

УДК 535.377

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ТЕРМАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*А. К. Кадацук, Н. И. Остапенко, Ю. А. Скрышевский,  
М. Т. Шпак, Э. А. Силиньш, Г. А. Шлихта*

Обнаружена зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции ряда молекулярных кристаллов от температуры, при которой производилось возбуждение. Показано, что причиной этого явления служит зависимость величины радиуса термализации фотогенерированных носителей заряда от температуры. Полученная температурная зависимость радиуса термализации для кристалла нафталина сопоставлена с данными машинного моделирования процесса термализации носителей заряда в этом кристалле, проведенного в рамках модифицированной модели Сано—Мозумдера.

Исследование процессов миграции носителей заряда в молекулярных кристаллах и выяснение механизмов этого явления являются одной из важных проблем физики этих кристаллов. Недавно проведено моделирование процессов термализации носителей заряда в рамках модифицированной модели Сано—Мозумдера в приближении молекулярного полярона почти малого радиуса [1-3], для которого эффективная масса экспоненциально зависит от температуры. Это позволило объяснить характерную для полиаценов температурную зависимость подвижности носителей заряда типа  $\mu \sim T^{-n}$ , где  $n > 1$  [4, 5], и впервые обнаруженное образование горячих носителей заряда в кристаллах нафталина при низких температурах [5].

Адекватность данной модели установлена путем сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными по эффективности диссоциации состояний связанных зарядных пар (СР-состояний) и длины радиуса термализации (радиуса первоначального разделения) фотогенерированных носителей заряда в пентаcene [1, 3] при различных энергиях возбуждающего света и температурах. Однако экспериментальные данные о температурной зависимости величины радиуса термализации, которая является важной характеристикой процесса термализации носителей и обычно получается из температурной зависимости квантовой эффективности фотопроводимости, крайне малочисленны [6] и отсутствуют при низких температурах ( $T < 100$  К).

В настоящей работе из анализа впервые полученной зависимости интенсивности термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов нафталина от температуры, при которой производилось облучение, исследовано температурное поведение радиуса термализации фотогенерированных носителей заряда в области низких температур. Полученная зависимость сопоставлена с данными машинного моделирования процесса разделения носителей заряда в кристаллах нафталина.

Для исследований использовались молекулярные кристаллы, предварительно очищенные зонной плавкой (свыше 100 зон), выращенные методом Бриджмена. Концентрация примеси контролировалась по навескам и составляла 1—5 %. Измерения ТСЛ проводились в регулируемом гелиевом криостате в диапазоне температур 4,2—300 К. Возбуждение ТСЛ УФ-светом осуществлялось через боковое окно криостата лампой

ДРШ-500М. Облучение производилось интегральным светом лампы или отдельными ртутными линиями при  $\lambda_{\text{в}} = 313, 365, 415$  нм, выделяемых с помощью стеклянных светофильтров. При возбуждении ТСЛ стабилизация температуры составляла 0.1 К. Для получения кривых термовысвечивания (ТВ) образцы после облучения нагревались в темноте с постоянной скоростью 0.1 К/с.

ТСЛ кристаллов нафталина с примесью индола наблюдалась в виде одной полосы с максимумом при 120 К. Поскольку возбуждение ТСЛ осуществлялось квантами света с энергиями, меньшими ширины запрещенной зоны кристалла ( $E_{\text{г}} \approx 5$  эВ), то имела место несобственная фотогенерация носителей заряда. Заметим, что в чистых кристаллах нафталина и индола сигнал ТСЛ отсутствовал. Фотогенерация носителей заряда происходила в результате одноквантовых процессов, о чем свидетельствует линейная зависимость интенсивности ТСЛ ( $I_{\text{ТСЛ}}$ ) от интенсивности воз-

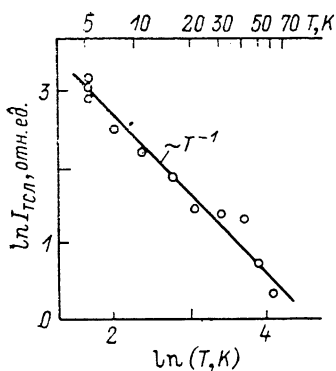


Рис. 1. Зависимость ЗС кристалла нафталина с примесью индола от температуры  $T_{\text{обл}}$ , при которой происходило возбуждение ТСЛ при облучении образца интегральным светом ртутной лампы.

