ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 3, с. 192–199

ФОТОНИКА

УДК 541.141

ВЫСОКИЙ КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЭФФЕКТА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ

© 2020 г. В. А. Бендерский[a], *, Е. И. Кац[b]

[a] Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[b] Институт Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. Академика Семенова 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.11.2019 г.
После доработки 27.11.2019 г.
Принята к публикации 27.12.2019 г.

Рассмотрены причины более высокого квантового выхода фотоэффекта в донорно-акцепторных органических солнечных элементах (ДА-ОСЭ), чем в однокомпонентных ОСЭ: (1) появление в спектре поглощения интенсивной электронно-колебательной полосы с переносом заряда (ПЗ), (2) изменение спектра состояний ПЗ, в котором зона молекулярных экситонов (МЭ) расположена выше низшего состояния с переносом заряда (НСПЗ), и (3) большее время жизни НСПЗ по сравнению с МЭ. (1) позволяет подобрать оптимальный спектр поглощения ОСЭ, соответствующий солнечному, а (2) и (3) устраняют необходимость быстрого разделения зарядов в НСПЗ, для которого достаточна скорость ионизацией в поле объемного гетероперехода.

Ключевые слова: органические солнечные элементы, молекулярные экситоны, состояния с переносом заряда, объемные гетеропереходы

DOI: 10.31857/S0023119320030031

I. ВВЕДЕНИЕ

Квантовый выход фотоэффекта в однокомпонентных молекулярных кристаллах принципиально мал, поскольку прямые межзонные переходы запрещены, а поглощение света обусловлено внутримолекулярными электронно-колебательными переходами, в результате которых вместо носителей тока образуются нетоконесущие молекулярные экситоны (**МЭ**), энергии которых значительно меньше ширины запрещенной зоны и вероятность их термически активированной ионизации экспоненциально мала. Образование носителей тока в таких структурах возможно только при взаимодействии МЭ с примесями, энергии ионизации которых меньше энергии МЭ. Эта теоретически ожидаемая картина фотоэффекта удовлетворительно согласуются с результатами продолжающихся более полувека исследований органических фотопроводников в стремлении создать на их основе материалы и устройства для искусственного фотосинтеза. Коэффициенты преобразования солнечной энергии в лабораторных модельных фотоэлементах, созданных на основе органических красителей, не превышают 2–3%, что вполне удовлетворительно согласуется с оценками энергий, времен жизни и коэффициентов диффузии МЭ в этих веществах. Широкое исследование безызлучательных переходов в фоточувствительных твердых органических материалах, поглощающих свет в видимой области, привело к обнаружению и исследованию состояний с переносом заряда (**СПЗ**) в двухкомпонентных твердых растворах и смешанных молекулярных кристаллах, состоящих из молекул с низкими ($I_D \leq 6$ эВ) потенциалами ионизации (доноров Д), и молекул с высоким($A_A \geq 2$ эВ) сродством к электрону (акцепторов A). В основном электронном состоянии пара АД состоит из слабо связанных нейтральных молекул, а в возбужденном СПЗ состоит из ионов $А^{-}Д^{+}$, связанных кулоновским взаимодействием. По сравнению с однокомпонентными молекулярными кристаллами, в которых спектры МЭ были изучены ранее, эти вещества обладали широкими бесструктурными полосами поглощения и низким $\leq 10^{-2}$ квантовым выходом флуоресценции, указывающим на более короткие по сравнению с МЭ времена жизни возбужденных электронных состояний ($\tau_S \sim 10^{-10}$ с). Первоначально в органических солнечных элементах (**ОСЭ**) вве-

дение донора и акцептора использовалось для легирования основного поглощающего свет вещества и создания областей с высокой проводимостью *n*- и *p*-типа. Однослойные ОСЭ, состоящие из поглощающего свет *pn*-перехода субмикронного размера и более тонких сильно легированных областей, создающих омический контакт с металлическими электродами, являются близким аналогом солнечных элементов на основе неорганических полупроводников. Образование носителей тока происходит, когда образующиеся в *pn*-переходе МЭ поступают на границы высоко легированных областей и ионизуют примесные уровни с образованием СПЗ (АД + $ME \rightarrow А^{-}Д^{+}$). Вероятность разделения зарядов в образовавшемся СПЗ, т.е. образование электронно-дырочной пары (**ЭПД**), в которой кулоновская связь меньше тепловой энергии, обусловлена двумя причинами: дебаевским экранированием в легированном слое с высокой проводимостью [1, 2] и избыточной колебательной энергией образующихся СПЗ [3–5]. Благодаря высокой вероятности разделения зарядов на границе, в *pn*-переход поступает свободный заряд, а заряд противоположного знака остается в области контакта. Квантовый выход описанного поверхностного фотоэффекта

