

УДК 541.141

ФОТОЭФФЕКТ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ. III. ЗАХВАТ ЭКСИТОНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

© 2021 г. В. А. Бендерский^a, *, М. П. Ким^a^aИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Предложена кинетическая модель фотоэффекта в слоях фталоцианинов (Pc), легированных донором D (акцептором A) в концентрации $N_d(N_a)$, образующим один примесный уровень с энергией $E_d(E_a)$ в запрещенной зоне. Фотоэффект обусловлен передачей энергии молекулярных экситонов S_1 нейтральным $A(D)$ и ионизованным $A^-(D^+)$ примесям с образованием электронов и дырок: $S_1 + D(A) \rightarrow D^+(A^-) + e^-(h^+)$ и $S_1 + D^+(A^-) \rightarrow D(A) + h^+(e^-)$. Найдены квазистационарные концентрации носителей тока, заполнение примесных уровней и энергии квази-уровней Ферми, как функции интенсивности света и $E_d, N_d(E_a, N_a)$. Обсуждаются значения констант скорости, обеспечивающие максимум квантового выхода преобразования.

Ключевые слова: фталоцианины, экситоны, легирующие примеси, захват и рекомбинация носителей тока, квазиуровни Ферми

DOI: 10.31857/S0023119321010046

I. ВВЕДЕНИЕ

Общепринятым является утверждение — преобразование поглощенной световой энергии в электрическую в органических солнечных элементах (ОСЭ) включает быстрые начальные стадии образования и захвата молекулярных экситонов (МЭ) примесями. Эффективность этого процесса собирания поглощенной световой энергии определяется отношением скоростей захвата и внутримолекулярной аннигиляции МЭ

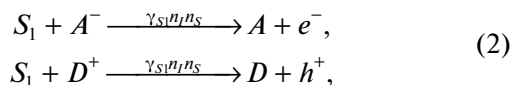
$$Y_S = \left(1 + (\gamma_S \tau_S N_I)^{-1}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где γ_S — константа скорости бимолекулярного захвата МЭ с образованием носителей тока, τ_S — время аннигиляции МЭ по всем каналам, кроме этого захвата, N_I — концентрация примеси. Высокая эффективность преобразования ($Y_S > 0.5$) достигается, когда скорость захвата становится не меньше суммарной скорости гибели МЭ по всем другим каналам.

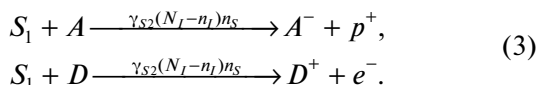
Кинетическая модель, рассмотренная во второй статье этой серии [1, 2], показывает, что высокая эффективность достигается при дополнительных условиях, отличающих материалы, применяемых в ОСЭ, от детально изученных

молекулярных кристаллов, особенно кристаллов полиаценов. Первое из них связано с тем, что время жизни возбужденных электронных состояний в ОСЭ, по крайней мере, на порядок меньше излучательного времени жизни МЭ в кристаллах полиаценов ($< 10^{-10}$ против $> 10^{-9}$ с), что уменьшает эффективность передачи энергии в процессах, ограниченных диффузией, в частности, для контактного захвата МЭ на минимальном межмолекулярном расстоянии ≤ 1 нм. Как показано в [2], эффективная передача энергии в ОСЭ достигается за счет не связанных с диффузией дальнедействующих диполь-дипольных переходов МЭ—примесь, в которых радиус Фёрстера $R_S \approx 4\text{--}5$ нм в несколько раз превышает межмолекулярные расстояния. Но даже при этом объемном захвате МЭ, эффективная передача энергии достигается только в сильно легированных органических фотопроводниках, когда $N_I \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. средние расстояния между примесями не превышают $2R_S$. Второе ограничение эффективности преобразования обусловлено тем, что легирующие примеси, захватывающие МЭ, могут находиться в нейтральном и ионизованном состояниях, относительные концентрации которых зависят от их энергии и скоростей захвата, которые для ионизованных и нейтральных примесей могут быть раз-

личными. Мелкие донорные (D) и акцепторные (A) уровни играют роль ловушек, и захват МЭ (S_1) освобождает захваченные ими носители тока



а нейтральные глубокие уровни, являющиеся центрами рекомбинации, ионизируются, образуя носители тока противоположного знака



Фотостимулированное опустошение заполненных ловушек (2) конкурирует с тепловым, а фотоионизация незаполненных ловушек (3) создает канал генерации, подавляющий рекомбинацию. Отличие (3) от (2) состоит также в том, что в (3) образуются примесные состояния с переносом заряда, в которых заряд примеси и удаленный заряд связаны кулоновским притяжением, тогда как в (2) образуются заряд и нейтральный примесный центр, что подавляет обратные рекомбинационные переходы [1]. Если константы скорости захвата МЭ γ_{S1} и γ_{S2} различны, скорости переходов (2) и (3) зависят от концентраций нейтральных и ионизованных примесей, которые, в свою очередь, зависят от скоростей прилипания и рекомбинации носителей тока. Таким образом, концентрации МЭ и носителей тока, как и заполнение примесных уровней, в ОСЭ оказываются взаимосвязанными. Эта связь ранее не рассматривалась, поскольку экспериментально не определены константы в (2) и (3) предполагались равными и учитывалось только образование неосновных носителей тока.

В неорганических полупроводниках с межзонным оптическим переходом кинетика фотоэффекта с участием примесных уровней рассматривается с помощью кинетических уравнений и представлений о квазиуровнях Ферми для электронов и дырок. Этот метод позволяет непосредственно определить зависимость фототока и фотоЭДС от параметров примеси [3–6]. Для расчета эффективности ОСЭ необходима более общая кинетическая модель, в которой учитываются два указанных выше канала захвата МЭ и связь концентраций МЭ и носителей тока.

