

Кинетика термализации носителей электрического заряда в органических молекулярных полупроводниках в сильных электрических полях

© Н.П. Кулиш, Ю.М. Барабаш*, М.А. Заболотный, Д.А. Гринько**, О.П. Дмитренко, Е.С. Кобус

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

* Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

** Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: Kobus_olena@ukr.net

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2007 г.
В окончательной редакции 20 ноября 2007 г.)

Исследуется кинетика процесса фотогенерации носителей электрического заряда в органических молекулярных полупроводниках, находящихся в сильных электрических полях. Использована теоретическая модель процесса, учитывающая диффузионно-дрейфовый характер движения носителей заряда. В рамках предложенной модели установлен экспоненциальный характер зависимости вероятности разделения геминальной пары от времени. Постоянная времени сильно зависит от длины прыжка носителя заряда и напряженности внешнего электрического поля, что согласуется с экспериментальными данными.

PACS: 71.20.Rv, 71.23.-k, 71.23.An, 72.40.+w

1. Введение

Светочувствительные органические молекулярные полупроводники (ОМП) обладают такими важными качествами, как значительная световая и низкая темновая фотопроводимость, управляемая оптическая прозрачность, пленкообразуемость, гибкость, термопластичность, а также способность образовывать тонкие пленки. Перечисленные качества ОМП обусловлены особенностями межмолекулярного взаимодействия в таких средах и возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Именно эта особенность и возможность переноса заряда в КПЗ и приводит к их поляризуемости под действием света и, следовательно, к фотополяризации среды, а также и обусловленным ею фотовольтаическим и нелинейно-оптическим свойствам.

Наиболее полную информацию о фотопроцессах, происходящих в молекулах ОМП при поглощении ими фотонов, дают измерения светочувствительности и определяющего ее квантового выхода фотогенерации носителей заряда в сильных электрических полях [1].

В результате анализа большого числа экспериментальных данных [1–4] было установлено, что фотогенерация носителей заряда в ОМП является многоступенчатым процессом, в котором можно выделить две основные стадии:

- 1) вначале под воздействием света создаются связанные кулоновским полем геминальные пары зарядов;
- 2) эти состояния диссоциируют во внешнем электрическом поле на свободные носители заряда.

Проведенные исследования [2] показали, что средняя длина свободного пробега носителей электрического

заряда в органических полупроводниках 3–4 Å, т.е. меньше расстояния между молекулами образца. При этом условии рассеяние носителей заряда происходит на каждом узле решетки; следовательно, носитель должен перемещаться с помощью стохастических перескоков.

В зависимости от направления перескока временной интервал между перескоками составляет 10^{-14} – 10^{-13} s [5]. При таком сравнительно медленном перемещении носителя заряда появляется новый эффект — поляризация среды носителем заряда [6]. Отметим, что время, необходимое для смещения π -орбиталей соседних молекул, составляет 10^{-16} – 10^{-15} s [7]. Поэтому носитель заряда в такой среде перемещается с помощью стохастических перескоков вместе со своей поляризационной оболочкой.

Таким образом, электронная (дырочная) поляризация — сугубо многоэлектронное явление. Поэтому электронные процессы в органических аморфных молекулярных полупроводниках не могут быть рассмотрены в рамках одноэлектронного приближения; следовательно, к ним неприменимы представления зонной модели. Это обстоятельство послужило еще одним аргументом в пользу того, что перемещение носителей зарядов в ОМП должно происходить за счет статистических некогерентных перескоков [2,7].

Проведенные специальные исследования [1,2,4,7] показали, что вероятность разделения электронно-дырочной пары в ОМП зависит как от энергии кванта света, свойств ОМП, напряженности внешнего электрического поля, температуры, так и от времени, прошедшем после поглощения кванта света центром фотогенерации. Особенности зависимости квантового выхода фотогенерации

носителей заряда (стационарного значения вероятности электронно-дырочной пары) от энергии квантового света, структуры ОПМ, напряженности внешнего электрического поля, температуры активно исследуются в литературе [1–4,7–9]. Работы, посвященные исследованию этих зависимостей, фактически использовали теорию переноса, основанную на обобщенных кинетических уравнениях [9]. Возникающие при этих исследованиях трудности были в основном обусловлены сложностью определения конкретного механизма микроскопического переноса носителей зарядов в прыжковых моделях.

