

УДК 535.34;535.37

©1993

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДИПОЛЬНЫХ ЛОВУШЕК В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

*А.К.Кадашук, Н.И.Остапенко, Ю.А.Скрышевский, В.И.Сугаков,  
Т.О.Сусоколова, М.Т.Шпак*

Исследована зависимость энергетического спектра дипольных ловушек носителей заряда от концентрации примеси в органическом кристалле. Доказано возникновение кластеров дипольных ловушек в кристаллах антрацена с примесями карбазола и акридина. Предложена микроскопическая модель для дипольных центров различной структуры. Проведены теоретические расчеты как для неподвижных носителей заряда, так и для носителей заряда с учетом их делокализации. Получено хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов, на основе которых получены данные о расположении и ориентации молекул в кластерах. Доказано, что парные центры образуются молекулами с противоположно направленными диполями.

В отличие от неорганических полупроводников для органических кристаллов существует крайне мало моделей ловушек носителей заряда, связанных с примесью, понятых на микроскопическом уровне. Исключением является модель примесной ловушки, в которой глубина последней может быть оценена из данных о величинах потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул примеси и матрицы [1]. Если потенциал ионизации молекулы примеси меньше или сродство к электрону больше, чем у молекулы кристалла, тогда примесная молекула выступает как ловушка для дырок или электронов соответственно.

Нами недавно предложена более сложная модель «дипольной» ловушки носителей заряда [2]. Данная ловушка может возникать в молекулярных кристаллах с примесями, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом. Ловушка появляется в результате взаимодействия носителя заряда с дипольным моментом примеси. При этом носитель заряда локализован на молекуле кристалла, ближайшей к примеси, а величина дипольного момента примеси определяет глубину ловушки. Чтобы образованное в результате этого взаимодействия состояние имело наиболее низкую энергию и было устойчивым, необходимо, чтобы для данного типа носителя в кристалле не образовывалась примесная ловушка, т.е. молекула примеси должна сама быть энергетически инертной как ловушка. Экспериментально действительно было обнаружено [2] существование мелких ловушек заряда в кристалле антрацена, обусловленных постоянным дипольным моментом примеси.

Глубина «дипольной» ловушки была оценена [2] при помощи выражения для энергии взаимодействия диполя с носителем заряда при известных ориентации дипольного момента и расстояния до локализованного

носителя заряда. Расчет, учитывающий дискретность решетки, выполненный Свораковским [3], дает качественно подобную зависимость той, что получена ранее в [2] в приближении непрерывной среды. Более точный расчет [4], выполненный нами, учитывающий распределение заряда в молекулах примеси и иона матрицы, показал, что глубина «дипольной» ловушки сильно зависит от такого распределения. В то же время имеющиеся квантовохимические расчеты распределения заряда по молекуле, выполненные различными авторами, имеют значительный разброс, который приводит к разбросу в вычислении глубин «дипольных» ловушек в несколько сотых электронвольт. Эта величина больше экспериментальной погрешности и не позволяет проводить более точное сравнение эксперимента и теории.

В данной работе исследованы зависимости энергетических спектров ловушек от концентрации примесей, обладающих дипольным моментом, а также проведены расчеты для дипольных центров различной структуры. Получена структура, обусловленная образованием кластеров дипольных ловушек. Некоторые данные по системе антрацен-карбазол, полученные нами, опубликованы [5].

## 1. Эксперимент

Для исследований использовались кристаллы антрацена с примесями карбазола и акридина. Исходные вещества предварительно очищались зонной плавкой (свыше 100 зон). Концентрация примеси контролировалась по навескам и составляла 0.3 – 5%.

Исследование центров захвата носителей заряда в примесных кристаллах антрацена проводилось методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в диапазоне температур 4.2 – 300 К. Возбуждение ТСЛ производилось УФ-светом. Для получения кривых термовысвечивания (ТВ) образцы после облучения нагревались с постоянной скоростью 0.1 К/с.