Статья посвящена этим еще не изученным задачам. Мы покажем, что применение обобщенной кинетической модели, в которой концентрации МЭ и носителей тока взаимосвязаны, к сильно легированному органическому фотопроводникам позволяет выявить ряд особенностей фотоэффекта и найти условия, увеличивающие квантовый выход преобразования энергии МЭ в носители тока. Статья состоит из следующих разделов. Во втором разделе суммированы опубликованные данные о фотоэффекте в высоко легированных фталоцианинах (Рс) и ОСЭ на их основе. В третьем

разделе решена задача о заполнении примесного уровня, участвующего в процессах (2) и (3). В четвертом разделе найдена эффективность преобразования энергии МЭ в энергию носителей тока в зависимости от концентрации примеси, констант γ_{S1} и γ_{S2} , и констант прилипания и рекомбинации. Обсуждение и выводы собраны в пятом разделе. Основные соотношения кинетической модели рассмотрены в Приложении на примере сильно легированного фотопроводника при произвольной интенсивности света, вызывающего межзонный переход. Сравнение рассматриваемого в третьем разделе фотоэффекта с двумя каналами захвата МЭ с задачей, рассмотренной в Приложении, позволяет выявить особенности преобразования энергии в ОСЭ.

II. ФОТОЭФФЕКТ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАХ

В [7, 8] обнаружено, что в кристаллах Рс с примесями металлов [9, 10] и молекулярного кислорода возникает линейный по концентрации примеси фотоэффект, при котором, в отличие от термической ионизации МЭ, образуются носители тока только одного знака и квантовый выход слабо зависит от температуры. Проводимость слоев Рс под действием кислорода сначала уменьшается, а затем растет с ростом концентрации примеси. Первоначально кислород, как акцептор, компенсирует донорные состояния, создаваемые примесями металлов, а затем увеличивает концентрацию дырок. Примеси металлов эффективно удаляются при сублимации Рс: по данным атомно-абсорбционного анализа в исследованных слоях MgРс их концентрации до и после повторной сублимации составляют: Al 2×10^{-4} и 5×10^{-5} , Fe 5×10^{-4} и 5×10^{-5} , Na 2×10^{-3} и 2×10^{-4} ат. % соответственно. Легирование металлами производилось при их совместном напылении с Рс. Легирование кислородом осуществляется при температурах 40–160°C и давлении 200–760 тор. Энергии примесных уровней определены в [9] из спектров внешнего фотоэффекта. Фотоионизация доноров наблюдается в области энергий фотонов 3.7–4.7 эВ и ее порог равен 3.3–3.4 эВ. Ток собственной фотоионизации в области 4.9–5.7 эВ определяет работу выхода самого Рс 4.90 ± 0.05 эВ. В слоях, легированных кислородом, порог фотоэмиссии расположен при 4.10 ± 0.05 эВ. Из сопоставления этих данных с независимо измеренными значениями электропроводности и ее энергии активации [8] следует, что в нелегированных слоях уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны ($E_F - E_v \approx 0.95 - 1.00$ эВ), донорный уровень лежит на 0.45 эВ ниже дна зоны проводимости, и при росте концентрации Al от 10^{17} до 10^{18} см $^{-3}$ энергия Ферми возрастает, т.е. $E_c - E_F$ уменьшается от 0.4 до 0.25 эВ. Акцепторный уровень, создаваемый кислородом, располо-

жен на 0.6 ± 0.1 эВ выше вершины валентной зоны. При концентрации акцептора 10^{17} – 10^{19} см $^{-3}$ $E_F - E_v$ уменьшается от 0.5 до 0.3 эВ. В слоях H $_2$ Pc, MgPc, ZnPc и CuPc квантовый выход дырок и электропроводность увеличиваются на 2–3 порядка с ростом концентрации кислорода в указанном интервале. Строение примесных центров, создаваемых кислородом и металлами, не были изучены, хотя было предположено, что донорами являются не отдельные атомы, а кластеры металлов. Измерения легирования Pc органическими акцепторами – тетрацианэтиленом (TCE) и тетрацианхинодиметаном (TCNQ), показали, что рост электропроводности и фотопроводимости достигает 5–6 порядков, а $E_F - E_v$ уменьшается до 0.20–0.18 эВ.

Современные исследования работы выхода и сродства к электрону слоев Pc осуществляются методами фотоэмиссионной, обратной фотоэмиссионной УФ и рентгеновской спектроскопии [11–13], обеспечивающими возможность измерений работы выхода, сродства к электрону и энергий примесных уровней. Результаты [11–13], подтвердив основные результаты предыдущих исследований (в частности, [7–10]), значительно расширили возможности измерений, повысили их точность и позволили изучить легирование Pc различными неорганическими и органическими акцепторами, установив условия направленного получения материалов с высокой эффективностью. Поскольку изменение ширины запрещенной зоны в Pc различных металлов меньше 0.1 эВ, что не превышает ошибки измерений, обусловленной поверхностными изгибами зон, можно предположить, что энергии примесей в различных MePc совпадают в тех же пределах.

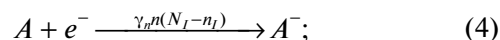
Первые лабораторные образцы ОСЭ на основе фталоцианинов магния, легированного металлами и кислородом с КПД преобразования до 1%, были созданы в 1970 г. [10]. Для двухслойной конструкции с плоским гетеропереходом, содержащей CuPc (донор) и PV (тетракарбоксил бисбензимидазол перилен) как акцептор КПД в 1% был достигнут в 1985 г. [14]. В двухслойной структуре CuPc–рубрен КПД достиг 5.6% [15]. В течение последних 20 лет эффективность ОСЭ постоянно повышалась, благодаря использованию новых пространственно неоднородных структур и многокомпонентных составов: каскадов pn -переходов [16], pin -структур [17], объемных гетеропереходов [15], слоистых донорно-акцепторных переходов [18], ламинированных донорно-акцепторных гетеропереходов [19], слоев, блокирующих аннигиляцию экситонов, не связанную с образованием носителей тока [20], легирования комбинациями органических примесей [21], кластерами металлов и оксидов [22], контроля поверхности электродов и состава, размеров и упаковки наноразмерных агрегатов [23–34] и уже достигла 14%.

Исходя из истории развития теории неорганических полупроводниковых устройств, теоретическое описание ОСЭ должно опираться на решение последовательности модельных задач, среди которых одной из первых является кинетическая модель превращения МЭ в носители тока. В этой статье мы рассмотрим простую модель, близкую к модели Вигнера–Зейтца, в которой это превращение происходит в одинаковых ячейках, содержащих одну молекулу примеси, захватывающую МЭ, образующиеся при поглощении света основным веществом. При концентрациях примеси 10^{17} – 10^{18} см $^{-3}$ радиус ячейки соизмерим с радиусом захвата МЭ [2]. В многокомпонентных ОСЭ однородное пространственное распределение носителей тока и заполнения примеси нарушается в масштабе длины дебаевского экранирования. Такие задачи являются очевидным обобщением модели, рассмотренной в этой статье.