Недостаточность информации об особенностях конкретных механизмов микроскопического переноса носителей зарядов не позволяла вычислить функцию памяти. В этом случае использовались различные типы макровских приближений либо приближенная теория, описывающая процессы Маркова. В рамках таких подходов были предложены объяснения экспериментально установленных зависимостей квантового выхода фотогенерации носителей заряда от частоты света и молекулярной структуры ОПМ.

Так, в частности, было предложено использовать для объяснения спектральной зависимости квантового выхода эффект Вебера [9]. При этом было использовано предположение, что внутримолекулярная выбранная релаксация и межмолекулярный перенос возбужденного состояния происходят одновременно. Продуктивным оказалось использование для описания процесса термализации в электрических полях обобщенного уравнения Фокера–Планка [3,5,7].

Трехмерный характер уравнения и вызванные этим математические сложности усложнили его решение, для преодоления которых был осуществлен переход от функции распределения к ее двум первым моментам, хотя использованное при этом ослабление корреляций тербовало дополнительного обоснования. Кинетика же процесса разделения пары дырка–электрон в ОПМ, находящейся в сильных электрических полях, практически не изучена. Экспериментально [4] было только установлено, что вероятность этого процесса в карбазолсодержащих ОПМ имеет экспоненциальную зависимость от времени. Постоянная времени нарастания этого процесса зависела от напряженности внешнего электрического поля по закону Пула–Френкеля.

Таким образом, несмотря на то что свойства таких систем активно исследуются, остаются неясными [1,4] как механизм фотогенерации электрических зарядов в полимерных средах, содержащих молекулы КПЗ, так и представляющий практический интерес вопрос о связи величины, спектра и скорости нарастания квантового выхода фотогенерации носителей электрического заряда со структурой полимеров. Целью настоящего исследования является разработка модели, описывающей кинетику разделения электронно-дырочной пары в сильных электрических полях и объясняющей зависимость постоянной времени нарастания вероятности разделения

пары от структуры ОПМ и напряженности внешнего электрического поля.

2. Модельные представления

Дальнейшее рассмотрение основано на том, что, как отмечалось ранее, движение носителей зарядов в ОПМ должно происходить за счет статистических некогерентных перескоков. Квантовый выход фотогенерации в ОПМ представим тогда в виде [2,3,7]

$$\eta = \Phi_0 \phi_T \varphi_D. \quad (1)$$

Здесь Φ_0 — квантовый выход первичного процесса автоионизации, определяемый вероятностью поглощения фотона ОПМ с образованием локализованного иона и горячего квазисвободного носителя электрического заряда, зависящий [2,7] как от энергии кванта света, так и от свойств ОПМ, напряженности внешнего электрического поля. Величина ϕ_T — ветоаность безызлучательной отдачи избыточной энергии центров фотогенерации посредством термализации горячего электрона — зависит от начальной и конечной энергий, температуры среды, напряженности внешнего электрического поля. Значение φ_D — вероятность диссоциации электронно-дырочной пары — определяется структурой ОПМ, его температурой и напряженностью внешнего электрического поля. Представление квантового выхода фотогенерации в виде произведения (1) является отражением многоступенчатости процесса фотогенерации носителей электрического заряда в ОПМ.

Проведенные экспериментальные исследования [1,10] показали, что выход носителей электрического заряда в зону транспорта происходит не мгновенно после поглощения кванта света, а на протяжении некоторого времени. При исследовании кинетики этого процесса учтем, что величина φ_D является пределом функции вероятности разделения пары дырка–электрон за время t $\varphi_D(t)$ при $t \rightarrow \infty$. Объектом дальнейшего исследования будет $\varphi_D(t)$.

