

Рис. 2.5.15. Энергетические уровни водного раствора, инжектирующего электроны, состоящего из сильного восстановителя [ $\mathcal{E}^0$  (НВЭ) = -0,8 эВ], в контакте с кристаллом антрацена.  $E_F^0$  — равновесный уровень Ферми; поверхностный барьер для инжекции электронов ~ 1,9 эВ.

Энергетическая диаграмма данной системы на примере антрацена представлена на рис. 2.5.15. Как видим, барьер для инжекции электронов равен примерно 1,9 эВ, откуда следует, что инжекция дырок из водных растворов осуществляется значительно легче, чем инжекция электронов. Относительные положения различных систем электродов показаны на рис. 2.3.2, из которого видно, что при переходе от бензола к пентацену инжекция дырок и электронов в органический кристалл легче осуществима.

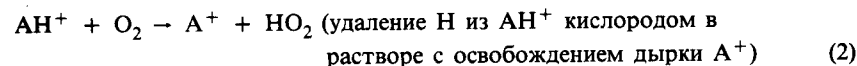
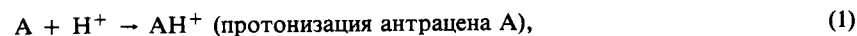
Инжекция электронов в органические кристаллы сильно облегчается, если кристалл обладает высоким сродством к электрону. Так, например, Михель-Бейерле и Виллиг [267] инжектировали ТОПЗ в монокристаллы *n*-хлоранила, используя водный раствор ионов  $V^{2+}$  [ $\mathcal{E}^0$ (НВЭ) = -0,2 В;  $E_{vac}^0 = 4,3$  эВ]. Сродство к электрону  $\chi$  *n*-хлоранила оценивалось в 4,5 эВ. Поскольку уровень Ферми данного раствора лежит примерно на таком же расстоянии от уровня вакуума, как и уровень Ферми алюминия, то диаграмма уровней энергии, приведенная на рис. 2.5.16, описывает также и ситуацию в случае раствора  $V^{2+}$ .

Кроме окисляющих или восстанавливающих растворов электролитов можно использовать для инжекции дырок в органические кристаллы также образование комплексов с переносом заряда и перенос водорода от протонированной молекулы антрацена на акцептор водорода [158]. Так, например, первый успех в попытках инжектировать дырку в антрацен был достигнут при помощи водного раствора иода в  $I^-$ . Энергетика такого процесса инжекции может быть рассчитана на основании потенциала полуэлемента для ионной пары  $I_3^-/I^-$ ;  $\mathcal{E}^0 = 0,5$  В или, в шкале вакуума,  $E_{vac}^0 = -4,5 - 0,5 = -5$  эВ. Можно показать, что разность энергий между уровнем Ферми для пары  $I_3^-/I^-$  и валентной зоной кристалла после выравнивания уровней Ферми равна

$$\varphi_0^h = I_c - E_{F, redox}^0 = 5,8 - 5 = 0,8 \text{ эВ.} \quad (2.5.1.22)$$

Барьер для инжекции дырок высотой 0,8 эВ уже в состоянии заметно ограничить максимальный ток, который может быть получен от такого электрода. Поскольку молекулы  $I_2$  адсорбируются на поверхности кристалла антрацена [38] и безусловно участвуют в образовании некоего вида комплекса с переносом заряда, возможно, что между  $I_2$  и антраценом имеет место более сложная реакция, которая и приводит к более эффективной инжекции дырок.

Наблюдалась также инжекция дырок в антрацен сильными кислотами. Хофман [158] изучал особую роль, которую играет растворенный кислород в процессе инжекции. Для объяснения последней он предложил двухступенчатый процесс, ранее описанный Герришером [123], а именно:



Кроме того, контакт, инжектирующий дырки, может быть создан при растворении  $AlCl_3$  в растворе нитрометана, насыщенного антраценом [154], при условии, что раствор приводится в контакт с антраценом в отсутствие влаги. Электрод может быть выпарен до сухого состояния и применяться в широком диапазоне температур. Шотт и Вильямс [349] использовали эту систему для изучения ТОПЗ в антраcene в области температур от 77 до 400 К. Электрод содержит положительные ионы антрацена, которые и являются инжекторами дырок. Создание таких положительных ионов антрацена, по-видимому, является следствием высокого сродства к электрону у  $AlCl_3$ , который превращается в ион  $AlCl_3^-$  и растворяется в нитрометане.

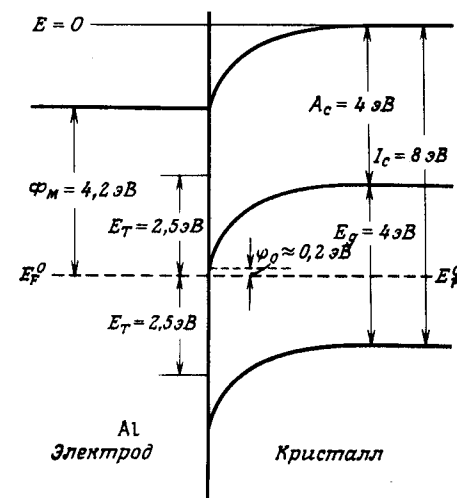


Рис. 2.5.16. Энергетические соотношения на границе раздела между алюминиевым электродом и поверхностью кристалла *n*-хлоранила. Энергия триплетного экситона  $E_T$  достаточна для инжекции электрона, но не для инжекции дырки.  $\Phi_M$  — работа выхода электрона;  $\varphi_0$  — барьер для инжекции электрона в кристалл *n*-хлоранила.

*в. Ток рекомбинации.* Одно из более явных различий между вольт-амперными характеристиками органических кристаллов в случае использования металлических электродов или электролитических контактов состоит в более быстром достижении токов насыщения для некоторых электролитических контактов, несмотря на то обстоятельство, что токи, ограниченные пространственным зарядом, могут быть получены для обоих видов контактов. Виллиг и Шерер [418] убедительно показали, что это различие целиком связано с различием скоростей рекомбинации (не в константах скорости!) инжектированных дырок с электронами (или другими восстановителями), находящимися на поверхности кристалла. Они сумели показать роль скорости рекомбинации в случае электролитических электродов путем изменения величины этого параметра. Как и в случае любых контактов с диэлектриками, непрерывное повышение напряженности приложенного поля в конце концов истощает способность электродов инжектировать носители для дальнейшего роста ТОПЗ, после чего ток входит в режим, ограниченный самим контактом. Стационарный инжекционный ток в этих условиях может быть описан следующим образом:

$$J = J_s - J_r, \quad (2.5.1.23)$$

где  $J$  — измеряемый (или прямой) ток,  $J_r$  — ток рекомбинации и  $J_s$  — максимальный инжектированный ток. С другой стороны,

$$J = J_s v_f / (v_f + v_r), \quad (2.5.1.24)$$

где  $v_f$  и  $v_r$  — скорости прямой и обратной реакций ( $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ ). В случае электролитических электродов  $v_f$  зависит от концентрации акцепторов дырок (восстановителей)  $C_{\text{red}}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) и от константы скорости аннигиляции дырки

$$v_r = \alpha_r C_{\text{red}}, \quad (2.5.1.25)$$

где  $\alpha_r$  выражено в  $\text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$  и не зависит от концентрации ионов. Константа скорости прямой реакции  $v_f$  зависит от внешнего поля по механизму взаимодействия заряда с кулоновским полем зеркального изображения, действие которого направлено на возвращение инжектированной дырки к инжектирующей поверхности.

Существование такой силы зеркального изображения между зарядом внутри кристалла и электродом, состоящим из электролита, отнюдь не очевидно. В электролитическом электроде заряд зеркального изображения обусловлен ионной поляризацией, перестройка которой происходит не так быстро, как в металле. Таким образом, если время перескока заряда внутри диэлектрика больше, чем скорость поляризации растворителя, то может легко получиться, что эффективная диэлектрическая проницаемость растворителя понизится до значения, соизмеримого с коэффициентом преломления на соответствующей оптической частоте. В случае воды, например, диэлектрическая проницаемость при оптических частотах близка к значению, равному четырем, что эффективно устраняет силу зеркального изображения в этой системе. Это обстоятельство было отмечено в работе Михель-Бейерле и др. [268]. Аргументация авторов состоит в том, что частота пе-

рескоков дырки у разделяющей поверхности составляет  $10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что в  $10 - 100$  раз превышает скорость ориентации диполей, равную  $10^{11} \text{ с}^{-1}$  в случае воды. Однако вследствие стохастического характера передвижения дырок максимальное результирующее расстояние, пройденное дыркой в течение  $10^{-11} \text{ с}$ , не должно превышать  $\sqrt{100}$  перескоков  $\times 5 \text{ \AA}$  на перескок, т.е. около  $50 \text{ \AA}$ . Это расстояние еще уменьшается наличием мелких ловушек и энергией активации, необходимой для ориентирования диполей воды [416]. При таких расстояниях сила зеркального изображения еще ощутима. Однако наиболее убедительное доказательство существования эффективного потенциала изображения было получено в экспериментах Шарле и Виллига [66], проиллюстрированных на рис. 2.5.17. На этом рисунке сравниваются расчетные и экспериментальные кривые для металлических и электролитических электродов в предположении наличия полных полей зеркального изображения; соответствие, как видим, очень хорошее.

Прежде чем обсуждать условия, при которых электролитический контакт будет вести себя как металлический, следовало бы рассмотреть более подробно особенности взаимодействия редоксного иона с поверхностью органического кристалла. На рис. 2.5.18 представлена микроскопическая картина этих особенностей [415]. Первую (1) стадию образует окислительно-восстановительная реакция (электронно-дырочный перенос), причем электрон переходит из валентной зоны кристалла в активированное состояние окисляющего иона в растворе, т.е. окисляющий ион является инжектором дырки. Энергия активации процесса соответствует аргументу экспоненты в выражении (2.5.20). На второй (2) стадии происходит так называемая начальная парная рекомбинация, т.е. обращение первой стадии. На третьей (3) стадии вновь созданная дырка в кристалле перемещается параллельно поверхности в потенциальной яме, созданной силой зеркального изображения, и, наконец, реагирует с активированным состоянием восстановленной

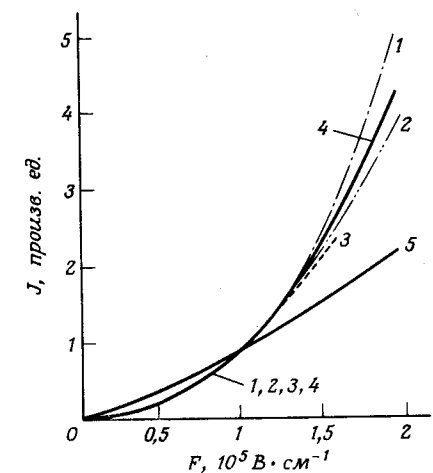


Рис. 2.5.17. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых зависимости тока  $J$  от напряженности поля  $F$  [415]. Экспериментальные кривые соответствуют инжекции: дырок из золотого электрода в антрацен (1); из серебряного электрода в перилен (2); через окисленные редоксные ионы в перилен (3). Расчетные кривые описывают генерацию на поверхности (4) и термализацию носителей заряда в объеме на расстоянии  $10 \text{ \AA}$  от поверхности раздела (5).

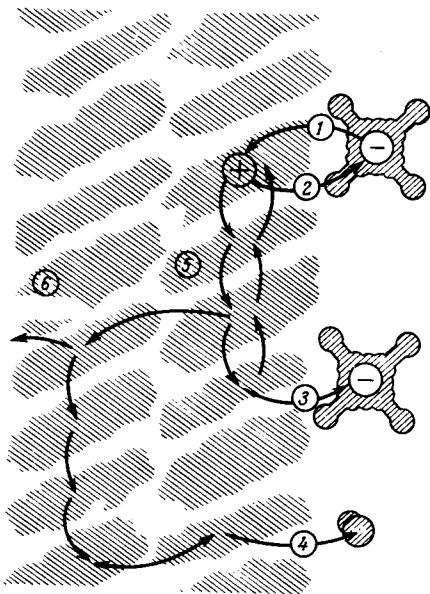


Рис. 2.5.18. Микроскопическая картина инжекции и рекомбинации дырок на поверхности органического кристалла (слева) в контакте с раствором электролита (справа) [415]. Цифры 1 — 6 соответствуют различным процессам, рассматриваемым в тексте.

формы редоксного агента в растворе. При этом требуется энергия активации для перестройки сольватационной оболочки вокруг иона перед реакцией с дыркой. Стадия 4 описывает побочную реакцию, в которой дырка захватывается молекулой растворителя или посторонней молекулой в растворе, например ионом  $\text{OH}^-$ . На пятой (5) стадии происходит случайное блуждание дырки, которое заканчивается возвращением дырки к восстановленному материнскому инжектирующему иону. Шестой (6) стадией является освобождение дырки, которое может быть обнаружено по его влиянию на величину внешнего тока.

Парную рекомбинацию (стадия 2) можно отличить от непарной рекомбинации (стадия 3), поскольку вероятность события на второй стадии не зависит от концентрации редоксного агента, в то время как на третьей стадии обнаруживается зависимость от концентрации восстановителя. Показано [416, 282], что при полях  $\geq 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  парная рекомбинация несущественна, если редоксный ион не адсорбирован на поверхности кристалла. Однако, если имеет место адсорбция, парная рекомбинация может оказаться существенной [282].

В случае когда не происходит адсорбции редоксного иона и диффузия ионов происходит быстро, измеряемая плотность тока инжекции  $J$  в условиях, когда пространственные заряды не играют существенной роли (высокие напряженности поля), описывается, как следует из выражений (2.5.1.24) и (2.5.1.25), следующим уравнением:

$$J = \frac{J_s v_f}{v_f + \alpha_r C_{\text{red}}}, \quad (2.5.1.26)$$

где  $J_s$  — максимальный ток насыщения, который может быть получен из контакта, т.е.  $J_s = e C_{\text{ox}} v_{\text{ox}}$ , где  $e$  — заряд электрона,  $C_{\text{ox}}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) — концентрация окисленной формы редоксных ионов на поверхности кристалла, а  $v_{\text{ox}}$  — скорость эмиссии дырок в кристалл из раствора (эта величина относительно независима от приложенного поля);  $v_f$  — скорость ухода дырок от поверхности в кристалл (сильно зависит от приложенного поля) и, наконец,  $\alpha_r C_{\text{red}}$  — скорость рекомбинации инжектированных дырок с восстановленной формой редоксного иона в растворе (слабо зависит от приложенного поля).

Из выражения (2.5.1.26) следует, что при условии  $\alpha_r C_{\text{red}} \gg v_f$  измеренный ток прямо пропорционален  $v_f$ . Условие  $\alpha_r C_{\text{red}} \gg v_f$  может быть выполнено путем увеличения концентрации восстановленной формы по отношению к окисленной форме. Так, в частном случае кристалла перилена, снабженного инжектором дырок, состоящим из  $10^{-2} \text{ N} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $0,5 \text{ N} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в растворе  $0,5 \text{ N KCl}$ , отношение восстановленной формы к окисленной составляет 50:1. Наличие внешнего поля будет оказывать сильное влияние на значение  $v_f$ , поскольку этот параметр отражает способность инжектированного заряда уйти из приповерхностного кулоновского поля, в то время как  $\alpha_r$  и  $v_{\text{ox}}$  этому влиянию подвержены лишь в незначительной степени [415]. На рис. 2.5.19 представлена зависимость величины  $v_f$  от напряженности внешнего поля.

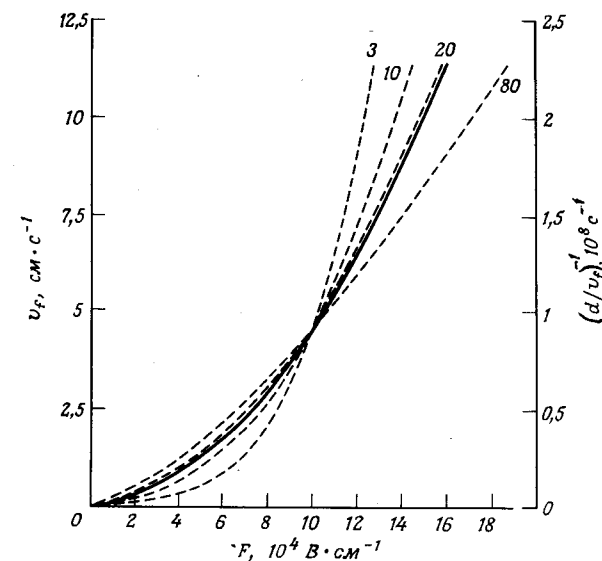


Рис. 2.5.19. Зависимость измеренной скорости выхода дырок  $v_f$  от напряженности приложенного поля  $F$  (сплошная линия). Приводятся также константы скорости ухода дырок  $(d/v_f)^{-1}$  (ордината справа), рассчитанные на основе модели одномерной диффузии (см. текст) [415]. Числа у штриховых кривых обозначают эффективную диэлектрическую проницаемость электролита  $\epsilon'$ , определенную как  $\epsilon' = 4\epsilon$ , где  $\epsilon$  — обычная диэлектрическая проницаемость.

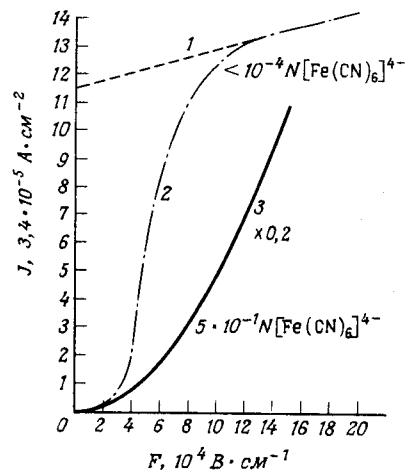
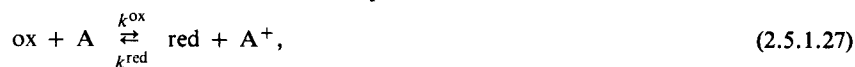


Рис. 2.5.20. Дырочные инжекционные токи  $J$  в кристаллах перилена одинаковой толщины (15 мкм) и из одной и той же партии [418]. Кривая 1 соответствует току насыщения, 2 — режиму ТОПЗ, 3 — инжекционному току, определяемому рекомбинацией, из  $5 \cdot 10^{-1} N$  раствора  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (амплитуды уменьшены в пять раз). С увеличением скорости рекомбинации (кривая 3) вольт-амперная характеристика приближается к соответствующей характеристике металла, в котором скорость рекомбинации высока.

Можно предложить следующий план действия для определения  $v_p$ . Первый шаг состоит в измерении  $J_s$ , что приводит к значению  $v_{ox}$ , которое в свою очередь последовательно дает значение  $v_r$  (т.е. суммарную постоянную скорости рекомбинации дырок с восстановленными ионами в растворе), затем получаем значение  $\alpha_r$  и, наконец, величину  $v_p$ .

Значение  $J_s$  можно получить, если обеспечить условие  $\alpha_r C_{red} \ll v_p$  поддерживая низкое значение  $C_{red}$ . Различные типы вольт-амперных характеристик, получаемых путем изменения концентрации соответствующих редоксных ионов, приведены на рис. 2.5.20. Значения  $v_{ox}$  и  $v_{red}$  можно получить из термодинамического соотношения, рассматривая равновесие между инжекцией и рекомбинацией дырок:



где  $\{A\}$  и  $\{A^+\}$  представляют соответственно число молекул на единицу площади поверхности кристалла и число инжектированных дырок на единицу площади поверхности кристалла. Константы скорости (в  $см^3 \cdot с^{-1}$ ) для прямых и обратных реакций обозначены  $k_{ox}$  и  $k_{red}$  соответственно. В условиях равновесия плотность прямого тока  $J_p$  и плотность тока рекомбинации  $J_r$  равны друг другу, т.е.

$$J_p/e = k_{ox} C_{ox} \{A\} = J_r/e = k_{red} C_{red} \{A^+\}. \quad (2.5.1.28)$$

В соответствии с требованием равновесия имеем

$$\frac{k_{ox}}{k_{red}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^0}{kT}\right). \quad (2.5.1.29)$$

Вводим определения  $v_{ox} \equiv k_{ox} \{A\}$ ;  $v_{red} \equiv k_{red} \{A^+\}$ . Следовательно,  $v_{ox}$  и  $v_{red}$  также являются константами скорости. В частности, величину  $v_{red}$

можно выразить и в другой форме:

$$\frac{v_{red}}{d} = k_{red} C_{red}. \quad (2.5.1.30)$$

Здесь  $d$  — длина переноса электрона ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ), в пределах которой эффективность переноса электрона от восстановленного иона к дырке в кристалле равна единице. Эта величина определяет размеры приповерхностной области. Следовательно,  $v_{red}/d$  равно скорости переноса электрона к дырке, и в свою очередь эта величина будет равна скорости рекомбинации  $k_{red} C_{red}$ . Поскольку  $v_{red}$  определялось двумя путями, то  $\{A^+\}/d = C_{red}$ . В некотором смысле это равенство тоже является определением. В пределе, когда  $C_{red} = \{A\}/d$ , эта фиктивная концентрация определяется величиной  $C_{max}^{red}$  и равна  $\sim 6 \text{ M}$ .

Отношение  $v_{ox}$  и  $v_{red}$  может быть представлено следующим образом:

$$\frac{v_{ox}}{v_{red}} = \frac{k_{ox} \{A\}}{C_{red} k_{red} d}. \quad (2.5.1.31)$$

Умножим  $C_{red}$  на единицу, записав ее в виде  $C_{max}^{red}/C_{max}^{red}$ . Тогда получаем

$$\frac{v_{ox}}{v_{red}} = \frac{k_{ox} \{A\}}{k_{red} C_{max}^{red} d} \cdot \frac{C_{max}^{red}}{C_{red}}. \quad (2.5.1.32)$$

Из выражений (2.5.1.29) и (2.5.1.32) имеем

$$\frac{v_{ox}}{v_{red}} = \frac{C_{max}^{red}}{C_{red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^0}{kT}\right). \quad (2.5.1.33)$$

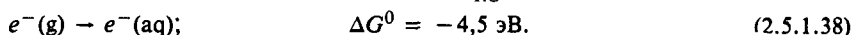
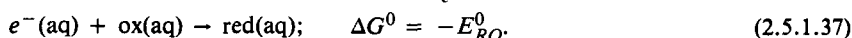
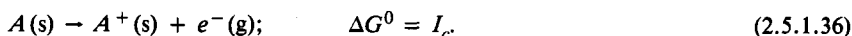
Параметр  $\alpha_r$  из уравнения (2.5.1.26) определяется как  $k_{red} d$ ; следовательно, согласно выражению (2.5.1.30),  $v_{red} = \alpha_r C_{red}$ . Таким образом, видно, что  $\alpha_r$  является константой скорости рекомбинации дырок, рассчитанной на один восстановленный ион в растворе. Эта величина не зависит от концентрации восстановленных ионов, в то время как  $v_{red}$  является суммарной константой скорости при концентрации  $C_{red}$ . Постоянную  $\alpha_r$  можно оценить, используя фиктивную величину  $C_{max}^{red} = 6 \text{ M} = 3,6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и предположение, что энергия активации равна нулю. В этом случае каждое столкновение восстановленного иона приводит к разряду дырки на расстоянии  $d$ ; частота этих столкновений может быть рассчитана из кинетической теории. В результате получаем, что  $\alpha_{r, max} C_{max}^{red} = 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = v_{red, max}$ . Поскольку величинам  $\alpha_r$  и  $v_{red}$  в любом случае соответствует одна и та же энергия активации, результаты, полученные в условиях, когда эта энергия равна нулю, должны иметь общую применимость, т.е.

$$\alpha_r = 3 \cdot 10^{-22} v_{red} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекула}^{-1}. \quad (2.5.1.34)$$

Возвращаясь к уравнению (2.5.1.29), видим, что величину  $\Delta G_{ox}^0$  можно вычислить. Найдем ее из соотношения

$$\Delta G_{ox}^0 = I_c - E_{RO}^0 - 4,5 \text{ эВ}, \quad (2.5.1.35)$$

где  $I_c$  — энергия ионизации органического кристалла, а  $E_{RO}^0$  — стандартная энергия редокс-потенциала редоксной пары в инжектирующем растворе. Уравнение (2.5.1.35) получается из суммы отдельных процессов:



В случае перилена  $I_c = 5,36$  эВ и  $E_{RO}^0 = 0,5$  эВ для электрода  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  в присутствии  $2M K^+$ . Отсюда получаем для перилена  $\Delta G_{ox}^0 = 5,36 - 0,5 - 4,5 = 0,36$  эВ.

Из соотношения  $J_s = eC_{ox}v_{ox}$  и данных рис. 2.5.20 для перилена в контакте с  $10^{-2} N$  окисляющим раствором  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  в присутствии  $2M K^+$  получаем значение  $v_{ox} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  при напряженности приложенного поля  $2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Используя это значение, уравнения (2.5.1.33) и (2.5.1.35), а также величину  $C_{red} = 0,5 N [Fe(CN)_6]^{4-}$ , получаем

$$v_{red} = v_{ox} \frac{C_{red}}{C_{max}} \exp\left(\frac{\Delta G_{ox}^0}{kT}\right) = 4,1 \cdot 10^{-4} \cdot 7,8 \cdot 10^6 \cdot \frac{0,5}{6} = 62 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2.5.1.39)$$

Из (2.5.1.34) при  $C_{red} = 0,5 N$  следует, что  $\alpha_r = 2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Скорость восстановления, или рекомбинации, равная  $62 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , не так велика, как это было бы в случае металлического электрода в контакте с органическим кристаллом, поскольку в случае металла не появляется энергия перестройки  $L$ . Для металла  $v_{red} \approx 10^4 - 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  (Виллиг, частное сообщение). Шарле и Виллиг [66] приводят дополнительные доказательства того, что различия в поведении между электролитическими и металлическими контактами связаны с различиями скоростей рекомбинации инжектированных носителей с инжектирующими электродами. Как показано на рис. 2.5.21, по мере увеличения концентрации центров рекомбинации (восстановленных ионов) в растворе, инжектирующем дырки, увеличивается также скорость рекомбинации. В случае электролитических контактов отношение между скоростью рекомбинации  $v_r$  и скоростью ухода  $v_f$  может быть изменено в пределах  $1 \div 10^4$  и в конце концов  $v_r$  может стать настолько больше  $v_f$ , что ток будет меняться в зависимости от приложенного поля таким же образом, как в случае металла<sup>1)</sup>. Это иллюстрируют кривые рис. 2.5.17.

Существование процесса случайного блуждания носителя вблизи электродов подтверждается следующими соображениями. При подвижности дырки, равной  $0,8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , и напряженности поля  $1,5 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  скорость дырки в направлении от поверхности должна быть равна  $1,2 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитанная скорость ухода дырки при такой же напря-

<sup>1)</sup> Для инжекции дырок  $v_{ox} = v_r$  и  $v_{red} = v_f$ .

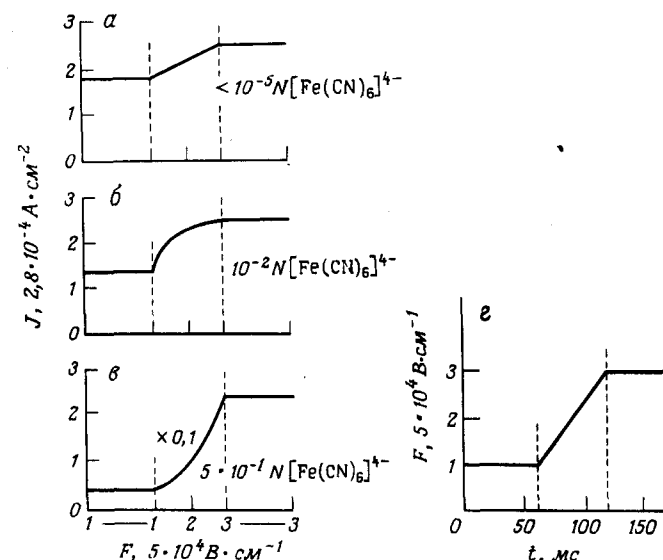


Рис. 2.5.21. Влияние концентрации акцептора дырок  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  на зависимость инжекционного тока  $J$  от напряженности прямого электрического поля  $F$  в перилене:  $z$  — изменение электрического поля со временем  $t$ ; действие поля незначительно при малой концентрации ионов  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (а) и усиливается с увеличением концентрации этих ионов (б, в).

женности поля равна  $11 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, ясно, что должен существовать потенциальный барьер для проникновения дырки в объем кристалла. В пользу этого вывода свидетельствует также сильная зависимость  $v_f$  от напряженности поля, как это видно из данных рис. 2.5.19.

Пользуясь методом, описанным выше, для определения  $v_f$ , Виллиг [415] получил результаты, приведенные на рис. 2.5.19 для кристалла перилена и раствора для инжекции дырок, состоящего из  $10^{-2} N [Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $5 \cdot 10^{-1} N [Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $0,5 N KCl$ . Экспериментальные условия были такими, что  $\alpha_r C_{red} \gg v_f$ ; следовательно, в соответствии с уравнением (2.5.1.26)  $J = J_s v_f / \alpha_r C_{red}$ . Данные рис. 2.5.19 основаны на непосредственном измерении  $J$ , поскольку  $\alpha_r$  и  $J_s$  в основном не зависят от напряженности поля. На этом рисунке отложено также значение обратной величины времени ухода дырки, рассчитанное в предположении, что расстояние  $d$ , пройденное электроном на поверхности кристалла к окисленной форме редоксных ионов в процессе инжекции, равно  $5 \text{ \AA}$ . Расчетная величина  $(d/v_f)^{-1}$  отложена на правой шкале рисунка.

Наконец, из выражения (2.5.1.26) получаем величину  $v_f = 0,2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $F = 2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $v_f = 11 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $F = 1,5 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  (см. рис. 2.5.19). Следовательно, можно оценить расстояние, пройденное генерированной дыркой в направлении, параллельном поверхности кристалла,

прежде чем она уходит в кристалл и вносит свой вклад в наблюдаемый ток. Как следует из уравнения (2.5.1.24), в условиях минимальной парной рекомбинации, у дырки есть одинаковый шанс рекомбинировать с поверхностью или войти в объем кристалла при  $v_r = v_f$ . Это происходит при

$$J_f = \frac{1}{2} J_s, \text{ или, в соответствии с рис. 2.5.21, при напряженности приложенного поля } 5 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1},$$

когда концентрация рекомбинационных центров для дырок  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (восстанавливающих ионов) в растворе возрастает до значения  $10^{-2} N$ . При такой концентрации  $C_{\text{red}} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и, поскольку  $\alpha_r C_{\text{red}} = v_f = 1,2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , получаем  $v_r = \alpha_r C_{\text{red}} = v_f = 1,2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Принимая радиус реакции равным  $\alpha = 5 \text{ \AA}$ , т.е. равным расстоянию от поверхности кристалла, которое дырка должна преодолеть, чтобы освободиться от возможности рекомбинации с восстановленным редоксным ионом, имеем  $d/v_r = 5 \cdot 10^{-8}/1,2 = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . За это время при данной напряженности поля дырка проходит расстояние  $350 \text{ \AA}$  параллельно поверхности до того, как уйти в объем кристалла.

г. Действие силы зеркального изображения. Виллиг [415] развил простую модель для учета зависимости  $v_f$  от напряженности поля, основанную на применении представления о силе зеркального изображения и ранее предложенную Калманом и Поупом [188]. Согласно этой модели, потенциал  $V(x)$  дырки внутри кристалла задается как функция расстояния от поверхности:

$$V(x) = -\frac{e}{4\pi\epsilon'\epsilon_0 x} + eFx; \quad x \geq x_0, \quad (2.5.1.40)$$

где  $F$  — напряженность поля, приложенного к инжектирующему электроду;  $\epsilon'$  — эффективная диэлектрическая проницаемость, о которой будет речь ниже, а  $x_0$  — минимальное расстояние, за которым действует классическая теория силы изображения. Выражение (2.5.1.40) основано на одномерной зависимости от поля и не учитывает тонкостей проблемы, связанных с ослабленной силой изображения, действующей между дыркой в кристалле и электролитическим электродом [266]. Вместо этого сила зеркального изображения рассматривается путем подбора значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , которая приводит выражение (2.5.1.40) в согласие с экспериментальными данными. Подходящей моделью является представление о потенциальной яме, в которой барьер расположен параллельно поверхности, создавая условия относительно легкого перемещения носителя внутри ямы параллельно барьеру, однако препятствуя его прохождению внутрь объема. Для такого одномерного случая можно написать следующее выражение для стационарного тока:

$$J = -ne\mu \frac{dV}{dx} = -eD \frac{dn}{dx}; \quad x \geq x_0, \quad (2.5.1.41)$$

где  $D$  и  $\mu$  — соответственно коэффициент диффузии и подвижность в направлении, перпендикулярном  $ab$ , а  $V$  — внутренний электрический потенциал на расстоянии  $x$ . На границе при  $x_0$  должно выполняться уравнение (при условии пренебрежимо малого влияния пространственного заряда)

$$J = J_s - ev_f n(x_0), \quad (2.5.1.42)$$

где  $v_r$  — скорость рекомбинации, определенная согласно уравнению (2.5.1.25). Из выражения (2.5.1.24) в условиях эксперимента ( $v_r \gg v_f$ ) получаем

$$J = J_s \frac{v_f}{v_r}. \quad (2.5.1.43)$$

В свою очередь из уравнений (2.5.1.42) и (2.5.1.43) при  $J_s \gg J$  получаем

$$J \approx v_f en(x_0). \quad (2.5.1.44)$$

Уравнение (2.5.1.41) можно решить относительно  $n = n(J, D, x)$  при  $J = \text{const}$ :

$$n(x) = \exp \left\{ -\frac{e}{kT} [V(x) - V(x_0)] \right\} \times \left( -\frac{J}{eD} \int \exp \left\{ \frac{e}{kT} [V(x') - V(x_0)] \right\} dx' + C \right). \quad (2.5.1.45)$$

Постоянную  $C$  можно вычислить у границы выхода тока  $L'$ , где можно пренебречь инжекцией и рекомбинацией, так что  $n(L') = 0$ . При этих условиях можно взять границу  $L'$  на бесконечности и рассчитать величину  $C$ :

$$C = \frac{J}{eD} \int_{x_0}^{\infty} \exp \left\{ \frac{e}{kT} [V(x') - V(x_0)] \right\} dx'. \quad (2.5.1.46)$$

Далее нетрудно показать, что  $C = n(x_0)$ ; следовательно, из уравнений (2.5.1.46) и (2.5.1.44) получаем

$$v_f = \frac{D \exp \left[ \frac{e}{kT} V(x_0) \right]}{\int_{x_0}^{\infty} \exp \left[ \frac{e}{kT} V(x') \right] dx'}. \quad (2.5.1.47)$$

Интеграл в этом выражении может быть рассчитан аналитически, если взять нижний предел равным нулю. Таким образом, имеем

$$\left( \frac{4\pi e}{4\pi\epsilon'\epsilon_0 F} \right)^{1/2} K_1 \left\{ \left[ \frac{4e^3 F}{(kT)^2 4\pi\epsilon'\epsilon_0} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.5.48)$$

где  $F$  — напряженность приложенного поля, а  $K_1$  — модифицированная бесселева функция первого рода. Подставляя (2.5.1.48) в уравнение (2.5.1.47), которое в свою очередь подставляем в (2.5.1.43), можно построить зависимость  $v_f$  от напряженности поля для различных значений  $\epsilon'$ , сохраняя  $v_f$  нормированными при экспериментальном значении, найденном для  $F = 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Как показано на рис. 2.5.19, хорошее согласие с экспериментом получается при  $\epsilon' = 20$ . Следовательно, согласно уравнению (2.5.1.40),  $\epsilon'$  должно быть равным  $4\epsilon$  в случае металлического электрода. Пользуясь значениями  $\epsilon' = 20$  и  $F = 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  в выражении (2.5.1.48), получаем величину интеграла, равную  $6,25 \cdot 10^{-8}$ . Подставляя его значение в (2.5.1.47) и беря  $D = 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $v_f = 5,3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , находим  $eV(x_0) = 0,25 \text{ эВ}$  и  $x_0 = 3 \text{ \AA}$ . Принимая  $\epsilon' = 4\epsilon$  для полного заряда зеркального изображения в (2.5.1.40), получаем на основе экспериментальных данных значение  $3 \leq \epsilon \leq 5$ , что хорошо согласуется с типичной величиной  $\epsilon = 3 - 4$  для органического кристалла. Таким образом, экспериментальные результаты, представленные на рис. 2.5.19 и 2.5.21, свидетельствуют в пользу представления о полном заряде зеркального изображения на поверхности раздела между кристаллом и раствором.

## 2.5.2. Инжекция оптически-возбужденными электродами — фотосенсибилизация

Подытоживая результаты предыдущего раздела, можно сказать, что процесс инжекции электрона или дырки в органический кристалл связан с удалением электрона соответственно из электрода или из кристалла, что в любом случае требует затраты энергии. С другой стороны, энергия, освобождающаяся в случае инжекции электрона, равна величине сродства кристалла к электрону, а в случае инжекции дырки — величине сродства электрода к электрону (т.е. работе выхода в случае металлического электрода). Если имеется дефицит при переносе электрона в любом направлении, то это соответствует энергетическому барьеру для данного процесса. Как видно из выражения (2.5.1.20), энергия активации может появиться даже при отсутствии барьера для переноса электрона ( $\varphi_0 < 0$ ). Лишь в узком диапазоне, в котором  $\varphi_0 \approx -L$ , не будет энергии активации переноса электрона; недостающая энергия может быть восполнена за счет внешнего источника и подведена в виде кванта излучения, приложенного электрического поля или повышенной температуры. Эта энергия может вызвать возбуждение электрода или кристалла или того и другого вместе. Для инжекции электрона необходимо выполнение следующего условия:

$$E_{\text{ext}} + \chi_c - \chi_e > 0, \quad (2.5.2.01)$$

где  $E_{\text{ext}}$  — энергия, подведенная извне;  $\chi_e$  — сродство электрода к электрону, а  $\chi_c$  — сродство кристалла к электрону. Условие для инжекции дырки

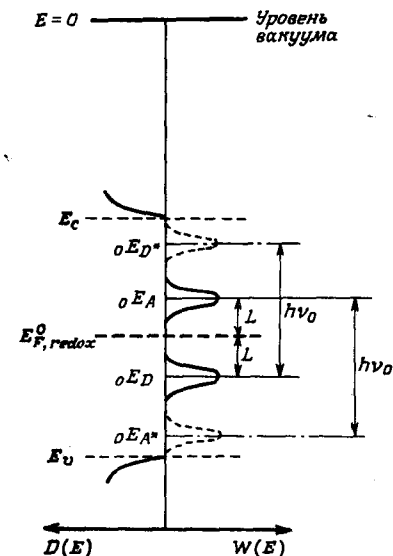


Рис. 2.5.22. Характеристические энергетические соотношения между валентной зоной и зоной проводимости диэлектрика и электронными энергетическими уровнями донора и акцептора (обозначения те же, что на рис. 2.5.9). Пунктирные кривые  $W(E)$  представляют распределение энергии поляризации вблизи оптически возбужденных уровней в наименее колебательных состояниях. Энергия возбуждения равна  $h\nu_0$ . Примечательно, что первоначально инертные состояния донора и акцептора могут стать инжектирующими при оптическом возбуждении; оптически возбужденный акцептор в состоянии инжектировать дырки, а оптически возбужденный донор — электроны (Виллиг, частное сообщение).

имеет вид

$$E_{\text{ext}} + \chi_e - I_c > 0, \quad (2.5.2.02)$$

где  $I_c$  — энергия ионизации кристалла.

Рассмотрим случай оптического возбуждения электрода. Если электрод металлический, то фотоэмиссия электронов из металла в кристалл может быть осуществлена таким же образом, как и фотоэмиссия в вакуум, однако с той разницей, что на это требуется значительно более низкая энергия. Изменение в энергетических соотношениях на контакте при поглощении света проиллюстрировано на рис. 2.5.22 для обобщенного донорного или акцепторного состояния, примером которого может служить редоксная пара в водном растворе. На рисунке показано оптическое возбуждение донорного уровня с  ${}^0E_D$  на  ${}^0E_D^*$  и оптическое возбуждение акцепторного уровня с  ${}^0E_A$  на  ${}^0E_A^*$ . В случае донора  $D$  неинжектирующий контакт становится инжектором электронов, а в случае акцептора создается контакт, инжектирующий дырки. Следует также отметить, что, в то время как плотность темнового тока насыщения [см. выражение (2.5.1.28)] пропорциональна константе скорости  $k^{\text{ox}}$ , плотность фототока насыщения имеет дополнительный множитель — квантовую эффективность  $v_{\text{ox}}^* d^{-1} / (v_{\text{ox}}^* d^{-1} + \Sigma k_j)$ , где  $v_{\text{ox}}^* d^{-1}$  — константа скорости прямой реакции в оптически активированном состоянии, а  $\Sigma k_j$  — константы скоростей всех остальных процессов, которые могут опустошить возбужденное состояние, например константа скорости флуоресценции. Если, например, в качестве инжектора дырок используется оптически возбужденный родамин  $B$  для ряда кристаллов ароматических углеводородов, в которых положение  $E_v$  последовательно пере-

мещается дальше от  $0E_D$ , то константа скорости электронного переноса в оптически возбужденный родамин в конце концов становится меньше, чем конкурирующая константа флуоресценции, что приводит к резкому уменьшению вероятности генерации заряда через возбужденное состояние [420].

Создание инжектирующих контактов под действием света — это один из методов фотосенсибилизации проводимости диэлектрика. Так, например, инжекция дырок в антрацен с помощью раствора иода может быть значительно усилена оптическим возбуждением иода. Это можно продемонстрировать экспериментально с помощью контакта из раствора иода, как показано на рис. 2.5.23. Свет проходит через кристалл антрацена в раствор иода (если длина волны света выбрана так, чтобы избежать поглощения в кристалле антрацена). Калман и Поуп [186] использовали длины волны 4360 Å; при этом им удалось увеличить инжекционный ток дырок в несколько тысяч раз. Результаты приводятся в табл. 2.14. Для объяснения механизма фотоусиления может быть предложена следующая схема реакций:

- (1)  $I_2 + h\nu \rightarrow 2I$  (фотодиссоциация молекулы иода),
- (2)  $I(aq) + A(s) \rightarrow A^+(s) + I^-(aq)$  (инжекция дырки в антрацен из атома иода).

Сам инжектирующий электрод состоял из 1 М раствора  $I^-$ , насыщенного молекулярным иодом  $I_2$ , который создает  $I_3^-(aq)$ . Фридман [110], однако, предложил другой механизм реакции:

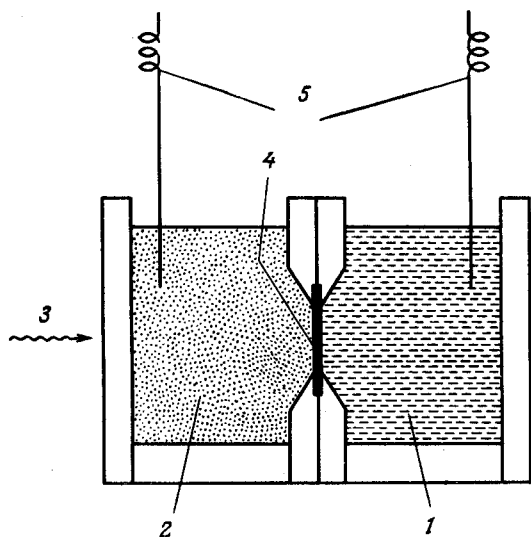


Рис. 2.5.23. Ячейка, применяемая для создания электролитических контактов к органическим кристаллам [310]. В правом отсеке (1) — раствор  $NaI/I_2$ , инжектирующий дырки; в левом (2) — прозрачный раствор соли. Падающий свет (3) через кристалл антрацена (4) попадает в раствор  $NaI/I_2$  (1); 5 — внешние электроды.

Таблица 2.14. Инжекция дырок в антрацен [186]

	$i^+$ , $10^{-12}$ А	$i^-$ , $10^{-12}$ А
Темновой ток	3,0	3,0
Сенсибилизированный темновой ток	11	245
Фототок при $\lambda = 3650$ Å	42 000	620
Сенсибилизированный фототок при $\lambda = 3650$ Å	47 000	89 000
Фототок при $\lambda = 4360$ Å	19	18
Сенсибилизированный фототок при $\lambda = 4360$ Å	20	48 000

Напряжение 50 В, постоянный ток; интенсивность света при  $\lambda = 3650$  Å равна  $320 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ; интенсивность света при  $\lambda = 4360$  Å равна  $920 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ; площадь поверхности кристалла равна  $0,1 \text{ см}^2$ .

$i^+$  и  $i^-$  — токи, измеренные соответственно при положительной или отрицательной полярности поверхности кристалла, которая не находится в контакте с  $I_2$ . Те же обозначения относятся и фототокам для положительной или отрицательной полярности сторон, через которые падал свет. Эти токи относятся к площади поверхности кристалла, равной  $0,1 \text{ см}^2$ .

Сенсибилизация фотопроводимости изолятора имеет и ряд практических аспектов. Так, Фридкин и Литвиненко [108] сконструировали электрофотографическую систему, используя контакт антрацена с иодом. Они применяли образец с электродами типа сэндвича, в котором в качестве тылового электрода использовался раствор  $HI(aq)$ , а передняя поверхность кристалла антрацена была открытой. Передняя поверхность при помощи коронного разряда заряжалась ионами  $O_2^-$ , которые и образовывали передний электрод. Длинноволновый свет ( $4500 \leq \lambda \leq 8000$  Å) пропусклся через передний электрод и через оптически прозрачный кристалл и попадал на тыловой электрод  $HI(aq)$ . При поглощении света происходили следующие реакции:

- (1)  $4HI + O_2 + h\nu \rightarrow 2H_2O + 2I_2$  (близкая УФ-область),
- (2)  $I_2 + h\nu \rightarrow 2I$  (видимая область),
- (3)  $I + A \rightarrow I^-(aq) + A^+$  (тыловой электрод),
- (4)  $A^+$  (тыловой электрод)  $\rightarrow A^+$  (передний электрод),
- (5)  $A^+$  (передний электрод) +  $O_2^-$  (передний электрод) =  $A + O_2$ .

Пятая ступень представляет собой разряд адсорбированного иона  $O_2^-$  и может быть осуществлена так, чтобы создать изображение на передней поверхности кристалла. Таким образом можно создавать фотопроводимость, используя область длин волн, не возбуждающих диэлектрик.

Мель и др. [265] провели подобный эксперимент, применив в качестве электрода раствор иода  $I_2$  в четыреххлористом углероде ( $CCl_4$ ), к которому было добавлено небольшое количество этилового спирта для повышения



проводимости иодного раствора. При помощи  $\text{CCl}_4$  авторы смогли получить некомплексную форму  $\text{I}_2$ . Молекулярный  $\text{I}_2$  имеет пик поглощения при 520 нм. Этот пик приписывается переходу из синглетного состояния  $^1\Sigma_0^+$  в триплетное возбужденное состояние  $^3\Pi_0^+$ . Время жизни триплетного возбужденного состояния  $\text{I}_2$  в газовой фазе равно  $(7,2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$  с [50]. Мель и др. [265] исследовали спектральное распределение квантового выхода инжекции дырок в антрацен и обнаружили интенсивный пик при 520 нм, который они приписали взаимодействию между оптически возбужденным состоянием  $^3\Pi_0^+$  молекулы иода с антраценом. Реакция переноса заряда может быть описана следующим образом:



где А обозначает антрацен, а  $\text{A}^+$  — дырку, инжектированную в поверхностную область кристалла. Изучая спектральную зависимость фотосенсибилизированного тока, эти же авторы определили коэффициент диффузии триплетного состояния  $\text{I}_2^*$ , предполагая, что его время жизни в растворе равно времени жизни в газовой фазе<sup>1)</sup>. Полученное расчетное значение  $D_{\text{I}_2^*} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  находится в хорошем согласии с коэффициентом диффузии невозбужденных молекул  $\text{I}_2$  в четыреххлористом углероде:  $D(\text{I}_2) = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [173]. Фёрстеровский перенос энергии от  $\text{I}_2^*$  на  $\text{I}_2$  можно было исключить путем измерения концентрационной зависимости инжекционного тока. В эксперименте этот ток меняется линейно с концентрацией иода. Хотя эти данные находятся в согласии с диффузионным механизмом, они не исключают автоматически возможности фёрстеровского переноса энергии от  $\text{I}_2^*$  к  $\text{I}_2$ . Несмотря на то что теория Фёрстера (см. разд. 1.6.1) предполагает зависимость переноса от расстояния по закону  $r^{-6}$ , надо все же иметь в виду, что число акцепторных молекул, которые имеются в распоряжении донора внутри телесного угла  $4\pi$ , возрастает как  $r^3$ . Одновременное действие двух указанных процессов приводит к тому, что фёрстеровский перенос от донора будет подчиняться зависимости  $r^{-3}$ , или прямой зависимости от концентрации С акцептора. Однако в эксперименте Меля и др. [265] фёрстеровский перенос должен происходить лишь в направлении к поверхности кристалла; это приводит к нелинейной зависимости от концентрации и исключает возможность такого переноса.

Гершнер [124] приводит интересные примеры фотосенсибилизированной инжекции в органические кристаллы путем оптического возбуждения электродов. На рис. 2.5.24 представлены вольт-амперные характеристики ТОПЗ в кристалле перилена; кривая 1 получена при темновой инжекции дырок из электролитического электрода, состоящего из раствора  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и сопоставлена с кривой 2, полученной при фотосенсибилизированной инжекции дырок в перилен из оптически возбужденного красителя родамина В.

<sup>1)</sup> Времена жизни триплетных состояний в конденсированной фазе обычно значительно короче, чем в газовой. Это связано с повышенной возможностью тушения в жидкости. В случае  $\text{I}_2^*$  возможно, что эта тяжелая молекула создает окружение, способное уменьшить время жизни уже одним вкладом своего значительного спин-орбитального взаимодействия, так что тушение примесями менее эффективно.

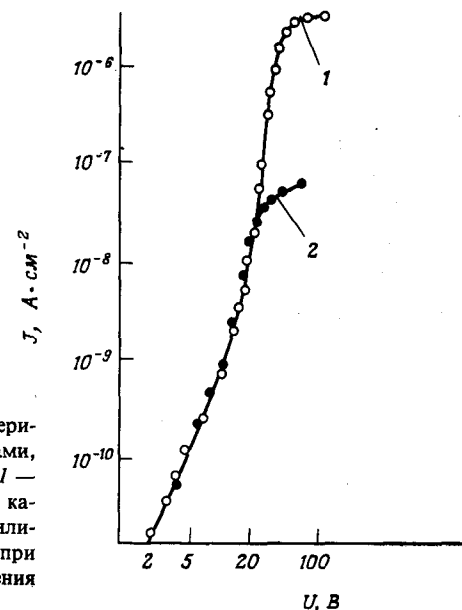


Рис. 2.5.24. Вольт-амперные характеристики кристалла перилена с контактами, инжектирующими дырки [417]. 1 — темновая инжекция из  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в качестве донора; 2 — сенсибилизированная родамином В инжекция при освещении в максимуме поглощения красителя.