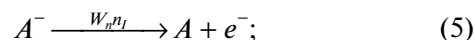
III. ПРИЛИПАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Помимо процессов (2) и (3), зависящие от времени концентрации свободных и захваченных примесью электронов и свободных дырок в фотопроводнике с одним нейтральным акцепторным состоянием A с плотностью N_I и энергией E_I в запрещенной зоне ($E_v < E_I < E_c$) определяется следующими переходами, не связанными с захватом МЭ:

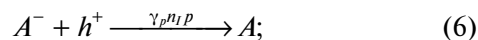
бимолекулярный захват свободного электрона примесью, переходящей в отрицательный ион A^-



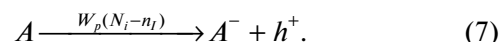
тепловое мономолекулярное возбуждение заполненного примесного уровня A^- , возвращающее электрон в зону проводимости



бимолекулярная рекомбинация захваченных электронов и свободных дырок



тепловое мономолекулярное возбуждение незаполненных примесных уровней с образованием захваченных электронов и свободных дырок



Аналогичная совокупность процессов описывает захват дырок и их рекомбинацию с участием донорного уровня. При постоянной интенсивности света концентрация МЭ, участвующих в (2) и (3), зависит от заполнения примесного уровня

$$n_S = I \tau_S (1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \quad q_1 = \gamma_{S1} N_I \tau_S, \quad (8) \\ q_2 = \gamma_{S2} N_I \tau_S, \quad y_2 = n_I / N_I,$$

учитывает внутримолекулярную аннигиляцию и оба процесса захвата МЭ. Концентрации носителей тока n и p и заполнение примесных состояний ($y_2 = n_I/N_I$) описываются тремя уравнениями баланса, аналогичными рассмотренным в Приложении с заменой межзонных переходов процессами с участием МЭ

$$\begin{aligned}\dot{n} &= IF_1 - \gamma_0 np - \gamma_n n(N_I - n_I) + W_0 n_I \times \\ &\quad \times \exp(-\beta(E_c - E_I)), \\ \dot{n}_I &= -IF_1 + IF_2 + \\ &+ \gamma_n n(N_I - n_I) - W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) - \\ &- \gamma_p n_I p + W_0(N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)), \\ \dot{p} &= IF_2 - \gamma_0 np - \gamma_p n_I p + W_0(N_I - n_I) \times \\ &\quad \times \exp(-\beta(E_I - E_v)),\end{aligned}\quad (9)$$

где $W_0 = 1/2\pi\beta\hbar$ – частотный фактор термически активированных процессов (5) и (7). Функции F_1 и F_2 зависят от заполнения примесного уровня

$$\begin{aligned}F_1 &= q_1(1 - y_2)(1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \\ F_2 &= q_2 y_2(1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2)^{-1}, \quad q_{1(2)} = \gamma_{1(2)} N_I \tau_s.\end{aligned}\quad (10)$$

В полупроводнике с межзонным оптическим переходом $F_1 = F_2 = 1$. В дальнейшем анализе, как обычно, не учитывается бимолекулярная рекомбинация свободных носителей тока, скорость которой мала по сравнению с процессами (4)–(7), а константы скорости бимолекулярных процессов (4) и (6), ограниченные диффузией носителей тока, предполагаются равными ($\gamma_n = \gamma_p = \gamma$). В этом приближении переход к безразмерным переменным

$$\begin{aligned}\tau &= \gamma N_I t, \quad n = I/\gamma N_I y_1, \quad n_I = N_I y_2, \\ p &= I/\gamma N_I y_3\end{aligned}\quad (11)$$

позволяет представить (9) как систему нелинейных уравнений с параметрами:

$$\begin{aligned}\alpha &= \gamma N_I^2/I, \quad Q_1 = \frac{W_0}{I} N_I \exp(-\beta(E_c - E_I)), \\ Q_2 &= \frac{W_0}{I} N_I \exp(-\beta(E_I - E_v))\end{aligned}\quad (12)$$

и q_1, q_2 . В (12) Q_1 и Q_2 зависят от энергии примесного уровня, α определяет масштаб заполнения примеси и концентраций носителей тока. Из (9)–(12) следует

$$\begin{aligned}dy_1/d\tau &= F_1 - y_1 + (y_1 + Q_1)y_2, \\ \alpha dy_2/d\tau &= \\ &= -F_1 + F_2 + Q_2 + y_1 - (y_1 + Q_1)y_2 - y_2(y_3 + Q_2), \\ dy_3/d\tau &= F_2 + Q_2 - y_2(y_3 + Q_2),\end{aligned}\quad (13)$$

показывает, что квазистационарное решение справедливо, если

$$\alpha \gg 1 \quad (14)$$

и описывает изменения концентраций носителей тока в условиях медленно изменяющегося заполнения примесного уровня ($dy_2/d\tau \sim \alpha^{-1}$) и сум-

марной концентрации свободных и захваченных электронов, равной концентрации дырок

$$y_1 + \alpha y_2 = y_3. \quad (15)$$

Условие (14) выполняется вплоть до максимальной интенсивности солнечного света ($I \leq 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) и начиная с минимальных концентраций примеси, применяемых в ОСЭ ($N_I \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Квазистационарное заполнение примесного уровня описывается уравнением

$$\begin{aligned}\alpha y_2^3 - (\alpha + Q_2 - Q_1)y_2^2 - (F_1(y_2) + F_2(y_2) + \\ + 2Q_2)y_2 + F_2(y_2) + Q_2 = 0\end{aligned}\quad (16)$$

в котором, как следует из (12), параметры Q_1 и Q_2 экспоненциально уменьшаются с ростом $E_c - E_I$ и $E_I - E_v$. Из (12) следует, что при $F_1 = F_2$ в широкой области энергий заполнение примесного уровня характеризует один параметр, являющийся комбинацией кинетических констант

$$Q_0 = \frac{W_0 N_I}{I} \exp(-(E_c + E_v)/2k_B T). \quad (17)$$

Как и при межзонном переходе, рассмотренном в Приложении, зависимость $y_2(E_I)$ включает области низкого и высокого заполнения I и III, разделенные широкой промежуточной областью II, в которой заполнение не зависит от энергии и равно y_2^* . Наличие двух каналов захвата МЭ приводит к тому, что вместо постоянного значения