Наиболее распространенной моделью, используемой для описания кинетики пары дырка–электрон, является модель Онзагера (или ее модификации [1,2,7,9]), в основе которой лежат два предположения: 1) процесс геминальной рекомбинации может быть сведен к задаче о броуновском движении заряженной частицы, испытывающей влияние кулоновского притяжения и приложенного внешнего электрического поля; 2) образованные в результате поглощения кванта света пары носителей зарядов не оказывают друг на друга взаимное влияние.

В этом случае функция распределения подвижной частицы f может быть определена из такого следующего уравнения [7]:

$$\frac{df}{dt} = D \operatorname{div} \left[\exp \left(-\frac{U}{k_b T} \right) \operatorname{grad} \left(f \exp \left(\frac{U}{k_b T} \right) \right) \right], \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии подвижной частицы, а U — сумма кулоновского потенциала и потенциала

приложенного поля,

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}). \quad (3)$$

Уравнение (2) обычно анализировалось в литературе в предположении, что начальное разделение электронно-дырочной пары равно R_0 , а процесс носит установившийся характер: $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. В этом случае вероятность диссоциации пары определяется формулой

$$\begin{aligned} \varphi_D &= 2 \frac{J_1(b\sqrt{-1})}{b\sqrt{-1}} \\ &= 1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{b^2}{4}\right) + \frac{1}{2! \cdot 3!} \left(\frac{b^2}{4}\right)^2 + \frac{1}{3! \cdot 4!} \left(\frac{b^2}{4}\right)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (4)$$

где $b = \frac{\beta_{PF} E}{k_b T}$, β_{PF} — постоянная Френкеля–Пула, а J_1 — функция Бесселя первого порядка первого рода. Если же считать, что начальное расстояние $R_0 \neq 0$, то вместо (4) получим следующее уравнение [2]:

$$\begin{aligned} \varphi_D &= 1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{b^2}{4}\right) + \frac{1}{2! \cdot 3!} \left(\frac{b^2}{4}\right) \left(1 - 2 \frac{R_0}{R_C}\right)^2 \\ &+ \frac{1}{3! \cdot 4!} \left(\frac{b^2}{4}\right)^3 \left(1 - 3! \frac{R_0}{R_C} + 3! \left(\frac{R_0}{R_C}\right)^2\right)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

где R_C — критическое расстояние, определяющее область существования свободных и связанных носителей. В модели Онзагера обычно [2,7] предполагается, что заряды становятся свободными (электронно-дырочная пара — диссоциированной), когда энергия кулоновского взаимодействия равна энергии теплового взаимодействия, т. е. $\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_C} = k_b T$.

Отметим, однако, что все существующие модификации модели не позволили объяснить [1,4] временную и концентрационную зависимость квантового выхода фотогенерации. Не в последнюю очередь отсутствие теоретических исследований в этих направлениях объясняется встречающимися существенными математическими трудностями [7,10]. Использование численных методов [7,10] позволило лишь частично преодолеть стоящие проблемы.

Кроме того, эксперименты показывали [1], что для описания реальных процессов нужно учитывать анизотропию микрообъемов ОМП, которая определялась особенностью строения его молекул. Так, например, относительно поливинилкарбазола ПВК было известно, что его молекулы содержат большое количество карбазольных групп, каждая из которых „привешена“ к каждому второму атому углерода в полимерной цепи. Из-за насыщенности связей в цепи возможна произвольная ориентация карбазольных групп вокруг С–С-связей. Устроенные таким образом полимерные цепочки обвиваются вокруг друг друга.

Электропроводящие свойства полимера зависят от того, насколько близко друг от друга расположены активные группы. Еще одной причиной, нарушающей изотропность фотогенерационного комплекса, является наличие сильного внешнего электрического поля ($E \sim 10^8$ V/m). При таких значениях напряженности электрического поля уход носителей заряда из кулоновской ямы будет происходить преимущественно вдоль направления \mathbf{E} [11,12]. Отметим также, что приложенное сильное внешнее электрическое поле может привести к еще одному эффекту — изменению спектральной чувствительности образца [13].

