

УДК 544.6.018.47-039.7

РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В АМОРФНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ¹

© 2024 г. С. В. Новиков^{a, b, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: novikov@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 19.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Рассмотрена бимолекулярная рекомбинация носителей заряда в аморфных органических полупроводниках. Общей особенностью этих материалов является пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта, в котором осуществляется прыжковый транспорт носителей заряда. Проведен расчет константы скорости рекомбинации, в том числе для случая локально упорядоченных материалов. Оказывается, что именно пространственная корреляция является причиной нарушения соотношения Ланжевена между подвижностями носителей заряда и константой скорости рекомбинации. Для разных источников энергетического беспорядка истинная константа скорости может быть как меньше, так и больше соответствующего ланжевеновского значения. Указаны перспективные классы органических полупроводников, константа скорости рекомбинации в которых может превышать ланжевеновское значение, что ведет к потенциальному увеличению эффективности генерации света в органических светодиодах. Органические полупроводники с малой величиной константы рекомбинации перспективны для использования в солнечных элементах. Рассмотрены особенности двумерной бимолекулярной рекомбинации в материалах на основе олиго- и политиофенов, в которых формируются двумерные ламеллы. Формальная константа скорости рекомбинации становится зависящей от концентрации носителей заряда, а учет пространственно-коррелированного энергетического беспорядка ведет к реализации разнообразных зависимостей константы скорости от концентрации носителей. Анализ вольт-амперных характеристик органических устройств позволяет сделать выбор между двумерной и трехмерной рекомбинацией.

Ключевые слова: аморфные органические полупроводники, плотность состояний, пространственная корреляция, бимолекулярная рекомбинация

DOI: 10.31857/S0424857024110049, EDN: NPOBJZ

CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS ORGANIC SEMICONDUCTORS²

© 2024 S. V. Novikov^{a, b, *}

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

^bNational Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

*e-mail: novikov@elchem.ac.ru

Bimolecular recombination of charge carriers in amorphous organic semiconductors is considered. A common feature of these materials is the spatial correlation of the random energy landscape in which hopping transport of charge carriers occurs. The recombination rate constant for such materials was calculated including the case of locally ordered materials. It turns out that the spatial correlation of the random landscape causes violation of the Langevin relation between mobilities of charge carriers and the recombination rate constant. For different sources of energetic disorder the true rate constant can be either less or greater than the corresponding Langevin value. Promising classes of organic semiconductors are indicated where

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

the recombination rate constant can exceed the Langevin value, leading to a potential increase in the efficiency of light generation in organic light-emitting diodes. Organic semiconductors with low recombination constants are promising for the use in solar cells. Features of two-dimensional bimolecular recombination in materials based on oligo- and polythiophenes, in which two-dimensional lamellae are formed, are considered. The formal recombination rate constant becomes dependent on the carrier concentration and effect of spatially correlated energetic disorder leads to the development of various rate constant dependences on the carrier concentration. Analysis of the current-voltage characteristics of organic devices gives the possibility to distinguish between two-dimensional and three-dimensional recombination.

Keywords: amorphous organic semiconductors, density of states, spatial correlation, bimolecular recombination

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших процессов с участием носителей заряда в аморфных органических полупроводниках является бимолекулярная рекомбинация носителей заряда. Рекомбинация носителей заряда имеет решающее значение для работы органических электронных устройств, таких как светодиоды [1, 2], солнечные элементы [3] и других электронных устройств [4, 5], а также для самого процесса создания проводящих органических полимеров, например электрохимического окисления [6–8]. В то же время основные характеристики бимолекулярной рекомбинации в аморфных материалах недостаточно изучены. Например, давно известен классический результат Ланжевена для константы скорости бимолекулярной рекомбинации

$$\gamma_L = \frac{4\pi e}{\epsilon} (\mu_+ + \mu_-), \quad (1)$$

где $\mu_{\pm}$ — соответствующие дрейфовые подвижности электронов и дырок, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Однако же до сих пор нет общего согласия относительно справедливости соотношения Ланжевена для константы скорости γ в аморфных органических полупроводниках. Экспериментальные данные неоднозначны: в некоторых случаях γ оказывается довольно близко к γ_L [9–12], а в других ситуациях $\gamma \ll \gamma_L$ [13–16].

Одной из основных характеристик аморфных полупроводников является плотность состояний. Обычно принимается, что плотность состояний в органических полупроводниках имеет гауссову форму [17]. Кроме того, специфическим и очень общим свойством энергетического ландшафта в аморфных органических полупроводниках является очень сильная пространственная корреляция случайных энергий $U(\mathbf{r})$ носителя заряда [18–20]. Оказывается, пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта сильно влияет на транспортные свойства органических полупроводников. В частности, полевая зависимость дрейфовой подвижности носителей

заряда $\mu(E)$ определяется функциональной формой пространственного убывания корреляционной функции случайной энергии носителя заряда $C(\mathbf{r}) = \langle U(\mathbf{r})U(0) \rangle$ (здесь угловые скобки означают статистическое усреднение по реализациям беспорядка) [19, 21, 22]. Во многих органических материалах доминирующий вклад в случайную энергию носителя заряда вносит электростатический вклад от случайно расположенных и ориентированных постоянных диполей или квадрупольей [19, 20]. В полярных органических материалах преобладает дипольный вклад и $C(\mathbf{r}) \propto 1/r$, а в неполярных — квадрупольный, при этом $C(\mathbf{r}) \propto 1/r^3$ [18, 19, 23]. Для точно решаемой модели одномерного транспорта показано, что при степенном затухании $C(\mathbf{r}) \propto 1/r^n$ полевая зависимость подвижности имеет вид $\ln \mu \propto E^{n/(n+1)}$ [19], компьютерное моделирование для трехмерной задачи дает такие же зависимости для дипольных и квадрупольных материалов [21], а размерность пространства влияет только на численные коэффициенты в соответствующих соотношениях [20]. Кроме того, пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта сильно влияет на инжекцию носителей заряда в органические аморфные полупроводники [24, 25].

