

УДК 541.141

## ФОТОЭФФЕКТ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ. I. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ

© 2020 г. В. А. Бендерский<sup>а</sup>, \*, И. П. Ким<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 06.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

На основании полученных ранее данных [1, 2], согласно которым квантовый выход фотоэффекта ( $\gamma$ ) в кристаллах  $b$  – формы фталоцианинов без металла(I) и меди(II) одинаков для электронов и дырок и обладает аррениусовской зависимостью от температуры с энергией активации  $E_\gamma$ , равной разности ширины запрещенной зоны и энергии молекулярных экситонов (МЭ), предложена трехмерная стохастическая модель термической ионизации МЭ, рассматриваемой как последовательность обратимых переходов из МЭ в низшее состояния с переносом заряда (СПЗ) и затем в СПЗ с растущей длиной переноса. Найдено соотношение между  $E_\gamma$  и радиальной плотностью СПЗ, при которой вероятность разделения зарядов больше, чем гибели СПЗ.

*Ключевые слова:* фталоцианины, молекулярные экситоны, состояния с переносом заряда, квантовый выход носителей тока

DOI: 10.31857/S0023119320050034

### I. ВВЕДЕНИЕ

Многолетние исследования фотоэффекта в органических материалах недавно ознаменовались созданием лабораторных образцов органических солнечных элементов (ОСЭ) с высоким (до 17%) коэффициентом преобразования солнечного излучения в электрическую энергию [3–14]. Основное отличие ОСЭ от устройств на основе неорганических полупроводников состоит в том, что поглощение света обусловлено внутримолекулярными оптическими переходами, при которых образуются не носители тока, а молекулярные экситоны (МЭ), способные переносить энергию, но не создающие фототок.

Прогресс в создании эффективных ОСЭ достигнут для большого числа веществ с различным составом и строением молекул, обладающих, тем не менее, рядом общих свойств, определяющих их эффективность в составе ОСЭ. Установить эти свойства и определить их количественные характеристики – очевидная, но еще не решенная задача. Один из возможных путей ее решения – выбрать одно из достаточно хорошо изученных веществ, применяемых в ОСЭ, и на его примере проследить предполагаемые механизмы образования и переноса МЭ и носителей тока. Одними

из таких веществ являются фталоцианины (Pc) различных металлов – искусственные красители, близкие по строению к порфирину, основному компоненту собирающих свет природных агрегатов [15]. Pc обладают высокой термической устойчивостью (в молекуле отсутствуют химические связи с энергиями разрыва, меньшими 70 Ккал/моль), легко очищаются до содержания примесей  $\sim 1$  ppm и доступны как в виде кристаллов, так и микронных и субмикронных слоев, применяемых ОСЭ. Перечислим основные свойства фталоцианинов, оправдывающие их выбор в качестве эталона: 1) кристаллографическая упаковка плоских молекул в стопки с параллельным расположением их плоскостей на расстоянии Ван-дер-Ваальсова контакта ( $\sim 0.4$  нм), и расстоянием между стопками, определяемым размерами молекулы в плоскости ( $\sim 1.3$  нм); 2) интенсивные полосы экситонного поглощения с 00-переходом в области энергии МЭ ( $E_S = 1.71–1.74$  эВ для фталоцианина без металла  $H_2Pc$ ); 3) ширина запрещенной зоны  $\Delta = 1.94–1.97$  эВ и отсутствие межзонных переходов [16, 17]; 4) узкие (шириной, меньше 0.1 эВ) зоны разрешенной энергии как МЭ, так и носителей тока; 5) образование состояний с переносом заряда и смешанных кристаллов

с молекулами акцепторов, обладающими более высоким сродством к электрону, чем молекулы Рс. Все перечисленные характеристики присущи большинству материалов для ОСЭ [18].

В этой серии статей мы представим сравнительный обзор основных оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов и поликристаллических слоев Рс вместе с теоретическим описанием этих свойств в моделях, большинство из которых появилось намного позднее результатов измерений. Ранее систематическое сопоставление экспериментальных данных с этими теоретическими представлениями не проводилось.

В первом разделе статьи рассмотрена термическая ионизация МЭ, обусловленная тем, что разность  $\Delta - E_S$  лишь в  $\sim 10$  раз превышает тепловую энергию (в  $\text{H}_2\text{Pc}$   $(\Delta - E_S)/k_B T = 8-10$  при 300 К), что позволяет детектировать образование и перенос носителей тока, пользуясь результатами импульсных фотоэлектрических измерений, обладающих высокой чувствительностью и позволяющих детектировать малые изменения заряда ( $> 10^{-9}$  Кл). Процесс ионизации рассматривается как последовательность обратимых переходов между состояниями с переносом заряда (СПЗ), которым принадлежит ключевая роль в фотоэффекте в органических материалах. Кинетическая модель таких переходов позволяет представить квантовый выход фотоэффекта в виде отношения вероятностей прямых и обратных переходов между СПЗ и выявить условия, при которых МЭ и СПЗ превращаются в носители тока быстрее, чем гибнут. Экспериментальные данные собраны во втором разделе. Трехмерная кинетическая модель превращения МЭ в носители тока с промежуточным обратимым образованием СПЗ с растущей длиной переноса заряда рассмотрена в третьем разделе, где показано, что отношение скоростей прямых и обратных переходов зависит от разности энергий и радиальной плотности СПЗ, которая в четвертом разделе представлена в виде огрубленного разложения по стохастическим шаровым слоям, образующимся в результате перемешивания состояний с близкой длиной переноса в процессе ее роста. В пятом и шестом разделах найдены квантовый выход фотоэффекта и распределение концентраций СПЗ.

## II. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЭФФЕКТА

В спектре отражения света, поляризованного по кристаллографическим осям  $a$  и  $b$  ( $a \perp b$ ), в кристаллах  $\text{H}_2\text{Pc}$  и  $\text{CuPc}$  при 4.2 и 77 К наблюдаются длинноволновые полосы с максимумами 1.71(1.77) и 1.71(1.74) эВ соответственно. Полуширина полос  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ , давидовское расщепление  $320-350 \text{ см}^{-1}$ , поляризационное отношение 3.0–3.6. Высокая поляризация и наличие расщепления показывают, что в результате оптического пе-

рехода образуются МЭ, отличающиеся от локализованных возбужденных состояний молекул тем, что их время жизни больше, чем перехода между соседними узлами. Ширина полос свидетельствует о сильном электронно-колебательном взаимодействии, типичном для молекулярных кристаллов, например, кристаллов антрацена, тетрацена и пентацена [19].