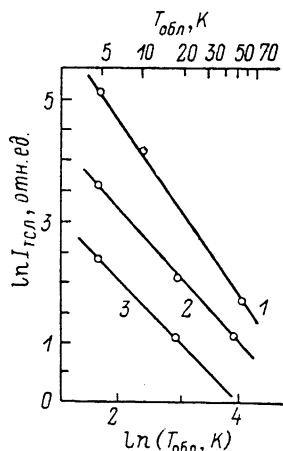


Рис. 2. Зависимость ЗС от температуры  $T_{\text{обл}}$ , при которой происходило возбуждение ТСЛ для длин волн возбуждающего света  $\lambda_{\text{в}} = 313$  (1), 365 (2), 405 нм (3).

буждающего света. С увеличением дозы облучения наблюдался выход на насыщение запасаемой светосуммы (ЗС) кристаллом, которая определялась как площадь под кривой ТВ.

Исследование зависимости интенсивности ТСЛ от температуры, при которой производилось облучение  $T_{\text{обл}}$ , позволило впервые обнаружить необычное уменьшение ЗС с ростом  $T_{\text{обл}}$  по закону  $I_{\text{ТСЛ}} \sim T_{\text{обл}}^{-1}$  (рис. 1). Наблюдаемое явление не связано с термическим высвобождением носителей заряда из ловушек, так как область изменения температуры облучения ( $4.2 < T_{\text{обл}} < 70$  К) находилась значительно ниже температуры начала полосы ТВ. Литературные данные о подобном поведении ЗС нам неизвестны. Обнаружено только уменьшение ЗС в случае, когда возбуждение образца происходит при температурах внутри полосы ТВ, что связано с локализацией носителей заряда при увеличении температуры на самых глубоких ловушках из общего квазинепрерывного набора ловушек, определяющих кривую ТВ [7].

В том случае, если производить облучение образца при нескольких температурах поочередно, интенсивность ТСЛ в результате будет равна величине, характерной для последней  $T_{\text{обл}}$ . Таким образом, очень четко проявляется эффект «памяти» кристалла к последней  $T_{\text{обл}}$ . Следует подчеркнуть, что любые изменения температуры образца в темноте вплоть до температуры начала полосы ТВ не приводили к заметным изменениям интенсивности ТСЛ. Заметим, что аналогичный эффект наблюдался для раз-

личных молекулярных кристаллов. В частности, для кристаллов нафталина и антрацена с примесью карбазола также наблюдалось уменьшение ЗС по закону  $I_{\text{ТСЛ}} \sim T_{\text{обл}}^{-1}$ . В то же время для кристаллов антрацена с примесью ксантона и кристаллов оснований нуклеиновых кислот зависимость ЗС от  $T_{\text{обл}}$  более слабая.

Температурные зависимости ЗС оказались практически аналогичными как при возбуждении примесного кристалла нафталина в области экситонного поглощения  $\lambda_{\text{в}} = 3.9$  эВ, так и в более длинноволновой области  $\lambda_{\text{в}} = 3.4$  и  $3.1$  эВ, где поглощают только дефектные состояния (рис. 2).

Из сказанного можно сделать вывод, что температура не влияет на ЗС после прекращения облучения, а влияет на сам процесс запасаения светосуммы во время облучения. Последний представляет собой динамический процесс: с одной стороны, под действием света генерируются носители, которые запасаются на ловушки, а с другой — уже локализованные носители могут освобождаться и затем рекомбинировать. Установление равновесия между запасением и высвобождением приводит к насыщению ЗС [8].

Скорость изменения со временем концентрации запасенных на ловушках носителей заряда  $n(t)$  можно описать уравнением

$$\partial n(t)/\partial t = aP [N - n(t)] - bPn(t). \quad (1)$$

Здесь  $t$  — время;  $N$  — концентрация ловушек в образце;  $a$ ,  $b$  — коэффициенты запасаения и высвечивания;  $P$  — мощность падающего света. Решение имеет вид

$$n(t) = n_{\infty} [1 - \exp(-At)], \quad (2)$$

где

$$n_{\infty} = N/(1 + b/a) \quad (3)$$

соответствует предельной концентрации запасенных носителей заряда, которая определяет ЗС в режиме насыщения;  $A = P(a + b)$ .

