

УДК 535.377

© 1991

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ФЕНАНТРЕНА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Ю. А. Скрышевский, А. К. Кадашук, Н. И. Остапенко,
Ю. С. Подгорный, В. И. Сузаков

Исследованы закономерности термостимулированных процессов в кристалле фенантрена в области температур его фазового перехода. Предложена феноменологическая модель, описывающая изменения энергетического спектра локальных состояний кристалла в окрестности фазового перехода.

Структурные фазовые переходы (ФП) в молекулярных кристаллах могут оказывать существенное влияние на электронную структуру кристалла [1] и приводить к изменению подвижности носителей заряда [1], фотопроводимости [2], электропроводности [1, 2] и т. д. Однако поведение локальных уровней дефектов вблизи ФП для органических систем практически не изучено.

Одним из эффективных методов исследования локальных состояний для носителей заряда в органических веществах является метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ), (см., например, [3-8]). Этим методом исследовались ФП типа плавления или стеклования [3, 6, 8] в органических кристаллах и полимерах. Установлено [3], что в случаях ФП кинетику термостимулированного процесса нельзя описать традиционной аррениусовской зависимостью. Вместо этого для ФП стеклования в аморфных полимерах было предложено [3] пользоваться эмпирическим уравнением, которое применяется для описания вязкости в области температур стеклования. Такой подход, по-видимому, недостаточно обоснован и, как оказалось, не может быть применен к другим структурным ФП. Таким образом, до настоящего времени не существует удовлетворительной модели для описания термостимулированных процессов в областях ФП.

Известно, что в кристалле фенантрена ($C_{14}H_{10}$) при $T_c = 345$ К происходит структурный ФП с ориентационно разупорядоченной фазой при $T > T_c$, который наблюдался при рентгеноструктурных исследованиях [9], позитронной аннигиляции [10], а также проявлялся в аномалиях температурной зависимости электропроводности [2], диэлектрической проницаемости [9, 11], пирозлектрических [9], оптических [9, 12] и акустических [9] характеристиках кристалла.

Природа этого ФП до конца не выяснена. Предполагается [9], что ФП в фенантрене, вероятно, является несобственным сегнетоэлектрическим. Исследования ФП в фенантрене методами термоактивационной спектроскопии в литературе до настоящего времени нет.

В настоящей работе исследованы закономерности энергетического спектра локальных состояний в кристалле фенантрена в области ФП методом ТСЛ.

1. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных

Для исследований использовались монокристаллы фенантрена, очищенного зонной плавкой (свыше 100 зон), выращенные методом Бриджмена, а также поликристаллические образцы. Выполнялись два типа независимых экспериментов.

а) Измерялась температурная зависимость интенсивности ТСЛ I в диапазоне температур 4.2—370 К. Для получения кривых термовысвечивания (ТВ) образцы после облучения интегральным светом лампы ДРШ-500М нагревались с постоянной скоростью 0.1 К/с. В некоторых случаях производился предварительный отжиг кристаллов в темноте. Точность регистрации температуры образца $\Delta T < 1$ К.

Обычно в случае кинетики первого порядка интенсивность ТСЛ определяется выражением [3]

$$I(T) = I_0 \exp(-E_a/kT) \exp\left[-S/\beta \cdot \int_{T_0}^T \exp(-E_a/kT') dT'\right], \quad (1)$$

где величина активационного барьера E_a и частотный фактор S не зависят от температуры; k — постоянная Больцмана; $\beta = dT/dt$ — скорость нагрева.

Мы предполагаем, что в случае ФП в фенантрене это условие не выполняется. Поэтому должен быть рассмотрен более общий случай, учитывающий возможную зависимость в окрестности ФП энергии активации от температуры. В этой ситуации из соотношения (1) в предположении моноэнергетического уровня ловушки мы определяли $E_a(T)$ с помощью следующей формулы:

$$E_a(T) = kT \ln \left[\left(I_0 - S/\beta \times \int_{T_0}^T I(T') dT' \right) / I(T) \right]. \quad (2)$$

б) Определялся энергетический спектр ловушек носителей заряда методом частичного термовысвечивания [13], представляющим собой многократное периодическое повторение цикла «нагрев—охлаждение» образца. Эффективная энергия активации E_{eff} определяется соотношением [13]

$$E_{\text{eff}} = - \frac{d \ln I}{d(1/kT)}. \quad (3)$$

Каждому интервалу температур, в пределах которого вычислялось значение E_{eff} , приписывалась средняя температура T . В области температур 315—340 К периодичность измерений E_{eff} была 1 К.