3. Теоретический анализ

Рассматривая процесс фотогенерации носителей электрического заряда в ОМП при высоких значениях напряженности внешнего электрического поля, функцию распределения подвижных носителей заряда можно определить с помощью одномерного аналога уравнения (2)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial y} \left[\exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \left(f(y, t) \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) \right) \right]. \quad (6)$$

Здесь ось OY выбрана вдоль вектора \mathbf{E} ,

$$U(y) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 y} - eEy. \quad (7)$$

В качестве начального условия используется соотношение

$$\begin{aligned} f(y)|_{t=0} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \exp\left[-\frac{(y - R_0)^2}{2A^2}\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2}\right] \delta(y_1 - y) dy_1, \end{aligned} \quad (8)$$

определяющее расстояние между дыркой и электроном непосредственно после процесса термализации и являющееся одномерным аналогом параметризации, обычно используемой для описания взаимного положения дырок и электронов в ОМП после процесса термализации [2]. Здесь A — дисперсия распределения, величина которой определяется структурой ОМП, температурой, энергией квантов света.

Граничные условия имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} D \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \left(f(y, t) \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) \right)_{y=0} \\ = h_1 f(y, t)_{y=0}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} D \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \left(f(y, t) \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) \right)_{y=R_\eta} \\ = -h f(y, t)_{y=R_\eta}, \end{aligned} \quad (10)$$

где R_η — расстояние между зарядами геминальной пары, при преодолении которого пара распадается.

Условие (9) описывает наличие центра геминальной рекомбинации пары в точке $y = 0$ и физически соответствует тому, что пара дырка–электрон исчезает, если носители заряда сближаются на достаточно малое расстояние. Эквивалентность (9) и условия рекомбинации пары обуславливается видом представления (7) — сошедшиеся на достаточно малое расстояние заряды не могут разойтись из-за наличия значительных кулоновских сил.

Соотношения (9)–(10) являются граничными условиями третьего рода [14] и описывают процесс выхода носителей за границы рассматриваемой одномерной системы. Параметры h_1 и h характеризуют вероятность [14] этих процессов, их вид определяется в основном молекулярной структурой ОМП. Использование граничных условий в форме (9)–(10) позволяет включить в рассмотрение случаи поглощающих, отражающих, а также обладающих промежуточными свойствами границ. Отметим, что в оригинальной модели Онзагера $R_\eta = R_C$. Последнее определение не является общепринятым, а в литературе отсутствует единообразие в применении терминов „свободный“ и „связанный“ носители заряда.

Возможно также определение, в соответствии с которым под связанными зарядами нужно понимать такие, движение которых в некоторой малой области пространства ограничено внутренними электрическими полями. Свободными зарядами в этом случае будут такие, которые двигаются под действием внешнего электрического поля без ограничивающего влияния микроскопических (локальных) электрических полей.

Система уравнений (6)–(10) является линейной, и поэтому ее решение может быть найдено при использовании функции Грина, определенной из уравнений (6), (7), (9), (10), дополненных условием

$$f(y)|_{t=0} = \delta(y_1 - y). \quad (11)$$

Переформулированную таким образом задачу будем решать, исследуя вместо функции распределения определенную с ее помощью величину

$$\varphi(y, t) = \int_0^t f(y, t') \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) dt', \quad (12)$$

уравнение и граничные условия для которой примут вид

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \left[\frac{\partial \varphi(y, y)}{\partial t} - \exp\left(-\frac{U(R_0)}{k_b T}\right) \delta(R_0 - y) \right] \\ = D \frac{\partial}{\partial y} \left[\exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \varphi(y, t) \right], \quad (13) \end{aligned}$$

$$\varphi(y, t)|_{y=0} = 0, \quad (14)$$

$$D \frac{\partial \varphi(y, t)}{\partial y} \Big|_{y=-R_\eta} = -h \varphi(y = R_\eta, t). \quad (15)$$

Из последних соотношений следует, что функция $\varphi(y, t)$ должна удовлетворять следующему интегральному уравнению:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^y dy' \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) \int_{y'}^{R_\eta} dy'' \exp\left(-\frac{U(y'')}{k_b T}\right) \varphi(y'', t) \\ - \int_0^y dy' \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) \theta(R_0 - y') = -h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \\ \times \varphi(R_\eta, t) \int_0^y dy' \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) - D \varphi(y, t). \quad (16) \end{aligned}$$