Очевидно, что изменение ЗС с температурой может быть обусловлено зависимостью от температуры параметров  $a$  и/или  $b$  в уравнении (1), соотношение которых определяет баланс между запасением и высвобождением. Физически параметр  $b$  означает вероятность высвобождения локализованных носителей в результате прямого оптического поглощения заряженной ловушкой или косвенно через экситоны [9], приводящую к рекомбинации. Так как температурная зависимость ЗС не зависит от длины волны возбуждающего света как при возбуждении в области экситонного поглощения, так и в более длинноволновой области, когда экситоны не возбуждаются, можно сделать вывод, что зависимостью  $b$  от температуры можно пренебречь. Остается предположить, что вклад в температурную зависимость ЗС дает зависимость  $a(T)$ . Проанализируем возможные причины, по которым  $a$  может зависеть от температуры.

Из исследований механизмов фотогенерации носителей заряда в молекулярных кристаллах известно, что температура влияет на вероятность диссоциации  $CP$ -состояний и радиус термализации  $r_0$  фотогенерированных носителей заряда [3]. Вместе с тем ТСЛ молекулярных [10], а также щелочно-галогенных [11] кристаллов соответствует «геминальной» рекомбинации носителей заряда, т. е. диссоциации  $CP$ -состояний не происходит. Это связано с тем, что подавляющее число носителей локализуется на ловушках в пределах кулоновского радиуса захвата своего «родительского» иона, который, например, для нафталина при гелиевой температуре составляет порядка  $10^4 \text{ \AA}$ . По этой причине в ТСЛ можно исключить влияние рекомбинации носителей заряда противоположных знаков, образующихся статистически независимо друг от друга [12]. В примесном молекулярном кристалле носитель заряда движется практически до ближайшей ловушки, где он затем локализуется. Однако для того чтобы носитель мог участвовать в ТСЛ, место его локализации должно быть удалено от центра ионизации на достаточно большое расстояние  $R_T$ , чтобы невозможен был обратный туннельный переход. Поэтому радиус термализации носителя

должен превышать  $R_T$ , который предполагается не зависящим от температуры. Таким образом, процесс термализации носителей заряда может давать определяющий вклад в температурную зависимость ЗС.

Согласно такому предположению, из экспериментальной зависимости ЗС от  $T_{0,1}$  можно получить информацию о температурной зависимости  $r_0(T)$ . Заметим, что только в случае пентацена измерение  $r_0(T)$  проведено методом импульсной фотопроводимости [6] (см. также [3, с. 267]). Показано, что в пентаcene при понижении температуры от 300 до 150 К величина  $r_0$  увеличивается примерно вдвое.

Параметр  $a$  имеет смысл вероятности удаления фотогенерированного носителя за пределы  $R_T$ , которую можно определить через экспоненциальную функцию распределения термализованных носителей заряда  $g(r)$  [13]

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \exp[-r/r_0(T)]. \quad (4)$$

Тогда для  $a(T)$  можно записать

$$a(T) = \int_{R_T}^{\infty} g(r) dr = k_1 \exp[-R_T/r_0(T)], \quad (5)$$

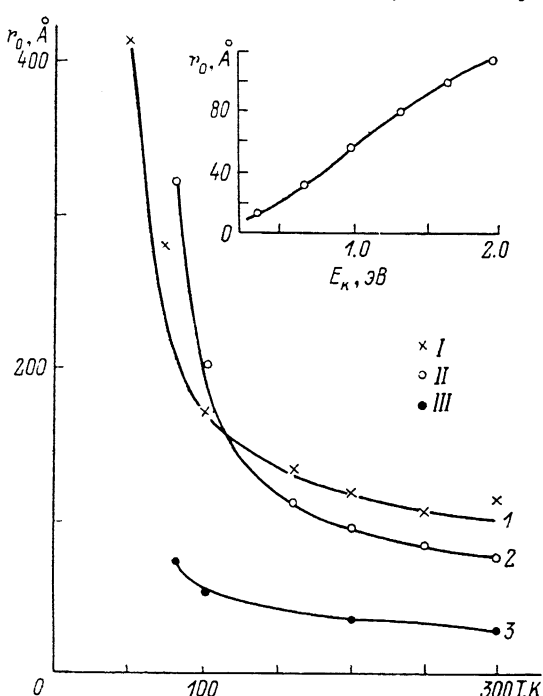
где  $k_1$  — коэффициент. Исходя из того что экспериментально наблюдается зависимость  $n_{\infty} = k_2 T^{-1}$ , где  $k_2$  — коэффициент (рис. 1), из (3), используя

(5), можно получить эмпирическое выражение для температурной зависимости радиуса термализации  $r_0(T)$ .  $r_0(T) = C_1 / [\ln(C_2 T - 1) - C_3]$ , (6)

где  $C_1, C_2, C_3$  — коэффициенты, не зависящие от температуры.