В связи с тем что обычно в термоактивационных процессах величина активационного барьера E_a сохраняется постоянной или слабо изменяется, измеряемая экспериментально величина $E_{\text{eff}} = E_a$. Для случая же невыполнения такого условия из экспериментальных значений $E_{\text{eff}}(T)$ может быть также извлечено $E_a(T)$ при решении уравнения, полученного из (1) и (3)

$$\frac{dE_a}{dT} - \frac{E_a}{T} - \frac{S}{\beta} kT \exp(-E_a/kT) = - \frac{E_{\text{eff}}}{T}. \quad (4)$$

В этой области температур частотный фактор S подбирался для согласования результатов по $E_a(T)$, полученных из данных экспериментов. В качестве начального условия использовалось значение E_{eff} при $T = 310$ К, когда изменением E_a можно пренебречь.

Следует отметить, что в соотношении (1), используемое для анализа экспериментальных данных, фактически входит произведение $S \exp(-E_a/kT)$, что не позволяет разделить температурные зависимости E_a и S . Мы считаем, что наблюдаемые эффекты обусловлены температур-

ной зависимостью энергии активации вблизи ФП, а не частотным фактором S . В пользу этого предположения свидетельствует уменьшение энергии активации электропроводности кристалла фенантрена после ФП от 1.5 до 1.1 эВ [2]. Так как ширина запрещенной зоны этого кристалла составляет 4.9 эВ, то, по-видимому, осуществлялась несобственная электропроводность; изменение энергии активации последней указывает на изменение глубины локализованных уровней при ФП в кристалле.

2. Результаты

Кривые ТВ кристаллов фенантрена в области температур 4.2—300 К представляют собой набор перекрывающихся полос с максимумами в области 100—200 К, что согласуется с данными по ТСЛ [4, 5] этих кристал-

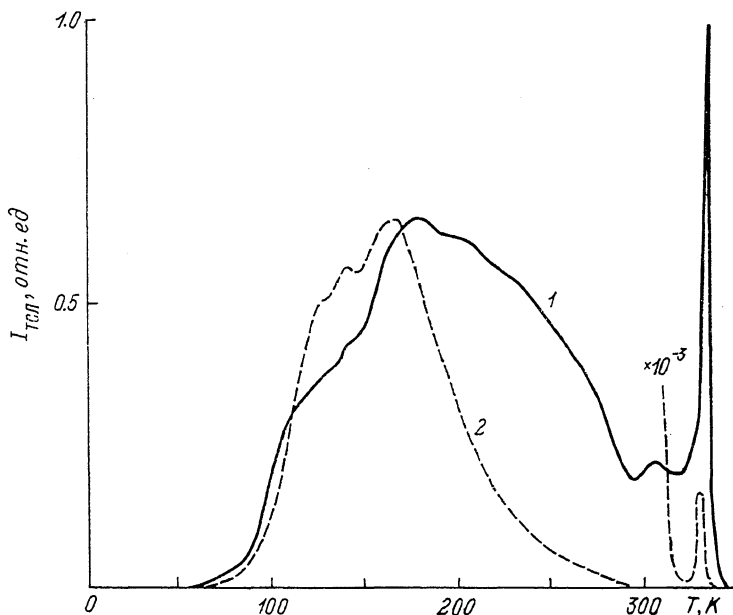


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции I кристалла фенантрена ($T_{\text{охла}} = 4.2$ К, скорость нагрева 0.1 К/с), выращенного методом Бриджмена: исходный (1) и предварительно нагретый в темноте до $T > 345$ К и затем быстро охлажденный до $T = 300$ К (2).

лов. Измеренные значения эффективных энергий активации в этой области также согласуются с данными работы [5].

При исследовании ТСЛ монокристаллов фенантрена, выращенных методом Бриджмена, нами впервые был обнаружен новый высокотемпературный пик ТВ с максимумом при $T = 338$ К (рис. 1, кривая 1).

После предварительного нагрева исходных кристаллов фенантрена в темноте до температуры приблизительно 350 К и последующего быстрого охлаждения до температур ниже ФП интенсивность высокотемпературного пика на кривой ТВ уменьшается практически до нуля (рис. 1, кривая 2). При этом низкотемпературные полосы ТСЛ заметно смещаются в область более низких температур. Вместе с тем интенсивность этого пика практически полностью восстанавливается при медленном охлаждении кристалла в интервале $T = 360 - 300$ К со скоростью примерно 1 К/ч или при выдерживании образцов при комнатной температуре в течение месяца. Данный пик не наблюдался в поликристаллических образцах, выращенных из расплава.