Для определения величины квантового выхода фотогенерации нет необходимости знать функцию распределения (или связанную в ней функцию $\varphi(y, t)$) во всей области определения. Достаточно иметь информацию о ее поведении в окрестности точки $y = R_\eta$. Имея в виду исследование именно этой окрестности, из уравнения (16) можем получить следствие, справедливое с точностью 0 ($R_\eta - y$),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^y dy'' \exp\left(-\frac{U(y'')}{k_b T}\right) \varphi(y'', t) \int_0^{y''} \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) dy' \\ - \int_0^y dy' \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) \theta(R_0 - y') = -h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \\ \times \varphi(R_\eta, t) \int_0^y dy' \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) - D \varphi(y, t). \quad (17) \end{aligned}$$

В дальнейшем анализе удобно определить функцию

$$\psi(y) = \int_0^y \exp\left(\frac{U(y')}{k_b T}\right) dy', \quad (18)$$

которую в относительных координатах можно представить так, как показано на рис. 1. Из рис. 1 видно, что $\psi(y)$ является слабо меняющейся функцией y , если аргумент достаточно велик. Параметр Z , используемый на рис. 1, может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{aligned} Z = \left(\frac{e}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_1 E}\right)^{\frac{1}{2}} K_1 \left[\left(\frac{e^3}{\pi \varepsilon_1 \varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E^{\frac{1}{2}}}{k_b T} \right] \\ \approx \left[\frac{\pi (k_b T)^2}{4 \varepsilon_1 \varepsilon_0 e E^3} \right]^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{k_b T}\right). \quad (19) \end{aligned}$$

Здесь K_1 — функция Бесселя мнимого аргумента второго рода. Приближение (19) выполняется при условии $\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}} \gg k_b T$. Значение $R_M = \sqrt{\frac{e}{4\pi\varepsilon_1\varepsilon_0 E}}$ определяет

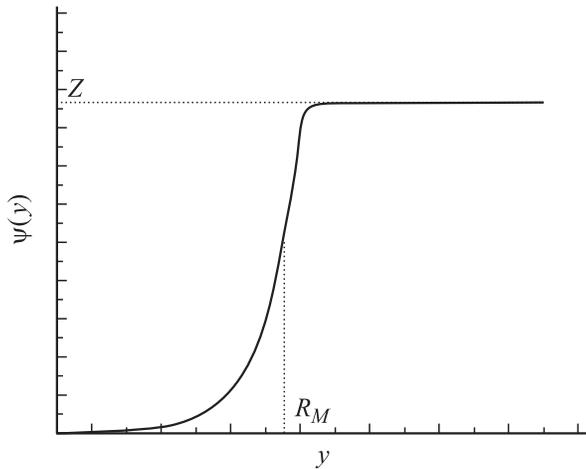


Рис. 1. Зависимость ψ от y .

положение точки экстремума $U(y)$. Используя определение (18), уравнение (16) можно представить в более компактном виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^y \exp\left(-\frac{U(y')}{k_b T}\right) \varphi(y', t) \psi(y') dy' - \theta(y - R_0) \psi(R_0) = D \varphi(y, t) - h \varphi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \psi(y). \quad (20)$$

Считаем далее, что при отыскании нетривиального решения уравнения (20) в случае достаточно больших размеров фотогенерационного комплекса ($R_\eta > R_M$) можно учитывать вклад в интеграл левой части (20) только области $y' > R_M$. (Вклад области $y' < R_M$ мал, что определяется свойствами функции $\Psi(y')$). Допустим также, что в области $y' > R_M$ величина $\exp(-\frac{U(y')}{k_b T})$ сильнее зависит от y' , чем $\varphi(y')$. Основанием для этого может служить предположение, что в указанной области функция распределения должна иметь вид, близкий к бoльцмановскому. При выполнении этих условий уравнение (20) можно представить в следующем виде:

$$\psi(R_\eta) \frac{\partial}{\partial t} \varphi(y, t) \int_{R_M}^y \exp\left(-\frac{U(y')}{k_b T}\right) dy' - \psi(R_0) \approx -D \varphi(y, t) - h \varphi(R_\eta, t) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \psi(y). \quad (21)$$

