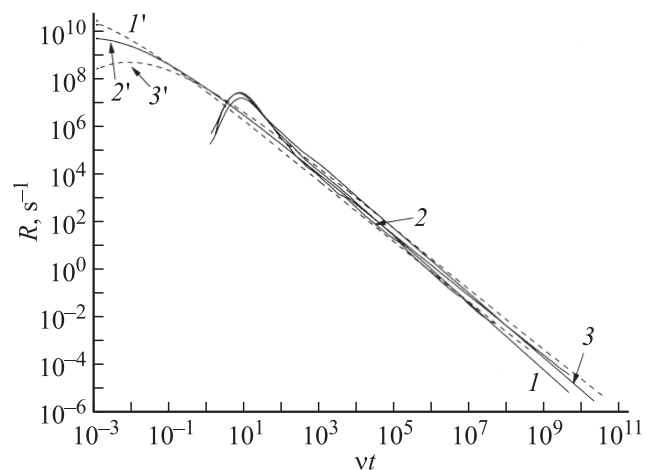


Рис. 4. Зависимости темпа рекомбинации от времени. Обозначения и параметры те же, что на рис. 2.

малой величины r_0 (рис. 4 и 5). Данные рис. 4 показывают слабую зависимость показателя степени от концентрации. Однако при совсем больших временах убывание темпа рекомбинации становится более быстрым, и тем раньше, чем меньше концентрация ловушек и больше начальное разделение r_0 (см. рис. 3 и 4). Модель МЗ (штриховые кривые) хорошо согласуется с данными МК-моделирования при больших временах, в то же время при малых временах, т.е. вблизи максимума (отвечающего наиболее интенсивной рекомбинации), согласия нет. При этом модель МЗ сильно занижает время достижения максимума — более чем на порядок на рис. 3 и на 3 порядка на рис. 4, 5.

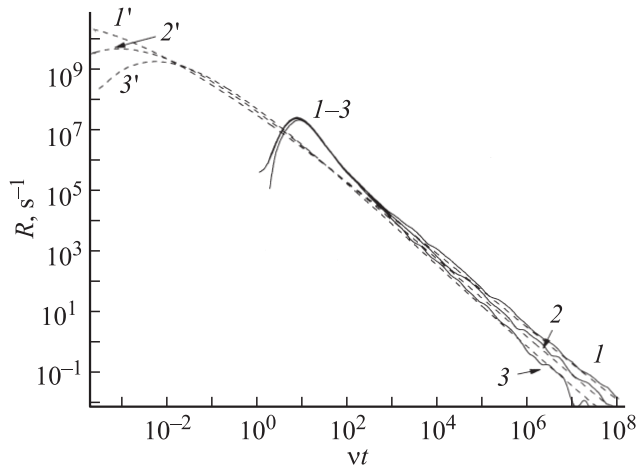


Рис. 5. Зависимости темпа рекомбинации от времени при $r_0/r_c = 0.25$, $c = 0.03$. $\alpha = 0.3$ (1, 1'), 0.4 (2, 2'), 0.5 (3, 3'). Обозначения те же, что на рис. 2.

3.2. Время жизни носителей в проводящих состояниях

Проведен численный эксперимент по определению времени жизни квазисвободных носителей τ_0 . Многократно определялось время до первого захвата на ловушку квазисвободного (при $t = 0$) носителя. Таким образом, найдена вероятность избежать захвата на ловушку в зависимости от времени, $\Omega_C(t)$. Уравнения модели МЗ предсказывают экспоненциальную зависимость, $\Omega_C(t) = \exp(-t/\tau_0)$. Однако вычисления показали, что экспоненциальная зависимость $\Omega_C(t)$ устанавливается не сразу, начальный спад $\Omega_C(t)$ происходит быстрее (см. рис. 6). В табл. 1 приведены результаты определения среднего числа прыжков, $\langle n \rangle = \nu_0 \tau_0 \exp(-2\gamma a)$, как по начальному, так и по конечному (установившемуся) наклону зависимости $\Omega_C(t)$ в полулогарифмическом масштабе (штриховые прямые на рис. 6), а также результаты подгонки МК- и МЗ-зависимостей вероятности выживания, вычисленных для случая $r_0/r_c = 0.25$ (рис. 2). Вычисления $\Omega_C(t)$ выполнены как для чисто диффузионного движения (без поля), так и при наличии кулоновского поля, т.е. при реальных условиях геминальной

Таблица 1. Значения среднего числа прыжков квазисвободного носителя до захвата на ловушку, $\langle n \rangle = \nu_0 \tau_0$, вычисленные различными способами

c	По начальному участку	По экспоненциальному участку	Подгонка
0.01	9.3 (8.2)	20.3 (17.0)	17.6
0.03	2.1 (3.9)	7.6 (6.3)	6.6
0.09	0.6 (2.2)	1.4 (3.0)	2.6

Примечание. В скобках приведены результаты, полученные с учетом кулоновского поля.