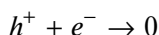
Можно ожидать столь же сильного влияния пространственной корреляции на рекомбинацию носителей заряда, поскольку рекомбинация в значительной степени зависит от взаимного движения носителей заряда противоположных знаков, приближающихся друг к другу. Ключевой вопрос заключается в следующем: ограничивается ли корреляционный эффект изменением величины подвижности, и, следовательно, мы можем ожидать применимости соотношения Ланжевена (1), или же эффект корреляции выходит за рамки тривиальной перенормировки значений подвижностей и соотношения (1) не выполняется? До недавнего времени однозначного ответа на этот вопрос не было.

В этой статье мы покажем, что эффект пространственной корреляции оказывает очень сильное влияние на рекомбинацию носителей

заряда и не сводится к простому изменению величины подвижностей.

БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ КАК ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ

Возможным приемлемым приближением для расчета константы скорости рекомбинации является рассмотрение динамики изолированной электронно-дырочной пары. Общей особенностью аморфных органических полупроводников является малая величина подвижности и коэффициента диффузии носителей. Следовательно, мы можем рассматривать процесс рекомбинации



как диффузионно-ограниченную реакцию. Возможным подходом к решению этой задачи является известный метод Смолуховского–Дебая [26]. Однако, даже эта ограниченная задача не может быть точно решена для случая рекомбинации зарядов в случайной среде. Важнейшим приближением является замена истинной случайной энергии носителя заряда в среде усредненным значением, при этом необходимо рассматривать условное среднее. Мы помещаем один из носителей в некоторую начальную точку $\mathbf{r} = 0$, в которой он имеет энергию U_0 , и считаем, что приближающийся заряд противоположного знака движется не в случайном ландшафте $U(\mathbf{r})$, а в усредненном $U(\mathbf{r} | U_0)$, для которого выполняется условие $U(0 | U_0) = U_0$. Для случайного гауссова ландшафта $U(\mathbf{r} | U_0) = U_0 \langle U(\mathbf{r}) U(0) \rangle / \sigma^2$, где дисперсия $\sigma^2 = \langle U^2 \rangle$ (существенно, что в нашем случае $\langle U \rangle = 0$). Это приближение по духу очень близко к приближению среднего поля. Используя этот подход, мы получаем константу рекомбинации $\gamma(U_0)$ для конкретного значения U_0 , и на последнем этапе нам необходимо провести усреднение $\gamma(U_0)$ по U_0 .

Полная энергия взаимодействия зарядов с учетом влияния среды равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r} + qU_0 c(r), \quad (2)$$

где $c(r) = C(\mathbf{r})/\sigma^2$ (для изотропной и однородной среды корреляционная функция является функцией r). Фактор $q = \pm 1$ описывает конкретный тип случайного ландшафта среды. Например, для энергетического ландшафта, имеющего электростатическое происхождение (т. е. генерируемого диполями или квадрупольями), потенциальная яма для дырок является холмом для электронов,

поэтому эффективным дополнительным взаимодействием, генерируемым случайной средой, является отталкивание и $q = -1$ (заметим, что заряды в основном находятся в глубоких состояниях с $U_0 < 0$) [27]. Есть и другая возможность. Энергетический беспорядок может возникать из-за случайных флуктуаций конформаций молекул, при этом в некоторых случаях энергетические уровни электронов и дырок при изменении углов смещаются в одном направлении, поэтому эффективным дополнительным взаимодействием является притяжение и $q = +1$.

Используя подход Смолуховского–Дебая, мы получаем константу рекомбинации для энергии взаимодействия зарядов (2) и определенного значения U_0 [27]

$$\gamma(U_0) = \frac{4\pi D}{\lambda \exp[\beta U(R)] + \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \exp[\beta U(r)]}, \quad \beta = 1/kT, \quad (3)$$

где $D = D_+ + D_-$ — сумма коэффициентов диффузии, $R \approx 1$ нм — радиус рекомбинации и $\lambda = 4\pi D / k_g$, где k_g — константа скорости геминальной рекомбинации (мы будем рассматривать случай мгновенной геминальной рекомбинации с $k_g \rightarrow \infty$). Полную константу скорости рекомбинации можно получить усреднением выражения (3) по U_0 с использованием плотности занятых состояний

$$P_{\text{occ}}(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(U - U_{\text{eq}})^2}{2\sigma^2}\right], U_{\text{eq}} = -\frac{\sigma^2}{kT},$$

которая смещена от начальной гауссовой плотности плотности заряда на среднюю энергию U_{eq} полностью отрелаксированных носителей (мы рассматриваем достаточно медленную рекомбинацию и предполагаем, что начальная быстрая энергетическая релаксация носителей закончилась). Окончательно

$$\gamma = \langle \gamma(U_0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dU_0 \gamma(U_0) P_{\text{occ}}(U_0). \quad (4)$$

Основной результат уравнений (3) и (4) заключается в том, что беспорядок сам по себе не приводит к отклонению γ от γ_L . Причиной возможного отклонения является пространственная корреляция беспорядка.

Влияние электростатического дипольного беспорядка на константу скорости рекомбинации показано на рис. 1. Мы видим существенное

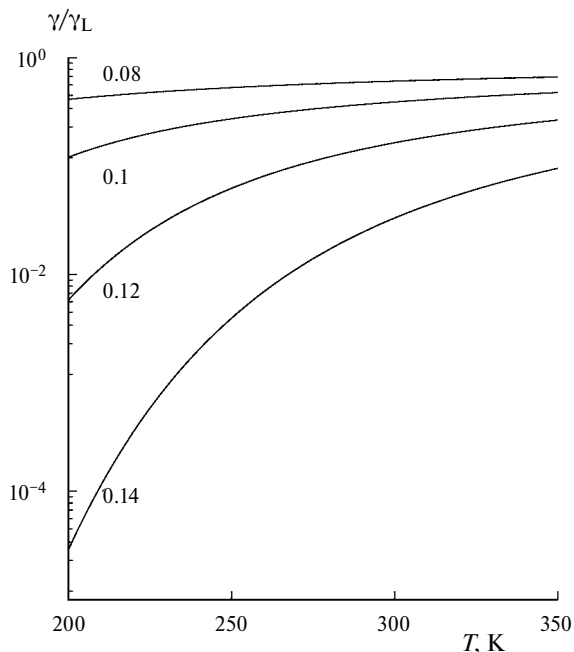


Рис. 1. Зависимость отношения γ/γ_L от температуры для беспорядка дипольного типа и различных значений σ (указано возле соответствующей кривой в эВ). Корреляционная функция имеет вид $c(r) = Aa/r$ с $A = 0.76$ (значение константы для простой кубической решетки [27]), а $a = 1$ нм — расстояние до ближайшего соседа; $\varepsilon = 3$.

