

## ДИПОЛЬНЫЕ ЛОВУШКИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

*А.К.Кадацук, Н.И.Остапенко, Ю.А.Скрышевский,  
В.И.Сугаков, М.Т.Шпак*

Экспериментально обнаружено существование мелких ловушек носителей заряда в молекулярных кристаллах, обусловленных постоянным дипольным моментом примеси. Ловушка возникает в результате взаимодействия дипольного момента примеси с носителем заряда, локализованным на соседней молекуле кристалла.

Природа мелких ловушек носителей заряда, индуцируемых примесями в органических кристаллах, неизвестна, а работ, посвященных их исследованию, чрезвычайно мало <sup>1</sup>. Ситуация сильно отличается от полупроводников, в которых положение уровней мелких доноров и акцепторов можно предсказывать. В то же время для получения органических кристаллов с заданной проводимостью необходимо вводить примеси, создающие ловушки определенной глубины, которые задают величину и температурную зависимость подвижности. С целью выяснения возможных типов ловушек в органических кристаллах в настоящей работе поставлены целенаправленные эксперименты на системах, для которых модель ловушек можно предсказать и рассчитать.

Эти системы представляют собой молекулярные кристаллы с примесями, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом. Ловушка в таком случае может возникать в результате взаимодействия носителя заряда с дипольным моментом примеси. При этом носители заряда локализованы на молекулах кристалла, ближайших 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 заряда в кристалле не образовывалась примесная ловушка. Это возможно для дырочных и электронных ловушек, соответственно, если у примесной молекулы потенциал ионизации выше, а сродство к электрону ниже, чем у молекулы кристалла.

Экспериментальные исследования дипольных ловушек носителей заряда проводились на кристаллах антрацена с различными ароматическими и гетероциклическими примесями, дипольные моменты которых варьировались в интервале  $p = 0 - 4$  Д. Для определения глубин ловушек носителей заряда в исследуемых системах применен метод термолюминесценции, который состоит в следующем. Примесные кристаллы облучались светом ртутной лампы ДРШ-500М при  $T = 4,2$  К. Затем образцы нагревались с постоянной скоростью  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ . Сигнал термолюминесценции регистрировался фотозеленным умножителем ФЭУ-106. Полученные кривые термовысвечивания (ТВ) обрабатывались методом полной кривой ТВ <sup>2</sup>. Точность определения глубин ловушек составляла 10%.

Установлено, что в чистых кристаллах и в кристаллах с примесями, дипольные моменты которых равны нулю, сигнал термолюминесценции не наблюдался. В том случае, когда дипольный момент примеси был отличен от нуля, на кривой ТВ появлялась одиночная полоса, положение которой на температурной шкале зависело от дипольного момента примеси. Для примера на рис. 1 представлены кривые ТВ ряда легированных примесями кристаллов антрацена. Исследование спектрального состава ТВ системы антрацен с примесью карбазола показывает, что максимум свечения находится в области 450 нм, что возможно связано с люминесценцией антрахинона <sup>3</sup> в антрацене, которая может обуславливать несобственную фотогенерацию носителей заряда в антрацене <sup>1</sup>.

Зависимость глубин ловушек носителей заряда, определенных из кривых ТВ, от величины дипольных моментов примесей <sup>4</sup> для ряда примесей представлена на рис. 2. Мелкая ловушка в антрацене с примесью карбазола, который не создает примесной ловушки, наблюдалась в работе <sup>5</sup> другим методом по температурной зависимости подвижности электронов и ее глубина

составила 0,034 эВ. Глубина ловушки (0,03 эВ) наблюдаемая нами для данной системы совпадает с этой величиной. Поэтому наблюдаемая в <sup>5</sup> ловушка так же может быть интерпретирована как дипольная. Примесная ловушка акридина в кристалле антрацена для электронов, наблюдавшаяся в <sup>6</sup>, равна 0,2 эВ. Глубина дипольной ловушки, создаваемой акридином в антраcene (рис. 2), составляет 0,024 эВ, т.е. на порядок меньше. Поэтому в данном случае на мелкой ловушке локализуется дырка. Это подтверждается еще и тем, что поскольку потенциал ионизации молекул акридина выше, чем молекул антрацена, то в кристалле не образуются дырочные ловушки примесного типа и, следовательно, для дырок могут возникать ловушки только дипольного типа. Отметим, что для всех исследуемых систем потенциалы ионизации молекул примеси выше, чем у молекул антрацена <sup>7</sup>, и следовательно, дырки могут захватываться только дипольными ловушками.