Энергетический спектр ловушек носителей заряда определялся методом частичного термовысвечивания (ЧТВ) [6], представляющего собой многократное периодическое повторение цикла «нагрев-охлаждение» образца. Эффективная энергия активации  $E_{eff}$ , определяемая в каждом цикле, получалась из наклона прямой прироста интенсивности ТСЛ, построенной в координатах Аррениуса. Каждому интервалу температур, в пределах которого вычислялось значение  $E_{eff}$ , приписывалась средняя температура  $T$ . Периодичность измерений  $E_{eff}$  составила 1 К. Следует заметить, что в случае сильноперекрывающихся полос ТСЛ получить точные значения энергий активаций можно только в результате применения модулированного нагрева, подобного примененному в данной работе. Обработка кривых ТВ традиционными методами по их форме не содержит детальной информации о спектре ловушек, так как заведомо предполагается, что уровень захвата является одиночным.

На рис. 1,а,б приведены кривые ТВ для кристаллов антрацена с различными концентрациями примесей карбазола и акридина соответственно. На вставках даны спектры фотолуминесценции и ТСЛ для исследованных систем.

В случае относительно низкой концентрации ( $c = 0.3\%$ ) примеси карбазола на кривой ТВ (рис. 1,а) доминирует хорошо выраженная полоса в

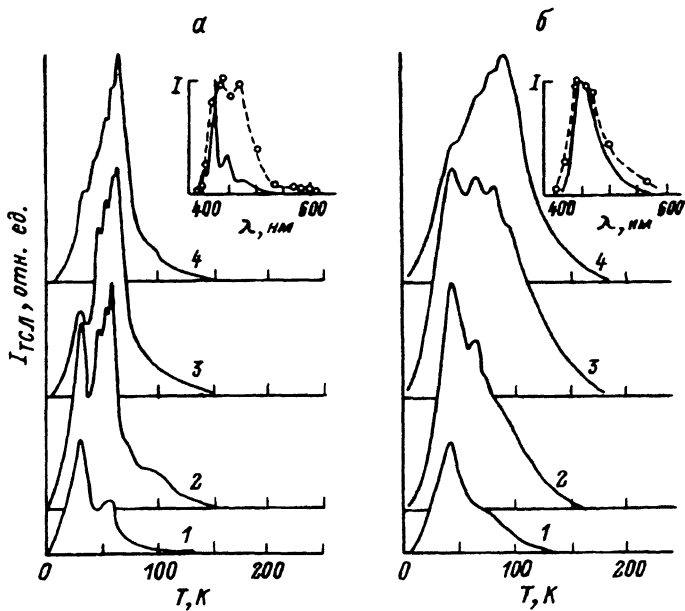


Рис. 1. Кривые термовысвечивания кристаллов антрацена с различными концентрациями примеси карбазола (а) и акридина (б) при  $c = 0.3$  (1), 0.6 (2), 2.5(3) и 5 % (4).

На вставках приведены спектральный состав ТСЛ (штриховая кривая) и спектр фотолюминесценции (сплошная кривая) данных систем.

области 30 К. С ростом концентрации появляются более высокотемпературные полосы ТСЛ в области 40–65 К, интенсивность которых при этом усиливается. Одновременно интенсивность полосы при  $T = 30$  постепенно относительно уменьшается.

Подобное изменение формы кривых ТВ происходит и в случае кристаллов антрацена с примесью акридина (рис. 1,б).

Энергетический спектр ловушек в кристаллах антрацена с примесями карбазола и акридина ( $c = 5\%$ ) представлен на рис. 2,а,б соответственно. Стрелками на рисунке показаны уровни захвата носителей заряда, которые можно выделить частичным термовысвечиванием для карбазола (а): 1 — 0.053, 2 — 0.082, 3 — 0.102, 4 — 0.123, 5 — 0.164 эВ и для акридина (б): 1 — 0.054, 2 — 0.091, 3 — 0.139, 4 — 0.176 эВ, представляющие собой «полочки» на зависимости  $E_{eff}$  от  $T$ . Заметим, что выделенные уровни соответствуют по температуре максимумам на кривой ТВ этих кристаллов и коррелируют с поведением пиков ТВ при росте концентрации примеси, т.е. появляются все более глубокие уровни при увеличении  $c$ . Самые мелкие ловушки существуют при всех концентрациях.