Квантовый выход фотоэффекта измерен методом кристаллического счетчика под действием импульсов света с длиной волны 580, 625, и 670 нм длительностью 20 нс [1]. Число фотонов измерялось независимо, так что отношение образующегося числа электронов к числу фотонов позволяло найти абсолютные значения квантового выхода. Квантовый выход электронов и дырок определяется величиной заряда в условиях насыщения, когда на коллекторе собираются все образовавшиеся носители тока. Поглощение света в слое  $\sim 1/k \approx 0.3 \text{ мкм}$  создает зону генерации носителей тока с квазистационарной концентрацией МЭ (длительность импульса накачки много больше  $\tau_S \approx (2-4) \times 10^{-11} \text{ с}$  [20, 21]), из которой внешнее электрическое поле  $V_0 = 10^2-10^3 \text{ В}$  полностью извлекает образующиеся носители тока с подвижностью  $\mu$  ( $\mu_n \approx \mu_p \approx 0.5 \text{ см}^2/\text{Вс}$ , время пролета зоны  $\sim (k^2 \mu V_0)^{-1}$  больше времени жизни МЭ и короче времени рекомбинации в ней носителей тока). Измерения выполнены при направлении освещения и приложенного электрического поля вдоль нормали к плоскости кристалла  $ab$ . Проводимость кристаллов  $\text{H}_2\text{Pc}$  и  $\text{CuPc}$  близка к собственной ( $(1-2) \times 10^{-15}$  и  $(7-8) \times 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  соответственно) в интервале температур 250–350 К.

Результаты сводятся к следующим. Квантовый выход фотоэффекта электронов и дырок одинаков во всем температурном интервале, не зависит от длины волны света и описывается аррениусовской зависимостью

$$Y = Y_n = Y_p = Y_0 \exp(-E_Y/k_B T). \quad (1)$$

При 290 К значения квантового выхода равны  $(3-7) \times 10^{-5}$  и  $(1-3) \times 10^{-5}$ , энергии активации — 0.19 и 0.25 эВ для кристаллов  $\text{H}_2\text{Pc}$  и  $\text{CuPc}$  соответственно.

Зависимость (1) выполняется, если фотоэффект обусловлен либо межзонным переходом с участием колебательно возбужденных молекул в основном электронном состоянии, либо термической ионизацией образующихся МЭ. В первом механизме зависимость (1) должна исчезать, когда энергия фотонов  $\hbar\Omega$  становится больше ширины запрещенной зоны  $\Delta$ , что не наблюдалось. Подобная зависимость  $Y(\Omega)$  имела бы место и при ионизации колебательно возбужденных МЭ с энергией, большей  $\Delta$ . Отсутствие зависимости

квантового выхода от энергии фотонов говорит также о том, что поглощение света сопровождается быстрой колебательной релаксацией МЭ, которая предшествует последующей ионизации МЭ в основном колебательном состоянии. Из условия ионизационного равновесия скорость ионизации равна

$$W_S = \gamma_{np} \frac{N_c N_v}{N_s} \exp(-(\Delta - E_S)/k_B T), \quad (2)$$

где  $N_c$ ,  $N_v$ ,  $N_s$  – плотности состояний в зоне проводимости, валентной и экситонной зонах соответственно,  $\gamma_{np}$  – константа скорости электронно-дырочной рекомбинации с образованием МЭ. Квантовый выход определяется отношением скоростей ионизации и гибели МЭ по всем излучательным и безызлучательным каналам, равной обратному времени жизни  $1/\tau_S$

$$Y = (1 + 1/W_S \tau_S)^{-1}. \quad (3)$$

Поскольку для узких зон плотности состояний одного порядка с плотностью молекул (в кристаллах Рс  $N_0 = 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) и  $Y \ll 1$ , из (1)–(3) следует, что скорости бимолекулярной рекомбинации и гибели МЭ одного порядка

$$\gamma_{np} N_0 \approx 1/\tau_S. \quad (4)$$

При указанном выше значении  $\tau_S$   $\gamma_{np} = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , что более чем на два порядка меньше ожидаемой константы скорости кулоновского захвата ( $\sim 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ) частицы с массой свободного электрона  $m_0$  и тепловой скоростью  $(2k_B T/m_0)^{1/2}$ . Причинами различия могут быть узкие зоны носителей тока, в которых эффективная масса на порядки больше  $m_0$ , и образование промежуточных состояний с сечениями захвата большими, чем образования МЭ. Хотя МЭ является ближайшим по энергии детектируемым состоянием к электронно-дырочной паре, между ними расположена последовательность состояний с переносом заряда (СПЗ), которые являются промежуточными в процессе рекомбинации. Эти состояния характерны для 1 : 1 комплексов, состоящих из молекул донора и акцептора [22–24]. Хотя в спектрах однокомпонентных молекулярных кристаллов СПЗ не удается детектировать на фоне интенсивных полос МЭ, спектр СПЗ детально изучен теоретически на примере одномерной модели молекулярного кристалла [25–28]. Одномерная модель не только допускает точное аналитическое решение задачи на собственные значения, но и позволяет найти условия, при которых возрастает квантовый выход фотоэффекта, в частности, при увеличении матричных элементов переноса. В [29, 30] предсказано, что в одномерной модели ионизация СПЗ в сильных электрических

полях, возникающих в тонких  $pn$ -переходах, способна обеспечить квантовый выход, близкий к 1. Однако участие СПЗ в кинетике ионизации МЭ в трехмерных кристаллах ранее не рассматривалась. Основная цель этой статьи – показать, что в трехмерной среде вероятность ионизации МЭ и СПЗ на порядки выше предсказываемых одномерной моделью.