рекомбинации. Видно, что учет достаточно сильного поля и рекомбинации существенно влияет на среднее число прыжков. Именно анализ наклона экспоненциального участка зависимостей $\Omega_C(t)$ с учетом кулоновского поля дает хорошее согласие с результатами подгонки зависимостей $\Omega(t)$. Полученная таким образом величина τ_0 использована при анализе результатов в следующем разделе.

В случае рис. 1, когда влияние кулоновского поля слабее, подгонка дает $\langle n \rangle = 36, 12$ и 3.6 для $c = 0.01, 0.03$ и 0.09 соответственно. В целом зависимость времени τ_0 от концентрации ловушек достаточно хорошо соответствует закону c^{-1} , который следует из известного выражения для сечения диффузионно-контролируемого захвата на нейтральную ловушку [9], $(\tau_0 N_t)^{-1} = 4\pi D_0 R_0$. Здесь $D_0 = (kT/e)\mu_0$ — коэффициент диффузии квазисвободных носителей, $R_0 = \xi a_0$ — радиус ловушки, $\xi \approx 1$:

$$\nu_0 \tau_0 = \langle n \rangle = (4\pi \xi c)^{-1}. \quad (5)$$

При изменении α ($c = 0.03$) подгонкой зависимостей $\Omega(t)$ в случае рис. 2 получено $\langle n \rangle = 6.2, 6.6$ и 7.3 при $\alpha = 0.3, 0.4$ и 0.5 соответственно, т.е. зависимость τ_0 от степени беспорядка оказывается слабой, как и

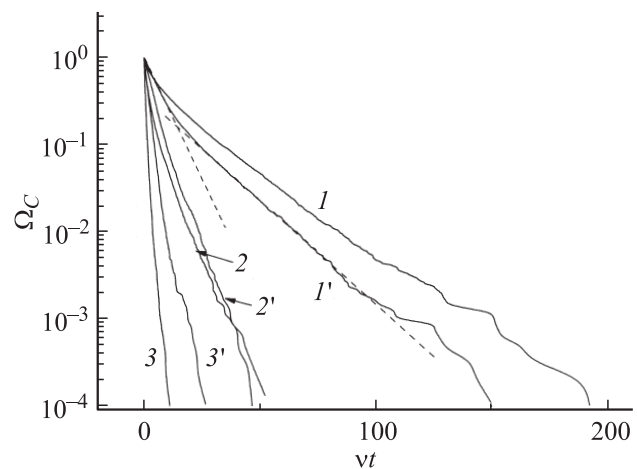


Рис. 6. Временные зависимости вероятности для квазисвободного носителя избежать захвата на ловушку без учета (1–3) и с учетом (1'–3') кулоновского поля. $r_0/r_c = 0.25$. $c = 0.01$ (1, 1'), 0.03 (2, 2'), 0.09 (3, 3').

ожидалось. Уменьшение α (т.е. рост энергетического беспорядка), естественно, приводит к замедлению близнецовой рекомбинации вследствие „застревания“ носителей на глубоких ловушках. Такой же эффект (качественно) дает и рост концентрации ловушек при фиксированном значении α .

4. Обсуждение результатов

Из рис. 2 видно, что время начала близнецовой рекомбинации, t_1 , которое определяется пересечением горизонтальной прямой и касательной к кривой в момент наиболее быстрого начального спада, слабо зависит от концентрации и глубины ловушек при достаточно малом начальном разделении. Это время при $c = 0.01$ составляет $65\nu^{-1}$ и $4\nu^{-1}$ для случаев рис. 1 и 2. При этом отношение r_0/a_0 равно соответственно 31 и 6. Первыми рекомбинируют носители, не испытавшие захватов на ловушки, причем о диффузионном их движении можно говорить лишь в первом случае, в то время как при $r_0 = 6.25a_0$ заметный вклад в начальную рекомбинацию дают носители, которые „проскочили“ расстояние r_0 по кратчайшему пути за время t_1 , несколько меньшее, чем среднее время прохождения этого пути, т.е. $t_2 = \nu^{-1}r_0/a_0$. Возможность этого обусловлена малостью величины r_0/a_0 . Для анализа кинетики транспорта носителей и захвата их на ловушки, кроме времен t_2 и $\tau_0 = \langle n \rangle \nu^{-1}$, полезно сравнить другие характерные времена: время дрейфа свободных носителей в кулоновском поле на расстояние r_0 [5],

$$\tilde{t}_{dr} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0^3 / 3e\mu_0. \quad (6)$$