$$Y_S = W_S(1+q)^{-1},\ q^{-1} = kL_S,\ L_S = \sqrt{D_S\tau_S}, \qquad (1)$$

где D_S – коэффициент диффузии синглетных МЭ, W_S – вероятность ионизации МЭ на границе раздела, k – коэффициент поглощения света. Из (1) и измеренных значений D_S, τ_S и Y_S следует, что достигаются значения W_S от 0.1 до 0.9. Низкий кпд ОСЭ обусловлен усредненным по солнечному спектру низким значением коэффициента собирания $q^{-1} \ll 1$. Чтобы повысить q, необходимо заменить поверхностный механизм ионизации МЭ более эффективным объемным механизмом. Для однокомпонентных ОСЭ такой механизм, предложенный в [1, 2], связан с автоионизацией МЭ в сильном электрическом поле *pn*-перехода. СПЗ в молекулярной цепочке образуются при переносе электрона между одинаковыми молекулами, расположенными в узлах цепочки. Низшее состояние в этом спектре (НСПЗ) соответствует переносу между соседними узлами. В наноразмерном *pn*-переходе уровни МЭ и СПЗ отделены потенциальным барьером от уровней ЭДП, энергия которых уменьшается пропорционально напряженности поля и среднему расстоянию между электроном и дыркой. Резонанс уровней МЭ и ЭДП возникает, когда

$$\Delta_0 = V_0 \frac{a_0}{d} l, \qquad (2)$$

где V_0 – падение потенциала в *pn*-переходе, равное напряжению холостого хода, Δ_0 – энергия ионизации МЭ в электрическом поле, d – длина *pn*-перехода, $a_0 \approx 0.4$ нм – расстояние между соседними узлами, занимаемыми молекулами, l – среднее число узлов, разделяющих молекулы на которых локализованы электрон и дырка. Из (2) следует, что объемная автоионизация МЭ может стать доминирующим механизмом, когда скорость туннельного прохождения барьера (2) превысит скорость поверхностного процесса (1). Как показывает расчет [1, 2], это условие выполняется, когда $d/a_0 \leq N_c = 20–25$. Требуемая для этого критическая толщина ОСЭ $a_0 N_c$ в несколько раз меньше используемой в настоящее время (10–15 вместо 100 нм). При толщине ОСЭ, меньшей критической, состояния МЭ, СПЗ и ЭДП перемешиваются, создавая возбужденные электронные состояния большого радиуса. Эти состояния, в отличие от МЭ, создают фототок при поглощении солнечного света. Спектр возбужденных электронных состояний цепочек из одинаковых молекул, начинающийся зоной МЭ, выше которой расположены локализованные СПЗ с различными расстояниями между электроном и дыркой, переходящие в зону проводимости, рассмотрен в [6–8]. С уменьшением энергии кулоновской связи волновые функции СПЗ становятся суперпозициями локализованных функций увеличивающегося числа узлов. Время распада этих состояний, обусловленное независимыми переходами электрона и дырки с изменением расстояния между ними, становится меньше времени переноса СПЗ, как целого.

Другой путь повышения квантового выхода – замена однокомпонентных материалов молекулярными смесями донора и акцептора, – привел к резкому росту кпд ОСЭ, который за последние 10 лет вырос от 2–3% до 10% к 2016 г. [9–12]. В созданных к настоящему времени лабораторных образцах донорно-акцепторных (ДА) ОСЭ площадью 1–10 см^2 используется широкий ассортимент различных доноров (преимущественно больших плоских молекул с сопряженными связями, в том числе полимерных) и акцепторов (производных фуллеренов и политиофенов) [13–22, 27–31], что позволяет подбирать состав с оптимальным спектром поглощения и морфологией. По результатам электронной микроскопии, общим свойством этих материалов является наличие неоднородных наноразмерных агрегатов со случайными поверхностями, что дало основание назвать ДА-смеси объемными гетеропереходами (ОГП) [23–25]. Следует подчеркнуть, что значения кпд, сравнимые с солнечными элементами на основе кремния и арсенида галлия, достигнуты в ДА–ОСЭ различного состава с интервалом изменения ширины запрещенной зоны $I_D - A_A$, достигающим 0.6 эВ, что предполагает общность лежащих в основе явлений.

Причиной столь быстрого прогресса в создании новых ОСЭ явилась замена рабочих материалов с прямыми оптическими переходами с образованием МЭ, материалами с прямыми переходами в СПЗ, которые, как оказалось, способны в ДА-смесях превращаться в носители тока с вероятностью, близкой к 1. Основной быстро растущий поток публикаций в этой области посвящен технологии новых устройств и зависимости их характеристик от методов получения. Теоретическое описание фотоэффекта в ДА–ОСЭ [5, 24–26, 32–35] заметно отстает от развития технологии. Среди нерешенных теоретических задач две, очевидно, являются основными:

1. Условия перехода в спектрах поглощения от интенсивных полос МЭ к полосам СПЗ;

2. Механизм эффективного разделения зарядов в образующихся СПЗ в ОГП.

Первая задача связана с формированием полос электронно-колебательного поглощения двух состояний с различными поверхностями потенциальной энергии. Вторая задача требует рассмотрения последовательности безызлучательных переходов в процессах электронно-колебательной релаксации СПЗ в неоднородных средах. Качественному рассмотрению этих вопросов посвящена настоящая статья.