### III. ИОНИЗАЦИЯ ЭКСИТОНОВ – ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ СПЗ

В условиях теплового равновесия ионизация МЭ связана с образованием низшего СПЗ  $C_1$  (НСПЗ), в котором электрон и дырка локализованы на соседних узлах решетки, расположенных по оси стопки  $\vec{b}$  на расстоянии постоянной решетки  $b$ , в котором кулоновская связь между ними максимальна, но меньше, чем в МЭ. В следующем по энергии СПЗ  $C_2$  дырка остается на том же узле, а электрон занимает один из узлов второй координационной сферы, принадлежащих либо той же стопке на расстоянии  $2b$ , либо одной из соседних стопок, на расстоянии, определяемом постоянными решетки  $a, c \gg b$ . По такой же схеме образуются высшие СПЗ  $n \geq 3$ , спектр которых сходится ко дну зоны проводимости, если локализована дырка, так что энергия СПЗ в трехмерной решетке определяется совокупностью трех целых чисел

$$n = n(n_a, n_b, n_c) \quad (5)$$

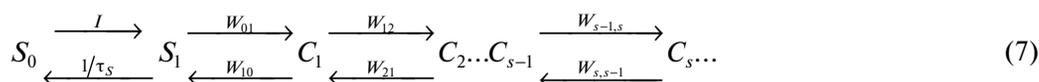
определяющих число периодов решетки по ее осям. В противоположном случае локализации электрона, следом за НСПЗ образуются состояния, в которых дырка последовательно занимает узлы в других стопках, удаляясь от электрона. В одномерной модели смещение обоих зарядов вдоль цепочки узлов учитывается переходом к новым разделяющимся переменным – смещению центра тяжести СПЗ как целого и расстоянию между зарядами. Движение центра тяжести определяет ширину зон СПЗ, а изменение расстояния – изменение собственных значений кулоновской энергии зарядов при переходах  $\Delta n = \pm 1$ . При экспоненциально малом перекрытии молекулярных орбиталей соседних узлов, типичном для молекулярных кристаллов, матричные элементы переноса электрона и дырки по отдельности много больше, чем их переноса вместе, так что СПЗ с  $n \geq 2$  быстрее распадаются, чем перемешаются как целое, т.е. являются не экситонами, а локализованными возбужденными состояниями [19, 30].

Отметим различие МЭ и СПЗ. Матричные элементы экситонного переноса определяют сильное дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, присущее интенсивным излучательным переходам. В противоположность МЭ, дипольные моменты вертикальных оптических переходов из основного состояния в СПЗ малы из-за малых факторов Франка–Кондона, так что матричные элементы диполь-дипольного переноса и ширина зоны СПЗ даже по оси  $b$  малы, по сравнению с экситонной, и становится еще меньше по осям с большей длиной переноса. Если пренебречь матричными элементами переноса СПЗ, собственные значения их энергии определяются диагональными элементами кулоновского взаимодействия электрона и дырки, локализованных на узлах решетки  $0$  и  $n$ , которые можно представить эмпирическим соотношением

$$U_n = -U_1/R(n), \quad (6)$$

где коэффициент  $U_1$  определяется поляризацией кристалла и распределением электронной плотности в ионах, образующих СПЗ, и лежит в интервале  $(\Delta - E_S)/2 < U_1/b < (\Delta - E_S)$ . При  $n \gg 1$  в трехмерной решетке, в отличие от одномер-

ной, совокупности значений (6) все более плотно, но неравномерно заполняют интервалы  $[-U_1/R(n), -U_1/R(n+1)]$ , в которые попадают значения с различными сочетаниями (5). Для подобных систем с плотным нерегулярным спектром диагональных элементов эффективен метод случайных матриц гамильтониана, предложенный для описания сложных ядер [31, 32] и колебательных спектров больших молекул [33, 34]. В этом методе распределение собственных значений заменяется огрубленным, в котором вместо отдельных состояний  $\{C_n\}$  вводятся их совокупности  $\{C_s\}$ , число которых  $s \ll n$ , с эффективными значениями радиуса, локальной ширины распределения и числа состояний. Из приведенного качественного описания следует: 1) нет необходимости в расчете малых матричных элементов переноса СПЗ в трехмерной решетке; 2) собственные значения энергии СПЗ можно заменить диагональными элементами для огрубленного распределения, найти для них вероятности переходов между  $C_s$  и  $C_{s\pm 1}$ ; и 3) решить для них кинетическую задачу. Последовательность обратимых переходов



известна как кинетический процесс Беккера–Деринга, изучаемый в теории неразветвленных цепных реакций [35]. Кинетические уравнения для концентраций МЭ и огрубленных СПЗ в схеме (7) имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{S}_1 &= I - (\tau_s^{-1} - W_{01})S_1 + W_{10}C_1, \\ \dot{C}_1 &= W_{01}S_1 - (W_{10} + W_{12})C_1 + W_{21}C_2, \dots \\ \dot{C}_s &= W_{s-1,s}C_{s-1} - (W_{s,s-1} + W_{s,s+1})C_s + \\ &\quad + W_{s+1,s}C_{s+1}, \quad s \geq 2. \end{aligned} \quad (8)$$

Первое уравнение учитывает оптическую накачку перехода  $S_0 \rightarrow S_1$ , гибель МЭ и его превращение в НСПЗ. Второе уравнение для концентрации НСПЗ включает их образование из МЭ, гибель  $C_1 \rightarrow S_1$ ,  $S_0$  (обратный переход в МЭ и переход в основное состояние) и превращение в  $C_2$ . Вероятности переходов  $W_{s,s'}$  удовлетворяют условиям детального равновесия, постулирующим равенство скоростей прямых и обратных переходов при тепловом равновесии

$$\begin{aligned} W_{s,S+1}\bar{C}_s &= W_{s+1,S}\bar{C}_{s+1}, \quad \bar{C}_{s+1}/\bar{C}_s = \\ &= (N_{s+1}/N_s) \exp((E_s - E_{s+1})/k_B T), \end{aligned} \quad (9)$$

где  $N_s$  – плотность огрубленных состояний  $C_s$  с собственным значением энергии  $E_s$ , которые необходимо предварительно найти с помощью (6) для кристаллов Рс. Решение (8) требуется найти в квазистационарных условиях, когда концентрации всех СПЗ удовлетворяют не условиям равновесия, при которых отсутствует ток, а при постоянстве парциальных токов для всех  $C_s$ , когда парциальные токи одинаковы и равны сквозному току  $J$

$$J_s = W_{s,s+1}C_s - W_{s+1,s}C_{s+1} = J \quad (10)$$

(8) и (10) определяют совокупность концентраций, зависящих от одного параметра – квантового выхода, равного отношению сквозного тока к току оптической накачки

$$Y = J/I = (1 + q_1 + q_1q_2 + q_1q_2q_3 + \dots + q_1q_2q_3 \dots q_s + \dots)^{-1}, \quad (11)$$

где

$$q_s = W_{s,s-1}/W_{s,s+1}. \quad (12)$$

Следует отметить, что в схеме Беккера–Деринга квантовый выход зависит не от абсолютных значений вероятностей переходов, а только их от-