уменьшение константы скорости, как и должно быть для беспорядка, обеспечивающего эффективное отталкивание зарядов противоположных знаков. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными по рекомбинации носителей в полярных органических материалах [13–15].

К настоящему времени нет экспериментальных подтверждений возможного увеличения γ по сравнению с γ_L (для случая $q = +1$ и дополнительного эффективного притяжения между носителями). Тем не менее, компьютерное моделирование показывает, что органические полупроводники с соответствующим энергетическим беспорядком могут существовать, конкретным примером является Spiro-DPVB_i [28]. Для этого соединения корреляционная функция имеет экспоненциальный вид $c(r) = \exp(-r/l)$ с $l \approx 1\text{--}2$ нм [29]. Аналитический расчет коэффициента усиления $\zeta = \gamma/\gamma_L$ можно провести только для $l \gg R$, и в результате получаем

$$\zeta \approx \frac{l}{R_{\text{Ons}}} \ln \left[\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 \frac{l}{R_{\text{Ons}}} \right],$$

где $R_{\text{Ons}} = e^2/\varepsilon kT$ — радиус Онзагера; $R_{\text{Ons}} \approx 15$ нм при комнатной температуре и $\varepsilon = 3$. При

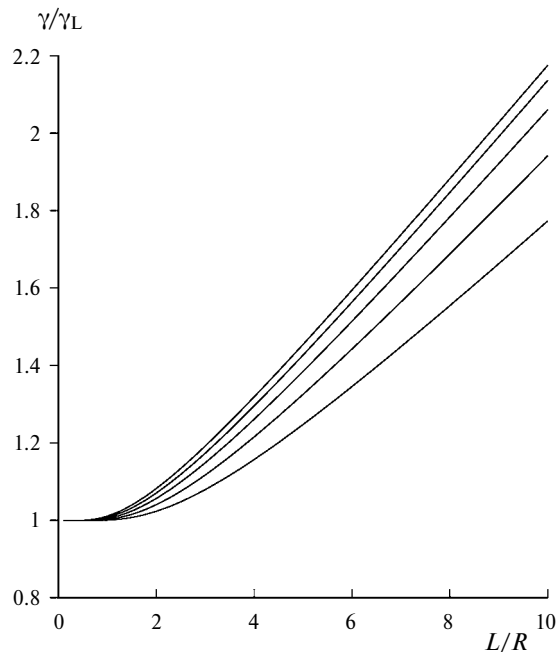


Рис. 2. Зависимость отношения γ/γ_L от l для притягивающего дополнительного взаимодействия и экспоненциальной корреляционной функции $c(r) = \exp(-r/l)$ для различных значений T , К: 150, 200, 250, 300 и 350 от нижней кривой к верхней соответственно; $R = 1$ нм, $\sigma = 0.1$ эВ и $\varepsilon = 3$.

ожидаемых значениях l и σ можно получить увеличение ζ на 10–20% (рис. 2).

Важность этой возможности трудно переоценить. Действительно, при прочих равных условиях увеличение γ приводит к соответствующему увеличению эффективности светодиодов. По этой причине важно указать перспективные классы органических полупроводников, в которых может быть реализован подходящий вид энергетического ландшафта и достигнуто увеличение константы скорости рекомбинации. Основными критериями являются: (1) необходим как можно более высокий локальный порядок (и, следовательно, максимальное значение l) и (2) следует избегать материалов, содержащих большое количество атомов азота или кислорода, что приводит к значительным дипольным или квадрупольным моментам и, следовательно, преобладанию электростатического вклада в общий энергетический беспорядок.

Именно так обстоит дело со Spiro-DPVB_i, его молекула не содержит ни атомов азота, ни кислорода, ни атомов галогенов. В крайнем случае, количество таких атомов должно быть минимальным. Некомпактная пространственная структура, опять-таки в духе структуры Spiro-DPVB_i, благоприятствует реализации большого конформационного вклада в σ .

Более проблематичной является возможность достижения большой длины корреляции. Перспективными материалами могут быть жидкокристаллические полупроводники [30]. Несмотря на достаточно упорядоченную природу жидкокристаллических полупроводников, было обнаружено, что эффекты беспорядка по-прежнему очень важны, и мы можем ожидать $l \approx 2\text{--}2.5$ нм или даже больше. Другими многообещающими материалами являются макроциклические ароматические углеводороды, которые также содержат только атомы С и Н, демонстрируют эффективный bipolarный транспорт носителей заряда и склонны к крупномасштабному упорядочению [31].

ДВУМЕРНАЯ БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

В некоторых органических полупроводниках, например в олиго- и политиофенах, при определенной обработке образуются плоские ламеллы, имеющие сильно различающуюся подвижность носителей заряда в плоскости ламеллы и вне плоскости [32]. В этих материалах можно рассматривать бимолекулярную рекомбинацию, происходящую в ламеллах, как двумерный процесс. Двумерная рекомбинация, рассматриваемая как диффузионно-контролируемая реакция, существенно отличается от трехмерной. Хорошо известно, что обычная схема расчета константы скорости рекомбинации, примененная в предыдущем разделе, дает $\gamma \rightarrow 0$ [33, 34]. Причина заключается в том, что при стремлении концентрации носителей заряда к 0 в пространстве малой размерности $d \leq 2$ невозможно обеспечить достаточную скорость поступления реагентов [35]. Это означает, что “константа” скорости рекомбинации в пространстве малой размерности зависит от концентрации носителей. Самый простой способ получить эту зависимость заключается во введении конечного верхнего предела $R_l \approx R/\sqrt{n}$ для интеграла в знаменателе (3), модифицированном для случая двумерного пространства (заметим, что n здесь двумерная концентрация носителей). Эта естественная модификация дает для двумерной $\gamma(U_0)$

$$\gamma(U_0) = \frac{2\pi D}{\lambda \exp[\beta U(R)] + \int_R^{R_l} \frac{dr}{r} \exp[\beta U(r)]}, \quad (5)$$