Во втором разделе рассмотрена относительная интенсивность полос МЭ и СПЗ, учитывающая различные значения матричных элементов дипольных электронных оптических переходов и колебательных факторов Франка–Кондона (ФФК). Третий раздел посвящен многофононным процессам электронно-колебательной релаксации и разделения зарядов СПЗ. В четвертом разделе на основании данных о морфологии ДА–ОСЭ предложена упрощенная модель ДА-агрегата. В этой модели найдены собственные функции и собственные значения энергии СПЗ и ЭДП. Квантовый выход фотоэффекта и возможные механизмы потерь обсуждаются в пятом разделе. Выводы собраны в шестом разделе. Детали расчетов представлены в Приложении.

II. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

Поглощение света в ДА–ОСЭ обусловлено вертикальными (в отсутствие смещений ядер) двумя электронными переходами с высшей заполненной орбитали донора HOMO-D на низшую свободную орбиталь той же молекулы донора LUMO-D, когда образуется полоса МЭ, и переходом на низшую свободную орбиталь акцептора LUMO-A, когда образуется полоса с переносом заряда (**НСПЗ**). Потенциальные поверхности трех электронных состояний, участвующих в указанных переходах схематически представлены на рис. 1. Интенсивности обеих полос определяются произведением квадратов матричных элементов дипольных электронных переходов ($M_S = \langle\psi_1^*|\, er_{01}\,|\psi_0\rangle$, $M_C = \langle\psi_A^*|\, er_{02}\,|\psi_0\rangle$) и квадратов ФФК, равных произведениям интегралов перекрывания всех колебательных функций нормальных колебаний в конечном состоянии с суммарной колебательной энергией ω

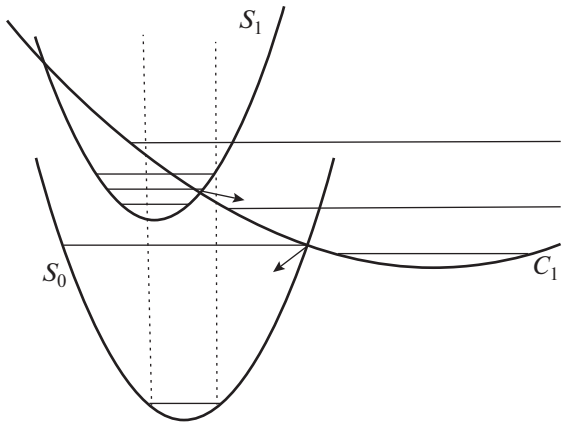

Рис. 1. Потенциальные кривые k-го нормального колебания в основном (S_0), низшем внутримолекулярном электронном состоянии S_1 и низшем состоянии с переносом заряда (C_1). Горизонтальными линиями показаны колебательные уровни с различными квантовыми числами. Вертикальные пунктирные линии ограничивают область нулевых колебаний. Для S_0 указан уровень $n_k = 0$ и уровень в точке пересечения S_0 и C_1 с наибольшим значением фактора ФК. В состоянии S_1 указаны низшие возбужденные колебательные подуровни с высокими факторами ФК для перехода $S_1 - C_1$, расположенные в окрестности точки пересечения потенциальных кривых.

$$I_S(\omega) = \left|\langle\psi_0|r|\psi_S^*\rangle\right|^2 \times$$
$$\times\left|\sum_{\omega}\prod_{k=1}^{3N-6}\langle\varphi_0(\omega_k, 0, q_k\,|\,\varphi(\omega_k^S, n_k^S, q_k^S)\rangle\right|^2, \qquad (3)$$
$$\omega = \sum_k n_k^S\omega_k^S\delta(\omega - n_k^S\omega_k^S).$$

Энергетическая зависимость ФФК определяет форму обеих полос. Поскольку электронная и колебательная волновые функции основного состояния локализованы (в масштабе радиусов молекулярных орбиталей и амплитуд нулевых колебаний δ_{0k} соответственно), форма и ширина полос определяются изменением потенциальных кривых возбужденных состояний в интервале $\left|q_k^{S(C)}\right| \le \delta_{0k}$, показанном вертикальными пунктирными линиями. Во внутримолекулярном переходе

$S_0 \to S_1$ преимущественно участвуют колебания с малыми смещениями минимума потенциала и, следовательно, малыми колебательными числами. Напротив, в переходе $S_0 \to C_1$, важны колебания с большими смещениями, вызванными изменением геометрии ионов $Д^+, А^-$ по сравнению с молекулами Д и А. Для таких колебаний значения ФФК максимальны, когда в интервале δ_{0k} расположены точки поворота потенциальных кривых и квантовые числа $n_k^C \gg 1$. Такая конфигурация возникает, если минимум потенциала НСПЗ меньше, чем МЭ.