ношений, что упрощает кинетическую задачу в случае огрубленных распределений, удовлетворяющих условиям детального равновесия (9). Энергии активации прямых и обратных электронных переходов  $s \leftrightarrow s'$  связаны с разностью свободных энергий начального и конечного состояний факторами симметрии  $\alpha_{nn'}$

$$\begin{aligned} G_{nn'}^\# &= G_R + \alpha_{nn'}(G_n - G_{n'}), \\ G_{n'n}^\# &= G_R + (1 - \alpha_{nn'})(G_{n'} - G_n) \quad (13) \\ 0 &\leq \alpha_{nn'} \leq 1, \end{aligned}$$

где  $G_R$  – барьер, обусловленный изменением колебательного резервуара (см. например [36, 37]), и при  $G_R \gg |G_n - G_{n'}|$

$$\alpha_{nn'} \approx 1/2. \quad (14)$$

Выражения (13) и (14) позволяют переписать (11)

$$\begin{aligned} Y &= \left( 1 + (W_{01}\tau_S)^{-1} \left( 1 + \sum_n \exp(-(G_n - G_S)/2k_B T) \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp(-(\Delta - E_S)/k_B T) \right)^{-1}. \quad (15) \end{aligned}$$

Выражение (15) имеет тот же вид, что и феноменологическое соотношение (2), отличаясь от него префактором, в котором сумма учитывает уменьшение квантового выхода за счет обратных переходов в СПЗ. Этот префактор позволяет сделать важный вывод, не прибегая к численным расчетам. Если плотности состояний  $N_n$  не увеличиваются с ростом  $n$ , а энергия кулоновской связи монотонно уменьшается, так что при больших  $n$  значения

$$\begin{aligned} q_n &= \exp((G_{n-1} - G_{n+1})/2k_B T) = \\ &= \left( \frac{N_{n-1}}{N_{n+1}} \right) \exp((G_{n-1} - G_{n+1})/2k_B T) \geq 1 \quad (16) \end{aligned}$$

ряд в (15) расходится и квантовый выход равен нулю. Скорости обратных переходов больше, чем прямых и концентрации  $C_n$  экспоненциально уменьшаются. Эта ситуация соответствует одномерной цепочке, в которой плотность состояний постоянна и конечные значения  $Y$  возникают только за счет внешнего электрического поля, компенсирующего кулоновское притяжение [29]. Когда длина переноса  $n$  (число постоянных решетки, разделяющих узлы, на которых локализованы электрон и дырка) превышает значение  $n^*$ , при котором электронно-дырочный потенциал максимален, скорость обратных переходов становится меньше, чем прямых [29].

В трехмерном кристалле появляется еще одна причина разделения зарядов, обусловленная ростом плотности состояний с ростом  $n$ . Поэтому расчет квантового выхода ионизации МЭ нельзя

ограничить решением одномерной задачи, а необходимо предварительно найти плотность СПЗ в трехмерном кристалле.

#### IV. РАДИАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ СПЗ В МОНОКЛИННОЙ РЕШЕТКЕ

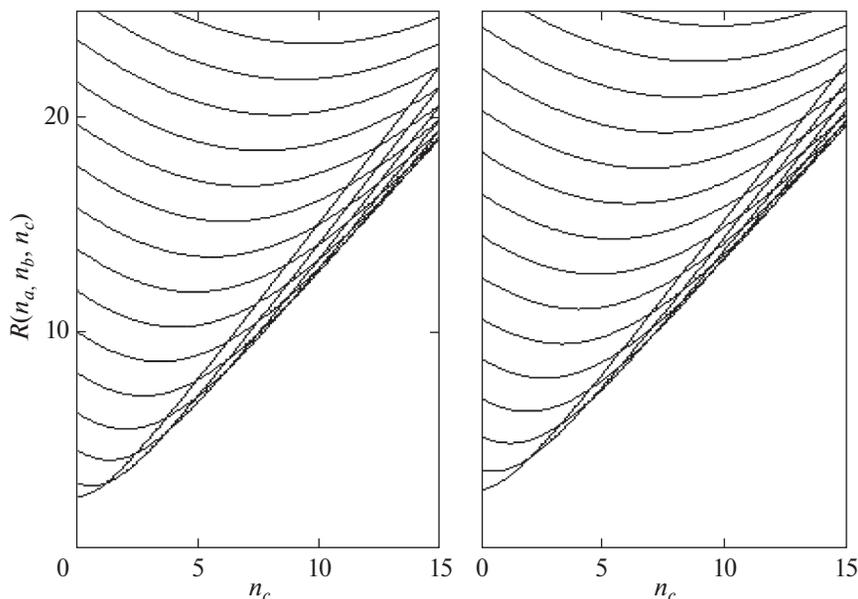
Плотность СПЗ, образующихся при переносе электрона от молекулы в узле  $(0, 0, 0)$  на молекулу в узле, определяемом тремя целыми числами  $(n_a, n_b, n_c)$ , определяется расстоянием между этими узлами

$$P(R) = \sum_n \delta(R - R_n), \quad R_n = R(n_a, n_b, n_c). \quad (17)$$

Результаты расчета  $R(n)$  для моноклинной решетки Pс ( $a = 1.96, b = 0.47, c = 1.48$  нм,  $\beta = 122^\circ$ ), с направлением стопок по оси  $b$  с наименьшей постоянной решетки, представлен на рис. 1. При  $R < 1$  нм,  $n_a = 0, n_b = 1, 2, n_c = 0$ , перенос происходит только в стопке по оси  $b$ . В узком интервале  $3 \leq N = \text{mod}(n) \leq 4$  в сумму входят ближайшие узлы соседних стопок, расположенные в плоскостях  $(ab)$  и  $(bc)$ , а при  $N > 4$  плотность определяют комбинации узлов с тремя ненулевыми индексами. Резкий рост  $P(R)$  в интервале  $3 \leq N \leq 4$ , соответствует переходу от одномерного переноса в стопке к трехмерному, в котором доминируют переходы между стопками. Особенность этого перехода состоит в том, что оси  $a, b, c$  не ортогональны ( $\beta \neq \pi/2$ ) и при различных значениях трех постоянных решетки  $b \ll a \approx c$ , одинаковые значения  $R_n$  возникают при различных комбинациях  $n$  (рис. 1). Возникающее перемешивание означает, что при достаточно больших  $N$  значения  $R_n$  плотно заполняют заданный интервал  $[R_1, R_2]$ ,  $P(R)$  соответствует не регулярной, а стохастической системе [31–33] и переход от одномерной стопки к трехмерной решетке с ростом длины переноса связан с переходом от СПЗ, как состояний с фиксированной длиной переноса, к случайным состояниям. В результате, детерминированное описание следует заменить стохастическим. Переход от регулярной к стохастической модели зависит от заданной точности измерения расстояний  $R_n$ : дискретное распределение (17) превращается в непрерывное, и СПЗ при  $n \gg 1$  можно заменить огрубленным радиальным распределением, введенным в предыдущем разделе,

$$\tilde{P}(R) = \sum_{s=1}^{N_m} N_s (\xi_s/\pi)^{1/2} \exp(-\xi_s (R - R_s)^2), \quad (18)$$