$y_2^* \approx 1/2$, заполнение в II возрастает с ростом q_2/q_1 от 0 до 1 с ростом q_2/q_1 (рис. 1а по сравнению с рис. 1б). Из (10) и (16) следует уравнение для y_2^*

$$y_2^3 - y_2^2 - \frac{F_1 + F_2}{\alpha} y_2 + \frac{F_2}{\alpha} = 0 \quad (18)$$

приближенное решение которого при $\alpha \gg 1$ имеет вид

$$y_2^* \approx \frac{1 + q_1}{q_2 - q_1} \left(\left(1 + \frac{4(q_2 - q_1)(q_2 - q_1 - 1)}{(1 + q_1)^2 \alpha} \right)^{1/2} - 1 \right). \quad (19)$$

В области I $y_2 < y_2^*$, а в области III увеличивается от y_2^* до 1. Концентрации носителей тока связаны с заполнением

$$y_1 = \frac{F_1 + Q_1 y_2}{1 - y_2}, \quad y_3 = y_1 + \alpha y_2. \quad (20)$$

Согласно (19) и (20), отношение концентраций основных и неосновных носителей тока в II пропорционально $\sqrt{\alpha} \gg 1$, а в I и III концентрации одного порядка при малом и близком к 1 заполнении соответственно, как и на рис. 2а.

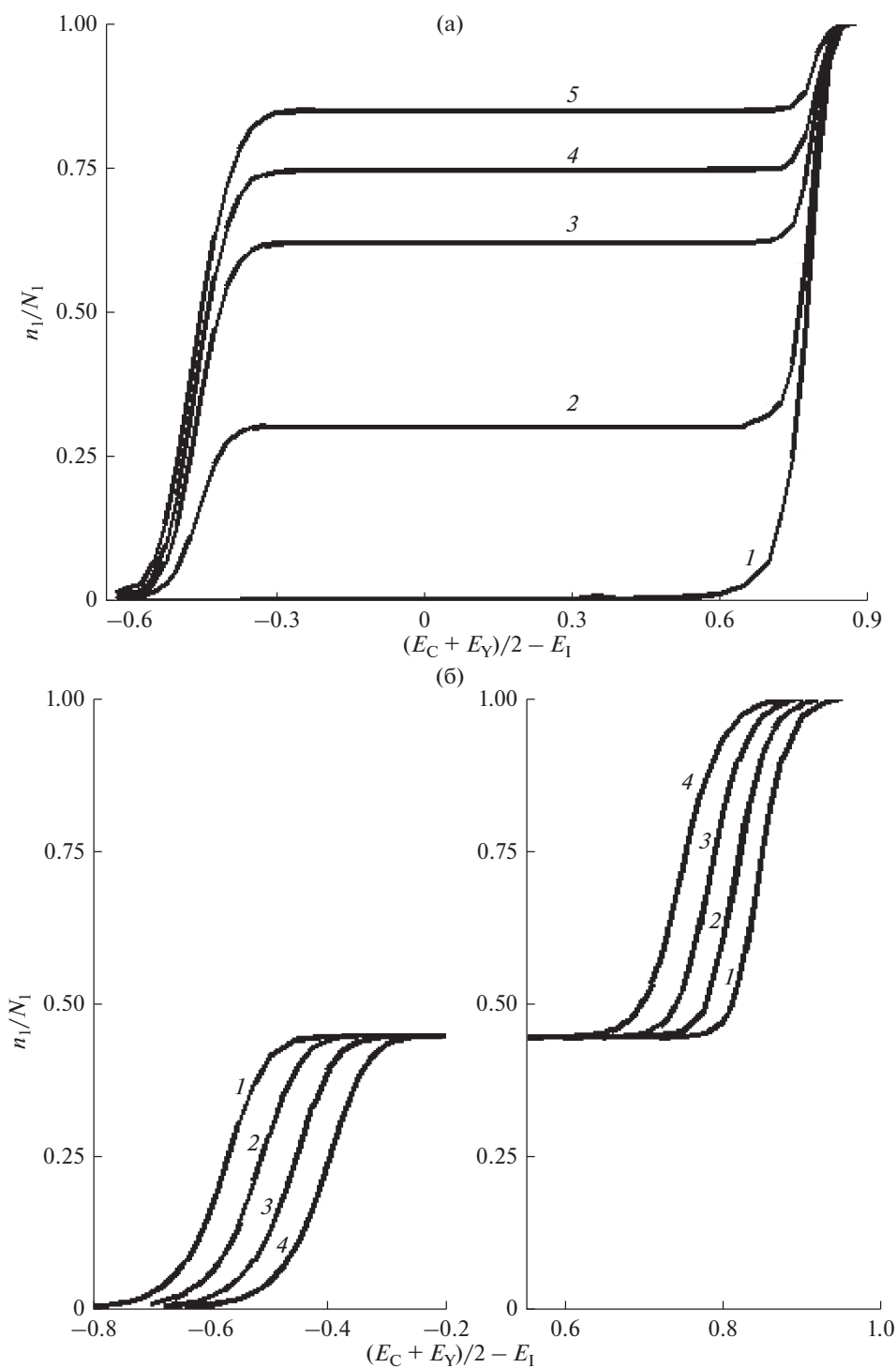


Рис. 1. (а) Зависимость заполнения примесного уровня от его энергии. E_I отсчитывается от середины запрещенной зоны. $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^2$, $q_1 = 0.5$, $q_2 = 0.5$, 1, 2, 3, 5 (кривые 1–4 соответственно). (б) Заполнение примесного уровня как функция его энергии, отсчитываемой от середины запрещенной зоны. $I = 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $Q_0 = 10^{-a}$, $a = 9, 8, 7, 6$ (кривые 1–4 соответственно). $\alpha = 10^3$.

