

УДК 541.141

ФОТОЭФФЕКТ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ. II. ЗАХВАТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ ПРИМЕСЯМИ

© 2020 г. В. А. Бендерский^а, *, И. П. Ким^а^аИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Захват молекулярных экситонов ионизирующимися примесями является быстрой начальной стадией фотоэффекта в органических солнечных элементах. Константы скорости захвата МЭ при постоянной концентрации примеси N_I найдены в модели ограниченной диффузией бимолекулярных реакций. Модель учитывает два канала квазистационарного захвата МЭ – контактный и объемный (обусловленный диполь-дипольным взаимодействием с примесью), определяемые диффузионной длиной МЭ l_S , минимальным радиусом сближения партнеров a_0 и радиусом Фёрстера R_S . Квантовый выход захвата при $R_S > a_0$ равен $Y_S = (1 + b)^{-1}$, $b^{-1} \approx 4\pi(2l_D R_S)^{3/2} N_I$. Обсуждаются возможные условия легирования, когда $Y_S \sim 1$ при $N_I \sim 10^{18} \text{см}^{-3}$.

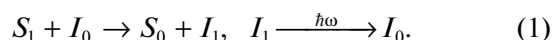
Ключевые слова: молекулярные экситоны, ограниченные диффузией бимолекулярные реакции, контактный радиус, радиус Фёрстера

DOI: 10.31857/S0023119320060029

I. ВВЕДЕНИЕ

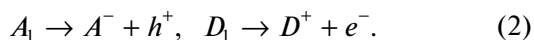
В предыдущей статье [1] рассмотрена термически активированная ионизация молекулярных экситонов (МЭ) в кристаллах фталоцианинов (Pc) и показано, что в этом механизме фотоэффекта квантовый выход электронов и дырок ($\sim 10^{-4}$ при 300 К) одинаков, вероятность ионизации подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации (0.20–0.25 эВ), равной разности ширины запрещенной зоны и энергии основного колебательного состояния, и частотный фактор ($\sim 10^{11} \text{с}^{-1}$) одного порядка с обратным временем собственной аннигиляции МЭ. Фотоэффект с такими свойствами наблюдается в кристаллах высокой степени чистоты (с концентрацией активных примесей $\leq 10^{-3}$ мол. %), когда проводимость близка к собственной [2, 3]. Кристаллы Pc, легированные различными донорами и акцепторами, становятся соответственно полупроводниками *n*- и *p*-типа, в которых квантовый выход возрастает пропорционально концентрации примеси N_I в интервале $\sim 10^{16} - 10^{18} \text{см}^{-3}$, слабо зависит от температуры и для электронов и дырок может отличаться по порядку величины. Участие МЭ в примесном фотоэффекте в слоях Pc доказывает то,

что его спектр действия совпадает со спектром экситонного поглощения. Известно множество примеров передачи энергии МЭ примесным центрам с основным электронным состоянием I_0 , вызывающее их переход в возбужденное синглетное электронное состояние I_1 , спонтанное излучение которого регистрируется как флуоресценция [4–7]



При интенсивностях солнечного света, генерирующего МЭ, акты передачи энергии (1) происходят настолько редко в масштабе времени аннигиляции I_1 , что концентрацию собирающих МЭ примесных центров I_0 считают постоянной. Образование носителей тока при взаимодействии МЭ с донорными (акцепторными) примесями в органических солнечных элементах (ОСЭ) отличается от этого процесса тем, что передаваемая энергия МЭ тратится не на внутримолекулярные излучательные переходы, а на последующую безызлучательную ионизацию I_1 , при которой возбужденная примесь (донор или акцептор $I = D(A)$) превращается в носители тока e^- , h^+ и долгоживущий заряд

противоположного знака, локализованный на примесном узле D^+ , A^-



Обратные переходы, восстанавливающие концентрации I_0 , определяются процессами рекомбинации носителей тока, характеристические времена которых, согласно экспериментальным данным [2, 3, 8, 9], на несколько порядков больше, чем МЭ. Благодаря различному масштабу времен жизни S_1 , как быстрой подсистемы ($\sim 10^{-11}$), и изменения концентрации нейтральных и ионизованных примесей и носителей тока, как медленной подсистемы ($\geq 10^{-7}$ с), концентрация МЭ адиабатически следует за медленно изменяющимися населенностями примесных центров, так что фотоэффект в ОСЭ можно рассмотреть, как последовательность (1) и (2), и его квантовый выход равен произведению их квантовых выходов. При бимолекулярном захвате и медленно изменяющейся концентрации примеси квантовый выход (1) равен

$$Y_S = (1 + 1/\gamma_S \tau_S N_I(t))^{-1}, \quad (3)$$

где γ_S – константа скорости (1), τ_S – время аннигиляции МЭ по всем каналам, кроме захвата, $N_I(t)$ – концентрация, которую при решении кинетической задачи (1) можно считать постоянной ($N_I(t) = N_I$), а затем найти ее изменение из решения кинетической задачи для носителей тока и заполнения примесных уровней. Решение первой задачи определяет концентрацию МЭ как функцию γ_S , τ_S и позволяет найти значения N_I , при которых $Y_S \sim 1$, что необходимо для оценки эффективности ОСЭ в целом. Такая оценка для легированных органических кристаллов с высоким квантовым выходом собственной и примесной флуоресценции не представляет трудностей. Однако для большинства фоточувствительных материалов, используемых в ОСЭ, в том числе фталоцианинов (Pc), значения τ_S (обычно 10^{-11} – 10^{-10} с) более чем на порядок короче излучательного времени жизни, рассчитанного, исходя из дипольного момента оптического перехода, и составляющего $\sim 10^{-9}$ с при среднем коэффициенте поглощения в экситонной полосе $\sim 10^5$ см $^{-1}$ [4, 7, 10, 11]. Высокая скорость безызлучательных переходов обусловлена сильным экситон-фононным взаимодействием в больших молекулах и связана с факториально быстрым ростом плотности низкочастотных внутримолекулярных колебаний с увеличением числа атомов в молекуле.