где выбор значений параметров гауссианов (масштабов огрубления  $\xi_s^{-1/2}$ ) следует из описанного выше перехода от одномерной к трехмерной решетке. Переход от (17) к (18) в интервале  $b \leq R \leq 10$  нм при изменении  $\xi^{-1}$  иллюстрирует рис. 2. В однород-



**Рис. 1.** Расстояние переноса заряда между узлами  $(0, 0, 0)$  и узлами  $(n_a, n_b, n_c)$  и  $(n_a + 1/2, n_b + 1/2, n_c + 1/2)$  в моноклинной решетке кристалла  $H_2Pc$  (панели слева и справа соответственно).  $n_b = 5$ . Кривые на обеих панелях соответствуют целым значениям  $n_a$  от 0 до 15 (снизу вверх).

ной среде с постоянной объемной плотностью узлов радиальная плотность равна числу узлов в шаровом слое, так что значения  $R_s$ ,  $N_s$  и  $\xi_s$  связаны условием

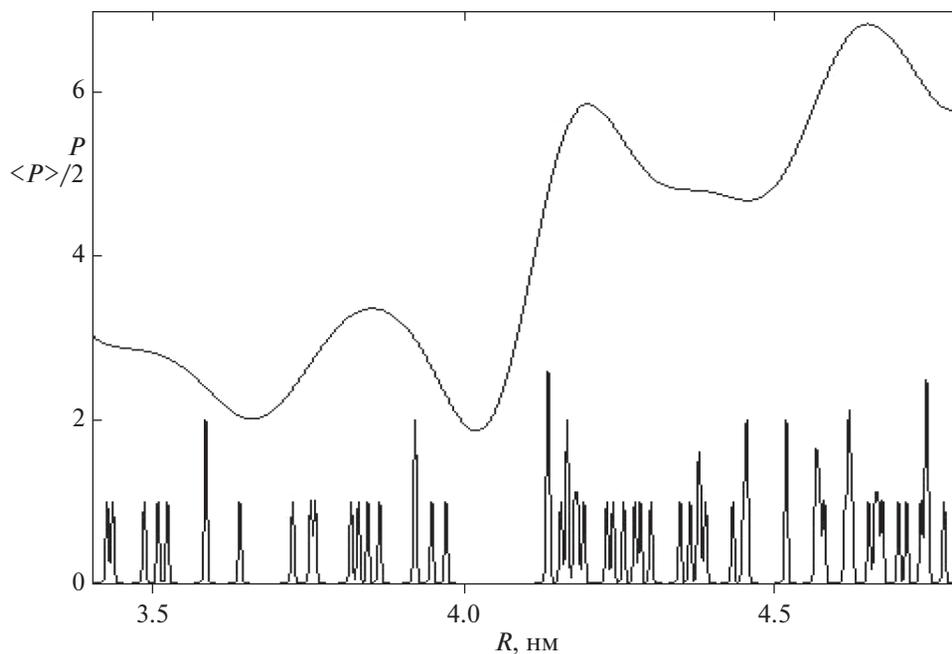
$$N_s = V^{-1} R_s^2 \xi_s^{-1/2}, \quad V = 2abc \sin \beta, \quad (19)$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки. Выражение (19) показывает, что предел однородной среды связан с увеличением толщины  $s$ -слоя с ростом  $R_s$ . Для дискретной решетки предел сплошной среды достигается при  $R \gg \max(a, b, c)$ . В одномерной решетке радиальная плотность постоянна, а в трехмерной  $P(R) \sim R^2$ . Если  $a \approx b \approx c$ , заполнение решетки происходит послойно, и слои с приблизительно постоянной объемной плотностью образуются один за другим, а при  $b \ll a \approx c$  сразу заполняются несколько слоев: при последовательных переходах  $\Delta n_a, \Delta n_c = 1$  образуется трехмерная сеть узлов с большими периодами  $a \approx c$ , а в ней переходы  $\Delta n_b = 1$  создают мелкомасштабную сеть с периодом  $b$ . Это различие приводит к различной структуре  $s$ -слоев. Первый сценарий соответствует эргодическому заполнению, а второй – заполнению с перемешиванием [38, 39]. Эргодическое заполнение образует слои с почти постоянной плотностью, а перемешивание – приводит к неоднородным слоям большего объема с внутренними пустотами. Эти пустоты видны на рис. 2 при  $\xi_s = 10^4 \text{ нм}^{-2}$ . При огрублении перемешанных слоев их локальный объем неравномерно возрастает: пустоты в слоях малого радиуса за-