Хотя матричный элемент электронного перехода $S_0 \to C_1$ $M_C \ll M_S$ мал, из-за экспоненциально малого перекрывания орбиталей HOMO-D и LUMO-A интенсивность полосы СП возрастает, если пересечение потенциальных кривых S_1 и C_1 происходит в интервале δ_{0k}, что приводит к смешиванию состояний с колебательными числами $n_k^S \sim 1$, $n_k^C \gg 1$. В смешанном состоянии электронные волновые функции являются линейными комбинациями функций ДА и $Д^+А^-$, что уменьшает эффективные заряды в НСПЗ и энергию кулоновской связи. Таким образом, при большом смещении положений равновесия C_1 и пересечении потенциальных кривых S_1 и C_1 в области минимума потенциала основного состояния, в спектре поглощения ДА возникает низкочастотная полоса ПЗ с достаточно высокой интенсивностью.

III. ВЕРОЯТНОСТИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ $C_1 \to S_0$ И $C_1 \to C_2$

Вероятности безылучательных электронно-колебательных переходов определяются произведениями матричных элементов взаимодействия электронных состояний и колебательными ФФК, которые, как отмечено в Приложении, максимальны в области пересечения потенциальных кривых. Схема переходов, участвующих в релаксации НСПЗ, приведена на рис. 2. Рекомбинационный переход $C_1 \to S_0$ возможен и через точку пересечения этих состояний, и с промежуточным образованием S_1 через другую точку пересечения. Дальнейшее разделение зарядов происходит в переходе $C_1 \to C_2$, где C_2 – следующее по энергии СПЗ (верхняя панель). В условиях интенсивной полосы поглощения ПЗ, рассмотренных в предыдущем разделе, оба перехода $C_1 \to S_1$ и $C_1 \to S_0$ являются термически активированными и возможны только с поглощением фононов, причем высота барьера в точке пересечения для первого перехода больше, чем для второго, так что прямой переход $C_1 \to S_0$ следует считать более вероятным.

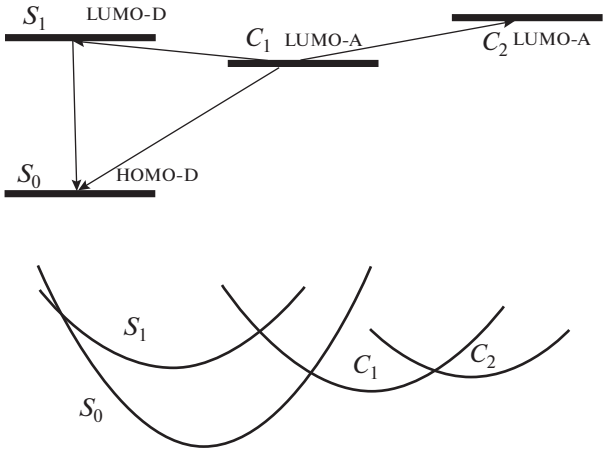

Рис. 2. Схема безызлучательных электронно-колебательных переходов из низшего состояния с переносом заряда C_1 в основное состояние S_0 и в следующее состояние ПЗ большей энергией C_2.

Переход $C_1 \to C_2$ также требует затраты тепловой энергии, так что эффективность разделения зарядов определяет отношение вероятностей термически активированных переходов $C_1 \to C_2(W_d)$ и $C_1 \to S_0(W_R)$. В силу большой разности энергий электронных состояний, в переходе $C_1 \to S_0$ участвуют колебания с различными квантовыми числами $n_k \gg n_k^{C_1}$, тогда как в переходе $C_1 \to C_2$ квантовые числа близки $n_k^{C_1} \approx n_k^{C_2}$. Как показано в Приложении, отношение ФФК для таких пересечений может быть различным в зависимости от плотности колебательных состояний. Можно указать только очевидное условие, при котором отношение $W_d/W_R > 1$: энергия конического пересечения для перехода $C_1 \to S_0$ настолько больше, чем для перехода $C_1 \to C_2$ что активационный фактор является доминирующим

$$E_S^{\#} - E_2^{\#} > k_B T \ln(\Phi_{CS}^{\#} / \Phi_{CC_2}). \quad (4)$$

Если условие (4) выполняется, последующие процессы диссоциации более высоколежащих СПЗ также являются термически активированными переходами, так что переход СПЗ в ЭДП является и некогерентным и состоит из некоррелированных прыжков через барьеры, разделяющими состояния с увеличивающимся средним расстоянием между электроном и дыркой, энергия связи которых в ЭДП не превышает тепловой энергии.