рованной инжекции дырок в перилен из оптически возбужденного красителя родамина В. Краситель при этом был растворен в электролите, обычно действующем в качестве запирающего контакта. В низковольтной области оба электрода дают идентичные зависимости ТОПЗ и вольт-амперные характеристики. При более высоких напряжениях сенсибилизированная инжекция выходит на насыщение при напряжении, зависящем от интенсивности света, в то время как при темновой инжекции дырок насыщение зависит от концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

На примере кристалла фенантрена Гершнер и Виллиг [125] предложили последовательность ступеней реакций, приводящих к инжекции дырок (это подход пригоден также и для других органических кристаллов, см. рис. 2.5.22). В качестве оптически возбужденного электрода авторы использовали водный раствор родамина В.

(1) Возбуждение адсорбированного красителя  $^1D_0$  на кристаллической подложке  $^1C_0$ :



где  $h\nu_D$  — возбуждающий свет с частотой  $\nu_D$ ; точки в скобках обозначают адсорбированное состояние.

(2) Диссоциация красителя, создающая подвижную дырку в кристалле:  $(^1D^* \dots ^1C_0) \rightarrow (^2D^- \dots ^1C_0) + \text{дырка}$ . (2.5.2.06)

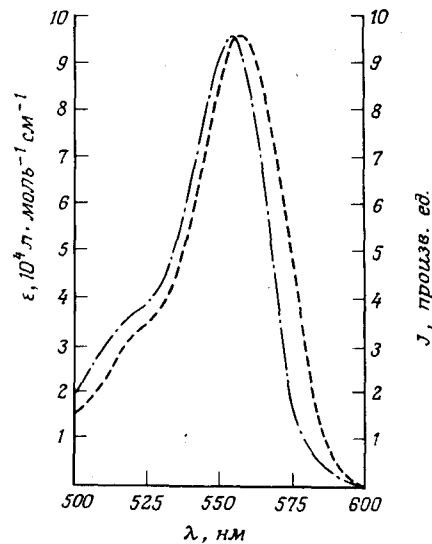
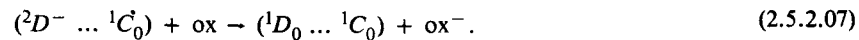


Рис. 2.5.25. Сравнение между спектром возбуждения тока  $J$ , sensibilizированного родамином  $B$  в фенантрене (доля поверхности, покрытая красителем, составляет 0,4), при концентрации красителя в воде  $10^{-6}$  М и  $\text{pH} = 7$  (пунктирная линия) и коэффициентом поглощения  $\epsilon$  мономера родамина  $B$  в воде при  $\text{pH} = 7$  (штрихпунктирная линия) [125].

Сенсибилизированный дырочный ток изменяется линейно с интенсивностью света и коррелирует со спектром поглощения красителя, как показано на рис. 2.5.25.

(3) Возврат восстановленной молекулы в окислительную форму:



После третьей ступени краситель в состоянии повторить сенсибилизирующую реакцию. Подходящим окисляющим реагентом (ox) является  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Инжекция дырки (ступень 2) из возбужденного красителя приводит к образованию положительного пространственного заряда внутри кристалла. Наложение внешнего поля в прямом направлении создает ток, который вначале поддерживается за счет резервуара пространственного заряда вблизи красителя. При повышении напряжения пространственный заряд истощается и ток зависит от скорости инжекции дырок (так называемый ток, ограниченный контактами). Переход от тока, ограниченного пространственным зарядом, к току, ограниченному контактами, показан на рис. 2.5.26. Как уже обсуждалось выше, время пребывания дырки на поверхности кристалла перилена составляет около  $10^{-8}$  с при напряженности внешнего поля  $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  [347]. Это подтверждено измерениями временной зависимости фотоинжекции [219]. Относительно слабое возрастание тока с ростом напряженности поля выше  $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  в кристаллах перилена, антрацена и хризена (рис. 2.5.26) может быть результатом конкуренции между парной рекомбинацией дырки с электроном в исходной молекуле красителя и действия поля [282]. Если бы ток ограничивался диффузией противоположных ионов к поверхности, то на него не влияло бы внешнее поле. В этом смысле вольт-амперные характеристики выглядят как полученные

при обычной инжекции дырок, изображенной на рис. 2.5.20. На рис. 2.5.26 вызывает интерес зависимость сенсибилизированного фототока от поля в случае фенантрена. Вольт-амперная характеристика при этом не зависит от интенсивности света и не определяется начальной парной рекомбинацией; наоборот, она обусловлена рекомбинацией инжектированной дырки с нейтральной молекулой родамина  $B$  в основном состоянии. Кроме того, этот процесс не переходный, а в состоянии поддерживать себя, по-видимому, вследствие способности гидроксидных ионов регенерировать нейтральный краситель из положительно заряженной молекулы. Способность нейтральной молекулы действовать как акцептор дырки делает ее эффективным конкурентом с геминальным (родительским) ионом родамина  $B^-$  [420].

Квантовые выходы инжекции дырок, представленные на рис. 2.5.26, позволяют провести вычисления квантового выхода фотоносителей в расчете на одну возбужденную молекулу. Если считать, что 0,4 поверхности кристалла покрыто родамином  $B$  и на каждую молекулу приходится площадь  $200 \text{ \AA}^2$ , получим поверхностную плотность адсорбированных молекул родамина  $B$ , равную  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . При десятичном молярном коэффициенте экстинкции  $10^5 \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  полный монослой в  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  должен поглощать лишь  $2 \cdot 10^{-2}$  от числа падающих фотонов; поперечное сечение поглощения фотонов составляет тогда  $4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Согласно рис. 2.5.26, квантовый выход при  $7 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ , к примеру, составляет около  $1,6 \cdot 10^{-2}$ , что почти одинаково с квантовым выходом возбужденных молекул на поверхности ( $2 \cdot 10^{-2}$ ). Отсюда можно заключить, что квантовая эффективность инжекции дырок в расчете на молекулу порядка единицы. Такая высокая эффективность является результатом действия ряда факторов. Из рис. 2.5.27 видно, что скорость переноса электрона от антрацена к оптически возбужденному родамину  $B$  порядка  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , в то время как обратная реакция медленная, порядка  $10^9 \text{ с}^{-1}$ . Суммарная эффективность обратной

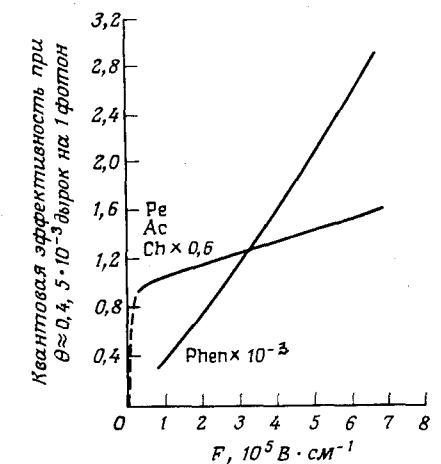


Рис. 2.5.26. Квантовая эффективность сенсибилизированной инжекции дырок в органические кристаллы (число инжектированных дырок на один фотон) в зависимости от напряженности приложенного поля  $F$  (отношения приложенного напряжения к толщине кристалла) [125]. Ре — перилен, Ас — антрацен, Сh — хризен, Phen — фенантрен.

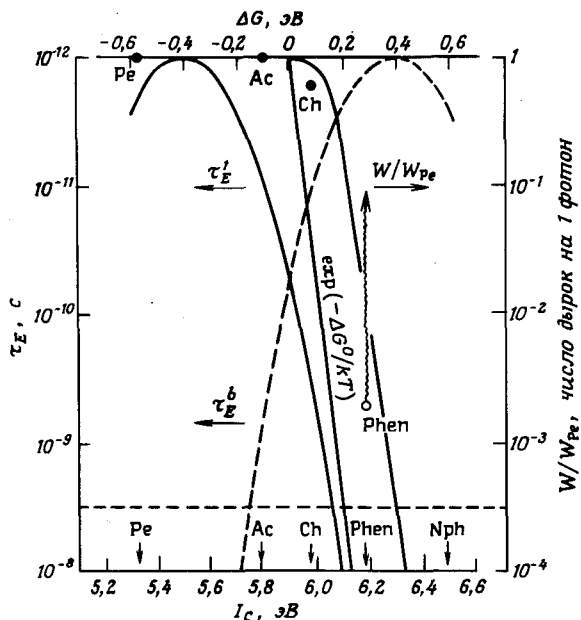


Рис. 2.5.27. Квантовый выход (темные кружки) сенсibilизированной родамином В генерации дырок на поверхности органических кристаллов, вычисленный относительно перилена  $W/W_{pe}$  и изображенный в зависимости от энергии ионизации  $I_c$  органических кристаллов (нижняя шкала [125]). Волнистая стрелка показывает диапазон оценок значений для фенантрена. Приводятся времена активации для переноса электрона  $\tau_E^i$  и для обратного переноса электрона  $\tau_E^b$ ;  $\Delta G$  — изменение свободной энергии реакции. Pe — перилен, Ac — антрацен, Ch — хризен, Phen — фенантрен, Nph — нафталин; штриховая прямая показывает время жизни флуоресценции родамина В.

реакции должна зависеть от возможности повторных соударений инжектированной дырки с отрицательным ионом родамина В на поверхности. Этому содействует кулоновское притяжение между дыркой и зарядом на поверхности, как действительным, так и его зеркальным изображением. Таким образом, действие внешнего поля в сторону усиления прямой реакции состоит в увеличении  $v_f$  до тех пор, пока  $v_f \gg v_r$ , в соответствии с выражением (2.5.1.26). Дальнейшее повышение напряженности поля будет давать лишь незначительный эффект, как это видно из рис. 2.5.26.

Связывание молекулы красителя с поверхностью антрацена относительно слабо, что подтверждается близким сходством между спектральным распределением квантового выхода фотосенсибилизированного тока и спектром поглощения мономера красителя в растворе, как показано на рис. 2.5.25. На рис. 2.5.28 приводится спектральное распределение фототока при фотоинжекции дырок из родамина В в антрацен. Небольшие отличия

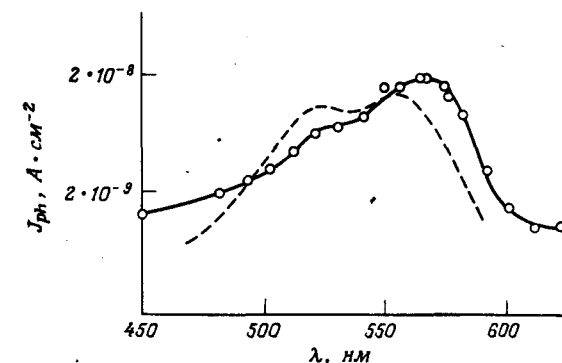


Рис. 2.5.28. Спектральная зависимость фототока для антрацена, сенсibilизированного родамином В (сплошная линия) в сравнении со спектром поглощения раствора ( $10^{-3}$  М) красителя (штриховая линия) [124]. Электролит: фосфатный буфер ( $10^{-2}$  М), рН = 7.

в амплитуде между спектральным распределением фототока и спектром поглощения могут быть объяснены относительной ролью димеров и мономеров в инжекции. Димеры обнаруживают пик поглощения при 524 нм, тогда как соответствующий пик у мономеров лежит в области 554 нм. Таким образом, создается впечатление, что мономеры адсорбируются более эффективно, чем димеры, что в свою очередь свидетельствует в пользу утверждения, что фотоинжекция обусловлена адсорбированными молекулами. Кроме того, согласно схеме на рис. 2.5.22, скорость инжекции дырки возбужденными акцепторами должна уменьшаться при понижении уровня  $E_v$ . Это подтверждают данные рис. 2.5.29.

Кроме возбуждения электролитических электродов, приводящего к фотосенсибилизированной инжекции электронов и дырок в органические диэлектрики, должна также существовать возможность инжектировать элек-

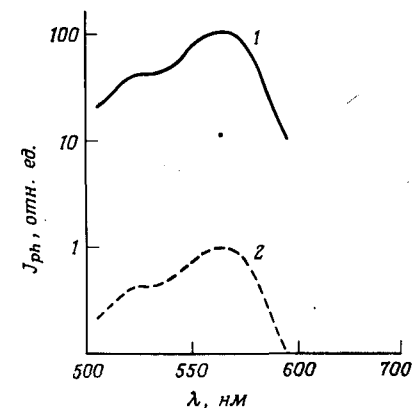


Рис. 2.5.29. Спектральные зависимости фототоков для перилена (1) и хризена (2), сенсibilизированных родамином В ( $10^{-6}$  М) в фосфатном буфере, рН = 7 [124]. Энергии ионизации кристалла  $I_c$  равны 5,36 и 5,72 эВ для перилена и хризена соответственно.

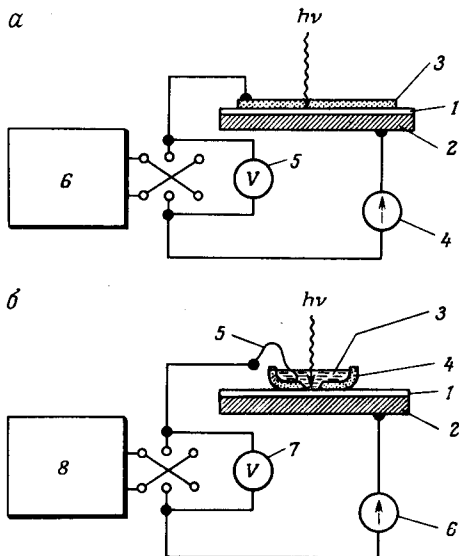


Рис. 2.5.30. Типичные схемы экспериментальных установок для наблюдения внутренней фотоэмиссии [136]. а — Слоистая ячейка (сэндвич): 1 — слой диэлектрика; 2 — электропроводящая подложка (нижний электрод); 3 — тонкая металлическая пленка (верхний электрод); 4 — пикоамперметр; 5 — вольтметр; 6 — источник постоянного напряжения. б — Водная ячейка; 1 — слой диэлектрика; 2 — проводящий нижний электрод; 3 — дистиллированная вода (верхний электрод); 4 — пластиковый сосуд; 5 — платиновая полоска; 6 — пикоамперметр; 7 — вольтметр; 8 — источник постоянного напряжения.

троны и дырки в эти кристаллы путем оптического возбуждения металлических электродов в контакте с диэлектриками. Этот процесс хорошо известен для неорганических диэлектриков и полупроводников и называется внутренней фотоэмиссией. На рис. 2.5.30 показана схема типичной установки для измерения порога внутренней фотоэмиссии в тонких слоях неорганических диэлектриков. При этом можно возбудить инжектирующий электрод без пропускания света через диэлектрик (рис. 2.5.30,а), а также возбудить нижний инжектирующий электрод, пропуская свет через прозрачный верхний электрод и диэлектрик (рис. 2.5.30,б). Именно этот последний вариант наиболее часто применяется в случае органических кристаллов, поскольку они обычно прозрачны для света, вызывающего фотоэмиссию. Как уже было показано ранее (см. рис. 2.5.1), пороговый барьер для внутренней фотоэмиссии определяется простым соотношением работы выхода металла и сродства к электрону диэлектрика (для идеальных контактов и в случае плоских зон):

$$\varphi_0 = \Phi_M - \chi, \quad (2.5.2.08)$$

где  $\varphi_0$  и  $\Phi_M$  — соответственно высота барьера и работа выхода металла, а  $\chi$  — сродство к электрону диэлектрика. На рис. 2.5.31 изображен ряд возможных внутренних фотоэмиссионных процессов. Рис. 2.5.31,а иллюстрирует случай фотоэмиссии электрона с уровня Ферми металла в зону проводимости  $E_{cl}$ . На рис. 2.5.31,б дырка инжектируется в диэлектрик путем создания дырочного состояния в фермиевском «море» состояний металла, в которое инжектируется валентный электрон из валентной зоны  $E_{vl}$ , с одновременным переносом дырки в диэлектрик. В случае дырочной инжекции

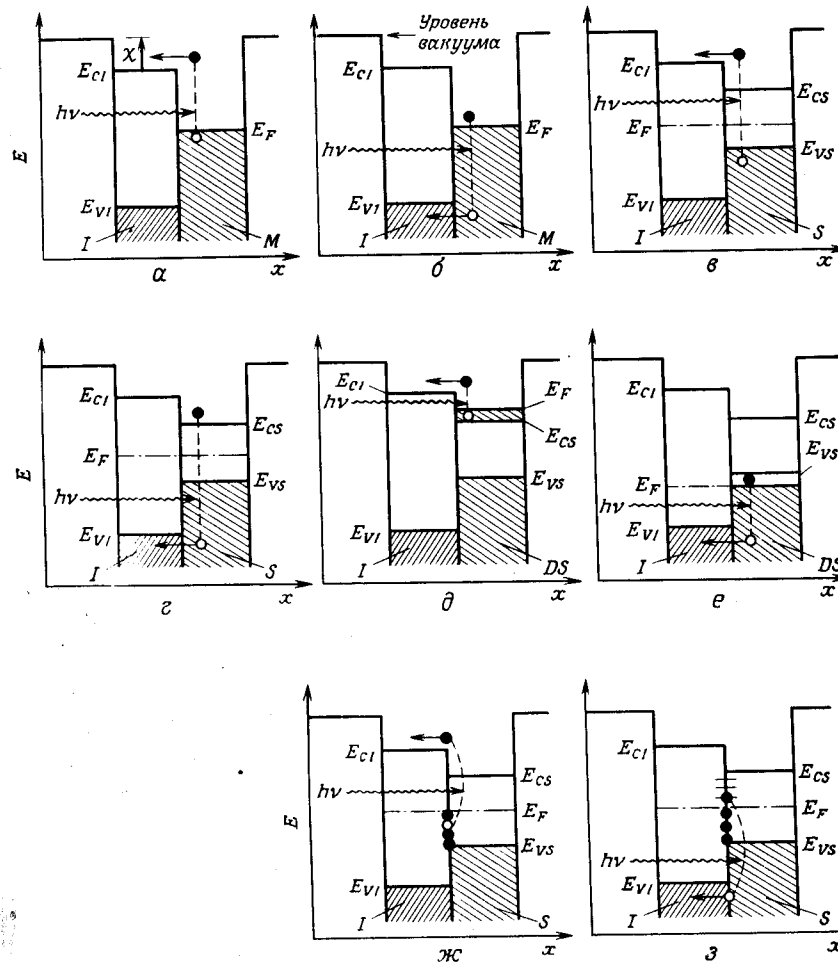


Рис. 2.5.31. Процессы внутренней фотоэмиссии: электронов из металла в зону проводимости диэлектрика (а), дырок из металла в валентную зону диэлектрика (б), электронов из валентной зоны полупроводника в зону проводимости диэлектрика (в), дырок из зоны проводимости полупроводника в валентную зону диэлектрика (д), дырок из вырожденной валентной зоны полупроводника  $p$ -типа в валентную зону диэлектрика (е), электронов из состояний плоскости раздела в зону проводимости изолятора (ж), дырок из состояний плоскости раздела в валентную зону диэлектрика (з) [136]. Символы  $I, M, S, DS$  на рисунке обозначают соответственно диэлектрик, металл, полупроводник и вырожденный полупроводник;  $E$  — энергия электрона.

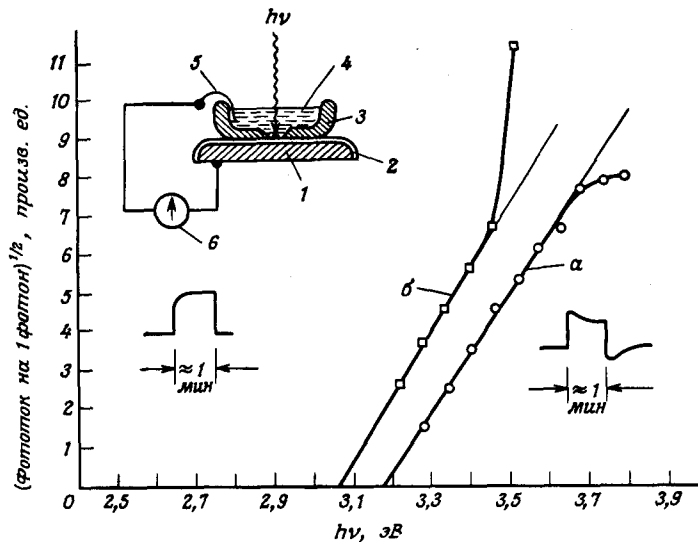


Рис. 2.5.32. Фотоэмиссия дырок и электронов из Si (1) в слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2) [135]. На рисунке показаны схема эксперимента, типичные формы импульсов, определение порога. а — Инжекция электронов из кремния n-типа; б — инжекция дырок из кремния p-типа; 3 — пластмассовый сосуд; 4 — дистиллированная вода; 5 — платиновая полоска; 6 — пикоамперметр.

соотношение для внутренней фотоэмиссии имеет следующий вид:

$$\varphi_0 = \chi + E_g - \Phi_M \quad (2.5.2.09)$$

где  $E_g$  — энергетическая щель диэлектрика.

В качестве примера полезности этого метода приводим данные Гудмена [135], который построил зонную диаграмму электронных энергетических уровней нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Нитрид кремния был получен в виде реакционного слоя (толщиной ~160 — 270 Å) на подложке из кремния. Кремний служил базовым электродом, а в качестве прозрачного противоположного электрода применялись алюминий или вода. Использовался вырожденный материал p- или n-типа, позволяющий инжектировать как дырки, так и электроны в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Применяя водный контакт, автор получил токи внутренней фотоэмиссии, представленные на рис. 2.5.32. Выход фотоэмиссии отложен на графике в степени 1/2 согласно уравнению Фаулера для фотоэмиссии из металлов, у которых квантовый выход  $Y \sim (E_{ph} - \varphi_0)^{1/2}$ , где  $E_{ph}$  — энергия фотонов. Как видим, порог для фотоинжекции дырок равен ~3,05 эВ, а для фотоинжекции электронов ~3,15 эВ. Знак носителя определялся по направлению протекания тока во внешней цепи. На рис. 2.5.33 приводятся результаты, полученные с алюминиевыми электродами. Порог инжекции электронов при этом имеет значение ~2,1 эВ; однако в данном случае для получения наилучшей линейной

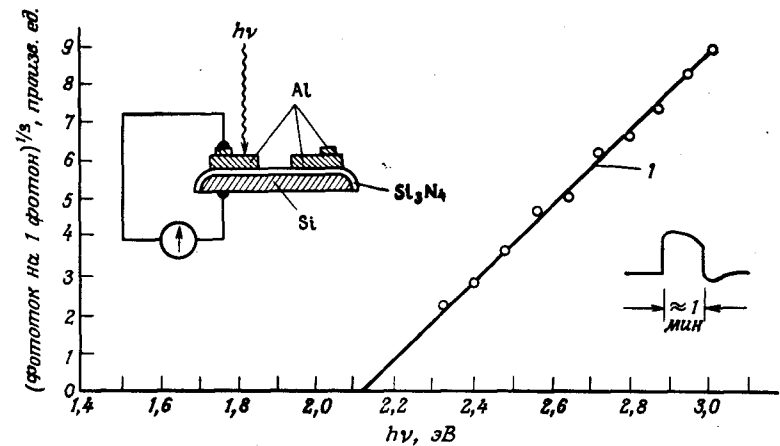


Рис. 2.5.33. Фотоэмиссия электронов из напыленной пленки Al в слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: схема эксперимента, типичная форма импульса и определение порога инжекции (I) [135].

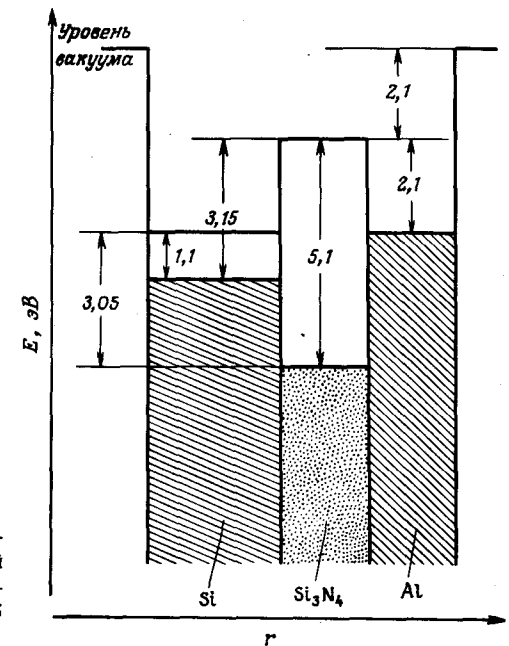


Рис. 2.5.34. Примерная диаграмма энергетических зон слоистой системы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — Al. Все значения указаны с точностью до 0,05 эВ [135].

аппроксимации выход фотоэмиссии на графике отложен в степени  $1/3$ . Автор не делает серьезной попытки объяснить указанную степенную зависимость, хотя, как будет показано в ч. 4 данной книги, такая зависимость часто встречается в случае органических изоляторов. По значениям пороговых энергий была построена диаграмма, приведенная на рис. 2.5.34. Разность в энергиях между вырожденными состояниями кремния  $n$ - и  $p$ -типов дает ширину запрещенной зоны кремния, равную  $\sim 1,1$  эВ. При этом порог дырочной инжекции определяется минимальной энергией, необходимой для генерации дырки в кремнии на уровне энергии валентной зоны  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т.е. 3,05 эВ, вследствие того, что все электронные уровни вплоть до зоны проводимости вырожденного кремния  $p$ -типа заполнены или запрещены. Пороговая энергия для фотоинжекции электронов из вырожденного кремния  $n$ -типа в зону проводимости  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равна 3,15 эВ. По данным, полученным для кремниевого контакта и по ширине запрещенной зоны кремния была рассчитана ширина энергетической щели для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , равная  $\sim 5,1$  эВ. Как видно из рис. 2.5.34, пороговое значение для фотоэмиссии из алюминиевого электрода равно 2,1 эВ, что хорошо согласуется с результатами, полученными для кремниевого электрода.

Из рис. 2.5.31, ж и з видно, что картина еще больше усложняется фотоэмиссией из поверхностных состояний. Такое положение может иметь место и в органических кристаллах, в которых поверхностные состояния кристалла также могут заполняться носителями и действовать в качестве источников фотоэмиссии в объеме кристалла.

*а. Инжекция на высшие уровни проводимости; горячие носители.* В ранних работах Лайонса [248] рассматривалась модель, проиллюстрированная на рис. 2.3.1, в которой нижний и верхний уровни электронной проводимости разделены энергетической щелью. Однако Силиньш [363] убедительно показал, что не имеется достоверных данных о существовании какой-либо запрещенной области для электронов с энергией, большей  $E_c$ , или для дырок с энергией, меньшей  $E_v$ . Согласно модели Силиньша, конечное релаксированное состояние для избыточного электрона в свободном от ловушек полиацене — это состояние отрицательного иона. Аналогичная ситуация имеет место и в случае релаксированной дырки. При нормальных условиях электронная или дырочная проводимость в кристалле обусловлена перемещением этих носителей заряда из одного релаксированного состояния в другое с подвижностью, которая определяется энергией взаимодействия между соседними молекулами. В общем случае эти взаимодействия анизотропны и различны для дырок и электронов, поэтому не следует ожидать, что подвижности обоих типов носителей будут одинаковы. Энергия связи релаксированного избыточного носителя состоит из энергий решеточной, вибронной и электронной поляризации; соответствующий уровень обозначается через  $E_c$  на рис. 2.5.35. Аналогичная ситуация имеет место и в случае дырки, для которой соответствующий уровень обозначается через  $E_v$ . С увеличением кинетической энергии избыточный электрон может приобрести такую скорость, что времена решеточной и вибронной поляри-

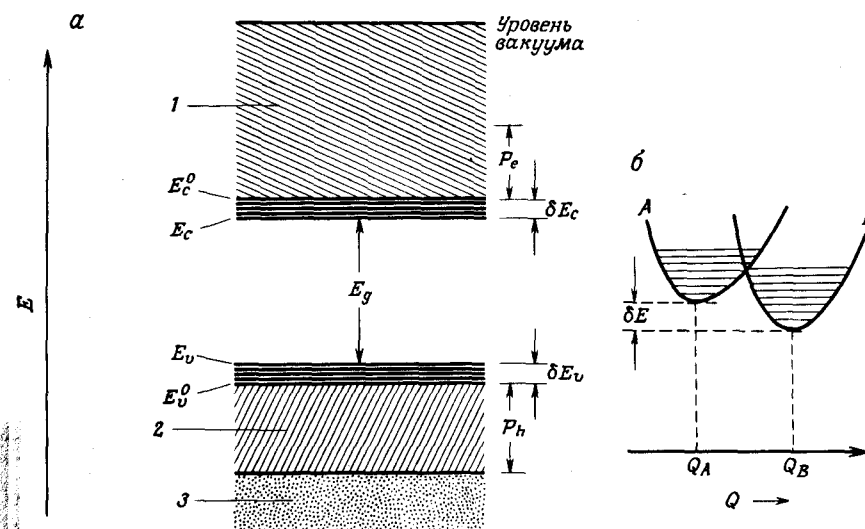


Рис. 2.5.35. а — Схема энергетических уровней носителей заряда в идеальном молекулярном кристалле полиацена.  $P_c$  и  $P_h$  — энергии поляризации электрона и дырки соответственно,  $E_c$  — энергия полностью релаксированного электрона,  $E_c^0$  — энергия электрона без вибронной и решеточной поляризации,  $E_v$  — энергия полностью релаксированной дырки,  $E_v^0$  — энергия дырки без вибронной и решеточной поляризации. Энергия поляризации  $\delta E_c$  ( $\delta E_v$ ) включает энергию, полученную носителями в результате внутримолекулярной перестройки атомов (вибронная поляризация) и межмолекулярной перестройки (решеточная поляризация). Показаны энергетические диапазоны: 1 — делокализованного горячего электрона, 2 — делокализованной горячей дырки, 3 — локализованной горячей дырки (см. текст); б — Диаграмма энергии в зависимости от конфигурационной координаты  $Q$ , поясняющей релаксацию в результате вибронной и решеточной поляризации. Состояние А соответствует дырке или электрону с учетом электронной поляризации. Состояние В учитывает все поляризационные члены. (Приводится с изменениями из работы [363].)

зации могут оказаться слишком большими, чтобы быть эффективными. Так, можно считать, что электрон освободился от этих энергий поляризации, достигнув уровня энергии  $E_c^0$ . Аналогичная ситуация существует и для дырок. Наконец, когда электрон еще приобретает дополнительную энергию, он начинает терять свою энергию электронной поляризации и приближается к состоянию свободного электрона в вакууме. Энергетический интервал между  $E_c^0$  и состоянием свободного электрона приблизительно равен энергии электронной поляризации  $P_e$ ; аналогичный анализ применим также к дырке. Различие между электроном и дыркой начинает проявляться при высоких энергиях. При кинетической энергии, большей  $P_e$ , электрон без труда будет переходить от одной молекулы на другую, пока не потеряет свою энергию в каком-либо процессе рассеяния. Напротив, очень горячие дырки перемещаются по дискретным электронным уровням атомных осто-

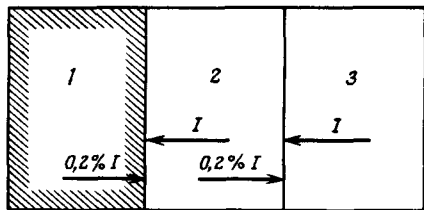


Рис. 2.5.36. Схема, иллюстрирующая отношение интенсивностей света, достигающего поверхности кристалла, прилегающей к золотому контакту (пропускание золота 0,2%) и к электролитическому контакту, при освещении с противоположных сторон [119]: 1 — полупрозрачный слой золота; 2 — прозрачный органический кристалл; 3 — прозрачный электролитический контакт.

вов, которые практически не перекрываются с уровнями соседних молекул. Следовательно, эти горячие дырки представляют собой локализованные состояния, что иллюстрируется на рис. 2.5.35.

Горячие электроны могут быть легко созданы путем бомбардировки антрацена высокоэнергетическими электронами. Процесс термализации рассматривается в ч. 3. Для электронов с энергией  $\sim 100$  эВ длина термализации имеет порядок  $100 \text{ \AA}$ . Перед термализацией электрон находится в горячем состоянии. Установлено, что в течение основной части процесса термализации энергия электрона находится в так называемом субэкситонном диапазоне энергий (0,2 — 0,4 эВ), в котором электрон теряет энергию в квазиупругих столкновениях с молекулами (см. разд. 3.1.1). Что касается существования горячих дырок в антрацене, то здесь убедительных данных

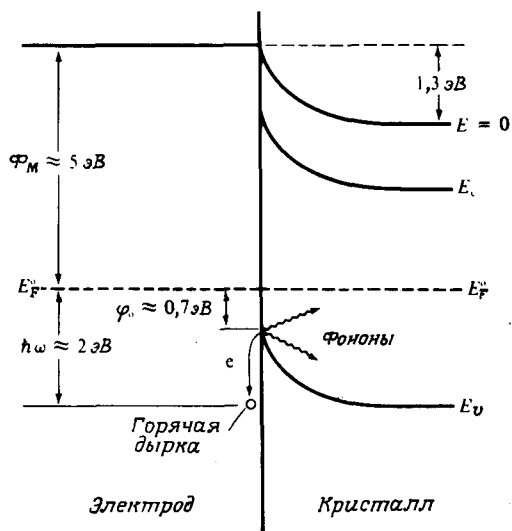


Рис. 2.5.37. Расположение энергетических уровней на поверхности раздела между золотым контактом и кристаллом антрацена в условиях, когда возможна инжекция дырок в результате оптического возбуждения металла ( $h\omega = 2$  эВ). В металле возбуждается горячая дырка, которая нейтрализуется электроном из антрацена и вызывает эмиссию фононов в антрацен.

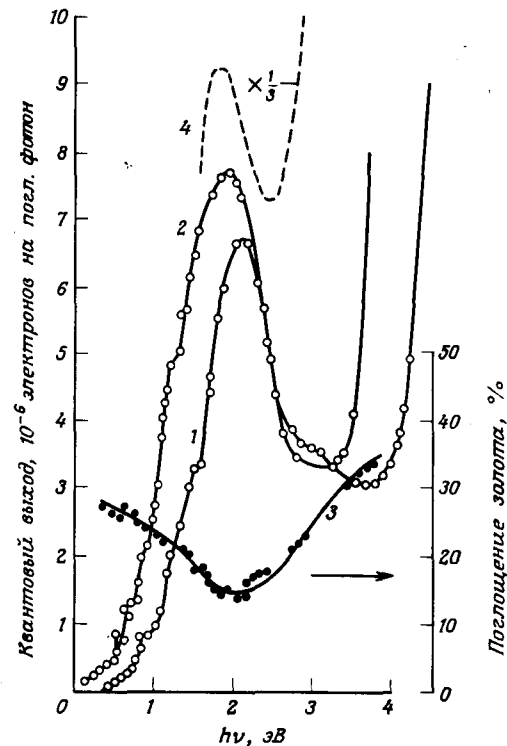


Рис. 2.5.38. Кривые квантового выхода генерации дырок в хризене (1) и антрацене (2) в зависимости от энергии фотонов  $h\omega$  при фотовозбуждении дырок в напыленном слое золота на контакте [119]. Кривая поглощения (3) соответствует слою золота, напыленного на стеклянную пластинку, закрепленную в контакте с кристаллом антрацена. Для антрацена и хризена кривые квантового выхода приведены к постоянному числу поглощенных фотонов. Приводится также ненормированный пик квантового выхода для перилена (4).

нет, хотя Вильямс и Дреснер [414] сообщали о фотоинжекции в зонах горячих дырок (см. разд. 3.1.1). Однако тщательно проведенные исследования Герса и Виллига [119] свидетельствуют о том, что фотоэмиссия дырок в органические кристаллы из оптически возбужденных электродов переводит дырку в обычную узкую зону, и не требуется никаких широких или дополнительных дырочных зон для объяснения этих результатов. Схема эксперимента [119] показана на рис. 2.5.36. Слой золота был тоньше, чем длина затухания ( $550 \pm 100 \text{ \AA}$ ) горячих дырок в этом металле. При напряженности поля  $2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  был получен ток, ограниченный контактом. Это следует из того, что фототок в кристалле оказался прямо пропорционален интенсивности света, поглощенного не в кристалле, а в металлическом контакте. Расположение энергетических уровней для контакта золота с кристаллом антрацена приведено на рис. 2.5.37; там же показана картина образования горячей дырки в результате поглощения фотона. Горячая дырка может быть получена в результате возбуждения s- или d-электрона в металле. При соответствующей энергии фотона можно добиться преимущественного возбуждения s-электрона; более того, создание горячих дырок при возбуждении в s-полосе не должно существенно меняться с энергией

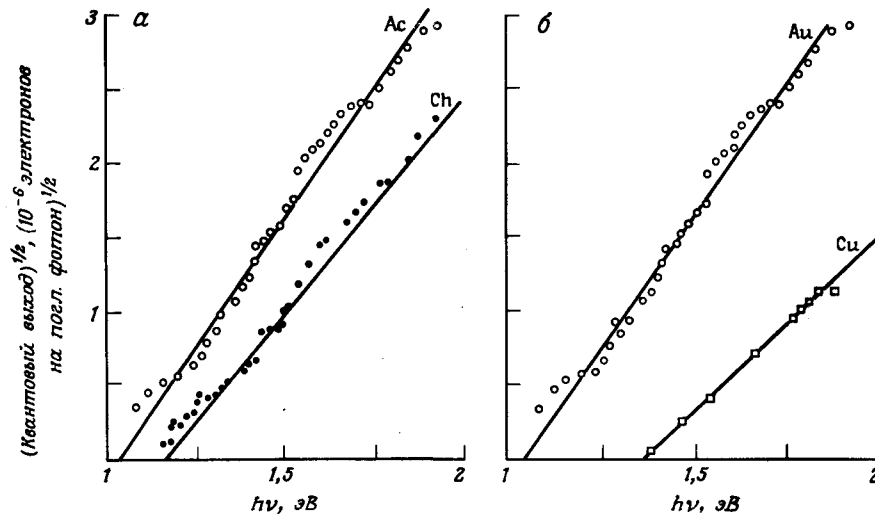


Рис. 2.5.39. *a* — Фаулеровские кривые квантового выхода генерации дырок в кристаллах антрацена и хризена с напыленными золотыми контактами. Для сравнения приводим экстраполированные пороговые значения энергии  $E_{th, Au}$  и энергии ионизации  $I_C$  кристаллов:  $E_{th, Au} = 1,03$  эВ для антрацена,  $I_{Ac} = 5,65$  эВ;  $E_{th, Au} = 1,16$  эВ для хризена,  $I_{Ch} = 5,73$  эВ. *б* — Фаулеровские кривые квантового выхода генерации дырок в кристаллах антрацена с напыленными золотым и медным контактами. Экстраполированные пороговые значения энергии  $E_{th, Ac}$  и работы выхода металлов следующие:  $E_{th, Ac} = 1,03$  эВ для золота,  $\Phi_{Au} = 4,7 + 5,2$  эВ;  $E_{th, Ac} = 1,36$  эВ для меди,  $\Phi_{Cu} = 4,42 + 4,65$  эВ [119].

внутри полосы. На рис. 2.5.38 приводятся кривые квантового выхода генерации дырок из золотого контакта в кристаллах антрацена и хризена. На рис. 2.5.39 показаны фаулеровские кривые начального роста квантового выхода. Порог фотоэмиссии соответствует энергетическому барьеру  $\varphi_0$ , рассмотренному на рис. 2.5.37. Значение  $\varphi_0$  должно увеличиваться для данного контактного материала с ростом величины  $I_C$  и должно также увеличиваться для данного кристалла с уменьшением работы выхода металла  $\Phi_M$ . Данные рис. 2.5.39 подтверждают такое предсказание: для антрацена  $I_C = 5,65$  эВ, для хризена  $I_C = 5,73$  эВ; соответствующие значения пороговой энергии равны 1,03 и 1,16 эВ. В случае золотых и медных электродов, у которых соответственно  $\Phi_{Au} \approx 4,7 + 5,2$  и  $\Phi_{Cu} \approx 4,42 + 4,65$ , получаем  $E_{th} = 1,03$  эВ (антрацен — золото) и  $E_{th} = 1,36$  эВ (антрацен — медь). Хотя фаулеровская зависимость является хорошей основой для наглядного представления этих данных, однако она не единственная. Для этой цели не хуже, а, возможно, даже лучше могут служить зависимости  $Y^{1/2}$  от  $E_{ph}$ . Обоснование для ожидания такой зависимости приводится в разд. 4.3.2. Оказалось, что зависимость тока, ограниченного контактами, от напряженности поля одинакова независимо от того, получен ли этот ток темновой

инжекцией, диссоциацией экситонов на поверхности или фотоэмиссией дырок. Отсюда следует, что не существует дырочной зоны с шириной, превышающей 1,5 эВ. Кажется наиболее вероятным, что горячая дырка создается валентным электроном и избыточная энергия рассеивается фононами решетки или возбуждением какого-либо колебательного или электронного уровня молекулы в кристалле. Уменьшение квантового выхода при энергиях фотонов выше 2 эВ может быть приписано началу  $s - d$ -перехода в металле.

### 2.5.3. Инжекция путем оптического возбуждения кристалла

*a. Взаимодействие экситонов с веществом электрода.* Как описано в разд. 1.5.2, при поглощении света в кристалле создаются экситоны, которые могут затем диффундировать. Длину диффузии экситонов можно определить, изучая спектральное распределение квантового выхода фотопроводимости или флуоресценции адсорбированных носителей. При этом фотопроводимость или флуоресценция могут быть возбуждены переносом энергии от экситона в специально созданный поверхностный слой (см. разд. 1.7.8). Рассмотрим металлический электрод, напыленный или каким-либо другим способом приведенный в атомарный контакт с поверхностью органического кристалла. Предположим далее, что в кристалле в направлении к этой поверхности диффундирует экситон. Когда он достигнет некоторого критического расстояния от поверхности, будет возможен целый ряд различных процессов. Если экситон имеет синглетную природу, он может передать свою энергию электрону металла посредством фёрстеровского механизма диполь-дипольного взаимодействия; как уже отмечалось (см. разд. 1.6.1), такая передача может осуществляться на относительно большом расстоянии. Синглетный экситон может также совершить интеркомбинационный переход с образованием триплетного экситона на более низком энергетическом уровне. Далее, возможна диссоциация синглетного экситона на электронно-дырочную пару, причем один заряд остается в металле, а его партнер — в кристалле. Наконец, синглетный экситон может реагировать с дефектом на границе раздела или химической примесью и совершить любой из рассмотренных выше переходов, возможных в случае взаимодействия экситона с металлом электрода. Если экситон триплетный, то он не может передавать энергию на большое расстояние (см. разд. 1.6.1); он может передать ее металлической пленке путем электронного обмена; он может также ионизоваться или взаимодействовать с поверхностным состоянием на границе раздела.

Распад синглетного экситона у металлического электрода является быстрым процессом, тогда как диффузия экситона к поверхности протекает сравнительно медленно. Изучение отдельных стадий распада экситона на металлическом электроде после его диффузии к поверхности невозможно, если не уменьшить скорость распада экситона контролируемым образом. Это удалось в ряде экспериментов [205], в которых металлический



электрод был отделен от кристалла рядом монослоев жирных кислот известной толщины, что заметно снизило скорость реакций экситонов с металлическим электродом, и анализ зависимости скорости реакции от расстояния дал авторам возможность получить ряд важных параметров.

Типичная экспериментальная установка схематически представлена на рис. 2.5.40. На одну поверхность кристалла напылен слой алюминия, а от второй поверхности слой алюминия отделен прослойкой жирной кислоты. Последняя была нанесена по хорошо известному методу Ленгмюра — Блоджетта [225]. Наименьшая толщина прослойки была 19 Å и получалась применением жирной кислоты, содержащей 14 углеродных атомов. Каждое удлинение углеродной цепочки на два атома углерода увеличивало толщину прослойки на 2,7 Å. Вначале рассмотрим кристалл *n*-хлоранила толщиной порядка 30 мкм с алюминиевыми контактами и последовательностью прослоек из жирной кислоты, содержащей в цепи от 14 до 20 атомов углерода. Толщина прослойки получается по формуле  $d_n = 1,35n \text{ Å}$ , где  $n$  — число атомов углерода в цепи. На рис. 2.5.41 показан пример спектра возбуждения фототока и приводится схема расположения электродов. В основном фототок насыщения коррелирует со спектром поглощения кристалла, что указывает на то, что на контакте происходит диссоциация экситонов, которая достигает максимальных значений, если освещенный электрод находится при отрицательном потенциале, т.е. когда носителем заряда является электрон. Прохождение носителя через слой жирной кислоты, конечно, требует определенной затраты времени. Однако не это является решающим фактором, определяющим скорость реакции, на что указывает зависимость тока от обработки освещенной поверхности. Наблюдаемый фототок может быть связан со следующей последовательностью событий: (а) поглощением света, (б) созданием и диффузией экситона, (в) соударением экситона с активной поверхностью, (г) диссоциацией экситона с созданием пары носителей, (д) разделением пары носителей под действием

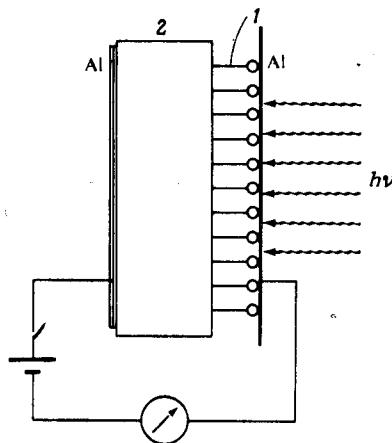


Рис. 2.5.40. Схематическое изображение прослойки (1) жирной кислоты (монослой) между алюминиевым электродом и кристаллом (2). Гидрофобные концы молекул жирной кислоты находятся в контакте с органическим кристаллом, и вандерваальсовы силы обеспечивают параллельность между молекулами (Бесслер, Киллесрайтер, частное сообщение).

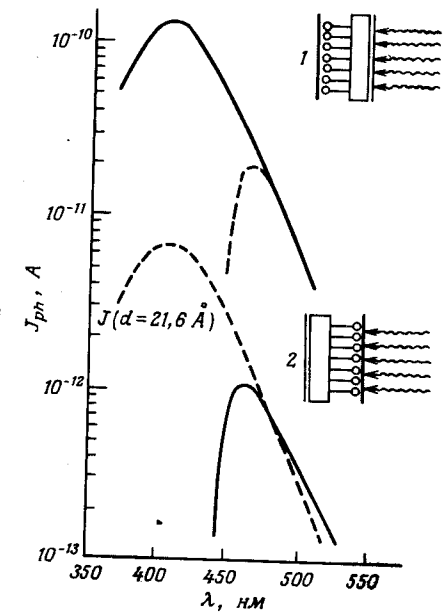


Рис. 2.5.41. Спектральное распределение квантового выхода фототоков  $J_{ph}$ , индуцированных экситонами и возникающих на границе раздела системы *n*-хлоранил-(С-16-жирная кислота)-алюминий [205]. Кривые с максимумом при 405 нм получены при отрицательной полярности освещенного контакта. При обратной полярности получены кривые с максимумом при 465 нм. Сплошные линии соответствуют схеме эксперимента 1; штриховые — схеме 2.

приложенного поля. Все эти процессы описываются уравнением

$$J = eI_0 \underbrace{\frac{l_d}{l_a + l_d}}_A \underbrace{\frac{c \sum k_l}{c \sum k_l + l_d/\tau_\infty}}_B \underbrace{\frac{k_{CT}}{\sum k_l}}_D \varphi, \quad (2.5.3.01)$$

где  $J$  — наблюдаемый фототок,  $e$  — заряд электрона,  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $l_d$  — длина диффузии экситона,  $l_a$  — глубина поглощения света (т.е.  $l_a = 1/k$ , где  $k$  — коэффициент поглощения в  $\text{см}^{-1}$ ),  $c$  — расстояние между соседними плоскостями ( $ab$ ) решетки,  $\tau_\infty$  — время жизни экситона в объеме при нормальных условиях,  $\sum k_l$  — сумма всех констант скорости реакций, уничтожающих экситоны на поверхности,  $k_{CT}$  — константы скорости диссоциации экситона на пару носителей,  $\varphi$  — множитель, меньший единицы, зависящий от напряженности поля и представляющий вероятность того, что пара носителей, образовавшаяся на поверхности, будет разделена под действием приложенного поля. В случае металлического электрода величина  $\varphi$  определяет вероятность того, что носитель внутри диэлектрика уйдет от своего зеркального изображения в металле.

В соответствии с формулой (2.5.3.01)  $I_0$  описывает поглощение света, приводящее к созданию экситонов, член  $A$  характеризует вероятность соударения экситона с поверхностью за время его жизни, член  $B$  — вероятность того, что экситон, достигнув поверхности, прореагирует с ней, а  $D$  представляет ту долю реакций, которая приводит к диссоциации эксито-

на. Величина  $B$  наглядно характеризует судьбу экситона на поверхности, где он может испытывать либо распад, либо отражение. Скорость отражения можно аппроксимировать скоростью, направленной по нормали к поверхности. Поскольку в этом направлении измеряется длина диффузии  $l_d$ , то  $l_d/\tau_\infty$  является скоростью, нормальной к поверхности раздела, т.е. интересующей нас скоростью отражения. Доля чисто поверхностных реакций экситонов, таким образом, может быть описана соотношением

$$\frac{\sum k_i}{\sum k_i + \frac{l_d}{c\tau_\infty}} = \left(1 + \frac{l_d}{\sum k_i c\tau_\infty}\right)^{-1} \quad (2.5.3.02)$$

Суммарная скорость  $\sum k_i$  безызлучательных реакций определяется константами скоростей ряда процессов:

$$\sum k_i = k_{CT} + k_q + k_i + k_{dd}, \quad (2.5.3.03)$$

где  $k_{CT}$  — скорость диссоциации экситонов на поверхности,  $k_q$  — скорость тушения вследствие обмена электроном с металлом,  $k_i$  — скорость взаимодействия с дефектами на границе раздела, такими, как, например,  $O_2$ , или с другими дефектными центрами, а  $k_{dd}$  — скорость переноса энергии в результате диполь-дипольного взаимодействия.

*а. (1). Взаимодействие триплетных экситонов с металлическими электродами.* Согласно теории Куна [224] в трактовке Калмана, Фаубела и Бёсслера [189] применительно к антрацену, скорость  $k_{dd}$  изменяется пропорционально кубу силы осциллятора молекулярного электронного перехода, которая очень мала для триплетных экситонов. В случае  $n$ -хлоранила подвижный экситон является триплетным вследствие того, что в этом веществе константа скорости интеркомбинационного перехода очень высока [206]. Следовательно, в данном случае членом  $k_{dd}$  можно пренебречь. Величины  $k_q$  и  $k_{CT}$  относятся к процессам ближнего порядка, в которых происходит обмен зарядами, а именно  $k_q$  относится к процессу, в котором молекулярный электрон обменивается с электроном с противоположным спином в металле, а  $k_{CT}$  описывает процесс, в котором электрон или дырка переносятся из кристалла в металл. Предполагается, что оба этих процесса характеризуются одинаковой зависимостью от расстояния.