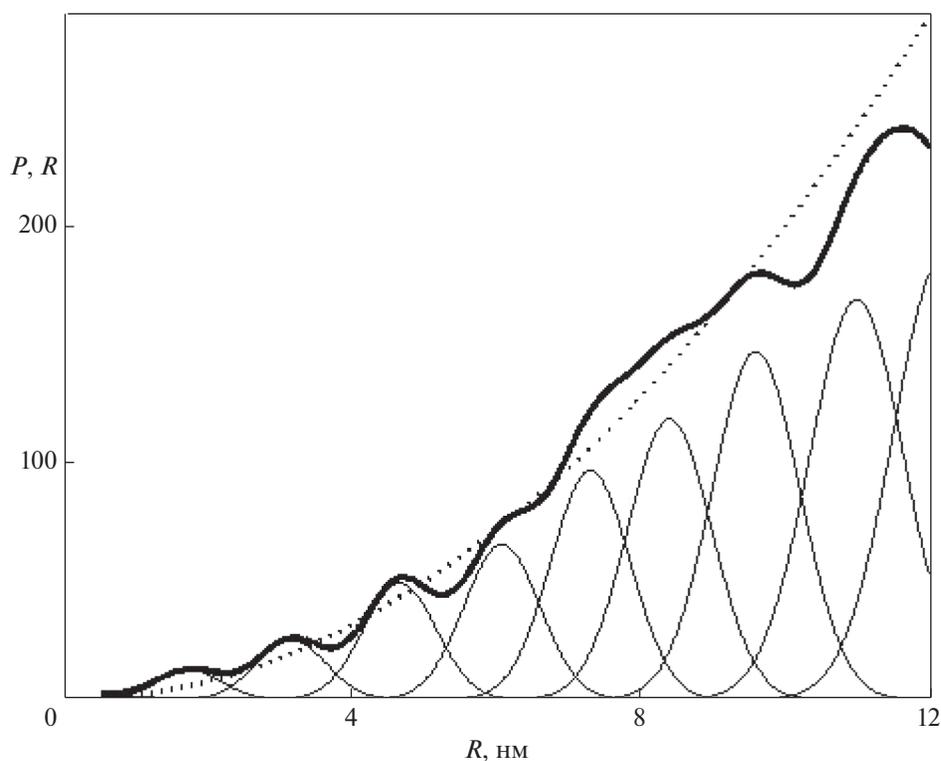
полняются, а в СПЗ большого радиуса, напротив, возрастают. Увеличение радиуса СПЗ в процессе ионизации напоминает динамическую задачу об эргодическом движении пробной частицы и движении с перемешиванием, когда элемент фазового объема, соответственно, сохраняется и увеличивается, вследствие доминирующего роста числа разбегающихся траекторий с большими изменениями  $\Delta n_a, \Delta n_c$ . Масштаб огрубления в кристаллах  $Pc$  определяется наименьшим периодом решетки так, чтобы отделить мелко масштабные смещения узлов  $\leq b/2$  ( $\xi \geq (2/b)^2$ ) от смещений  $\sim a, c$ . Найденные при таком огрублении параметры радиальных слоев представлены на рис. 3, где предел постоянной объемной плотности (19) показан пунктиром. Локальные плотности состояний постоянны при  $s = 1$  и  $2$  ( $0.5 \leq R \leq 1 \text{ нм}$ ), что соответствует одномерному переносу по оси  $b$ , при  $3 \leq s \leq 6$  ( $1.5 \leq R \leq 6.5 \text{ нм}$ ),  $\tilde{P}(R)$  растет  $\sim R^2$  и состоит из плотных слоев с менее плотными прослойками между ними, а при  $7 \leq s \leq 9$  ( $6.5 \leq R \leq 9 \text{ нм}$ ) рост радиальной плотности медленнее, чем  $\sim R^2$ , чему соответствует образование более рыхлых слоев. Эти изменения согласуются с представленным выше качественным описанием стохастических слоев в предыдущем разделе.

## V. РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ СПЗ

Огрубление вводит дискретный набор параметров  $s$ -слоев. Чтобы учесть неоднородность



**Рис. 2.** Изменение радиальной плотности СПЗ в решетке  $\text{H}_2\text{Pc}$  при постоянном масштабе огрубления  $\xi^{-1/2}$  в произвольно выбранном интервале расстояний переноса  $R \gg a, b, c$  (нм). Внизу:  $\xi = 10^4 \text{ нм}^2$ , где пики с единичной амплитудой соответствуют отдельным узлам, а с удвоенной и большей амплитудой – значениям  $R$ , разность которых  $\leq 2(\xi/\pi)^{-1/2}$  нм. Сверху:  $\xi = 10^2 \text{ нм}^2$ , кривая суммирует амплитуды пиков в том же интервале.



**Рис. 3.** Огрубленная радиальная плотность СПЗ в моноклинной решетке  $\text{H}_2\text{Pc}$  (жирная линия), как сумма гауссианов, описывающих распределение СПЗ в стохастических слоях  $s = 1, 2, \dots, 11$  (тонкие линии). Пунктиром показана радиальная плотность в однородной среде (20).

слоев, этот набор необходимо дополнить непрерывными функциями координат, характеризующими неоднородность распределения состояний внутри слоев. Введение таких функций основано на гипотезе об универсальности распределения состояний в системах с перемешиванием [38–40]. Обычно предполагается, что распределение является гауссианом, хотя рассматриваются и другие ансамбли [31–33], выбор которых обосновывается дополнительными свойствами рассматриваемой системы. В частности, для сложных ядер считается универсальным энергетическое распределение Вигнера

$$P(x) = \frac{\pi x}{2} \exp(-\pi x^2/4), \quad x = |E_j - E_{j'}|, \quad (20)$$

которое описывает также распределение интервалов между частотами нормальных колебаний больших молекул [33, 34] и рассматривает скорее не радиальное, а угловое распределение. Введение подходящего ансамбля позволяет обобщить процедуру огрубления на случай некристаллических и поликристаллических структур, в частности полимерных, для которых нельзя рассчитать решеточную сумму, как это сделано выше в кристаллах Рс. Следуя этой гипотезе, введем непрерывную радиальную функцию

$$\langle R \rangle = \sum_s \left( \frac{\xi_s}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\xi_s (R - R_s)^2), \quad (21)$$

показанную на рис. 4. Осцилляции  $\langle R \rangle$  как функции непрерывной переменной  $R$  характеризуют неоднородность радиального распределения расстояний переноса внутри слоев, отмеченного на рис. 2. Перемешивание создает локальные максимумы радиальной плотности при значениях  $R_n$ , равных в масштабе огрубления. Функция (21) воспроизводит наличие трех указанных выше областей с различной структурой слоев. Осцилляции  $\langle R \rangle$  наблюдаются при  $s \leq 5$  ( $R_n \leq 5$  нм) и постепенно исчезают при  $s > 5$ , поскольку распределение стремится к пределу, соответствующему непрерывной среде и определяемому объемом элементарной ячейки (19). Подчеркнем, что в (21), в отличие от (18) не входят плотности состояний  $N_s$ . Если распределение узлов в слое предполагается нормальным, вместо совокупности СПЗ как состояний, образующихся при переносе на фиксированный узел, описываемых распределением (18), можно ввести огрубленные состояния, с нормированным распределением по  $N_s$  узлам стохастического слоя. Этому распределению соответствует радиальная функция (21) в виде суперпозиции амплитуд узлов, расположенных в

шаровом слое. Этот аналог волновой функции характеризует плотность вероятности распределения заряда по узлам шаровых слоев. Таким образом, замена распределения (18) на (21) означает переход к новому вероятностному базису для разложения собственных функций.

## VI. ПОТЕНЦИАЛ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ СПЗ

Заменяя  $R(n)$  в (6) функцией  $\langle R \rangle / R$  при том же значении  $V_1$ , находим потенциал кулоновского взаимодействия (кривая 1 на рис. 5). Начальный участок с сильной связью соответствует  $s = 1$  и 2 ( $0.5 \leq R \leq 1$  нм). Для СПЗ  $3 \leq s \leq 6$  ( $1.5 \leq R \leq 6.5$  нм), кулоновская связь приближается к тепловой энергии и составляет  $(1 - 2)k_B T$  при 300 К. При дальнейшем росте  $R$  потенциальная энергия монотонно растет до нуля. Поскольку разность энергий начальных состояний МЭ и НСПЗ и конечного состояния свободных зарядов не изменяется, энергия активации ионизации равна  $\Delta - E_s$ , как и в (2).