и для полной константы

$$\gamma = \langle \gamma(U_0) \rangle = \frac{n_R}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dU_0 \frac{\gamma(U_0) P(U_0)}{1 + \exp[(U_0 - \mu)/kT]}, \quad (6)$$

где $n_R \approx 1/R^2$ — предельная концентрация носителей, μ — химический потенциал; для этого случая мы используем правильное усреднение с функцией Ферми-Дирака, а для трехмерного случая и $n \rightarrow 0$ мы использовали вместо него $P_{\text{occ}}(U_0)$.

Этот подход сразу же дает хорошо известный результат для случая отсутствия беспорядка $c(r) = 0$. Для рекомбинации, учитывающей только кулоновское взаимодействие между носителями $U(r) = -e^2/\epsilon r$, и для $n \ll 1/R_{\text{Ons}}^2$ интеграл в уравнении (5) примерно равен $\ln(R_l/R_{\text{Ons}}) = -\frac{1}{2} \ln(\pi R_{\text{Ons}}^2 n)$, поэтому главная логарифмическая асимптотика для γ имеет вид

$$\gamma \approx 4\pi D \left(\ln \frac{1}{R_{\text{Ons}}^2 n} \right)^{-1}, \quad (7)$$

точно такая же, как полученная ранее другим методом [36], а в противоположном пределе интеграл можно приближенно вычислить методом Лапласа, получив

$$\gamma \approx 2\pi^{3/2} D (R_{\text{Ons}}^2 n)^{1/2}, \quad (8)$$

которое отличается от известных результатов [36–38] численными коэффициентами порядка единицы, отражающими различную трактовку граничного условия при $r = R_l$. Очевидно, что это различие несущественно в силу приближенности всех подходов, использованных как ранее [36–38], так и в нашей работе: во всех случаях мы заменяем случайную смесь зарядов регулярной двумерной решеткой носителей и предполагаем, что форму ячейки решетки можно аппроксимировать идеальным кругом.

В аморфных материалах аналитический расчет даже в предельных случаях (7), (8) невозможен. Результаты численных расчетов показаны на рис. 3 для случая дипольной корреляционной функции. Особенностью же экспоненциальной корреляционной функции является возникновение широкой области, в которой $\ln(\gamma/\gamma_R)$ — линейная функция от $\ln(n/n_R)$, так что $\gamma/\gamma_R \propto (n/n_R)^s$ (рис. 4). Показатель s является функцией отношения kT/σ (рис. 5). Линейная область $\ln \gamma \propto \ln n$ хорошо выявлена при умеренных значениях $l = 5\text{--}10$ нм, и при этом s практически не зависит от l (рис. 5). При меньших и больших значениях l эта линейная область исчезает. Для дипольной корреляционной функции такой линейной области не существует (рис. 3).

Наши результаты показывают также, что увеличение константы скорости двумерной

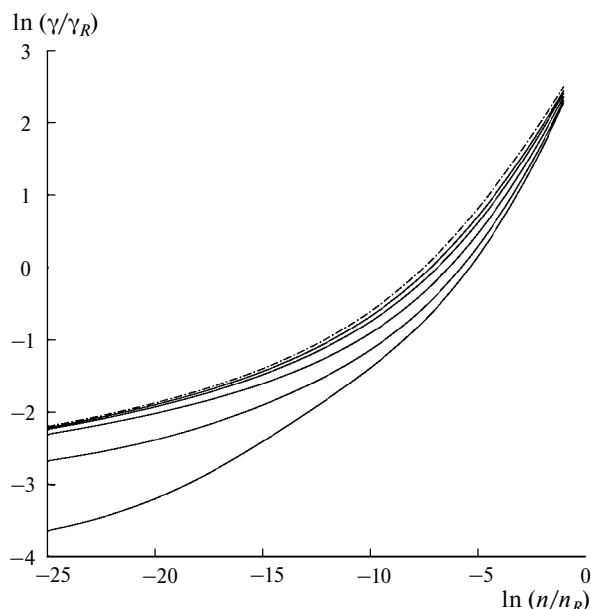


Рис. 3. Зависимость отношения γ/γ_R от концентрации носителей n/n_R для двумерной рекомбинации с отталкивающим дополнительным взаимодействием и дипольной корреляционной функцией $c(r) = 0.76a/r$ с $a = 1$ нм для различных значений σ , эВ: 0.05, 0.07, 0.1, 0.13 и 0.15; $T = 300$ К, $R = 1$ нм, $\epsilon = 3$, $\gamma_R = 2\pi D$. Пунктирная линия с точками соответствует случаю отсутствия беспорядка. Линии, расположенные ближе к этой линии разделения, соответствуют меньшим значениям σ .

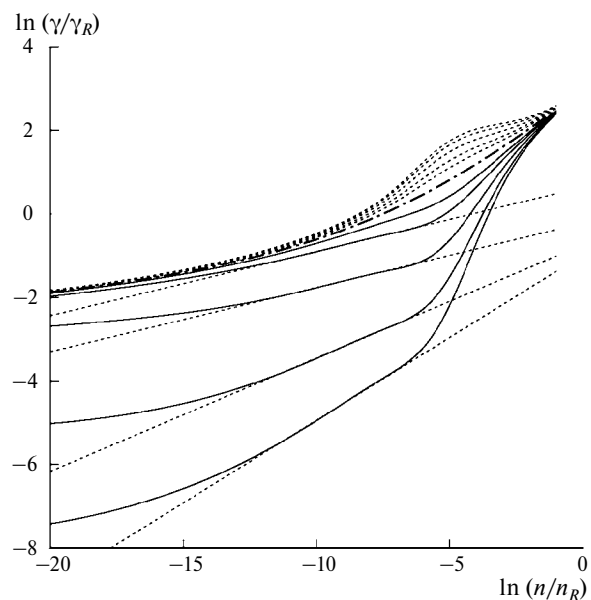


Рис. 4. Зависимость отношения γ/γ_R от концентрации носителей n/n_R для двумерной рекомбинации с притягивающим (штриховые линии) и отталкивающим (сплошные линии) дополнительным взаимодействием и экспоненциальной корреляционной функцией $c(r) = \exp(-r/l)$ с $l = 5$ нм для различных значений σ , эВ: 0.05, 0.07, 0.1, 0.13 и 0.15; $T = 300$ К, $R = 1$ нм, $\epsilon = 3$. Пунктирная линия с точками показывает случай отсутствия беспорядка. Линии, расположенные ближе к этой линии разделения, соответствуют меньшим значениям σ . Пунктирные прямые линии показывают область, где $\gamma \propto n^s$.