IV. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ЭКСИТОНОВ В ЭНЕРГИЮ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

В рассматриваемой схеме фотоэффекта (2)–(7), исходное соотношение (1) следует заменить, учитывая квантовый выход в каждом из каналов захвата МЭ. Их сумма определяет эффективность преобразования поглощенной световой энергии в энергию носителей тока при переходах (2) и (3)

$$Y = Y_1 + Y_2, \quad Y_1 = \frac{q_1(1 - y_2)}{1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2}, \quad (21)$$

$$Y_2 = \frac{q_2 y_2}{1 + q_1(1 - y_2) + q_2 y_2}.$$

Из сравнения (1) и (21) следует, что квантовый выход захвата в принятой и рассматриваемой нами модели одинаков, когда $q_1 = q_2 = 1$ и $Y_S = 1/2$ при $\gamma_1 N_1 \tau_S = 1$. Основной рост Y_2 и Y при уменьшении Y_1 происходит в области II при $q_2 \geq 5$ (рис. 2). Эффект мал в областях I и III. В согласии с (19), квантовый выход в канале (3) уменьшается с ростом α . Энергетический квантовый выход в обоих каналах равен отношению свободных энергий (разностей начальной и конечных энергий) к энергии МЭ

$$Y_E = \varepsilon_1 Y_1 + \varepsilon_2 Y_2, \quad \varepsilon_1 = \frac{E_c - E_I}{E_S}, \quad \varepsilon_2 = \frac{E_I - E_v}{E_S}. \quad (22)$$

В отличие от Y_S , энергетический квантовый выход зависит от энергии примесного уровня даже при $q_1 = q_2 = 1$, поскольку

$$\varepsilon_{1(2)} = E_S^{-1}(\Delta/2 \pm x), \quad (23)$$

где x – энергия примесного уровня, отсчитываемая от середины запрещенной зоны.

Фотоионизация мелких заполненных электронных ловушек в канале (3) становится энергетически невозможной при $x < \Delta/2 - E_s$, а при $x > E_s - \Delta/2$ исчезает канал (2). Решение кинетической задачи позволяет найти Y_E и, тем самым, установить зависимость эффективности преобразования от энергии примесного уровня. Результаты расчета приведены на рис. 3. Сначала рассмотрим случай $q_1 = q_2 = 1$ (кривая 1), когда, согласно (1), $Y_S = 1/2$ и зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$, как следует из (21)–(23), имеет вид

$$Y(x, 1, 1) = (\Delta/2 + x - 2xy_2)(E_S + \Delta/2 + x - 2xy_2)^{-1}. \quad (24)$$

Уравнение (24) показывает, что при $\alpha \gg 1$ энергетический квантовый выход линейно растет с ростом x в области II, где заполнение приблизительно постоянно, $y_2 \approx y_2^* \ll 1$, достигает максимума в области перехода из II в III и быстро

уменьшается в III из-за роста заполнения, $y_2 \gg y_2^*$ (см. рис. 1). Зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$ с узким максимумом сохраняется в интервале $1 \leq q_2 \leq 5$ (кривая 2).

Поскольку максимум квантового выхода расположен на границе между областями II и III, его значение незначительно уменьшается с ростом α .

Зависимость $Y_E(x, q_1, q_2)$ резко изменяется при $q_2 \geq 10$, где квантовый выход увеличивается в широкой области энергий примесного уровня ($-0.5 \leq x \leq 0.5$) до 0.35–0.45 (кривые 2–5). При $q_2/q_1 \gg 1$ высокий квантовый выход возникает, когда квазиуровень Ферми близок к энергии примеси $E_F \approx E_I$ и заполнение близко к 1/2. Резкий спад происходит в областях I и III, где E_F переходит в интервалы $[E_I, E_c]$ и $[E_v, E_I]$ соответственно. Как и при $q_1 = q_2 = 1$, квантовый выход преобразования в области II незначительно (в пределах 0.40–0.45) изменяется при изменении α от 10^2 до 10^4 . Рост $q_2 \gg q_1$ соответствует доминирующему переходу (3) по сравнению с (2).

Когда оба перехода обусловлены диполь-дипольным взаимодействием экситон-примесь, указанное увеличение вероятности перехода (3) достигается увеличением радиуса Фёрстера для иона $A^-(D^+)$ по сравнению с $A(D)$ в 1.5–1.8 раз [2]. Изменения радиуса захвата МЭ различными примесями от 2 до 5 нм наблюдаются в сильно легированных веществах, применяемых в ОСЭ. Другая возможность увеличения q_2/q_1 связана с увеличением времени жизни МЭ за счет подавления их поверхностной аннигиляции [20–23]. Увеличение скорости захвата МЭ ионами по сравнению с нейтральными примесями молекулами становится возможным, если перекрывание спектра флуоресценции основного вещества со спектром поглощения иона больше, чем нейтральной примеси.

V. ВЫВОДЫ

1. Предложена обобщенная кинетическая модель образования носителей тока при захвате молекулярных экситонов примесями в сильно легированных органических фотопроводниках. Модель учитывает два канала захвата примесями, находящимися в начальном нейтральном и заполненном ионизованном состоянии. В отличие от общепринятой модели фотопроводимости при межзонном переходе, в рассмотренной модели вероятность захвата зависит от энергии и заполнения примесного уровня.

2. Модель позволяет найти квазиравновесные концентрации носителей тока в зависимости от значений обобщенных безразмерных параметров (12), являющихся комбинациями констант скорости аннигиляции экситонов, прилипания и ре-