Решение уравнения (21) в исследуемой области $y \approx R_\eta > R_M$ будет иметь вид

$$\varphi(y, t) = \frac{\psi(R_0)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + h \psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \quad (22)$$

Полученное выражение (22) позволяет представить функцию Грина $\varphi_G(y, t)$ в области $y \approx R_\eta > R_M$ для разделения пары дырка–электрон следующим образом:

$$\varphi_G(y, t) = \frac{h \psi(y_1)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{D + h \psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \quad (23)$$

Выражение (23) позволяет представить вероятность разделения пары дырка–электрон как

$$\varphi_D(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \int_0^{R_\eta} \exp\left[-\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2}\right] \frac{h \psi(y_1)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} \times dy_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{D + h \psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \quad (24)$$

Таким образом, видим, что вероятность разделения электронно-дырочной пары в ОМП нарастает во времени экспоненциально, что согласуется с результатами экспериментов [4]. Постоянная времени нарастания вероятности разделения пары τ_η в рамках рассматриваемой модели не зависит от величины R_0 и определяется соотношением

$$\tau_\eta^{-1} = \frac{D + h \psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy}. \quad (25)$$

4. Анализ и обсуждение

Из выражения (24) следует, что при допущении диффузионно-дрейфового механизма движения электронно-дырочной пары в ОПМ, находящихся в сильных электрических полях, вероятность разделения пары после окончания процесса термализации экспоненциально возрастает во времени. Такое поведение находит экспериментальное подтверждение [10,15,16].

Из представления (25) следует, что параметр τ_η имеет существенную зависимость от величин D , ε_1 , R_η , характеризующих как фотогенерационный комплекс, так и зависимость от межмолекулярного взаимодействия (h), и практически не зависит (при выполнении условия $R_\eta > R_M$) от величины R_0 . Анализ выражения (25) показывает, что τ_η увеличивается при уменьшении h . Из этого факта следует, что, так как имеет место $h \sim \nu \exp(-\frac{R_{n,p}}{a_{n,p}})$ [17], параметр τ_η должен увеличиваться при возрастании длины прыжка. Эта закономерность находит экспериментальное подтверждение [4] (рис. 2).

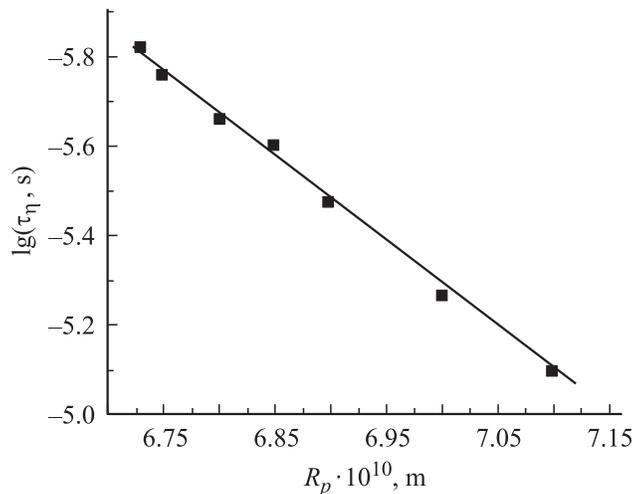


Рис. 2. Зависимость времени нарастания квантового выхода фотогенерации от длины прыжка с носителя электрического заряда.

Представление для τ_η можно упростить в случае малых значений коэффициента диффузии. В этом случае

$$\tau_\eta = h^{-1} \exp\left(\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy.$$

Из этой формулы следует вывод о том, что должно реализоваться экспоненциальное (или близкое к нему) убывание τ_η при увеличении E . Напомним, что величина $U(R_\eta) \sim -eER_\eta$, а зависимость $\int_{\delta}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy$ от E значительно слабее, так как интегрирование включает и область значений y , меньших R_η , где существенно влияние геминального заряда. Зависимость τ_η от E тоже находит свое экспериментальное подтверждение [4]. Такое поведение τ_η должно означать, что величина τ_η в основном определяется величиной барьера, который должен преодолеть освобождающийся из кулоновской ямы носитель электрического заряда.