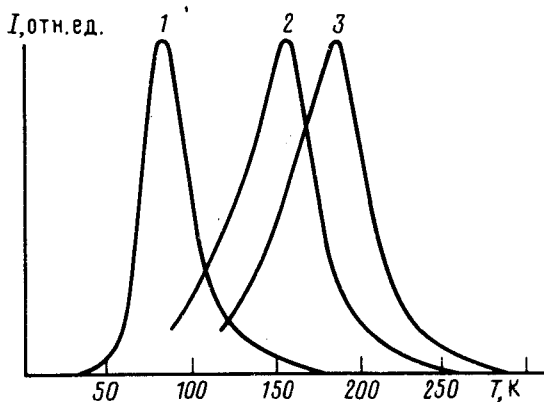


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ТВ кристаллов антрацена с примесями 1 – карбазола, 2 – ксантона, 3 – малинового ангидрида

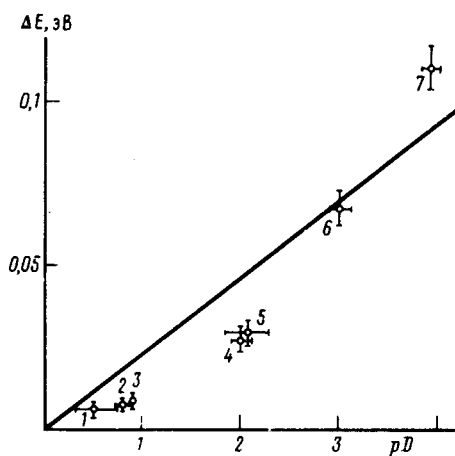


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость глубин ловушек носителей заряда в антраcene от величины дипольного момента примеси: 1 – флуорен, 2 – дибензтиофен, 3 – дибензофуран, 4 – акридин, 5 – карбазол, 6 – ксантон, 7 – малиновый ангидрид. Сплошная линия – расчет по формуле (2). Горизонтальными линиями показан разброс литературных данных по дипольным моментам, вертикальными – точность определения глубин ловушек данным методом

Ширины зон проводимости в органических кристаллах малы (порядка 0,01 эВ<sup>1</sup>). Поэтому для ближайших к диполю молекул матричные элементы переноса электрона между молекулами значительно меньше изменения энергии взаимодействия носителя с диполем. Следовательно, при расчете глубины ловушки  $\Delta E$  носитель заряда можно считать локализованным на одной из молекул кристалла, ближайших к примеси. Строгий расчет требует учета поляризации среды, дискретности решетки, данных о положении молекулы примеси в решетке, распределения заряда на молекуле. Для оценок можно воспользоваться простейшей формулой:

$$\Delta E = \frac{epR}{\epsilon R} \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость кристалла,  $R$  – расстояние между диполем и молекулой кристалла,  $e$  – заряд электрона. При ориентации диполя вдоль короткой оси молекулы и при локализации электрона на молекуле кристалла, находящейся в другой подрешетке относительно молекулы примеси, получим для глубин дипольных ловушек в кристалле антрацена:  $\Delta E = 0,024 p$  эВ, (2) где величина  $p$  выражена в дебаях. Найденная по этой формуле зависимость  $\Delta E$  от  $p$  (сплошная прямая рис. 2) согласуется с экспериментальными значениями, несмотря на упрощенный характер модели, положенной в основу расчетов.

Результаты исследований показывают, что модель дипольной ловушки в органических кристаллах является правильной и позволяет предсказывать положение уровней и знак носителя заряда. Эту модель можно использовать для создания в кристалле ловушек с заданной глубиной путем подбора примесей с определенным дипольным моментом.

Авторы выражают благодарность Э.И.Рашба за полезное обсуждение.

### Литература

1. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985, т. 1.
2. Taylor G.C., Lilley E. J. Phys. D, 1978, 11, 567.
3. Friedel R, Orchin M. Ultraviolet Spectra of Aromatic Compaunds., USA, 1951.
4. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
5. Karl. N. Crystals: Growth, Properties, and Applications., Springer – Verlag, Berlin, 1980.
6. Karl. N. Festkörperprobleme, 1974, 14, 261.
7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.

Институт физики  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
9 июля 1987 г.