Целесообразно переписать уравнение (2.5.3.01) в следующем виде:

$$\frac{J(d)}{eI_0\varphi} \left(1 + \frac{l_d}{l_a}\right) = \eta(d) = \frac{k_{CT}(d)}{k_{CT}(d) + k_q(d) + k_i + \frac{l_d}{c\tau_\infty}}, \quad (2.5.3.04)$$

где каждый член, зависящий от толщины прослойки жирной кислоты, представлен как функция от  $d$ . Из уравнения (2.5.3.04) видно, что  $\eta$  описывает абсолютный квантовый выход фотоэлектронов, т.е. число актов диссоциаций экситона, происходящих на поверхности раздела, отнесенное к

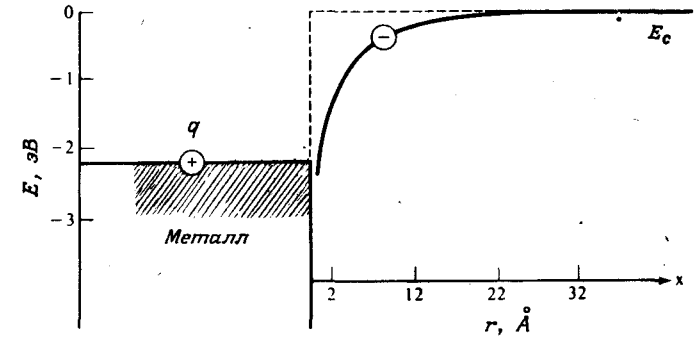


Рис. 2.5.42. График зависимости кулоновской энергии связи  $E$  в диэлектрике, создаваемой взаимодействием заряда с его зеркальным изображением  $q$ , от расстояния до поверхности металла  $r$ ;  $E_c$  — зона проводимости диэлектрика.

одной экситонной реакции. Из значений  $l_d = 450 \text{ \AA}$ ,  $\tau_\infty = 4 \cdot 10^{-6} \text{ с}$  и  $c = 8,6 \text{ \AA}$  получаем частоту перескоков  $l_d/c\tau_\infty = 1,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  в направлении, нормальном к поверхности; следовательно, величина  $c\tau_\infty/l_d$  есть время, проведенное экситоном на поверхности при отсутствии поверхностных реакций. Для получения величины  $\eta$ , разумеется, необходимо определить значение эффективности  $\varphi$ . Физическая картина у контакта после диссоциации экситона такова: имеется пара зарядов, состоящая из заряда зеркального изображения в металле и действительного заряда в кристалле; каждый из этих зарядов находится на расстоянии  $r_0$  от контакта. В рассматриваемом случае зарядом в кристалле является электрон, который находится внутри потенциальной ямы зеркального изображения у поверхности, как показано на рис. 2.5.42. (Энергетика процесса диссоциации обсуждается в разд. 2.5.3а (3); в отсутствие источника потенциальной энергии у поверхности диссоциация наиболее низко расположенного возбужденного электронного состояния на разделенные заряды энергетически невозможна.) Кулоновская энергия притяжения между зарядом и его зеркальным изображением равна

$$E_{\text{Кул}} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 r_0^2}, \quad (2.5.3.05)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла, а  $\epsilon_0$  — проницаемость вакуума. Только доля электронов  $\varphi$  обладает достаточной тепловой энергией, чтобы избежать рекомбинации с электродом, причем

$$\varphi = \exp\left(-\frac{E_{\text{Кул}}}{kT}\right). \quad (2.5.3.06)$$

Температурные зависимости  $l_a$ ,  $l_d$  и  $\sum k_i$ , по-видимому, слабы по сравнению с температурной зависимостью величины  $\varphi$ . Таким образом, можно использовать температурную зависимость фототока, индуцированного эк-

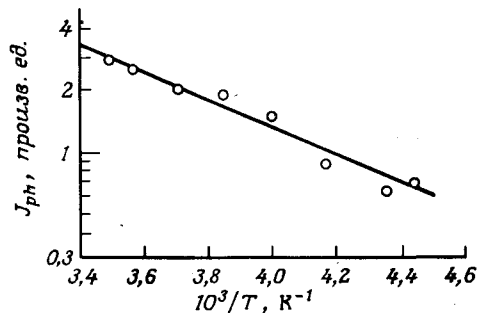


Рис. 2.5.43. Температурная зависимость фототока  $J_{ph}$  через жирнокислотную прослойку (см. уравнение (2.5.63) в тексте) [205].

ситонами, для определения  $E_{Кул}$  в условиях постоянной напряженности поля и отсутствия пространственного заряда, как это иллюстрируется на рис. 2.5.43. В работе [205] получено значение  $\varphi = (4 \pm 2) \cdot 10^{-3}$  при комнатной температуре и при  $E_{Кул} = (0,14 \pm 0,02)$  эВ. Там же для хлоранила при значении  $\epsilon = 3$  в направлении, перпендикулярном плоскости  $ab$ , получена величина  $r_0 = 18 \text{ \AA}$ , что соответствует расстоянию до третьей молекулярной плоскости от поверхности раздела между кристаллом и металлом. Это и является тем расстоянием от плоскости раздела, на котором происходит большинство экситонных диссоциативных реакций при отсутствии прослойки. Это сравнительно большое расстояние для переноса триплетной энергии, приводящей к инжекции электронов в диэлектрик, обусловленное большим числом доступных конечных состояний в металле, а также проникновением электронных блоховских состояний в кристалл. Таким образом, на графике зависимости  $\eta(d)$  от  $d$  расстояние, на котором должен появиться ток в отсутствие прослойки, оказывается равным не  $d = 0$ , а  $d = 18 \text{ \AA}$ . После необходимых поправок на диэлектрическую проницаемость прослойки величина  $E_{Кул}$  оказалась практически постоянной в диапазоне  $18 \text{ \AA} < d < 25 \text{ \AA}$ . На рис. 2.5.44 приводятся экспериментальные данные, которые наилучшим образом согласуются со следующими условиями:

1. Величина  $K_{CT} > k_q$ , т.е. в случае тушения триплетного экситона реакция переноса заряда доминирует над распадом экситона на поверхности, по крайней мере для  $d \geq 18 \text{ \AA}$ . Это было получено из значения  $\eta(d = r_0 = 18 \text{ \AA}) = 0,75 \pm 0,4$ .

2. Экспериментальная кривая описывается соотношением

$$\eta(d) = \frac{k_{CT}}{\left(k_i - k_{CT} + \frac{l_d}{c\tau_\infty}\right)}, \quad (2.5.3.07)$$

где  $k_{CT} = k_{CT,0} \exp(-d/d_0)$ .

Расчетная кривая, полученная согласно выражению (2.5.3.07), при значениях параметров  $d_0 = 1,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$  и  $k_{CT,0} = 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  удовлетворитель-

но аппроксимирует экспериментальные точки абсолютного квантового выхода фототока (сплошная линия на рис. 2.5.44).

3. Тушение экситонов молекулами кислорода или другими примесями на поверхности раздела имеет важное значение. Верхний предел величины  $k_i$  ( $\approx k_{O_2}$ ) равен  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . При  $k_{O_2} \ll l_d/c\tau_\infty$  значение  $k_{CT,0} = 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что приблизительно равно величине, полученной при окислительной диссоциации синглетных экситонов у поверхности раздела антрацена с алюминием, а именно  $k_{CT,0} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  [204].

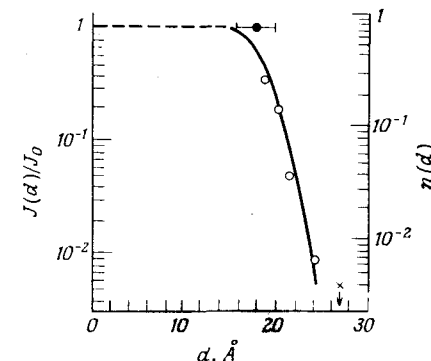
Функциональную зависимость  $k_{CT}$  от толщины прокладки можно теоретически интерпретировать в рамках представления о конфигурационном взаимодействии (см. работу Фано [104] и обсуждение безызлучательных переходов в разд. 1.3.6). Вследствие проникновения волновых функций металла в диэлектрик возбужденное молекулярное состояние в области раздела не может быть адекватно описано одной-единственной дискретной молекулярной орбиталью (как в объеме кристалла). Вместо этого требуется составить скорректированную волновую функцию  $\Psi$ , которая должна содержать ионные состояния, характеризующие ситуации, когда один носитель заряда находится в зоне проводимости (или в валентной зоне) кристалла, а носитель заряда противоположного знака находится в металле, т.е.

$$\Psi = a(E)\Psi_A + \int b(E)\Psi(E)dE, \quad (2.5.3.08)$$

где  $\Psi_A$  — невозмущенное (объемное) возбужденное состояние;  $\Psi(E)$  — состояния континуума, включающие как дырочные, так и электронные ионные состояния с энергией  $E$ ;  $a$  и  $b$  — статистические веса соответствующих волновых функций. Интегрирование производится по всем возможным ионизованным состояниям. Строгий расчет скорости диссоциации экситона  $k_{CT}$  у металлического электрода требует учета временной эволюции коэффициентов  $a(E)$  и  $b(E)$ . Однако в данном случае достаточно получить результаты, не зависящие от времени; следовательно,

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi(E) | \mathcal{H} | \Psi_A \rangle|^2. \quad (2.5.3.09)$$

Рис. 2.5.44. Зависимость фототока  $J(d)$  в *n*-хлораниле, приведенного к фототоку в отсутствие прослойки ( $J_0$ ) от толщины  $d$  монослоя. Темный кружок относится к поверхности раздела без прослойки, где диссоциация экситонов происходит на расстоянии  $d = r_0 \approx 18 \text{ \AA}$  от поверхности. Квантовый выход  $\eta(d)$  (правая шкала) рассчитан по формуле (2.5.3.07). Использовалось значение  $l_d$  (457 нм) =  $6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , полученное из измерений пропускания [205].



При этом предполагается, что волновая функция  $\Psi(E)$  нормирована в шкале энергий;  $\mathcal{H}$  — полный гамильтониан. Волновую функцию ионизованного состояния  $\Psi(E)$  можно аппроксимировать произведением  $\Psi_c$  — волновой функции свободного носителя в кристалле и  $\Psi_m$  — волновой функции носителя с противоположным знаком в металле. Внутри диэлектрика  $\Psi_m$  можно представить в виде затухающей экспоненциальной волны, т.е.

$$\Psi_m(x) = \Psi_m(0) \exp(-kx), \quad (2.5.3.10)$$

где  $k$  — соответствующий коэффициент затухания. Поскольку молекулярное экситонное состояние  $\Psi_A$  сильно локализовано в объеме, сравнимом с молекулярным объемом ( $V_m$ ), имеем

$$k_{CT} = \frac{2\pi}{h} \left| \int_{V_m} \Psi_c^* \Psi_m^*(0) \mathcal{H} \Psi_A dv \right|^2 \exp(-2kd) \approx k_0 \left( -\frac{d}{d_0} \right), \quad (2.5.3.11)$$

что согласуется с экспериментальными данными.

*a (2). Взаимодействие синглетных экситонов с металлическими электродами.* Можно показать, что в системе Al — жирная кислота — антрацен — Al существенную роль при диссоциации синглетных экситонов играет перенос энергии посредством фёрстеровского диполь-дипольного механизма. На рис. 2.5.45 в качестве примера показаны типичная схема экспери-

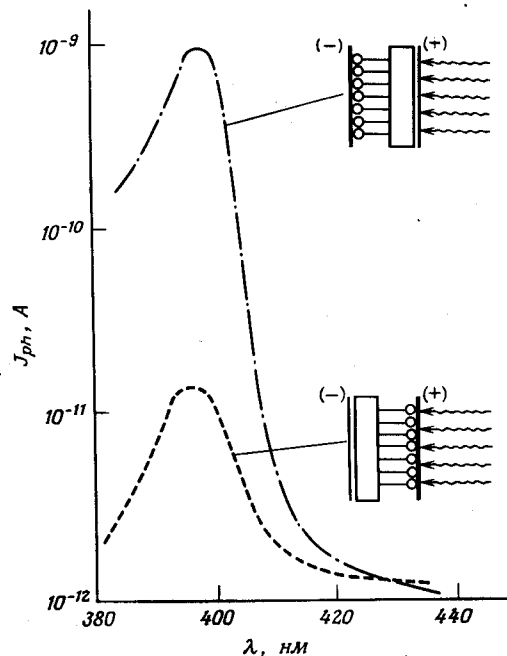


Рис. 2.5.45. Спектральное распределение фотопроводимости в системе Al — монослой жирной кислоты — антрацен — Al. Примечательно падение фототока, когда освещается положительный электрод, отделенный от кристалла прослойкой, в противоположность случаю, когда освещается отрицательный электрод (Бесслер, Киллесрайтер, частное сообщение).

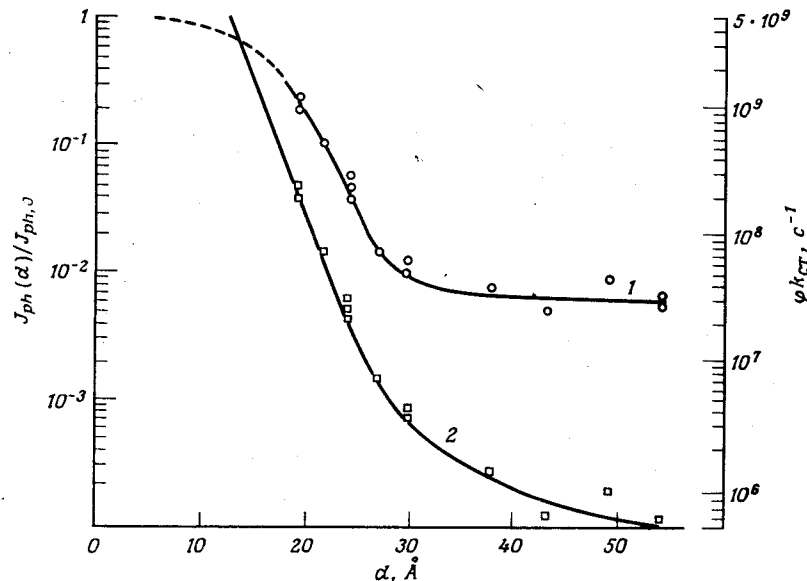


Рис. 2.5.46. Зависимости нормированного фототока  $J_{ph}(d)/J_{ph,0}$  (1) в антрацене и константы диссоциации экситонов  $\phi k_{CT}(d)$  (2) от толщины  $d$  слоя жирной кислоты между кристаллом и металлом [204].  $J_{ph,0}$  — фототок в отсутствие прослойки. Данные, относящиеся к  $d < 30 \text{ \AA}$ , получены с монослоями жирной кислоты.

мента и кривые фототока. Как видно, если электрод, отделенный прослойкой, находится при отрицательном потенциале, а положительный электрод освещается, то максимальный стационарный фототок примерно в сто раз превышает ток, получаемый при освещении положительно заряженного электрода, отделенного прослойкой. Из рис. 2.5.45 видно, что из-за преобладания инжекции дырок прослойка влияет на стадию генерации носителей (разряд на поверхности, противоположной возбужденной освещением). На рис. 2.5.46 показано отношение величин  $J(d)/J_0$ , где  $J_0$  — ток в отсутствие прослойки. Плато на кривой объясняется присутствием кислорода у границы раздела слоев жирных кислот и кристалла. Точки расположения молекул кислорода могут, по-видимому, действовать как центры диссоциации с постоянной эффективностью, не зависящей от толщины прослойки. Резко возрастающие участки кривой соответствуют почти экспоненциальной зависимости фототока от толщины прослойки. Приближенная экстраполяция этой кривой к единице дает (в шкале  $J(d)/J_0$ ) толщину прокладки  $d$ , равную  $12 \text{ \AA}$ . Это приблизительно равно расстоянию, занятому первыми слоями молекул на поверхности антрацена. Отсюда следует вывод, что синглетный экситон диссоциирует, достигнув предпоследнего слоя молекул антрацена перед алюминиевым электродом.

Оценить величину  $k_q$  можно, исследуя тушение флуоресценции синглетных экситонов при их соударении с поверхностью металла. В качестве примера рассмотрим поверхностный слой границы раздела с золотым электродом [227]. Вероятность безызлучательного распада может быть описана следующим уравнением:

$$\frac{\Delta n}{n} = \underbrace{\left( \frac{l_d}{l_a + l_d} \right)}_A \underbrace{\left( \frac{k_q c}{k_q c + l_d / \tau_0} \right)}_B, \quad (2.5.3.12)$$

где  $\Delta n$  — число безызлучательно распадающихся экситонов, а  $n$  — полное число экситонов, ударяющихся о поверхность. Величины  $A$  и  $B$  определяются так же, как и в уравнении (2.5.3.01), а именно член  $A$  характеризует вероятность соударения синглетного экситона с поверхностью, а  $B$  — вероятность тушения экситона. Использование величины  $k_q$  вместо  $\sum k_p$  как в уравнении (2.5.3.01), основано на предположении, что каждый синглетный экситон, ударяющийся о границу раздела, тушится [403]. Член  $\Delta n/n$  в уравнении (2.5.3.12) определяется из относительного изменения флуоресценции  $\Delta F/F$  при условии, что эффективная толщина кристалла меньше глубины поглощения света или сравнима с последней. Внося поправку на реабсорбцию флуоресценции [63], имеем  $l_d = 265 \pm 13 \text{ \AA}$  в направлении  $c'$ ; в случае антрацена  $\tau_\infty \approx 10^{-8} \text{ с}$  и  $c = 9,18 \text{ \AA}$ , таким образом,  $l_d/c\tau_\infty = 2,9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Величину  $B$  в уравнении (2.5.3.12) можно оценить, экстраполируя зависимости  $F/\Delta F$  от  $l_a$  до значения  $l_a = 0$ , при увеличении расстояния  $d$  между кристаллом и слоем металла из-за жирнокислотных прослоек. Из такого эксперимента (рис. 2.5.47) находим величину  $k_q(d)$ :

$$k_q(d) = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot d^{-3} \pm 0,2. \quad (2.5.3.13)$$

Зависимость  $k_q$  от  $d^{-3}$ , изображенная на рис. 2.5.47, подтверждает преобладание диполь-дипольного механизма над переносом заряда в тушении синглетного экситона в полном согласии с теорией Куна [224] (примененной Калманном и др. [189]).

Дополнительно получаем выражение для скорости тушения  $v_q$ :

$$v_q(d) = ck_q(d). \quad (2.5.3.14)$$

Чанс, Прок и Силби [64, 65] рассматривали перенос энергии с возбужденного молекулярного состояния на металлический электрод как перенос энергии к поверхностным плазмонам металла. Параметр переноса энергии можно определить следующим образом:

$$k_q(d)\tau_\infty = \beta d^{-3}. \quad (2.5.3.15)$$

На основе этого определения и данных рис. 2.5.47 получается значение постоянной  $\beta = 10,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  [227]; в свою очередь отсюда можно вычислить критическое расстояние переноса  $d_0$ , при котором константа скорости переноса энергии с фиксированного возбужденного состояния антрацена равна собственной константе скорости  $\tau_\infty^{-1}$  распада возбужденного состоя-

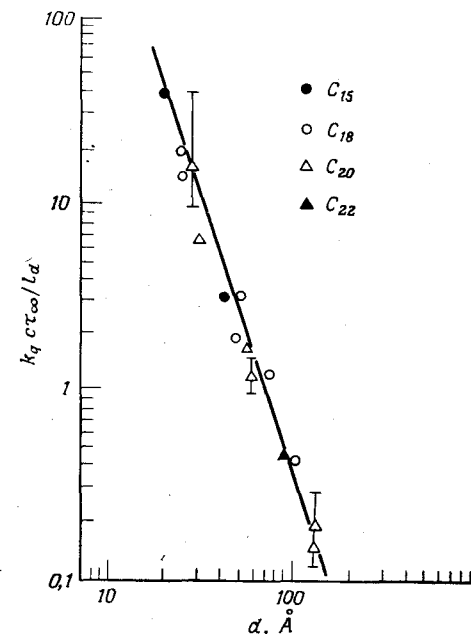


Рис. 2.5.47. Отношение вероятности переноса энергии экситона на золотой электрод ( $k_q$ ) к вероятности отражения ( $l_d/c\tau_\infty$ ) как функция расстояния  $d$  синглетного экситона от поверхности металла [227]. Расстояние изменяется введением прослоек жирных кислот (монослоев), содержащих указанное на рисунке число атомов углерода.

ния. Это означает, что  $k_q(d)\tau_\infty = 1 = \beta d^{-3}$  в выражении 2.5.3.15. Отсюда получаем  $d_0 = 218 \pm 15 \text{ \AA}$ . Это расстояние в 2—3 раза больше, чем могло бы быть при переносе энергии с возбужденной молекулы на слой молекул красителя на поверхности. Следовательно, золото является значительно лучшим акцептором.

Поскольку экситон в антраcene не фиксирован в пространстве, а может перемещаться, эффективное критическое расстояние должно быть меньше, так как экситон может отдалиться от поверхности металла за время, которое короче его собственного времени жизни. Эффективным критическим расстоянием  $d_{0, \text{eff}}$  будет то расстояние, при котором вероятность переноса равна вероятности отражения, т.е.  $k_q(d = d_{0, \text{eff}}) = l_d/c\tau_\infty$ . Из уравнения (2.5.3.15) получаем значение  $d_{0, \text{eff}} = (\beta c/l_d)^{1/3} = 72 \pm 5 \text{ \AA}$ . Из рис. 2.5.47 видно, что на расстоянии четырех молекулярных слоев от поверхности золота константа скорости тушения будет в десять раз превосходить константу скорости отражения. Слой золота, таким образом, является идеальным поглотителем экситонов.

Чанс и др. [64] получили значение  $\beta = 12,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, теория предсказывает, что скорость переноса на поверхность золота должна быть выше, чем скорость переноса на поверхность алюминия, что также подтверждается.

Возвращаясь к вопросу о переносе заряда (см. рис. 2.5.46), можно на основе полученной величины  $k_q(d)$  вычислить значение  $\varphi k_{CT}$ . С помощью той же методики, что и в случае металлического электрода, было получено соотношение [403]

$$k_{CT} = k_{CT,0} \exp\left(-\frac{d}{d_0}\right), \quad (2.5.3.16)$$

где  $k_{CT,0} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $d_0 = 2,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$ . Значение  $k_{CT,0}$  для антрацена близко к соответствующему значению для *n*-хлоранила и соизмеримо с колебательной частотой молекулы. На поверхности раздела нормального контакта алюминий — антрацен примерно 20% синглетных экситонов диссоциируют, что дает значение  $k_{CT} = 6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  [403].

*а (3). Энергетика инжекции носителей при диссоциации экситонов в *n*-хлораниле и антраcene.* Энергетика процесса инжекции в *n*-хлоранил наглядно показана на рис. 2.5.16. Зная уровни энергии *n*-хлоранила [205], получаем ожидаемый изгиб зон на контакте с алюминием. Энергия триплетного экситона  ${}^3(n-\pi^*)$ , равная  $\sim 2,5 \text{ эВ}$ , показана дополнительно над и под уровнем Ферми  $E_F$  алюминия на рис. 2.5.16. Как видим, энергия триплетного экситона достаточна для преодоления барьера для инжекции электронов, но недостаточна для инжекции дырок. Следовательно, можно ожидать преобладания инжекции электронов в *n*-хлораниле. Действительно, барьер для инжекции электронов равен  $\varphi_0 \approx 0,2 \text{ эВ}$ , так что алюминий должен быть темновым инжектором электронов. Поскольку, однако, этого не наблюдается, должен существовать барьер на границе раздела алюминия и *n*-хлоранила. Здесь не следует ожидать захвата электронов молекулами кислорода; сродство *n*-хлоранила к электрону равно  $4 \text{ эВ}$ , что значительно превышает сродство к электрону  $O_2(g)$  на поверхности кристалла. Поэтому присутствие  $O_2$  на поверхности *n*-хлоранила не должно создавать ловушку для электронов, как это имело бы место в случае присутствия кислорода на поверхности кристалла антрацена. Барьер, вероятно, образуется слоем окиси на поверхности алюминия.

Энергетическая диаграмма для кристалла антрацена с алюминиевым электродом показана на рис. 2.5.48. Величина барьера для инжекции дырок в этом случае равна  $\varphi_0^+ = 1,6 \text{ эВ}$ , в то время как для инжекции электронов  $\varphi_0^-$  составляет  $2,4 \text{ эВ}$ . Это значит, что энергия синглетного экситона  $E_S = 3,15 \text{ эВ}$  достаточна для инжекции как дырки, так и электрона в антрацен, так что, вероятно, в этом случае происходит одновременная инжекция обоих видов носителей. Инжекция дырок, однако, идет более эффективно (Е. Leventhal, диссертация, Нью-Йоркский университет, 1962), что может быть связано с существованием ловушек для электронов на поверхности; эти ловушки могут быть образованы молекулами кислорода или продуктами окисления антрацена (см. [178], а также разд. 2.5.36).

*а (4). Взаимодействие экситонов с электролитами.* Как показали Лайонс и Мак-Грегор [249], выход дырки из кристалла антрацена в электроли-

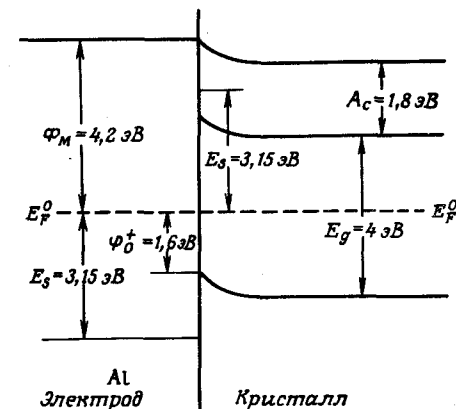
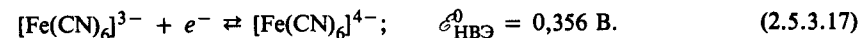
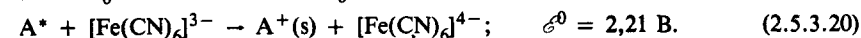
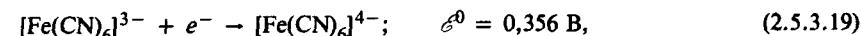


Рис. 2.5.48. Энергетические соотношения на поверхности раздела между алюминиевым электродом и кристаллом антрацена. Показано, что энергия синглетного экситона  $E_S$  достаточна для инжекции дырки или электрона.

тический электрод может происходить с эффективностью, равной единице, если акцептор дырок адсорбирован на поверхности кристалла. Они также установили, что высокая эффективность фотоинжекции носителей заряда может быть достигнута, если инжектор дырок адсорбируется на поверхности кристалла антрацена в контакте с раствором электролита. Одним из использованных ими инжекторов дырок был гексацианферрат (III), который претерпевает следующую реакцию:



Применяя переводной коэффициент для перехода от потенциалов нормального полуэлемента к вакуумному уровню отсчета (см. разд. 2.5.16), получаем из выражения (2.5.3.17) сродство к электрону, равное  $4,5 + 0,36 = 4,86 \text{ эВ}$ . Энергия, необходимая для удаления электрона из антрацена, равна  $5,8 \text{ эВ}$ , так что данная редоксная пара неэффективна в качестве темнового инжектора. Однако оптически возбужденной на  $3,15 \text{ эВ}$  молекуле антрацена (т.е. синглетному экситону) требуется  $2,6 \text{ эВ}$  для эмиссии электрона, и эту энергию легко обеспечивает гексацианферратовая пара (III). Суммарная реакция, при отсчете энергии относительно нормального водородного полуэлемента (НВЭ) имеет следующий вид:



Гексацианферратовый электрод использовался в растворе, свободном от молекул  $O_2$ , при  $\text{pH} = 3$  и в условиях энергичного перемешивания. Через кристалл антрацена пропускался ток насыщения, и измерялась временная зависимость концентрации восстановленной формы гексацианферрата. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.5.49. Эффективность сбора электронов  $\eta_c$  была вычислена из наклона линейного участка кривой и

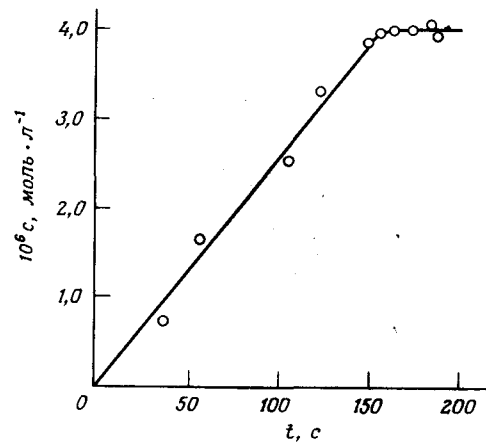


Рис. 2.5.49. Фотоинжекция дырок в антрацен в результате диссоциации экситона на поверхности раздела с электролитом, содержащим ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [249]. Концентрация  $c_{\text{red}}$  восстановленного иона гексацианферрата  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  измеряется хронофотометром при разных временах. Концентрация молекул  $\text{O}_2$  меньше  $1 \cdot 10^{-8}$  М, концентрация  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  равна  $4 \cdot 10^{-5}$  М, скорость перемешивания превышает 2000 об/мин, интенсивность света составляет  $3 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup> на  $0,07$  см<sup>2</sup>.

оказалась равной 0,36 в предположении, что только один электрон переносится от антрацена на каждый восстановленный ион гексацианферрата. Эффективность сбора  $\eta_c$  — это число молекул восстановленной формы, образованных в инжектирующем дырки растворе на каждый падающий фотон, отнесенное к числу электронов, необходимому для восстановления молекулы. Эффективность инжекции носителей заряда  $\eta_i$  в области ниже насыщения (рис. 2.5.49) равна 0,31, где  $\eta_i$  — отношение числа электронов, проходящих в наружной цепи, к числу падающих фотонов. Разность между  $\eta_c$  и  $\eta_i$  составляет 0,05, и она представляет другой канал инжекции дырок без участия иона гексацианферрата. Насыщение процесса восстановления, иллюстрируемое рис. 2.5.49, имеет место при приблизительно десятипроцентной конверсии, и после насыщения ток уменьшается примерно на 2% от насыщенного значения. Причина насыщения пока не ясна.

Аналогичный эксперимент проводился с раствором  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$  в качестве электролита. Полное химическое название этого иона — бис (1,10-фенантролин) меди (II), стандартный восстановительный потенциал которого равен 0,174 В (НВЭ). Лиганд, связанный с центральным ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , является органической молекулой, способной адсорбироваться на поверхности антрацена. Сродство к электрону такого электрода по отношению к уровню вакуума равно  $4,5 + 0,17 = 4,67$  эВ. Эта окислительно-восстановительная система не способна к темновой инжекции, однако может поставлять достаточное количество энергии для участия в фотоинжекции дырок даже в случае триплетного экситона с энергией в 1,8 эВ, если он достигает поверхности раздела между кристаллом и раствором. Таким образом, экситон вносит 1,8 эВ из 5,8 эВ, необходимых для ионизации; недостающие 4 эВ могут быть обеспечены за счет сродства системы  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$  к электрону. Замечено, что для каждого значения интенсивности облучающего света требуется свой индукционный период, прежде чем в растворе появляется восстановленная форма. Наличие такого индук-

ционного периода указывает на образование монослоя восстановленной формы на поверхности антрацена, прежде чем она появляется в растворе. Этот монослой значительно повышает эффективность инжекции зарядов в антрацен. На основе экспериментальных данных были определены значения  $\eta_c = 0,70$  и  $\eta_i = 0,65$ . Относительно этих двух значений эффективности инжекции следует сделать два важных замечания. Во-первых, эффективность весьма высока, в два раза выше, чем в системе гексацианферрата. Во-вторых, эти два значения эффективности —  $\eta_c$  и  $\eta_i$  — отличаются на 0,05. Это свидетельствует о том, что после инжекции дырок из редоксной пары в кристалл, еще перед тем как дырка успевает отойти от поверхности раздела между кристаллом и раствором, некоторые дырки рекомбинируют с водой или реагируют с антраценом. Высокая эффективность инжекции означает, что существует интенсивный обмен электронами между адсорбированным восстановленным слоем и окисляющими молекулами в растворе. При этом перенос энергии к восстановленному слою должен реализовываться на расстояниях, превышающих расстояние между двумя соседними молекулами, ибо в последнем случае максимальная эффективность инжекции не может превышать 50%, поскольку в среднем половина экситонов движется прочь от инжектирующего электрода и за время своей жизни больше вообще не контактирует с передней поверхностью кристалла. Качественно такой дальний перенос к электролиту похож на аналогичное явление у металлического электрода (см. разд. 2.5.3а). Если экситонам не приходится возвращаться к передней поверхности, то большая доля этих экситонов может участвовать в инжекции зарядов.

*б. Взаимодействие экситонов с поверхностными состояниями.* Рассмотрим энергетическую структуру зон диэлектрика, приведенную на рис. 2.5.50. Здесь поверхностные состояния находятся внутри обычно запрещенной зоны кристалла. Эти состояния могут представлять дефекты, примеси или собственные свойства поверхностного слоя, которые отличаются уже вследствие того, что молекулы у поверхности находятся в окружении, отличном от окружения молекул в объеме. Такие поверхностные состояния, как уже обсуждалось в разд. 2.4.3, могут действовать как ловушки для дырок или электронов. В случае органических молекулярных кристаллов в условиях контакта поверхности с вакуумом нет оснований ожидать, что приповерхностные молекулы будут действовать как ловушки для электронов и дырок, поскольку энергия поляризации носителей заряда у поверхности меньше, чем в объеме, ибо поверхность с одной стороны ограничена вакуумом (см. рис. 2.4.17). У неорганических кристаллов, например у кремния, на поверхности обязательно имеются оборванные химические связи, которые имеют тенденцию к спариванию, т.е. созданию двойных связей. Эти двойные связи могут захватывать электроны или дырки. У молекулярных кристаллов не образуются оборванные химические связи, и в этом смысле все молекулы у поверхности идентичны молекулам в объеме. Дефекты на поверхности могут создать области с высокой локальной поляризуемостью, и эти состояния могут действовать как ловушки для дырок

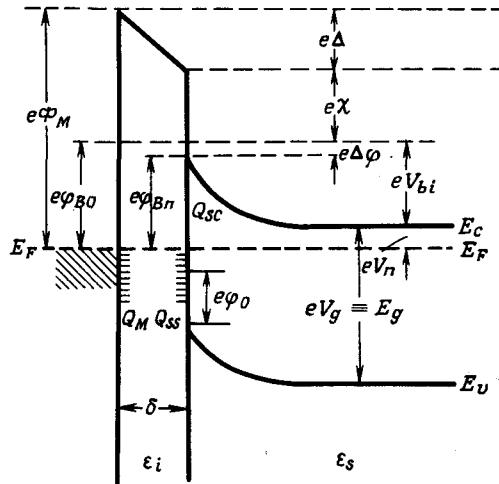


Рис. 2.5.50. Подробная диаграмма энергетических зон для контакта металл — полупроводник *n*-типа с прослойкой толщиной порядка межатомного расстояния [387]. Показаны поверхностные состояния в полупроводнике. Обозначения:  $\Phi_M$  — работа выхода металла,  $\varphi_{Bn}$  — высота барьера между металлом и полупроводником,  $\varphi_{B0}$  — асимптотическое значение  $\varphi_{Bn}$  при нулевом электрическом поле,  $\varphi_0$  — энергетический уровень на поверхности,  $\Delta\varphi$  — понижение барьера силы изображения,  $\Delta$  — потенциал поперек слоя раздела,  $\chi$  — сродство полупроводника к электрону,  $V_{bi}$  — внутренний потенциал,  $\epsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\epsilon_i$  — диэлектрическая проницаемость слоя раздела,  $\delta$  — толщина слоя раздела,  $Q_{SC}$  — плотность пространственного заряда полупроводника,  $Q_{SS}$  — плотность поверхностного заряда полупроводника,  $Q_M$  — плотность поверхностного заряда на металле.

или электронов. Существует, однако, предел глубины ловушки, которая создается дефектом кристалла. Оценка предельной глубины ловушки дает величину порядка 0,5 эВ (см. разл. 2.4.3а). В случае антрацена, в котором энергия синглетного экситона равна 3,15 эВ, ширина энергетической щели ~ 4 эВ, распад экситона на дефекте не освободит достаточное количество энергии для диссоциации с образованием свободных носителей. Если поверхность кристалла находится в контакте с металлическим электродом, то высокая поляризуемость металла может обеспечить достаточное количество энергии для углубления ловушки до значения, достаточного для диссоциации. Существует также возможность термической ионизации электронов в металлическом электроде, находящемся в контакте с поверхностью; таким образом эти состояния могут заселяться электронами или дырками [22]. Последующие соударения экситонов с поверхностью могут освободить захваченный заряд.

Присутствие подходящей примеси на поверхности кристалла может обусловить высокую степень вероятности диссоциации экситона. Действи-

тельно, одно из первых наблюдений фотопроводимости в антраcene с участием экситонов можно интерпретировать как результат взаимодействия экситона с примесью, созданной окислением [247]. В случае свободной поверхности, не контактирующей с электродом или в контакте с изолированным электродом, можно наблюдать лишь нестационарные токи в результате процесса генерации носителей на поверхности. Если поверхностные примеси постоянно возобновляются, то можно получить и стационарный ток. Перейдем теперь к рассмотрению различных типов реакций на поверхности.

В присутствии кислорода или при освещении поверхности антрацена на ней могут образоваться различные продукты окисления, например антрахинон. Сродство к электрону у антрахинона выше, чем у антрацена, так что он должен действовать как ловушка для электронов. Реакцию на поверхности между носителем электрона в антраcene и антрахиноном можно описать следующим образом:



где  $A^-(b)$  и  $A(b)$  — соответственно отрицательный ион и молекула антрацена в основном состоянии, а  $AQ(s)$  и  $AQ^-(s)$  — соответственно молекула и отрицательный ион антрахинона на поверхности. Дитрих и др. [80] изучили эту реакцию методом термостимулированного тока (ТСТ) и показали, что глубина ловушки для электрона составляет  $1 \pm 0,1$  эВ. Их экспериментальные результаты представлены на рис. 2.5.51. Синглетный экситон, взаимодействующий с примесью антрахинона, претерпевает следующую

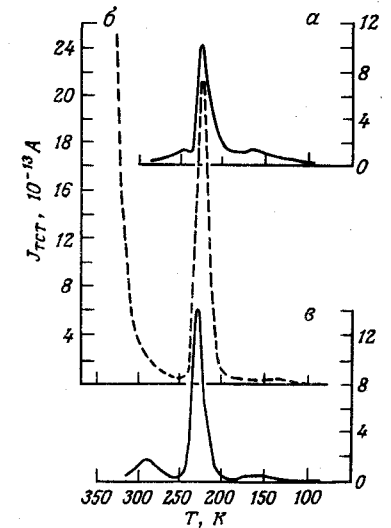
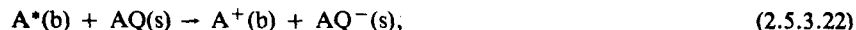


Рис. 2.5.51. Спектры термостимулированного тока (ТСТ) электронов в кристалле антрацена: *a* — в свежесколотом кристалле; *b* — в кристалле после фотоокисления; *c* — после выдерживания кристалла в вакууме при комнатной температуре в течение более четырех часов [80]. Скорость нагрева 3 К/мин. Каждому спектру соответствует своя шкала ординат.



щую реакцию:



где  $A^*(b)$  и  $A^+(b)$  — соответственно синглетный экситон и свободная дырка в объеме кристалла антрацена. Синглетный экситон может легко диссоциировать, используя энергию захвата электрона.

Молекулярное сродство к электрону  $A_g^{ox}$  продукта окисления (возможно, антрахинона) может быть определено из энергетической реакции (2.5.3.22), переписанной в следующем виде:

$$E_i = A_g^{ox} - A_g^a - \Delta P^-, \quad (2.5.3.23)$$

где  $A_g^a$  — сродство антрацена к электрону, а  $\Delta P^-$  — изменение энергии поляризации  $P^-$  электрона при переходе от отрицательного иона антрацена в объеме к молекуле антрахинона на поверхности. Ориентировочная оценка  $\Delta P^-$  дает значение около  $\frac{1}{2}P^-$  для антрацена, т.е. около 0,9 эВ. Поскольку  $A_g^a = 0,6$  эВ, следовательно,  $A_g^{ox} \approx 2,5$  эВ. Так как молекулярное сродство к электрону антрахинона оценивается величиной порядка 1,3 эВ, возможно, что ловушка на поверхности есть промежуточное звено, приводящее в конце концов к образованию антрахинона.

Другим эффективным агентом, участвующим в реакции диссоциации экситонов на свободной поверхности кристалла, является иод [228].

*в. Взаимодействие экситонов с молекулами на поверхности.* Если в качестве контакта с органическим кристаллом используется раствор электролита, то появляется возможность вводить на поверхность кристалла различные молекулы, участвующие в процессе инжекции зарядов. Так, например, многие красители адсорбируются на поверхности антрацена, и электронно-возбужденные молекулы красителей могут инжектировать заряды в антрацен. Мы уже обсуждали роль родамина  $B$  в диффузии экситонов (разд. 1.7.8). Экситон может переносить энергию к красителю путем дальнедействующего Фёрстеровского механизма или близкодействующего процесса электронного обмена. Синглетные экситоны могут участвовать в обоих видах обмена энергией, а триплетные экситоны вследствие запрещенности для них диполь-дипольного перехода могут диссоциировать только путем электронного обмена. Электронное возбуждение красителей может осуществляться непосредственно при поглощении фотона или путем передачи им энергии. Согласно теории Фёрстера (см. разд. 1.6.1), скорость переноса энергии  $k_{DA}$  от донора  $D$  к акцептору  $A$ , находящемуся на расстоянии  $r$ , описывается выражением

$$k_{DA} = \frac{K}{r^6} \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (2.5.3.24)$$

где  $K$  — постоянная,  $F_D(\nu)$  — соответствующим образом нормированный спектр испускания донора и  $\epsilon(\nu)$  — коэффициент поглощения акцептора на частоте  $\nu$ . Скорость переноса  $k_{DA}$  при постоянном значении  $r$  может быть

записана как функция длины волны в следующем виде [281]:

$$k_{DA} \sim \int_0^\infty Q(\lambda) \epsilon(\lambda) \lambda^2 d\lambda, \quad (2.5.3.25)$$

где  $Q(\lambda)$  — относительное спектральное распределение (число квантов на единицу длины волны  $\lambda$ ) флуоресценции донора, а  $\epsilon(\lambda)$  — коэффициент поглощения адсорбированного красителя. Согласно уравнению (2.5.3.25),  $k_{DA}$  должно возрастать линейно с ростом интегрального выражения в уравнении. Этот вывод был проверен [281] для случая адсорбции ряда красителей на поверхности кристалла антрацена; в качестве электрода применялся водный раствор, фототок  $i^+$  измерялся при положительной полярности у поверхности, покрытой красителем. Образование носителей заряда (дырок) возбужденным красителем должно описываться выражением

$$\Delta i^+ = \eta \int Q(\lambda) \epsilon(\lambda) \lambda^2 d\lambda, \quad (2.5.3.26)$$

где  $\Delta i^+$  — увеличение фототока  $i^+$  за счет красителя на поверхности, а  $\eta$  — эффективность генерации носителей каждым красителем. Постоянная  $\eta$  может быть найдена путем непосредственного возбуждения красителя светом с длиной волны  $\lambda$  и измерения фототока  $i(\lambda)$ , который описывается формулой

$$i(\lambda) = c \eta \epsilon(\lambda), \quad (2.5.3.27)$$

где  $c$  — геометрическая постоянная, одинаковая для всех красителей. Таким образом, имеем

$$\Delta i^+ = c \int Q(\lambda) i(\lambda) \lambda^2 d\lambda. \quad (2.5.3.28)$$

Результаты ряда экспериментов с применением различных красителей приводятся на рис. 2.5.52. Общее согласие между данными рис. 2.5.52 и формулой (2.5.3.27) свидетельствует в пользу Фёрстеровского механизма пере-

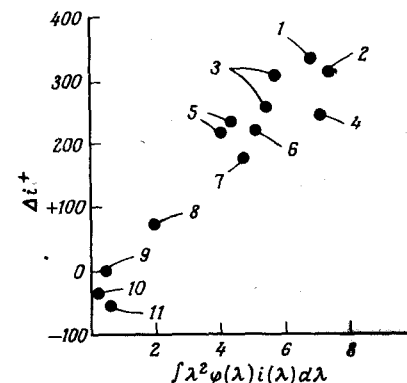
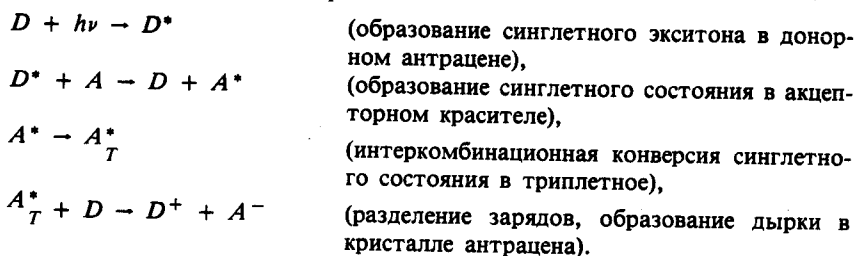


Рис. 2.5.52. Прирост тока  $\Delta i^+$  для различных красителей в зависимости от перекрытия спектра флуоресценции кристалла со спектром возбуждения красителя [281]: 1 — родамин  $B$ ; 2, 4 — акридин оранжевый; 3 — шафранин; 5 — акридин желтый; 6 — профлавин; 7, 8 — нейтральный красный; 9 — метиленовый синий; 10 — тионин; 11 — бриллиантовый кризильный синий.

носа энергии как главного фактора, определяющего фототок. В этих экспериментах было найдено, что следы иода усиливают сенсibilизирующий эффект красителя, не влияя на спектральное распределение квантового выхода этого красителя. Причиной такого явления могла бы быть тенденция тяжелой молекулы, подобной иоду, усиливать интеркомбинационный переход в молекуле красителя; триплетное состояние обладает большей продолжительностью жизни. Поэтому процесс сенсibilизации может быть описан следующим образом:



Сенсibilизация инъекции зарядов в диэлектрик (в данном случае в органический кристалл) с помощью красителя является важным технологическим процессом, находящим применение в фото- и ксерографии. Более подробное обсуждение реакций молекул красителей на поверхности содержится в работе Гершера и Виллига [125].

## Глава 2.6.

### Движение носителей заряда

#### 2.6.1. Введение

При описании движения носителей заряда в твердых телах обычно выделяют два предельных случая. В одном случае движение носителя рассматривается как распространение делокализованной плоской волны в широкой зоне проводимости; ему соответствует относительно большая средняя длина свободного пробега. Примером такого рода перемещения может служить перенос дырок в германии, у которого ширина валентной зоны равна ~3 эВ, время рассеяния  $\tau \approx m\mu/e \approx 10^{-3}$  с, а средняя длина свободного пробега при  $T = 300$  К составляет  $1000 \text{ \AA}$ , т.е. весьма велика по сравнению с межатомным расстоянием  $2,45 \text{ \AA}$ . В другом предельном случае носитель сильно локализован и перемещается путем перескоков от узла к узлу решетки, причем на каждом перескоке происходит рассеяние. Каждый вид переноса характеризуется своим значением подвижности и ее температурной зависимостью. В случае широких зон подвижность  $\mu \gg 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а ее температурная зависимость имеет вид  $\mu \sim T^{-n}$ , где  $n > 1$ . В случае сильно локализованного носителя  $\mu \ll 1$  и  $\mu \sim \exp(-E/kT)$ , где  $E$  — энер-

гия активации [117]. При рассмотрении электропроводности в модели перескоков (прыжков) подчеркивается молекулярный характер проводящих состояний, в то время как зонная модель выявляет их коллективную природу.

Молекулярные кристаллы типа антрацена<sup>1)</sup> относятся к промежуточной категории со значением подвижности  $\mu \approx 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и температурной зависимостью, свидетельствующей как о зонном, так и о перескоковом переносе; кроме того, для этих кристаллов имеется область температур, в пределах которой  $\mu$  вообще не зависит от температуры. Табл. 2.15, составленная Шейном [342], содержит довольно обширный перечень значений подвижностей носителей в молекулярных кристаллах. Вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия органические кристаллы зачастую обладают сильно выраженной анизотропией свойств. Поэтому не удивительно, что в одном и том же кристалле в зависимости от кристаллографического направления движения носителей могут иметь место оба вида переноса. Это затрудняет теоретическое рассмотрение подвижности в антрацене и подобных кристаллах, поэтому общая теория электрических свойств органических кристаллов пока еще не создана, хотя в последнее время наметились некоторые сдвиги в этом направлении.

Таблица 2.15. Экспериментальные значения микроскопической подвижности носителей, полученные измерением времени пролета в ряде органических и неорганических молекулярных кристаллов [342]

Кристалл	Знак носителя заряда	Направление переноса	$\mu$ , $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$	$\mu \sim T^n$	Температурный диапазон
Бензол	-	A	1,5 ( $T = 278 \text{ К}$ )	-2,0	173—273
	-	A	0,51	-0,1	220—300
	-	B	0,63	0	220—300
Нафталин	-	C'	0,68	-0,9	220—300
	+	A	0,88	-1,0	220—300
	+	B	1,41	-0,8	220—300
	+	C'	0,5; 0,99	-2,1	220—300
	-	A	1,6	-1,0	77—300
	-	B	1,0	-0,2; -0,6	170—380
Антрацен	-	C'	0,4	+0,8; 0	80—450
	+	A	1,2	-1,0	300—400
	+	B	2,0	-1,0	300—400
	+	C'	0,8	-1,0	170—450

<sup>1)</sup> Не у всех ароматических углеводородов наблюдается низкая подвижность. Так, у дурола при 120 К подвижность равна  $55 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , причем  $\mu \sim T^{-2,5}$ , что указывает на делокализацию носителей [57] (см. также разд. 2.6.2, в).

Продолжение табл. 2.15.

Кристалл	Знак носителя заряда	Направление переноса	$\mu$ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ при $T = 300\text{ K}$	$\mu \sim T^n$	Температурный диапазон
Пердейтерированный антрацен	-	A	1,7	-1,8	280—400
	-	B	0,99	-1,4	280—400
	-	C'	0,35	0	280—400
Пирен	+	A	1,1	-1,7	280—400
	+	B	2,0	-1,4	280—400
	+	C'	0,78	-1,0	280—400
	-	AB	0,7	-1,5	260—350
	-	C'	0,5	-2,0	260—350
Тетрацианхинодиметан	+	AB	0,7	-1,6	260—350
	+	C'	0,5	-1,3	260—350
	-	$\perp$ (001)	0,4	0	204—306
	+	$\perp$ (001)	0,4	0	204—306
n-Изопропилкарбазол	-	C	1,0	0	244—370
	+	A	12	-0,5	240—310
	+	B	4	0	240—310
p-Дииодбензол	+	C	2	-0,8	240—310
	+	C	1,1	-1,3	290—600
	-	C	1,4	-1,5	290—600
$\beta$ -Фталоцианин	-	A	0,29	0	180—360
	-	B	1,1	-0,65	230—360
	-	C'	0,5	-0,1	230—360
1,4-Дибромнафталин	-	A	0,017	$\sim -2$	270—300
	-	B	0,013	$\sim -2$	270—300
	-	C'	0,034	$\sim -2$	270—300
	+	A	0,66	$\sim -2$	270—300
Азулен	+	B	0,25	$\sim -2$	270—300
	+	C'	0,87	$\sim -2$	270—300
	-	0,15	0	220—360	
Фенолтиазин	-	В плоскости раскола	1,7	-3	300—350
	+	$\perp$ плоскости	5,0	-3	300—400
Se <sub>3</sub> (моноклинный)	-	$\perp$ (101)	2	-1,5	300—400
	-	A	$10^{-4}$	$\exp(-0,17/kT)$	220—413
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	+	$\perp$ (111)	10	-1,5	300—400
	+	$\perp$ (010)	12	-2,5	280—400
I	+	B	0,7	-1,2	230—340
	-	$\perp$ слоям	1,0	0	207—465
$\beta$ -N <sub>2</sub>	-		$1,7 \cdot 10^{-3}$ (36 K)	$\exp(-0,007/kT)$	36—67
$\gamma$ -O <sub>2</sub>	+		$2,3 \cdot 10^{-3}$ (43 K)	$\exp(-0,014/kT)$	43—55

Обозначения A, B, C' соответствуют кристаллографическим направлениям a, b и c'.

