

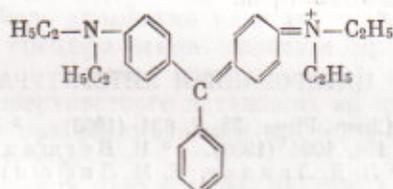
В. А. БЕНДЕРСКИЙ, В. Х. БРИКЕНШТЕЙН

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОПРОВОДНИКАХ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 XI 1970)

Образование электронов и дырок при термическом распаде синглетных экситонов было обнаружено в кристаллах фталоцианина без металла (<sup>1</sup>). Согласно (<sup>2</sup>), активационный процесс образования носителей тока присущ широкому классу органических фотопроводников, обладающих полосами собственного поглощения в области 1,7—2,5 эв. В настоящей работе показано, что представление об образовании носителей тока при активированном распаде молекулярных экситонов справедливо и для кристаллов красителя «основной ярко-зеленый оксалат», и обобщены данные работ (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Кристаллы красителя, выращенные из спиртово-ацетоновых (1:1) растворов методом испарения растворителя, имели размеры  $10 \times 5 \times 3$  мм и шлифовались до необходимой толщины 0,5—1,0 мм. Квантовый выход и подвижность носителей тока измерены, как и в (<sup>1</sup>), методом кристаллического счетчика. В качестве источника возбуждающих импульсов использовались лампа-вспышка с длительностью импульса 1,5 мсек и рубиновый лазер в режиме модуляции добротности (длительность импульса 80 нсек). Коэффициент поглощения кристалла на длине волны излучения лазера превышает  $5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> (при работе со вспышкой использовались интерференционные фильтры), так что импульсные фототоки были обусловлены только пролетом носителей того же знака, что и освещаемый электрод. Произведение квантового выхода и подвижности измерено по фотоотклику при поперечном импульсном освещении в постоянном поле и поле с.в.ч. (<sup>2</sup>). Структурная формула катиона красителя



Элементарная ячейка красителя содержит четыре молекулы. Ее размеры: 15,25 Å; 15,04 Å; 11,98 Å; группа симметрии кристалла —  $C_{222}$ .

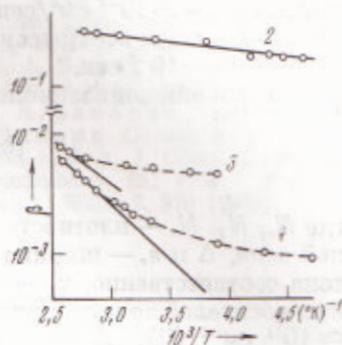
В кристаллах, из которых путем длительной откачки при 60—70° С удален кислород, фототоки электронов ( $j_n$ ) и дырок ( $j_p$ ) имеют близкие амплитуды. Время пролета по осциллограммам фотооткликов, в связи с быстрым прилипанием носителей тока ( $\tau \sim 10^{-5}$  сек), нельзя установить достаточно точно, поэтому подвижности найдены с точностью до фактора 2 и равны  $\mu_n = 0,1—0,2$  см<sup>2</sup> / (в·сек),  $\mu_p = 0,20—0,45$  см<sup>2</sup> / (в·сек) \*. Изменение подвижностей в области 270—370° К лежит в пределах указанных значений. Квантовый выход найден из величины произведения квантового

\* Совпадающая с этим значением величина  $\mu_p = 0,3—0,4$  см<sup>2</sup> / (в·сек) была найдена из сравнения наблюдаемой зависимости эффективного времени спада фототока от толщины кристалла с теорией (<sup>4</sup>).

выхода и подвижности с учетом приведенных значений  $\mu_n$  и  $\mu_p$ . Квантовый выход электронов и дырок примерно одинаков ( $\beta_n = \beta_p = 10^{-3} \cdot 1 \pm 0,5$  при  $300^\circ \text{K}$ ) и экспоненциально растет с повышением температуры с энергией активации  $0,18 \pm 0,03$  эв. По данным с.в.ч. измерений величина  $G_0 = \beta_n \mu_n + \beta_p \mu_p = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$  при  $295^\circ \text{K}$ , при измерениях на постоянном токе  $G_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ . В обоих случаях  $G$  экспоненциально растет с температурой с той же энергией активации  $0,18$  эв.