Следует заметить, что существует корреляция в поведении ТСЛ и диэлектрической проницаемости ϵ в области температуры ФП, состоящая в следующем. ТСЛ в этой области, так же как и резкая аномалия $\epsilon(T)$ [9],

наблюдаются лишь в первом цикле нагрева и отсутствуют в последующих измерениях. При длительном хранении кристаллов при $T=300$ К аномалия $\epsilon(T)$ [9], так же как и пик ТСЛ, восстанавливается.

Новый высокотемпературный пик ТВ фенантрена имеет принципиальные отличия от остальной низкотемпературной ТСЛ этого кристалла: 1) он характеризуется аномально малой полушириной ($\Delta T=5$ К; рис. 2, а); 2) E_{eff} в этой области резко возрастает с температурой (рис. 2, а) и достигает гигантских значений свыше 30 эВ, т. е. является фиктивной и не соответствует величине активационного барьера; 3) частотный фактор в этой области также оказывается аномально большим ($S > 10^{50}$ с⁻¹).

На рис. 2, а (кривая 5) изображен контур кривой ТВ, рассчитанный согласно (1) для данной области температур при не зависящих от тем-

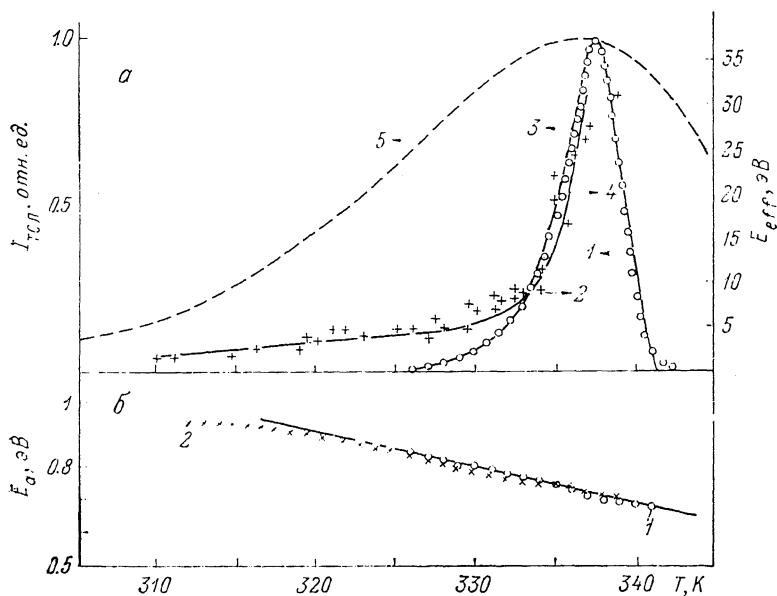


Рис. 2. Характеристики термоактивационных процессов в области температур структурного ФП в кристалле фенантрена.

а — экспериментальные значения температурной зависимости интенсивности ТСЛ I (1) и эффективной энергии активации E_{eff} (2), а также рассчитанные, согласно (1), (4), эти же зависимости при условии, что $E_a = E_a(T)$ согласно (5) (кривые 3 и 4 соответственно). Для сравнения приведена рассчитанная, согласно (1), кривая термовысвечивания (кривая 5) при условии постоянства E_a и S ; б — рассчитанная температурная зависимость энергии активации E_a из экспериментальных значений $I(T)$ (1) и $E_{\text{eff}}(T)$ (2) согласно (2) и (4) соответственно. Сплошная линия — аппроксимация данных согласно (5).

пературы значениях E_a и S ($E_a=0.93$ эВ, $S=4.4 \cdot 10^{11}$ с⁻¹). Видно, что экспериментальная кривая ТВ значительно уже расчетной (рис. 2, а). Из всего этого следует, что термоактивационный процесс в кристалле фенантрена в области ФП не может быть описан аррениусовской зависимостью. Очевидно, это связано с тем, что при ФП E_a не остается постоянной, а зависит от температуры.

В рамках этого предположения, используя уравнения (2) и (4), мы вычислили температурную зависимость $E_a(T)$ при начальных условиях $E_a(T=310 \text{ К})=0.93$ эВ. Результаты расчета $E_a(T)$, полученные из экспериментальных зависимостей $I_{\text{ТСЛ}}(T)$ и $E_{\text{eff}}(T)$, практически совпадают (рис. 2, б). Таким образом, предложенный подход позволяет объяснить основные особенности ТСЛ в окрестности ФП: 1) кривая ТВ сильно сужается, 2) значения E_{eff} значительно больше фактической E_a и резко возрастают при $T \rightarrow T_c$.