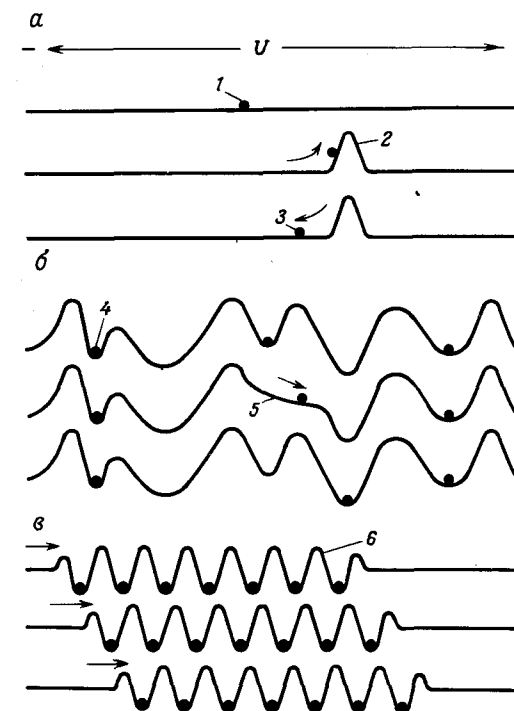


Рис. 2.6.1. Механизмы переноса в твердых телах [103]. а — Зонный перенос. В идеальном кристалле, которому на рисунке соответствует прямая линия, свободный носитель заряда делокализован (1) и движется в виде плоской волны без рассеяния. В реальном кристалле всегда имеются колебания решетки, или фононы (2), которые нарушают симметрию кристалла. Эти фононы рассеивают электрон (3) и тем самым уменьшают его подвижность. Поэтому понижение температуры должно повысить подвижность. б — Перенос путем перескоков. Если решетка нерегулярна или если носитель локализуется на дефектном узле (4) (или в потенциальной яме, созданной в результате поляризации решетки носителем), то для того, чтобы носитель мог перемещаться от одного узла на другой, существенны колебания решетки (5). Такой процесс должен быть активирован, поэтому подвижность будет возрастать с температурой. в — Перенос посредством волны зарядовой плотности. Это необычный вид переноса, при котором имеет место кооперативное движение группы носителей; такой механизм предложен для объяснения высокой проводимости в квазиодномерных кристаллах (см. рис. 5.4.3). В этих кристаллах при низких температурах при введении свободных носителей появляются спонтанные периодические деформации решетки (б). Если электроны проводимости собираются в последовательность периодических кластеров, создается возможность их перемещения как единого целого. Это и называется волной зарядовой плотности. Молекулы решетки колеблются вокруг своего среднего положения, а электроны перемещаются вдоль цепочки под действием внешнего поля.

Равномерное движение носителя через кристалл может быть прервано несколькими путями. Так, например, любые нерегулярности структуры кристалла, обусловленные образованием вакансий, дислокаций, границ раздела зерен и т.п., приведут к рассеянию носителя и изменению его импульса. Такое явление можно назвать рассеянием на структурных дефектах. Кроме того, носители могут быть рассеяны на динамических искажениях решетки, вызванных температурными воздействиями, — это рассеяние носителя на фононах решетки. Рассеяние носителя на тепловых колебаниях схематично иллюстрирует рис. 2.6.1, фонон изображен на нем в виде пика на энергетической поверхности, который движущийся электрон не в состоянии преодолеть. Во взаимодействиях между фононом и носителем могут участвовать как акустические, так и оптические фононы. Каждый акт рассеяния может рассматриваться как процесс первого порядка, т.е. как однофононный процесс, или как процесс более высокого порядка, если в нем одновременно участвуют несколько фононов. В настоящее время очень мало известно о константах взаимодействия между фононами и носителями, хотя Суми<sup>1)</sup> на основе теории переноса, стимулированного фононами, получил оценку энергии взаимодействия электрона с акустическим или оптическим фононами в случае кристалла нафталина ( $\sim 56 \text{ см}^{-1}$ ) и энергии взаимодействия между электроном и либрационным фононом ( $\sim 2,8 \text{ см}^{-1}$ ). Избыточные заряды могут также рассеиваться на инородных примесях, как заряженных, так и нейтральных. Учесть все эти процессы очень трудно. Поэтому в большинстве теоретических работ рассматривается какой-либо один из вышеперечисленных процессов, а остальными пренебрегают.

## 2.6.2. Виды переноса; модельный гамильтониан

Удобная классификационная схема различных предельных типов движения носителей заряда в кристалле может быть представлена в рамках одноэлектронного гамильтониана (для случая низкой плотности электронов)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4, \quad (2.6.2.01)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \sum_n \varepsilon a_n^\dagger a_n + \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda \left( b_\lambda^\dagger b_\lambda + \frac{1}{2} \right), \quad (2.6.2.01a)$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum_n \sum_m J_{nm} a_n^\dagger a_m, \quad (2.6.2.01b)$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_\lambda \sum_n g_{n\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^\dagger a_n (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger), \quad (2.6.2.01в)$$

$$\mathcal{H}_3 = \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_\lambda f_{nm\lambda}^2 \hbar \omega_\lambda a_n^\dagger a_m (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger), \quad (2.6.2.01г)$$

$$\mathcal{H}_4 = \sum_n \delta \varepsilon_n a_n^\dagger a_n + \sum_n \sum_{m \neq n} \delta J_{nm} a_n^\dagger a_m. \quad (2.6.2.01д)$$

Гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  представляет полную энергию системы, в которой молекулы и решетка возбуждены, но взаимодействие между ними не учитывается. Энергия возбуждения узла идеальной решетки описывается величиной  $\varepsilon$ . Однако вследствие флуктуаций, вызванных структурными возмущениями, энергии  $\varepsilon$  могут изменяться. Эти вариации на узле  $n$  обозначены через  $\delta \varepsilon_n$ ; они обуславливают статическое (бесфононное) диагональное (член  $nn$  в матрице гамильтониана) разупорядочение. Недиагональный член  $\delta J_{nm}$  (член  $nm$  в матрице гамильтониана) представляет изменение энергии взаимодействия  $J_{nm}$  между двумя узлами по отношению к их энергии взаимодействия в идеальной решетке и в отсутствие фононов. Через  $a_n^\dagger$ ,  $a_n$  обозначены соответственно операторы рождения и аннигиляции возбужденного электрона на орбитали с энергией  $\varepsilon$  в узле  $n$ , а  $b_\lambda^\dagger$ ,  $b_\lambda$  — аналогичные операторы для нормального колебания с энергией  $\hbar \omega_\lambda$ , которое взаимодействует с электронным состоянием  $n$ ;  $g_{n\lambda}$  — безразмерная константа этого взаимодействия. Данный гамильтониан записан в предположении, что электрон взаимодействует лишь с одной ветвью фонона. Включение других фононных ветвей требует суммирования всех их вкладов, вес которых определяется множителем, соответствующим относительной значимости ветви. Гамильтониан переноса  $\mathcal{H}_1$  описывает перенос электрона от одного узла ( $n$ ) к другому ( $m$ ) за счет энергии перекрытия электронных оболочек  $J_{nm}$ . Члены  $\mathcal{H}_2$  и  $\mathcal{H}_3$  учитывают влияние колебаний решетки на движение электрона. Поскольку фононным операторам отвечают линейные члены, содержащие лишь те матричные элементы, у которых  $n=m$ , то изменения энергии узла  $\varepsilon$ , созданные взаимодействием первого порядка с колебаниями решетки, являются примерами линейного динамического диагонального разупорядочения. Этот процесс обозначен символом  $\mathcal{H}_2$ . Член  $\mathcal{H}_3$  описывает линейное динамическое недиагональное разупорядочение (член  $n \neq m$  в матрице гамильтониана) с константами взаимодействия  $f_{nm\lambda}$ . Он отображает влияние линейных колебаний на амплитуду вероятности перехода с одного узла на другой. Кроме того, как энергия узла, так и недиагональные энергии взаимодействия  $J_{nm}$  могут обнаруживать локальные пространственные вариации, обусловленные особенностями состава и строения системы. Хотя такое статическое разупорядочение играет особенно важную роль в случае полимеров и молекулярных стекол, оно не должно проявляться в свободном от дефектов объеме органического кристалла. Если эти вариации не зависят от времени, то первый и второй члены в  $\mathcal{H}_4$  называются соответственно членами статического диагонального и статического недиагонального разупорядочения. Можно также представить себе нелинейное фононное взаимодействие как с диагональными, так и с не-

<sup>1)</sup> См. список дополнительной литературы [10\*, 11\*, 12\*]. — Прим. ред.

диагональными членами вследствие ангармоничности фононного взаимодействия, например в виде квадратичных членов фононного взаимодействия типа

$$\begin{aligned} & \sum_n \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \delta g_{n\lambda}^2 a_n^\dagger a_n (b_\lambda + b_{-\lambda}^\dagger)^2 + \\ & + \sum_n \sum_{m\lambda} \hbar\omega_\lambda \delta f_{nm\lambda}^2 a_n^\dagger a_m (b_\lambda + b_{-\lambda})^2. \end{aligned} \quad (2.6.2.01e)$$

Эти члены следует добавить в правую часть гамильтониана (2.6.2.01).

Эфрима и Метиа [93] в своей теоретической работе о температурной зависимости электронной подвижности в молекулярных кристаллах учли ангармонизм, т.е. квадратичное недиагональное взаимодействие, и показали, что если константы взаимодействия  $\delta g_{n\lambda}$  и  $\delta f_{nm\lambda}$  достаточно велики, то в температурной зависимости  $\mu_{c,c'}(T)$  появляется минимум. Однако обнаруженный ранее Шейном и др. [345] минимум зависимости  $\mu_{c,c'}(T)$ , как показал Карл [193], обусловлен наличием дефектов.

Основные характеристики движения носителей зарядов определяются значением  $J_{nm}$  по отношению к константам взаимодействия  $g_{n\lambda}$  и  $f_{nm\lambda}$ , а также к энергиям статического разупорядочения  $\delta E_n$  и  $\delta J_{nm}$ . Если самым большим по величине членом является  $J_{nm}$ , то имеет место зонный перенос. Если  $J_{nm}$  не является наибольшим по величине членом, то перенос носителя не имеет зонного характера, а конкретный тип переноса (перескок, перенос, стимулированный фононами или туннелирование) определяется относительной величиной каждого члена. Здесь можно выделить ряд возможных предельных случаев.

**Случай I.** Энергии перекрытия для ближайших соседей  $J_{n,n+1}$  велики по отношению ко всем другим рассматриваемым видам энергии, т.е.  $\hbar\omega_\lambda$ ,  $g_{n\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda$ ,  $f_{nm\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda$  и  $kT$ . В этом случае гамильтониан нулевого порядка, описывающий перенос, равен  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$  и собственные состояния описываются обычными блоховскими функциями.

Это перемещающиеся волновые состояния, характеризующиеся квантовым числом  $k$ , обозначающим импульс квазичастицы, спиновым квантовым числом  $s$  и зонным индексом  $n$ , поскольку существует много состояний, имеющих одно и то же значение  $k$ . Пример дисперсионной зависимости энергии  $E = E(k)$  иллюстрируют рис. 2.3.6 и 2.3.7. Для данной зависимости  $E(k)$  явления, вызванные динамическим разупорядочением (члены  $\mathcal{H}_2$  и  $\mathcal{H}_3$ ) и дефектами, приводят к изменениям скорости носителей вследствие возмущений периодичности строения кристаллической решетки, т.е. носители рассеиваются от одного блоховского состояния к другому. Это рассеяние ограничивает время жизни любого блоховского импульсного состояния, изменяя направление распространения, т.е. изменяя  $v(k)$ . Металлы и ковалентные кристаллы обладают большой энергией перекрытия, порядка 1 эВ, так что в этих веществах преобладает зонный перенос через делокализованные электронные состояния.

**Случай II.** Энергии перекрытия  $J_{n,n+1}$  между двумя соседними узлами малы по сравнению с динамическим разупорядочением (членами, содержащими  $g_{n\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda$  и  $f_{nm\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda$ ), а статическое разупорядочение равно нулю из-за отсутствия дефектов. В этом пределе при составлении волновых функций исходного состояния необходимо учитывать взаимодействие с решеткой. Результатом такого учета является увеличение эффективной массы носителя. Образующаяся при этом сложная частица называется поляроном, и принято считать, что ее перенос осуществляется в виде последовательности некоррелированных перескоков.

**Случай III.** Влияние статического разупорядочения значительно. В этом случае пространственные вариации как в энергиях узла ( $\varepsilon + \delta\varepsilon_n$ ), так и в энергиях переноса ( $J_{nm} + \delta J_{nm}$ ) играют существенную роль. Если узловые флуктуации настолько велики, что они превышают делокализирующее действие средней энергии переноса

$$\langle J \rangle \equiv \langle J_{nm} + \delta J_{nm} \rangle_{AV}, \quad (2.6.2.02)$$

то происходит локализация заряда. Если обозначить среднюю узловую энергию как  $\langle \varepsilon \rangle$ , а флуктуацию узловой энергии  $\Delta$  записать в виде первого момента распределения, т.е.

$$\Delta = [\langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle]^{1/2}, \quad (2.6.2.03)$$

то локализация (так называемая андерсоновская локализация, см. разд. 1.6.5а) будет иметь место, если

$$\Delta > c \langle J \rangle, \quad (2.6.2.04)$$

где  $c$  — постоянная ( $\sim 10$ ), которая имеет порядок размерности системы, помноженной на координационное число данного узла [407, 406]. В полимерах и в молекулярных стеклах статические разупорядочения, обусловленные поляризационными флуктуациями энергии узлов в объеме, в большинстве случаев создают локализованные состояния, т.е. удовлетворяют условия выражения (2.6.2.04). Это подтверждается исследованиями спектральных ширин линий фотоэмиссии и данными ультрафиолетового поглощения соответственно для ионных и нейтральных состояний [88].

Локализованное состояние создает вокруг себя более значительную решеточную релаксацию, чем делокализованное, причем величина этой релаксации для неионизированного возбужденного состояния (диполя) меньше, чем для ионизированного (монополя), поскольку поле диполя слабее, чем поле монополя. В случае полимера, в котором боковые («висящие») группы отделены друг от друга, не следует ожидать большого сдвига в пороге фотовозбуждения, однако можно ожидать более высокую степень уширения пиков возбуждения вследствие статического разупорядочения. Это иллюстрирует рис. 2.6.2. В случае фотоэмиссии наблюдаются большие энергетические сдвиги порядка 1–2 эВ между соответствующими возбуждениями в парообразном и твердом состояниях, вдобавок должно иметь место уширение ( $\sim 1$  эВ) спектральных максимумов для молекулярных стекол или полимеров. Это подтверждают данные рис. 2.6.3. Сильный сдвиг, наблю-

даемый при переходе от паров этилбензола к твердому этилбензолу, обусловлен более значительным возрастанием энергии релаксации вследствие межмолекулярных вкладов, создаваемых поляризацией окружающих молекул свободным зарядом. Небольшой сдвиг при переходе от твердого этилбензола к полимеру приводится Дьюком [88] в качестве свидетельства в пользу малых изменений постоянной взаимодействия между ионом и фоновым полем как функции относительно малого изменения диэлектрической проницаемости кристалла.

Таким образом, носители заряда в органических полимерах и молекулярных стеклах должны быть сильно локализованы и обладать малыми подвижностями ( $\sim 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), активируемыми температурой. Процессы переноса в полимерах обсуждаются в ч. 6.

**Случай IV.** Энергия переноса между ближайшими соседями  $J_{n, n+1}$  сравнима с влиянием динамического разупорядочения. Принято считать, что этот случай имеет место в большинстве ван-дерваальсовых молекулярных кристаллов типа антрацена, поскольку в данном случае величина

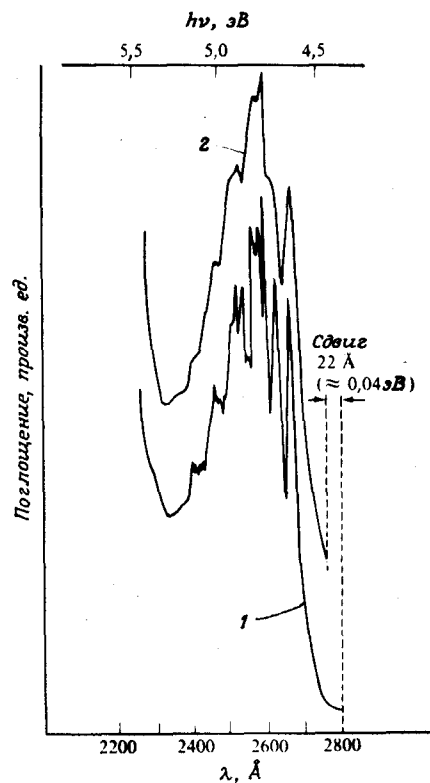


Рис. 2.6.2. Сравнение ультрафиолетовых спектров поглощения в области первой полосы паров этилбензола в ячейке толщиной 1 см (1) и пленки полистирола (2) [88]. Сходство спектров молекулы и полимера указывает на то, что расстояние между «подвешенными» ароматическими группами, поглощающими излучение, настолько велико, что электронная межмолекулярная релаксация вызывает лишь небольшой сдвиг спектра. Этот сдвиг был бы значительно больше при переходе от пара к молекулярному кристаллу (см. разд. 2.6.2). Уширение спектральных линий в случае твердого образца связано с локальными флуктуациями энергий релаксации, как статической, так и динамической.

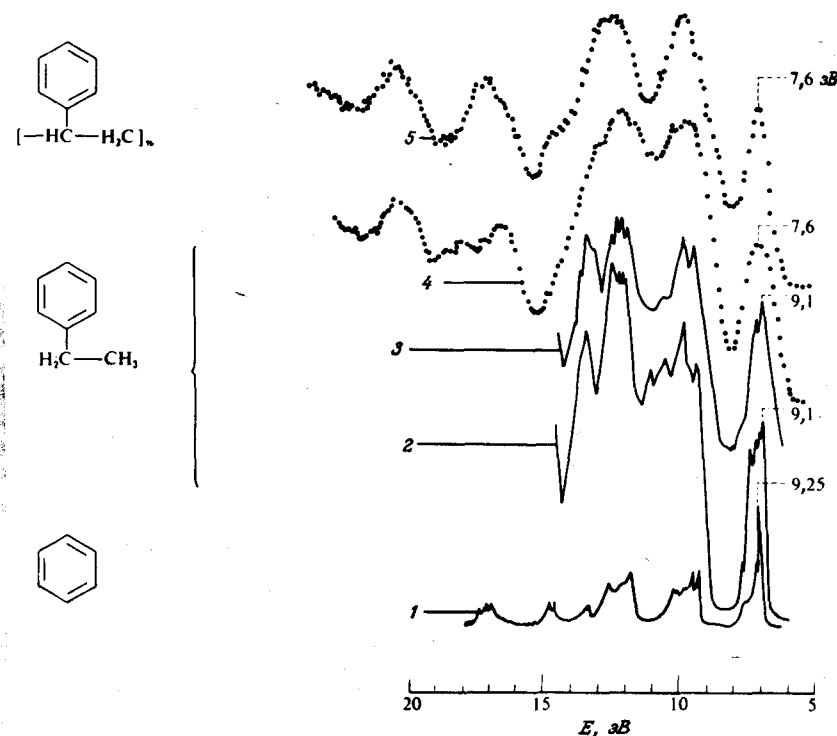


Рис. 2.6.3. Спектры, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для ряда веществ [92]. 1 — бензол в газообразном состоянии (энергия возбуждения  $h\nu = 21,2 \text{ эВ}$ ); 2 — этилбензол в газообразном состоянии ( $h\nu = 21,2 \text{ эВ}$ ); 3 — то же ( $h\nu = 40,8 \text{ эВ}$ ); 4 — этилбензол в твердом состоянии ( $h\nu = 40,8 \text{ эВ}$ ); 5 — полистирол в твердом состоянии ( $h\nu = 40,8 \text{ эВ}$ ).  $E$  — энергия связи для спектральной кривой полимера. Сдвиг примерно на 0,14 эВ между наименьшими максимумами энергии связи в спектрах бензола и этилбензола отражает влияние сверхсопряжения, обусловленного этильной группой заместителя. Дополнительный сдвиг на 1,5 эВ между спектрами газообразного и твердого этилбензола связан с явлениями межмолекулярной релаксации, в которых основной вклад дает взаимодействие избыточного заряда с валентными электронами в модельном веществе (бензоле); при этом некоторый вклад дает также взаимодействие между избыточным зарядом и инфракрасными модами молекулы. Отсутствие сдвига в энергии связи при переходе от твердого этилбензола к твердому полистиролу было предсказано в теории Дьюка и соавторов [92]. Согласно этой теории, в приближении сильного взаимодействия избыточного заряда с какой-либо поляризационной модой (типа вращательной, колебательной или электронной) энергия релаксации данной моды лишь уширяет линию, но не смещает ее. Электронная поляризация, по-видимому, вносит наибольший вклад в сдвиг, и этот член одинаков как для этилбензола, так и для полимера.

$J_{n, n+1} \approx 0,01$  эВ, что сравнимо со значениями  $\hbar\omega_\lambda$ ,  $g_{n\lambda}^2 \hbar\omega_\lambda$  и  $f_{n\lambda}^2$  для определенных электронных и колебательных констант.

Ниже каждый из этих случаев будет рассмотрен более подробно.

*а. Перенос в зонной модели. Случай I.* В зонной модели переноса коэффициенты переноса (такие, как коэффициенты термо- и электродиффузии), являющиеся макроскопическими параметрами, статистически связаны с заполнением различных блоховских состояний. Эти коэффициенты можно рассчитать с помощью различных математических представлений в зависимости от той модели, в рамках которой рассматривается данная проблема. Так, например, можно воспользоваться бальмановским представлением, развитым из обычной кинетической теории в применении к проблемам переноса. В этом подходе рассматривается одночастичная картина, в которой к тому же не учитывается взаимодействие между квантовыми состояниями; требуется знать лишь время рассеяния для данного квантового состояния [428]. Другой подход — представление матрицы плотности, основанное на подборе подходящего гамильтониана системы и учете взаимодействия между различными состояниями, описывающими эту систему [215]. Для расчета коэффициентов переноса можно, наконец, применить и теорию линейного отклика Кубо [223].

В применении к зонной модели бальмановский формализм предполагает существование функции распределения носителей  $f(k, r, t)$ , описывающей плотность носителей в состоянии  $k$  и в положении  $r$ . Поскольку суммарная скорость изменения функции  $f(k, r, t)$  в результате совокупного действия всех процессов равна нулю, распределение удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$-v(k) \cdot \nabla_r f - \frac{e}{\hbar} \left[ F + \frac{1}{c} v(k) \times H \right] \cdot \nabla_v f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{расс}} \quad (2.6.2.05)$$

Здесь  $(\partial f / \partial t)_{\text{расс}}$  обозначает скорость изменения  $f$  в результате рассеяния. Стандартное приближение, применимое для решения уравнения (2.6.2.05), предполагает, что функция, описывающая возмущенное распределение, спадает экспоненциально до распределения  $f_0$ , соответствующего термодинамическому равновесию, т.е.

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{расс}} = - \frac{(f - f_0)}{\tau(k)}, \quad (2.6.2.06)$$

где  $\tau(k)$  — время релаксации состояния  $k$ . В таком приближении тензор дрейфовой подвижности  $\mu$  в первом порядке по времени релаксации имеет вид

$$\mu = \frac{e}{kT} \langle \tau(k) v(k) v(k) \rangle_0, \quad (2.6.2.07)$$

где  $v(k)$  — скорость носителя, а скобки означают усреднение по равновесному распределению. Применение выражения (2.6.2.05) обычно ограничива-

ется случаями, когда подвижность  $\mu > 1$  и когда можно пользоваться макроскопической теорией для расчета времени жизни носителя в состоянии  $k$ . Это время принимается равным времени релаксации  $\tau(k)$ .

Трудности, возникающие в применении зонной картины переноса к кристаллам с малой подвижностью носителей, подробно обсуждались в литературе [117, 131]. Для того чтобы зонная теория давала адекватное физическое описание, необходимо, чтобы возмущение, т.е. электрон-фононное взаимодействие (члены  $\mathcal{H}_2$  и  $\mathcal{H}_3$  в уравнениях (2.6.2.01в, г)) и рассеяние на дефектах были бы достаточно слабы, так что энергетическое уширение, обусловленное конечным временем жизни блоховских состояний (например, вследствие рассеяния и захвата), меньше, чем ширина зоны  $W$ . По принципу неопределенностей необходимо, чтобы имело место неравенство  $W > \hbar / \langle \tau_0 \rangle$ , где  $\langle \tau_0 \rangle$  — эффективное время жизни в случае невырожденных кристаллов:

$$\langle \tau_0 \rangle = \int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} f(E) dE / \int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE; \quad (2.6.2.08)$$

$f(E)$  — функция равновесия, выраженная через энергию  $E$ . В этом приближении уравнение (2.6.2.07) может быть представлено в виде

$$\mu \approx \frac{e \langle \tau_0 \rangle}{kT} \langle v(k) v(k) \rangle_0, \quad (2.6.2.09)$$

$$v(k) = \hbar^{-1} \frac{\partial E(k)}{\partial k} \approx \frac{W a}{\hbar}. \quad (2.6.2.10)$$

Условие применимости зонной модели требует, чтобы

$$\mu \geq \frac{e a^2 W}{\hbar kT}, \quad (2.6.2.11)$$

где  $a$  — соответствующая постоянная решетки. В случае когда  $W \approx kT$  (такие ширины зон характерны для органических кристаллов; см. рис. 2.3.6 и 2.3.7), а величина  $a$  порядка нескольких ангстрем, предельный режим для зонного переноса при комнатной температуре определяется условием  $\mu \geq 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ; такое значение  $\mu$  характерно для органических кристаллов (см. табл. 2.15). Если определить длину свободного пробега носителя как  $\lambda = \tau(k) v(k)$ , то это условие для зонной подвижности означает, что длина пробега должна быть в 3—4 раза больше, чем постоянная решетки.

Несмотря на то что зонная модель применима к органическим кристаллам только в предельном случае, выражение (2.6.2.07) использовалось для расчета относительных значений компонент тензора подвижности  $\mu$  при данном соотношении между импульсом и энергией  $E(k)$  как в приближении постоянной длины свободного пробега  $\tau(k) v(k) = \lambda$ , так и в приближении постоянного времени релаксации  $\tau(k)$  [см. выражение (2.6.2.07)]. Такой

подход позволяет избежать трудностей, связанных с вычислением  $\tau(k)$  или  $\lambda(k)$ , ограничивая расчеты относительным значением  $\mu$ . При этом, однако, теряется информация о динамике процесса и вдобавок не учитываются возможные значительные ошибки при расчете дисперсии энергии. Расчеты, пригодные для описания переноса заряда в кристаллографических направлениях  $a$  и  $b$  кристалла антрацена, хорошо согласуются с экспериментальными данными; так, например, для электронов  $\mu_{aa}/\mu_{bb}$ , согласно расчетам Катца и др. [197], равно 1,5 при экспериментальном значении  $\mu_{aa}/\mu_{bb} = 1,7$  [202]. Для дырок имеем расчетное значение  $\mu_{aa}/\mu_{bb} = 0,41$  [197] по сравнению с экспериментальным значением  $\sim 0,5$  [202]. К сожалению, согласие между теоретическими и экспериментальными данными для направления  $c'$  в случае электронов значительно хуже. Так, расчетное значение для электронов  $\mu_{c'c'} \approx 0$ , а экспериментальное —  $0,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Это указывает на неприменимость зонной модели, на основании которой получено выражение (2.6.2.07). В случае дырок согласие с экспериментальными данными для направления  $c'$  лучше. Это связано с тем обстоятельством, что расчетная ширина валентной зоны относительно велика во всех кристаллографических направлениях (см. рис. 2.3.6). Такое согласие теории и эксперимента несколько обманчиво, поскольку упомянутые расчеты, во-первых, не описывают температурную зависимость подвижности даже в плоскости  $ab$  и, во-вторых, не дают однозначного описания анизотропии подвижности при данной температуре.

Таблица 2.16. Температурная зависимость времени релаксации и подвижности носителей заряда в широко- и узкозонных системах [342]

Процесс рассеяния	Поперечное сечение $\sigma$	Время релаксации $\tau = (N\sigma v)^{-1}$	Подвижность	
			широкая зона $W > kT$	узкая зона $W \leq kT$
<b>Акустический:</b>				
однофононный	$T$	$(vT)^{-1}$	$T^{-3/2}$	$T^{-2}$
двухфононный	$T^2$	$(vT^2)^{-1}$	—	$T^{-3}$
Кулоновский	$v^{-4}$	$v^3$	$T^{3/2}$	$T^{-1}$
Нейтральные примеси	$v^{-1}$	$v^0$	$T^0$	$T^{-1}$
<b>Оптический:</b>				
однофононный	$Tv^{-1}n^{-1}(\omega)$		$T^{1/2}n^{-1}(\omega)$	$n^{-1}(\omega)$
двухфононный	$Tv^{-1}n^{-2}(\omega)$		—	$n^{-2}(\omega)$
Дислокация	$v$	$v^{-1}$	$T^{-1/2}$	$T^{-1}$

Обозначения:  $v$  — термическая скорость,  $n(\omega)$  — распределение Бозе — Эйнштейна  $[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ ,  $\hbar\omega$  — энергия оптических фононов,  $W$  — ширина зоны.

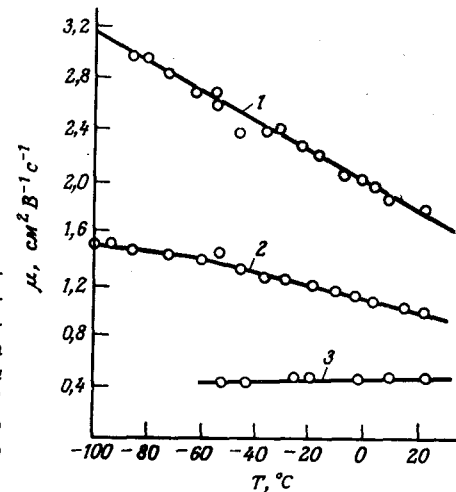


Рис. 2.6.4. Температурная зависимость дрейфовой подвижности электрона  $\mu(T)$  в различных кристаллографических направлениях антрацена [203]: 1 —  $20^\circ$  по отношению к оси  $a$  (параллельно плоскости  $ab$ ); 2 —  $20^\circ$  по отношению к оси  $b$  (параллельно плоскости  $ab$ ); 3 — перпендикулярно плоскости  $ab$ .

Температурная зависимость подвижности, которую можно ожидать для различных видов электронного и фононного взаимодействия и взаимодействия с дефектами, относительно хорошо исследована (табл. 2.16). Как будет показано, в органических кристаллах в некоторых кристаллографических направлениях наблюдается простая зависимость, тогда как в других направлениях зависимость от температуры более сложна вследствие сильной анизотропии и узости зон проводимости. В случае узкой зоны проводимости имеем  $v_a \approx Ja/h$ , где  $J$  — энергия переноса к ближайшему соседу ( $J = J_{n, n+1}$ ), а  $a$  — постоянная решетки. Температурная зависимость величины  $a$  имеет вид  $a = a_0(1 + \beta T)$ , причем  $\beta \approx 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , т.е. очень мало, а температурная зависимость  $J$  имеет вид  $J \sim T^{-P}$  ( $P > 0$ ) [341]. Таким образом,  $v \sim T^{-P}$ , и подвижность  $\mu$ , согласно (2.6.2.07), будет изменяться как  $T^{-(2P+1)}$  при условии, что время релаксации  $\tau_0$  не зависит от температуры. Рис. 2.6.4 иллюстрирует эту приблизительную температурную зависимость типа  $T^{-n}$  для электронов в антрацене в случае переноса носителя в плоскости  $ab$ , в то время как при переносе перпендикулярно плоскости  $ab$  величина  $\mu_{c'c'}$  практически не зависит от температуры.

Такое отсутствие температурной зависимости подвижности  $\mu_{c'c'}$  для электронов наблюдается, как показано на рис. 2.6.5, при температурах  $T \geq 100 \text{ К}$  как в кристаллах антрацена (включая дейтерированную форму), так и в кристаллах  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Отмечается, что кристаллы  $\text{As}_2\text{S}_3$  резко отличны от кристаллов полиаценов, поскольку они представляют собой слоистое вещество, где частицы внутри каждого слоя связаны ковалентной связью, в то время как межплоскостные связи аналогичны связям в кристалле антрацена. Температурно-независимая подвижность в  $\text{As}_2\text{S}_3$  наблюдается только вдоль оси, перпендикулярной слоям. Перенос внутри слоев согласуется с ионными представлениями [342]. Подвижность электронов в направлении



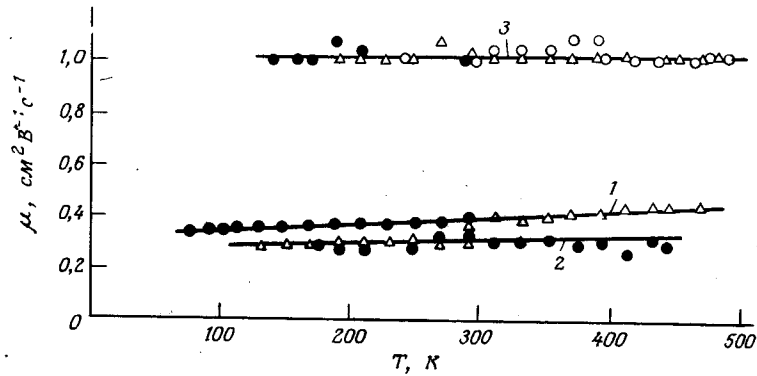


Рис. 2.6.5. Температурные зависимости дрейфовой подвижности электронов  $\mu(T)$ , полученные методом времени пролета в антрацене (1), дейтерированном антрацене (2) (подвижность электронов измеряется в направлении оси  $c'$  кристалла) и в  $\text{As}_2\text{S}_3$  (3) [341]. Различные обозначения экспериментальных точек на каждой кривой относятся к разным образцам из одной партии кристаллов. Ошибка измерений при наименьшей температуре составляет  $\pm 10\%$ .

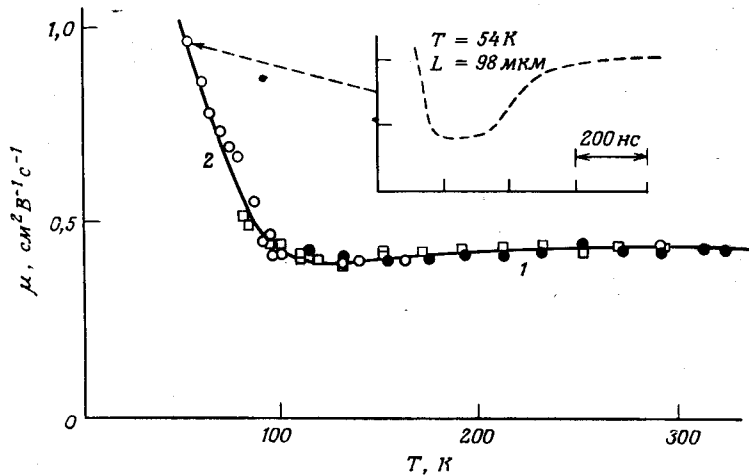


Рис. 2.6.6. Температурная зависимость подвижности электронов  $\mu(T)$  в направлении оси  $c'$  нафталина, полученная методом импульсной фотопроводимости в диапазоне температур от 54 до 324 К [345]. Врезка иллюстрирует типичный импульс фототока при  $T = 54 \text{ K}$  и толщине образца  $L = 98 \text{ мкм}$ . Различные обозначения экспериментальных точек соответствуют измерениям на разных образцах; данные нормированы к  $\mu = 0,44 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  при комнатной температуре.

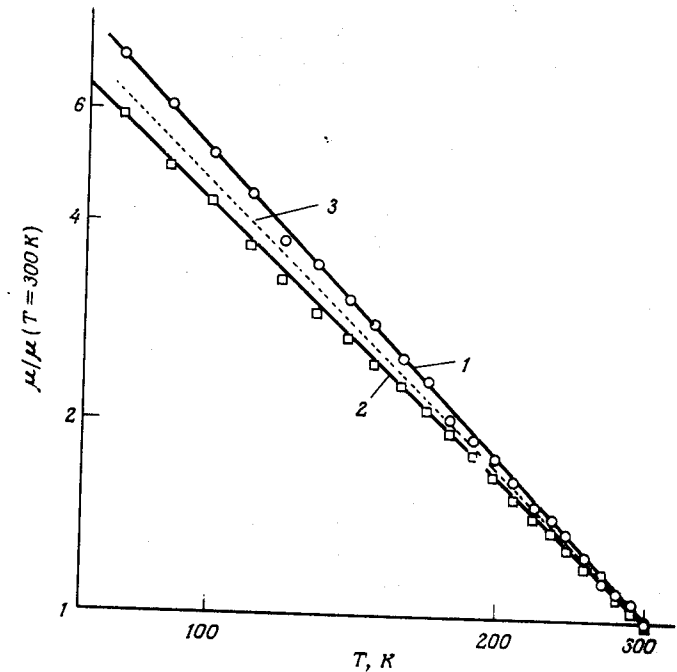


Рис. 2.6.7. Температурные зависимости подвижности электронов  $\mu(T) \sim T^{-n}$  в направлении оси  $a$  кристаллов нафталина (1) и дейтеронафталина (2) в интервале от 77 до 300 К, нормированные к значению подвижности  $\mu$  при комнатной температуре [346]. Экспериментальные точки аппроксимируются прямыми линиями  $\lg \mu = f(\lg T)$ ; это означает, что результаты измерений можно описать температурной зависимостью  $\mu \sim T^{-n}$ , где  $n = 1,53$  для нафталина и  $1,36$  для дейтеронафталина (уменьшение на 10% в результате дейтерирования). Пунктирной линией (3) изображена расчетная зависимость при учете одного межмолекулярного и одного внутримолекулярного колебания (см. текст). Значение  $\mu$  для подвижности электронов в направлении  $c'$  в нормальном нафталине равно  $0,44 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ , а в дейтеронафталине  $0,40 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ .

$c'$  нафталина, как видно из рис. 2.6.6, также почти не зависит от температуры при  $T > 100 \text{ K}$  (область 1), однако при температурах ниже 100 К (область 2) подвижность резко возрастает. Это изменение в поведении подвижности  $\mu_{c'c'}$  для электронов при  $T < 100 \text{ K}$  будет более подробно обсуждаться ниже.

Важный пример температурной зависимости типа  $T^{-n}$  ( $n \approx 1,5$ ) подвижности электронов в направлении  $a$ , согласующейся с представлениями зонной теории, показан на рис. 2.6.7 для случая кристалла нафталина. Дейтерирование нафталина дает возможность проверить предсказания зонной модели о рассеянии на оптических фононах, поскольку для этого кристалла имеются данные о влиянии дейтерирования на энергии фононов [346]. Ав-

торы объяснили влияние дейтерирования в рамках зонной модели, предположив, что температурная зависимость подвижности появляется лишь как следствие изменения фоновой заселенности  $n_i$ , т.е.

$$\mu^{-1}(T) = \sum c_i n_i \sim \sum c_i [\exp(E_i/kT) - 1]^{-1}, \quad (2.6.2.12)$$

где  $c_i$  — постоянные, получаемые аппроксимацией опытных данных. Экспериментальные результаты для нормального недейтерированного нафталина можно описать, используя наименьшее значение внутримолекулярного колебания симметрии  $A_g$  ( $E_1 = 512 \text{ см}^{-1}$ ) и значение одного межмолекулярного фонона ( $A_g$ ;  $E_2 = 67 \text{ см}^{-1}$ ), что теоретически обосновано, поскольку эти колебания наиболее сильно взаимодействуют с носителями заряда [90, 91]. Ожидаемое влияние дейтерирования на подвижность  $\mu$  и тем самым на показатель  $n$  температурной зависимости было вычислено в предположении изменения лишь энергии фононов  $E_1$  и  $E_2$ . Предсказанное уменьшение величины  $n$  на 7% после дейтерирования оказалось в согласии с экспериментом. Пока неясно, в какой мере этот эффект можно было бы объяснить с помощью модели перескоков.

В случае дырок температурная зависимость подвижности согласуется с зонной моделью во всех кристаллографических направлениях, т.е.  $\mu_{\text{дырки}} \sim T^{-n}$ ,  $n > 1$ , как видно из рис. 2.6.8. Появление максимума на кривой при низких температурах является результатом действия двух механизмов: в соответствии с зонным характером переноса дырки ее подвижность повышается при уменьшении температуры. Однако влияние мелких

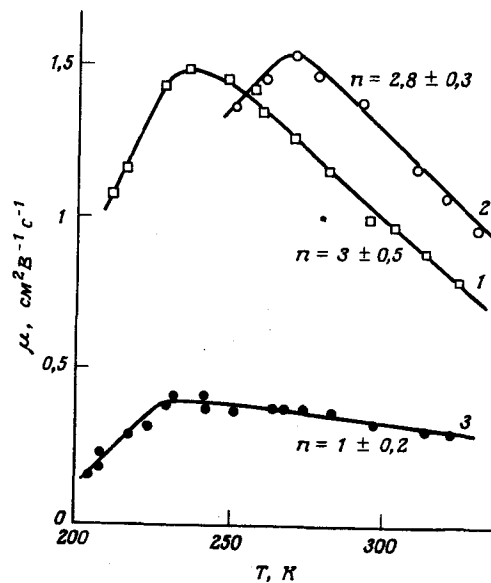


Рис. 2.6.8. Температурные зависимости подвижности дырок  $\mu(T)$  в электрических полях вдоль осей  $a$  (1),  $b$  (2) и  $c'$  (3) в кристалле нафталина, установленном и исследованном в атмосфере чистого азота [32]. Показатель  $n$  степенной зависимости величины  $T(\mu \sim T^{-n})$  указан возле каждого графика.

ловушек тоже усиливается с уменьшением температуры, что приводит к уменьшению подвижности. Поэтому при некоторой низкой температуре вид температурной зависимости будет определяться захватом на мелких ловушках. На рис. 2.6.8 обозначения  $a$ ,  $b$  и  $c'$  относятся к различным кристаллам, так что концентрации ловушек могут быть различны. Можно, однако, предполагать, что чем выше зонная подвижность, тем ниже температура, при которой преобладает захват на ловушках (см., например, рис. 2.6.13).

Как уже отмечалось выше, энергия взаимодействия между ближайшими соседями, так же как и постоянная решетки, имеет слишком слабую температурную зависимость, чтобы объяснить наблюдаемое поведение подвижности  $\mu_{c'c'}$ . Рассмотрим поэтому вопрос о том, может ли температурная зависимость времени релаксации носителей объяснить отсутствие температурной зависимости величины  $\mu_{c'c'}$  для электронов. Если рассеяние определяется различными независимыми механизмами, то скорости рассеяния суммируются согласно линейному закону

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}, \quad (2.6.2.13)$$

где  $\tau_i^{-1}$  — скорость рассеяния только одного определенного типа, например на фононах, дислокациях или химических примесях. В этом случае суммарная подвижность в приближении постоянного времени релаксации [см. уравнение (2.6.2.07)] может быть выражена следующим образом:

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}, \quad (2.6.2.14)$$

поскольку  $\mu_i \sim e\tau_i/m$ . Уравнения (2.6.2.13) и (2.6.2.14) не слишком строги, однако достаточно точны для настоящего обсуждения [177]. Вообще говоря, отдельные вклады в суммарное время релаксации трудно выделить экспериментально. В работе [12] приведен пример такого разделения. Авторы измеряли подвижность как в недеформированных кристаллах, так и в кристаллах, которые были подвергнуты слабому сжатию вдоль направления [100] с противоположных плоскостей (100), создавая таким образом базисные дислокации типа (001) [010]. На рис. 2.6.9 приводятся типичные картины импульсного тока для электронов и дырок до и после введения дислокаций. Обсуждение методов импульсных токов будет проведено в ч. 6. Здесь же обратим лишь внимание на то, что более продолжительное протекание постоянного тока в недеформированном кристалле указывает на большое время жизни носителя до захвата (см. кривую 1 на рис. 2.6.9). Из кривой 2 на том же рисунке, видно, что создание дислокации типа (001) [010] уменьшает время жизни носителя из-за возникновения ловушек для электронов. Влияние деформации на подвижность дырок выражено менее ярко. Преимущественное влияние ловушек для дырок по сравнению с деформацией может быть связано с существованием димерных или преддимерных состояний, которые захватывают главным образом дырки (см. обсуждение  $V_K$ -центров в разд. 2.4.6).

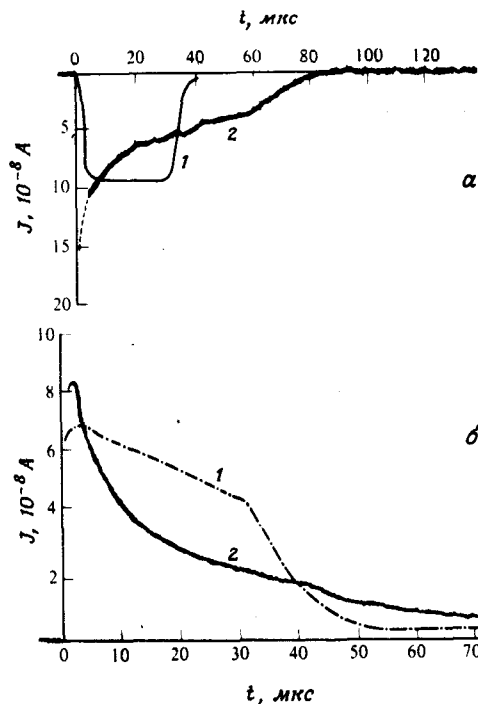


Рис. 2.6.9. Типичные импульсы тока, созданные движением электронов, (а, кривая 1), ( $F = 8 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и дырок (б, кривая 1) ( $F = 3 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ ) через недеформированный кристалл антрацена и электронов (а, кривая 2) ( $F = 5,8 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и дырок (б, кривая 2)  $F = 5,8 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ ) через деформированный кристалл антрацена [12]. Все измерения проводились при комнатной температуре. Толщины кристаллов — 1,04 мм (а) и 1,72 мм (б).

В работе Бардина и Шокли [20] дан пример подхода к расчету температурной зависимости времени релаксации  $\tau_i$ . Авторы рассматривают вклад акустических фононов в электрон-фононное взаимодействие  $\mathcal{H}_{ep}$  и показывают, что гамильтониан рассеяния носителя заряда в деформированном неполярном неметаллическом кристалле может быть записан в следующем виде:

$$\mathcal{H}_{ep} = E_d \Delta(r), \tag{2.6.2.15}$$

где  $\Delta r$  — относительное расширение решетки в точке  $r$ , а  $E_d$  — феноменологический коэффициент потенциальной энергии деформации (см. разд. 2.4.6б). В случае акустических фононов величина  $\Delta r$  есть среднее квадратичное отклонение истинного положения молекул от идеальной решетки. При не слишком высоких температурах из условий равномерного распределения энергии получаем, что  $\Delta^2 \sim kT$ . Из обычной кинетической теории следует определение поперечного сечения рассеяния  $\sigma_i$ :

$$\tau_i^{-1} = \sigma_i N_i \nu, \tag{2.6.2.16}$$

где  $N_i$  — плотность  $i$ -го рассеивателя,  $\sigma_i \sim \Delta^2(r)$ , а  $\nu$  является тепловой скоростью носителя. Отсюда следует, что  $\tau_{\text{акуст}}^{-1}$  (для одного фонона)  $\sim \sigma N_i \nu \sim N \Delta^2 \nu \sim \nu T$ . В случае невырожденных широкозонных кристаллов

$\nu \sim T^{1/2}$ , что приводит к общей зависимости  $\mu_{\text{акуст}} \sim T^{-3/2}$ . Такую температурную зависимость первоначально получили Бардин и Шокли [19]. В предельном случае узкой зоны  $W \leq kT$  скорость  $\nu$  почти не зависит от температуры (см. разд. 1.6.2), откуда на основании уравнения (2.6.2.07) получаем  $\mu_{\text{акуст}} \sim T^{-1} \tau \sim T^{-2}$ . В случае двухфононных процессов рассеяния следует учитывать члены второго порядка в гамильтониане  $\mathcal{H}_{ep}$ , что дает  $\sigma \sim |\mathcal{H}_{ep}|^4 \sim \Delta^4 \sim T^2$ .

При помощи рассуждений, подобных приведенным для рассеяния на акустических фононах, можем получить температурные зависимости времен релаксации и для случаев взаимодействия электронов с заряженными примесями, дислокациями, нейтральными дефектами и оптическими фононами. Они приведены в табл. 2.16 вместе с ожидаемыми температурными зависимостями подвижности носителей для широкой и для узкой зон. Сравнение экспериментальных результатов с данными табл. 2.16 показывает, что объяснить необычную температурную зависимость подвижности  $\mu_{e,c}$  электронов в кристаллах антрацена или нафталина с помощью обычной теории зонного переноса невозможно.

**б. Перенос в модели перескоков (прыжковый перенос). Случай II.** Если фононы решетки сильно взаимодействуют с носителем заряда, волновой импульс  $k$ , характеризующий зонные состояния, вообще не сохраняется. В этой ситуации движение носителей является хаотичным в результате рассеяния на каждом узле решетки. Так, в данном предельном случае (случай II), когда динамическое разупорядочение велико по сравнению с энергиями взаимодействия  $J_{mn}$  в уравнении (2.6.2.01б), носители рассматриваются в нулевом порядке как локализованные, т.е. сильное фонон-электронное взаимодействие приводит к образованию локализованного полярона, а перемещение между молекулярными узлами определяется членами энергии переноса  $J_{mn}$ . Как уже говорилось выше, этот вид переноса, а именно последовательность некоррелированных прыжков (перескоков), удобен для представления движения триплетных экситонов, поскольку в данном случае энергии переноса невелики. При комнатной температуре синглетный экситон также перемещается перескоками, и только при низких температурах наблюдается зоноподобный перенос [174].