Рис. 3. Расчетные зависимости средней длины термализации  $r_0$  горячего электрона от температуры  $T$  в кристалле нафталина в направлении  $a$  кристалла при начальной кинетической энергии электрона  $E_k = 1.3$  эВ (I), в направлении  $c'$  кристалла при  $E_k = 1.3$  (II) и 0.65 эВ (III).

Сплошные кривые — аппроксимация расчетных значений  $r_0$  эмпирическим выражением (6) при подборе соответствующих коэффициентов.  $C_1, C_2, C_3$ : 1 — 317.8, 0.043, 0.631; 2 — 196.6, 0.024, 0.696, 3 — 82.5, 0.035, 0.497. На вставке — расчетная зависимость средней длины термализации  $r_0$  от  $E_k$  электрона при 300 К.



Таким образом, из (6) следует, что увеличение ЗС при понижении  $T_{0,1}$  может быть объяснено увеличением радиуса термализации фотогенерированных носителей заряда.

Этот вывод был подтвержден результатами машинного моделирования процессов термализации носителей заряда в кристалле нафталина, которое было проведено с использованием модифицированной модели Сано—Мозумдера в приближении молекулярного полярона почти малого радиуса [1, 2] на основе методики, изложенной в [1-3]. Результаты расчета приведены на рис. 3.

Видно, что радиус термализации  $r_0$  горячего носителя заряда в нулевом внешнем электрическом поле ( $E=0$ ) нелинейно увеличивается с понижением температуры. Кроме того, наблюдается также сублинейная зави-

симость  $r_0 = r_0(E_k)$  от начальной кинетической энергии  $E_k$  горячего электрона (вставка на рис. 3).

Кривые  $r_0 = r_0(T)$  (рис. 3) показывают, что при термализации горячего электрона в направлениях  $a$  и  $c'$  кристалла во всем рассмотренном температурном интервале образуются связанные  $CP$ -состояния, так как кулоновский радиус образования свободных носителей  $r_c$  ( $r_c = e^2/\epsilon kT$ ) больше, чем  $r_0$  ( $r_c = 178, 533$  и  $1066 \text{ \AA}$  при  $300, 100$  и  $50 \text{ K}$  соответственно).

Интересно отметить, что данные машинного моделирования хорошо аппроксимируются эмпирическим выражением вида (6) (сплошные кривые на рис. 3 при подборе соответствующих коэффициентов в функции (6) для различных кристаллографических направлений нафталина и  $E_k$ ). Это обстоятельство служит дополнительным доказательством правильности нашего вывода об определяющей роли температурной зависимости радиуса термализации носителей заряда в температурную зависимость интенсивности ТСЛ.

#### Список литературы

- [1] Silinsh E. A., Jurgis A. J. // Chem. Phys. 1985. V. 94. N 1. P. 77—90.
- [2] Silinsh E. A., Jurgis A. J., Shlihta G. A. // J. Mol. Electr. 1987. V. 3. N 1. P. 123—127.
- [3] Силиньш Е. А., Курик М. В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации. Рига, 1988. 329 с.
- [4] Schein L. B., David W. B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 87. N 1. P. 1—12.
- [5] Warta W., Karl N. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 2. P. 1172—1182.
- [6] Silinsh E. A., Kolesnikov V. A., Muzikante I. J., Balode D. R. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 113. N 1. P. 379—393.
- [7] Gelinek O., Tale I. A. // J. Luminesc. 1975. V. 10. N 3. P. 371—379.
- [8] Горбань И. С., Гуменюк А. Ф., Дегода В. Я., Кучакова Т. А. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 3. С. 370—372.
- [9] Пирятинский Ю. П., Жуков В. Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 122—129.
- [10] Kalinowski J., Dreger Z. // J. Luminesc. 1988. V. 42. N 2. P. 155—161.
- [11] Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1973. 260 с.
- [12] Chance R. C., Braun C. L. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 9. P. 3573—3581.
- [13] Antonov-Romanovskii V. V. // Phys. St. Sol. 1967. V. 19. N 1. P. 417—421.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
21 сентября 1989 г.