Таким образом, практически весь наличный экспериментальный материал по исследованию τ_η в ОМП в области поглощения при высоких значениях напряженности внешнего электрического поля может быть согласован с представлением (25).

5. Выводы

1) Разработана модель нестационарного процесса разделения, которая связана кулоновскими силами электронно-дырочной пары в процессе ее диффузионно-дрейфового и туннельного движения во внешнем электрическом поле при допущении одномерности движения. В рамках модели допускается, что распределение расстояний между дыркой и электроном после окончания процесса термализации имеет гауссов характер, а выход заряда за пределы области, контролируемой геминальным

кулоновским центром, имеет вероятностный характер. Было установлено, что при таких допущениях временная зависимость вероятности разделения носителей тока допускает параметризацию

$$\eta(t) = \eta_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\eta}\right) \right],$$

что согласуется с экспериментальными данными.

2) В рамках предложенной модели установлено, что постоянная времени нарастания квантового выхода фотогенерации τ_η существенно зависит от молекулярной структуры ОМП и увеличивается при увеличении длины прыжка соответствующего носителя заряда, что объясняется уменьшением вероятности выноса заряда за пределы возбужденного центра фотогенерации.

3) Постоянная времени нарастания квантового выхода уменьшается по экспоненциальному (или близкому к нему) закону с ростом E . Этот эффект обусловлен в основном уменьшением высоты барьера, создаваемого геминальным зарядом, который должен преодолеть освобождающийся от его притяжения носитель.

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова. ФТП **38**, 1153 (2004).
- [2] M. Pope, C.E. Swenberg. Ann. Rev. Chem. **35**, 613 (1984).
- [3] Э.А. Силиньш, В.А. Колесников, И.Я. Музиканте, Д.Р. Баллоде, А.К. Гайлис. Изв. АН Латв. ССР **5**, 15 (1981).
- [4] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Лыбедь, Киев (1994). 174 с.
- [5] E.A. Silinch. In: 11th Molecular Cryst. Symp. Lugano (1985). 277 p.
- [6] N. Tsutsumi, M. Yamamoto, Y. Nishijima. Polymer. **29**, 1655 (1988).
- [7] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. Электронные процессы в органических молекулярных полупроводниках. Зинате, Рига (1988). 330 с.
- [8] N.A. Davidenko, N.A. Derevyanko, M.A. Zabolotny, A.A. Ishchenko, N.G. Kuvshinsky, S.I. Studzinsky. High Energy Chem. **39**, 158 (2005).
- [9] Y. Barabash, M. Zabolotny, T. Zabolotna, N. Sokolov. Proc. of SPIE **6254**, 217 (2006).
- [10] Н.Г. Кувшинский, Н.Г. Находкин, М.А. Заболотный, В.М. Комко, Н.Г. Чуприн. УФЖ **28**, 1729 (1983).
- [11] В.А. Гриценко, В.А. Ржанов. ЖТФ **46**, 10, 2155 (1976).
- [12] A. Siddiqui. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 683 (1984).
- [13] N.A. Davidenko, M.A. Zabolotny, N.G. Kuvshinsky, A.A. Ishchenko. Proc. of SPIE **5507**, 164 (2004).
- [14] Я.Б. Зельдович, А.Д. Мышкис. Элементы математической физики. Наука, М. (1973). 351 с.
- [15] L. Kulikovskiy, D. Neher, E. Mecher, K. Meerholz. Phys. Rev. B **69**, 125215 (2004).
- [16] G. Winiarz Jeffry, F. Ghebremichael, Thomas Jayan, Meredith Gerald, Peyghambarian Nasser. Opt. Express **12**, 2518 (2004).
- [17] В.И. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флеров. Туннельные явления в химической физике. Наука, М. (1986). С. 294.