В литературе имеется большое количество различных моделей перескоков; здесь мы обсудим лишь их основные положения и особенности. Сначала рассмотрим самый предельный случай локализованного состояния, характеризующегося отсутствием резонансного взаимодействия с ближайшими соседями и обобщенной конфигурационной координатой  $Q$ . Электрон-фононный гамильтониан в данном случае является функцией  $Q$ , и в линейном приближении его можно взять равным  $-AQ$ . Полная энергия избыточного носителя, локализованного на данном молекулярном узле, равна

$$E(Q) = E_0 - AQ + BQ^2, \tag{2.6.2.17}$$

где  $A > 0$  — константа локального электрон-фононного взаимодействия (энергия, деленная на расстояние),  $BQ^2$  обозначает упругую энергию, а

$E_0$  — энергия носителя в отсутствие фононов, измеряемая по отношению к какой-либо удобной точке отсчета. Учет линейного фонов-электронного взаимодействия понижает энергию носителя на величину  $E_b = A^2/4B$  в результате изменения локальной конфигурации решетки таким образом, чтобы устанавливался минимум энергии. На рис. 2.6.10 это соответствует смещению положения равновесия от  $Q = 0$  до  $Q_0 = A/2B$ . Электрон и связанная с ним локальная деформация называются локализованным поляроном. Величину  $E_b$  обычно называют энергией связи полярона нулевого порядка. Перенос полярона между различными молекулярными узлами происходит при условии, что конфигурация решетки такова, что носитель имеет одну и ту же энергию на любом узле. Интересно отметить, что данный тип переноса имеет место и в растворах электролитов, когда электрон переносится с восстановленной на окисленную форму редоксного иона (см. разд. 2.5.16). В этом случае сольватационные оболочки должны быть похожи перед тем, как происходит перенос. Хорошо известно, что линейное взаимодействие с фононами не изменяет частоту фононов [256], т.е. величина  $B$  остается неизменной, и условие эквивалентности электронной энергии на каждом молекулярном узле имеет вид

$$AQ_1 = AQ_2 \quad (2.6.2.18)$$

Следовательно,  $Q_1 = Q_2$ . Такая конфигурация получается в результате термических флуктуаций, и вероятность ее возникновения пропорциональна  $\exp(-W_a/kT)$ , где  $W_a$  — энергия активации. Энергия, необходимая для соответствующей деформации обеих молекулярных узлов, равна

$$W = B(Q_0 - Q)^2 + BQ^2 \quad (2.6.2.19)$$

Минимальная энергия активации получается при  $Q = Q_0/2 = A/4B$ . При такой простой картине, когда не учитывается межмолекулярное взаимодействие, энергия активации равна  $W_a = \frac{1}{2}BQ_0^2 = \frac{1}{2}A^2/4B = \frac{1}{2}E_b$ . В упорядоченных системах будут иметь место пространственные вариации

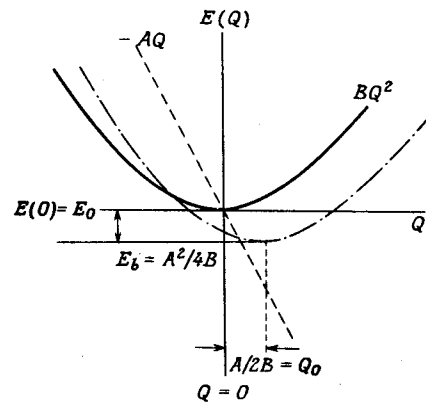


Рис. 2.6.10. Полная энергия  $E(Q)$  малого полярона в кристалле как функция конфигурационной координаты  $Q$ :  $E_0$  — энергия носителя в отсутствие фононов;  $AQ$  — линейная аппроксимация энергии электрон-фононного взаимодействия как функция  $Q$ ;  $BQ^2$  — упругая энергия деформации решетки (приводится с изменениями из работы [15]).

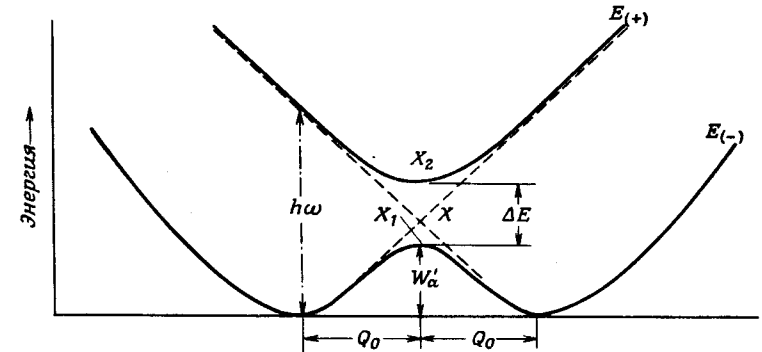


Рис. 2.6.11. Адиабатические энергии  $E_+$  и  $E_-$  малого полярона в двухузловой системе как функция конфигурационной координаты  $Q$  [15].  $W'_a$  — энергия активации;  $\Delta E$  — ширина зоны, которая для линейной системы равна  $2J$ , где  $J$  — энергия взаимодействия с ближайшим соседом.  $h\omega$  — энергия, необходимая для перескока, вызванного поглощением фотона.

значения  $E_0$  (статическое диагональное разупорядочение или локальные вариации энергии узла). Если через  $\delta W$  обозначить разность электронных энергий обоих молекулярных узлов, энергия активации переноса в отсутствие межмолекулярного взаимодействия (т.е. при  $J = 0$ ) равна [15]

$$W_a = \frac{E_b}{2} + \frac{\delta W}{2} + \frac{(\delta W)^2}{8E_b} \quad (2.6.2.20)$$

Проблема переноса в аморфных системах будет рассмотрена в ч. 6.

До сих пор обсуждение ограничивалось случаем локализованного малого полярона. Если между двумя соседними молекулами имеется энергия взаимодействия  $J$ , то, как показано на рис. 2.6.11, снимается вырождение в состоянии  $X$  и возникают два новых состояния  $X_1$  и  $X_2$ . При этом энергия активации переноса понижается от  $X$  к  $X_1$ . Новый потенциальный барьер теперь равен  $W'_a$ , и носитель заряда при перемещении по кристаллу должен преодолевать такие барьеры между локальными узлами. В определенном смысле эта энергия активации подобна той, которую должен иметь носитель для преодоления многократного захвата на мелких ловушках. Подвижность носителя, модулированная мелкими ловушками, также имеет вид  $\mu \sim \exp(-E/kT)$ , где  $E$  — глубина ловушки. Полная энергия малого полярона может превышать  $W'_a$ , в этом случае полярон будет обладать кинетической энергией, большей нуля, попадая при этом в зону  $\Delta E$ . Из рис. 2.6.11 видно также, что поглощение фотона может способствовать передвижению полярона. Однако для наблюдения принципа Франка — Кондона энергия фотона должна удовлетворять условию  $h\omega = 4E_b$ . Это также следует из рис. 2.6.11, где  $h\omega = 4BQ_0^2$ , а  $E_b = BQ_0^2$  [15].

Перенос малого полярона обычно рассматривается для различных предельных случаев в зависимости от величины  $J$  [161]. Случай 1: энергия  $J$  на-

столько велика, что переходы между  $E_{(+)}$  и  $E_{(-)}$  (см. рис. 2.6.11) маловероятны; носитель при этом перемещается адиабатически (остается на той же самой энергетической поверхности). Случай 2: величина  $J$  достаточно мала для того, чтобы между  $E_{(+)}$  и  $E_{(-)}$  мог произойти переход; такой перенос называется неадиабатическим. Соотношения между  $J$ ,  $T$ ,  $W'_a$  и энергией оптического фонона  $\hbar\omega_0$  в этих двух случаях следующие:

$$J > (W'_a)^{1/4} \left( \frac{2kT}{\pi} \right)^{1/4} \left( \frac{\hbar\omega_0}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.6.2.21)$$

для адиабатического переноса и

$$J < (W'_a)^{1/4} \left( \frac{2kT}{\pi} \right)^{1/4} \left( \frac{\hbar\omega_0}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.6.2.22)$$

для неадиабатического переноса. Температурная зависимость подвижности получается различной в обоих случаях. Эта зависимость была получена Холштейном [161, 162], который использовал результаты теории переноса малых поляронов [396, 290, 86] применительно к молекулярным кристаллам. Эти результаты можно резюмировать следующим образом. При низких температурах, когда энергия  $J$  больше полной энергии поляризации, имеет место зоноподобный перенос (см. выше). При этом переходы между различными молекулярными узлами диагональны в фоновых координатах, и энергия взаимодействия  $J$  для «голых» зон в случае адиабатического переноса перенормируется следующим образом:

$$J_p = J \exp(-S_0); \quad (2.6.2.23)$$

в случае неадиабатического переноса

$$J_p = \hbar\omega_0 \exp(-S_0). \quad (2.6.2.24)$$

Здесь  $\hbar\omega_0$  — энергия оптического фонона, без учета дисперсии, а  $S_0$  — множитель, подобный фактору Хуанга — Риса [166], т.е.

$$S_0 = \sum_q (1 + 2N_q) \frac{\gamma_q}{N}, \quad (2.6.2.25)$$

где  $N_q$  — заселенность  $q$ -й фоновой моды,  $\gamma_q$  — параметр электрон-фононного взаимодействия, а  $N$  — полное число узлов решетки [86]. При низких температурах действие поля поляризации на носитель может быть учтено путем простой перенормировки массы электрона как в адиабатическом, так и неадиабатическом случаях. В адиабатическом пределе электрон движется с эффективной массой

$$m^* = m_b \exp(S_0), \quad (2.6.2.26)$$

а в неадиабатическом — с эффективной массой

$$m^* = \frac{\hbar}{2\omega_0 a^2} \exp(S_0), \quad (2.6.2.27)$$

где  $m_b$  — масса в «голой» зоне (неперенормированная).

С ростом температуры величина  $S_0$  возрастает, что вызывает соответствующее уменьшение ширины поляронной зоны, которая равна  $2J_p$  для одномерного кристалла. Наконец, при температуре  $T_c$  уширение, связанное с изменением времени жизни, вследствие других процессов рассеяния (например, на дефектах) и электрон-фононного взаимодействия становится сравнимым с шириной зоны переноса полярона или даже превышает ее. В этом пределе преобладает неупругое рассеяние с соответствующим поглощением и испусканием фононов. В данном случае удобнее рассматривать движение носителя как последовательность некоррелированных перескоков. Подвижность в таком пределе можно описать следующим выражением [426]:

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} P, \quad (2.6.2.28)$$

где  $a$  — расстояние между узлами перескоков, а  $P$  — вероятность перескока в единицу времени [233, 234]. Для адиабатического переноса  $W'_a \ll \frac{1}{2} E_b$  вследствие того, что  $W'_a \approx \frac{1}{2} E_b - J$ , а величина  $J$  положительна и сравнима с энергией связи полярона. Вероятность перескока  $P$  при этом термически-активирована и равна

$$P = \omega_0 \exp\left(-\frac{W'_a}{kT}\right). \quad (2.6.2.29)$$

В неадиабатическом приближении имеем  $W'_a \approx \frac{1}{2} E_b$ , и для предельного случая узкой фоновой ( $\omega_q = \omega_0$ ) зоны получаем следующее выражение для подвижности:

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\pi}{2E_b kT} \right)^{1/2} J^2 \exp\left(-\frac{E_b}{2kT}\right), \quad (2.6.2.30)$$

справедливое для высокотемпературной области, т.е. при  $(E_b/\hbar\omega_0) > > (\hbar\omega_0/kT)$ . Из уравнений (2.6.2.28) — (2.6.2.30) видно, что температурная зависимость подвижности содержит как предэкспоненциальный, так и экспоненциальный множители. Поэтому нетрудно представить себе ситуацию, при которой результат измерения подвижности  $\mu$  в небольшом интервале температур может быть ошибочно истолкован как подвижность в зоне, где  $\mu \sim T^{-n}$ ,  $n > 1$ . Температурная зависимость дрейфовой подвижности малого полярона, согласно теории Холштейна [161], схематически изображена на рис. 2.6.12. Следует иметь в виду, что вышеприведенные формулы относятся к одномерной системе и поэтому должны применяться с осторожностью. Хотя они и помогают качественно понять физическую сущность процессов в двух- и трехмерных системах, однако численные результаты могут оказаться неточными.

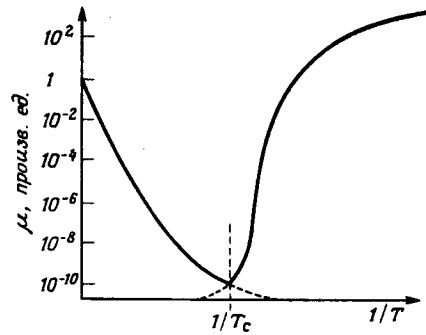


Рис. 2.6.12. Температурная зависимость дрейфовой подвижности  $\mu$  при проводимости, обусловленной малыми поляронами [371]. На графике показаны два режима переноса, предсказанные теорией Холштейна.

$T > T_c$	$T < T_c$
Перескок, стимулированный фононами $\hbar/\tau > W$ $\lambda \approx a$ Корреляция между начальным и конечным состояниями фонона отсутствует	Зона малого полярона $\hbar/\tau < W$ $\lambda > a$ Фононные состояния остаются неизменными во время межмолекулярного перехода

Здесь  $\tau$  — время жизни носителя, определенное рассеянием в поляронной зоне;  $W$  — ширина поляронной зоны;  $\lambda$  — средняя длина пробега носителя;  $a$  — среднее межмолекулярное расстояние.

Наконец, при выводе этих уравнений предполагалось, что решетка достаточно быстро релаксирует между перескоками, так что последние можно считать некоррелированными. Если релаксации решетки не происходит, то носитель «запоминает» последний заселенный узел и может возвратиться назад. В этом случае подвижность понижается. Если, однако, решетка релаксирует, то никакого «вспоминания» о последнем узле не остается. В работах Эмина [97, 99] обсуждается модифицированная теория, учитывающая коррелированные перескоки.

Первые наблюдения перехода от перескокового к зонному переносу в органических диэлектриках были сделаны в работе Шейна и др. [345] при исследовании подвижности в кристалле нафталина (см: рис. 2.6.6). Авторы обнаружили резкое возрастание подвижности электронов в направлении  $c'$  при температурах ниже 100 К. Поскольку такое поведение было предсказано теорией Холштейна (см. рис. 2.6.12), были сделаны попытки использовать ее для объяснения экспериментальных данных. Однако эта теория не

смогла объяснить аномальную, не зависящую от температуры подвижность при  $T > 100$  К. В качестве примера молекулярного кристалла, в котором все же удалось наблюдать предсказанную теорией термически-активированную перескоковую подвижность, можно назвать орторомбическую серу. Гиббонс и Спир [128] измерили дрейфовую подвижность электронов в интервале температур  $193 \leq T \leq 386$  К. Она оказалась термически-активированной с энергией активации  $\sim 0,17$  эВ, одинаковой во всех главных направлениях кристалла и равной  $\mu_{\text{электрон}} (T = 294 \text{ К}) = (6,2 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Такой результат удовлетворяет критерию переноса путем перескоков. Рис. 2.6.13 иллюстрирует эту температурную зависимость дрейфовой подвижности электронов в орторомбической сере ( $S_\alpha$ ). Аппроксимация экспериментальных данных с помощью теории малых

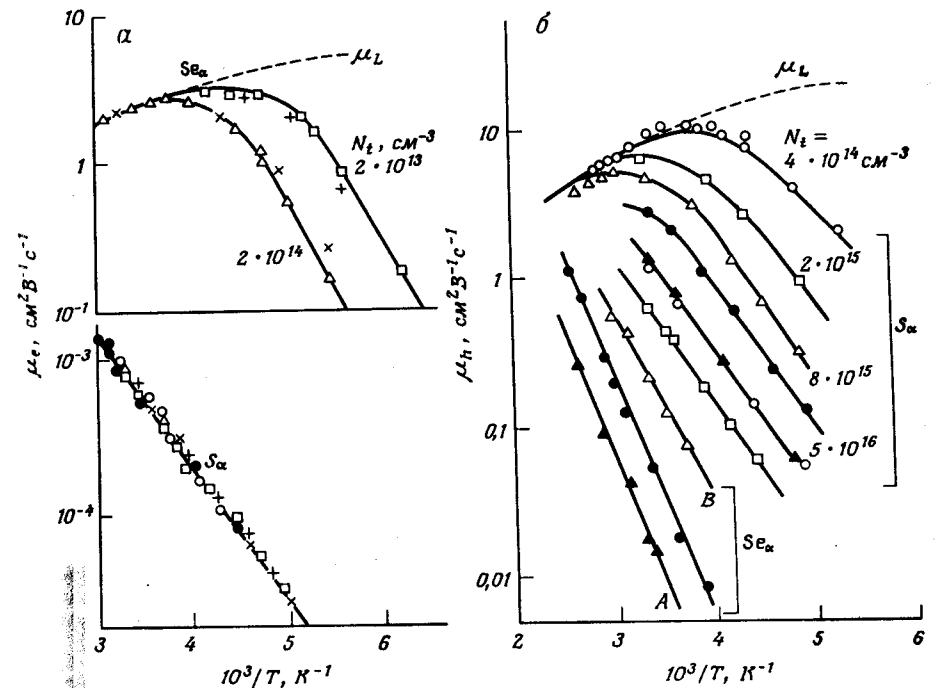


Рис. 2.6.13. Температурные зависимости дрейфовых подвижностей электронов (а) и дырок (б) в орторомбической сере  $S_\alpha$  и в моноклинном селене  $Se_\alpha$  [73].  $\mu_L$  соответствует решеточной (микроскопической) подвижности при отсутствии захвата на ловушках,  $N_i$  — плотность мелких ловушек для электронов (а) и дырок (б). Сплошные линии — аппроксимация согласно теории многократного захвата на ловушках.

поляронов в неадиабатическом пределе, где вероятность перескока равна

$$P = \frac{J^2}{\hbar\omega_0} \left[ \frac{2\pi}{2\gamma \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right)} \right]^{1/2} \exp \left[ -2\gamma \operatorname{tanh} \left( \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right) \right], \quad (2.6.2.31)$$

дает величину  $\gamma \equiv E_b/\hbar\omega_0 \geq 15$  и сравнительно высокую энергию связи полярона  $E_b \approx 0,48$  эВ,  $\hbar\omega_0 \approx 0,03$  эВ и энергию переноса, равную  $J \approx 0,05$  эВ. Высокое значение  $E_b$  весьма определенно указывает на то, что локализация происходит вследствие взаимодействия более чем с одним основным колебанием молекулы  $S_\alpha$ .

В противоположность случаю электронов температурная зависимость подвижности дырок, как показано на рис. 2.6.13,б, свидетельствует о наличии типичной зонной проводимости;  $\mu_L$  обозначает решеточную подвижность в отсутствие захвата. Вследствие зонного характера переноса величина  $\mu_L$  должна возрастать с уменьшением температуры. Однако в условиях захвата подвижность будет снижаться с убыванием температуры  $T$ , и произойдет переход к термически-активированному переносу. При наличии одного-единственного уровня мелких ловушек для дырок (или электронов) с глубиной  $E_t^h$  и плотностью  $N_t$  измеренная дрейфовая подвижность будет равна

$$\mu = \mu_L \left[ 1 + \frac{N_t}{N_0} \exp \left( \frac{E_t^h}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (2.6.2.32)$$

где  $\mu_L$  — подвижность свободных носителей в зоне, а  $N_0$  — плотность состояний в зоне проводимости. Сплошные линии на рис. 2.6.13,б показывают, как результаты расчета по уравнению (2.6.2.32) соответствуют экспериментальным данным. Из этого уравнения следует, что мелкие ловушки не оказывают существенного влияния на подвижность при высоких температурах, т.е. когда  $kT \gg E_t^h$  (при этом  $\mu \approx \mu_L$ ), в то время как при более низких температурах

$$\mu \approx \mu_L \frac{N_0}{N_t} \exp \left( -\frac{E_t^h}{kT} \right), \quad (2.6.2.33)$$

что напоминает термически-активированный процесс, аналогичный переносу малого полярона.

Моноклинный селен  $Se_\alpha$  является материалом, весьма схожим с  $S_\alpha$  [73]. В нем подвижность как электронов, так и дырок ограничена захватом на ловушках, и термически-активированного переноса малых поляронов не наблюдается. Отсутствие обращения подвижности дырок при высоких температурах (см. рис. 2.6.13,б) свидетельствует о высокой плотности мелких ловушек. Другими словами, в данном случае нет никаких признаков зонноподобной подвижности. Функциональная зависимость  $\mu \sim \exp(-E/kT)$  для дырок в  $Se_\alpha$  не является результатом поляронных явлений, поскольку наблюдалась зависимость подвижности от условий роста кристалла. Пре-

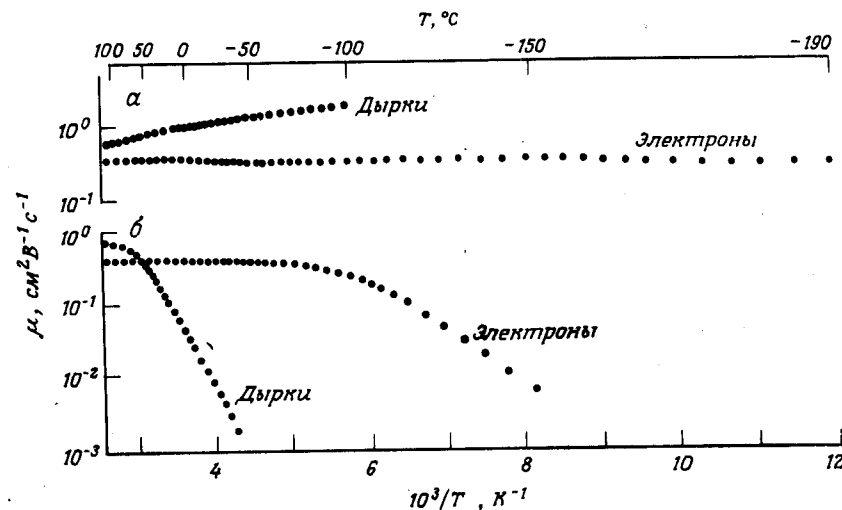


Рис. 2.6.14. Влияние легирования антрацена тетраценом ( $10^{-7}$  моль/моль) на подвижность носителей в направлении оси  $c'$  антрацена [192]: а — подвижность в нелегированном кристалле; б — подвижность в легированном кристалле. Примечательная асимметрия между захватом дырок и электронов, связанная с различием глубин ловушек, рассчитанных на основе уравнения (2.6.2.32).

дельная подвижность дырок в  $Se_\alpha$  равна  $\sim 10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , тогда как подвижность электронов при комнатной температуре равна  $\sim 2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (см. рис. 2.6.13,а).

Наглядный пример влияния малых добавок определенных примесей к тщательно очищенному материалу дает работа Карла [192]. Автор вырастил кристалл антрацена, в котором содержалось менее одной миллионной доли примеси, и затем легировал его тетраценом в количестве  $10^{-7}$  моль/моль. Влияние этой примеси на подвижность электронов и дырок иллюстрирует рис. 2.6.14. На рисунке показана подвижность носителей в направлении  $c'$  в отсутствие (а) и в присутствии (б) примеси. Как видим, тетрацен более эффективен в качестве ловушки для дырок, чем для электронов. Эти результаты также показывают, какая степень чистоты кристалла требуется для получения надежных теоретических выводов из экспериментальных данных.

Хорошо изучен перенос заряда также в кристаллах инертных газов [270, 246, 237], которые являются самыми простыми из молекулярных кристаллов. Подвижности электронов в Ne, Ar, Kr, и Xe достигают  $4000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Такие высокие значения подвижности обусловлены сочетанием широких зон (наинизшее свободное электронное состояние имеет главное квантовое число, большее, чем у наивысшего занятого электронно-

го состояния, и распространяется на довольно большие расстояния) и высокой симметрии молекул, вследствие которой уменьшается возможность образования неоднородных локальных электрических полей в результате либрационных движений (см. разд. 2.6.2в). Дрейфовая подвижность дырок в этих кристаллах порядка  $10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Кристаллы инертных газов являются ярким примером сосуществования относительно широкой дырочной зоны ( $\sim 1 \text{ эВ}$ ) и механизма переноса путем перескоков [212, 260]. Как уже отмечалось в разд. 2.4.6, локализация дырок в этих кристаллах связана в основном с образованием так называемых  $V_k$ -центров. Процесс перескоков преобладает из-за сильного взаимодействия между носителем и фононами. Локализованная дырка туннелирует от узла к узлу путем взаимодействия с колебательными модами. Это можно наглядно представить как аннигиляцию и рождение  $V_k$ -центров при перескоках дырки по решетке. Более детальное обсуждение переноса дырок в кристаллах инертных газов в свете поляронной теории Холштейна содержится в работах Спира и его соотрудников [237].

*в. Температурно-независимая подвижность. Случай IV.* Несостоятельность обычных предельных решений гамильтониана (2.6.2.01), т.е. зонной и перескоковой модели, для объяснения почти независимой от температуры подвижности носителей заряда в широком диапазоне температур в определенных кристаллографических направлениях кристаллов типа антрацена свидетельствует о том, что члены  $\mathcal{H}_2$  и  $\mathcal{H}_3$ , которые описывают явления, связанные с динамическим разупорядочением, сравнимы по величине с оператором переноса электрона  $\mathcal{H}_1$ . Поэтому многие кристаллы с ван-дер-ваальсовым типом связи могут служить примерами ситуации (случай IV), рассмотренной в начале этого раздела.

Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) является, по-видимому, исключением, поскольку в нем подвижности дырок и электронов в плоскости  $ab$  равны соответственно 5 и  $8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре, и их значения резко возрастают с понижением температуры согласно зависимости  $\mu \sim T^{-2,5}$ . При самой низкой температуре измерения, 120 К, получено значение  $\mu = 55 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [57]. Однако в критическом направлении  $c'$  подвижность была измерена только для дырок (из-за слишком сильного захвата электронов); обнаружена температурная зависимость  $\mu \sim T^{-2,8}$ ; значение подвижности при комнатной температуре  $\mu = 0,18 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . К сожалению, отсутствие информации о подвижности электронов в направлении  $c'$  и относительно небольшой температурный диапазон измерений не позволяют сделать уверенный вывод, что подвижность носителей в дуроле адекватно описывается зонной моделью с рассеянием на фононах. Что касается полиаценов, то здесь зонные теории, рассмотренные в разд. 2.6.2а, неприменимы по следующим причинам: (а) малые расчетные ширины зон дают среднюю длину свободного пробега, примерно равную межмолекулярному расстоянию; (б) температурная зависимость подвижности  $\mu$  не согласуется с предсказанной теорией зависимостью для любого механизма рассеяния; (в) расчеты на основе зонной модели дают значение  $\mu_{c'c'} \approx 0$ , в

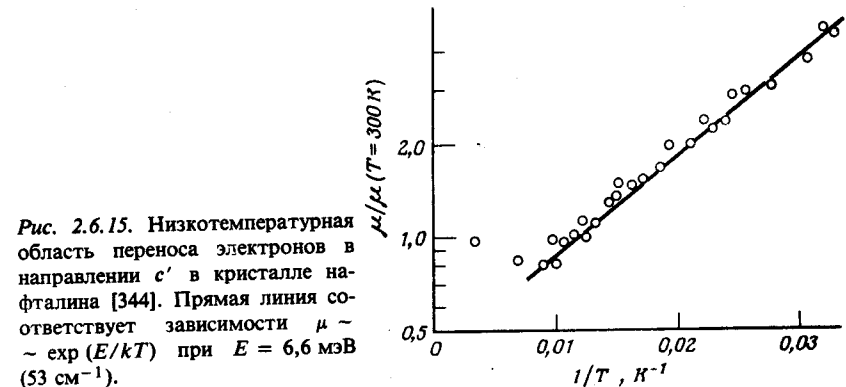


Рис. 2.6.15. Низкотемпературная область переноса электронов в направлении  $c'$  в кристалле нафталина [344]. Прямая линия соответствует зависимости  $\mu \sim \exp(E/kT)$  при  $E = 6,6 \text{ мэВ}$  ( $53 \text{ см}^{-1}$ ).

то время как подвижность в направлении  $c'$  при комнатной температуре сравнима с подвижностью электронов в плоскости  $ab$  (например, для антрацена значение  $\mu_{c'c'} \approx 0,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , тогда как  $\mu_{aa} \approx \mu_{bb}$  порядка единицы).

Однако теоретические предсказания модели перескоков также расходятся с экспериментальными данными. Согласно этой модели, зависимость подвижности от температуры должна иметь вид

$$\mu = g(T) \exp(-E/kT), \quad (2.6.2.34)$$

где  $g(T)$  — функция, слабо зависящая от температуры. Это не согласуется с экспериментальными данными независимо от выбора величины  $E$  [342].

Как показывают данные рис. 2.6.6. в кристалле нафталина наблюдаются две различные области температурной зависимости подвижности электронов в направлении  $c'$  [344]<sup>1)</sup>. В области 1 при  $T > 100 \text{ К}$  подвижность практически не зависит от температуры. Это также относится к подвижности электронов в направлении  $c'$  в дейтерированном нафталине, антрацене, дейтерированном антрацене, в  $\text{As}_2\text{S}_3$  вдоль оси плотной упаковки, а также к переносу по направлению оси  $b$  в нафталине. В области 2 при  $T < 100 \text{ К}$  подвижность монотонно возрастает с понижением температуры. В этой области температурная зависимость может быть аппроксимирована соотношением  $\mu \sim \exp(E/kT)$ , где  $E = 6,6 \text{ мэВ}$  ( $53 \text{ см}^{-1}$ ) для переноса электронов в нафталине в направлении оси  $c'$ . Это значение  $E$  не меняется при дейтерировании. Шейн и Макги [344] получили значение  $E = 7 \text{ мэВ}$  для дейтерированного нафталина, хотя для переноса электронов вдоль оси  $b$  в нафталине было получено значительно более высокое значение  $E = 10,9 \text{ мэВ}$  ( $87,5 \text{ см}^{-1}$ ). Рис. 2.6.15 иллюстрирует соответствие экспериментальных точек графику функции  $\mu \sim \exp(E/kT)$  в низкотемпературной области под-

<sup>1)</sup> Следует иметь в виду, что минимум кривой  $\mu_{c'c'}(T)$  на рис. 2.6.6 обусловлен наличием примесей. В кристаллах более высокой чистоты, как показал Карл [193], кривая подвижности  $\mu(T)$  с понижением температуры возрастает быстрее.



вижности в кристалле нафталина. Антрацен изучен не так обстоятельно, как нафталин, однако и в нем была измерена подвижность электронов вдоль направления оси  $b$  при 77 К, которая оказалась  $\geq 10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (Карл, частное сообщение), т.е. значительно выше, чем при комнатной температуре. Предполагают, что при  $T < 77 \text{ К}$  антрацен ведет себя согласно ожидаемой зависимости  $\mu(T)$  для области 2 в отношении переноса вдоль направления оси  $b$ .

Шейн с сотрудниками [345, 344] объясняют резкое возрастание подвижности электронов при низких температурах ( $T < 100 \text{ К}$ ) как признак начала зоноподобного переноса. Такое поведение подвижности, как уже отмечалось выше (разд. 2.6.2б), предсказывается поляроновой теорией Холштейна.

В случае зонного переноса при наличии рассеяния на фононах ожидается зависимость  $\mu \sim \tau \sim [\exp(E/kT) - 1]^{-1} \sim \exp(-E/kT)$  поскольку фононная заселенность подчиняется статистике Бозе — Эйнштейна. Это согласуется с экспериментом, убедительно свидетельствуя о зонном переносе. Значение  $E$  соответствует энергии фононов, наиболее сильно взаимодействующих с носителем в процессе переноса. Возможно, что энергия активации  $E$  (см. рис. 2.6.15) является некоторой средней энергией оптических фононов, отражающей участие в ограничении подвижности носителя многих различных типов оптических фононов. При достаточно низких температурах ( $T \ll 100 \text{ К}$ ) в ограничении подвижности носителей начинают преобладать взаимодействие с акустическими фононами и рассеяние на дефектах.

При более высоких температурах ( $T > 100 \text{ К}$ ) влияние электрон-фононного рассеяния значительно усиливается, что сопровождается соответствующим уменьшением средней длины свободного пробега электрона, которая при  $T \approx 300 \text{ К}$  имеет порядок постоянной решетки. Так, для  $T > 100 \text{ К}$  волновая функция электрона более сильно локализована в пространстве, и его движение превращается в последовательность некоррелированных перескоков между молекулярными узлами. Однако такое движение, которое не зависит от температуры, нельзя объяснить в рамках существующих моделей перескоков.

Дополнительные данные, свидетельствующие о неприменимости модели малых поляронов в высокотемпературной области ( $T \geq 100 \text{ К}$ ), были получены Шейном и Макги [343] при измерении подвижности в кристаллах антрацена и нафталина в сильных электрических полях. В работах Шейна и др. [345, 343] показано, что дрейфовая подвижность электронов в направлении оси  $c'$  антрацена и нафталина не зависит от напряженности электрического поля (вплоть до напряженностей порядка  $\sim 17 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ ) при  $T = 100 \text{ К}$ . Этот результат не согласуется с предсказаниями теории малых поляронов, так же как и независимость подвижности  $\mu$  от температуры при  $T > 100 \text{ К}$ . Из теории следует, что при наличии электрического поля  $F$  энергия электрона  $E_0$  [см. рис. 2.6.10 и выражение (2.6.2.17)] должна зависеть от положения узла. Тогда условие переноса будет иметь вид

$$AQ_2 = AQ_1 + eFa, \quad (2.6.2.35)$$

а не (2.6.2.18), где  $a$  — расстояние до ближайшего соседа. Как показал Эфрос [94], при таких условиях подвижность определяется выражением

$$\mu \sim \frac{kT}{eFa} \sinh\left(\frac{eFa}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{(eFa)^2}{8E_b kT}\right), \quad (2.6.2.36)$$

где коэффициент пропорциональности зависит от того, является ли движение носителя адиабатичным [уравнение (2.6.2.29)] или неадиабатичным (2.6.2.30);  $E_b$  — энергия связи полярона.

Для  $T = 100 \text{ К}$  отсутствие зависимости подвижности  $\mu$  от напряженности поля, согласно выражению (2.6.2.36) (в пределах трехпроцентной ошибки эксперимента при наивысших значениях напряженности поля), предполагает наличие особых энергий связывания поляронов, а именно  $E_b \approx 21\text{—}35 \text{ мэВ}$  для антрацена и  $E_b \approx 22\text{—}26 \text{ мэВ}$  для нафталина [343]. А такие значения энергии связывания полярона требуют активированной температурной зависимости величины  $\mu$  при  $T \geq 100 \text{ К}$ , что противоречит данным эксперимента.

В случае узких зон все состояния имеют одинаковую заселенность, и подвижность равна

$$\mu \approx \frac{ea^2}{\hbar} \left(\frac{J\tau}{kT}\right) \left(\frac{J}{\hbar}\right), \quad (2.6.2.37)$$

где  $a$  — наименьшая постоянная решетки, а  $\tau$  — среднее время релаксации. Экспериментально установленное соотношение  $\mu_{c'c'} \approx \mu_{aa}$  означает, со-

гласно уравнению (2.6.2.37), что  $(J^2\tau)_{c'c'} \approx \frac{a^2}{(c')^2} (J^2\tau)_{aa} \approx 6,5(J^2\tau)_{aa}$ . Одна-

ко расчеты по зонной теории показывают, что  $(J_s)_{c'c'}$  (зона)  $\ll (J_s)_{aa}$  (зона), где  $J_s$  — статическая энергия переноса в идеальной решетке. Для того чтобы получить равенство значений  $\mu$ , требуется, чтобы  $\tau_{c'c'} \gg \tau_{aa}$ . Однако такое неравенство во временах релаксации физически не обосновано. Если бы выполнялось равенство  $\tau_{c'c'} \approx \tau_{aa}$ , то требовалось бы, чтобы имело место и равенство  $J_{c'c'} \approx J_{aa}$ . Но, поскольку  $(J_s)_{c'c'} \ll (J_s)_{aa}$ , необходимо сделать вывод, что помимо статической энергии переноса  $J_s$  существует еще и динамический вклад  $J_d$  в полную энергию переноса  $J$ , так что получаем соотношение

$$J = J_s + J_d, \quad (2.6.2.38)$$

в котором динамический член  $J_d$  сильно зависит от кристаллографического направления переноса, от температуры и относительной ориентации двух соседних молекул (рис. 2.6.16). Поскольку динамический член  $J_d$  энергии переноса описывает вклад фононов, он является монотонно уменьшающейся функцией снижающейся температуры. Как следует из рис. 2.6.8, подвижность дырок в нафталине изменяется пропорционально  $T^{-n}$  во всех кристаллографических направлениях в диапазоне температур от 250 до 350 К, т.е. имеем  $\mu \sim T^{-n} \sim J^2\tau/T$ . Поскольку  $J = J_s + J_d$ , то при  $J_d > J_s$  темпе-

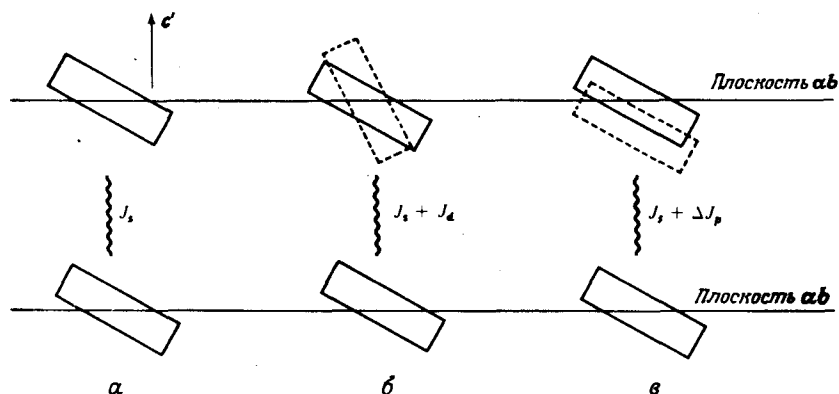


Рис. 2.6.16. Влияние вращения молекул (б) и давления (в) на энергию переноса  $J$  электрона между ближайшими соседями в направлении оси  $c'$ .  $J_d$  обозначает динамическую часть энергии переноса, отвечающую вкладу вращательных мод;  $\Delta J_p$  — изменения энергии вследствие гидростатического давления. Молекулы представлены схематически в виде прямоугольников.

ратурная зависимость подвижности  $\mu$  будет определяться температурной зависимостью  $J_d$ . Последняя же является сильной функцией температуры. Отсюда следует, что  $J_s > J_d$  при всех температурах в случае дырок. В пользу такого вывода говорит также независимость ширины валентной зоны от направления. Поэтому экспоненциальное уменьшение подвижности при температурах ниже 250 К не может быть явлением, связанным с шириной зоны, а указывает на наличие мелких ловушек глубиной  $E_t^h = 0,45 \pm 0,05$  эВ с концентрацией  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  [32].

Дополнительная энергия переноса  $J_d$  появляется вследствие модуляции статической энергии взаимодействия, определяющего перенос колебаниями решетки. Поэтому все теории, учитывающие это явление при рассмотрении переноса, называют теориями недиагонального разупорядочения с фононной стимуляцией. На значение переноса электронов, стимулированного фононами, в частности на влияние взаимодействия электронов с акустическими колебаниями решетки на подвижность носителей, впервые обратили внимание Госар и Чои [137]. Их расчет учитывал не только изменения энергии переноса  $J$  в результате близкого электрон-фононного взаимодействия, но также и влияние энергии локальной поляризации (т.е. локальных деформаций решетки) на подвижность электронов. Обнаружилось, что внедиагональное разупорядочение (изменения энергии переноса под действием фононов) вызывает существенные изменения в суммарном переносе тока, по крайней мере в кристаллах с узкими зонами. Это, по видимому, происходит вследствие быстрого изменения величины  $J$  с уменьшением межмолекулярного расстояния. Хотя эти явления ослабляют тем-

пературную зависимость подвижности, тем не менее оказалось, что полученная расчетная подвижность пропорциональна  $T^{-1/2}$  при высоких температурах в резком противоречии с экспериментальными данными (см. табл. 2.16). Более подробное обсуждение модели переноса Госара и Чои содержится в работе Другера [86].

В отличие от предложенной Госаром и Чои [137] трактовки взаимодействия между электронами и акустическими модами как изотропного Суми  $[10^* - 12^*]^{1)}$  выдвинул предположение, что избыточный член энергии переноса  $J_d$  обусловлен главным образом вращательными (либрационными) фононами и их вклад в значительной мере зависит от направления. Это подтверждается данными по антрацену, для которого имеются количественные расчеты [236, 130], показывающие, что исключительно малое значение расчетной статической энергии взаимодействия в направлении  $c'$  обусловлено почти полной взаимной компенсацией двух больших интегралов межмолекулярных взаимодействий с противоположными знаками. Это может быть следствием того обстоятельства, что избыточный электрон движется в зоне, построенной из разрыхляющих орбиталей, содержащих множество узлов. Взаимодействие между двумя соседними молекулами поэтому может привести к малому перекрытию их волновых функций вследствие взаимной компенсации. Притом, как будет видно из результатов исследований влияния сжатия кристалла, эта взаимная компенсация вызвана не изменением расстояния между молекулами, а скорее всего является следствием их взаимной ориентации. В валентной зоне применяются связывающие орбитали, содержащие меньшее число узлов, так что здесь компенсация маловероятна. Поскольку кристаллическая структура нафталина аналогична структуре антрацена, следует, вероятно, ожидать такую же картину и в случае нафталина. В противоположность полициклическим ароматическим молекулам молекулы в ион-радикальных солях TCNQ упакованы таким образом, что фазы волновой функции одинаковы для каждой молекулы в стопке. При этом достигается максимальная устойчивость упаковки и увеличивается подвижность носителей. (Более подробное рассмотрение вопроса см. в ч. 5.) Таким образом, легко представить, что небольшой поворот молекулы нафталина вокруг ее центра на несколько градусов ( $\sim 3-4^\circ$ ) по отношению к соседу вдоль направления  $c'$  должен привести к существенному относительному возрастанию энергии взаимодействия переноса электрона между ближайшими соседями. Это схематически иллюстрирует рис. 2.6.16, на котором показано также влияние гидростатического давления на величину  $J$ . Хорошо известно, что в первом приближении давление не вызывает изменений во взаимной ориентации молекул, и данные рис. 2.6.17 свидетельствуют о некотором снижении роли влияния на величину  $J_d$  межмолекулярного расстояния по сравнению с влиянием изменения относительной ориентации молекул.

В отличие от теории Госара и Чои, в которой доминирующая роль приписывалась взаимодействию электронов с акустическими фононами, подход

<sup>1)</sup> См. список дополнительной литературы. — Прим. ред.

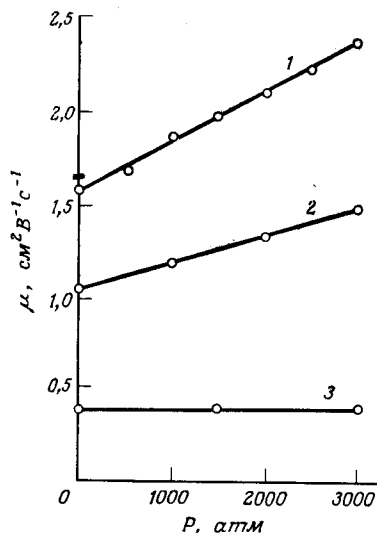


Рис. 2.6.17. Зависимость дрейфовой подвижности электронов от давления  $\mu(p)$  вдоль различных кристаллографических направлений в антрацене: 1 —  $20^\circ$  по отношению к оси  $a$  (параллельно плоскости  $ab$ ); 2 —  $20^\circ$  по отношению к оси  $b$  (параллельно плоскости  $ab$ ); 3 — перпендикулярно плоскости  $ab$  [203].

Суми сводит к минимуму роль последних, хотя данный вид рассеяния в плоскости  $ab$  определяет ширину электронных состояний. Предсказывалось, что температура перехода от зонного к перескоковому механизму переноса связана с энергией вращательных фононов (энергией активации подвижности в области 2 на рис. 2.6.6) соотношением

$$T_i \approx \hbar\omega/k, \quad (2.6.2.39)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Например, при  $T \approx 100$  К  $\hbar\omega \approx 70$  см $^{-1}$ . Суми применил общий метод теории линейного отклика Кубо [223] и предположил, что движение электронов в направлении  $c'$  некогерентно (перенос путем перескоков), а в плоскости  $ab$  когерентно (зоноподобный перенос).

Было обнаружено, что величина подвижности в направлении  $c'$  при комнатной температуре зависит: (а) от расстояния  $c_\perp$  между двумя соседними молекулами, (б) от константы взаимодействия  $\gamma$  между либрационной модой и носителем заряда (в энергетических единицах) и (в) от ширины зоны  $\Delta$  в плотноупакованной плоскости когерентного переноса. Следовательно, в области температурно-независимой подвижности (область 1 на рис. 2.6.6)  $\mu_{c'c'}$  равно

$$\mu_{c'c'} \approx \frac{4\pi}{\Delta} \gamma \frac{ec^2}{\hbar}. \quad (2.6.2.40)$$

Таким образом, любое изменение подвижности электронов в направлении  $c'$  при комнатной температуре при дейтерировании непосредственно отражает относительную величину  $\gamma$  при условии, что  $c_\perp$  и  $\Delta$  существенно не изменяются. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2.6.5,

указывают на то, что  $\gamma$  (для дейтерированного антрацена)  $< \gamma$  (для протонированного), поскольку значения  $c_\perp$  и  $\Delta$  при дейтерировании изменяются незначительно. Изменения энергии либрационных фононов в результате дейтерирования малы (характеристические частоты понижаются) по сравнению с изменениями энергий акустических и оптических фононов. Можно ожидать, что при любой данной температуре в дейтерированном соединении существует больше либрационных мод, пригодных для связи, чем в недетерированном; следовательно, дейтерирование должно привести к понижению температуры перехода от перескокового к зонному механизму переноса. Однако, поскольку в дейтерированном соединении константа взаимодействия  $\gamma$  слабее, происходит компенсация увеличения числа фононов, и температура перехода должна изменяться очень мало или даже вообще не изменяется. Именно это, по-видимому, и имеет место [344]. В случае фторированных ароматических кристаллов влияние акустических и оптических фононов должно быть еще более ярко выражено, приводя к усиленной локализации электронов и более сильному преобладанию перескокового переноса электронов по сравнению с протонированными кристаллами; любое влияние либрационного взаимодействия должно быть минимальным. Такие кристаллы, очевидно, лучше описываются поляронной теорией Холштейна.

При низких температурах ( $T \leq \hbar\omega$ ), когда вращательные состояния мало заселены, имеем

$$\mu = (\hbar\omega/kT) \exp(\hbar\omega/kT). \quad (2.6.2.41)$$

Следовательно, при понижении температуры величина  $\mu$  возрастает. Применение теории Суми [12\*] к кристаллам нафталина предсказывает зависимость величины  $\mu_{c'c'}$  от температуры, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными при использовании следующих значений энергии взаимодействия:  $\delta = 56$  см $^{-1}$  для электрон-фононного взаимодействия (оптические или акустические фононы),  $\gamma = 2,8$  см $^{-1}$  для электрон-либрационного взаимодействия. Ширина зоны принимается равной  $\Delta \approx 700$  см $^{-1}$ . Эти значения приводят к величине статической энергии переноса в направлении  $c'$ , равной  $J_s \approx 3,5$  см $^{-1}$ , и соответственно к ширине зоны  $\sim 4J_s \approx 14$  см $^{-1} \approx 0,4$  мэВ в согласии с известными расчетами [197, 361, 362]. В теории Суми не рассматривается самозахват поляронов, что можно считать оправданным, поскольку полученная энергия электрон-фононного взаимодействия составляет лишь одну десятую ширины зоны, т.е.  $\delta/\Delta \approx 0,1 < 0,5$  (более подробное обсуждение вопроса см. в работе Суми [13\*]). Если считать, что тепловая энергия распределена равномерно между тремя колебательными модами, то можно оценить динамическую (недиагональную) энергию взаимодействия, определяющего перенос:

$$J_d \approx (\gamma kT/3)^{1/2} \approx (\Delta kT/240\pi)^{1/2} \approx 14 \text{ см}^{-1}. \quad (2.6.2.42)$$

Эта энергия в четыре раза превосходит статическую энергию переноса  $J_s \approx 3,5$  см $^{-1}$ . Такое большое значение отношения  $J_d/J_s$  находится в согласии с сильным влиянием взаимодействия с либрационным движением.

Согласно теории Суми, для движения электронов в плоскости  $ab$  ожидается зоноподобная подвижность с температурной зависимостью  $T^{-1.5} + T^{-2.0}$  при условии  $\hbar\omega < kT < \Delta$ . Такое предсказание в случае переноса электронов вдоль оси  $b$  в кристалле нафталина не согласуется с почти полным отсутствием температурной зависимости подвижности при  $T > 150$  К и переходом к зонному переносу при  $T < 100$  К [344]. Это расхождение между теорией и экспериментальными данными, вероятно, можно было бы устранить путем учета недиагонального разупорядочения вдоль оси  $b$ , вызванного локальными вращательными модами.

Дополнительные выводы в пользу модели переноса Суми [10\*—12\*] получены в расчетах, предсказывающих насыщение дрейфовой скорости  $v_{c'c'}$  в направлении  $c'$  при температуре  $T \leq 180$  К, когда разность энергий  $eFa$ , создаваемая электрическим полем  $F$  между двумя соседними плоскостями  $ab$ , разделенными расстоянием  $a$ , будет превышать либрационную энергию  $\hbar\omega$ , т.е. когда  $F \approx 2 \cdot 10^5$  В·см $^{-1}$ , что превышает величину электрического поля, которую использовали Шейн и Макги [343]. Дрейфовая скорость в направлении оси  $c'$  равна разности скоростей в прямом и обратном направлениях:

$$v_{c'c'} = a[1 - \exp(-eFa/kT)][J_s^2 f(F) + \gamma \hbar\omega g(F)], \quad (2.6.2.43)$$

где  $J_s^2 f(F)$  отвечает вкладу жесткой решетки в вероятность перехода, а величина  $\gamma \hbar\omega g(F)$  возникает вследствие либрационного взаимодействия. Функции  $f$  и  $g$  зависят от плотности состояний. При  $kT \gg eFa$  эти функции не зависят от  $F$ , поэтому  $v_{c'c'} \sim F$ . Суми полагает, что при более высоких полях  $F \geq 2 \cdot 10^5$  В·см $^{-1}$ , т.е. при  $kT \approx eFa$  величина  $f(F)$  мала по сравнению с  $g(F)$  и  $g(F)$  не зависит от поля; тогда

$$v_{c'c'} \sim [1 - \exp(-eFa/kT)]. \quad (2.6.2.44)$$

Подтверждение насыщения дрейфовой скорости при более высоких напряженностях поля и при низких температурах ( $< 180$  К) было дано Накано и Маруямой [286]. Авторы наблюдали насыщение величины  $v_{c'c'}$  при  $F \geq 1,8 \cdot 10^5$  В·см $^{-1}$  и при 140 К [это значение  $F$  превышает наибольшую напряженность поля, использованную в работе Шейна и Макги [343] для электронов в антрацене и в согласии с уравнением (2.6.2.44)], в то время как при  $T = 290$  К  $v_{c'c'} \sim F$  для электронов при напряженности поля вплоть до  $3 \cdot 10^5$  В·см $^{-1}$ . Это показывает, что вращательные моды играют важную роль. Кроме того, было обнаружено, что в случае жидких углеводородов типа метана или этана подвижности резко отличаются. Так, подвижности электронов в метане порядка  $500$  см $^2$ В $^{-1}$ с $^{-1}$ , в то время как в этане  $\mu = 40$  см $^2$ В $^{-1}$ с $^{-1}$  [81], причем введение 4 мол. % этана в метан уменьшает подвижность электронов по крайней мере в три раза [17]. Возможно, что теория Суми применима к таким жидким системам. Незначительное влияние давления на интегралы переноса в кристаллах указывает на то, что небольшие изменения локальной плотности, обычно имеющие место в жидкостях, не будут оказывать такого сильного влияния на подвижность, как либрационное движение, если в результате этого движения

появляется анизотропия. Так, в метане либрации не приводят к изменению конфигурации, тогда как в этане они изменяют относительную ориентацию соседних молекул и таким образом влияют на фазовые соотношения волновых функций электрона при его движении от одной молекулы к соседней.