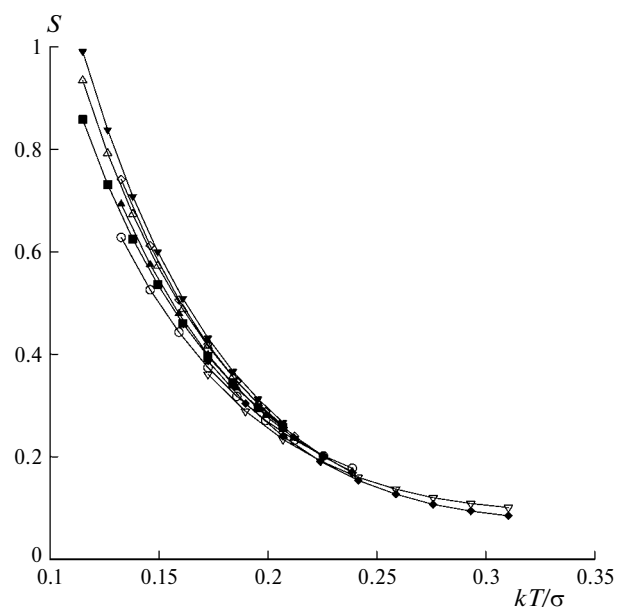


Рис. 5. Зависимость показателя степени s в отношении $\gamma \propto n^s$ от kT/σ при $q = -1$ и $c(r) = \exp(-r/l)$. Приведены разные кривые для l , равного 5 нм, 7 нм и 10 нм (мы используем разные символы для разных комбинаций l и σ , но все кривые довольно близки друг к другу, поэтому мы не даем более точных обозначений для отдельных кривых). Для меньшего и большего l линейная область на рис. 4 развита недостаточно.

рекомбинации для притягивающего взаимодействия между носителями более выражено, чем в случае трехмерной рекомбинации.

ТОК, ОГРАНИЧЕННЫЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ ДЛЯ СЛУЧАЯ ДВУМЕРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Нетривиальная зависимость γ_{2D} от плотности носителей приводит к модификации кинетики рекомбинации. Экспериментальные данные по кинетике рекомбинации и простые оценки показывают, что типичный диапазон плотности носителей составляет $n/n_R = 10^{-5} - 10^{-3}$ [35, 38–40] (обычно 1–2 порядка величины). В ограниченном диапазоне изменения n степенная зависимость $\gamma \propto n^s$ приблизительно справедлива. Кинетическое уравнение рекомбинации в предположении равенства концентраций электронов и дырок имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_0 n^{2+s}$$

и $n(t) \propto t^{-p}$ с $p = 1/(1+s)$ для $t \rightarrow \infty$. Указанием на двумерный характер рекомбинации является малая величина p , а именно $p < 1$. К сожалению, во многих ситуациях возникает осложнение из-за эффектов дисперсионного (неравновесного)

транспорта, когда D и, следовательно, γ_0 зависит от t : $\gamma_0 \propto t^{-\alpha}$, $0 < \alpha < 1$, поэтому $p = (1 - \alpha)/(1 + s)$, и p может быть меньше 1 даже для $s = 0$. Исследование тока, ограниченного стационарным пространственным зарядом, могло бы преодолеть это осложнение.

Типичная полевая зависимость плотности тока инжекции $J_i(E_i)$ для органических полупроводников в различных моделях имеет вид

$$J_i = J_0 \frac{E_i}{E_0} \exp(\sqrt{E_i / E_0}),$$

где E_i — электрическое поле на электроде [41, 42]. Используя J_0 и E_0 в качестве масштабов поля и тока (для простоты мы предполагаем одинаковые параметры для обоих электродов), мы можем записать уравнение для поля и уравнения для тока, ограниченного объемным зарядом (**ТОПЗ**) в безразмерной форме

$$\frac{d\omega^2}{dz} = K(j_+ - j_-),$$

$$\frac{dj_+}{dz} = -G \frac{j_+ j_-}{\omega^2},$$

$$\frac{dj_-}{dz} = G \frac{j_+ j_-}{\omega^2},$$

где $\omega = E / E_0$, $j_{\pm} = J_{\pm} / J_0$, $J_{\pm} = e\mu_{\pm} E(p, n)$, $z = x/L$, где L — толщина транспортного слоя, а p и n — трехмерные концентрации дырок и электронов. Анод расположен в точке $z = 0$, а катод в точке $z = 1$ [43]. Как будет видно, наиболее благоприятной ситуацией для проявления существенной разницы между трехмерной и двумерной рекомбинациями является случай слабого поля, по этой причине мы не учитываем полевую зависимость подвижностей. Параметры K и G равны

$$K = \frac{8\pi L J_0}{e\mu_+ E_0^2} \left(1 + \frac{\mu_+}{\mu_-}\right),$$

$$G = \frac{\gamma L J_0}{e\mu_+ \mu_- E_0^2}.$$

Если рассматривать двумерную рекомбинацию с $\gamma = \gamma_0 n^s$ с простейшим разумным обобщением для случая неравных p и n , а именно $\gamma = \gamma_0 (p + n)^s$, то уравнение для j_+ следует модифицировать

$$\frac{dj_+}{dz} = -G_s \left(j_+ + \frac{\mu_+}{\mu_-} j_- \right)^s \frac{j_+ j_-}{\omega^{2+s}}$$