## 2. Расчет и обсуждение

Молекулы карбазола и акридина не создают в антраcene примесных ловушек для дырок, поскольку имеют более высокие потенциалы ионизации, чем у антрацена [1,7,8]. Молекула карбазола не создает примесных ловушек и для электронов, поскольку ее сродство к электрону, как

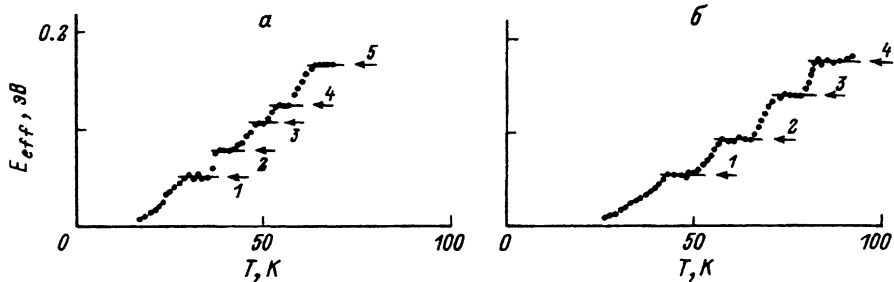


Рис. 2. Энергетический спектр ловушек носителей заряда в кристалле антрацена с примесью карбазола (а) и акридина (б) при  $c = 5\%$ .

показывают расчеты [9] и некоторые экспериментальные данные [10], составляет  $A_g \approx 0$  эВ, что меньше, чем для молекулы антрацена. Глубина примесной ловушки для электронов, создаваемой акридином в антрацене, равна 0.21 эВ [7], что в четыре раза превышает глубину самой мелкой ловушки, наблюдаемой нами (0.054 эВ). Таким образом, как показано нами ранее [2], примеси карбазола и акридина в антрацене создают «дипольные» ловушки для носителей заряда.

Отметим, что мелкая ловушка для электронов глубиной 0.034 эВ, создаваемая примесью карбазола в кристалле антрацена, наблюдалась ранее в работе [11] по температурной зависимости подвижности электронов и связывалась с возмущающим действием примеси. Однако природа возмущения и микроструктура такого центра оставались неизвестны.

Наблюдаемая в данной работе структура в энергетическом спектре ловушек может быть объяснена образованием кластеров дипольных ловушек при увеличении концентрации примеси. При малых концентрациях наблюдаются в основном одиночные ловушки. С ростом концентрации увеличиваются вероятность близкого расположения примесных молекул и образование сложных центров дипольных ловушек.

В модели неподвижного заряда определение глубины ловушки, расположенной в узле кристаллической решетки, сводится к вычислению энергии взаимодействия заряда с диполями примесей при различном числе примесей, различном расположении носителя и примесей и различной ориентации диполей, т.е.

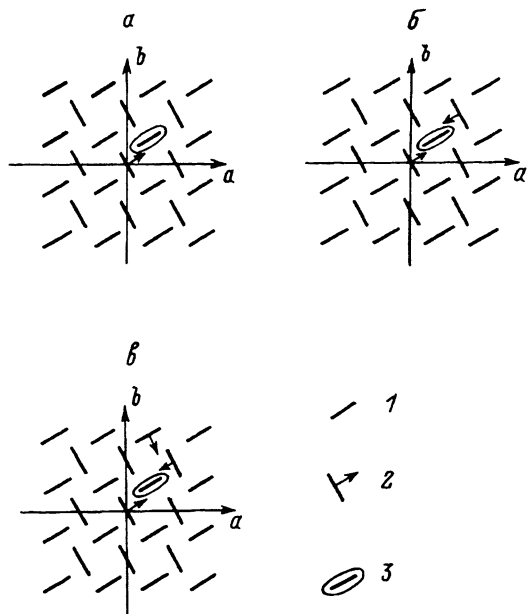
$$E = V_{n\alpha}, \quad (1)$$

где

$$V_{n\alpha} = \sum_{\substack{m \neq n \\ \beta \neq \alpha}} \frac{\epsilon \mathbf{p}_{m\beta} \mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}}{\epsilon r_{n\alpha, m\beta}^3}. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{r}_{n\alpha, m\beta}$  — радиус-вектор, соединяющий заряд, расположенный на молекуле  $n\alpha$  и диполь в узле  $m\beta$ ;  $\mathbf{p}_{m\beta}$  — дипольный момент примесей;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $e$  — заряд электрона;  $n$  — положение ячейки;  $\alpha$  — номер молекулы в ячейке. Суммирование ведется по всем примесным молекулам, имеющимся в кластере. Для одиночного центра сумма отсутствует.