Аналогичное время в дисперсионном режиме транспорта,

$$t_{dr} = \nu^{-1} (4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0^3 / 3e\mu_0 \tau_0)^{1/\alpha}, \quad (7)$$

и характерное время диффузионного разделения пары [7],

$$t_{dif} = \nu^{-1} (er_c^2 / kT\mu_0\tau_0)^{1/\alpha}. \quad (8)$$

Для расчетов полезны соотношения, которые следуют из уравнений (6)–(9):

$$\tilde{t}_{dr} = t_2 / 3\beta, \quad t_{dr} = \nu^{-1} (\tilde{t}_{dr} / \tau_0)^{1/\alpha}, \quad (9)$$

где параметр $\beta = [U(r_0) - U(r_0 - a_0)] / kT \approx r_c a_0 / r_0^2$ — это изменение кулоновской энергии взаимодействия „близнецов“ в единицах тепловой энергии kT . Этот параметр характеризует степень применимости дрейфово-диффузионного приближения к описанию безловушечного прыжкового транспорта [12]. Значения характерных времен, указанных выше, приведены в табл. 2.

В случае диффузионного (а не баллистического) движения квазисвободных носителей выполняется условие $\tilde{t}_{dr} > t_2$. Согласно первому из уравнений (9), требуется $\beta < 1/3$. Последнее условие хорошо согласуется с результатом МК-моделирования безловушечной близнецовой рекомбинации в работе [12], где показано, что

Таблица 2. Значения характерных времен и параметра из уравнения (5)

r_0/r_c	c	νt_1	νt_2	$\tilde{\nu} t_{dr}$	νt_{dr}	$\nu \tau_0$	νt_R	νt_{dif}	ξ
0.5	0.01	65			44	36	120	$1.23 \cdot 10^5$	0.22
	0.03	103	31	163	680	12	160	$1.91 \cdot 10^6$	0.22
	0.09	1250			13800	3.6	300	$3.88 \cdot 10^7$	0.25
0.25	0.01	4			0.015	17.6	8	7515	0.45
	0.03	4	6.25	3.25	0.17	6.6	8	$8.7 \cdot 10^4$	0.40
	0.09	4			1.75	2.6	9	$9.0 \cdot 10^5$	0.24

различие с диффузионно-дрейфовым приближением не превышает 2 раз при $\beta < 0.5$ (вероятность выживания) и $\beta < 0.4$ (темп рекомбинации). Следует заметить, что $\beta = 0.064$ для рис. 1, 3 и $\beta = 0.64$ для рис. 2, 4, 5. Однако результаты МК-моделирования показывают значительное расхождение с аналитическими результатами в области времен прохождения темпа рекомбинации через максимум не только во втором, но и в первом случае.

Влияние концентрации ловушек на характер временной зависимости вероятности выживания отчетливо видно на вставке к рис. 2, где по оси абсцисс отложена безразмерная функция времени $\omega^{-2}(t) = D_0 \tau(t) / r_c^2$, где $D_0 \approx \mu_0(kT/e)$ — коэффициент диффузии квазисвободных носителей, $\tau(t) \approx \tau_0(\nu_0 t)^\alpha$. Именно функция $\tau(t) \approx \tau_0(\nu_0 t)^\alpha$ обычно играет роль времени в соотношениях, описывающих дисперсионный транспорт [1,13]. Например, значение $\omega(t_{dif}) = 1$ дает характерное время диффузионного разделения пары (см. уравнение (8)). Аналитические кривые $I'-5'$, построенные в зависимости от ω , универсальны [7] (штриховая линия). Очевидно, применимость аналитических результатов зависит не только от величины β , но и от значений параметров ловушек — их относительной концентрации c и параметра беспорядка α , от которых зависит применимость приближения сильно неравновесного (дисперсионного) транспорта [1,13]. Необходимо, чтобы большая часть носителей в данный момент времени была захвачена на глубокие ловушки, что возможно (на начальной стадии близнецовой рекомбинации) лишь при условиях $\tilde{t}_{dr} < t_{dr}$ и $\tau_0 < t_{dr}$. Анализ уравнений (6), (7), (9) показывает, что первое условие является более „жестким“ и выполняется, если

$$\beta < \frac{1}{3} \frac{r_0}{a_0} \langle n \rangle^{-1/(1-\alpha)}. \quad (10)$$