Интересно отметить, что из расчетов по E_a следует (рис. 2, б), что глубина ловушки при $T \rightarrow T_c$ уменьшается по линейному закону

$$E_a(T) = E_a^0 + E'(T_c - T), \quad (5)$$

где $E_2^0 = 0.63$ эВ, $E' = 0.0115$ эВ. В области температур, где наблюдалась ТСЛ, глубина ловушки уменьшается на величину примерно 0.2 эВ, что и приводит к усилению термоактивационного процесса и сужению полосы ТВ. Эту величину можно грубо оценить, используя тот факт, что после нагрева кристалла до $T > T_c$ и последующего быстрого охлаждения до $T = 300$ К низкотемпературные полосы ТСЛ фенантрена смещаются в область низких температур. Очевидно, это смещение связано с тем, что уменьшение глубин ловушек в результате ФП сохраняются после такого быстрого охлаждения. Измерение этого сдвига мы провели на кристалле фенантрена с примесью тетрацена, создающего ловушку с $E_{\text{eff}} = 0.8$ эВ.

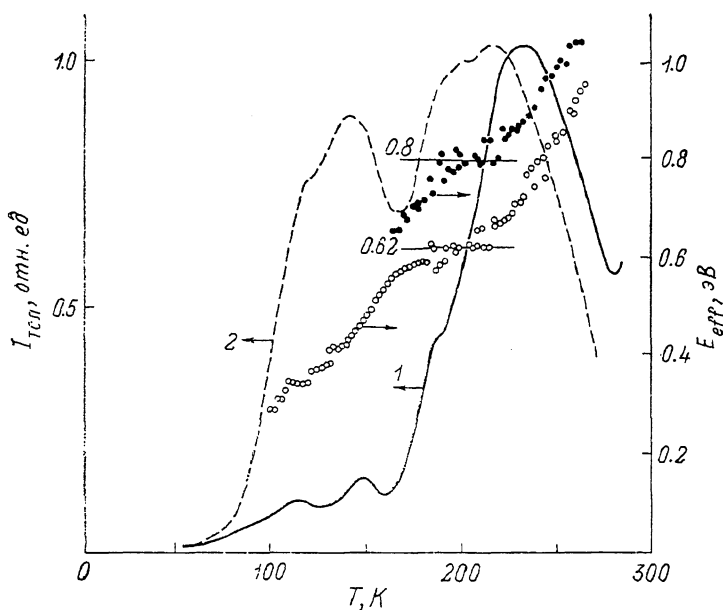


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности ТСЛ I кристалла фенантрена с примесью тетрацена ($c = 0.3\%$), выращенного методом Бриджмена: исходный (1) и предварительно отожженный до $T > 345$ К и затем быстро охлажденный до $T = 300$ К (2). Эффективные энергии активации E_{eff} в области пика ТСЛ, обусловленного тетраценом для исходного и отожженного кристалла (черные и светлые кружки соответственно). $\beta = 0.005$ К/с.

После проведения вышеописанной термообработки $E_{\text{eff}} = 0.62$ эВ, т. е. понизилась на 0.18 эВ (рис. 3).

Предложение об изменении с температурой величины активационного барьера ранее использовалось [14–16] для описания термоактивационных процессов в случаях перестройки структуры дефектов, не связанной с ФП, в некоторых ионных кристаллах. Для описания особенностей ТСЛ в областях размораживания ионной подвижности в ряде щелочно-галогидных кристаллов [15, 16] и переориентации дипольных центров в LiNbO_3 [14] авторы предложили модель, согласно которой в системе предполагалось наличие двух состояний (возмущенного и невозмущенного) с различными глубинами ловушек и термоактивационными переходами между состояниями. Однако в нашем случае подобный подход оказался неприемлемым, так как, моделируя кривую ТВ при любых физически допустимых значениях энергии активации перестройки структуры и соответствующего ей частотного фактора, нам не удалось получить кривую, близкую к экспериментальной со столь малой полушириной и такими большими значениями E_{eff} .

Таким образом, учет зависимости глубины ловушки в виде линейной функции от температуры при $T \rightarrow T_c$ качественно и количественно описывает полученные экспериментальные результаты.

Детальная зависимость положения локального уровня от температуры при ФП может быть установлена при известной модели перестройки структуры, вызванной ФП, а также природы ловушек носителей заряда. К настоящему времени однозначной модели ФП при $T=345$ К в фенантрене нет. Поэтому мы проведем феноменологическое описание поведения температурной зависимости уровня при $T \rightarrow T_c$, а также обсудим возможные объяснения такого поведения.