Значение γ_S не превышает константу скорости, ограниченную диффузией

$$\gamma_S = 4\pi D_S R, \quad (4)$$

где R – эффективный радиус взаимодействия, D_S – коэффициент диффузии МЭ, измеренные значения которого в ОСЭ лежат в широком интервале 10^{-5} – 10^{-2} см 2 с $^{-1}$, от присущих гидродинамической диффузии молекул в слабо вязкой среде [11–13] до значений, соответствующих когерентному переносу МЭ в кристаллах [6, 10–14]. Низкие измеряемые значения дрейфовой подвижности МЭ, по-видимому, обусловлены не только малыми матричными элементами межмолекулярного переноса [6, 10–14], но и морфологией некристаллических структур с высоким содержанием примесей, состоящих из наноразмерных агрегатов различного состава и строения [15–17]. Наибольшие значения D_S соответствуют матричным элементам диполь–дипольного переноса вдоль оси b (между плоскими молекулами в стопках [1, 6, 8, 9]). Значения D_S того же порядка характерны для собирающих свет молекулярных агрегатов с плоско-параллельной упаковкой молекул, напоминающей ближний порядок в молекулярных кристаллах [18–20]. Для разрешенных дипольных переходов значения R определяются перекрытием спектров флуоресценции МЭ и электронного поглощения примеси [4–7, 10, 21–23] и в несколько раз превышают межмолекулярное расстояние $a_0 = 0.5$ – 1.5 нм, достигая 4–5 нм [4–6, 10, 24]. Широко применяемый метод определения γ_S по зависимости квантового выхода примесной флуоресценции от ее концентрации [4], как правило, приводит к значениям, меньшим предсказываемых (4), что, возможно, обусловлено уменьшением коэффициента диффузии в окрестности примеси, вызываемым деформацией кристаллической решетки при легировании. Наиболее высокие значения констант измерены для бимолекулярной рекомбинации двух МЭ (синглет–синглетной рекомбинации), наблюдаемой при высоких концентрациях экситонов, создаваемой интенсивным импульсным освещением, когда искажения решетки отсутствуют. В кристаллах антрацена $\gamma_S = 1 \times 10^{-8}$ см 3 с $^{-1}$ [10, 11], чему при независимо измеренном коэффициенте диффузии $D_S \approx 10^{-2}$ см 2 с $^{-1}$, соответствует $R \approx 4$ нм. В [6, 24–28] приведены примеры молекулярных агрегатов, в которых измеренные значения достигают 4–6 нм. Эти данные свидетельствуют о дальнедействующем механизме, обусловленном диполь–дипольным взаимодействием МЭ с примесью, когда захват происходит в объеме кристалла и его вероятность зависит от расстояния между партнерами

$$W(r) = \tau_S^{-1} (R_S/r)^6, \quad (5)$$

где R_S – радиус Фёрстера [4–7]. Благодаря диффузии короткоживущих частиц их поверхностный и объемный захват становятся конкурирующими: при быстрой диффузии часть МЭ избегает

захвата в объеме и достигает поверхности захвата $r = a_0$, тогда как при медленной диффузии доминирует объемный захват. Хотя экспериментальные данные для молекулярных кристаллов доказывают, что достижимы значения $\gamma_S \sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $\tau_S \sim 10^{-9} \text{ с}$, при которых, согласно (3), квантовый выход захвата $Y_S \sim 1$, когда $N_I \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрацию примеси, необходимую для получения высокого квантового выхода передачи энергии в ОСЭ, нельзя считать надежно установленной. Этот ключевой вопрос для создания эффективных ОСЭ определяет их наноразмерную структуру, которая с ростом уровня легирования изменяется от структуры основного кристалла при $N_I/N_0 \leq 10^{-3}$ к структуре смешанного кристалла при $N_I/N_0 \sim 1$, где $N_0 \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ – число молекул основного вещества. Между этими двумя пределами расположена широкая область неоднородных молекулярных агрегатов, внутри которых перенос энергии зависит не только от межмолекулярных расстояний, но и границ между агрегатами. Поэтому еще не решенный вопрос о степени легирования, обеспечивающей $Y_S \sim 1$, можно сформулировать иначе: какие размеры собирающих свет молекулярных агрегатов обеспечивают возможность создать эффективные ОСЭ? Многочисленные современные исследования эффективных ОСЭ показывают, что коэффициент преобразования, выросший за последние 10 лет от 3 до 17% [29–35], достигается в структурах с объемными гетеропереходами, в которых размеры агрегатов одного порядка с радиусом экситонного переноса. Эти данные не отвечают на поставленный выше вопрос, поскольку необходимость такой структуры может быть связана как с условиями эффективной передачи энергии ионизирующимся примесям, так и условиями эффективного разделения заряда.

Модель ограниченного диффузией захвата МЭ разработана почти 50 лет назад [7, 10, 11, 36–38]. Однако в ней сформулированный выше вопрос о конечных размерах агрегатов, в которых происходит передача энергии, не был рассмотрен.

Цель этой статьи – восполнить этот пробел в теории ОСЭ, рассмотрев кинетику примесного фотоэффекта и найдя минимальные концентрации донорных и акцепторных уровней, при которых квантовый выход ~ 1 . Статья состоит из следующих разделов. Во втором разделе кинетическая задача о диффузионно-ограниченной аннигиляции МЭ в изотропной непрерывной среде решена в пределе низкой концентрации примеси, учитывая контактный (при минимальном расстоянии между партнерами) и объемный (при диполь-дипольном взаимодействии, характеризуемом радиусом Фёрстера) захват примесями. В третьем разделе расчет эффективности захвата обобщен на случай сферических агрегатов, радиус которых

одного порядка с радиусом Фёрстера и диффузионной длиной, и оптимальные параметры кинетической модели сопоставлены с измеренными параметрами МЭ (временами аннигиляции, коэффициентами диффузии, радиусами захвата) и примесей (концентрациями и энергиями уровней), легирующих Рс. Обсуждение результатов и выводы собраны в четвертом разделе. Детали расчета даны в Приложении, где введены безразмерные параметры, являющиеся комбинацией четырех характеристических длин a_0, l_D, R_S, L .