Эти данные хорошо согласуются с результатами измерений методом кристаллического счетчика и, кроме того, показывают, что подвижность носителей тока слабо зависит от температуры и почти не испытывает

Рис. 1. Температурная зависимость квантового выхода фотоэффекта  $\beta$  в кристаллах красителя основной ярко-зеленый оксалат. 1 — кристалл после удаления кислорода (пологий участок при низких температурах обусловлен остаточной концентрацией примеси); 2 — тот же кристалл при измерениях на воздухе; 3 — пленка красителя с большим содержанием примеси. Квантовый выход рассчитан из измеренных значений  $G_0$  при указанных в тексте подвижностях носителей тока



дисперсии (различие  $G_0$  и  $G_0$  лежит в пределах точности измерений) в области  $0-10^{19}$  гц, что согласуется с представлениями о зонном, а не прыжковом механизме движения носителей тока (<sup>5</sup>).

По мере увеличения содержания кислорода в кристаллах, экспоненциальная зависимость  $\beta(T)$  исчезает,  $j_n$  резко падает, а, судя по смазыванию точек пролета на кривых  $j_p(t)$ , уменьшается подвижность дырок ( $\mu_p' \ll 0,1 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ ). Значение  $G$  остается примерно постоянным (рис. 1). Таким образом, с ростом концентрации кислорода изменяется механизм генерации носителей тока: активационный процесс генерации, в котором образуются одновременно электроны и дырки ( $\beta_n \approx \beta_p$ ;  $\epsilon_n = \epsilon_p$ ), заменяется не зависящим от температуры процессом, в котором образуются только дырки, причем их подвижность резко уменьшается, а время жизни электронов, оцененное по чувствительности установки, становится короче  $3 \cdot 10^{-9}$  сек\*. Эти данные можно объяснить в модели, предложенной ранее для кристаллов и слоев фталоцианинов (<sup>1, 6, 7</sup>). В отсутствие кислорода, играющего роль акцепторной примеси, основным процессом является термический распад синглетных экситонов. С ростом концентрации акцептора этот процесс маскируется ионизацией экситонов на акцепторных уровнях с образованием свободных дырок и захваченных электронов. Введение акцепторной примеси уменьшает время жизни электронов и создает дополнительные уровни прилипания для дырок, уменьшая их дрейфовую подвижность (<sup>8</sup>).

Квантовый выход термической ионизации  $\beta_T$  связан со скоростью ионизации  $W_{ei}$  соотношением

$$\beta_T = W_{ei} \tau_e / (1 + W_{ei} \tau_e), \quad (1)$$

где  $\tau_e$  — время жизни синглетных экситонов. Поскольку рассматриваемые вещества не флуоресцируют,  $\tau_e$  можно оценить лишь из косвенных данных. Квантовый выход ионизации экситонов на примеси в слоях фталоцианинов равен  $0,3-0,4$  при ее концентрации  $N_{II} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (<sup>7</sup>). Согласно (<sup>2</sup>),

\* Наличие непрерывного спектра дырочных ловушек в кристаллах, содержащих кислород, было доказано по кинетике фототока, как и в (<sup>5</sup>). Плотности ловушек  $10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_p' \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ .

$\beta_{\Pi} \approx 0,1$  при тех же значениях  $N_{\Pi}$  и в других фотопроводниках. Из соотношения

$$\beta_{\Pi} = 4\pi D_s \tau_s a_{\Pi} N_{\Pi} / (1 + 4\pi D_s \epsilon_s a_{\Pi} N_{\Pi}), \quad (2)$$

где  $a_{\Pi}$  — эффективный радиус ионизации, который близок к молекулярным размерам (3–5 Å), диффузионная длина синглетных экситонов  $l_s = (D_s \tau_s)^{1/2}$  составляет 50–80 Å. Поскольку подвижность носителей тока во фталоцианине и исследованных веществах меньше, чем в антрацене<sup>(9)</sup> в 1,5–3 раза при одинаковом механизме переноса, можно считать, что  $D$  в этих соединениях близки к  $D_s$  в антрацене ( $3,5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек<sup>(10)</sup>) и составляют  $1-2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек. При этом  $\tau_s = 1-6 \cdot 10^{-10}$  сек. Можно предположить, что для всех рассматриваемых фотопроводников  $\tau_s$  лежит в интервале  $10^{-10} - 10^{-9}$  сек.