IV. МОДЕЛЬ ДА АГРЕГАТА

Рассмотрим энергетический спектр СПЗ для выбранной модели ДА-агрегата. Для одномерных

цепочек одинаковых молекул, рассмотренных в [1, 2], удобной моделью оказалась молекулярная цепочка с одинаковым расстоянием между узлами. Эта модель позволила воспроизвести основные характеристики СПЗ и механизм их рекомбинации и превращения в носители тока. Та же модель, в применении к молекулярным цепочкам с примесями, позволила найти спектры собственных значений и волновые функции локализованных и делокализованных (внутризонных) примесных состояний [5–7]. Следуя тому же рецепту, рассмотрим модель ДА-агрегата в виде двух параллельных цепочек, состоящих из узлов донора или акцептора. Расстояние между узами вдоль цепочек равно na_0, а между цепочками b_0. В таком агрегате образуются СПЗ с различным расстоянием na_0 между узлами $Д^+$ и $А^-$, на которых локализованы электрон и дырка. Параметрами модели являются диагональные матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействия H_{AD} электрона и дырки на молекулярных орбиталях, показанные на верхней панели рис. 2, и зависящие только от n при фиксированном узле партнера (например, n_D)

$$V(n) = \\ = \langle \Psi_D^*(n_D)\Psi_A^*(n_D+n)|H_{AD}|\Psi_A(n_D+n)\Psi_D(n_D)\rangle \quad (5)$$

недиагональные матричные элементы переноса только электрона или только дырки на соседний узел ($n \to n+1, n_D \to n_D$)

$$h^{\pm}(n) = \\ = \langle \Psi_D^*(n_D)\Psi_A^*(n_D+n)|H_{AD}|\Psi_A(n_D+n+1)\Psi_D(n_D)\rangle \quad (6)$$

и матричные элементы переноса СПЗ как целого, при котором происходит одновременный перенос обоих зарядов на один узел ($n \to n, n_D \to n_D + 1$)

$$J_n(n_d) = \langle \Psi_D^*(n_D)\Psi_A^*(n_D+n)|H_{AD}|\Psi_A(n_D+1,n+1)\Psi_D(n_D+1,n+1)\rangle. \quad (7)$$

Переменные n и n_D описывающее движение электрона и дырки и экситона с переносом заряда, как целого, разделяются. В силу слабого перекрывания орбиталей соседних узлов матричные элементы, (7) $J_n \sim h(n)S_n$, где интеграл перекрывания S_n экспоненциально мал, $J_n \ll h(n)$, так что СПЗ быстрее рекомбинируют и распадаются, чем мигрируют (см. рис. 2). Собственные значения энергии и волновые функции СПЗ в виде суперпозиции амплитуд функций, локализованных на узлах, находятся из решения векового уравнения с элементами (6)–(8) [1, 2, 5–7]. Заменяя распределение электронной плотности не молекулярной орбитали точечным зарядом на узле и исходя из геометрии двойной цепочки, выберем кулоновский потенциал в виде

$$V(n) = \begin{cases} V_0, \ n = 0 \\ V_1\left(1 + \dfrac{a_0^2}{b_0^2}(n-1)^2\right)^{-1/2}, \ n \geq 1, \end{cases} \quad (8)$$

где V_0 и V_1 – энергия ионизации МЭ и НСПЗ, соответствующие типичным экспериментальным значениям. Результаты расчета, выполненного при упрощающих предположениях $h^{\pm} = h, J_0 = 0$, слабо влияющих на рассматриваемые зависимости, показаны на рис. 3. На верхней панели сравниваются потенциал (8) и спектр собственных значений энергии. Зона МЭ расположена выше зоны проводимости, за счет взаимодействия с НПЗ ее энергия увеличивается. Уровень $n = 1$ является низшим электронным возбужденным состоянием и его энергия меньше V_1, $E_1 \approx -\left(V_1^2 + 4h^2\right)^{1/2}$. Энергия следующих уровней растет, стремясь к краю зоны проводимости. При $n \gg 1$, когда $V(n) \leq 2h$, спектр собственных значений слабо зависит от V_1, и $E_n \sim n^{-2}$, что соответствует экситонам большого радиуса в среде с эффективной диэлектрической постоянной κ, характеризующей динамическую поляризацию среды свободным зарядом. Значению $V_1 = 0.2$ эВ на рис. 3 соответствует $\kappa = 10$. Эта оценка показывает, что при больших n СПЗ в ДА–ОСЭ напоминают экситоны Ванье в неорганических полупроводниках, тогда как МЭ и НСПЗ являются экситонами Френкеля. Переход от вторых к первым происходит в довольно узком интервале n от 5 до 7 (нижняя панель на рис. 3).

V. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЭФФЕКТА В ДА–ОСЭ

Предыдущее рассмотрение показывает, что феноменологическое описание фотоэффекта сводится к решению кинетических уравнений для населенностей СПЗ и ЭДП, аналогичных применяемых в задачах фотопроводимости полупроводника с дискретным спектром ловушек [41].