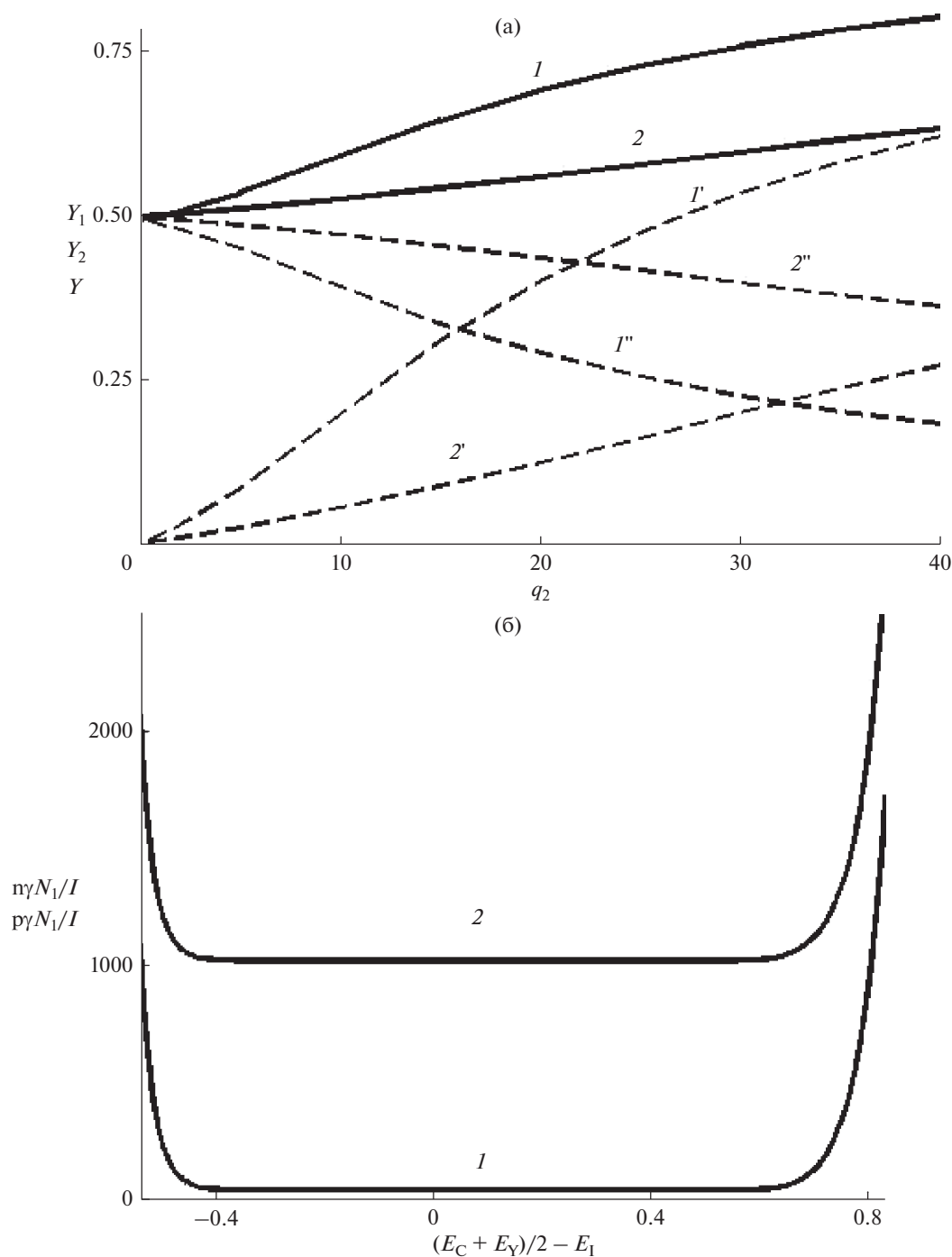


Рис. 2. (а) Квантовый выход захвата экситонов нейтральной (I' , I'') и ионизованной (Z' , Z'') примесью и суммарный квантовый выход обоих каналов (кривые 1, 2). $x = 0.4$, $\alpha = 10^2$ и 10^3 (кривые 1, I' , I'' и 2, Z' , Z'' соответственно). (б) Концентрации основных (2) и неосновных (1) носителей тока в зависимости от энергии примесного уровня. $I = 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^3$.

комбинации носителей тока с участием примесного уровня.

3. Модель показывает, что существуют три области энергий примесных уровней: в области низкого заполнения квазиуровень Ферми близок к середине интервала между зоной проводимости

и уровнем примеси, а высокое заполнение происходит, когда квазиуровень расположен в интервале между примесным уровнем и валентной зоной. Эти области разделены широкой промежуточной областью, в которой квазиуровень близок к энергии примеси. В отличие от модели межзонных оптиче-

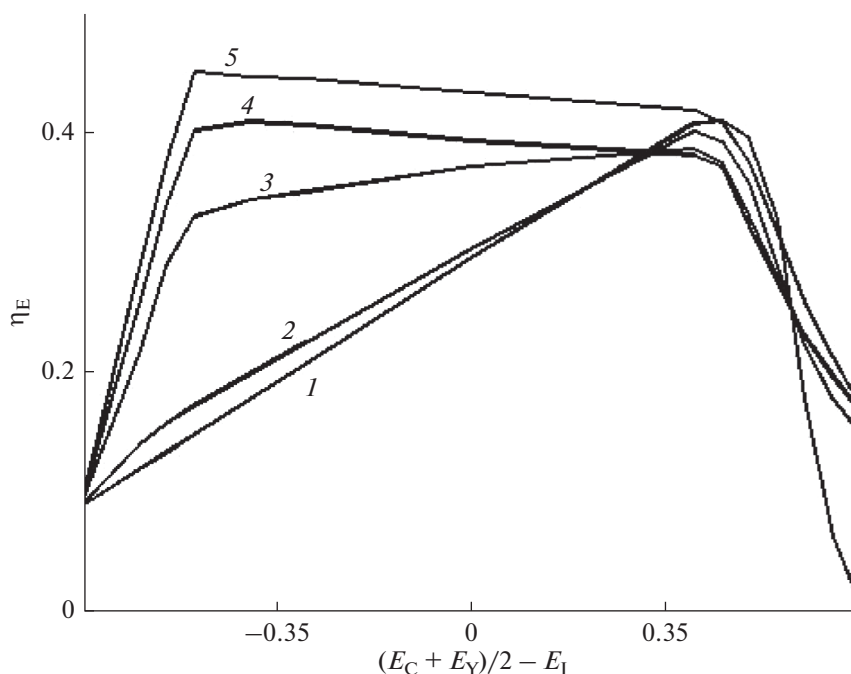


Рис. 3. Коэффициент преобразования энергии молекулярных экситонов в энергию носителей тока η_E в зависимости от энергии примесного уровня E_I и констант скорости захвата экситонов нейтральной и ионизованной примесью. $Q_0 = 10^{-8}$, $\alpha = 10^2$, $q_1 = 1$, $q_2 = 1, 5, 10, 20, 30$ (кривые 1–5 соответственно).

ских переходов, заполнение в промежуточной области мало и зависит от параметра α в (12).

4. Модель позволяет найти эффективность преобразования поглощенной световой энергии в энергию носителей тока. Показано, что область высокого квантового выхода по двум указанным каналам захватывает всю промежуточную область, если константа скорости захвата экситонов заполненными примесными уровнями в 10–40 раз больше констант захвата нейтральными примесями.