Свободная энергия СПЗ  $C_s$  (кривая 2 на рис. 5)

$$G(\langle R \rangle) = U(\langle R \rangle) - k_B T \ln(N_s(R)), \quad (22)$$

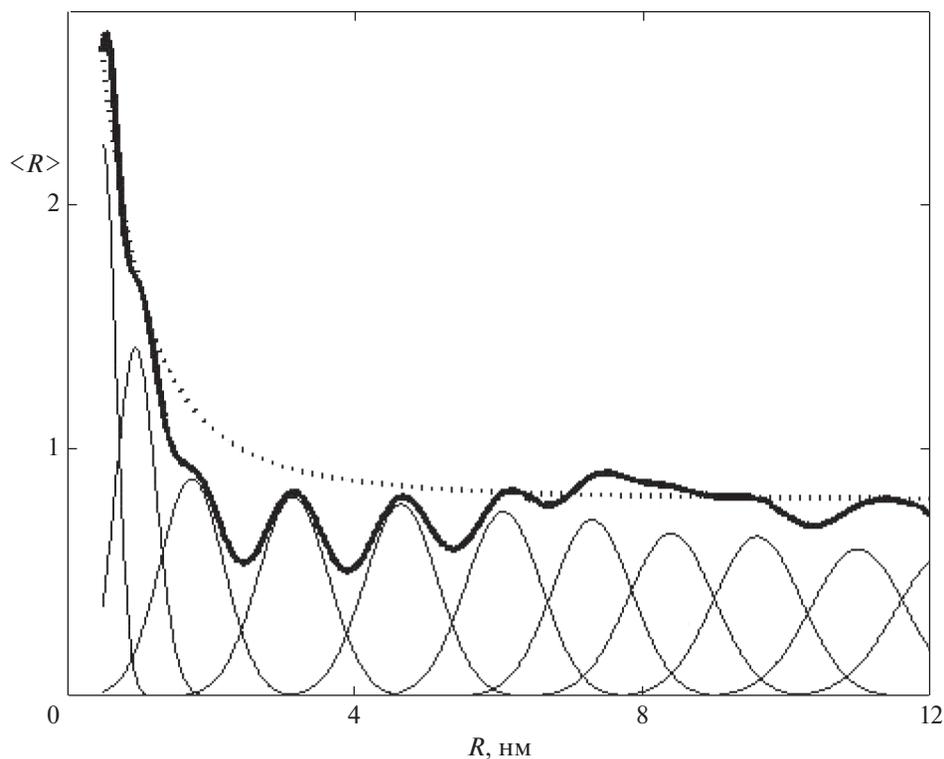
при  $s \leq 2$  близка к  $U(R)$  и более медленно растет при  $s = 3-4$  ( $2 \leq R \leq 2.5$  нм) из-за роста радиальной плотности состояний, которая стремится к пределу (19), равному свободной энергии электронно-дырочной пары в однородной среде. Согласно (22), изменение свободной энергии ионизации МЭ в кристаллах Рс не превышает  $(4 - 6)k_B T$ . Рост плотности конечных состояний компенсирует кулоновскую связь в МЭ, и члены ряда в (15) экспоненциально уменьшаются. В силу сходимости ряда, (15) сводится к (3) с эффективной константой  $\gamma_{np}$ , определяемой переходами между СПЗ. Уменьшение свободной энергии согласуется с качественным рассмотрением разделения зарядов в [41].

В динамической теории перекрытие стохастических слоев создает глобальный хаос [38, 40]. В отличие от одномерного кристалла с постоянной плотностью состояний, рост  $N_s$  в трехмерном кристалле увеличивает вероятность ионизации МЭ на несколько порядков.

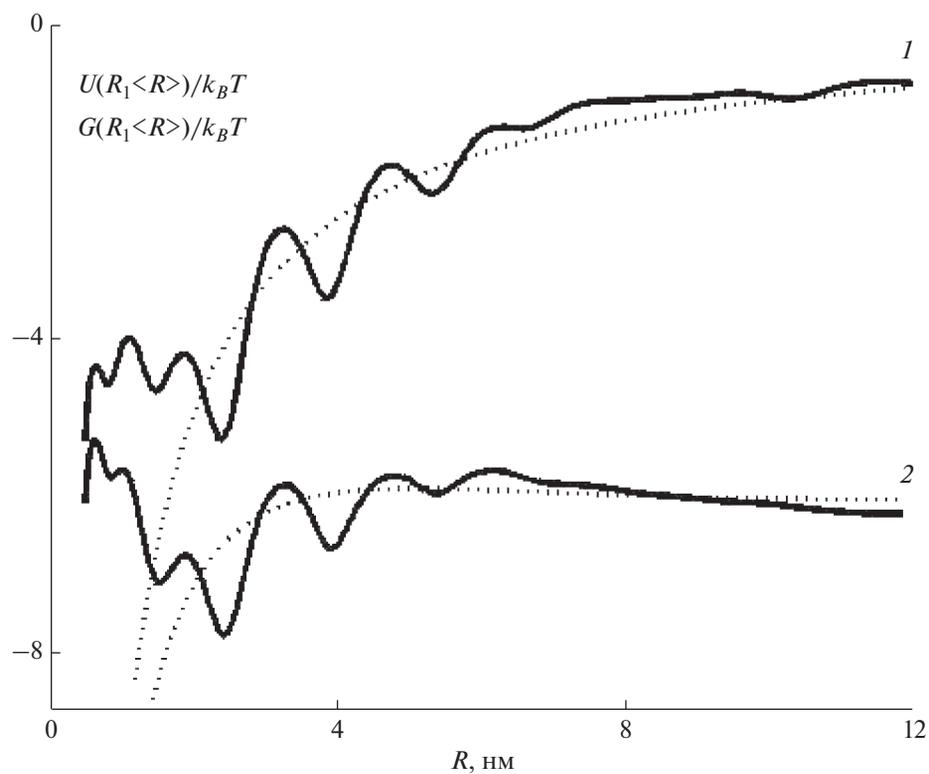
## VII. ВЫВОДЫ

1. Вместо рассмотренной ранее феноменологической модели, предполагающей детальное равновесие скоростей ионизации МЭ и рекомбинации ЭДП, предложена кинетическая модель, учитывающая переход МЭ в НСПЗ и последующее обратимое образование СПЗ с растущим состоянием переноса, много большим всех трех периодов решетки.