Интересный новый подход к вопросу о движении носителей был предложен Кенкре и др. [201]. Авторы применили метод, разработанный ими на основе преобразования Фурье зависящих от времени скоростей переноса, определенных обобщенным кинетическим уравнением [200], в применении к автокорреляционной функции скорости  $\psi_{vv}(t)$ :

$$\psi_{vv}(t) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial k^2} \sum_{l,m} W_{l,l+m}(t) \exp(ikm) \right]_{k=0}, \quad (2.6.2.45)$$

где скорости переноса  $W_{l,l+m}(t)$  определяются уравнением (1.6.2.12). Функциональная зависимость  $W_{l,l+m}(t)$  и уравнение (2.6.2.45) дают комплексную проводимость  $\sigma(\omega)$ , поскольку, согласно теории линейного отклика,

$$\sigma(\omega) = (\hbar\omega/2) \coth(\hbar\omega/2kT) \int_0^{\infty} dt \psi_{vv}(t) \exp[-(\epsilon + i\omega)t], \quad (2.6.2.46)$$

где  $\epsilon$  — малая величина, сходящаяся к нулю после интегрирования. Пользуясь моделью Хакена — Штробля [140], в которой флуктуации энергии узла и энергия переноса электронов вследствие колебаний решетки рассматриваются как быстро изменяющиеся величины по сравнению с движением электрона (см. уравнения 1.6.2.06 и 1.6.2.07), и учитывая только взаимодействия между ближайшими соседями, Кенкре и др. [201] показали, что проводимость на постоянном токе равна

$$\sigma_{dc} \equiv \text{Re} \sigma(\omega) \approx (kT)^{-1} [2\gamma_1 + J^2/(\gamma_0 + \gamma_1)]. \quad (2.6.2.47)$$

Поскольку  $\sigma \sim \mu \sim D$ , то в силу общей применимости соотношения Эйнштейна уравнение (2.6.2.47) принимает форму, идентичную (за исключением постоянных) уравнению (1.6.2.09) для коэффициента диффузии экситонов. Как было показано в случае диффузии экситонов, первый член  $2\gamma_1$  описывает чисто перескоковую часть движения и возникает из-за нелокальных флуктуаций (недиагональной разупорядоченности ближайших соседей). Второй член уравнения (2.6.2.47) является комбинацией когерентной и некогерентной частей,  $J$  — статическая энергия взаимодействия между ближайшими соседями, а  $\gamma_0$  — локальная флуктуация энергии узла. Если учитывать только влияние единственного характеристического фонона  $\hbar\omega$ , получается довольно хорошее согласие между теоретической и наблюдаемой подвижностью в направлении оси  $c'$  кристалла нафталина. Этому можно дать полуколичественное объяснение, если учесть, что при  $kT > \hbar\omega$ ,  $\gamma_i = \gamma_i kT/\hbar\omega$ ,  $i = 0,1$ ,  $\bar{\gamma}_i$  не зависит от температуры, что приводит к проводимости на постоянном токе, совершенно не зависящей от температуры:

$$\sigma_{dc} \approx (2\bar{\gamma}_1/\hbar\omega) [1 + J^2(\hbar\omega)^2/2\bar{\gamma}_1(\bar{\gamma}_0 + \bar{\gamma}_1)k^2T^2], \quad (2.6.2.48)$$

в то время как при  $\hbar\omega \geq kT$   $\bar{\gamma}_i = \gamma_i \exp(-\hbar\omega/kT)$  и величина  $\sigma_{dc}$  возрастает с понижением температуры:

$$\sigma_{dc} \sim (J^2/kT) \exp(\hbar\omega/kT). \quad (2.6.2.49)$$

К сожалению, данное рассмотрение подвижности носителей ограничено одномерным случаем и не дает достаточно точной физической картины. Так, например, оно не позволяет идентифицировать фононные моды, играющие существенную роль в определении температурной зависимости подвижности. Обобщение этой теории таким образом, чтобы она учитывала также влияние высоких напряженностей электрического поля и анизотропное трехмерное движение, было бы хорошей проверкой ее применимости.

Итак, в настоящее время нет удовлетворительной теории, описывающей температурную зависимость подвижности электронов в кристаллах типа антрацена. Это связано с тем, что все члены уравнения (2.6.2.01) имеют сравнимые величины. Особенно сложной проблемой является объяснение независимости подвижности от температуры в области  $T > 100$  К. Интересно отметить, что в случае движения ионов через раствор произведение подвижности ионов и вязкости растворителя является величиной постоянной, не зависящей от температуры. Это известное правило Вальдена [132]. В случае органических кристаллов говорить о вязкости растворителя, естественно, нельзя. Однако здесь, для того чтобы носитель мог успешно занять узел решетки, необходима соответствующая локальная конфигурация этого узла. Такая локальная конфигурация узла может служить некоторым аналогом вязкости, ибо этот фактор всегда выступает в связи с движением носителей заряда и, как и вязкость, становится все менее существенным с ростом температуры. Было бы интересно глубже проследить эту аналогию.

### 2.6.3. Дрейфовые подвижности позитронов

Как уже обсуждалось выше, при движении электрона через кристаллическую решетку он взаимодействует с локальными возмущениями в распределении зарядов, с молекулами примеси и вакантными орбиталями, которые могут связывать электрон на время, большее, чем невозмущенное время пролета. Все эти воздействия трудно, но все же необходимо отделить друг от друга для адекватного описания переноса электрона. Перспективным и полезным в самых общих условиях методом оценки дрейфовой подвижности свободного электрона в диэлектриках при высокой плотности ловушек для электронов (как это имеет место в аморфных материалах) является метод измерения подвижности позитронов. Ловушки для электронов могут создаваться химическими примесями или структурными дефектами. Ловушкой для позитрона химическая примесь не может служить, ибо в ней нет устойчивой орбитали, которую позитрон мог бы занять и образовать промежуточное ионное состояние, как это было бы в случае электрона; вместо этого позитрон может проникнуть на любую занятую орбиталь

независимо от ее заселения электронами и аннигилировать с электроном. Химическая примесь может, однако, действовать как рассеивающий центр, потому что она искажает локальное электрическое поле. Структурный дефект может существовать в виде вакансии или в виде деформированной области вокруг линии дислокации (см. рис. 2.4.2 и 2.4.3). Позитроны могут быть захвачены вакансиями и структурными дефектами, если при этом получается выигрыш в энергии поляризации, точно так же, как это имеет место в случае электронов [138]. Если подвижность позитрона окажется значительно выше подвижности электрона, можно считать, что подвижность электрона определяется химической примесью. Такой вывод подкрепляется измерением температурной зависимости подвижности. Если подвижность позитрона меняется пропорционально  $T^{-n}$ , где  $n > 1$ , то можно считать, что он движется в зоне и подвержен лишь рассеянию на фононах.

Позитроны (полученные из  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{68}\text{Ge}$  или из других естественных излучателей  $\beta^+$ -частиц) при инжекции в кристалл, как известно, термализуются за время, которое мало по сравнению с временем жизни  $\tau$ . Поэтому их длина диффузии очень мала по сравнению со средней длиной пробега, и точка аннигиляции позитрона практически совпадает с местом, где он термализовался (с точкой внедрения). Определение изменения точки внедрения позитрона (по траекториям двух коллинеарных  $\gamma$ -квантов с энергией 0,511 МэВ, разлетающихся под углом  $180^\circ$  друг к другу) под действием внешнего электрического поля дает возможность найти величину подвижности. Схема установки для измерений профиля внедрения позитронов приводится на рис. 2.6.18; типичная кривая показана на примере полиэтилена на рис. 2.6.19.

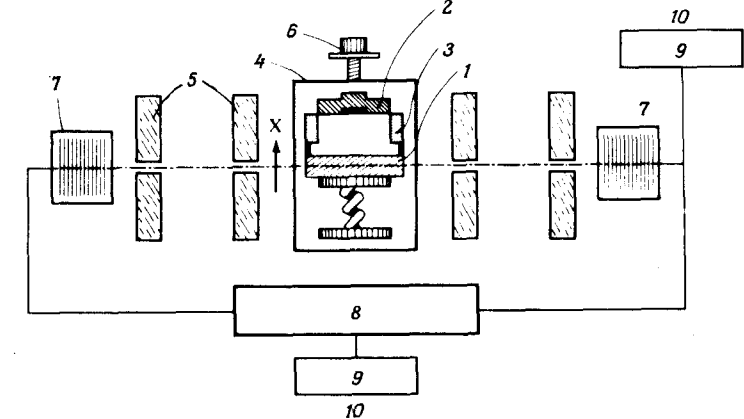


Рис. 2.6.18. Схема установки для измерения профилей внедрения позитронов [48]. Образец (1) и источник позитронов (2) закреплены с помощью прокладок (3) на пластине (4), которая может перемещаться относительно щели (5) при помощи микрометрического винта (6). Детекторы совпадения (7) для регистрации рентгеновских квантов, идущих под углом  $180^\circ$ , фиксируют события позитрон-электронной аннигиляции. 8 — блок совпадения; 9 — счетчик импульсов; 10 — каналы счета.

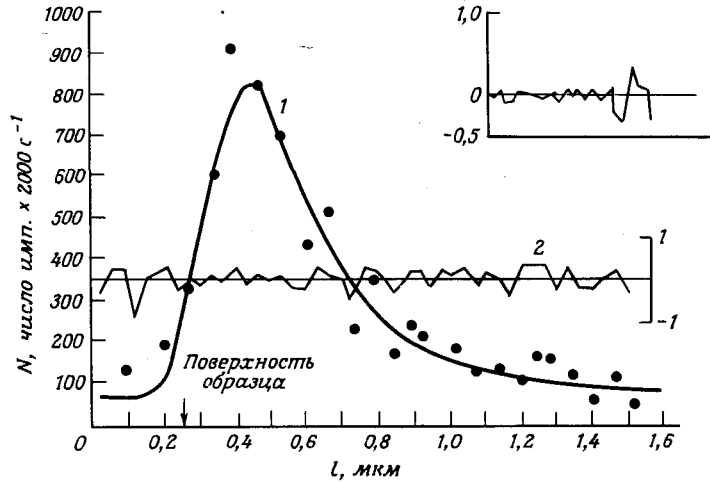


Рис. 2.6.19. Профиль внедрения позитронов в полиэтилене в отсутствие внешнего электрического поля при степени кристалличности 53% ( $l$ ).  $\rho = 0,929 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , средняя постоянная пробега  $\alpha = 42,6 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Источником позитронов служит  $^{22}\text{Na}$ . Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная кривая — расчету. 2 — средние статистические остатки. На врезке показана функция автокорреляции. (Брандт и др., неопубликованные данные.)

Из рис. 2.6.19 видно, что профиль внедрения носит экспоненциальный характер в соответствии с предположением Бете и др. [35, 34]. Брандт и Паулин [48] и Мурино и др. [280] проверили это предположение, измерив профили  $P_{(+)}(x)$  для ряда материалов. В общем случае имеем

$$P_{(+)}(x) = \exp(-\alpha_{(+)}x), \quad (2.6.3.01)$$

где

$$\alpha_{(+)} = C_{(+)} \frac{d}{E_M^{\beta_0}}; \quad (2.6.3.02)$$

здесь  $d$  — плотность образца,  $E_M$  — средняя энергия (в МэВ) позитронного спектра, а  $C_{(+)}$  и  $\beta_0$  — эмпирические параметры, которые обычно являются сложными функциями атомной массы и заряда ядра.

Наложение внешнего электрического поля  $F$  вдоль направления внедрения сообщает подвижным позитронам результирующую дрейфовую скорость  $v_d(F)$ . Если  $\tau_c$  — время жизни этих подвижных позитронов в объеме, то кривая распределения в объеме смещается в среднем на величину  $v_d(F)\tau_c$ . Измеряя относительное изменение  $\Delta N/N_{off}$  скоростей счета с полем ( $N_{on}$ ) и в отсутствие поля ( $N_{off}$ ) в фиксированной точке, можно определить дрейфовую подвижность позитронов

$$\mu_{(+)} = \frac{1 + \alpha_{(+)}\tau_c F}{\alpha_{(+)}\tau_c F} \left( \frac{\Delta N}{N_{off}} \right) \approx \frac{N_{on} - N_{off}}{\alpha_{(+)}\tau_c N_{off} F}, \quad (2.6.3.03)$$

если  $\tau_c \alpha_{(+)} v_d(F) \ll 1$  и  $\mu > 1$ . Уравнение (2.6.3.03) предполагает, что все позитроны свободны. В тех случаях, когда они образуют позитроний (связанное состояние, состоящее из позитрона и электрона) или захватываются ловушками, уравнение (2.6.3.03) следует умножить на поправочный коэффициент  $A(F, T)$ , который по существу выражает долю свободных позитронов как функция напряженности поля  $F$  и температуры  $T$ . Использование уравнения (2.6.3.03) требует также независимого определения времени  $\tau_c$ , которое, подобно величине  $A(F, T)$ , весьма чувствительно к температуре, но не зависит от напряженности поля.

Работа Мурино и Брандта [279] является интересным примером использования этого метода. Авторы измерили дрейфовые подвижности позитронов в полиэтилене с различной степенью кристалличности, определенной при помощи дифракции рентгеновских лучей (Мурино, неопубликованные данные). На рис. 2.6.20 представлен график относительной скорости счета  $\Delta N/N_0$  как функция приложенного поля для пяти изученных образцов. Наклоны этих графиков в соответствии с уравнением (2.6.3.03) прямо пропорциональны подвижностям. Найденные таким способом подвижности пред-

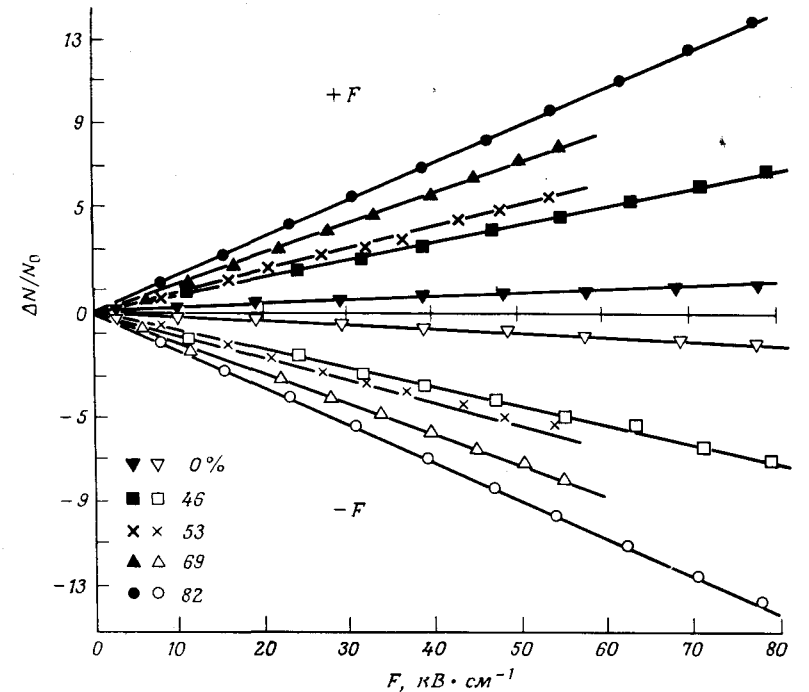


Рис. 2.6.20. Относительное изменение  $\Delta N/N_0$  числа регистрируемых  $\gamma$ -квантов в зависимости от напряженности поля  $F$  для пяти различных образцов полиэтилена, обладающих различной степенью кристалличности. (Мурино, неопубликованные данные.)

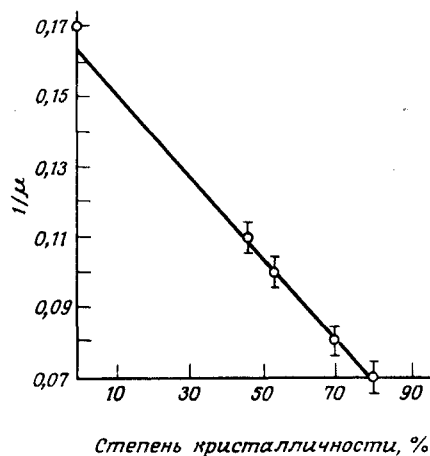


Рис. 2.6.21. Зависимость величины  $\mu^{-1}$  от степени кристалличности полиэтилена. Подвижности рассчитывались согласно уравнению (2.6.3.03). (Брандт и Мурино, неопубликованные данные.)

Образец	$\mu$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
Полиметилметакрилат	
Перфторэтилен	$< 0,4$
Полиэтилен	
Степень кристалличности, %	
0	6
46	$8,8 \pm 0,4$
53	$9,8 \pm 0,4$
69	$12,5 \pm 0,4$
82	$13,1 \pm 0,3$

ставлены на рис. 2.6.21, на котором четко видна зависимость величины  $\mu$  от степени кристалличности. При таких относительно низких напряженностях поля (порядка  $70 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) не следует ожидать явлений, связанных с горячими позитронами. Действительно, в пределах ошибки эксперимента график зависимости величины  $\Delta N/N_0$  от напряженности поля  $F$  представляет прямую линию (рис. 2.6.20). Как и следовало ожидать, достаточно ясно проявляется возрастание подвижности с увеличением степени кристалличности образца, что связано с уменьшением рассеяния на дефектах. На рис. 2.6.22 приводится температурная зависимость дрейфовой подвижности в образце с 46%-ной кристалличностью. В пределах изученного диапазона температур подвижность изменялась согласно зависимости  $T^{-3/2}$ , как и следовало ожидать для позитронов, которые термализуются до аннигиляции и вдобавок рассеиваются лишь на акустических фонах [31].

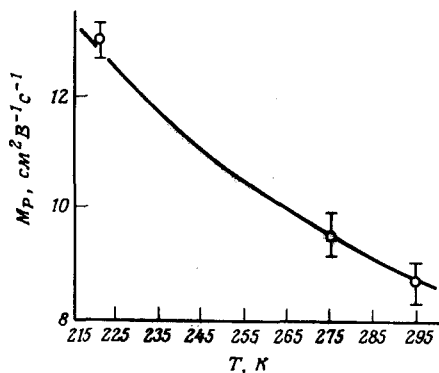


Рис. 2.6.22. Температурная зависимость дрейфовой подвижности позитронов в образце полиэтилена с 46%-ной степенью кристалличности. Сплошная линия отвечает зависимости  $\mu = (1,6 \cdot 10^4) T^{-1,33 \pm 0,13}$ . (Брандт и Мурино, неопубликованные данные.)

$T$ , К	$\mu$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$
295 (комн. темп.)	$8,75 \pm 0,35$
275 (лед с водой)	$9,5 \pm 0,41$
220 (сухой лед с ацетоном)	$13,0 \pm 0,29$

В тех случаях, когда эффективные массы позитронов и электронов (или дырок) не слишком отличаются друг от друга, подвижность позитронов дает верхнюю границу дрейфовой подвижности электронов по двум причинам: (а) поскольку ловушки для электронов неэффективны в качестве ловушек для позитронов, подвижность характеризует только рассеяние на фонах и ее характер не маскируется более эффективным действием примесей; (б) эффективное поперечное сечение рассеяния позитронов всегда меньше, чем в случае электронов, вследствие того, что электроны могут образовывать ридберговские состояния большого радиуса с молекулами кристалла-хозяина [254], в то время как позитроны таких состояний не образуют. Поэтому средняя длина пробега у позитронов всегда будет больше, чем у электронов.

Предположение о равенстве эффективных масс электронов и позитронов не выдерживает критики, поскольку энергии электронной поляризации, связанной с каждой частицей, различны. Электроны могут занимать состояния только в соответствии с принципом Паули, уменьшая таким образом устойчивость, связанную с доступностью увеличенной плотности состояний. Позитроны не связаны запретом Паули, поэтому для них возможна высокая плотность состояний, а значит, более высокая поляризуемость и более значительная эффективная масса. Таким образом, взаимодействие с решеткой усиливается, и в случае ковалентно связанных кристаллов образуется позитронное поляроноподобное состояние с эффективной массой, превышающей эффективную массу электрона примерно в пять — десять раз. Так, например, в германии эффективная масса позитрона имеет порядок величины массы электрона  $m_e$  [271], тогда как эффективная масса электрона равна  $\sim 0,2m_e$  [211]. В органических кристаллах химические примеси являются гораздо более эффективными ловушками для электронов, чем для позитронов, так что, если эффективная масса позитрона даже в десять раз превышает эффективную массу электрона, подвижность электрона все же будет меньше подвижности позитрона из-за преобладающего влияния ловушек на величину подвижности электрона.

## 2.6.4. Холловская подвижность

Измерение эффекта Холла дает возможность определить плотность и подвижность носителей заряда, причем последняя может быть непосредственно сопоставлена с микроскопической подвижностью независимо от наличия захвата, и в этом отношении холловское значение подвижности может сильно отличаться от значения дрейфовой подвижности, особенно в органических диэлектриках, в которых превалирует захват на ловушках.

Если в проводнике проходит ток плотностью  $J_x$  в направлении  $x$  и этот проводник помещается в поперечное магнитное поле напряженностью  $H_z$ , то в образце создаются напряжение  $U_H$  и электрическое поле  $F_y$  в направлении оси  $y$  [319]. Напряжение  $U_H$  называется холловским напряжением, и его полярность частично определяется знаком носителя. Электрическое по-

ле  $F_y$  является функцией как магнитного поля  $H_z$ , так и плотности тока  $J_x$ , и обе эти величины входят в выражение для коэффициента Холла  $R_H$ :

$$R_H \equiv \frac{F_y}{H_z J_x}. \quad (2.6.4.01)$$

Для свободных электронов (или дырок) плотностью  $n$  в системах, характеризующихся постоянным временем релаксации носителей (т.е. независимым от  $k$ ) и обладающих сферическими энергетическими поверхностями (т.е. с эффективной массой, независимой от  $k$ ), имеем  $R_H = -(ne)^{-1}$ , где  $R_H > 0$  в случае положительных носителей и  $R_H < 0$  для отрицательных носителей заряда. Следовательно, измерение  $R_H$  дает возможность определить плотность свободных носителей  $n$ . В общем случае монополярной проводимости  $R_H = \alpha/ne$ , где  $\alpha$  — постоянная, имеющая порядок единицы и зависящая не только от дисперсии энергии носителей, но также и от величины времени релаксации, и от его зависимости от энергии.

Поскольку  $F_y \neq 0$ , результирующее внутреннее электрическое поле не параллельно направлению тока, и мерой этого отклонения является угол Холла  $\theta_H$ , который определяется как

$$\operatorname{tg} \theta_H = \frac{F_y}{F_x}. \quad (2.6.4.02)$$

Величина  $\theta_H$  имеет фундаментальное значение, поскольку она является мерой микроскопической подвижности носителей. Холловскую подвижность  $\mu_H$  обычно выражают через  $\theta_H$  следующим образом:

$$\mu = \frac{1}{H_z} \operatorname{tg} \theta_H. \quad (2.6.4.03)$$

Эта величина редко совпадает с дрейфовой подвижностью  $\mu_D$  носителей, где

$$\mu_D = \frac{\sigma}{n|e|}. \quad (2.6.4.04)$$

и  $\sigma$  — макроскопическая удельная электропроводность. Захват ловушками понижает значение  $\mu_D$ , однако не влияет на величину микроскопической (или холловской) подвижности. В этом обстоятельстве кроется важность определения величины  $\mu_H$ . В простых металлах  $\mu_H = \mu_D$ , тогда как в полупроводниках (в которых в проводимости могут участвовать носители обоих знаков)  $\mu_D/\mu_H > 1$ , причем точное значение этого отношения определяется зависимостью рассеяния носителей от энергии.

В зонной модели переноса расчет величины  $\mu_H$  можно провести на основании решения уравнения Больцмана (2.6.2.05) (см., например, [424]). Только в случае узких зон, т.е. зон, сравнимых с величиной  $kT$  или еще уже, наблюдаются отклонения от классического значения  $R_H = -(ne)^{-1}$ . Теоретические расчеты величины  $R_H$  учитывают холловскую проводимость

$\sigma_{yx}(H_z)$  в присутствии магнитного поля  $H_z$ , когда электрическое поле  $F_x$  приложено в направлении протекания результирующего тока. В приближении постоянства времени релаксации (см. разд. 2.6.2а) и в предельном случае узких зон Фридман [112] показал, что имеет место следующая температурная зависимость для постоянной Холла:

$$R_H^{xx}(T) = \frac{-\sigma_{yx}(H_z)}{H_z \sigma_{xx}(0) \sigma_{yy}(0)} = c_1 T \left( 1 + \frac{c_2}{T} + \dots \right), \quad (2.6.4.05)$$

где величины  $c_1$  и  $c_2$  зависят от формы энергетических зон  $E(k)$  состояний носителей, т.е. являются функциями энергетических параметров  $E_\alpha$ ,  $E_\beta$  и  $E_\gamma$ , которые входят в уравнение (2.3.5.06). Получены следующие теоретические значения  $c_1$  для антрацена:  $c_1 > 0$  для электрона и  $c_1 < 0$  для дырки при направлении магнитного поля  $H_z$  параллельно кристаллографической оси  $c'$  и электрического поля  $F_x$  вдоль оси  $a$ . Следовательно,  $R_H^{ba} > 0$  для электрона и  $R_H^{ba} < 0$  для дырки, т.е. знаки противоположны знакам носителей заряда [см. уравнение (2.6.4.01)]. Это предсказанное теорией anomальное изменение знака является прямым следствием участия в переносе носителей, имеющих все возможные эффективные массы, в соответствии с дисперсионным соотношением; в зоне шириной  $< kT$  при комнатной температуре почти все состояния имеют одинаковый статистический вес, определяемый бoльцмановским множителем. Знак величины  $R_H$  решающим образом зависит от формы зоны проводимости, и поэтому каждый материал должен исследоваться отдельно. В случае антрацена предсказанная аномалия обусловлена особенностями узкой зоны. Из выражений (2.6.4.01), (2.6.4.02) и (2.6.4.04) следует, что

$$R_H = \pm \frac{1}{n|e|} \frac{\mu_H}{\mu_D} \quad (2.6.4.06)$$

(положительный знак для дырок, отрицательный для электронов). Таким образом, используя расчетные значения постоянных Холла  $R_H^{ba}$  (электрон)  $> 0$  и  $R_H^{ba}$  (дырка)  $< 0$  в уравнении (2.6.4.06), получаем для антрацена отношение  $\mu_H/\mu_D < 0$  при направлении электрического поля  $F$  параллельно плоскости  $ab$ , а магнитного поля  $H_z$  параллельно оси  $c'$ . Поскольку  $\mu_D > 0$ , это означает, что как для дырок, так для электронов  $\mu_H < 0$ . В соответствии с табл. 2.17 в случае антрацена имеем  $\mu_H < 0$  для дырок, но  $\mu_H > 0$  для электронов. Отсюда можно сделать вывод, что зонная модель неприменима для описания движения электронов в антрацене при комнатной температуре. В нафталине в отличие от антрацена величина  $\mu_H^{ba}$  отрицательна как для электронов, так и для дырок. Это могло бы служить указанием на то, что зонная модель удовлетворительно описывает перенос зарядов в нафталине при комнатной температуре. Однако, согласно данным Шейна (см. разд. 2.6.2б), перенос электронов в нафталине при комнатной температуре не отвечает ни зонному механизму, ни механизму перескоков. Следует учесть, что измерения холловской подвижности затруднительны в случае материалов, электропроводность которых имеет такие низкие значе-



Таблица 2.17. Значения холловских подвижностей  $\mu_H$  при комнатной температуре для кристаллов нафталина и антрацена  $\mu_H, \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$

F/H	В нафталине			В антраcene			
	a	b	c'	a	b	c'	
		Дырки [374]			Дырки [218]		
a	—	0,46	-2,9	—	7,6	-1,5	
b	-4,7	—	-4,4	-8,6	—	-3,1	
c'	-1,4	0,19	—	-3,8	7,0	—	
		Электроны [374]			Электроны [306, 307]		
a	—	1,7	-1,8	F    ab-плоскости: 5,5;			
b	0,55	—	-1,5	F    c' : 1,4; направление H не указано			
c'	0,54	1,3	—				

ния, как у органических кристаллов типа антрацена. Поэтому на основании этих исследований преждевременно делать далеко идущие выводы.

В ряде работ [352, 370] измерены холловские подвижности дырок в орторомбической сере. Наиболее важный результат — обнаружено, что значения дрейфовой и холловской подвижностей дырок при комнатной температуре почти одинаковы, а именно  $\mu_H \approx 6,6 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  по сравнению с величиной  $\mu_D \approx 5-10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [294]; установлена также температурная зависимость холловской подвижности типа  $\mu_H \sim T^{-2}$  при  $230 \text{ К} \leq T \leq 330 \text{ К}$ . Несмотря на то что температурная зависимость холловской подвижности спадает более круто, чем можно было бы ожидать для рассеяния на однофононной акустической моде в пределе широкой зоны ( $\mu_H \sim T^{-1/2}$ ), эти данные тем не менее согласуются с предельным случаем узкой зоны. Напомним, что  $\mu \sim \tau \langle v^2 \rangle T^{-1}$  [см. уравнение (2.6.2.09)]. В пределе узкой зоны величина  $\langle v^2 \rangle$  не зависит от температуры, и  $\tau \sim T^{-1}$  (см. табл. 2.16); следовательно,  $\mu \sim T^{-2}$ . Это плохо согласуется с примерным равенством подвижностей  $\mu_D$  и  $\mu_H$  для дырок, поскольку в случае узких зон  $kT \geq 2J$ , и

$$\mu_H \approx \left( \frac{J}{kT} \right) \mu_D, \quad (2.6.4.07)$$

где  $J$  — энергия переноса к ближайшему соседу. Согласие между соотношениями  $\mu_H \approx \mu_D$  и  $\mu_H \sim T^{-2}$  можно получить при условии, что ширина валентной зоны мала, однако не настолько, чтобы нельзя было применить уравнение (2.6.4.07).

Многие исследователи изучали эффект Холла при переносе малых поляронов [98, 284, 285, 15, 13\*, 115]. В случае зоноподобного переноса при тем-

пературах  $T < T_c$  (см. рис. 2.6.12) (где  $T_c$  — температура перехода от зонного переноса к механизму перескоков) расчет  $R_H$  (а также  $\mu_H$ ) может быть проведен в рамках уравнения Больцмана (2.6.2.05) [111]. В режиме перескоков (при  $T > T_c$ ) следует особо оговорить, является ли движение адиабатическим или неадиабатическим. Если перенос происходит путем перескоков, то носители заряда рассматриваются как локализованные на определенных молекулярных узлах. Поскольку перескоки между молекулярными узлами являются квантовомеханическими переходами, понятие скорости в классическом смысле не может быть применено к носителю. Поэтому часто высказывалось мнение, что при прыжковом переносе эффект Холла не может наблюдаться. Тем не менее эффект Холла в действительности имеет место и является следствием квантовомеханического интерференционного механизма, вовлекающего виртуальные переходные состояния, причем фазовые соотношения могут оказаться такими, что будет наблюдаться аномальный знак величины  $R_H$ . Такая квантовомеханическая интерференция обнаруживается, если учесть, что в присутствии магнитного поля энергия перехода  $J_{aa'}(H)$  от узла  $a$  к узлу  $a'$  равна [113]

$$J_{aa'}(H) = \exp \left[ - \frac{ie}{2\hbar c} H \cdot (a \times a') \right] J_{aa'}(0). \quad (2.6.4.08)$$

Из уравнения (2.6.4.08) следует, что в низшем порядке по возмущению магнитное поле не влияет на вероятность  $P$  перескока от  $a$  к  $a'$ . Поскольку  $P \sim |J_{aa'}(H)|^2 = |J_{aa'}(0)|^2$ , комплексный экспоненциальный множитель, содержащий  $H$ , становится равным единице. Однако, как видно на рис. 2.6.23, при переходе от  $a$  к  $a'$  носитель может совершить непрямой перескок: сначала от  $a$  к  $a''$ , а затем от  $a''$  к  $a'$ , равно как и непосредственно от  $a$  к  $a'$ . Путь  $aa'$ ,  $a'a''$  можно рассматривать как виртуальный путь, с которым связаны интерференционные явления, а следовательно, и перекрестные члены в выражении для полной вероятности перескока. Эти члены более высокого порядка содержат ненулевую зависимость от внешнего магнитного поля и вызывают изменение скорости перескоков, обусловленной магнитным полем, приводя таким образом к появлению эффекта Холла.

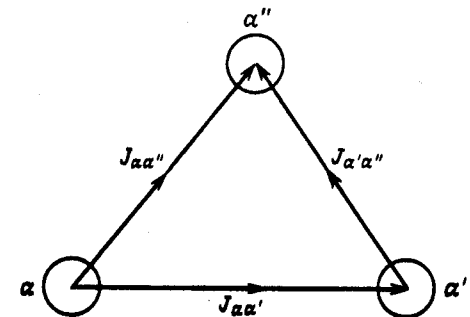


Рис. 2.6.23. Возможные пути перехода между двумя соседними узлами  $a$  и  $a'$ . Путь  $a - a' - a''$  — один из возможных виртуальных путей между  $a$  и  $a'$ . Существование таких путей обуславливает влияние магнитного поля на подвижность поляронов.

Итак, внешнее магнитное поле влияет на движение носителя лишь в том случае, если в перескоки вовлечены по крайней мере три молекулярных узла, связанных определенным фазовым соотношением [114]. Это фазовое соотношение между значениями  $J_{aa'}$ ,  $J_{a'a''}$  и  $J_{aa''}$  определяет знак их вклада в вероятность перехода. При расчетах  $\mu_H$  следует рассмотреть перескоки с учетом смещающего влияния приложенного электрического поля при перескоке носителя от данного узла на все возможные молекулярные узлы, хотя практически эти узлы обычно ограничиваются ближайшими соседями.

Фридман и Холштейн [114] рассмотрели треугольную решеточную структуру и в неадиабатическом пределе получили следующее выражение:

$$\mu_H = \frac{ea^2}{2h} J \left( \frac{\pi}{4kTE_2} \right)^{1/2} \exp \left[ - \frac{(E_3 - E_2)}{kT} \right], \quad (2.6.4.09)$$

где  $E_3$  — трехузловая, а  $E_2$  — двухузловая энергии активации, т.е.  $E_3$  есть минимальная энергия активации, необходимая для того, чтобы носитель перешел с первого узла на третий путем виртуального прохода через второй, а  $E_2$  — минимальная энергия активации для прямого перехода носителя. В общем случае  $2E_2 > E_3 > E_2$ , так что энергия активации холловской подвижности ниже энергии активации дрейфовой подвижности. На основе уравнения (2.6.2.19) минимальная двухузловая энергия активации  $E_2$  получается, если конфигурационная координата равна  $Q = Q_0/2$ , т.е.  $E_2 = \frac{1}{2}BQ_0^2$ . Такая энергия равна половине энергии связи полярона. Минимальная трехузловая энергия  $E_3$  получается как минимум выражения

$$W = B(Q - Q_0)^2 + 2BQ^2, \quad (2.6.4.10)$$

где  $Q = Q_0/3$ . Это дает  $E_3 = 2BQ_0^2/3 = 4E_2/3$ . Ожидаемый положительный знак отношения  $\mu_H/\mu_D$  получается из предположения об определенной структуре решетки. Величина и знак какого-либо перехода к  $\mu_H$  находятся в прямой связи со структурой решетки. При более сложном строении решетки, когда не все энергии переноса  $J$  к ближайшему соседу имеют один и тот же знак, возможно, что величина  $\mu_H$  будет отрицательной. В большинстве случаев в холловской подвижности доминируют трехузловые перескоки, поэтому знак  $\mu_H$  определяется знаком величин  $J_{aa'}$ ,  $J_{a'a''}$ ,  $J_{aa''}$  [285]. Это обстоятельство еще раз подчеркивает критический характер зависимости подвижности  $\mu_H$  от кристаллической структуры. Эмин и Холштейн [102] показали, что в адиабатическом приближении

$$\mu_H \sim Jg(T) \exp \left[ - \frac{(E_3 - 3J)}{3kT} \right]. \quad (2.6.4.11)$$

Температурная зависимость  $\mu_H$  может значительно отличаться от неадиабатического случая, в зависимости от относительных значений величин  $J$  и  $E_3$ . Что касается кристаллов полициклических ароматических углеводородов, то здесь требуются дальнейшие теоретические исследования эффекта Холла, поскольку в данном случае для описания переноса в определенных кристаллографических направлениях (например, в направлениях  $b$  и  $c'$  в нафталине) ни зонная модель, ни теория малых поляронов не применимы.

## Глава 2.7.

### Стационарный ток

#### 2.7.1. Процессы в объеме кристалла

**а. Основные уравнения для носителей заряда одного знака.** Инжекцию носителей заряда в диэлектриках первыми теоретически рассмотрели Мотт и Герни [276]. На основе этой работы Роуз [327], а несколько позже Роуз и Ламперт [329, 330] разработали упрощенную теорию токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), которую Хелфрих и Марк [151—153] последовательно применили к органическим кристаллам. Эта теория рассмотрена в работах Хелфриха [150], а также Ламперта и Марка [230].

Полный ток, протекающий в диэлектрике, определяется электрическим полем и наличием градиента носителей заряда. Соответствующие вклады проявляются в виде дрейфового и диффузионного токов.

В упрощенной теории диффузионные токи по ряду соображений не учитываются. Во-первых, такой учет значительно усложняет математическое описание, а во-вторых, пренебрежение диффузионными токами при описании системы не приводит к серьезным ошибкам, за исключением случаев низких напряжений (например, при фотогальваническом эффекте, см. разд. 2.2.10) и процессов вблизи электродов. Существуют, конечно, пути преодоления математических трудностей, возникающих при учете диффузии. Тем не менее полезно более точно установить условия, при которых диффузионными токами можно пренебречь. Ниже приводится развитый в работах Бонхэма и Джарвиса [44] анализ вольт-амперных характеристик стационарного тока, учитывающий эффекты диффузии.

Рассмотрим физическую систему, состоящую из органического кристалла толщиной  $L$ , снабженного электродами с обеих сторон (электроды могут и не быть одинаковыми). Рассмотрим случай монополярного тока, обусловленного инжекцией дырок из электрода. Инжекция электронов дает идентичную картину. Силы зеркального изображения не учитываются (обсуждение сил зеркального изображения см. в разд. 2.5.1г). Для удобства обычная энергетическая диаграмма, изображающая расположение энергетических уровней электронов для системы металл 1 — диэлектрик — металл 2 перевернута так, чтобы потенциальная энергия дырок возрастала по направлению снизу вверх. На рис. 2.7.1 показаны две диаграммы уровней энергий:  $a$  — обычная энергетическая диаграмма для потенциальной энергии электрона в валентной зоне;  $b$  — та же самая диаграмма в шкале потенциальной энергии дырок со значением  $E_F(0)$  выше, чем  $E_F(L)$ , т.е. у переднего электрода более высокий положительный потенциал, чем у тылового. Следовательно, напряжение, приложенное к кристаллу, равно  $[E_F(0) - E_F(L)]/e = U$ . В общем случае внешняя разность потенциалов между электродами не равна внутренней разности потенциалов  $V$ , за исключением ситуации, когда электроды идентичны. Если же контакты разные, то у каждой поверхности имеется свой неизвестный контактный по-

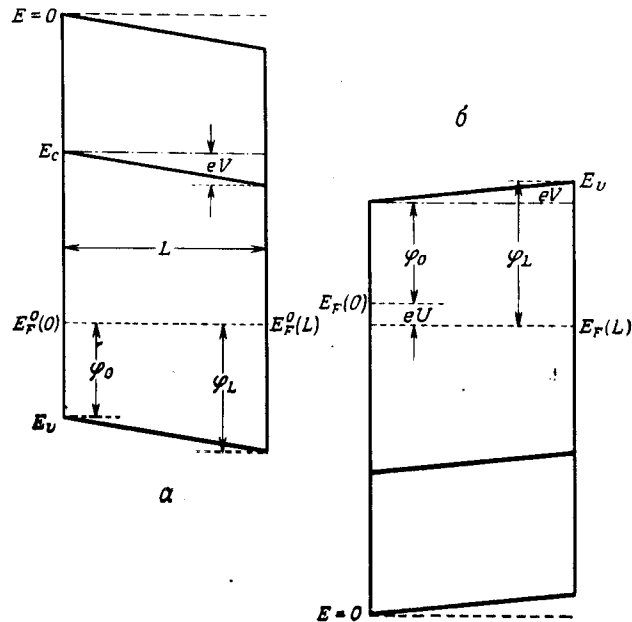


Рис. 2.7.1. Энергетические диаграммы для двух разных видов контактов с диэлектриком толщиной  $L$ :  $a$  — для потенциальной энергии электронов;  $b$  — для потенциальной энергии дырок.  $E_v$  — валентный уровень,  $E_c$  — уровень проводимости,  $V$  — внутренний потенциал,  $U$  — приложенное напряжение.  $E_F^0(0)$  и  $E_F^0(L)$  — соответственно уровни Ферми на переднем и тыловом электродах в условиях равновесия. Для неравновесных условий символы пишутся без верхних индексов.  $\varphi_0$  и  $\varphi_L$  — потенциальные барьеры для инжекции дырок на переднем и тыловом электродах соответственно.

тенциал, вносящий неопределенность в значение  $V$ . Если  $U$  намного больше разности работ выхода из электродов, можно с достаточной достоверностью полагать, что  $|V| = |U|$ .

Так как энергетическая диаграмма рис. 2.7.1,  $a$  изображена на рис. 2.7.1,  $b$  в перевернутом виде, то потенциальная энергия и потенциал дырок меняется в одном направлении. Загиб зон, обычно появляющийся у контактов, здесь не учитывается. Внутренняя разность потенциалов, которая определяет истинное направление движения положительного заряда, обозначена через  $V$  и описывается соотношением

$$V = V_L - V_0 = - \int_0^L F dx, \tag{2.7.1.01}$$

где  $F$  — электрическое поле внутри диэлектрика;  $V$  измеряется как разность между потенциалами внутри кристалла у тылового и переднего элект-

родов. В случае запирающих контактов, если потенциал  $V$  отрицателен (что обуславливает более высокий положительный потенциал у переднего электрода), электрическое поле внутри кристалла будет положительным, и направление дрейфового тока совпадет с направлением электрического поля  $F$ . Обычно суммарный ток имеет тот же знак, что и величина  $U$ , за исключением случая, когда в незамкнутой цепи имеется большая противоположная по знаку фото-э.д.с.

Из рис. 2.7.1,  $b$  следует, что

$$U = (\varphi_L - \varphi_0)/e - V, \tag{2.7.1.02}$$

а также, что разность  $\varphi_L - \varphi_0$  равна разности работ  $W$  выхода электронов из электродов, т.е.

$$W = W_0 - W_L = \varphi_L - \varphi_0, \tag{2.7.1.03}$$

или

$$U = \frac{W}{e} - V. \tag{2.7.1.04}$$

Остальные уравнения, описывающие монополярный ток дырок  $J$ , плотность свободного заряда  $\rho_f$  и внутреннее электрическое поле  $F$  для одномерной системы, имеют следующий вид:

$$J = \mu \rho_f F - D \frac{d\rho_f}{dx}, \tag{2.7.1.05}$$

где коэффициент диффузии носителей определяется их подвижностью  $\mu$  согласно уравнению Эйнштейна

$$D = \frac{\mu k T}{e}, \tag{2.7.1.06}$$

а электрическое поле определяется уравнением Пуассона

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \tag{2.7.1.07}$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, а суммарная плотность носителей заряда  $\rho$  является суммой свободных ( $\rho_f$ ) и захваченных ловушками зарядов ( $\rho_t$ );  $\rho = ne$ , где  $n$  число носителей заряда в  $1 \text{ см}^3$ . В общем случае плотность свободного заряда является функцией от суммарной плотности заряда  $\rho$  и координаты  $x$ :

$$\rho_f = \rho_f(\rho, x). \tag{2.7.1.08}$$

В уравнении (2.7.1.05) первый член описывает дрейфовый ток, который задается внутренним электрическим полем  $F$ , а второй член, содержащий коэффициент диффузии  $D$ , выражает диффузионный ток, обусловленный

градиентом концентрации зарядов. Мотт и Герни [276] показали, что при отсутствии ловушек решение уравнения (2.7.1.05) для случая омических контактов и в пренебрежении диффузией, а также скачками потенциалов у поверхности  $\varphi_0$  и  $\varphi_L$  имеет следующий вид:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.7.1.09)$$

Это уравнение является твердотельным аналогом закона Чайлда, описывающего ТОПЗ в вакууме. Если заряды захватываются ловушками, ток уменьшается иногда в  $10^8$  раз. Вольт-амперные зависимости при наличии ловушек для случаев различных пространственных и энергетических распределений и без учета диффузии рассчитывались неоднократно.

Рассмотрим сначала расчет, учитывающий энергетическое распределение ловушек. Однако вместо того чтобы разбирать каждое распределение в отдельности, приведем общее решение, учитывающее также и диффузию [44]; по ходу изложения обсудим также и частные случаи.

**б. Общее решение для режима ТОПЗ при монополярной инжекции носителей.** Решение уравнений (2.7.1.05)—(2.7.1.08) было получено несколькими авторами [369, 44]. Аналитическое решение (которое возможно только при отсутствии ловушек или наличии лишь мелких ловушек) требует применения весьма сложных математических функций. В результате численной обработки этих функций получены весьма полезные для экспериментаторов графические представления.

При численном решении, предложенном Бонхэмом и Джарвисом [44], поле  $F$  рассматривается как независимая переменная величина, а ловушки носителей заряда считаются мелкими и отвечающими дискретным значениям энергии или экспоненциально распределенными по энергиям. Далее предполагается, что  $\rho_f \ll \rho_i$  и параметры захвата не зависят от местоположения ловушек. При этих условиях из уравнения (2.4.3.23) получаем

$$\rho_f = \Theta \rho_i, \quad (2.7.1.10)$$

где величины  $\Theta$  и  $l$  характеризуют пространственное и энергетическое распределения ловушек и будут более подробно обсуждаться ниже.

Если токи ограничены пространственным зарядом, можно измерить  $\Theta = \Theta(U)$  как отношение наблюдаемой плотности тока к плотности тока в случае идеального режима ТОПЗ [согласно (2.7.1.09)] при том же напряжении. Тогда  $\Theta$  зависит от напряжения и увеличивается с ростом  $U$ , за исключением случая, когда наблюдаемая плотность тока квадратично меняется с напряжением. Для простоты удобно записать основные уравнения в безразмерных переменных, которые определяются следующим образом:

$$\gamma = (eL^2 / \epsilon \epsilon_0 k T_i) \rho, \quad (2.7.1.11)$$

$$E = (eL / k T_i) F, \quad (2.7.1.12)$$

$$u = (e / k T_i) U, \quad (2.7.1.13)$$

$$s = x/L, \quad (2.7.1.14)$$

$$i = [(e/kT_i)^l + {}^1L^{2l+1} / \mu \Theta \epsilon^l \epsilon_0^l] J, \quad (2.7.1.15)$$

где  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  определены согласно (2.7.1.07).

Используя эти выражения, уравнение непрерывности (2.7.1.05) может быть представлено в следующем виде:

$$i = E \gamma^l - \gamma^{l-1} \frac{d\gamma}{ds}, \quad (2.7.1.16)$$

а уравнение Пуассона принимает вид

$$\frac{dE}{ds} = \gamma. \quad (2.7.1.17a)$$

В обычной теории ТОПЗ рассматриваются идеальные омические инжектирующие электроды и не учитывается диффузионный член. Идеальным омическим электродом считается электрод, который обеспечивает у контакта диэлектрик инжекцию неограниченной плотности носителей заряда, т.е.  $\rho(0) = \infty$ , при условии, что величина  $\varphi_0$  невелика. С учетом этих предположений (2.7.1.16) преобразуется к виду

$$i = E \gamma^l, \quad (2.7.1.17b)$$

откуда с учетом уравнения (2.7.1.17a) получаем

$$i = E \left( \frac{dE}{ds} \right)^l. \quad (2.7.1.18)$$

Интегрирование уравнения (2.7.1.18) дает

$$E(s) = \left[ E(0)^{l+1} + \left( \frac{l+1}{l} \right) i^{1/l} s \right]^{l/(l+1)}. \quad (2.7.1.19)$$

Из уравнений (2.7.1.11) и (2.7.1.17b) следует, что при стационарном токе, если  $\rho(0) = \infty$ , то  $E(0) = 0$ , и уравнение (2.7.1.19) принимает вид

$$E(s) = \left[ \left( \frac{l+1}{l} \right) i^{1/l} s \right]^{l/(l+1)}. \quad (2.7.1.20)$$

Можно показать, что в приближении, в котором не учитывается диффузия, интегрирование  $E$  по всему кристаллу дает величину  $u$  и, следовательно, приведенную  $i$ - $u$ -характеристику

$$i = \left( \frac{l}{l+1} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} u^{l+1}. \quad (2.7.1.21)$$

Если в кристалле отсутствуют (или имеются только мелкие) ловушки, то  $l = 1$ . Тогда из уравнения (2.7.1.10) следует, что для кристалла в отсутствие ловушек  $\Theta = 1$ , а для случая мелких ловушек (т.е. когда величина  $E$ ,

расположена между уровнем Ферми и валентной зоной)  $\theta = \rho_f / \rho = \theta = \text{const}$ . Выражение (2.7.1.21), используя реальные переменные, можно переписать в виде

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \theta \frac{U^2}{L^3}; \quad (2.7.1.22)$$

это выражение идентично решению, полученному Моттом и Герни (за исключением множителя, характеризующего захват носителей). Для случая мелких ловушек, когда  $l = 1$ , имеем

$$\theta = \frac{N_v}{H_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) = \theta, \quad (2.7.1.23)$$

где  $N_v$  — плотность состояний в интервале энергии  $kT$  у края валентной зоны,  $H_t$  — суммарная плотность ловушек, равномерно распределенных по объему диэлектрика, а  $E_t$  — положительное число, выражающее разность энергий между уровнем ловушки и валентной зоной (при этом энергия последней считается равной нулю).

С возрастанием тока в результате увеличения напряженности приложенного электрического поля квазиуровень Ферми перемещается ближе к валентной зоне и в конечном итоге пересекает энергетический уровень ловушек  $E_t$ . В этих условиях ловушки становятся практически заполненными, и дальнейшее увеличение напряжения приводит к появлению свободных носителей, которые не могут быть захвачены. Экспериментально это проявляется в виде резкого и значительного прироста величины тока. Напряжение, при котором наблюдается этот резкий скачок силы тока, принято называть напряжением предельного заполнения ловушек (trap filled limit)  $U_{TFL}$ . Считая, что в условиях ТОПЗ инжектированный в кристалл полный заряд равен  $Q \approx CU$ , где  $C$  — геометрическая емкость образца, плотность ловушек на энергетическом уровне  $E_t$  можно рассчитать из соотношения

$$N_t \approx \frac{3}{2} \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} \frac{U_{TFL}}{L^2}. \quad (2.7.1.24)$$

Как показано на рис. 2.7.2, в случае наличия нескольких дискретных уровней ловушек по мере прохождения квазиуровня Ферми через каждый дискретный энергетический уровень будет наблюдаться соответствующее резкое нарастание силы тока.