Спектр ловушек, расположенных ниже дна зоны проводимости, показан на верхней панели рис. 3. В отличие от обычно рассматриваемой модели, СПЗ являются не только ловушками, но и центрами рекомбинации, в которых наряду с переходами $\Delta n = 1$ возможны переходы $\Delta n = -1$. Вместе с превращением МЭ в НСПЗ, процессы

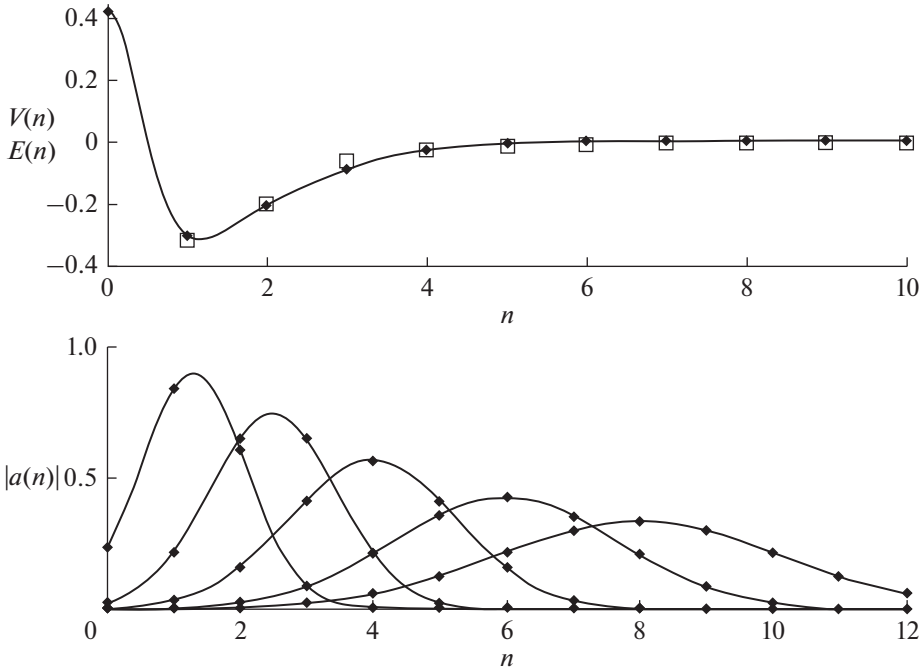

Рис. 3. Спектр и волновые функции МЭ и СПЗ в модельном ДА-агрегате из параллельных цепочек молекул донора и акцептора. Верхняя панель: сплошная кривая – потенциал (8), квадратами показаны собственные значения энергии. $V_0 = 0.4$ эВ, $V_1 = 0.25$ эВ, $h = 0.04$ эВ, как функции n – числа узлов, разделяющих $Д^+$ и $А^-$. Нижняя панель: амплитуды функций с различными n в собственных функциях с квантовыми числами 1, 2, 3, 4, 5 показаны точками на кривых слева направо. Сплошные кривые – гауссианы, аппроксимирующие распределения амплитуд в собственных функциях.

рекомбинации СПЗ являются причинами энергетических потерь в ДА–ОСЭ. Еще один источник потерь – запрещенные по спину синглет-триплетные переходы в СПЗ с $n \gg 1$, в которых синглет-триплетные расщепления становятся меньше матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, образующиеся в переходах $\Delta n = -1$ триплетные СПЗ последовательно превращаются в состояния с растущим сингет-триплетным расщеплением вплоть до триплетных МЭ. Эти состояния расположены глубоко в запрещенной зоне и не участвуют в фотоэффекте. Суммарная скорость рекомбинации по всем перечисленным каналам должна удовлетворять условию (4), которое является основным для АД–ОСЭ с высоким квантовым выходом. Источником токовых потерь являются процессы рекомбинации в неоднородных полях на границах между агрегатами в ОГП. Скорости этих рекомбинационных процессов еще не определены, хотя достигнутые значения коэффициентов преобразования убеждают в том, что имеются возможности их уменьшить в дальнейшем. Для определения механизма и скоростей рекомбинационных процессов, возможно, окажутся полезными измерения высоко разрешенных спектров ДА-комплексов в твердых растворов при низких температурах и спектров высокочастотных диэлектрических потерь. Процессы переноса на границах раздела между агрегатами в сильных неоднородных электрических полях существующих в ДА–ОСЭ (со средней напряженностью ~10^5 В/см), в этой статье не рассматривались и требуют специального исследования.

V. ВЫВОДЫ

1. Двухкомпонентные ДА–ОСЭ, в электронно-колебательном спектре поглощения которых при сопоставимых интегральных интенсивностях энергия полосы ПЗ меньше, чем МЭ, не описываются одномерной моделью молекулярной цепочки, применимой для описания однокомпонентных ОСЭ.

2. ДА–ОСЭ с указанным спектром состоят из трехмерных наноразмерных блоков, в которых число партнеров в ближайшем окружении донора и акцептора больше 2.

3. Время жизни НСПЗ C_1 на несколько порядков больше чем МЭ и определяется двумя конкурирующими термически активированными безызлучательными переходами – в основное состояние ($C_1 \to S_0$) и состояние с большим средним расстоянием между зарядами ($C_1 \to C_2$), вероятности которых одного порядка.

4. Энергия кулоновской связи электрона и дырки в НСПЗ в несколько раз меньше, чем в паре Д–А, вследствие делокализации по всем молекулам ближайшего окружения, и становится сравнимой с матричным элементом переноса между соседними состояниями СПЗ.