II. МОДЕЛЬ ДИФФУЗИОННО-ОГРАНИЧЕННОГО ЗАХВАТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИТОНОВ ПРИМЕСЯМИ

В молекулярном кристалле с примесями, являющимися центрами захвата МЭ, зависящая от координаты \vec{r} концентрация МЭ $n_S(\vec{r})$ в условиях однородного поглощения света постоянной интенсивности описывается уравнением [7]

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = D_S \Delta n_S + I - (\tau_S^{-1} + N_I W(r)) n_S = 0, \quad (6)$$

где D_S – коэффициент диффузии МЭ в изотропной трехмерной среде, $W(r)$ – усредненная по ориентациям партнеров вероятность захвата (5), зависящая только от расстояния r между МЭ и центром захвата [5–7], N_I – концентрация примеси, I – объемная скорость генерации, равная интенсивности падающего света, умноженной на коэффициент поглощения k , с размерностью $[\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}]$, τ_S – время аннигиляции МЭ по всем каналам, не связанным с примесью. Уравнение (6) соответствует модели Смолуховского, определяющей константу скорости бимолекулярной рекомбинации, ограниченной диффузией МЭ. В этой модели полный объем разбивается на N_I сферических ячеек, число которых на несколько порядков меньше числа основных молекул в кристалле ($N_I/N_0 \ll 1$). Каждая ячейка содержит один центр захвата, так что радиус ячейки равен половине среднего расстояния между примесями

$$L = (4\pi N_I/3)^{-1/3}. \quad (7)$$

Модель была предложена для описания коагуляции субмикронных частиц в коллоидных растворах и аэрогелях, где $L \geq 10^{-5} \text{ см}$ и бимолекулярные реакции происходят при контакте поверхностей частиц, когда расстояние между ними минимально. Многочисленные исследования молекулярной диффузии и ограниченных диффузией бимолекулярных реакций в растворах, а также молекулярно-динамические расчеты [39–41] надежно установили, что модель Смолуховского применима в наноразмерном масштабе расстояний, если дополнить

захват на поверхности захватом в объеме, обусловленным межмолекулярным взаимодействием и определяющим $W(r)$ в (5). Следует подчеркнуть, что при переходе к объемному захвату МЭ, как короткоживущих частиц, необходимы поправки к модели Смолуховского, связанные с тем, что минимальное расстояние между центром захвата и МЭ a_0 , диффузионная длина $l_D = \sqrt{D_S \tau_S}$ и радиус захвата R_S одного порядка.

Разделение объема на ячейки позволяет представить аннигиляцию МЭ в виде суммы двух потоков – спонтанной аннигиляции J_0 , определяемой временем жизни τ_S и не зависящей явно от N_I , и захвата J_I , пропорционального N_I . В квазистационарных условиях сумма двух потоков равна скорости генерации

$$\begin{aligned} J_0 + N_I J_I &= I, \quad J_I = J_s + J_v, \\ J_0 &= \tau_S^{-1} \int_{a_0}^L n_S(r) 4\pi r^2 dr, \quad J_s = 4\pi r^2 \frac{dn_S}{dr} \Big|_{r=a_0}, \\ J_v &= \tau_S^{-1} \int_{a_0}^L W(r) n_S(r) 4\pi r^2 dr. \end{aligned} \quad (8)$$

Чтобы ввести бимолекулярную константу скорости аннигиляции на примесях γ_S , необходимо перейти от определяемой (6) локальной концентрации МЭ к входящей в J_0 усредненной по объему концентрации

$$\begin{aligned} J_0 &= \bar{n}_S / \tau_S, \quad J_I = \gamma_S N_I \bar{n}_S, \\ \gamma_S &= (N_I \tau_S)^{-1} J_I / J_0. \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно (9), константа скорости γ_S равна отношению введенных в (8) потоков аннигиляции.

Поскольку τ_S не зависит от r и (7) связывает объем ячейки с N_I , из уравнения непрерывности следует равенство светового потока I и потоков собственной и примесной аннигиляции в объеме и на поверхности всех ячеек. Поверхностная аннигиляция МЭ происходит на поверхности сферы захвата, создавая поток J_s , а объемная примесная аннигиляция создает дополнительный поток J_v , изменяющий также J_s , поскольку гибель МЭ в объеме уменьшает их концентрацию на сфере захвата. В отсутствие объемной аннигиляции ($W = 0$) (9) преобразуется в уравнение

$$d^2 \Phi / dr^2 - l_D^{-2} \Phi = -I \tau_S r, \quad \Phi = rn(r) \quad (10)$$

с граничными условиями

$$D_S \frac{dn_S}{dr} \Big|_{r=a_0} = sn(a_0) = 0, \quad dn/dr \Big|_{r=L} = 0, \quad (11)$$

где s – скорость поверхностной рекомбинации. Первое из условий (11) учитывает частичное от-

ражения МЭ от “серой” сферы захвата при конечных значениях s . Второе условие предполагает отсутствие потоков между ячейками, соответствующее независимым изменениям в них концентраций. В пределе низких концентраций примеси ($L^{-1} = 0$) это условие можно заменить условием постоянной концентрации МЭ на границе ячейки $n(\infty) = I \tau_S$. Решение (10), не учитывающее экспоненциально малые поправки $O(\exp(-2L/l_D))$, рассмотренные в следующем разделе, имеет вид

$$n(r) = I \tau_S \left(1 - \frac{\tilde{a}_0}{r} \exp\left(-\frac{r-a_0}{l_D}\right) \right), \quad L \gg l_D, \quad (12)$$

где эффективный радиус захвата \tilde{a}_0 становится меньше a_0 из-за конечной скорости поверхностной рекомбинации

$$\tilde{a}_0 = a_0 (1 + D/a_0 s). \quad (13)$$

Бимолекулярная константа скорости равна

$$\gamma_S = 4\pi D_S \tilde{a}_0 (1 + a_0/l_D). \quad (14)$$

Согласно (13) и (14), поперечник захвата становится меньше a_0 с ростом диффузионной длины и скорости поверхностной рекомбинации. По сравнению с захватом стабильных частиц, для которых $l_D^{-1} = 0$, $n(r) = n_0(1 - \tilde{a}_0/r)$, конечная длина диффузии в (12) уменьшает область r , в которой захват уменьшает $n(r)$. Для стабильных частиц поток $J(r) = 4\pi D_S r^2 dn/dr = 4\pi D_S \tilde{a}_0 n_0$ не зависит от r , тогда как для МЭ поток экспоненциально мал при $r > a_0 + l_D$.

$$\begin{aligned} J_s(r) &= N_I 4\pi D_S r^2 dn/dr = \\ &= N_I 4\pi l_D^2 \tilde{a}_0 I (1 + r/l_D) \exp(-(r-a_0)/l_D) \end{aligned} \quad (15)$$

выражения (15) показывают, что отношение J_s/I равно отношению объема области захвата $\sim 4\pi l_D^2 \tilde{a}_0$, в которой доминирует захват, к полному объему ячейки (7).