(с соответствующей модификацией для j_-) где

$$G_s = \frac{\gamma_0 L J_0^{1+s}}{e^{1+s} \mu_+^{1+s} \mu_-^{2+s} E_0^2}. \text{ Здесь мы используем трех-}$$

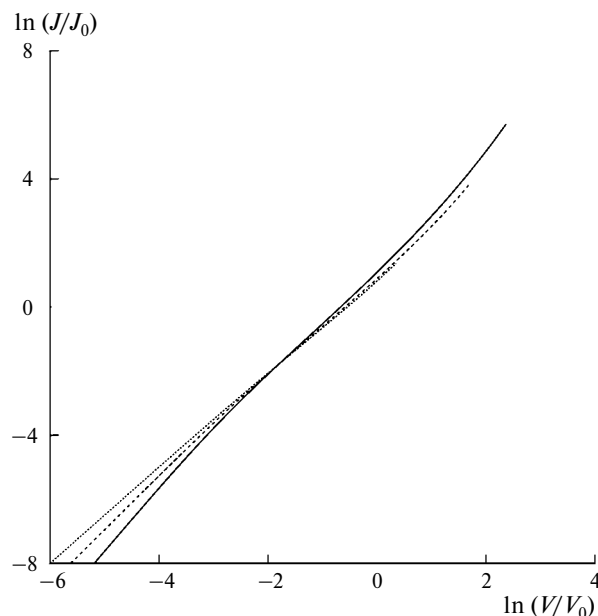


Рис. 6. ВАХ для случая равных подвижностей и также $\gamma = \gamma_0 n^s$ для $s = 1$ (пунктирная линия) и $s = 2$ (штрихпунктирная линия). Сплошная кривая соответствует трехмерной рекомбинации. $K = 1$, $G_s = 1$, $E_0 = 1 \times 10^5$ В/см и $T = 300$ К. Для $L = 1 \mu$ и типичных значений соответствующих параметров $V_0 = 1-10$ В.

мерную концентрацию носителей, считая, что $n_{2D} = n_{3D}d$, где d есть толщина ламеллы. Мы в основном будем рассматривать случай равных подвижностей $\mu_+ = \mu_- = \mu$.

Результат для вольт-амперных характеристик (**ВАХ**) показан на рис. 6. Оказывается, признаком двумерной рекомбинации является специфическое поведение логарифмической производной $\Omega = d(\ln J)/d(\ln V)$ при низких значениях V . Для 3D-рекомбинации и низких V $J \propto V^2$, и $\Omega \rightarrow 2$, а для двумерной рекомбинации с $\gamma = \gamma_0 n^s$ Ω стремится к некоторой константе, меньшей 2 и уменьшающейся с увеличением s (рис. 7). Существенно, что возможная вариация K или G_s не разрушает эту особенность ВАХ. Такое поведение является признаком двумерной рекомбинации носителей заряда. Однако сама возможность использовать этот критерий для наблюдения двумерной рекомбинации решающим образом зависит от тщательных измерений ВАХ при низком напряжении.

РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМИ ХВОСТАМИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Гауссова плотность состояний естественным образом возникает в моделях органических аморфных полупроводников, в которых предполагается отсутствие локального порядка [17, 22].

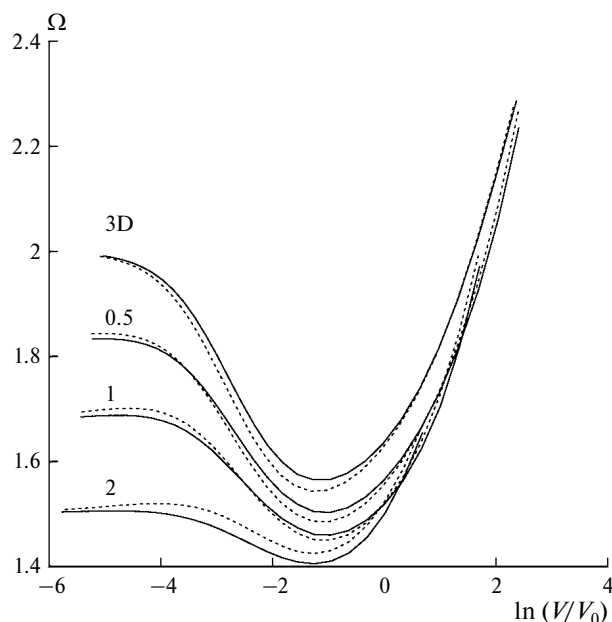


Рис. 7. Зависимость логарифмической производной $\Omega = d(\ln J)/d(\ln V)$ от $\ln V$ для различных значений s , указанных рядом с соответствующей кривой, $K = 1$ и $G_s = 1$; верхняя кривая — кривая трехмерной рекомбинации. Сплошные линии показывают зависимость для $\mu_+ = \mu_-$, пунктирные линии — зависимость для $\mu_+ = 2\mu_-$.

Если же в материале существует локальный порядок, то при достаточном размере локально-упорядоченных областей в дипольных и квадрупольных органических материалах возникают экспоненциально убывающие хвосты плотности состояний [44]. Такая модификация плотности состояний приводит к сильному изменению зависимости константы скорости рекомбинации от существенных параметров. Рекомбинация носителей заряда для полупроводников с пространственно-коррелированным беспорядком и экспоненциальными хвостами плотности состояний представляет собой обширную и практически неисследованную область органической электроники. Так, например, если хвост плотности совпадает с характерной энергией E_0 , то в режиме дисперсионного транспорта $kT < E_0$ естественным образом возникает существенная зависимость γ от концентрации носителей заряда. Здесь мы приведем только один частный, но интересный результат, а именно приближенную (но выполняющуюся с хорошей точностью) симметрию констант скорости рекомбинации для $q = \pm 1$ и дипольной корреляционной функции. Для определенного класса полупроводников с локальным порядком плотность состояний имеет симметричный вид и может быть аппроксимирована функцией