Примеры расположения примесей и носителя для одиночного, а также парного и тройного кластеров представлены на рис. 3. В расчетах, проведенных для кристалла антрацена с примесью карбазола, предполагалось, что молекула карбазола ориентирована в решетке антрацена



**Рис. 3.** Примеры расположения примесей и неподвижного носителя заряда для одиночного (а), парного (б) и тройного (в) кластеров.

1 — молекула антрацена;  
 2 — молекула примеси, имеющая постоянный дипольный момент;  
 3 — ионизированная молекула антрацена.

так же, как молекула матрицы, а дипольный момент направлен вдоль короткой оси молекулы (положение 1), т.е. составляет угол с осями  $a$ ,  $b$  и  $c$  кристалла  $71.3$ ,  $26.6$  и  $71.8^\circ$  соответственно или в противоположном направлении (положение 2).

Для парных центров рассматривались различные положения и ориентации диполей относительно друг друга.

Проведем сопоставление расчетных значений глубин дипольных ловушек и ловушек, наблюдаемых на эксперименте.

Как было установлено ранее, уровень с энергией  $0.053$  эВ соответствует состоянию, когда носитель локализован вблизи одиночной дипольной примеси. На кривой ТВ этому состоянию соответствует пик при  $T = 30$  К, наиболее интенсивный при низких концентрациях примеси. Расположение молекул примеси и иона для одиночного дипольного центра показано на рис. 3,а. Расчетное значение глубины ловушки в этом случае  $0.056$  эВ, что близко к наблюдаемому.

Уровень с энергией  $0.102$  эВ интенсивен при более высоких концентрациях примеси. Он соответствует локализации заряда в окрестности двух примесей. Наиболее глубокий уровень, полученный в расчете, в этом случае имеет место при ориентации диполей примеси во взаимно противоположных направлениях и расположении в решетке так, как указано на рис. 3,б. Согласно (1), глубина ловушки для такого расположения равна  $0.112$  эВ.

Самый глубокий уровень для системы из трех молекул примеси имеет кластер (рис. 3,в). Рассчитанная глубина ловушки при этом равна  $0.161$  эВ. На эксперименте ей, по-видимому, соответствует пик на кривой ТВ с энергией активации  $0.164$  эВ, наблюдаемый при большой концентрации примеси ( $c = 5\%$ ).

Однозначного сопоставления для других наблюдаемых пиков с моделью кластера сделать нельзя ввиду близкого расположения уровней, создаваемых различными кластерами. При этом разница между уров-

ниями находится как в пределах точности эксперимента, так и точности расчета, связанной с простотой модели и неточными данными о дипольном моменте карбазола в антрацене (по данным различных авторов [12], его значение колеблется от 2.09 до 2.28 Д).

В системе существует также множество кластеров, дающих уровни выше одиночного центра, но, поскольку они не наблюдаются на эксперименте, им не уделялось достаточного внимания вследствие быстрой релаксации в более низкие состояния.

Аналогичная структура полос наблюдается для кристаллов антрацена с примесью акридина. Этого и следует ожидать, поскольку дипольные моменты молекул карбазола и акридина близки между собой [12]. Следует заметить, что кластерообразование примеси акридина в антрацене при больших концентрациях наблюдалось при исследовании флуоресценции этих систем [13].

В работе проанализировано влияние движения носителя на положение глубины ловушки. Движение носителя приводит к «размазыванию» волновой функции иона в некоторой области в окрестности кластера. Волновую функцию электрона, локализованного вблизи кластера, в приближении сильной связи можно представить в виде

$$\psi = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha} a_{n\alpha}^+ |0\rangle, \quad (3)$$

где  $a_{n\alpha}^+$  — оператор рождения электрона в узле  $n\alpha$ .