Вероятность объемного захвата характеризует радиус Фёрстера R_S (5). Как и в случае поверхностного захвата, для решения (6) вводятся новые безразмерные переменные [38]

$$z = \alpha/r^2, \quad \Phi = r^{-1/2} y, \quad \alpha = R_S^3/2l_D \quad (16)$$

преобразующие (6) в уравнение

$$\begin{aligned} z^2 d^2 \Phi / dz^2 + z d\Phi / dz - (z^2 + 1/16 + q/z) y = \\ = -q \alpha^{1/4} z^{-5/4}, \quad q = (R_S/l_D)^3. \end{aligned} \quad (17)$$

Решение (17) рассмотрено в Приложении. Радиальное распределение МЭ в окрестности центра захвата представлено на рис. 1. В случае поверхностной аннигиляции (жирная кривая) кон-

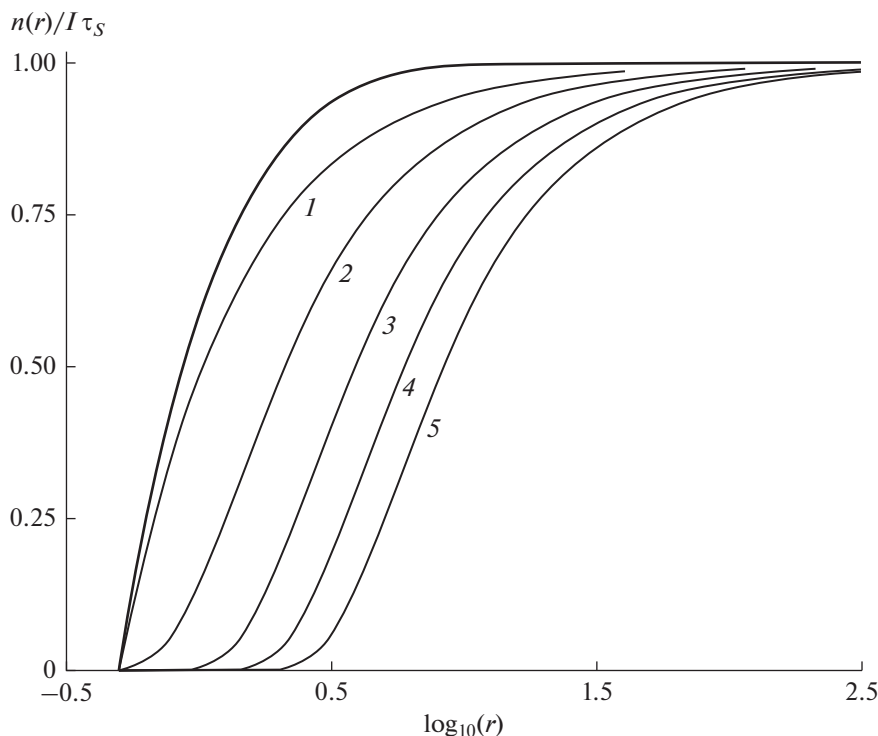


Рис. 1. Радиальное распределение концентрации МЭ в окрестности центра захвата. Жирная линия соответствует поверхностной аннигиляции с радиусом $a_0 = 0.5$ нм. Кривые 1–5 относятся к поверхностно-объемному захвату при $a_0 = 0.5$ нм и радиусе Фёрстера $R_S = 1, 2, 3, 4, 5$ нм (кривые 1–5 соответственно). Диффузионная длина $l_D = 3$ нм. Значения $R_{i/2}^*$ соответствуют значениям r , при которых $n(r)/I\tau_S = 1/2$.

центрация МЭ уменьшается в области захвата $a_0 \leq r \leq l_D$ и равна $I\tau_S$ ($y = 1$) при $r \gg l_D$. При $R_S \leq a_0$ вероятность объемного захвата остается меньше, чем поверхностного. При $R_S > a_0$ область захвата расширяется с ростом радиуса Фёрстера (кривые 1–5). Рисунок 1 показывает, что радиальное распределение характеризует эффективная полуширина области захвата, определяемая условием $y(R_{i/2}^*) = 1/2$, которая при $R_S, l_D \gg a_0$ зависит только от одного безразмерного параметра q в (17).

Потоки поверхностной и объемной аннигиляции в переменных (16) равны

$$\begin{aligned} J_s/IN_I &= 4\pi l_D^2 a_0 z_0^{3/2} dy/dz|_{z=z_0}, \\ J_v/IN_I &= 2\pi(2l_D R_S)^{3/2} \int_0^{z_0} z^{1/2} y(z) dz. \end{aligned} \quad (18)$$

Соотношение поверхностной и объемной аннигиляции определяется безразмерным параметром

$$J_v/J_s = z_0/2, \quad z_0 = R_S^3/2l_D a_0^2 \quad (19)$$

и представлено на рис. 2. Согласно (19), поверхностный захват (кривая 1) существенен при $z_0 \leq 1$ и мал при $z_0 > 2$. Из (18) следует наличие трех областей захвата, где

$$(J_s + J_v(z_0))/IN_I \approx \begin{cases} 4\pi R_S^3/3, & R_S, a_0 \gg l_D \\ 2\pi(R_S l_D)^{3/2}, & z_0 \sim 1 \\ 4\pi l_D^2 a_0, & R_S < l_D, a_0 \end{cases} \quad (20)$$

При малой диффузионной длине доминирует объемный захват с вероятностью (5), в промежуточной области $z_0 \sim 1$ захват зависит от трех параметров, а поверхностный захват, обусловленный диффузией, преобладает при малых R_S .