$$P(U) = \frac{1}{2E_0} \exp(-|U|/E_0), \quad (9)$$

поскольку в нашем случае наиболее важны именно хвосты плотности состояний [44]. Для симметричной плотности состояний константа γ вычисляется по тем же формулам (2), (3) и (5), только с использованием плотности состояний (9). Для $c(r) = r_0/r$ интеграл в знаменателе выражения (3) равен

$$\int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \exp[\beta U(r)] \approx \frac{1}{R_e} \left(1 - e^{-R_e/R}\right),$$

$$R_e = R_{\text{Ons}} - qr_0\beta U.$$

Для $kT \leq U_0$ наиболее важна область $U \rightarrow -\infty$, кроме того, обычно $R_{\text{Ons}} \gg R$, поэтому экспоненциальным членом можно пренебречь, и окончательно

$$\gamma^\pm \approx \gamma_L \mp 4\pi D r_0 \beta \frac{n_0}{n} \int_{-\infty}^\infty dU \frac{UP(U)}{1 + \exp\left(\frac{U - \mu}{kT}\right)},$$

$$\gamma^+ + \gamma^- \approx 2\gamma_L, \quad (10)$$

здесь $\gamma^\pm$ означает константу скорости рекомбинации для $q = \pm 1$. Проверка справедливости соотношения (10) показана на рис. 8. Когда γ^- становится очень мала и приближается к 0, соотношение (10) для суммы констант нарушается, но для γ^+ оно по-прежнему выполняется.

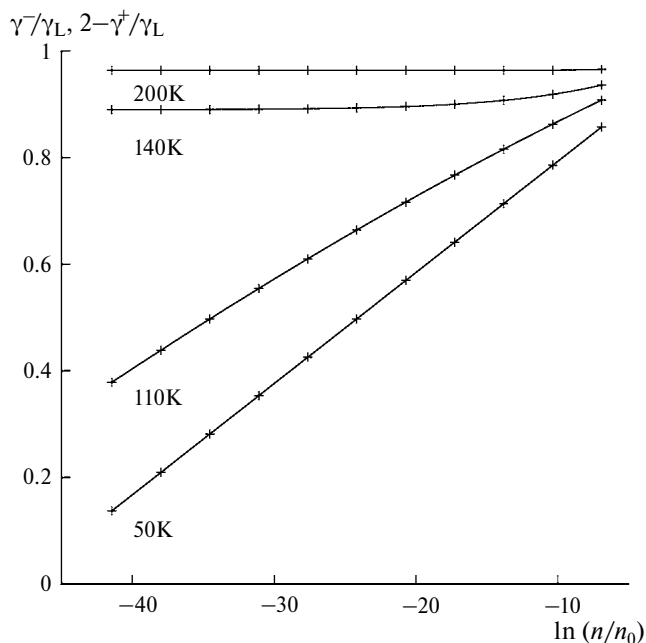


Рис. 8. Зависимость γ^-/γ_L (крестики) и $2-\gamma^+/\gamma_L$ (линии) от концентрации носителей заряда для разных температур (указаны у кривых) для экспоненциальной плотности состояний с $E_0 = 0.01$ эВ и дипольной корреляционной функцией с $r_0 = 1$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние пространственной корреляции случайного энергетического ландшафта в аморфных органических полупроводниковых материалах на бимолекулярную рекомбинацию носителей заряда. Оказывается, корреляция приводит к отклонению константы скорости рекомбинации от ланжевеновского значения γ_L . Для электростатического беспорядка результирующая константа скорости становится меньше γ_L , тогда как для конформационного беспорядка может быть достигнут противоположный эффект. Учет локального упорядочивания ведет к появлению экспоненциально убывающих хвостов плотности состояний и существенно меняет поведение константы скорости рекомбинации. Мы рассмотрели также особенности двумерной рекомбинации в органических материалах, содержащих плоские ламеллы. В этом случае рекомбинация носит двумерный характер и формальная “константа” скорости рекомбинации зависит от плотности носителей, а коррелированный энергетический беспорядок существенно влияет на эту зависимость. Для тока, ограниченного пространственным зарядом, конкретная форма ВАХ может указывать на доминирование двумерной рекомбинации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (федеральный контракт ИФХЭ РАН № 122011300052-1) и Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinar, J. and Shinar, R., Organic light-emitting devices (oleds) and oled-based chemical and biological sensors: an overview, *J. Physics D*, 2008, vol. 41, no. 13, p. 133001.
2. Kim, J.J., Han, M.K., and Noh, Y.Y., Flexible oleds and organic electronics, *Semicond. Sci. Technol.*, 2011, vol. 26, no. 3, p. 030301.
3. Günes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N.S., Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, no. 4, p. 1324.
4. Shim, Y.B. and Park, J.H., Humidity sensor using chemically synthesized poly (1, 5-diaminonaphthalene) doped with carbon, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 1, p. 381.
5. Heremans, P., Gelinck, G.H., Muller, R., Baeg, K.J., Kim, D.U., and Noh, Y.Y., Polymer and organic non-volatile memory devices, *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 3, p. 341.
6. *Organic electrochemistry*, Hammerich, O., Speiser, B., Eds, Boca Raton: CRC press, 2016. 1736 p.
7. *Solid state electrochemistry I: fundamentals, materials and their applications*, Kharton, V.V., Ed., Boca Raton: John Wiley-VCH, 2009. 527 p.
8. Bouwmeester, H. and Gellings, P., Handbook of solid state electrochemistry, Boca Raton: CRC press, 1997. 704 p.
9. Pivrikas A., Juška, G., Österbacka, R., Westerling, M., Viliunas, M., Arlauskas, K., and Stubb, H., Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, no. 12, p. 125205.
10. Kuik, M., Wetzelaer, G.A.H., Laddé, J.G., Nicolai, H.T., Wildeman, J., Sweelssen, J., and Blom, P.W.M., The effect of ketone defects on the charge transport and charge recombination in polyfluorenes, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, no. 23, p. 4502.
11. Kuik, M., Nicolai, H.T., Lenes, M., Wetzelaer, G.A.H., Lu, M., and Blom, P.W.M., Determination of the trap-assisted recombination strength in polymer light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 9, p. 093301.
12. Wetzelaer, G.A.H., Kuik, M., Nicolai, H.T., and Blom, P.W.M., Trap-assisted and langevin-type recombination in organic light-emitting diodes, *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 16, p. 165204.
13. Lakhwani, G., Rao, A., and Friend, R.H., Bimolecular recombination in organic photovoltaics, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, vol. 65, no. 1, p. 557.
14. Proctor, C.M., Kuik, M., and Nguyen, T.Q., Charge carrier recombination in organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, vol. 38, no. 12, p. 1941.
15. Kniepert, J., Lange, I., van der Kaap, N.J., Koster, L.J.A., and Neher, D., A conclusive view on charge generation, recombination, and extraction in as-prepared and annealed p3ht: pcbm blends: Combined experimental and simulation work, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 4, no. 7, p. 1301401.
16. Deibel, C., Wagenpfahl, A., and Dyakonov, V., Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices, *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, no. 7, p. 075203.
17. Bässler, H., Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo study, *Phys. Status Solidi B*, 1993, vol. 175, no. 1, p. 15.
18. Novikov, S.V. and Vannikov, A.V., Cluster structure in the distribution of the electrostatic potential in a lattice of randomly oriented dipoles, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 40, p. 14573.