5. В результате делокализации электрона и дырки по молекулам ближайшего окружения и слабой кулоновской связи, энергии СПЗ C_n, $n \geq 2$ расположены вблизи дна зоны проводимости и диссоциация этих состояний большого радиуса, с образованием электронно-дырочных пар более вероятна, чем их рекомбинация.

6. Предложенная модель ДА–ОСЭ определяет условия, при которых квантовый выход фотоэффекта близок к 1.

7. Хотя параметры в этих условиях трудно определить с помощью квантово-химических расчетов больших молекул, их можно найти из анализа спектров поглощения и флуоресценции ДА–ОСЭ в сравнении со спектрами пар в твердых растворах.

Приложение

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДА-КОМПЛЕКСАХ

В адиабатическом приближении волновые функции основного электронного состояния S_0 имеет вид

$$\Psi_0(n) = \psi_0(r)\Phi(\omega_k, n_k, q_k),$$
$$\Phi(\omega_k, n_k, q_k) = \prod_{k=1}^{3N-6} \varphi(\omega_k, n_k, q_k),\ n = \{n_k\}, \quad (\text{П1})$$

где $\psi_0(r)$ – электронная волновая функция верхней занятой молекулярной орбитали (НОМО), $\varphi(\omega_k, n_k, q_k)$ – колебательные волновые функции нормальных колебаний, характеризуемые собственными частотами ω_k, квантовыми числами n_k и координатами q_k. Волновую функцию низшего возбужденного состояния S_1 можно представить в такой же форме

$$\Psi_S(n) = \psi_S(r)\prod_{k=1}^{3N-6} \varphi(\omega_k^S, n_k^S, q_k^S),\ n = \{n_k\}. \quad (\text{П2})$$

Интенсивность и форму полосы вертикального электронно-колебательного перехода $S_0 \to S_1$ определяет матричный элемент дипольного 00-перехода (в отсутствие смещений ядер) и факторов Франка–Кондона для совокупности всех $(3N - 6)$ нормальных колебаний N-атомной молекулы с различными частотами и колебательными числами

$$I_S(\omega) = \left|\left\langle \psi_0 \middle| r \middle| \psi_S^* \right\rangle\right|^2 \times$$
$$\times \left| \sum_{\omega} \prod_{k=1}^{3N-6} \left\langle \varphi_0(\omega_k, 0, q_k \middle| \varphi\left(\omega_k^S, n_k^S, q_k^S\right)\right\rangle \right|^2, \quad (\text{П3})$$
$$\omega = \sum_k n_k^S \omega_k^S \delta(\omega - n_k^S \omega_k^S),$$

где сумма взята по всем комбинациям нормальных колебаний с частотами и квантовыми числами $\left\{n_k^S, \omega_k^S\right\}$, суммарная энергия которых равна ω. Если пренебречь равновесной населенностью возбужденных колебательных подуровней основного электронного состояния, значения ФФК в (3) равны произведениям интегралов перекрывания волновых функций осцилляторов $\left\{n_k^S, \omega_k^S\right\}$ с волновой функцией основного состояния $\Phi(\omega_k, 0, q_k)$, область локализации которого определяют амплитуды нулевых k-колебаний. Когда смещения минимумов потенциала в возбужденном и основном электронном состояниях меньше амплитуды нулевых колебаний в S_0, $a_{0k} = \left(\hbar/m_k\omega_k^0\right)^{1/2}$, ФФК близки к 1. Колебательные волновые функции высоко возбужденных колебательных подуровней состояния S_1, в которых $n_k \gg 1$, локализованы в малой окрестности точек поворота [36], где кинетическая энергия k-колебания равна нулю, а потенциальная энергия – $E_k \approx n_k q_k \approx \omega_k(q_k - \langle q_k \rangle)^2$, где $\langle q_k \rangle$ – смещения минимума потенциала в S_1 и, следовательно, близки к 1, когда $E_k \approx \omega - E_S$, где E_S – разность энергий минимумов потенциальных кривых состояний S_1 и S_0. Из этой оценки следует, что ширину полосы поглощения определяет интервал ω с большим значением ФФК, где потенциал k-колебания возрастает за счет роста его амплитуды на a_{0k} (см. рис. 1).

Если в спектре разделить колебания с малыми и большими смещениями, то большие ФФК наблюдаются, когда колебательная энергия сосредоточена в нормальных колебаниях с большими смещениями, а квантовые числа колебаний с малыми смещениями малы.