III. ЗАХВАТ ЭКСИТОНОВ В СФЕРИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ КОНЕЧНОГО РАДИУСА

Эффективность преобразования МЭ в ОСЭ определяет отношение (20), зависящее не только от z_0 , но и радиуса ячейки L , входящего в граничное условие (11). Рост КПД ОСЭ возможен, если L уменьшается настолько, что объем ячейки, в котором преобладает собственная аннигиляция

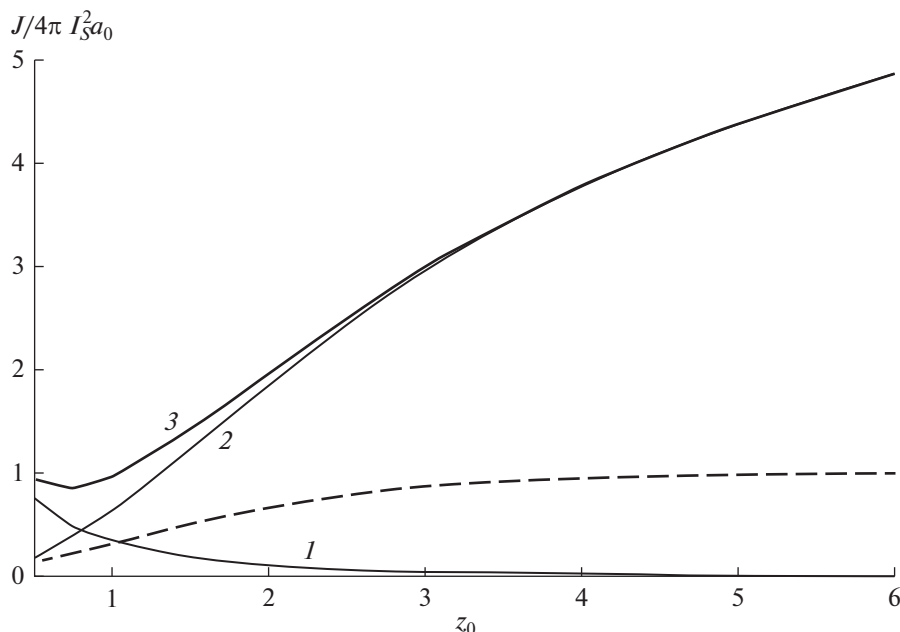


Рис. 2. Зависимость квантового выхода поверхностного, объемного и суммарного захвата (кривая 1, 2, 3 соответственно) от параметра $z_0 = R_S^3/2l_D a_0^2$. Пунктиром показана радиальная плотность МЭ, как функция того же параметра $n(z_0)/I\tau_s$.

становится меньше области захвата МЭ примесью.

При поверхностном захвате решение (6) имеет вид

$$y(r) = 1 + (A \exp(-r/l_D) + B \exp(r/l_D))/r, \quad (21)$$

$$a_0 \leq r \leq L,$$

где коэффициенты A и B решений однородного уравнения удовлетворяют граничным условиям

$$\begin{aligned} A \exp(-a_0/l_D) + B \exp(a_0/l_D) = \\ = -a_0, \quad A(1 + L/l_D) \exp(-L/l_D) + \\ + B(1 - L/l_D) \exp(L/l_D) = 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Радиальное распределение в ячейке конечного радиуса кардинально изменяется с ростом l_D/L . Когда $l_D/L \ll 1$, $y(r)$ на границе ячейки близка к 1, как в пределе низких концентраций, рассмотренном в предыдущем разделе. Напротив, при $l_D/L \gg 1$ МЭ захватывается примесью во всем объеме ячейки, так что концентрация МЭ уменьшается всюду, вплоть до $y(L) \ll 1$ (рис. 3) и квантовый выход захвата резко увеличивается по сравнению с пределом $L^{-1} = 0$ (рис. 4).

Для расчета скорости объемного захвата решим уравнение (17) при $z = z_0$ и

$$z_L = R_S^3/2l_D L^2. \quad (23)$$

Как показано в Приложении, решение имеет вид

$$\begin{aligned} y(z) = \left(\frac{z}{\alpha}\right)^{1/4} (A(z_0, z_L) K_{1/4}(z) + \\ + B(z_0, z_L) I_{1/4}(z)) + q(q + z/16 + z^3)^{-1}, \end{aligned} \quad (24)$$

где A и B – решения уравнений (П1), q дано в (17). Радиальное распределение МЭ в ячейке показано на рис. 5. Как и при поверхностном захвате, сильное легирование уменьшает концентрацию МЭ во всем объеме ячеек. Когда $R_S \approx L$, концентрация МЭ становится слабо зависящей от диффузионной длины в широкой области ее изменения $l_D \leq L/2$, чему соответствует бездиффузионный захват ($l_D = 0$), противоположный поверхностному:

$$\begin{aligned} J_v/IN_I = 4\pi \int_{a_0}^L y(r) W(r) r^2 dr = \\ = \left(\frac{R}{L}\right)^3 \tan^{-1} \left(\left(\frac{R}{L}\right)^3 \left(\left(\frac{L}{a_0}\right)^3 - 1 \right) \left(1 + \frac{R^6}{L^3 a_0^3} \right)^{-1} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Зависимость (25) имеет максимум, в котором вероятность захвата в несколько раз больше, чем при собственной аннигиляции (рис. 6).

