

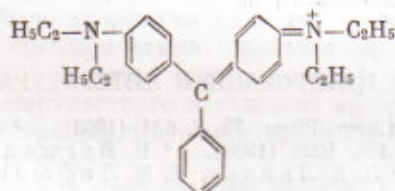
В. А. БЕНДЕРСКИЙ, В. Х. БРИКЕНШТЕЙН

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОПРОВОДНИКАХ

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

Образование электронов и дырок при термическом распаде синглетных экситонов было обнаружено в кристаллах фталоцианина без металла (¹). Согласно (²), 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 (¹, ²).

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 (¹), 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⁻¹ (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. (²). 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} .

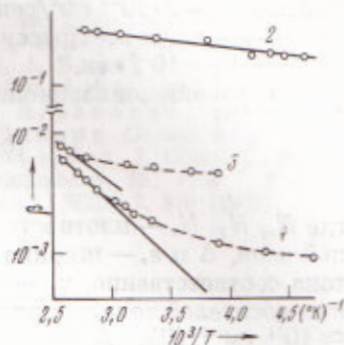
В кристаллах, из которых путем длительной откачки при 60—70° С удален кислород, фототоки электронов (j_n) и дырок (j_p) имеют близкие амплитуды. Время пролета по осциллограммам фотооткликов, в связи с быстрым прилипанием носителей тока ($\tau \sim 10^{-5}$ сек), нельзя установить достаточно точно, поэтому подвижности найдены с точностью до фактора 2 и равны $\mu_n = 0,1—0,2$ см²/(в·сек), $\mu_p = 0,20—0,45$ см²/(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 $\mu_p = 0,3—0,4$ см²/(в·сек) была найдена из сравнения наблюдаемой зависимости эффективного времени спада фототока от толщины кристалла с теорией (⁴).

выхода и подвижности с учетом приведенных значений μ_n и μ_p . Квантовый выход электронов и дырок примерно одинаков ($\beta_n = \beta_p = 10^{-3} \cdot 1 \pm 0,5$ при 300°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°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 β 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 (⁵).

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 (^{1, 6, 7}). 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 (⁸).

Квантовый выход термической ионизации β_T связан со скоростью ионизации W_{ei} соотношением

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

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

* Наличие непрерывного спектра дырочных ловушек в кристаллах, содержащих кислород, было доказано по кинетике фототока, как и в (⁵). 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_{Π} 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_{Π} — 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⁽⁹⁾ в 1,5–3 раза при одинаковом механизме переноса, можно считать, что D_s в этих соединениях близки к D_s в антрацене ($3,5 \cdot 10^{-3}$ см²/сек⁽¹⁰⁾) и составляют $1-2 \cdot 10^{-3}$ см²/сек. При этом $\tau_s = 1-6 \cdot 10^{-10}$ сек. Можно предположить, что для всех рассматриваемых фотопроводников τ_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, Δ и ϵ_s — ширина запрещенной зоны и энергия синглетного экситона соответственно, γ_{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⁻³⁽¹¹⁾, $\Delta - \epsilon_s$ равно экспериментально наблюдаемой энергии активации β_T . Ниже приводятся константы термической ионизации синглетных экситонов для различных красителей.

Краситель		ϵ_T , эв	β_T (300°K)	$W_{si}^0 \tau_s$	γ_{si}^* , см ² /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	$9 \cdot 10^{-13}$

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

Найденные из (3) значения γ_{si} существенно меньше полной константы рекомбинации γ_0 , которая для узких зон должна быть близка к кулоновской ($\gamma_k' = 4\pi e^2 \mu / k_0$)⁽¹²⁾ и при диэлектрической постоянной $K_0 = 3,5-5$ составляет $10^{-7}-10^{-6}$ см²/сек (для фталоцианина в⁽⁹⁾ показано, что $\gamma_0 = 1 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$ см²/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} см²⁽¹³⁾), и рекомбинация обусловлена исключительно процессами второго типа. Из приведенных данных следует, однако, что промежуточными состояниями при рекомбинации не являются молекулярные экситоны. В⁽¹⁴⁾ 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 γ_{si} / γ_0 , наблюдаемые экспериментально.

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

Поступило
22 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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