Мы считаем, что глубина ловушки подобно другим характеристикам кристалла при $T \rightarrow T_c$ может быть описана степенной функцией приведенной температуры

$$E_a = f\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right). \quad (6)$$

Из экспериментальных данных следует, что при $T \rightarrow T_c$ наблюдается (рис. 2) линейное температурное поведение вклада кристаллических эффектов в энергию активации.

Большая глубина ловушки (0.93 эВ) свидетельствует о ее примесном характере, поскольку глубина ловушек структурного происхождения не может превышать 0.5 эВ [17]. Проведя исследования термоэдс кристаллов фенантрена в диапазоне температур 300—360 К с использованием электродов из серебряной пасты, мы установили дырочный характер проводимости. Для дырочной примесной ловушки ее глубина определяется соотношением [17]

$$E_h = \Delta I_g - \Delta P, \quad (7)$$

где ΔI_g — разность потенциалов ионизации молекулы кристалла и примеси, ΔP — разность электронной поляризации кристалла при локализации носителя на молекуле кристалла и примеси. В ΔP можно также включить сдвиг уровней, обусловленный деформацией. Отличие размеров молекул кристалла и примеси приводит к величине ΔP примерно 0.1—0.2 эВ [17].

ΔI_g является характеристикой молекул, а ΔP определяется кристаллическим взаимодействием и может претерпевать существенные изменения при фазовом переходе [18].

Можно предположить несколько моделей центров, дающих наблюдаемую зависимость $E_a(T)$. Например, при захвате носителей заряда на примесь происходит изменение мультипольных моментов (дипольного, квадрупольного), что приводит к изменению поляризационной энергии примеси с окружением. Поляризационная энергия зависит от диэлектрической проницаемости ($P \sim 1 - 1/\epsilon$), поэтому при выполнении закона Кюри—Вейса ($\epsilon \sim 1/(T - T_c)$) в окрестности ФП $\Delta P \sim (T - T_c)$. Об этом свидетельствует экспериментально наблюдаемая корреляция в поведении ТСЛ и диэлектрической проницаемости ϵ в этой области температур.

Возможно также образование локальных центров на комплексах «примесь—вакансия», разрушаемых (создаваемых) при ФП. Это предположение косвенно подтверждается исследованиями по позитронной аннигиляции при ФП в фенантрене [10] и может объяснить различие в ТСЛ кристаллов после быстрого или медленного охлаждения в области температур ФП (рис. 1), а также медленное восстановление образцов в результате отжига при комнатной температуре.

Для более однозначного определения модели нужны дальнейшие исследования.

Список литературы

- [1] Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 680 с.
- [2] Arndt R. A., Damask A. C. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 13. P. 4627—4633.
- [3] Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
- [4] Kalinowski J., Dreger Z. // J. Lumin. 1988. V. 42. N 3. P. 155—161.
- [5] Dreger Z., Kalinowski J., Davoli I., Stizza S., Feliziani S. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 149. N 1. P. 363—370.
- [6] Sugawara I., Tabata Y. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 41. N 2. P. 357—361.
- [7] Кадашук А. К., Остапенко Н. И., Скрышевский Ю. А., Великая Е. Н., Шпак М. Т. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 203—207.
- [8] Muthal P. L., Moharil S. V., Deshmukh B. T. // J. Mat. Sci. Lett. 1989. V. 8. N 1. P. 65—71.
- [9] Kronpa J., Fonsek J., Ivanov N. R. et al. // Sol. Stat. Comm. 1988. V. 66. N 10. P. 1003—1006.
- [10] Goworek T., Gorniak W., Wasiewicz R., Wawryszczuk J., Rybka C. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120. N 2. P. 223—226.
- [11] Spielberg D. H., Arndt R. A., Damask A. C., Lefkowitz I. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 6. P. 2597—2601.
- [12] Dougherty J. R., Kurtz S. K. // J. Appl. Cryst. 1976. V. 9. N 1. P. 155—160.
- [13] Halperin A., Braner A. A., Ben-Zvi A., Kristianpoller N. // Phys. Rev. 1960. V. 117. N 2. P. 416—422.
- [14] Tale I., Tale V., Rosa J. // Sol. St. Comm. 1983. V. 48. N 2. P. 135—137.
- [15] Тале И. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 556—562.
- [16] Тале И. А., Тале В. Г., Нагорный А. А. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1989. № 2. С. 52—58.
- [17] Поул М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. 1. М.: Мир, 1985. 544 с.
- [18] Munn R. W. // Molec. Phys. 1988. V. 64. N 1. P. 1—20.

Институт физики АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
8 января 1991 г.