Таким образом, (21) и (25) описывают две области захвата с двумя различными управляющи-

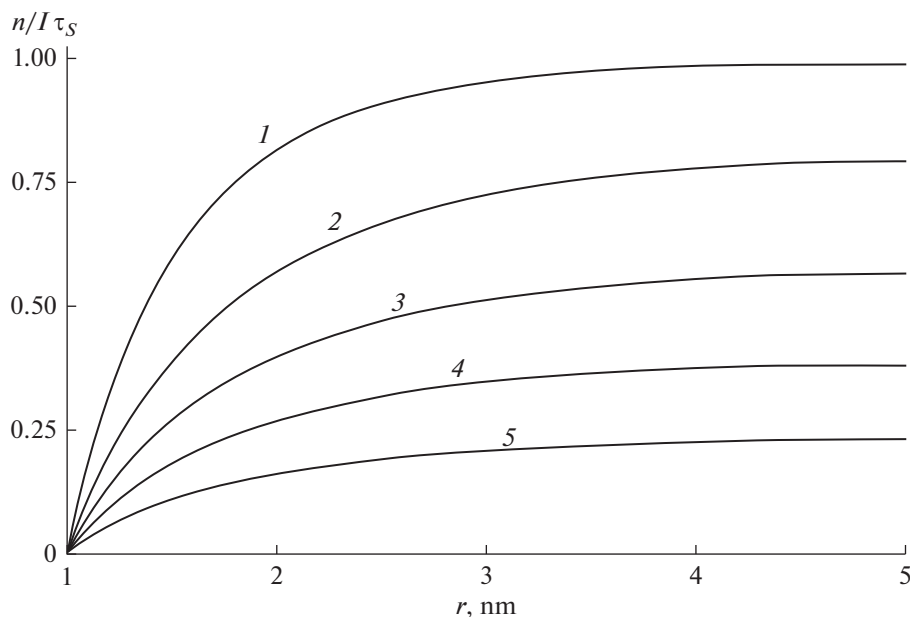


Рис. 3. Радиальное распределение МЭ в сферической ячейке радиусом $L = 5$ нм при поверхностном захвате и диффузионной длине $l_D = 1, 3, 5, 7, 10$ нм (кривые 1–5 соответственно). $a_0 = 0.5$ нм.

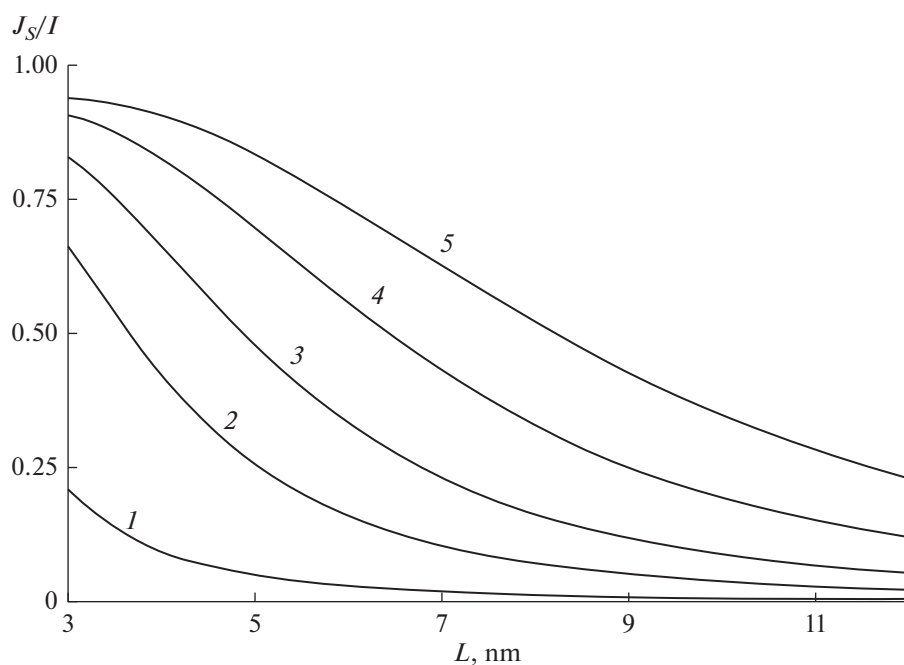


Рис. 4. Зависимость квантового выхода поверхностного захвата МЭ от концентрации примеси N_I , определяющей радиус ячейки $L = (4\pi N_I/3)^{-1/3}$. $L = 5$ нм. $a_0 = 1$ нм. Диффузионная длина МЭ $l_D = 1, 3, 5, 8, 12$ нм (кривые 1–5 соответственно).

ми параметрами – ограниченный диффузией поверхностный захват, когда $a_0, R_S \ll l_D, L$, и объемный захват, когда $a_0, l_D \ll R_S, L$. В обоих пределах квантовый выход захвата увеличивается с ростом

концентрации примеси, стремясь к 1, когда либо $l_D > L$, либо $R_S > L$ соответственно. В общем случае (24), квантовый выход возрастает до 1, когда возрастают оба параметра, так что $R_S, l_D \approx L$.

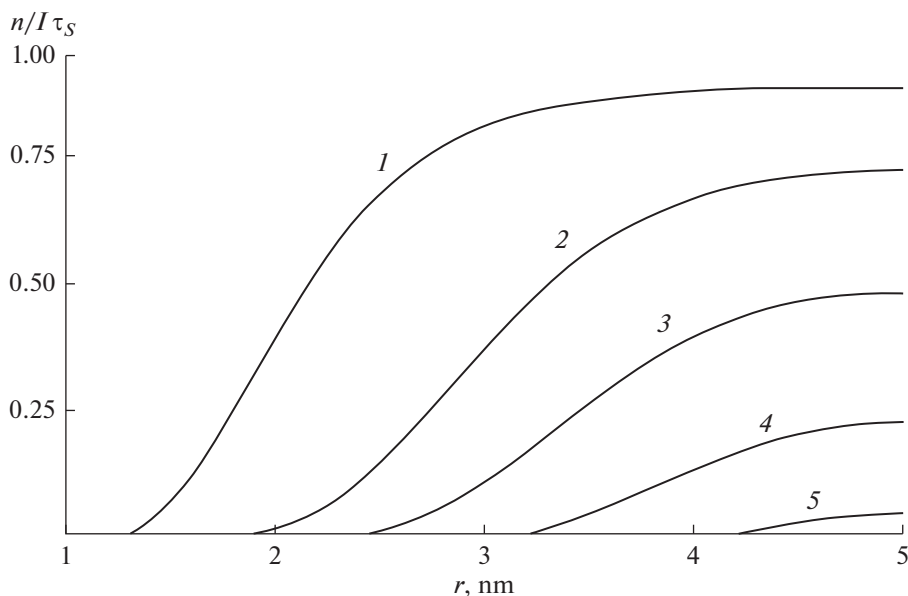


Рис. 5. Радиальное распределение при захвате МЭ примесью в ячейке радиусом $L = 5$ нм с радиусом захвата $a_0 = 1$ нм. Радиус Фёрстера $R_S = 2, 3, 3.5, 4, 4.5$ нм (кривые 1–5 соответственно).