Совокупность потенциальных кривых для нормальных колебаний и их комбинаций с различными квантовыми числами (комбинационных высоковозбужденных колебаний) образуют $(3N - 6)$-мерную поверхность потенциальной энергии (**ППЭ**) электронного состояния. Пересечение ППЭ электронных состояний имеет форму конических пересечения и определяет область координат и энергий, в которой происходят сверхбыстрые неадиабатические переходы между этими состояниями [36–38]. Высокая скорость перехода обусловлена наличием “воронки” в вершине двой-

ного конуса, где колебательные волновые функции электронных состояний перемешиваются собственными колебательно-вращательными функциями конического пересечения, что приводит к максимальным значениям ФФК. Скорость безызлучательных переходов ограничена скоростями термически активированных процессов, обеспечивающих потоки частиц в область воронки. По данным фемтосекундной спектроскопии [39, 40], времена жизни электронно-колебательных состояний, связанных коническими пересечениями, составляют ~10^{-12} с.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по проекту Программы Президиума РАН П22 и по теме Государственного задания № 0089-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. V. 101. P. 17.
2. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // ЖЭТФ. 2018. V. 127. P. 566.
3. *Clarke T.M., Durrant J.R.* // Chem.Rev. 2010. V. 110. P. 6736.
4. *Dimitrov S.D., Bakulin A.A., Nielsen C.B., Schroeder B.C., Du J.P., Bronstein H., McCulloch I., Friend R.H., Durrant J.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 18189.
5. *Bassler H., Kohler A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 28451.
6. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 375.
7. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 385.
8. *Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 480.
9. *Panda P., Veldman D., Sweelssen J., Bastiansen J.J.A., Langevelt-Voss B.M.W.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 5076.
10. *Kiezke T.* // Adv. Optoelectronics. 2007. № 1D 40285.
11. *Chidichimo G., Filippelli L.* // Intern. J. Photoenergy 2010. № 1D123534.
12. *Li G., Zhu R., Yang Y.* // Nature Photonics 2012. V. 6. P. 153.
13. *Sharber M.C., Sariciftci N.S.* // Progr. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 1929.
14. *Huang Y., Kramer E.J., Heeger A.J., Bazan G.C.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P.7006.
15. *Suzaki A., Zushi M., Suzuki H., Ogahama S., Akiyama T., Oku T.* // AIP Conference Proc. 2014. V. 1585. P. 164.
16. *Liao H-C., Chen P-S., Chang R.P.H., Su W.F.* // Polymers. 2014. V. 6. P. 2784.
17. *Kang H., Kim G., Kim J., Kwon S., Kim H., Lee K.* // Advanced Materials. 2016. V. 28. P. 7821. Bulk hetero-organic solar cells: five core technologies. junctions
18. *Trindade A.J., Pereira L.* // Intern. J. Photoenergy 2017. № 1D1364152.
19. *Ganesamoorthy R., Sathiyan G., Sakthivel P.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V. 161. P. 102.
20. *Zheng Z., Tummala N.R., Fu Y-T., Coropceanu V. Bredas J-L.* // Appl. Mater.Interfaces. 2017. V. 9. P. 18095.
21. *Zhang M., Ma Y., Qheng Q.* // Frontier Chem. 2018. V. 6. № 00427.
22. *Chen X-K., Coropceanu V., Bredas J-L.* // Nature Com. 2018 V. 9. № 5295.
23. *List M., Sarkar T., Perkhun Op., Ackerman J., Luo C., Wurfel U.* // Nature Com. 2018. V. 9. № 3631.
24. *Coropceanu V., Chen X-K., Wang T., Zheng Z., Bredas J-L.* // Nature Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 699.
25. *Ferron T., Waldrip M., Pope M., Collins B.A.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 22701. 4536.
26. *Liu X., Rand B.P., Forrest S.R.* // Trends in Chem. 2019. Sept. 05.
27. *Sun H., Chen F. Chen Z-K.* // Materials Today. 2019. V. 24. P. 94.
28. *Suman A., Singh S.P.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 22701.
29. *Speller E., Clarke A.J., Luke J., Lee H.K.H., Durrant J.R. li N., Wang T., Wong H.C., Kim H-C., Tsoi W.C., Li Z.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23361.
30. *Gaspar H., Figueira F., Pereira L., Mendes A., Viana J.C., Bernardo G.* // Materials. 2018. V. 11. № 2560.
31. *Fan B., Zhang W., Ying L., Zhang D., Li M., Lin Y., Xia R., Liu F., Yip H-L., Li N. Ma Y., Brabec C.J., Cao Y.* // Nature Commun. 2019. V. 10. № 4100.
32. *Nelson J., Kirpatrick J., Ravirajan R.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 085303.
33. *Kirchartz T., Bart B.E., Taretto K., Rau U.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 69. № 094513.
34. *Giebin N.C., Wiederrecht G.P., Wasielewski M.R., Forrest S.R.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 195326.
35. *Wu J.S., Cheng S.W., Cheng Y.J., Hsu C.S.* // Chem. Soc. Rev. V. 44. P. 1113.
36. *Domcke W., Stock G.* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 100. P. 1.
37. *Zhu C., Teranishi Y., Nakamura H.* // Adv. Chem. Phys. 2001. V. 117. P. 127.
38. *Chen L., Gelin M.F., Chernyak V.Y., Domcke W., Zhao Y.* // Farad Discuss. 2016. V. 194. P. 61.
39. *Guo Y., Bhattacharya., Bernstein E.R.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 115. P. 9349.
40. *Medders G.R., Alguire E.C., Jain A., Subotnik J.E.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 1425.
41. *Бьюб Р.* Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962.