Из условий ионизационного равновесия

$$W_{si} = \frac{N_e N_p}{N_s} \gamma_{si} e^{-(\Delta - \epsilon_s)/kT}, \quad (3)$$

где  $N_e$ ,  $N_p$ ,  $N_s$  — плотности состояний в зонах носителей тока и в экситонной зоне,  $\Delta$  и  $\epsilon_s$  — ширина запрещенной зоны и энергия синглетного экситона соответственно,  $\gamma_{si}$  — константа скорости рекомбинации при связывании носителей тока в синглетные экситоны. Для узких зон  $N_e \approx N_p \approx N_s \approx 10^{21}$  см<sup>-3</sup><sup>(11)</sup>,  $\Delta - \epsilon_s$  равно экспериментально наблюдаемой энергии активации  $\beta_T$ . Ниже приводятся константы термической ионизации синглетных экситонов для различных красителей.

Краситель	$\epsilon_T$ , эв	$\beta_T$ (300°K)	$W_{si}^0 \tau_s$	$\gamma_{si}^*$ , см <sup>2</sup> /сек	
Фталоцианин без металла	кристалл	0,19	$7 \pm 6 \cdot 10^{-5}$	0,1	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Основной ярко-зеленый оксалат	»	0,18	$1 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,7	$7 \cdot 10^{-12}$
Бриллиантовый зеленый	пленка	0,08	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,16	$1,6 \cdot 10^{-12}$
Малахитовый зеленый	»	0,12	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,6	$6 \cdot 10^{-12}$
Родамин С	»	0,09	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,03	$3 \cdot 10^{-13}$
Кристаллический фиолетовый	»	0,09	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,09	$9 \cdot 10^{-13}$

\*  $\gamma_{si}$  рассчитано при  $\tau_s = 10^{-10}$  сек.

Найденные из (3) значения  $\gamma_{si}$  существенно меньше полной константы рекомбинации  $\gamma_0$ , которая для узких зон должна быть близка к кулоновской ( $\gamma_k' = 4\pi e \mu / k_0$ )<sup>(12)</sup> и при диэлектрической постоянной  $K_0 = 3,5-5$  составляет  $10^{-7}-10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек (для фталоцианина в<sup>(9)</sup> показано, что  $\gamma_0 = 1 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек). Отношение  $\gamma_{si} / \gamma_0 \sim 10^{-7} - 10^{-4}$  показывает, что вероятность образований синглетных возбуждений при рекомбинации носителей тока весьма мала. Бимолекулярная рекомбинация может происходить либо путем излучательного межзонного перехода, либо через промежуточные связанные состояния. При ширине запрещенной зоны около 2 эв сечение излучательной рекомбинации исчезающе мало ( $10^{-20}$  см<sup>2</sup><sup>(13)</sup>), и рекомбинация обусловлена исключительно процессами второго типа. Из приведенных данных следует, однако, что промежуточными состояниями при рекомбинации не являются молекулярные экситоны. В<sup>(14)</sup> на основании расчета одномерной модели предполагалось, что рекомбинация в молекулярных кристаллах является многоступенчатым процессом с промежуточным образованием экситонов переноса. Если предположить, что экситоны переноса с большей вероятностью конвертируют в основное, а не возбужденное молекулярное состояние, можно объяснить малые значения  $\gamma_{si} / \gamma_0$ , наблюдаемые экспериментально.

Авторы благодарят Л. О. Атовмяна и Р. П. Шибяеву за проведение рентгеноструктурного анализа кристаллов.

Поступило  
22 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. A. Benderski, N. N. Usov, *Phys. Stat. Solidi*, **37**, 535 (1970). <sup>2</sup> В. Х. Брикенштейн, В. А. Бендерский, ДАН, **191**, 122 (1970). <sup>3</sup> Э. И. Адирович, В. А. Бендерский и др., ФТП, **5**, № 1 (1971). <sup>4</sup> В. И. Ляшенко, Электронные явления на поверхности полупроводников, Киев, 1968. <sup>5</sup> *Solid State Physics*, **21**, N. Y.—London, 1968. <sup>6</sup> В. А. Бендерский, Н. Н. Усов, М. И. Федоров, ДАН, **183**, 1117 (1968). <sup>7</sup> М. И. Федоров, В. А. Бендерский, ФТП, **4**, 1403 (1970). <sup>8</sup> Н. Н. Усов, В. А. Бендерский, Физ. и техн. полупроводников, **4**, 405 (1970). <sup>9</sup> Там же, **119**, 1226 (1960). <sup>10</sup> В. М. Агранович, Теория экситонов, «Наука», 1968, стр. 342. <sup>11</sup> Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., 1970. <sup>12</sup> W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2902 (1966). <sup>13</sup> А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, М., 1968. <sup>14</sup> В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Д. А. Попов, ЖСХ, **7**, 370 (1966).