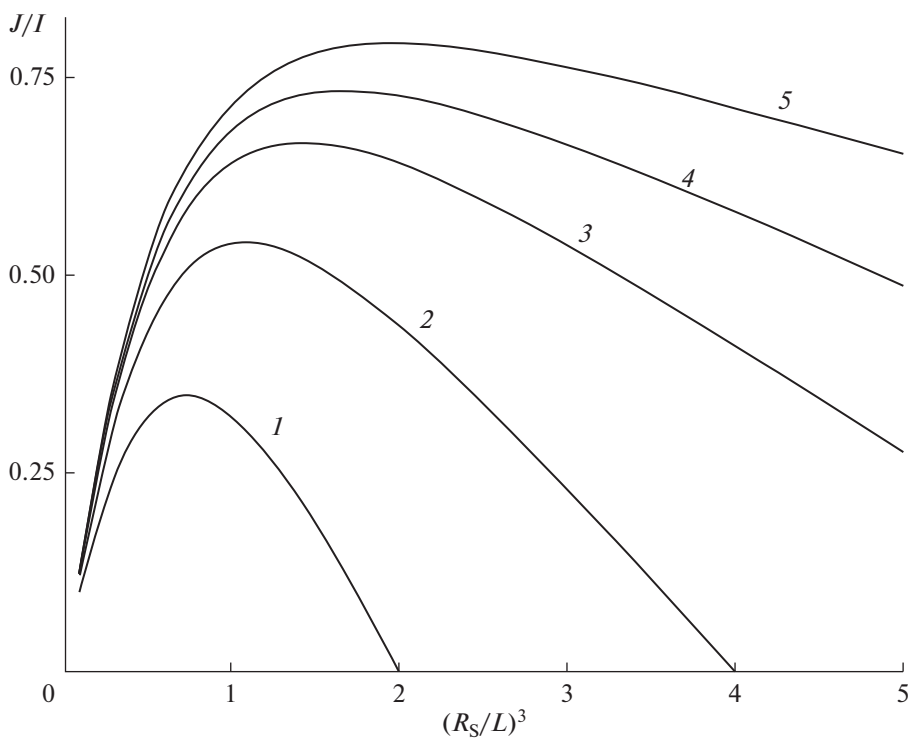


Рис. 6. Квантовый выход объемного захвата в отсутствие диффузии в зависимости от $(R_S/L)^3$ и $(R_S/a_0)^3 = 2, 4, 7, 10, 15$ — кривые 1–5 соответственно.

Однако два возможных пути повышения квантового выхода захвата — увеличение подвижности экситонов и концентрации примеси — практиче-

ски исключают друг друга, поскольку рассеяние на примесях подавляет когерентный перенос МЭ. Для увеличения радиуса Фёрстера необходим

рост размеров молекул, при котором растет плотность низкочастотного колебательного спектра, увеличивающая экситон-фононное взаимодействие, также уменьшающее матричные элементы переноса. По этим причинам более доступно увеличивать не l_D , а R_S , значения которого 4–5 нм уже известны [24–27]. Расчет общего случая показывает, что при $R_S \geq L$ высокий квантовый выход передачи энергии достигает 0.7–0.8 даже в отсутствие диффузии МЭ (рис. 6, кривые 4, 5), если концентрация примесей $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

IV. ВЫВОДЫ

1. Решение задачи об ограниченном диффузией захвате МЭ примесями в фоточувствительных материалах, применяемых в ОСЭ, показывает, что близкая к 1 вероятность захвата возникает, когда среднее расстояние между примесями L становится сравнимым с диффузионной длиной l_D и/или радиусом Фёрстера R_S .

2. Поскольку эти длины не превышают 5 нм, выполнение этого условия означает, что в ОСЭ должны применяться сильно легированные материалы, в которых концентрации донорных и акцепторных примесей должны превышать 10^{18} см^{-3} .

3. В сильно легированных материалах пространственное квазистационарное пространственное распределение МЭ в сферической ячейке радиусом L становится неоднородным и значительно меньшим, чем в собственном материале. Радиус обедненной области, окружающей примесные центры, близка к L , и вероятность передачи энергии ионизирующимся примесям превышает вероятность собственной аннигиляции МЭ. L -области в ОСЭ играют роль поглощающих свет наноразмерных агрегатов, захватывающих основную часть образующихся МЭ.

4. Показано, что при $R_S \approx L$ квантовый выход захвата МЭ слабо зависит от l_D , так что для повышения эффективности ОСЭ поиск примесей, спектр поглощения которых максимально перекрывается со спектром флуоресценции основного вещества, является более перспективным и достижимым, чем поиск основного вещества с высоким коэффициентом диффузии МЭ.

5. Можно предположить, что вследствие неоднородного пространственного распределения МЭ в сильно легированных ОСЭ возникает неоднородное распределение зарядов, образующихся при ионизации примесей, и появление скачков потенциала на границах наноразмерных ячеек.

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ (6)

Уравнение (6) и граничные условия (11) содержат совокупность четырех характеристических длин a_0, l_D, R_S, L . Чтобы упростить анализ, следует найти безразмерные параметры, являющиеся комбинациями этих длин, т.е. перейти к новым координатам. В пределе низких концентраций при поверхностном захвате ($L^{-1} = 0, R_S = 0$) преобразование (10) приводит к радиальному распределению (12) и току захвата (15), зависящему от одного безразмерного параметра a_0/l_D . При конечных размерах ячейки решение (21) определяют два параметра: a_0/l_D и L/l_D , входящих в граничные условия. Для объемного захвата преобразование (16) превращает (6) в неоднородное уравнение (17) с одним параметром q . Решение (17) в интервале $z_L \leq z \leq z_0$ можно представить в виде суперпозиции фундаментальных решений однородного уравнения

$$z^2 d^2 \Phi / dz^2 + z d\Phi / dz - (z^2 + 1/16) \Phi = 0 \quad (\text{П1})$$

в виде

$$\Phi(z) = AK_{1/4}(z) + BI_{1/4}(z), \quad (\text{П2})$$

где $I_{1/4}(z)$ и $K_{1/4}(z)$ модифицированные функции Бесселя порядка 1/4, и частного решения однородного уравнения в окрестности z_L , имеющего вид

$$\Phi(z) = \Phi_0 + F(z), \quad F(z) = (z/\alpha)^{-1/4} (1 + z/16q + z^3/q)^{-1}. \quad (\text{П3})$$