5. Указанное соотношение констант достигается, если радиуса Фёрстера для заполненных уровней в 1.5–1.8 раза выше, чем незаполненных, т.е. перекрытие спектров флуоресценции основного вещества и спектра поглощения ионизованной примеси больше, чем нейтральной.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

Приложение

ПРИЛИПАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ФОТОПРОВОДНИКЕ

Метод, основанный на условиях детального теплового равновесия и кинетических уравнений для концентраций носителей тока и примесных уровней, широко используется в кинетике фото-

эффекта [3–6]. В этом приложении собраны результаты, относящиеся к кинетической модели, рассмотренной в третьем разделе.

В собственном фотопроводнике при постоянной оптической накачке квазистационарные концентрации носителей тока подчиняются уравнению

$$N_0 W + I - \gamma n p = 0, \quad (A1)$$

где W — константа скорости образования электронно-дырочной пары за счет тепловой ионизации молекул в кристалле с размерностью $[c^{-1}]$, I — интенсивность генерации $[cm^{-3} c^{-1}]$, равная интенсивности поглощенного света, умноженной на средний коэффициент поглощения солнечного света $k [cm^{-1}]$, γ — константа скорости бимолекулярной рекомбинации $[cm^3 c^{-1}]$, $N_0 \gg n, p$ — концентрации молекул, электронов и дырок $[cm^{-3}]$ соответственно.

В условиях теплового равновесия и в отсутствие накачки ($I = 0$) энергия Ферми вводится соотношениями

$$\begin{aligned} \bar{n} &= N_c \exp(-\beta(E_c - E_F)), \\ \bar{p} &= N_v \exp(-\beta(E_F - E_v)), \end{aligned} \quad (A2)$$

где N_c , N_v — плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне с энергиями E_c и E_v соответственно. Для узких зон, характерных для молекулярных кристаллов

$$N_c \approx N_v \approx N_0. \quad (A3)$$

Поскольку константа скорости тепловой ионизации подчиняется аррениусовской зависимости с энергией активации, равной ширине запрещенной зоны

$$W = W_0 \exp(-\beta\Delta), \quad (A4)$$

$$\Delta = E_c - E_v, \quad W_0 \approx (2\pi\hbar\beta)^{-1}$$

энергия Ферми в собственном полупроводнике равна полуширине запрещенной зоны

$$E_F = (E_c + E_v)/2. \quad (A5)$$

Чтобы найти решение (A1), вместо E_F вводят два квазиуровня Ферми, определяющие квазистационарные концентрации электронов и дырок в условиях накачки

$$n = N_c \exp(-\beta(E_c - E_{Fn})), \quad (A6)$$

$$p = N_v \exp(-\beta(E_{Fp} - E_c))$$

и (A1) преобразуется в

$$\frac{W_0}{\gamma N_0} + \frac{kI}{\gamma N_0^2} \exp(\beta\Delta) = \exp(\beta\eta), \quad (A7)$$

$$\eta = E_{Fn} - E_{Fp}$$

(A7) показывает, что с ростом накачки расстояния между квазиуровнями логарифмически растут

$$\eta \approx \Delta + \beta \ln(I/I_0), \quad (A8)$$

$$I_0 \exp(-\beta\Delta) < I < I_0 = N_0 W_0 / k.$$

Для широкозонных фотопроводников, в которых $\Delta \geq 2$ эВ, (A8) справедливо в интервале I , на много большем его изменения в условиях солнечного освещения $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Сдвиг квазиуровней с ростом концентрации носителей тока имеет вид

$$E_{Fn} = E_F + \beta^{-1} \ln(n/\bar{n}), \quad (A9)$$

$$E_{Fp} = E_F - \beta^{-1} \ln(p/\bar{p}).$$

В фотопроводнике с одним примесным состоянием с плотностью N_d и энергией $E_v < E_d < E_c$ выполняются два условия детального теплового равновесия между примесным уровнем и обеими зонами

$$W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) = \gamma_n \bar{n} (N_I - n_I), \quad (A10)$$

$$W_0 (N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)) = \gamma_p n_I p,$$

где $\bar{p}_d$ — равновесная концентрация ионизованных примесных уровней, γ_1 — константа скорости их бимолекулярной рекомбинации с электронами (для локализованных примесей, $\gamma_n \approx \gamma_p \approx \gamma/2$). Заполнение зон определяет (A2), а примесного уровня — распределение Ферми

$$n_I = N_I \left(1 + \frac{\gamma_n}{\gamma_p} \exp(-\beta(E_I - E_F)) \right), \quad (A11)$$

из которого следует, что при $E_F = E_I$, $n_I/N_I = (1 + \gamma_n/\gamma_p)^{-1} \approx 1/2$. Когда уровень Ферми расположен выше примесного $E_F > E_I$, равновесная концентрация электронов определяется ионизацией примеси

$$n \sim n_I \approx (\gamma_n/\gamma_p) N_I \exp(-\beta(E_F - E_d)). \quad (A12)$$

При постоянной интенсивности света концентрации описываются тремя уравнениями баланса

$$\dot{n} = I - \gamma n p - \gamma_n n (N_I - n_I) + W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)),$$

$$\dot{n}_I = \gamma_n n (N_I - n_I) - W_0 n_I \exp(-\beta(E_c - E_I)) - \gamma_p n_I p + W_0 (N_I - n_I) \exp(-\beta(E_I - E_v)), \quad (25)$$

$$\dot{p} = I - \gamma n p - \gamma_p n_I p + W_0 (N_I - n_I) \times \exp(-\beta(E_I - E_v))$$

и условием электронейтральности

$$n + n_I = p. \quad (A14)$$

Переход к безразмерным переменным (12) преобразует (A13) и (A14)

$$dy_1/d\tau = 1 - \alpha^{-1} y_1 y_3 - y_1 (1 - y_2) + Q_1 y_2, \quad (A15)$$

$$\alpha dy_2/d\tau = y_1 (1 - y_2) - Q_1 y_2 - y_2 y_3 + Q_2 (1 - y_2),$$

$$dy_3/d\tau = 1 - y_2 y_3 + Q_2 (1 - y_2),$$

$$y_1 + \alpha y_2 = y_3. \quad (A16)$$

В квазистационарных условиях (14), когда $\alpha \gg 1$, (A15) сводится к алгебраическому уравнению

$$\alpha y_2^3 - (\alpha + Q_1 - Q_2) y_2^2 - 2(1 + Q_2) y_2 + 1 + Q_2 = 0. \quad (A17)$$