Уравнение Шредингера для функции (3) имеет вид

$$\sum_{\substack{n \neq n' \\ \alpha \neq \alpha'}} J_{n\alpha, n'\alpha'} C_{n'\alpha'} + V_{n\alpha} C_{n\alpha} = E C_{n\alpha}, \quad (4)$$

где  $J_{n\alpha, n'\alpha'}$  — матричный элемент переноса электрона между молекулами  $n\alpha$  и  $n'\alpha'$ ;  $V_{n\alpha}$  — потенциальная энергия электрона, находящегося в узле  $n\alpha$  и взаимодействующего со всеми молекулами кристалла диполь-зарядовым взаимодействием (1). В системе уравнений (4) отсутствуют уравнения с  $n\alpha = m\beta$ , поскольку, согласно рассматриваемой модели, электрон не локализуется на молекулах примеси.

В работе мы нашли зависимость энергии системы для парных кластеров, от интегралов переноса заряда  $J_{n\alpha, n'\alpha'}$ , предполагая, что последние отличны от нуля лишь между ближайшими соседями в неэквивалентных положениях.

Расчеты проводились для плоского кластера с примесями. С увеличением числа молекул  $N$ , укладываемых на линейных размерах кластера, результаты расчетов более точны. При  $N > 7$  результаты для наиболее глубоких уровней практически не зависят от  $N$ . Насыщение достигается быстрее для случая малых значений  $J$ , поскольку в этом случае радиус состояния меньше.

Глубина уровня определяется расстоянием от дна зоны до локального уровня, а поскольку с ростом  $J$  дно зоны опускается, то глубина ловушки содержит линейную часть, зависящую от  $J$ . Однако для антрацена, в котором  $J$  примерно  $10^{-3}$  эВ [14], вклад в положение уровня ловушек от движения заряда мал и обусловленные им поправки находятся в пределах экспериментальных погрешностей, а также погрешностей, вызванных

приближенным характером модели системы. Аналогично, кроме случая малых  $J$ , формула (1) справедлива при некогерентном движении носителей.

Таким образом, в данной работе в спектрах ТСЛ антрацена с примесью карбазола обнаружена тонкая структура уровней захвата носителей заряда, которая связывается с образованием кластеров дипольных молекул. Выполненные расчеты подтверждают данную интерпретацию.

Исследование рассматриваемых комплексов дает возможность определить, каким образом и в какие кластеры объединяются примесные молекулы в кристаллах. В частности, из рис. 1 видно, что полоса, соответствующая парному центру с  $E_a = 0.102$  эВ, видна даже при низких концентрациях порядка 0.3%, что, по-видимому, связано с тем, что системе энергетически выгодно образовывать такие центры, поскольку их суммарный диполь равен нулю (рис. 3,б).

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКНТ Украины.

### Список литературы

- [1] Pope M., Swenberg C.E. *Electronic processes in organic crystals*. London: Oxford Univ. Press, 1982. 821 p.
- [2] Кадашук А.К., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А., Сугаков В.И., Шпак М.Т. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 4. С. 165-167.
- [3] Sworakowski J. // Proc. 6th Int. Symposium on electrets. Berlin, 1991. P. 45-50.
- [4] Ostapenko N., Sugakov V. // Defect control in semiconductors. North-Holland, 1990. P. 1701-1704.
- [5] Kadashchuk A.K., Ostapenko N.I., Skryshevskii Yu.A., Sugakov V.I., Susokolova T.O. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. V. 201. P. 167-175.
- [6] Halperin A., Braner A.A., Ben-Zvi A., Kristianpöler N. // Phys. Rev. 1960. V. 17. N 2. P. 416-422.
- [7] Probst K.H., Karl N. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 27. N 2. P. 499-508.
- [8] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974. 352 с.
- [9] Тамулис А.В., Куджмаускас Ш.П. // Деп. в Литовской НИИНТИ. 1987. № 1980ЛИ. 27 с.
- [10] Klopffer W. // Z.Naturforsch. 1969. V. B24a. N 12. P. 1923-1930.
- [11] Karl N. // Chemia Scripta. 1981. V. 17. N 4. P. 201-202.
- [12] Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971. 416 с.
- [13] Morawski O., Kozankiewicz, Prochorow J., Radomski R. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. N 3,4. P. 307-310.
- [14] Petelenz P., Smith V.H., Klein J., Martin P., Valtz R. // Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 457-462.

Институт физики АН Украины  
Киев

Поступило в Редакцию  
28 января 1993 г.