2. Модель включает расчет радиальной плотности СПЗ в моноклинной решетке кристаллов Рс.



**Рис. 4.** Радиальная функция распределения СПЗ (22) в шаровых слоях кристалла  $\text{H}_2\text{Pc}$ . Тонкими линиями показаны гауссианы для слоев  $s = 1, 2, \dots, 11$  (слева направо).



**Рис. 5.** Модельный потенциал (7) и свободная энергия СПЗ (22) (кривые 1 и 2 соответственно) в кристалле  $\text{H}_2\text{Pc}$ . Пунктиром указаны те же зависимости в пределе однородной среды.

3. Показано, что вследствие различного масштаба постоянных решетки по ее главным осям, разделение зарядов в процессе перехода МЭ в ЭДП является не эргодическим движением, а движением с перемешиванием, для описания которого необходимо перейти от детерминированного к стохастическому описанию радиальной плотности.

4. Найдена огрубленная радиальная плотность СПЗ в виде суммы гауссианов, относящихся к последовательности радиальных слоев, определяемых их радиусом, толщиной и числом состояний, которая воспроизводит дискретное распределение расстояний переноса в кристаллах Рс в масштабе, большем наименьшего периода решетки. Показано, что разделение зарядов является пространственно неоднородным процессом.

5. Найден огрубленный потенциал кулоновского взаимодействия, свободная энергия и квазистационарные концентрации СПЗ в условиях постоянной оптической накачки.

6. Показано, что ионизация МЭ в кристаллах Рс не описывается в одномерной модели, а должна учитывать уменьшение свободной энергии электронно-дырочной пары вследствие роста числа ее состояний в трехмерной решетке.

7. Предложенная модель огрубленной радиальной плотности СПЗ может быть обобщена для анализа различных механизмов фотоэффекта в неоднородных (в том числе полимерных) материалах, применяемых в органических солнечных элементах.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0003.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Usov N.N., Benderskii V.A.* // Phys. Stat. Solidi. 1970. V. 37. P. 535.
2. *Бендерский В.А., Белкинд А.И., Федоров М.И., Александров С.Б.* // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 790.
3. *Liaou H.-C., Chen P.-H., Chang R.P.H., Su W.-F.* // Polymer. 2014. V. 6. P. 2784.
4. *Lee C.-H., Lee G.-H., vander Zande A.M., Chen W., li Y., Han M., Cui X., Arefe G., Nuckolis C., Heinz T.F., Guo J., Hone J., Kim P.* // Nature Nanotechnol. 2014. V. 9. P. 676.
5. *Elumalai N.K., Uddin A.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 391.
6. *Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sakthivel P.* // Solar energy mater. Solar cells. 2017. V. 161. P. 102.
7. *Trindade A.J., Pereira L.* // Int. J. Photoenergy. 2017. N.1D 1364152.
8. *Gaspar H., Figueira F., Pereira L., Mendes A., Viana J.C., Bernardou G.* // Materials. 2018. V. 11. P. 2560.
9. *Coropceanu V., Chen X.-K., Wang T., Zheng Z., Breddas J.-L.* // Nature Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 689.
10. *Fan B., Zhong W., Ying L., Zhang D., Li M., Lin Y., Xia R., Liu F., Yip H.-L., Li H., Ma Y., Brabec C.J., Huang F., Cao Y.* // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 1038.
11. *Sun H., Chen F., Chen Z.-K.* // Materials Today. 2019. V. 24. P. 94.
12. *Suman, Singh S.P.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 22701.
13. *Ferron T., Waldrip M., Pope M., Collins B.A.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 536.
14. *Li M., Chen J.-S., Cotlet M.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 2323.
15. *McKeown N.B.* // Phthalocyanine Materials. 1998. Cambridge. Univ. Press. Cambridge.
16. *Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 759.
17. *Wipps K.W., Mazur U.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2012. V. 16. P. 273.
18. *Zou T., Wang X., Ju H., Zhao L., Guo T., Wu W., Wang H.* // Crystals. 2018. V. 8. P. 1.
19. *Agranovich V.M.* // Excitations in Organic Solids. 2008. AIP Press. N.Y.
20. *Bondarev I.V., Popescu A., Younts R.A., Hoffman B., McAfee T., Dougherty D.B., Gundogdu K., Ade H.W.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 213302.
21. *Hiramoto M., Kubo M., Shinmura Y., Ishiyama N., Kaji T., Sakai K., Ohno T., Izaki M.* // Electronics. 2014. V. 3. P. 351.
22. *Lalov I.J., Warns C., Reineker P.* // New J. Phys. 2008. V. 10. № 085006.
23. *Guan Y.-S., Zhang Z., Pan J., Jan Q., Ren S.* // J. Mater. Chem. C. 2017. P. 12338.
24. *Usman R., Khan A., Wang M., Luo Y., Sun W., Sun H., Du C., He N.* // Crystal Growth Design. 2018. V. 18. P. 6001.
25. *Merrifield R.E.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1835.
26. *Бендерский В.А., Блюменфельд Л.А., Попов Д.А.* // Журн. Структурн. Химии. 1966. Т. 7. С. 370.
27. *Zoos Z.G.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1974. V. 25. P. 121.
28. *Hill I.G., Kahn A., Soos Z.G., Pascal R.A.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 327. P. 181.
29. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. С. 17.
30. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // ЖЭТФ. 2018. Т. 127. С. 566.
31. *Mehta M.L.* Random Matrices. 1968. Academic N.Y. Press.
32. *Papenbrock T., Weidenmuller H.A.* // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. P. 997.
33. *Rodrigues K.R., Shah S., Williams S.M., Teters-Kennedy S., Coe J.V.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 8671.
34. *Бендерский В.А., Гак Л.Н., Кац Е.И.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 176.
35. *Wattis J.A.D.* // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
36. *Ovchinnikov A.A., Ovchinnikova M.Y.* // Adv. Quant. Chem. 1982. V. 16. P. 161.
37. *Benderskii V.A., Benderskii A.V.* Laser Electrochemistry of Intermediates. 1995. CRC Press. N.Y.
38. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984.
39. *Вишик А.М., Корнфельд И.П., Синай Я.Г.* Общая эргодическая теория динамических систем. Современные проблемы математики. 1985. Т. 1. ВИНИТИ. Москва.
40. *Chirikov B.V.* // Phys. Rep. 1979. V. 52. P. 527.
41. *Бендерский В.А., Кац Е.И.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 192.