В трех областях изменения параметров приближенные решения (A17) имеют вид

$$y_2 \approx \begin{cases} (Q_1 + \alpha)^{-1/2} - (Q_1 + \alpha)/2, & Q_1 \gg \alpha, Q_2 = 0 \quad \text{(I)} \\ (\alpha/2)^{-1/2}, & \alpha \gg Q_1, Q_2, \quad \text{(II)} \\ 1 - (2\alpha + Q_2)^{-1/2} + \alpha(2\alpha + Q_2)^{-1}, & \quad \text{(III)} \end{cases} \quad (A18)$$

В области низкого заполнения I, где $y_2 < y_2^*$, устанавливается тепловое равновесие между примесным уровнем и зоной проводимости. Согласно (A12), Q_1 экспоненциально зависит от E_I , так что I соответствует мелким электронным ловушкам, заполнение которых увеличивается с ростом $E_c - E_I$. В промежуточной области II заполнение постоянно $y_2 = y_2^*$, т.е. не зависит от энергии (Q_1 и Q_2). В II тепловое равновесие между зонами поддерживается постоянным заполнением ловушек, близким к $y_2^* \approx 1/2$. В области III заполнение определяется значением Q_2 , $y_2 > y_2^*$. Равновесие устанавливается между высоко заполненным примесным уровнем, так что $y_2 \rightarrow 1$ при $Q_2 \gg \alpha$. Зависимость заполнения от энергии примесного уровня, отсчитываемой от середины запрещенной зоны, показана на рис. 1а. Выражение (A12) связывает заполнение с энергией квазиуровня Ферми в областях I–III

$$E_F \approx \begin{cases} \frac{E_c - E_I}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_0 N_1}, & \text{(I)} \\ E_I + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_1^2}, & \text{(II)} \\ \frac{E_I - E_v}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln \frac{I}{\gamma N_0 N_1}, & \text{(III)} \end{cases} \quad (\text{A19})$$

В I и III квазиуровень расположен в интервалах $[E_I, E_c]$ и $[E_v, E_I]$, так что концентрация основных носителей тока (электронов и дырок соответственно) определяется тепловой ионизацией примеси. (A19) показывает, что $dE_F/dE_I = 1/2$ в I и III соответствует тепловому равновесию между соответствующей зоной и примесным уровнем. Сдвиг относительно середины интервала логарифмически зависит от плотности состояний и интенсивности света. Зависимость концентраций носителей тока от E_I приведена на рис. 2а. В области II концентрация неосновных носителей тока (электронов) много меньше, чем дырок, а в областях низкого и высокого заполнения I и III концентрации соизмеримы. Во всех трех областях смещение одинаково зависит от интенсивности накачки, но зависимость от концентрации примесных уровней в области II отличается от I и III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бендерский В.А., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 423.
- Бендерский В.А., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 433.
- Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962.
- Yang S. / Fundamentals of Semiconductor Devices. McGraw Hill Edu. N.Y., 1978.
- Sze S.M., Ng K.K. / Physics of Semiconductor Devices. Wiley. N.Y., 2006.
- Neamen D.A. / Semiconductor Physics. Devices: Basic Principles. 2012. McGraw Hill Edu. N.Y.
- Usov N.N., Benderskii V.A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1970. V. 37. P. 535.
- Усов Н.Н., Бендерский В.А. // Физика Техника Полупроводников (ФТП). 1970. Т. 4. С. 405.
- Бендерский В.А., Белкинд А.И., Федоров М.И., Александров С.Б. // Физика Твердого Тела (ФТТ). 1972. Т. 14. С. 790.
- Федоров М.И., Бендерский В.А. // ФТП. 1970. Т. 4. С. 1403.
- Gao W., Kahn A. // Organic Electronics. 2002. V.3. P.53.
- Hill I.G., Schwartz J., Kahn A. // Organic Electronics. 2000. V.1. P. 5.
- Hill I.G., Kahn A.J. // Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 2116.
- Tang C.W. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 183.
- Chan M.Y., Lai S.L., Fung M.K., Lee C.S., Lee S.T. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 023504.
- Tsuzuki T., Shirota Y., Rostalski J., Meissner D. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. V. 61. P. 1.
- Sista S., Yao Y., Yang Y., Tang M.L., Bao Z. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 223508.
- Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. // Science. 1995. V. 270. P. 1789.
- Granström M., Petritsch K., Arias A.C., Lux A., Andersson M.R., Friend R.H. // Nature. 1998. V. 395. P. 257.
- Yakimov A., Forrest S.R. // Appl. Phys. Lett. 2002. V.80. P. 1667.
- Chen H.-Y., Hou J., Zhang S., Liang Y., Yang G., Yang Y., Yu L., Wu Y., Li, G. // Nature Photon. 2009. V. 3. P. 649.
- Drechsel J., Manning B., Kozlovski F., Pfeiffer M., Leo K., Hoppe H. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 244102.
- Rucker Z.F., Waas D., Buchner B., Knupfer M., Zahn D.R.T., Haidu F., Hahn T., Kortus J., Belstein J. // Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 1601.
- Me X., Chen H.-Z., Wang Y., Shi M.-M., Wang M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7659.
- Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P. 759.
- Hipps R.W., Mazur U. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2012. V. 16. P. 273.
- Xu Z., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. // Intern. J. Molec. Sci. 2011. V. 12. P. 478. 26.
- Iwase M., Suzuki A., Akiyama T., Oku T. // Mater. Sci. Appl. 2014. V. 5. P. 278.
- Yuen A.P., Jovanovic S.M., Hoi A.-M., Klenkler R.A., Devenyi G.A., Loutfy R.O., Preston J.S. // Solar Energy. 2012. V. 86. P. 1683.
- Kim I., Haverinen H.M., Wang Z., Madakuni S., Kim Y., Li j., Jabour G.E. // Chem. Mater. 2009. V. 221. P. 4256.
- Ali A.M., Said D.A., Khayyat M., Boustimi M., Seoudi R. // Results in Physics. 2020. V. 16. № 102819.
- Maruhashi H., Oku T., Suzuki A., Akiyama T., Yamasaki Y. // Chem. Mater. Engin. 2017. V. 5. P. 1.
- Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., Aziz F., Wahab F., Said S.M., Sarker M.R., Ali S.H.M., Sabri M.F.M. // Energies. 2020. V. 13. P. 962.
- Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. // Int. J. Molec. Sci. 2011. V. 12. P. 476.