19. Dunlap, D.H., Parris, P.E., and Kenkre, V.M., Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 3, p. 542.
20. Novikov, S.V. and Vannikov, A.V., Hopping charge transport in disordered organic materials: Where is the disorder? *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 6, p. 2532.
21. Novikov, S.V., Dunlap, D.H., Kenkre, V.M., Parris, P.E., and Vannikov, A.V., Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, no. 20, p. 4472.
22. Novikov, S.V., Charge-carrier transport in disordered polymers, *J. Polym. Sci. B*, 2003, vol. 41, no. 21, p. 2584.
23. Novikov, S.V., Dunlap, D.H., and Kenkre, V.M., Charge-carrier transport in disordered organic materials: dipoles, quadrupoles, traps, and all that, *SPIE Proceedings*, 1998, vol. 3471, p. 181.
24. Novikov, S.V. and Malliaras, G.G., Energetic disorder at the metal-organic semiconductor interface, *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 3, p. 033308.
25. Tutis, E., Batistic, I., and Berner, D., Injection and strong current channeling in organic disordered media, *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, no. 16, p. 161202.
26. Rice, S.A., *Diffusion-Limited Reactions*, Amsterdam: Elsevier, 1985. 404 p.
27. Novikov, S.V., Bimolecular recombination of charge carriers in polar amorphous organic semiconductors: Effect of spatial correlation of the random energy landscape, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, no. 40, p. 22856.
28. Massé, A., Friederich, P., Symalla, F., Liu, F., Meded, V., Coehoorn, R., Wenzel, W., and Bobbert, P.A., Effects of energy correlations and superexchange on charge transport and exciton formation in amorphous molecular semiconductors: An *ab Initio* study, *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 11, p. 115204.
29. Novikov, S.V., Enhanced bimolecular recombination of charge carriers in amorphous organic semiconductors: Overcoming the Langevin limit, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 31, p. 18854.
30. *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications*, Bushby, R.J., Kelly, S.M., and O'Neill, M., Eds, Dordrecht: Springer, 2012. 274 p.
31. Nakanishi, W., Yoshioka, T., Taka, H., Xue, J.Y., Kita, H., and Isobe, H., [n]cyclo-2,7-naphthylenes: Synthesis and isolation of macrocyclic aromatic hydrocarbons having bipolar carrier transport ability, *Angew. Chem.*, 2011, vol. 123, no. 23, p. 5435.
32. Sirringhaus, H., Brown, P.J., Friend, R.H., Nielsen, M.M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B.M.W., Spiering, A.J.H., Janssen, R.A.J., Meijer, E.W., Herwig, P., and de Leeuw, D.M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*, 1999, vol. 401, no. 6754, p. 685.
33. Emeis, C.A. and Fehder, P.L., Microscopic mechanism for diffusion and the rates of diffusion-controlled reactions in simple liquid solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 8, p. 2246.
34. Freeman, D.L. and Doll, J.D., The influence of diffusion on surface reaction kinetics, *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 78, no. 10, p. 6002.
35. Novikov, S., Two-dimensional bimolecular recombination in amorphous organic semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, no. 3, p. 1174.
36. Nenashev, A.V., Jansson, F., Baranovskii, S.D., Österbacka, R., Dvurechenskii, A.V., and Gebhard, F., Role of diffusion in two-dimensional bimolecular recombination, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, no. 21, p. 213304.
37. Greenham, N.C. and Bobbert, P.A., Two-dimensional electron-hole capture in a disordered hopping system, *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, no. 24, p. 245301.
38. Juška, G., Genevičius, K., Nekrašas, N., Sliaužys, G., and Österbacka, R., Two dimensional Langevin recombination in regioregular poly(3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, no. 1, p. 013303.
39. Sliaužys, G., Juška, G., Arlauskas, K., Pivrikas, A., Österbacka, R., Scharber, M., Mozer, A., and Sariciftci, N.S., Recombination of photogenerated and injected charge carriers in π -conjugated polymer/fullerene blends, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 511–512, p. 224.
40. Pivrikas, A., Sariciftci, N.S., Juška, G., and Österbacka, R., A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells, *Prog. Photovoltaics*, 2007, vol. 15, no. 8, p. 677.
41. Scott, J.C. and Malliaras, G.G., Charge injection and recombination at the metal-organic interface, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, vol. 299, no. 2, p. 115.
42. Burin, A.L. and Ratner, M.A., Charge injection into disordered molecular films, *J. Polym. Sci. B*, 2003, vol. 41, no. 21, p. 260.
43. Lampert, M.A. and Mark, P., *Current Injection in Solids*, New York: Academic Press, 1970. 351 p.
44. Novikov, S.V., Density of states in locally ordered amorphous organic semiconductors: Emergence of the exponential tails, *J. Chem. Phys.*, 2021, vol. 154, no. 12, p. 124711.