Оценка (5) приводит к условию

$$\beta < \frac{1}{3} \frac{r_0}{a_0} (4\pi\xi c)^{-1/(1-\alpha)}. \quad (11)$$

Значения ξ слабо зависят от концентрации ловушек, но значительно возрастают с уменьшением r_0/r_c в связи с влиянием кулоновского поля (см. табл. 2). Для использованных значений параметров условия (10), (11)

выполнены лишь в случае $r_0/r_c = 1/2$, $c = 0.03$, 0.09 (кривые 2 и 3 на рис. 1, 3).

Слабая зависимость времени t_{in} , начиная с которого результаты МЗ- и МК-моделирования хорошо совпадают, от концентрации ловушек (рис. 1–4) означает, что $\omega^{-2}(t_{in}) \approx \delta/c$ ($\delta = 0.002$ для случая рис. 2). Из уравнений (4), (5) следует:

$$vt_{in} \approx [4\pi\xi\delta(r_c/a_0)^2]^{1/\alpha}. \quad (12)$$

Уравнение (12) предсказывает (при $\delta = \text{const}$) сильную зависимость от α , которой нет (рис. 5). Поэтому в уравнении (12) надо полагать (в данной области параметров) $\alpha = 0.4$. Время t_{in} превышает время максимума $R(t)$ в 10–20 раз. В случае, когда выполняется условие (11), время t_{in} на порядок меньше, чем дает уравнение (12), т.е. $t_{in} \approx t_R$ (рис. 1 и 3). При $t > t_{in}$ величины $R(t)$ отличаются не более чем в 2 раза.

Результаты разд. 3.2 показывают, что величина $\mu_0\tau_0$ (см. уравнение (4)) зависит от времени. На начальном интервале времени эта величина меньше, чем на конечном. Это можно объяснить случайным разбросом расстояний подвижных „близнецов“ пары относительно ближайших ловушек. Определенная часть квазисвободных носителей оказывается вблизи ловушки и захватывается быстро, что приводит к быстрому начальному спаду $\Omega_C(t)$ (рис. 6). По-видимому, именно с этим обстоятельством связано столь большое превышение времени t_R , полученного МК-моделированием, над аналитическим результатом (который вычислен исходя из значения $\mu_0\tau_0$, установившегося при больших временах!) даже в случае хорошего совпадения зависимостей $\Omega(t)$ (ср. кривые 3 и 3' на рис. 1 и 3). В модели МЗ, согласно которой носитель делокализован, такого явления нет.

В предельном случае больших времен различие аналитических и МК-результатов обусловлено большей величиной вероятности разделения пар в последнем случае, что связано с усилением диффузии в дискретной среде [12]. Вычисленные методом МК и аналитические ($\Omega_\infty = \exp(-r_c/r_0)$) величины вероятности разделения указаны на рис. 1 и 2. Их различие возрастает с увеличением параметра β , в согласии с результатами нашей прошлой работы [12]. Вычисления данной работы проводились при сравнительно больших значениях α и начального разделения пар, поэтому уменьшения Ω_∞ относительно классического значения, $\exp(-r_c/r_0)$, вследствие длинных туннельных прыжков с глубоких ловушек в центр рекомбинации [14] не обнаружено.

Закон убывания темпа рекомбинации $R(t) \propto t^{-1-\alpha}$, подтвержденный МК-моделированием, обусловлен тем обстоятельством, что критическим шагом при больших временах является освобождение носителя с глубокой ловушки (глубокими называются ловушки, освобождение с которых ранее захваченных носителей мало вероятно до данного момента) [1,13]. Дальнейшее движение носителя до рекомбинации происходит адиабатически быстро, поскольку вероятность встретить более глубокую ловушку в ограниченной области пространства