Коэффициенты в (П2) определяют граничные условия

$$\begin{aligned} K_{1/4}(z_0)A + I_{1/4}(z_0)B &= -F(z_0), \\ K'_{1/4}(z_L)A + I'_{1/4}(z_L)B &= -F'(z_L), \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

где штрих означает производную по z . Квантовый выход поверхностного и объемного захвата (18) находится численно из (П3) и (П4).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бендерский В.А., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 423.
2. Usov N.N., Benderskii V.A. // Phys.Stat. Solidi (b) 1970. V. 37. P. 535.
3. Бендерский В.А., Белкинд А.И., Федоров М.И., Александров С.Б. // ФТТ. 1972. Т. 14. С. 790.

4. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. 2006. Springer. N.Y.
5. *Loura L.M.S.* // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 15252.
6. *Muller S.M., Galliardi H., Schneider J., Barisa G., Seidel T.* // Front. Plant Sci. 2013. V. 4. № 00413.
7. *Agranovich V.M.* Excitations in Organic Solids. 2008. AIP Press. N.Y.
8. *Milan R., Selopal G.S., Cavazzini M., Orlandi S., Boaretto P., Caranioni S., Concina I., Pazzi G.* // Scientific Rep. 2010. V. 10. № 1176.
9. *Pereira M.L., da Cuncha W.F., da Sousa R.T., Silva G.M., Ribeira L.A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 13410.
10. *Benderskii V.A., Brikenshtein V.K., Lavrushko A.G., Filippov P.G.* // Phys. Stat. Solidi (b). 1978. V. 86. P. 449.
11. *Benderskii V.A., Brikenshtein V.K., Filippov P.G.* // Phys. Stat. Solidi (b). 1983. V. 117. P. 9.
12. *Akselrod G.M., Deotare P.B., Thompson N., Lee J., Tisdale W.A., Baldo M.A., Menon V.M., Bulovic V.* // Nature Commun. 2014. V. 5. № 3642.
13. *Smith M.B., Michl J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361.
14. *Bardeen C.J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2014. V. 65. P. 127.
15. *Chen L., Shenai P., Zhang F., Somoza A., Zhao Y.* // Molecules. 2015. V. 20. P. 15224.
16. *Sakaribara Y., Bera R.N., Mizutani T., Ishida K., Tokumoto M., Tami T.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1547.
17. *Hestand N.J., Spako F.C.* // Chem.Rev. 2018. V. 118. P. 7069.
18. *Khan A., Wang M., Usman R., Sun H., Du M., Xu C.* // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. P. 1251.
19. *Guerrini M., Cocchi C., Calzolari A., Varsano D., Corini S.* // J. Phys. Chem. 2019. V. 123. P. 6831.
20. *Wang J., Li A., Xu S., song C., Geng Y., Ye L., Zhang H., Xu W.* // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 10424.
21. *Shi L., Willard A.P.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. N094110.
22. *Allen L.R., Paci E.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 065101.
23. *Deplazes E., Jayatilaka D., Corry B.* // Phys.Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 11045.
24. *Ginsberg N.S., Tisdale W.A.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2019. V. 71. P. 1.
25. *Jones G.A., Bradshaw D.S.* // Front. Phys. 2019. V. 7. P. 100.
26. *Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C.* // J. Porphyrins Phthalocyanines 2010. V. 14. P. 759.
27. *Kim I., Havarinen H.M., Wang Z., Madakumi S., Kim Y., Labbour G.E.* // Chem. Mater. 2009. V. 221. P. 4256.
28. *Iwasi M., Suzuki A., Akiyama T., Oku T.* Mater Sci. Appl. 2014. V. 5. P. 278.
29. *Yuen A.P., Jovanovic S.M., Hoi A.-M., Klenkler R.A., Devenyi G.A., Louffy R.O., Preston J.S.* // Solar Energy. 2012. V. 86. P. 1683.
30. *Guanes S., Neugebauer H., Saisifci N.S.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1324.
31. *Fan B., Zhong W., Ying L., Zhang D., Li M., Lin Y., Xia R., Liu P., Yip H.-L., Li N., Ma Y., Brabec C.J., Huang F., Cao Y.* // Nature Commun. 2019. V. 10. № 41001.
32. *Ganesamoorthy R., Sathiyam G., Sarthivel P.* // Soar Energy Mater. Solar Cells. 2017. V. 161. P. 102.
33. *Pandey R., Gunavan A.A., Mkhoyan K.A., Holmes R.J.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 617.
34. *Kangh., Kim C., Kim J., Kwon S., Kim H., Lee K.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 7821.
35. *Zhang M., Ma Y., Zheng C.* // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 427.
36. *Gaspar H., Figueira F., Pereira L., Mendes A., Viana J.C., Bernardo D.* // Materials 2018. V. 11. P. 2560.
37. *Luceno-Sanchez J.A., Diez-Pascual A.M., Capilla R.P.* // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 976.
38. *Yokota M., Tanimoto O.* // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. P. 779.
39. *Golubov S.I., Konobeev Y.V.* // Phys.Stat. Solidi (b). 1973. V. 56. P. 69.
40. *Gosele U., Hauser M., Klein U.K.A., Frey R.* // Chem.Phys.Lett. 1975. V. 34. P. 519.
41. *Hannewold K., Bobbert P.A.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 113202.
42. *Giannini S., Carof A., Ellis M., Yang H., Ziogros O.G., Ghosh S., Blumberg J.* // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 3843.
43. *Ortmann F., Bechstead F., Hannewold K.* // Phys.Status Solidi (b). 2011. V. 248. P. 511.