очень мала. Быстрота опустошения глубоких ловушек в случае их экспоненциального распределения по энергии описывается степенным законом, упомянутым выше. Возможно, при большом начальном разделении у носителя есть возможность случайных блужданий в большом объеме с захватом на более глубокую ловушку, что приводит к ускорению спада $R(t)$ при больших временах (рис. 4). Асимптотические зависимости $R(t)$ (как аналитические, так и полученные МК-вычислениями) слабо зависят от концентрации ловушек c , поскольку от нее не зависит вероятность разделения Ω_∞ и слабо зависит вероятность захвата на ловушки до рекомбинации. При малых значениях начального разделения (рис. 3) данная универсальность (согласно методу МК) усиливается вследствие того, что она устанавливается уже начиная со времени прохождения $R(t)$ через максимум, поскольку последний формируется носителями, не испытывавшими захвата на ловушки (рис. 5). Действительно, время максимума t_R (табл. 2) близко к безловушечным временам сближения „близнецов“ — времени дрейфа в диффузионном режиме \tilde{t}_{dr} ($r_0 = r_c/2$) и времени баллистического пролета t_2 ($r_0 = r_c/4$).

5. Заключение

Результаты численного моделирования методом Монте-Карло показали, что применимость аналитической модели, основанной на приближении диффузионно-дрейфового движения „близнецов“ в режиме дисперсионного транспорта, ухудшается с уменьшением концентрации ловушек (см. условие (11)). Зависимость вероятности выживания $\Omega(t)$ (тем более темпа рекомбинации $R(t)$) при любых временах нельзя описать одной и той же величиной $\mu_0\tau_0$.

Тем не менее вероятность выживания и темп рекомбинации хорошо описываются аналитической моделью [7] на длительном интервале времени, $t_{in} < t < 100t_{dif}$ (см. уравнения (8) и (12)) даже при нарушении условия (11). Темп рекомбинации $R(t)$ в рассматриваемой области параметров, согласно данным численного моделирования, слабо зависит от концентрации ловушек и температуры вблизи максимума, особенно при малых значениях начального разделения, поскольку при столь малых временах в основном рекомбинируют носители, избежавшие захвата на ловушки. Наиболее значимыми параметрами при малых временах являются отношения характерных длин r_0/a_0 и r_c/a_0 , включающие типичную длину прыжка.

Список литературы

- [1] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев, Н.С. Костюков. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений* (М., Наука, 2005).
- [2] Н. Bäessler. *Phys. Status Solidi B*, **175**, 15 (1993).
- [3] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., МГУ, 1984).

- [4] B.S. Yakovlev, L.V. Lukin. Adv. Chem. Phys., **60**, 99 (1985).
- [5] Г.Ф. Новиков, Б.С. Яковлев. Химия высоких энергий, **19**, 282 (1985).
- [6] L. Onsager. Phys. Rev., **54**, 554 (1938).
- [7] В.И. Архипов, В.Р. Никитенко, А.И. Руденко. ФТП, **21**, 1125 (1987).
- [8] K.M. Hong, J. Noolandi. J. Chem. Phys., **68**, 5163 (1978).
- [9] А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов* (М., Наука, 1986).
- [10] B. Ries, G. Schönherr, H. Bässler, M. Silver. Phil. Mag. B, **48**, 87 (1983).
- [11] B. Ries, H. Bässler. J. Mol. Electron., **3**, 15 (1987).
- [12] Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев. Хим. физика, **28**, 46 (2009).
- [13] В.И. Архипов, А.И. Руденко, А.М. Андриеш, М.С. Иову, С.Д. Шутов. *Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах* (Кишинев, Штиинца, 1983).
- [14] В.Р. Никитенко, В.И. Архипов. ФТП, **24**, 1923 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Numerical modeling of time-dependent geminate recombination in polymers

N.A. Korolev, V.R. Nikitenko, A.P. Tyutnev*

National Research Nuclear University (MEPhI),
115409 Moscow, Russia

* Moscow State Institute of Electronics
and Mathematics,
109028 Moscow, Russia

Abstract Time dependencies of survival probability and recombination rate of geminate pairs are modeled by means of Monte Carlo numerical simulation. Transport of „geminies“ occurs by means of hopping between sites of the cubic lattice. The lattice includes both monoenergetic sites and traps, which are distributed exponentially in energy. The model is attributed to disordered polymers. Geminate recombination kinetics parametric in relative concentration and depth of energy distribution of traps is analyzed. Limits of applicability of an analytic theory which is based on drift and diffusion of „geminies“ in the dispersive transport regime are established.