Если ловушки не являются дискретными, а имеют непрерывное распределение по энергии, которое описывается экспоненциальной функцией

$$H(E_t) = \frac{H_t}{kTl} \exp\left(-\frac{E_t}{kTl}\right), \quad l > 1, \quad (2.7.1.25)$$

то выражение для вольт-амперных характеристик ( $J-U$ ), согласно уравнению (2.7.1.21), будет иметь следующий вид [151, 152, 44]:

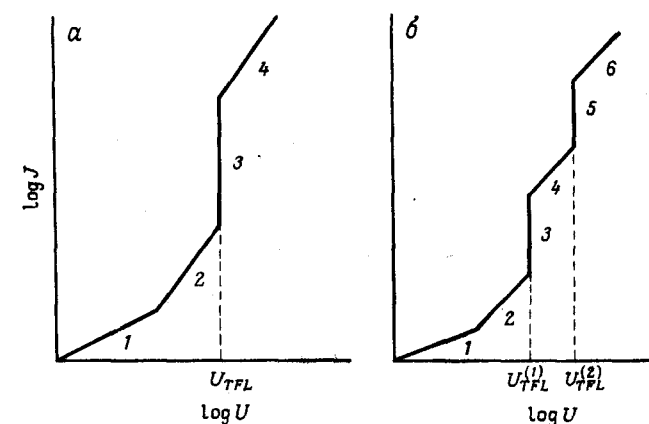


Рис. 2.7.2. а — Схематическая  $J-U$ -характеристика монополярной проводимости в режиме ТОПЗ для диэлектрика с одним уровнем захвата: 1 — омическая область, поддерживаемая термической генерацией носителей заряда; 2 — закон Чайлда в присутствии захвата на мелких ловушках; 3 — напряжение предельного заполнения ловушек  $U_{TFL}$ ; 4 — закон Чайлда в отсутствие захвата: он описывает максимально возможное значение тока в режиме ТОПЗ. б —  $J-U$ -характеристика монополярного тока в режиме ТОПЗ в случае двух дискретных уровней захвата. Участки 3 и 5 соответствуют напряжению предельного заполнения ловушек  $U_{TFL}^{(1)}$  и  $U_{TFL}^{(2)}$  для первого и второго уровней захвата соответственно. Величины  $U_{TFL}^{(1)}$  и  $U_{TFL}^{(2)}$  обозначают предельные напряжения, при которых все ловушки ниже квазиуровня Ферми  $E_F$  заполнены.

$$J = N_v \mu e \left[ \frac{\epsilon \epsilon_0 \sin(\pi/l)}{e H_t (\pi/l) (l+1)} \right]^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (2.7.1.26)$$

где  $H_t$  — суммарная плотность ловушек, распределение которых начинается при  $E_v = 0$ . Если имеются локальные состояния ниже  $E_v$ , то они проявляются как центры рассеяния, уменьшая подвижность носителей, хотя действительный захват носителей на этих центрах не происходит. Эмпирический параметр  $l \geq 1$  описывает закон, по которому концентрация ловушек изменяется с энергией в энергетической щели. В случае больших  $l$  концентрация ловушек сравнительно мало зависит от их энергии. И наоборот, если  $l$  мало, то с ростом  $E_t$  концентрация ловушек изменяется быстро. Величина  $l$  определяется экспериментально как показатель степени в зависимости  $J \sim U^n$ , где  $(l+1 = n)$ . Пример  $J-U$ -характеристик в режиме ТОПЗ для различных омических контактов приведен на рис. 2.7.3.

Соотношение между суммарным избыточным зарядом внутри кристалла и внешним напряжением в условиях ТОПЗ приближенно описывается выражением  $Q = CU$ . Это можно представить следующим образом. При отсутствии диффузии носителей заряда в диэлектрике и внешнего на-

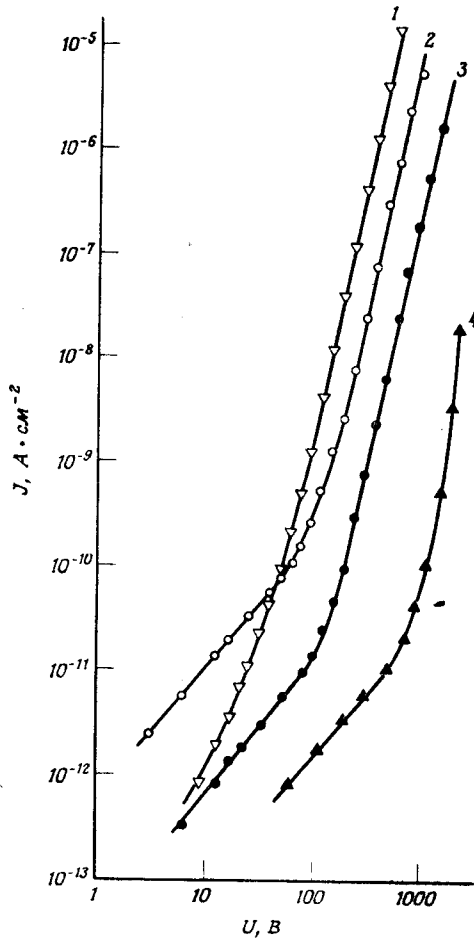


Рис. 2.7.3.  $J-U$ -характеристики для различных контактных материалов и различных толщин  $d$  образца в случае кристалла тетрацена [23]. 1 — золотые контакты с обеих сторон ( $d = 80$  мкм); 2 — контакт из  $KI/I_2$  (при положительной полярности) и из  $Mg(OH)_2$  (при отрицательной полярности) ( $d = 110$  мкм); 3 — барьерные контакты с обеих сторон ( $d = 220$  мкм); 4 — свинцовые контакты с обеих сторон ( $d = 240$  мкм).

пряжения время диэлектрической релаксации равно

$$\tau_r = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{n_0 e \mu}, \quad (2.7.1.27)$$

где  $\sigma$  — проводимость и  $n_0$  — плотность свободных носителей. Это есть время, необходимое для возобновления состояния нейтральности в диэлектрике после небольшого изменения плотности носителей заряда. В присутствии внешнего электрического поля в кристалл инжектируются избыточные свободные носители заряда, в результате чего увеличивается их плотность и одновременно уменьшается время пролета. Когда время пролета носителей  $\tau_t$  становится равным  $\tau_r$ , достигается условие, при котором

концентрация носителей при собственной проводимости становится слишком малой, чтобы нейтрализовать избыточный заряд. Поэтому избыточный заряд накапливается пропорционально приложенному напряжению. В этих условиях имеем

$$\tau_t = \frac{L^2}{\mu U} = \tau_r = \frac{\epsilon\epsilon_0}{n_0 e \mu}. \quad (2.7.1.28)$$

На основе (2.7.1.28) в расчете на единицу площади получаем

$$Q = n_0 e L = \frac{\epsilon\epsilon_0 U}{L} = CU. \quad (2.7.1.29)$$

Как видно, инжектированный заряд удовлетворительно (с точностью до множителя 2) описывается формулой для заряда конденсатора, так как максимальный избыточный монополярный заряд, который может быть инжектирован в диэлектрик приложенным напряжением, определяется соотношением (2.7.1.29). Равенство между временем пролета и временем диэлектрической релаксации сохраняется до тех пор, пока выполняется соотношение (2.7.1.29).

Из соотношения (2.7.1.28) видно, что напряжение, при котором  $\tau_t = \tau_r$ , равно

$$U_t = \frac{\sigma L^2}{\mu \epsilon \epsilon_0}. \quad (2.7.1.30)$$

В идеальных условиях по измеренному напряжению  $U_t$  перехода из омической в сверхлинейную область можно оценить величину  $\sigma$  и, следовательно, плотность свободных носителей, если известно значение  $\mu$ . В присутствии мелких ловушек  $l = 1$ ,  $\theta = \rho_f / \rho_t$ , и соотношение (2.7.1.30) принимает вид

$$U_t = \frac{\sigma L^2}{\theta \mu \epsilon \epsilon_0}. \quad (2.7.1.31)$$

В органических диэлектриках темновые токи обычно весьма незначительны, и для них проверить применимость соотношения (2.7.1.31) крайне трудно. Однако в качестве хорошего примера можно привести  $J-U$ -характеристику нафталина, показанную на рис. 2.7.4. В этом случае использовались электроды из серебряной пасты; основными носителями заряда являлись электроны. Полученное значение переходного напряжения равно

$$U_t = \frac{n_0 e L^2}{\epsilon \epsilon_0 \theta} = 160 \text{ В}. \quad (2.7.1.32)$$

Расчетное значение величины  $\theta$ , полученное из уравнений (2.7.1.22) и (2.7.1.09) для данного напряжения  $U_t$ , равно  $\theta = 4,2 \cdot 10^{-8}$ , что иллюстрирует роль ловушек в органических кристаллах. Принимая  $\epsilon = 3$ , а  $L = 0,1$  см, находим  $n_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Такую величину  $n_0$  нельзя получить путем термической генерации основных носителей, так как энергетическая

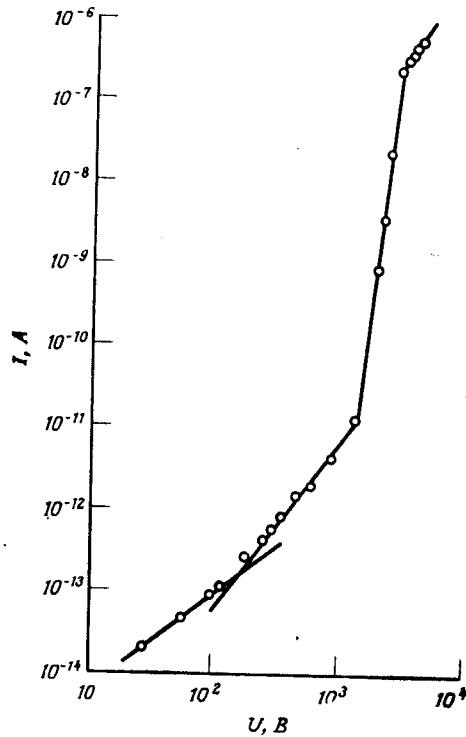


Рис. 2.7.4.  $J - U$ -характеристика для кристалла нафталина при комнатной температуре [59]. Электроды из серебряной пасты; толщина кристалла 0,10 см.

шель в нафталине равна  $\sim 5,2$  эВ [172]. Более того, величина  $I_c$  для нафталина равна  $\sim 6,8$  эВ, работа выхода чистого нафталина  $\sim 4,2$  эВ [172], работа выхода серебра  $\sim 4,2$  эВ, и, следовательно, при этих условиях инжекция электронов в чистый нафталин не может осуществляться. По-видимому, в данном случае источником носителей заряда являются примеси, генерирующие свободные электроны при ионизации.

Как видно из рис. 2.7.4,  $J \sim U^2$ , т.е. ток в режиме ТОПЗ определяется наличием мелких ловушек; более того, проявляется только один уровень ловушек. Величина  $E_t$  может быть определена из соотношения

$$\theta = \frac{n_f}{n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (2.7.1.33)$$

если измерена температурная зависимость  $\theta$ . Это сделано в работе [59], результаты которой приведены на рис. 2.7.5. Были получены значения  $N_t = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $E_t = 0,65$  эВ. Теоретически величину  $N_t$  можно оценить независимо, используя значение напряжения предельного заполнения ловушек  $U_{TFL}$ , при котором наклон кривой на рис. 2.7.4 резко возрастает. Резкое нарастание тока указывает на начало режима ТОПЗ в условиях

предельного заполнения ловушек, когда нарастание тока в основном обусловлено свободными носителями заряда. В данном случае величина  $U_{TFL} = 2600$  В, и из соотношения  $Q = CU$  получаем

$$N_t = \frac{\epsilon \epsilon_0 U_{TFL}}{eL^2}, \quad (2.7.1.34)$$

откуда  $N_t = 4,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Найденное значение на пять порядков ниже вычисленного по формуле (2.7.1.33) на основе данных рис. 2.7.5. Это указывает на то, что резкое нарастание тока при  $U_{TFL}$  нельзя просто связать лишь с заполнением ловушек в объеме. (Большие электрические поля могут вызывать также опустошение ловушек, хотя в данном случае это не имеет места.) Из этих двух методов метод, основанный на применении уравнения (2.7.1.33), более достоверен и непротиворечив. Таким образом, из основного соотношения для энергии Ферми

$$n_0 = N_c / [\exp(E_c - E_F)/kT + 1] \approx N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right], \quad (2.7.1.35)$$

используя значения  $n_0 = 1,1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$  и  $N_c = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , получаем величину  $E_F = 1,07$  эВ (при этом предполагается, что  $E_c = 0$  и  $E_F$  — величина отрицательная). Поскольку  $J = \theta f(U, L)$ , можно измерить температурную зависимость тока при фиксированном значении  $U$ . Это дает независимый способ определения величины  $\theta = \theta(T)$ , зная которую, из уравнения (2.7.1.33) получаем значение  $E_t \approx 0,7$  эВ. Используя это значение  $E_t$  и определенные выше величины  $E_F$  и  $\theta = 4 \cdot 10^{-8}$ , можно оценить  $N_t$  из соотношения

$$\frac{n_t}{N_t} = 1/\exp\left\{\frac{(E_t - E_F)/kT}{1} + 1\right\} \approx \exp\left[-\frac{(E_t - E_F)/kT}{1}\right]. \quad (2.7.1.36)$$

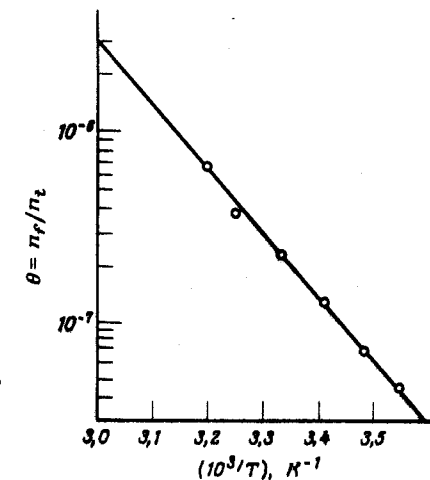


Рис. 2.7.5. График зависимости величины  $\ln \theta$  от обратной температуры  $1/T$  для нахождения энергии активации  $E_t$  и плотности ловушек  $N_t$  согласно выражению (2.7.1.33) [59].

Полученная величина  $N_t = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  хорошо согласуется со значением, найденным из уравнения (2.7.1.33).

Причина большого несоответствия значения  $N_t$  в случае использования уравнения (2.7.1.34) пока еще не известна. Дреснер и др. [84] предполагают, что в образце существуют нитеобразные области с повышенной проводимостью, расположенные перпендикулярно электродам, и падение напряжения в этих областях сильно отличается от падения напряжения в кристалле в целом.

Подвижность электронов можно определить из соотношения (2.7.1.22), из которого получаем значение  $\mu = 0,28 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с величиной  $0,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , определенной в работе [365]. Поскольку, по оценке,  $E_F = 1,07 \text{ эВ}$  для линейной области  $J-U$ -характеристики (хотя зависимость от толщины образца в данном случае не была измерена и поэтому неизвестно, применим ли здесь закон Ома), можно предположить, что донорный уровень находится на  $\sim 2,1 \text{ эВ}$  ниже зоны проводимости или на  $\sim 0,5 \text{ эВ}$  выше середины энергетической щели.

Согласно принципу детального равновесия, скорости заполнения и опустошения ловушек должны быть одинаковы в стационарном состоянии, следовательно,

$$v \sigma n_f N_t = \nu n_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (2.7.1.37)$$

или

$$\nu = \frac{\theta}{\tau} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right), \quad (2.7.1.38)$$

где  $\tau$  — время захвата  $\tau = (v \sigma N_t)^{-1}$ ,  $\nu$  — частота попыток покинуть ловушку,  $\sigma$  — эффективное сечение захвата электронов,  $N_t$  — плотность дискретных ловушек и  $v$  — термическая скорость электронов. Используя значения  $\tau = 10^{-5} \text{ с}$  и  $v = 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  из работы [365] для нафталина, получаем при комнатной температуре расчетные значения  $\nu = 1,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Такая низкая величина  $\nu$  была получена также для одного типа ловушек в антрацене (см. разд. 2.2.8) и, возможно, по аналогичной причине. Если имеется не один, а несколько дискретных уровней, находящихся на энергетических расстояниях, превышающих  $kT$ , то  $J-U$ -характеристика будет ступенчатой, как показано на рис. 2.7.2,б. При экспоненциальном энергетическом распределении ловушек имеем  $J \sim U^n$ , где  $n > 2$  (см. теоретические кривые на рис. 2.7.6 и экспериментальные на рис. 2.7.3). При достаточно высоких напряжениях может оказаться, что электроды не в состоянии поставлять такое количество зарядов в диэлектрик, какое необходимо для обеспечения условия ТОПЗ, и наступает эффект насыщения тока (см. разд. 2.7.1в). Возможно также нарастание тока, обусловленное инжекцией носителей заряда электрическим полем с поверхности (эмиссия Шоттки) и эмиссией носителей заряда полем из ловушек на поверхности или в объеме (эффект Пула — Френкеля). Эти явления будут обсуждаться в разд. 2.7.1в и 6.5.2а соответственно.

Если при малых напряжениях диффузионные токи становятся сравнимыми по величине с дрейфовым током, то вышеприведенные выражения для ТОПЗ являются несостоятельными. Учет диффузионных токов требует проведения численного интегрирования уравнений (2.7.1.16) и (2.7.1.17). По контрасту с обыкновенной теорией, где пренебрежение диффузией дает  $E(0) = 0$  и  $E(1) \approx U/L$ , более полная теория, учитывающая диффузию, приводит к следующим граничным условиям для напряженности электрического поля:  $E(0) = -\infty$  и  $E(1) = \infty$ . На рис. 2.7.6 приводятся  $J-U$ -характеристики для некоторых значений  $l$ , когда оба электрода являются омическими и учтены эффекты диффузии. Проводимость  $g$  дается выражением

$$g^{-1} = \frac{u}{i} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{\gamma^l + 1}, \quad (2.7.1.39)$$

которое для малых токов не зависит от напряжения, т.е. ток меняется линейно с напряжением (но не с электрическим полем), и, согласно [42], имеет значение

$$g = \frac{2^{2l+1} \pi^{2l} \Gamma(l+1) \Gamma(l)}{\Gamma(2l)}. \quad (2.7.1.40)$$

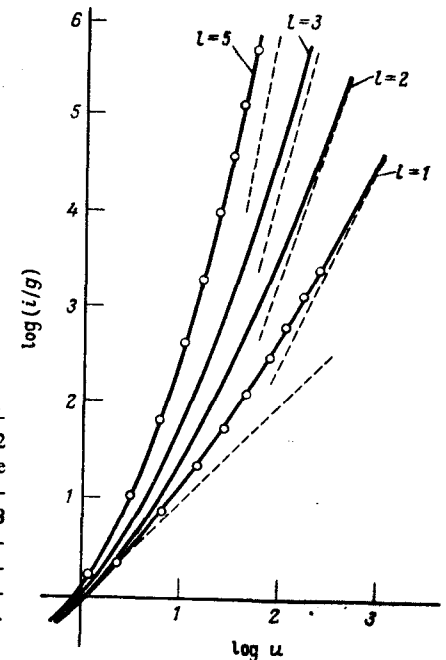


Рис. 2.7.6. Безразмерные  $J-U$ -характеристики для значений  $l = 5, 3, 2$  и  $1$  с учетом диффузии [44]. Четыре верхние штриховые линии — стандартные зависимости для режима ТОПЗ при указанных значениях величины  $l$ , однако без учета диффузии. Нижняя штриховая линия соответствует соотношению  $i = gi$ , где  $g$  — низковольтная проводимость.



Для целочисленных значений  $l$  имеем  $\Gamma(l) = (l-1)!$  и

$$\frac{\Gamma(l+1)\Gamma(l)}{\Gamma(2l)} = \frac{l!(l-1)!}{(2l-1)!}, \quad (2.7.1.41)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция. Для  $l=1$  обычная теория ТОПЗ достаточно точно до напряжения, равного  $\sim 5$  В, а при больших значениях  $l$  совпадение значительно хуже. На рис. 2.7.6 нижняя штриховая линия изображает зависимость, полученную из уравнения (2.7.1.39) для любого  $l$ . Для  $l=5$  и  $u=300$  ( $U=40$  В) рассчитанная по обычной теории величина  $i$  получается завышенной в два раза. При низких напряжениях можно не заметить изгиб кривых и допустить ошибку при оценке  $l$ , что в свою очередь может привести к более серьезным ошибкам при определении суммарной плотности ловушек  $H_l$ . Эти замечания следует иметь в виду при определении  $l$ .

Безразмерный потенциал  $\psi(s)$  определяется выражением

$$\psi(s) = - \int_0^s E(s) ds \quad (2.7.1.42)$$

и показан на рис. 2.7.7 для  $l=1$ . Величина  $\psi_0$  на этом рисунке обозначает максимальный потенциал при нулевом токе и определяется выражением

$$\psi_0 = - \ln \left[ \frac{2\pi^2}{\gamma(0)} \right], \quad (2.7.1.43)$$

где  $\gamma(0)$  — нормированная плотность заряда у инжектирующего контакта.

Приведенные выше результаты относятся к диэлектрику с двумя омическими контактами, т.е. плотность носителей заряда  $\rho$  или соответствующий ей нормированный параметр  $\gamma$  на обеих границах электрода с диэлект-

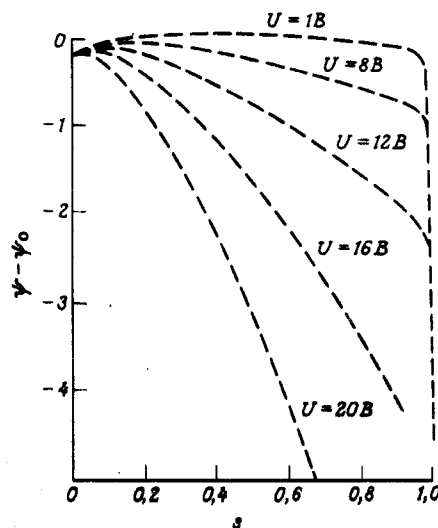


Рис. 2.7.7. График зависимости разности безразмерных потенциалов  $\psi_s = \psi - \psi_0$  внутри кристалла от нормированного расстояния  $s$  [44]. Величина  $\psi(s)$  приводится по отношению к максимальному значению  $\psi_0$  при нулевом токе для случая  $l=1$  при различных приложенных напряжениях и с учетом диффузии.

риком предполагаются бесконечными. Более точная теория, учитывающая диффузионные токи, была распространена [45] также на случай, когда один из электродов является блокирующим (запирающим). Это означает, что плотность носителей заряда  $\gamma$  конечна у одной поверхности (например,  $\gamma(1) \neq \infty$ ). Влияние блокирующего тылового электрода на вольт-амперные характеристики при низких напряжениях и  $l=1, 2$  и  $3$  показано на рис. 2.7.8 для различных величин  $\gamma(1)$ . Рис. 2.7.9 иллюстрирует различие между такими характеристиками, полученными согласно уравнению Марка — Хелфриха (когда диффузионные токи не учитываются), и точной теорией для случая  $l=4$  при различных условиях блокирования на тыловом электроде. Верхние кривые на рис. 2.7.8 отвечают случаю, когда оба электрода являются омическими. Основное действие блокирующего тылового электрода состоит в понижении силы тока по сравнению со случаем омических контактов при  $u \leq 100$  (т.е.  $U \leq 2,5$  В для  $l=1$ ). Этот эффект становится более выраженным с понижением величины  $\gamma(1)$  и увеличением значения  $l$ . Влияние блокирующего тылового электрода (т.е. неомического контакта) можно описать следующим образом. При очень низких напряжениях ( $U \leq kTl/e$ ) ток описывается соотношением  $i = gu$ ; при значении  $u \approx 10$  ток круто возрастает (сверхлинейная зависимость), после чего снова появляется линейная область. При величине  $u \approx 150$  наступает режим ТОПЗ. Потом следует переход от режима ТОПЗ к проводимости, ограниченной электродом. Это иллюстрирует рис. 2.7.10. Не все режимы обязательно ясно различимы и в общем зависят от распределения ловушек (т.е. от значения  $l$ ) и от величины тока, которую способны поддерживать блокирующие электроды.

В качестве примера зависимостей ТОПЗ в органических кристаллах рассмотрим работу Бесслера и др. [23] на монокристалле тетрацена. Исследовались четыре кристалла толщиной 80, 110, 120 и 240 мкм и использовались следующие сочетания электродов: омический — омический (с обеих сторон золотые электроды, инжектирующие дырки), омический — блокирующий [инжектирующий —  $KI/I_2(aq)$  и блокирующий —  $Mg(OH)_2(aq)$ ], омический — омический (с обеих сторон барьерные электроды, инжектирующие электроны), блокирующий — блокирующий (с обеих сторон свинцовые электроды). Полученные данные в графической форме приведены на рис. 2.7.3, и из них можно сделать несколько выводов. Для всех трех кристаллов с омическим инжектирующим контактом наклоны вольт-амперных характеристик в основном одинаковые и такие, какими они должны быть в случае омических контактов и при напряжении, достаточно высоком для обеспечения тока в режиме ТОПЗ. Это следует из выражения для ТОПЗ без учета диффузии

$$J = N_c \mu e^{-l+1} \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 l}{H_l(l+1)} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}}, \quad (2.7.1.44)$$

в котором, как видим, нет члена, зависящего от свойств электродов и, за исключением толщины кристалла  $L$ , все остальные параметры одинаковы для всех кристаллических образцов. Величина наклона вольт-амперных ха-

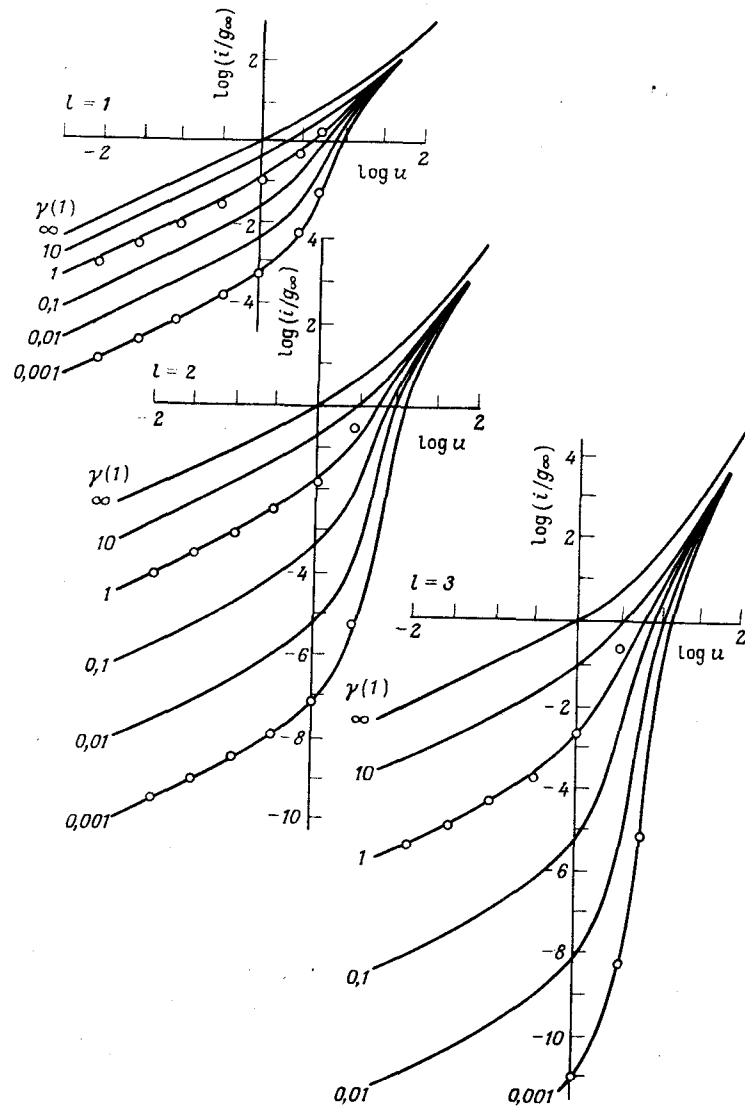


Рис. 2.7.8. Безразмерные вольт-амперные характеристики для случая омического и блокирующего электродов при  $l = 1, 2$  и  $3$  и для указанных на рисунке значений  $\gamma(1)$  [45]. Величина  $\gamma(1)$  — безразмерная плотность заряда на тыловом электроде. Точки, отмеченные на графиках, получены теоретически в приближении постоянного поля по методу, описанному в работе [45]. Величина  $g_\infty$  на ординате отвечает значению  $g$  для  $\gamma(1) = \infty$  (омический выходной контакт).

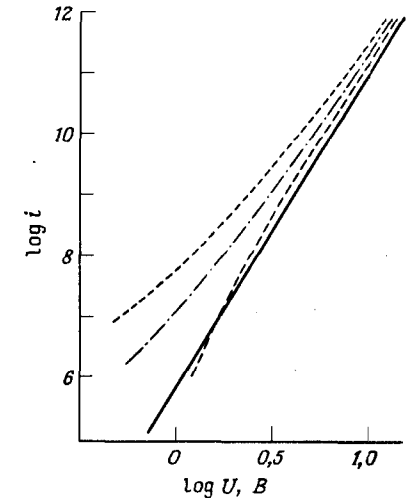


Рис. 2.7.9. Зависимость безразмерной величины тока  $i$  от истинного напряжения  $U$  для  $l = 4$  при  $\gamma(1) = \infty$  (пунктирная линия, омический контакт),  $\gamma(1) = 20$  (штрихпунктирная линия) и  $\gamma(1) = 0,02$  (штриховая линия) [43]. Конечные значения величины  $\gamma(1)$  указывают на относительную степень блокирования на тыловом электроде. Сплошная линия — расчет согласно уравнению Марка — Хелфриха (2.7.1.26).

рактических, как видно на рис. 2.7.3, равна  $n = 5,0 \pm 0,3$  в области больших напряжений, что удовлетворяет условиям ТОПЗ; следовательно, величина  $l = 4,0 \pm 0,3$ . В области низких напряжений ток не соответствует условиям ТОПЗ и, очевидно, не удовлетворяет также закону Ома. Так, при напряжении 10 В в кристалле толщиной 220 мкм ток примерно в десять раз меньше, чем ток в кристалле, толщина которого всего лишь наполовину меньше. Следовательно, нельзя утверждать, что область низких напряжений является теоретически предсказанной омической областью, которая предшествует переходу в область ТОПЗ.

Для кристалла толщиной 80 мкм с омическими контактами при экстраполяции графика ТОПЗ из области более высоких напряжений в область напряжений порядка 10 В наблюдается отклонение этого графика вверх. Именно такая ситуация должна возникнуть, если в данной области напряжений диффузионные токи достаточно велики. На рис. 2.7.9 (и рис. 2.7.6) приведены вольт-амперные характеристики в координатах  $\lg(i/g)$  в зависимости от  $\lg u$  при величине  $l = 4$ , что соответствует степенным зависимостям напряжения, найденным Бесслером и др. [23]. Следует отметить, что именно при  $U = 10$  В [ $u = (e/kT)U = 100$ ] наблюдается отклонение результатов точного решения от данных обыкновенного уравнения ТОПЗ (изображенных сплошной кривой на рис. 2.7.9) в 3,7 раза.

Однако отклонение, наблюдавшееся в работе Бесслера и др. [23], не целиком обусловлено диффузией. Так, при напряжении 10 В отношение измеренной плотности тока к току, определенному по кривой, полученной экстраполяцией высоковольтной области вольт-амперной характеристики, равно  $J_{\text{изм}}/J_{\text{экстрп}} \approx 70$ ; в то же время, как видно из рис. 2.7.6, отношение «точной» плотности тока к рассчитанной по высоковольтной области ТОПЗ равно  $J_{\text{точн}}/J_{\text{ТОПЗ}} \approx 3,7$ , т.е. получается примерно двадцатикратное

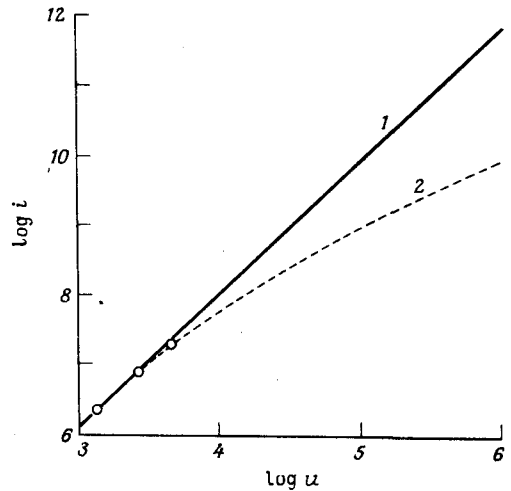


Рис. 2.7.10. Переход от высоковольтного ТОПЗ в объеме к проводимости, ограниченной электродами, при  $l = 1$  и  $\gamma(0) = 10^3$ , где  $\gamma(0)$  — безразмерная плотность носителей у инжектирующего электрода [45]. 1 — вольт-амперная характеристика в режиме ТОПЗ согласно выражению  $i = 9/8 u^2$ ; 2 — вольт-амперная характеристика, соответствующая уравнению (2.7.1.19) при  $E(0) = i/\gamma(0)$  и в пренебрежении диффузионными токами. Точки, отмеченные на графике кружками, получены путем численных расчетов с учетом диффузии.

различие. Тем не менее ясно, что при наличии высокой степени захвата влияние диффузионных токов может ощущаться вплоть до напряжений порядка 10 В, а не только лишь до напряжений  $\ll 0,5$  В, как ранее указывалось Хелфрихом [150]. Если  $J \sim U^6$ , т.е.  $l = 5$ , то при  $U = 13$  В диффузионные эффекты могут в 50 раз увеличить наблюдаемую плотность тока по сравнению со значением, получаемым из упрощенного уравнения ТОПЗ. Такое соображение было высказано Поупом и Каллманом [311] со ссылкой на работу Бесслера и др. [23] и в общем виде рассмотрено Адировичем [4].

Как будет подробно обсуждено в разд. 2.7.1в, наблюдаемая вольт-амперная характеристика вида  $J \sim U^n$ , где  $n \geq 2$ , не является однозначным доказательством того, что через объем диэлектрика проходит ТОПЗ. В работах Николе и др. [292, 293], а также в работах [76, 382, 42] было показано, что такая зависимость может быть обусловлена также высокой неоднородностью объемного распределения зарядов, захваченных на ловушках. Самым однозначным способом проверки наличия ТОПЗ в кристалле является зависимость тока от толщины образца согласно уравнению (2.7.1.44). Но простота этого способа является лишь кажущейся, так как очень трудно создать кристаллы определенного состава, которые отличались бы только толщиной. Если разрезать кристалл на части и потом полировать отдельные его слои, то при такой подготовке образцов трудно сохранить в кристаллах начальную концентрацию дефектов. Как показано в работах [410], процесс полировки отрезанных от кристалла антрацена слоев приводит к образованию дефектов не только в области полировки, но и в объеме таких кристаллов. Концентрация дефектов измерялась по времени жизни триплетных экситонов. Исходный кристалл раскалывался на кристаллические слои толщиной 1,5 мм; измеренное в них время жизни

триплетных экситонов составляло 22 мс. После этого образцы полировались до толщины 190 мкм, и время жизни в них триплетных экситонов снижалось до 6—10 мс. Объемная плотность дефектов, созданных в процессе полировки, оценивалась в  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Для восстановления величины времени жизни триплетных экситонов, близкой к начальной, требовался тщательный отжиг. Такое же поведение наблюдалось у кристаллов, которые полировались до толщин от 150 до 700 мкм. Эти примеры показывают трудности, связанные с измерениями зависимости тока от толщины. Тем не менее Бесслеру и др. [23] удалось успешно проделать такие измерения, результаты которых приведены на рис. 2.7.11. На этом рисунке сплошная кривая описывает экспериментальную зависимость плотности тока от толщины при постоянной напряженности поля. Штриховая линия представляет результаты теоретического расчета согласно зависимости  $J \sim L^{-4}$ . Как видим, между теоретическими и экспериментальными данными существует удовлетворительное согласие, хотя некоторый разброс точек свидетельствует о трудностях, возникающих при подобных измерениях.

Оценка суммарной плотности ловушек по уравнению (2.7.1.44) может приводить к ошибочным результатам, так как данное соотношение было получено в предположении об экспоненциальном распределении центров захвата носителей по энергии. Однако избежать подобной ошибки невозможно, так как необходимо исходить из какого-то функционального вида рас-

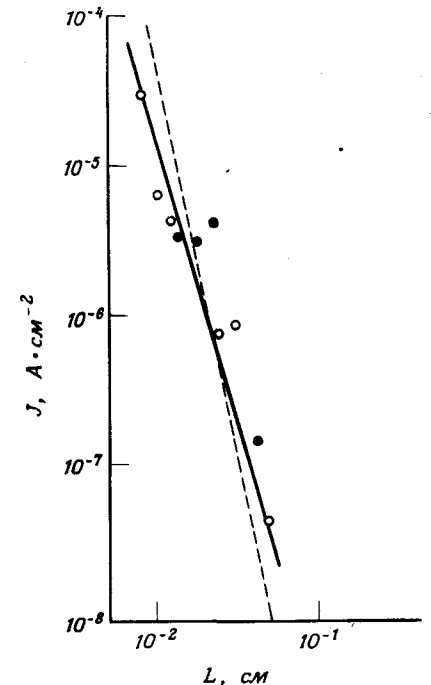


Рис. 2.7.11. Зависимость тока в режиме ТОПЗ от толщины  $L$  кристалла при постоянной напряженности приложенного поля ( $9 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ): светлые кружки — дырочные токи; темные кружки — электронные токи; штриховая линия соответствует наклону  $J \sim L^{-4}$  [23].

предельная ловушек. В случае одного дискретного уровня захвата возможен другой способ определения суммарной плотности центров захвата  $N_t$ , основанный на использовании температурного коэффициента ТОПЗ. Это было сделано Бесслером и др. [23] для тетрацена с омическим входным и блокирующим выходным контактами. В этом случае при больших напряжениях, при которых можно пренебречь диффузией, фактическое электрическое поле у тылового электрода мало отличается от величины  $U/L$ . Следовательно, у тылового электрода имеем

$$J \approx n_f e \mu \frac{U}{L}. \quad (2.7.1.45)$$

Выражение для  $n_f$  в случае дырочной проводимости имеет вид

$$n_f = N_v \exp(-E_F/kT); \quad (2.7.1.46)$$

подставляя его в уравнение (2.7.1.44) в приближении  $(l+1)/l \approx 1$ , получаем

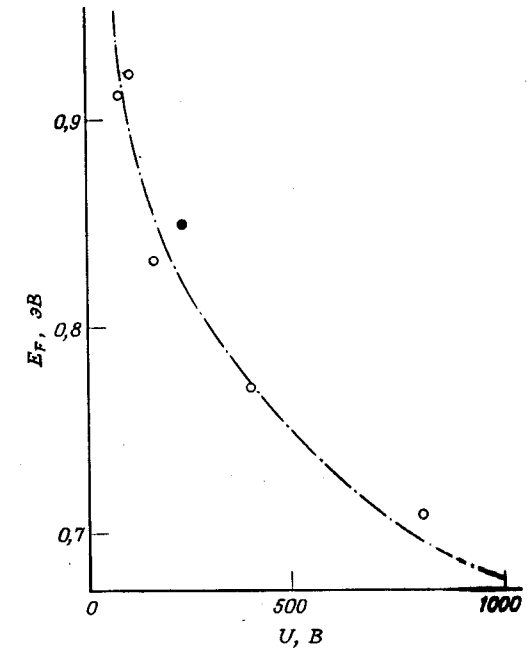
$$E_F(U) = kT \ln \left( \frac{l+1}{2l+1} \frac{eH_t L^2}{\epsilon \epsilon_0 U} \right). \quad (2.7.1.47)$$

По зависимости тока  $J$  от  $1/T$  при различных значениях напряжения можно найти зависимость  $E_F$  от напряжения, как показано на рис. 2.7.12 [23]. Для оценки  $E_F = E_F(U)$  использовалось выражение (2.7.1.47); при этом значение  $H_t$  выбиралось таким, чтобы экспериментальные данные при напряжении 400 В удовлетворяли уравнению (2.7.1.47). Такая аппроксимация дает при  $U = 400$  В  $H_t = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что хорошо согласуется с величиной  $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , полученной расчетным путем непосредственно из уравнения (2.7.1.44) со следующими значениями параметров:  $\mu = 0,5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $\epsilon = 3,8$  и  $N_v = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Измерения температурного коэффициента дают независимое подтверждение справедливости уравнения (2.7.1.44), и, так как все заполненные ловушки предполагаются лежащими ниже  $E_F$ , величина  $E_F$  определяет нижний предел энергетического интервала, выше которого плотность ловушек имеет экспоненциальное распределение по энергиям. Как видно из рис. 2.7.12, этот интервал находится в пределах  $0,9 \text{ эВ} \geq E_F \geq 0,7 \text{ эВ}$  от соответствующей зоны проводимости; другие измерения отодвигают предел  $E_F$  до  $0,6 \text{ эВ}$ . То обстоятельство, что при инжекции как дырок, так и электронов получается одинаковое распределение ловушек, подтверждает предположение о том, что дырки и электроны захватываются ловушками одинакового типа. Это действительно так, если центрами захвата в кристалле являются структурные дефекты.

Заканчивая раздел о вольт-амперных зависимостях, рассматриваемых в приближении экспоненциального распределения ловушек, следует отметить, что экспериментальные результаты можно адекватно описать также гауссовым распределением ловушек. Применение такого распределения безусловно корректно, особенно в случаях, когда в уравнении (2.7.1.21) показате-

Рис. 2.7.12. Зависимость энергии активации тока в режиме ТОПЗ от приложенного напряжения (толщина кристалла 250 мкм) [23]. Светлые кружки — дырочные токи, инжектированные из золотых и палладиевых электродов; темный кружок — электронный ток, инжектированный из бариевого электрода; штрихпунктирная линия — теоретическая зависимость от напряжения для расстояния квазиуровня Ферми  $E_F$  от валентной зоны или зоны проводимости соответственно. Данные нормированы по отношению к экспериментальной точке при 400 В.



тель степени  $l$  меняется с изменением напряженности электрического поля. Прекрасный обзор, в котором обсуждаются достоинства гауссова распределения, написан Силиньшем [363]. Поэтому полезно рассмотреть здесь ряд критериев, которые должны выполняться для того, чтобы выбор экспоненциального распределения был оправдан.

Как было показано на рис. 2.4.10, гауссово и экспоненциальное распределение ловушек в определенном диапазоне напряжений дают сходные картины. Поэтому для экспоненциального распределения важно, чтобы показатель степени  $l$  в уравнении (2.7.1.21), описывающем  $J-U$ -характеристику, сохранялся постоянным в широком диапазоне напряжений. Этот диапазон должен простираться до достижения области предельного заполнения ловушек. К тому же определение  $l$ , данное выражением (2.7.1.25), показывает, что значение  $l$  должно меняться с температурой таким образом, чтобы наклон  $J-U$ -характеристики описывался уравнением (2.7.1.26). Наконец,  $l$  должно быть постоянной величиной при определении соотношения  $d(\ln J)/d(\ln L)$ ; в монокристаллах данное соотношение трудно проверить экспериментально; это легче сделать в напыленных в вакууме слоях. Однако напыленные слои имеют другие недостатки, связанные с большой концентрацией дефектов. Для дополнительного ознакомления с этой проблемой читатель может обратиться к книге Силиньша [363].

в. *Определение полного инжектированного заряда методом экситонно-го зонда.* Выше было показано, что вид  $J-U$ -зависимостей связан в основном с особенностями распределения ловушек и с переходами от омической области через область режима ТОПЗ к режиму насыщения. К сожалению, однозначное определение механизма, обуславливающего ток, зачастую затруднено. Даже крутое нарастание тока с увеличением напряжения, типичное для случая предельного заполнения ловушек, может быть, как показано Кампосом [59], интерпретировано неоднозначно. Для выяснения режима, определяющего ток, можно измерять зависимость среднего полного заряда  $\langle Q \rangle$ , инжектированного в объем, от напряжения. Зависимость величины  $\langle Q \rangle$  от напряжения ранее была предсказана Поупом и Каллманном [312]. Результаты их работы обобщены в виде следующих условий:

- Диффузионный режим:  $\langle Q \rangle > CU, \quad 0 < U < U(\text{ТОПЗ})$
- Режим ТОПЗ:  $\langle Q \rangle \approx CU, \quad U(\text{ТОПЗ}) \leq U \leq U(\text{насыщ.})$
- Режим насыщения:  $\langle Q \rangle < CU, \quad U(\text{насыщ.}) < U;$

здесь  $C$  — геометрическая емкость образца;  $U$  — внешнее приложенное напряжение;  $U(\text{ТОПЗ})$  — напряжение начала режима ТОПЗ, а  $U(\text{насыщ.})$  — напряжение, при котором начинается насыщение тока. Схематически эта зависимость  $Q$  от  $U$  показана на рис. 2.7.13, где кривая  $a$  относится к контактам, инжектирующим электроны (или дырки).

Как показано на рис. 2.5.3, при небольших приложенных напряжениях максимум потенциальной энергии  $x_m$  (т.е.  $F(x_m) = 0$ ) электрона (или дырки) расположен внутри диэлектрика. Если полный заряд, содержащийся в области  $0 < x < x_m$ , больше заряда  $Q$  (полный заряд захваченных и свободных носителей тока между  $x_m$  и  $d$ ), то контакт является омическим и  $\langle Q \rangle > CU$ . При средних напряженностях приложенного электрического поля виртуальный катод (или анод — при инжекции дырок) смещается в направлении к границе раздела кристалл — электрод, и  $\langle Q \rangle = CU$ , что соответствует режиму ТОПЗ. При очень больших напряженностях электрического поля максимум потенциальной энергии выходит за пределы кри-

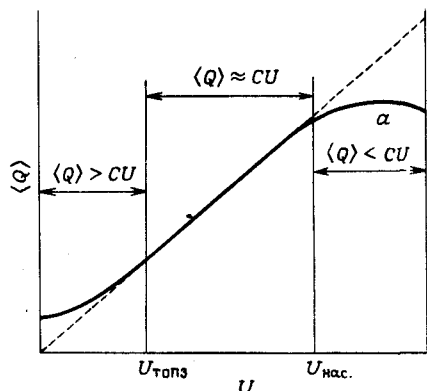


Рис. 2.7.13. Теоретический график зависимости среднего избыточного инжектированного объемного заряда  $\langle Q \rangle$  от приложенного напряжения  $U$ . Кривая  $a$  относится к контакту, инжектирующему электроны (или дырки) и обнаруживает три области:  $\langle Q \rangle > CU$ ,  $\langle Q \rangle \approx CU$  и  $\langle Q \rangle < CU$ , соответствующие положениям виртуального катода (или анода) в глубине диэлектрика, вблизи его поверхности и вне диэлектрика. Штриховая линия служит для отсчета и описывает зависимость  $\langle Q \rangle$  от  $U$  при  $Q = CU$ .

талла — это случай неравенства  $\langle Q \rangle < CU$ , когда наступает режим насыщения тока. Таким образом, измеряя полный заряд  $Q$ , инжектированный в кристалл, как функцию приложенного напряжения  $U$ , можно проследить образование режима ТОПЗ. Величину  $\langle Q \rangle$  можно определить оптическим способом, используя тот факт, что тушение триплетных экситонов вызывается как свободными, так и захваченными на ловушках носителями. В данном случае экспериментально измеряется время замедленной флуоресценции (что практически равнозначно измерению времени жизни триплетных экситонов) в зависимости от приложенного напряжения.

Если большинство инжектированных носителей захвачено ловушками, т.е.  $\rho_f/\rho_{tot} = \theta \ll 1$ , то плотность триплетных экситонов описывается выражением

$$\frac{dn_T}{dt} = -\beta_0 n_T - \gamma_{Tf} n_T n_i = -\beta n_T, \tag{2.7.1.48}$$

$$\beta = \beta_0 + \gamma_{Tf} n_i,$$

где  $n_T$  — плотность триплетных экситонов,  $\beta_0$  — скорость их распада в отсутствие центров тушения, а  $\beta$  — эффективная скорость распада экситонов в присутствии захваченных носителей  $n_i$ ;  $\gamma_{Tf}$  — константа скорости аннигиляции триплетных экситонов. Следовательно,

$$\frac{\beta - \beta_0}{\beta_0} = \frac{\Delta\beta}{\beta_0} = \gamma_{Tf} \langle n_i \rangle \tau_0, \quad \beta = \tau_0^{-1}, \tag{2.7.1.49}$$

где  $\langle n_i \rangle$  является средней плотностью носителей, захваченных ловушками. Взаимодействие триплетных экситонов со свободными носителями описывается аналогичным уравнением, только вместо величин  $\gamma_{Tf}$  и  $\langle n_i \rangle$  используются  $\gamma_{Tf}$  и  $\langle n_f \rangle$ . Если присутствуют как свободные, так и захваченные носители, то уравнение (2.7.1.49) имеет вид

$$\frac{\Delta\beta}{\beta_0} = \frac{\beta - \beta_0}{\beta_0} = \gamma_{Tf} \langle n_i \rangle \tau_0 \left( 1 + \frac{\gamma_{Tf} \theta}{\gamma_{Ti}} \right). \tag{2.7.1.50}$$

Поуп и Вестон [314] исследовали инжекцию дырок в кристалл антрацена при комнатной температуре и получили характерный пример ожидаемой зависимости полного избыточного заряда  $\langle Q \rangle$  ( $\sim \Delta\beta/\beta_0$ ) от напряжения для упомянутых трех режимов. Вольт-амперная характеристика дырочного тока в антраcene приведена на рис. 2.7.14, а соответствующие зависимости  $\Delta\beta/\beta_0$  от напряжения показаны на рис. 2.7.15 и 2.7.16. В этих исследованиях источником инжекции дырок служил анод, содержащий  $0,1 \text{ M Ce}^{4+}$  в растворе  $7,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , а катод состоял из деионизованной воды. На  $J-U$ -характеристике признаки режима предельного заполнения ловушек не проявляются. Как видно из рис. 2.7.15, значение  $\Delta\beta/\beta_0 \sim Q$  в области напряжений от 5 до 50 В линейно зависит от приложенного напряжения  $U$ , что характерно для режима ТОПЗ. В этой области напряжений ток описывается зависимостью  $J \sim U^{2,7}$ . При напряжении ниже  $U = 5 \text{ В}$   $\Delta\beta/\beta_0$  лежит не-

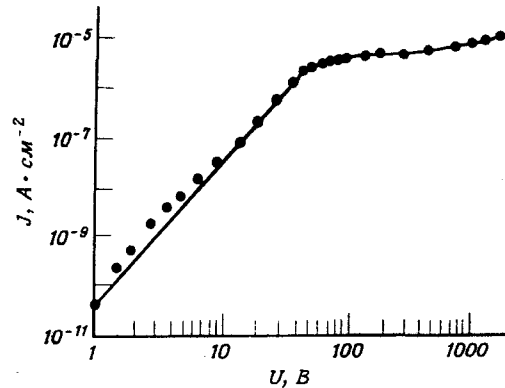


Рис. 2.7.14. Вольт-амперная характеристика дырочного тока через кристалл антрацена толщиной 230 мкм [314]. Электроды: анод — 0,1 М  $\text{Ce}^{4+}$  в растворе 7,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; катод —  $\text{H}_2\text{O}$ . Площадь электродов —  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ .

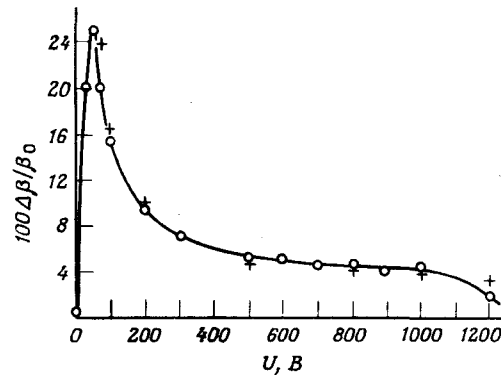


Рис. 2.7.15. Зависимость плотности среднего избыточного полного заряда  $\langle Q \rangle \sim \Delta\beta/\beta_0$  от напряжения  $U$  в кристалле антрацена толщиной 230 мкм [314]. Картина характерна для режима тока, ограниченного электродами. Электроды такие же, как на рис. 2.7.14. Кружки — экспериментальные точки; крестики — расчетные значения, полученные на основе уравнений (2.7.1.50) и (2.7.1.55), при нормировании в точке, соответствующей напряжению  $U = 300$  В и  $\beta_s = 0,003 \text{ см}^2 \text{ В}^{1/2}$ .

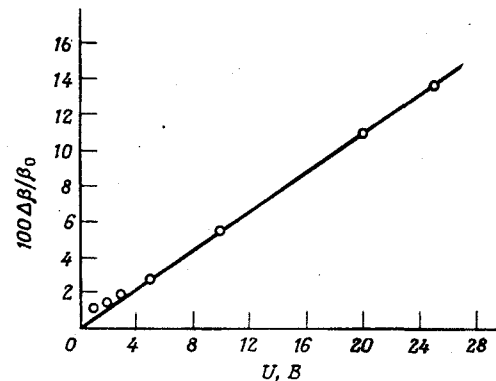


Рис. 2.7.16. Зависимость плотности среднего избыточного полного заряда  $\langle Q \rangle \sim \Delta\beta/\beta_0$  от напряжения  $U$  в кристалле антрацена толщиной 180 мкм при наличии диффузии [314]. Электроды те же, что и на рис. 2.7.14. Измеренное значение времени жизни триплетных экситонов в кристалле при отсутствии инжекции носителей заряда равно 19 мс.

много выше прямой линии, идущей от начала координат (см. рис. 2.7.16), что указывает на неравенство  $\langle Q \rangle > CU$ , т.е. на режим, управляемый диффузией. Таким образом,  $U(\text{ТОПЗ}) \approx 5$  В, а  $U(\text{насыщ.}) \approx 60$  В. При напряжениях выше 60 В значение  $\Delta\beta/\beta_0$  начинает резко уменьшаться с увеличением напряжения, и наступает область насыщения, свидетельствующая об истощении резервуара носителей заряда у контакта. В этом режиме  $\langle Q \rangle < CU$ , и напряженность электрического поля в кристалле примерно равна  $U/L$ . При напряжении  $U > 60$  В наблюдается стремление к насыщению. Обычно влияние эффекта Шотки на плотность тока насыщения описывается следующим соотношением:

$$J_s = J_0 \exp(\beta_s U^{1/2} L^{-1/2}), \quad (2.7.1.51)$$

где  $J_s$  — измеряемый ток,  $J_0$  — ток насыщения при нулевом электрическом поле,  $U/L$  — напряженность приложенного поля,  $\beta_s$  — постоянная Шотки. Эффект Шотки обусловлен уменьшением высоты потенциального барьера под действием электрического поля в процессе инжекции носителей заряда из металлического электрода в диэлектрик (см. разд. 2.7.1е). (Обсуждение сил зеркального изображения на границе электролита и органического кристалла см. в разд. 2.5.1в.) Согласно данным Виллига [415] (см. разд. 2.5.1г), следует ожидать также появления сил зеркального изображения на контакте электролит — кристалл. К тому же, как показывает уравнение (2.5.1.20), ток насыщения описывается экспоненциальной функциональной зависимостью, подобной уравнению Ричардсона (2.5.1.03). Это особенно справедливо, когда  $\varphi_0 \ll L_D$ , что, без сомнения, имеет место в случае вырожденного контакта, образуемого ионами  $\text{Ce}^{4+}$  на антраcene. Если  $\varphi_0 \ll L_D$ , получаем

$$J_{\text{sat}} \approx e v_{\text{eff}} C_{\text{ox}} \exp(L_D/4\pi kT) \exp(\varphi_0/2\pi kT), \quad (2.7.1.52)$$

где только величина  $\varphi_0$  зависит от поля. Используя зависимость эффекта Шотки от поля в уравнении (2.7.1.51), получаем

$$J_{\text{sat}} \approx e v_{\text{eff}} C_{\text{ox}} \exp(L_D/4\pi kT) \exp(\varphi_0^h/2\pi kT) \exp(\beta_s U^{1/2} L^{-1/2}) = J_0 \exp(\beta_s U^{1/2} L^{-1/2}), \quad (2.7.1.53)$$

где

$$\beta_s = (e/kT)(e/4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}, \quad (2.7.1.54)$$

$\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, а  $\varphi_0^h$  — часть барьера потенциальной энергии при инжекции дырок, не зависящая от электрического поля. Однако, как показали Ломан и Мель [241, 242], в данном случае при инжекции дырок из электролитического контакта 0,1 М  $\text{Ce}^{4+}$  в растворе 7,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  инжектированный ток ограничен скоростью диффузии ионов  $\text{Ce}^{4+}$  к поверхности антрацена, поэтому заметного влияния внешнего поля на ток насыщения не должно наблюдаться. При меньших концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вязкость электролитического раствора заметно уменьшается, и ток в антраcene частично определяется переносом электронов, а частично — диффузией [421]. Поскольку наблюдается увеличение тока насыщения

с электрическим полем, как это видно из рис. 2.7.14, надо полагать, что сам ток насыщения в определенной степени ограничен эмиссией. Однако величина постоянной Шоттки  $\beta_S$ , определенная из данных, приведенных на рис. 2.7.14, не дает точного теоретического значения  $C_{ox}$ , так как член  $C_{ox}$  в уравнении (2.7.1.52) уменьшается с увеличением напряженности поля вследствие частичного ограничения тока диффузией. Поэтому наблюдаемый ток насыщения не растет с полем так быстро, как можно было ожидать; казалось бы, эффективное значение  $\beta_S$  должно быть заниженным. Тем не менее из экспериментальных данных получается, что в антрацене  $\beta_S = 0,0082 \text{ см}^{1/2} \text{ В}^{-1/2}$  при  $\epsilon = 3,4$ . Зависимость тока насыщения, приведенную в уравнении (2.7.1.53), можно использовать для определения полной плотности носителей тока в отсутствие заметных признаков объемного заряда, как это в данном случае имеет место. Ламперт [229] показал, что в таких условиях поле во всем кристалле можно приближенно описать соотношением  $U/L$ ; из этого следует, что

$$J_{\text{sat}} = J_0 \exp(\beta_S U^{1/2} L^{-1/2}) = \langle n_f \rangle e \mu \frac{U}{L}. \quad (2.7.1.55)$$

Считая отношение  $n_f/n_i = \theta$  постоянной величиной, по крайней мере при  $U < 1000 \text{ В}$ , можно теоретически оценить отношение  $\Delta\beta/\beta_0$  как функцию от  $U$ , используя уравнения (2.7.1.50) и (2.7.1.55). Нормирование этих величин при  $U = 300 \text{ В}$  к экспериментальным значениям отношения  $\Delta\beta/\beta_0$  в зависимости от  $U$  (см. рис. 2.7.15) демонстрирует хорошее согласие теории и эксперимента. Наконец, из наклона зависимости  $\Delta\beta/\beta_0$  от  $U$  в области режима ТОПЗ можно оценить константу скорости бимолекулярного процесса  $\gamma_{Ti}$ , которая получается равной  $\gamma_{Ti} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Эта величина превышает значение, полученное Мелем [263], а именно  $\gamma_{Ti} = (7 \pm 3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Расхождение можно приписать вкладу, внесенному свободными носителями заряда, так как коэффициент захвата  $\theta$  равен  $n_f/n_i \approx 0,1$ . Далее, используя уравнение (2.7.1.50) и величину постоянной скорости тушения триплетных экситонов свободными носителями  $\gamma_{Tf} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [149], получаем

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{\Delta\beta}{\beta_0} (\langle n_{\text{tot}} \rangle \tau_0)^{-1} = 0,1\gamma_{Tf} + 0,9\gamma_{Ti} \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \quad (2.7.1.56)$$

что сравнительно хорошо совпадает с экспериментально измеренной эффективной константой скорости бимолекулярного процесса  $\gamma_{\text{eff}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

На рис. 2.7.17 и 2.7.18 сопоставляются вольт-амперные характеристики и зависимости заряда  $Q$  от напряжения  $U$  для одного и того же кристалла антрацена, но с различными контактами:  $\text{Ce}^{4+}$  (водный раствор),  $\text{CuI}$  (твердый),  $\text{Au}$  (твердый). Эти данные являются наглядным примером достоверности метода измерения зависимости  $Q = Q(U)$  для определения омичности контакта. Из рис. 2.7.17 видно, что  $I-U$ -характеристики кристаллов с электродами, содержащими  $\text{CuI}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , практически совпадают

Рис. 2.7.17. Зависимость от напряжения плотности темного тока в прямом направлении, протекающего через неотожженный монокристалл антрацена толщиной 225 мкм. Изучались следующие конфигурации электродов в слоистой системе:  $\text{CuI}$  — антрацен —  $\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  — антрацен —  $\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{Au}$  — антрацен —  $\text{H}_2\text{O}$  (3). Из контактов  $\text{CuI}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Au}$  при положительном потенциале по отношению к водному контакту инжектируются дырки; площадь контактов одинакова и равна  $0,12 \text{ см}^2$  (W. Weston, неопубликованные данные).

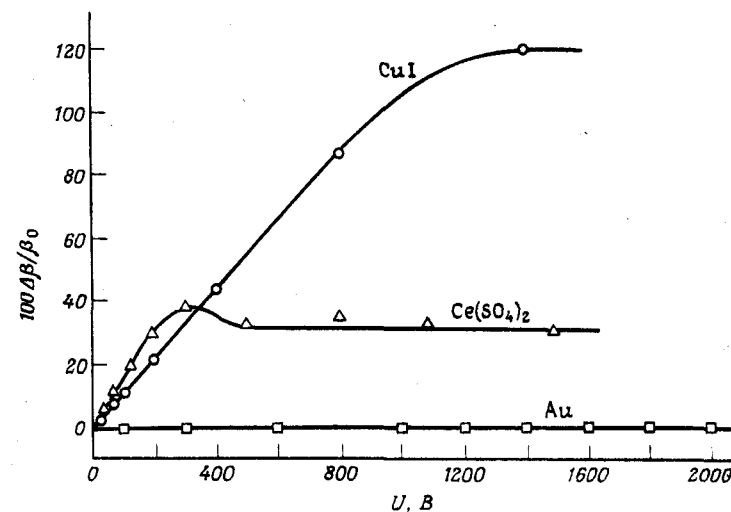
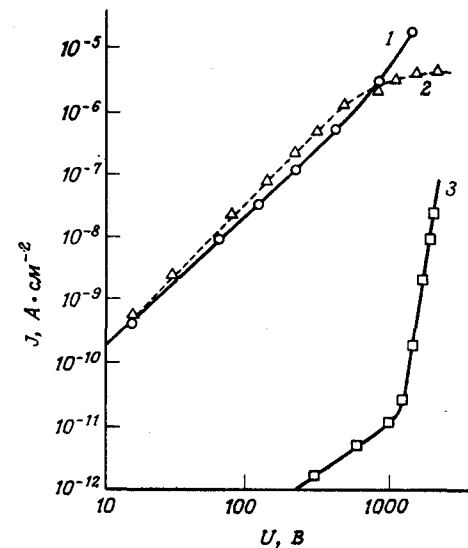


Рис. 2.7.18. Зависимость от напряжения средней избыточной плотности полного заряда  $\langle Q_{\text{tot}} \rangle$  в неотожженном монокристалле антрацена толщиной 225 мкм. Использовались электроды слоистой конфигурации, такие же, как на рис. 2.7.17 (W. Weston, неопубликованные данные).

до напряжения порядка 300 В, после чего на контакте  $\text{Ce}^{4+}$  наступает насыщение. Контакт из золота дает незначительный ток до  $\sim 300$  В; при 1000 В наблюдается излом, после чего начинается крутое возрастание тока. Такой характер  $J-U$ -зависимости для образца с золотым электродом свидетельствует о переходе от области заполнения мелких ловушек ( $J \sim U^n$ ;  $n \approx 2$ ) к предельному заполнению ловушек ( $J \sim U^n$ ;  $n \gg 2$ ) примерно при напряжении 1000 В. Вольт-амперные характеристики, полученные с контактами из  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{CuI}$ , такой интерпретации, безусловно, противоречат. Более того, как видно из рис. 2.7.18, зависимости  $Q = Q(U)$  для образцов с контактами из  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{CuI}$  свидетельствуют, что данные контакты являются омическими до напряжения порядка 300 В, после чего в случае контакта из  $\text{Ce}^{4+}$  наступает насыщение, и величина  $Q$  в системе понижается. Это понижение, однако, не такое крутое, как в случае зависимости  $Q = Q(U)$  на рис. 2.7.15, что, по-видимому, связано с тем, что степень захвата в неотожженном кристалле, показанном на рис. 2.7.18, примерно в 1000 раз больше, чем в отожженном (см. рис. 2.7.15). Очевидно, в первом случае ловушки глубокие и не могут быстро опустошаться.

Что же касается кристаллов с золотым контактом, то зависимость  $Q = Q(U)$  свидетельствует о почти полном отсутствии носителей, захваченных ловушками. Такой результат в опытах по тушению триплетных экситонов можно объяснить следующим образом. Предположим, что все носители заряда являются свободными, и электрическое поле внутри кристалла описывается величиной  $U/L$ . Для кристалла толщиной 225 мкм плотность свободных носителей заряда составляет  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$  при напряжении 2000 В. Допустим, что  $\gamma_{Tf} \approx 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , откуда получаем скорость тушения триплетных экситонов  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  по сравнению со скоростью мономолекулярного распада  $\sim 100 \text{ с}^{-1}$ . Очевидно, при таких условиях заметного тушения носителями не будет. Таким образом, в данном случае золотой контакт является неинжектирующим и работает лишь в качестве холодного эмиттера. Ток, ограниченный контактом, в системе  $\text{Au} - \text{антрацен}$  был обнаружен также в работе [220].

Как отмечалось выше (см. разд. 2.5.1в), вольт-амперные характеристики, полученные с разными омическими контактами, могут зависеть как от скорости рекомбинации  $v_r$ , так и от скорости диффузии ионов к поверхности; могут одновременно действовать и оба фактора. Электроды из  $\text{Ce}^{4+}$  являются примером контакта, который только частично ограничен скоростью инжекции [421], и для него можно оценить скорость рекомбинации, если предположить, что ток насыщения целиком ограничен скоростью инжекции. Как видно из рис. 2.7.14, насыщение начинается при напряженностях поля  $F_{\text{насыщ}} \approx 2,6 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Поскольку в условиях насыщения все явления, связанные с объемным зарядом, в основном устранены, то ток насыщения  $J_{\text{насыщ}}$  можно описать выражением

$$J_{\text{насыщ}} = n_f(x_m) e \mu F_{\text{насыщ}}$$

где  $n_f(x_m)$  — плотность свободных носителей на вершине потенциального барьера зеркального изображения (см. рис. 2.5.3), а  $\mu$  — подвижность ды-

рок. Ток насыщения на своем пороге имеет величину  $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ; следовательно, оценка  $n_f(x_m)$  дает значение  $n_f(x_m) = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . В кристалле, не содержащем ловушек, ТОПЗ, рассчитанный при 60 В, имеет величину  $1 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  (см. разд. 2.7.1б). Поскольку действительная величина  $J$  при 60 В равна  $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , получаем долю свободных носителей  $\theta = n_f/n_i = J_{\text{действ}}/J_{\text{идеальн}} = 0,045$ . Предполагая, что  $\theta$  не меняется с расстоянием, можно оценить плотность носителей заряда при  $x_m$ , что дает значение  $2,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Для расчета величины  $n_f(0)$ , используемой в уравнении (2.5.1.04), предполагается, что на расстоянии  $3 \text{ \AA}$  от поверхности значение потенциальной энергии барьера зеркального изображения составляет  $e\phi_i \approx 0,3 \text{ эВ}$  (см. разд. 2.5.1г) и что выполняется соотношение Больцмана  $n_f(x_m) = n_f(0) \exp(-e\phi_i/kT)$ . Это дает величину  $n_f(0) = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Максимальная плотность тока  $J_{th}$ , входящего в кристалл, с любым случае должна быть величиной порядка  $J_{\text{насыщ}}$ ; используя это значение  $J_{\text{насыщ}}$  и  $n_f(0) = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , находим из уравнения (2.5.1.04)  $v_r \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Полученная величина значительно меньше, чем рассчитанное значение  $v_r$  для металла, для которого  $v_r \approx 10^4 \div 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  (Виллиг, частное сообщение). Низкая скорость рекомбинации объясняет относительно быстрое возрастание тока с напряжением до предела, определяемого ТОПЗ, в отличие от поведения металлических электродов (см. рис. 2.5.20).

г. *Фотоосвобождение носителей из ловушек в режиме ТОПЗ.* Полный заряд в режиме ТОПЗ не зависит от интенсивности света. Однако отношение числа свободных носителей к захваченным может изменяться очень сильно в результате освобождения носителей из ловушек фотонами или экситонами. Теория, описывающая поведение ТОПЗ при освещении поглощаемых светом, разработана Хелфрихом [148, 150]. Обсуждаются два наиболее простых случая: (1) с одним дискретным уровнем захвата и (2) с экспоненциальным распределением уровней захвата.

Рассмотрим сначала один дискретный уровень захвата. В этом случае на основе определения коэффициента захвата  $\theta$  можно записать

$$\theta = \frac{N_{\text{eff}}}{N_i} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) = \frac{n_f}{n_{\text{сумм}}} \quad (2.7.1.57)$$

(обозначение членов уравнения дано в разд. 2.4.3); только температура может менять отношение числа свободных носителей к числу захваченных ловушками. Однако при освещении светом достаточной интенсивности можно превысить скорость термического освобождения носителей заряда, и в этом случае  $\theta$  будет зависеть от интенсивности света. При освещении вольт-амперная зависимость останется такой же (т.е.  $J \sim U^2/L^3$ ), но коэффициент  $\theta$  и, следовательно,  $J$  будут линейно изменяться с интенсивностью света.

Теперь рассмотрим случай, когда центры захвата носителей имеют экспоненциальное распределение по энергиям. Для удобства изложения вво-



дится понятие «демаркационный уровень»  $E_D$ , при котором скорости оптического и термического освобождения из ловушек одинаковы. Следовательно, по мере увеличения интенсивности света уровень  $E_D$  смещается по направлению к зоне проводимости. При этом предполагается, что оптическое опустошение ловушек, расположенных глубже уровня  $E_D$ , происходит быстрее, чем термическое, тогда как для всех уровней, расположенных менее глубоко, чем уровень  $E_D$ , доминирует термическое опустошение ловушек.

Скорость оптического освобождения носителей из ловушек  $r_0$  можно записать в виде

$$r_0(\lambda, I) = A(\lambda, I), \quad (2.7.1.58)$$

где  $A(\lambda)$  предполагается одинаковой величиной для ловушек любой глубины, но зависящей от длины волны света  $\lambda$ . Это весьма упрощенное предположение может, однако, привести к серьезным количественным ошибкам. Скорость  $r_t$  термического освобождения носителей из ловушек глубиной  $E_i$  описывается уравнением

$$r_t = \nu \exp(-E_i/kT), \quad (2.7.1.59)$$

где  $\nu$  — частотный множитель, который считается не зависящим от  $E_i$ ; как и в случае с величиной  $A(\lambda)$  в уравнении (2.7.1.58), такое допущение тоже может привести к серьезным количественным ошибкам. Используя принцип детального равновесия, запишем

$$\nu = \sigma N_{\text{eff}} \nu, \quad (2.7.1.60)$$

где  $\sigma$  — сечение захвата носителей ловушками,  $\nu$  — термическая скорость носителей и  $N_{\text{eff}}$  — эффективная плотность состояний в интервале  $kT$  у края зоны проводимости. Тогда уравнение (2.7.1.59) может быть переписано в виде

$$r_t = \sigma N_{\text{eff}} \nu \exp(-E/kT). \quad (2.7.1.61)$$

При  $r_0 = r_t$  имеем  $E = E_D$ , откуда

$$E_D = kT \ln \frac{\sigma N_{\text{eff}} \nu}{A(\lambda) I}. \quad (2.7.1.62)$$

Рассмотрим два предельных случая, когда  $E_D \gg E_F$  и  $E_D \ll E_F$ , где  $E_F$  — положение квазиуровня Ферми при отсутствии освещения. Эти случаи проиллюстрированы на рис. 2.7.19. В первом случае только для самых глубоких ловушек оптическое опустошение происходит быстрее термического; поэтому можно ожидать, что освещение не окажет заметного влияния на величину тока. Во втором случае помимо мелких ловушек оптически опустошатся все ловушки, которые условно являются глубокими (т.е. лежат ниже уровня  $E_F$ ). Следовательно, величина ТОПЗ будет заметно увеличиваться при освещении. В расчетах вольт-амперных зависимостей при освещении следует учитывать только ловушки, лежащие глубже уровня  $E_D$ ,

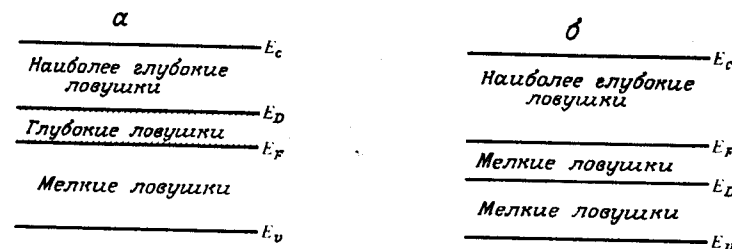


Рис. 2.7.19. Оптическое освобождение носителей из ловушек по сравнению с термическим опустошением ловушек. В случае (а) ( $E_D > E_F$ , дырочная проводимость) ловушки находятся глубоко, между уровнями  $E_F$  и  $E_D$ , однако термическое опустошение происходит быстрее оптического. В случае (б) ( $E_D < E_F$ , дырочная проводимость) все ловушки, лежащие глубже  $E_D$ , включая те, которые находятся между  $E_D$  и  $E_F$ , быстрее опустошаются оптически, тогда как ловушки, менее глубокие, чем  $E_D$ , опустошаются быстрее термически.

так как ловушки менее глубокие, чем  $E_D$ , быстро опустошаются термически.

Суммарное число ловушек, расположенных ниже уровня  $E_D$ , определяется интегрированием функции распределения ловушек (см. разд. 2.4.3):

$$N'_i = \int_{E_D}^{\infty} H(E) dE = \frac{H_i}{kTl} \int_{E_D}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kTl}\right) dE = H_i \exp\left(-\frac{E_D}{kTl}\right), \quad (2.7.1.63)$$

где из практических соображений в качестве верхнего предела интегрирования вместо края зоны проводимости  $E_C$  берется бесконечность. Эти ловушки будут называться эффективными. Из выражений (2.7.1.62) и (2.7.1.63) следует, что

$$N'_i = H_i \left( \frac{A(\lambda) I}{N_{\text{eff}} \nu \sigma} \right)^{1/2}. \quad (2.7.1.64)$$

Поскольку при  $E_D \ll E_F$  большинство эффективных ловушек при экспоненциальном распределении расположено между уровнями  $E_D$  и  $E_F$  и они в основном не заполнены, так как лежат менее глубоко, чем  $E_F$ , можно записать условие детального равновесия между скоростью захвата на эффективных ловушках  $N'_i$  и скоростью оптического освобождения носителей из ловушек в соответствующую зону проводимости:

$$\sigma \nu N'_i n_f = A(\lambda) I n_i, \quad (2.7.1.65)$$

или

$$\theta = \frac{n_f}{n_i} = \frac{A(\lambda) I}{\sigma \nu N'_i}. \quad (2.7.1.66)$$

Поскольку эффективные ловушки рассматриваются как единое целое, величину  $\theta$  можно считать эффективным коэффициентом захвата и вместе с выражением (2.7.1.64) ввести его в обычную вольт-амперную зависимость ТОПЗ<sup>1)</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \theta \frac{U^2}{L^3} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{U^2 A(\lambda)}{L^3 \sigma v N_v'} = \frac{9}{8} \frac{\mu \epsilon \epsilon_0}{H_i} \frac{U^2}{L^3} N_v^{1/l} \left( \frac{A(\lambda)}{\sigma v} \right)^{1-1/l} I^{1-1/l}. \quad (2.7.1.67)$$

Более строгий подход [39] дает следующее соотношение:

$$J = \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{U^2}{L^3} \frac{N_v^{1/l}}{H_i} \frac{\sin(\pi/l)}{\pi/l} \left( \frac{A(\lambda)I}{\sigma v} \right)^{1-1/l}, \quad (2.7.1.68)$$

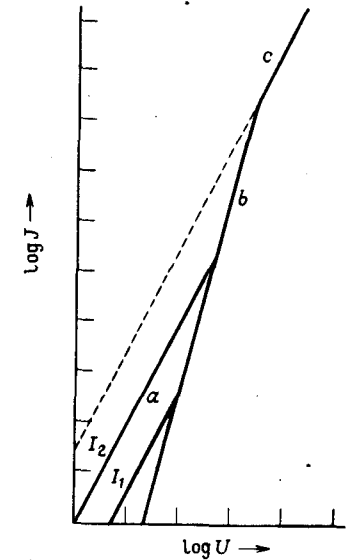
где  $N_v = N_{\text{eff}}$ . Анализ формулы (2.7.1.68) показывает, что при достаточно больших интенсивностях света  $J-U$ -зависимость в случае экспоненциального распределения ловушек аналогична зависимости ТОПЗ при наличии мелких ловушек.

Следует иметь в виду, что уравнения (2.7.1.67) и (2.7.1.68) получены в предположении, что оптическое опустошение ловушек значительно эффективнее термического; в противоположном случае эти соотношения не выполняются. На рис. 2.7.20 схематически показаны  $J-U$ -характеристики, ожидаемые согласно уравнению (2.7.1.68). При постоянной интенсивности света  $I$  по мере увеличения напряжения  $U$  уровень Ферми смещается в направлении к зоне проводимости и в конечном счете достигает уровня  $E_D$ , соответствующего данной интенсивности света. При этом напряжении зависимость  $U^2$  переходит в более высокую степенную зависимость от напряжения, соответствующую кривой темнового тока.

Экспериментальная проверка уравнения (2.7.1.68) была проведена в работе Янсена и др. [175]. Ожидаемая зависимость  $J \sim I^{1-1/l}$  для кристалла антрацена толщиной 100 мкм при напряжении 2,5 В показана сплошной линией на рис. 2.7.21, где теоретически ожидаемый наклон равен  $1 - 1/l \approx 0,5$  для  $l = 1,85$ . Точками показаны экспериментальные данные. Рис. 2.7.22 иллюстрирует хорошее совпадение между этим показателем степени ( $1 - 1/l$ ) и величиной  $m$ , полученной из степенной зависимости тока от напряжения  $U^n$ ,  $m \equiv 1 - 1/(n - 1)$ . Ожидаемая зависимость  $J \sim U^2$  при высокой интенсивности света показана на рис. 2.7.23, где кривую темнового тока  $i_0$  пришлось экстраполировать для исключения начального участка насыщения.

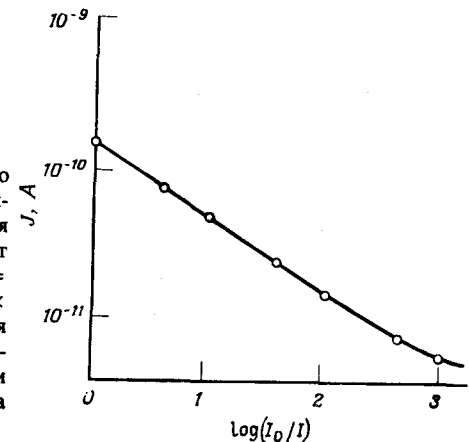
<sup>1)</sup> В этом приближении обычно  $\theta = \theta(U, L)$ , из чего в темновых условиях получаем  $J \sim U^{l+1}/L^{2l+1}$ . Для фотоопустошения ловушек, как видно из выражения (2.7.1.66),  $\theta \neq f(U, L)$ ; из этого следует зависимость  $J \sim U^2$ ; рассматривая данную зависимость, следует иметь в виду, что при достаточно высоких интенсивностях света  $I$  все ловушки будут оставаться пустыми.

Рис. 2.7.20. Схематическая вольт-амперная характеристика фоточувствительного ТОПЗ при наличии экспоненциального распределения ловушек для двух различных интенсивностей света ( $I_2 > I_1$ ) [150]. Наклон фоточувствительного ТОПЗ равен 2. Каждое деление соответствует десяти единицам.



Для получения данных, представленных на рис. 2.7.21, использовался свет с длиной волны 6328 Å; он слабо поглощается и помимо непосредственного освобождения носителей из ловушек может также возбуждать триплетные экситоны, которые в свою очередь эффективно опустошают ловушки. В обоих случаях эффективность опустошения ловушек линейно зависит от интенсивности света, что, как видно из рис. 2.7.22, имеет место и для сильно поглощаемого света. Этот эффект не может быть обусловлен увеличением количества свободных носителей у поверхности, за исключени-

Рис. 2.7.21. Зависимость дырочного ТОПЗ от интенсивности света в кристалле антрацена [175]. Сплошная линия — расчет, точки соответствуют экспериментальным данным.  $\lambda = 6328 \text{ Å}$ ; поток квантов равен  $1,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Величина  $l$ , полученная из темновой  $J-U$ -характеристики, равна 1,85. Фототок сливается с темновым током при наименьшей показанной на графике интенсивности освещения.



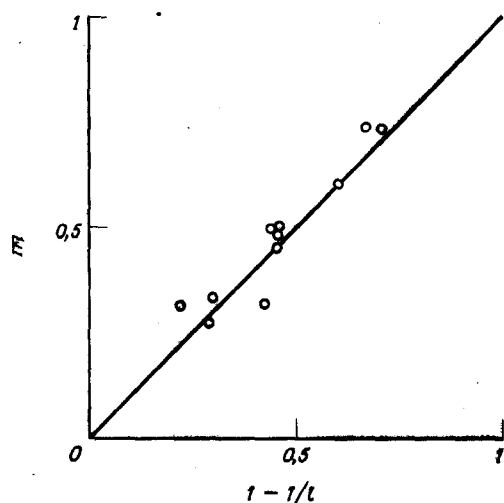


Рис. 2.7.22. Сравнение  $m$  — измеренного показателя степени, в которую возводится интенсивность света в режиме фотоусиленного ТОПЗ, и теоретической величины показателя  $1 - 1/l$  [175]. Показатель  $(l + 1)$  описывает темновую  $J - U$ -характеристику ТОПЗ, и  $l$  рассчитано по этой характеристике. Кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет.

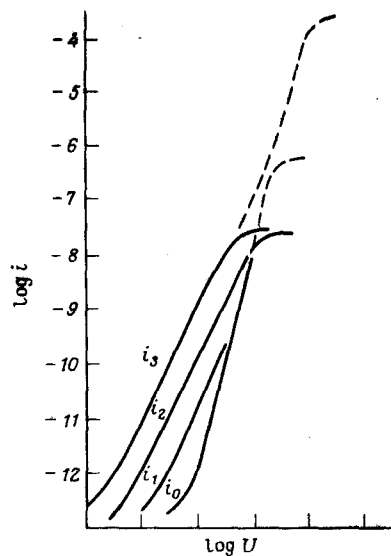


Рис. 2.7.23. Некоторые вольт-амперные характеристики в режиме ТОПЗ, полученные при использовании электрода, содержащего ионы  $Ce^{4+}$  (aq) в качестве инжектора дырок (aq — водный раствор):  $i_0$  — характеристика темнового тока;  $i_1$ ,  $i_2$  и  $i_3$  — характеристики фотоусиленного тока (наклон равен 2) в порядке возрастания интенсивности света [175]. Штриховая линия соответствует графикам  $i_0$  и  $i_3$ , если раствор  $Ce^{4+}$  в качестве электрода, инжектирующего дырки, заменяется раствором иода.

ем случая достаточно низких напряжений, когда проявляются эффекты диффузии носителей. В случае антрацена имеется заметная флуоресценция, которая в значительной мере реабсорбируется, создавая синглетные и триплетные экситоны, осуществляющие освобождение носителей из ловушек. Согласно между теоретическими и экспериментальными данными, приведенными на рис. 2.7.23, свидетельствует в пользу представления об экспоненциальном распределении ловушек по энергиям. Не исключено, однако, что для гауссова распределения может быть получено аналогичное совпадение.

д. *Пространственное распределение захваченного заряда, получаемое из данных по тушению экситонов носителями.* Свойства вольт-амперных характеристик в режиме ТОПЗ в диэлектрике, в котором имеется пространственно-неоднородное распределение ловушек, обсуждались в гл. 2.4. Фактическое пространственное распределение ловушек может быть определено с помощью видоизмененной методики экситонного зондирования, предложенной Поупом и Селсби [313]. Согласно этой методике, триплетные экситоны генерируются на различных расстояниях от поверхности, и можно наблюдать замедленную флуоресценцию, создаваемую триплет-триплетной аннигиляцией. Поскольку триплетные экситоны тушатся при взаимодействии с захваченными на ловушках носителями заряда, пространственная зависимость интенсивности замедленной флуоресценции позволяет регистрировать захваченные носители и таким образом выявить пространственное распределение ловушек. Вариант данной методики применен Калиновским и Годлевским [184] при измерениях на антрацене и тетрацене. Авторы использовали свет, создающий синглетные экситоны, и измеряли спектральную зависимость интенсивности флуоресценции, выходящей с передней поверхности. По этой спектральной зависимости они определяли расстояние до места, где происходила реакция между экситоном и носителем, захваченным ловушкой. Таким путем они нашли пространственное распределение свободных и захваченных носителей заряда вблизи фотоинжектирующего электрода при монополярной инжекции в антрацене и тетрацене в отсутствие внешнего поля. Предполагая экспоненциальное распределение ловушек по энергиям и отсутствие тока, авторы получили следующие соотношения:

$$n_f(x)e\mu F(x) = eD \frac{dn_f(x)}{dx}, \quad (2.7.1.69)$$

$$D = \mu \frac{kT}{e},$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{en_t}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.7.1.70)$$

$$H(E_t) = \frac{H_t}{kTl} \exp\left(-\frac{E_t}{kTl}\right), \quad (2.7.1.71)$$

$$n_f(x) = N_{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_F(x)}{kT}\right), \quad (2.7.1.72)$$

где уравнение (2.7.1.69) получено из уравнения непрерывности тока (см. разд. 2.7.1а), и (2.7.1.70) является уравнением Пуассона; выражение (2.7.1.71) описывает экспоненциальное распределение ловушек, а выражение (2.7.1.72) — плотность свободных носителей (см. разд. 2.4.3а) с использованием энергии квазиуровня Ферми. Предполагается, что большинство носителей будет захвачено ловушками, тогда полная концентрация носителей заряда описывается концентрацией носителей, захваченных ловушками:

$$n_t = \int_{E_F(x)}^{\infty} H(E_t) dE = H_t \exp\left[-\frac{E_F(x)}{kTl}\right], \quad (2.7.1.73)$$

где значение  $l$  пояснено в разд. 2.4.3а. Задаются следующие граничные условия:

$$n_f(x) \rightarrow 0, \quad \left. \begin{array}{l} \text{когда } x \rightarrow \infty, \\ \text{т.е. на тыловой стороне кристалла.} \end{array} \right\} \quad (2.7.1.74)$$

$$\frac{dn_f}{dx}(x) \rightarrow 0, \quad (2.7.1.75)$$

Условие (2.7.1.74) означает, что в темноте свободные носители заряда отсутствуют, а условие (2.7.1.75) означает, что у неосвещенного электрода отсутствует концентрационный градиент свободных носителей заряда. С учетом уравнения (2.7.1.72) граничные условия (2.7.1.74) и (2.7.1.75) сводятся к следующим:

$$E_F(x) \rightarrow \infty, \quad \left. \begin{array}{l} \text{когда } x \rightarrow \infty. \end{array} \right\} \quad (2.7.1.76)$$

$$\frac{dE_F(x)}{dx} = 0, \quad (2.7.1.77)$$

Кроме того,

$$E_F(x) = E_F(0) \quad \text{для} \quad x = 0. \quad (2.7.1.78)$$

Объединяя уравнения (2.7.1.69)—(2.7.1.72), получаем

$$\frac{d^2 E_F(x)}{dx^2} = -\left(\frac{e^2 H_t}{\epsilon \epsilon_0}\right) \exp\left[-\frac{E_F(x)}{kTl}\right]. \quad (2.7.1.79)$$

Для решения этого уравнения обе его стороны умножаются на  $dE_F/dx$  и дважды интегрируются при граничных условиях (2.7.1.76) и (2.7.1.77). В результате получаем

$$2kTl \exp\left[\frac{E_F(0)}{2kTl}\right] \left\{ \exp\left[\frac{E_F(x) - E_F(0)}{2kTl}\right] - 1 \right\} = \left(\frac{2kTl e^2 H_t}{\epsilon \epsilon_0}\right)^{1/2} x, \quad (2.7.1.80)$$

откуда

$$E_F(x) = E_F(0) + 2kTl \ln \frac{x_0 + x}{x_0}, \quad (2.7.1.81)$$

где

$$x_0 = \left(\frac{2\epsilon \epsilon_0 kTl}{n_t(0)e^2}\right)^{1/2}, \quad (2.7.1.82)$$

$$n_f(0) = N_{\text{eff}} \exp\left[-\frac{E_F(0)}{kT}\right], \quad (2.7.1.83)$$

$$n_t(0) = H_t \exp\left[-\frac{E_F(0)}{kTl}\right]. \quad (2.7.1.84)$$

Учитывая выражения (2.7.1.71) и (2.7.1.72), можем записать

$$n_f(x) = n_f(0) \left(\frac{x_0}{x_0 + x}\right)^2, \quad (2.7.1.85)$$

$$n_t(x) = n_t(0) \left(\frac{x_0}{x_0 + x}\right)^2. \quad (2.7.1.86)$$

Хотя уравнения (2.7.1.85) и (2.7.1.86) получены в предположении нулевого тока, они являются достаточно хорошим приближением для описания области между электродами и максимумом потенциала даже в условиях прохождения тока [43]. Уравнения (2.7.1.82), (2.7.1.85) и (2.7.1.86) отличаются от результатов Мотта — Герни тем, что пространственные распределения свободных и захваченных носителей заряда не совпадают. Распределение свободных носителей спадает более круто из-за показателя степени  $l$ . К тому же длина экранирования  $x_0$ , введенная Моттом и Герни в виде

$$x_0 = \left(\frac{2\epsilon \epsilon_0 kT}{n_f(0)e^2}\right)^{1/2}, \quad (2.7.1.87)$$

изменяется из-за включения в уравнение (2.7.1.82) множителя  $l$ , а также замены  $n_t(0)$  на  $n_f(0)$ . Отсюда следует важный вывод, состоящий в том, что происходит увеличение длины Дебая  $\lambda_D$  (связанной с  $x_0$  соотношением  $2\lambda_D = x_0$ ) для данной плотности полного поверхностного заряда и, следовательно, экранирующего действия этой плотности заряда. Например, если  $l = 4$ , то дебаевская длина окажется удвоенной, и потребуется большее внешнее электрическое поле для сдвига виртуального анода (в случае контакта, инжектирующего дырки) внутрь реального анода. В результате оказывается, что диффузионные токи играют значительную роль в полном токе до более высоких напряжений, чем это предполагалось (см. разд. 2.7.16).

Рассмотрим теперь изменения, происходящие на поверхности под действием света, способного освобождать носители заряда из ловушек. Здесь можно выделить два случая: слабо и сильно поглощаемого света. В данном обсуждении не существенно, происходит ли опустошение ловушек непосредственно при взаимодействии фотона с ловушкой или косвенно через взаимодействие экситона с ловушкой. Важно знать лишь зависимость скорости опустошения ловушек от интенсивности света. Предположим, что эта зависимость линейна. Рассмотрим сначала слабое (и, значит, однородное) поглощение света. Тогда, как было показано в разд. 2.7.1г, уровень демаркационной энергии  $E_D$ , который выполняет роль уровня  $E_F$  при высоких интенсивностях света, может быть выражен формулой

$$E_D = kT \ln \frac{\sigma N_{\text{eff}}^v}{A(\lambda)I}, \quad (2.7.1.88)$$

и эффективный коэффициент захвата (см. разд. 2.7.1г) равен

$$\theta = \left[ \frac{A(\lambda)}{v\sigma} \right]^{1-1/l} \frac{N_{\text{eff}}^{1/l}}{H_t} I_0^{1-1/l} = Q I_0^{1-1/l}, \quad (2.7.1.89)$$

где  $A(\lambda)$  — эффективное сечение оптического опустошения ловушек, а  $I_0$  — интенсивность падающего света. Поскольку коэффициент  $\theta$  в уравнении (2.7.1.89) не зависит от  $x$ , можно пользоваться методом Мотта и Герни для решения уравнений (2.7.1.69) и (2.7.1.70), кроме случая, когда коэффициент  $\theta$  входит с множителем  $\epsilon\epsilon_0$ , так как  $n_{\text{сумм}} \approx n_t = n_f/\theta$ . Мотт и Герни считали, что у тылового электрода электрическое поле и плотность свободных носителей имеют нулевые значения (т.е.  $F(x) = dF(x)/dx = 0$  при  $x \rightarrow \infty$ ). Таким образом, уравнение (2.7.1.87) записывается в измененном виде:

$$x_0 = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{n_f(0)e^2} \right)^{1/2} \theta^{1/2}, \quad (2.7.1.90)$$

и, так как  $\theta \approx n_f/n_t$ , получаем

$$n_t(x) = n_t(0) \left( \frac{x_0}{x_0 + x} \right)^2, \quad (2.7.1.91)$$

$$n_f(x) = Q I_0^{1-1/l} n_t(x). \quad (2.7.1.92)$$

Как видно из уравнения (2.7.1.91), однородное поглощение света большой интенсивности приводит к опустошению большинства ловушек; остаются только мелкие, которые быстро опустошаются термически. Таким образом, плотность захваченных носителей является такой же, какой она была бы, если бы все ловушки находились на одном и том же энергетическом уровне. Как видно из уравнения (2.7.1.92), распределения свободных носителей и носителей, захваченных ловушками, одинаковы.

Рассмотрим теперь оптическое опустошение ловушек при сильном поглощении света. В стационарных условиях, когда оптическое опустошение

ловушек значительно превосходит термическое, скорость захвата носителей ловушками равна скорости опустошения ловушек

$$\sigma n_f N_t' = A(\lambda) I_0 \exp(-kx) n_t; \quad (2.7.1.93)$$

здесь  $k$  — коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda$ , а величина  $N_t'$  пояснена в разд. 2.7.1г. Преобразуя, можно записать это соотношение в следующем виде

$$\frac{n_f(x)}{n_t(x)} = \theta(x) \left[ \frac{A(\lambda)}{\sigma v} \right]^{1-1/l} N_{\text{eff}}^{1/l} \frac{I_0^{1-1/l}}{H_t} \exp \left[ -k \left( 1 - \frac{1}{l} \right) x \right]. \quad (2.7.1.94)$$

Этот результат был впервые получен Баузером и Руфом [27]. Серьезная проблема возникает при использовании формулы (2.7.1.94), если освобождение носителей из ловушек осуществляется экситонами. В этом случае из-за диффузии экситонов и тушения на поверхности пространственное распределение экситонов может отличаться от профиля поглощения света. Наиболее серьезные ошибки возникают на расстояниях, расположенных в интервале между  $x = 0$  и  $x = L_D$ , где  $L_D$  — длина диффузии экситона. Уравнение (2.7.1.94) применимо, если концентрация центров тушения экситонов настолько высока, что время жизни экситонов определяется скоростью их тушения, и если центры тушения распределены пространственно однородно. Воспользуемся еще раз методом Мотта и Герни для получения зависимостей  $n_f(x)$  и  $n_t(x)$  из выражений (2.7.1.69) и (2.7.1.70). Тогда при граничных условиях  $F(x) = dF(x)/dx = 0$ , если  $x \rightarrow \infty$ , получаем

$$n_t(x) = B b \exp(-ax) [b \exp(-ax) - 1]^{-2}, \quad (2.7.1.95)$$

$$n_f(x) = C(\lambda) I_0^{1-1/l} n_t(x) \exp(-ax), \quad (2.7.1.96)$$

$$\text{где } a = (1 - 1/l)k,$$

$$b = 1 + B/2n_t(0) - [B/n_t(0) + B^2/4n_t^2(0)]^{1/2},$$

$$B = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2} \right) a^2, \quad (2.7.1.97)$$

$$C(\lambda) = [A(\lambda)/\sigma v]^{1-1/l} N_{\text{eff}}^{1/l} / H_t. \quad (2.7.1.98)$$

Калиновский и Годлевский [184] рассмотрели полуквантитативно влияние сил зеркального изображения на изменение пространственного распределения захваченных носителей заряда. Они показали, что предложенная Моттом и Герни теория не применима для расстояний порядка  $50 \text{ \AA}$ . В подходе Мотта и Герни [см. выражения (2.7.1.69) и (2.7.1.70)] используется длина экранирования  $x_0$  без учета сил зеркального изображения и начало отсчета смещается к точке, близкой к поверхности, однако фактически за пределы действия сил изображения; таким образом, расстояние  $x_0$  отсчитывается от виртуального электрода (рис. 2.7.24).

Авторы работы [184] проверили предсказания, следующие из разных распределений носителей, захваченных ловушками в антрацене и тетрацене. Для выявления пространственного распределения захваченных носителей

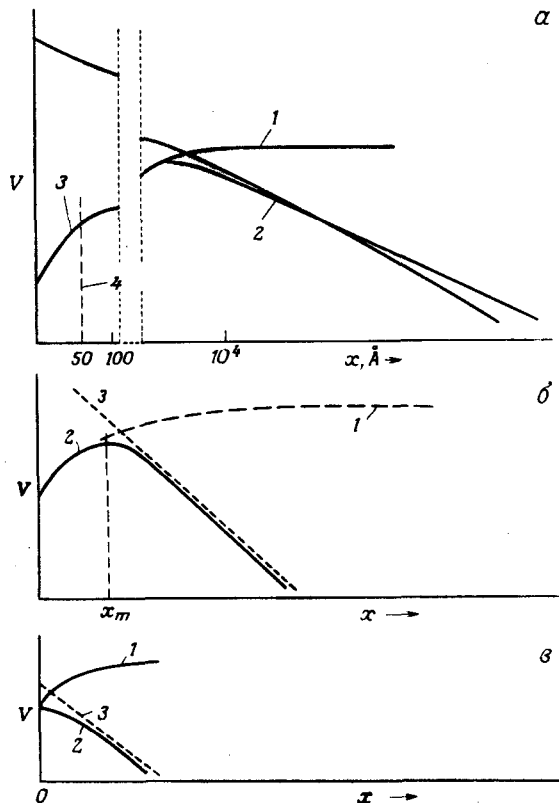


Рис. 2.7.24. Потенциальная энергия положительного носителя вблизи поверхности кристалла. а — Потенциал зеркального изображения (3) и потенциал Мотта — Герни показаны в отсутствие (1) и в присутствии (2) внешнего поля (которое превышает  $kT/ex$  в прямом направлении; 4 — виртуальный электрод для потенциала Мотта — Герни. Если напряженность внешнего поля превышает значение  $kT/ex$  в отсутствие объемного заряда, потенциальный барьер Мотта — Герни носитель может преодолеть, а потенциальный барьер изображения — нет. Следует обратить внимание на пропущенный участок шкалы расстояний. Значение  $x = 0$  для потенциала Мотта — Герни соответствует расстоянию 50 Å от поверхности кристалла. б — Потенциал зеркального изображения в отсутствие (1) и в присутствии (2) внешнего поля (3). Если напряженность внешнего поля  $\mathcal{E}$  превосходит напряженность поля зеркального изображения ( $\mathcal{E} \geq e/4\pi\epsilon_0 (2x)^2$ ), барьер понижается (понижение барьера по Шоттки). в — Потенциал Мотта — Герни в отсутствие (1) и в присутствии (2) внешнего поля (3) (которое превышает  $kT/ex$ ). В отсутствие силы зеркального изображения или при пониженном ее значении (как в случае электролитических электродов) потенциальная энергия на расстоянии  $x$  будет определяться избытком напряженности внешнего поля над величиной  $kT/ex$ .

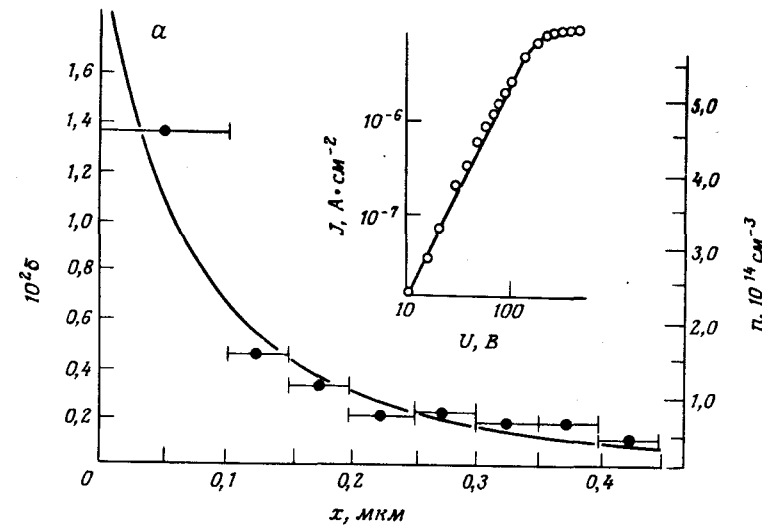


Рис. 2.7.25. Пространственное распределение захваченных носителей заряда при нулевом токе. Темные кружки и концентрация носителей заряда  $n$  соответствуют функции Мотта — Герни (сплошная линия) для  $x_0 = 1200 \text{ \AA}$  и  $n(0) \approx 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [184]. Экспериментальная вольт-амперная характеристика показана на врезке. Она используется для оценки концентрации дырок при прохождении тока через кристалл, а также для оценки величины  $\theta$ . Определение величины  $\delta$  см. в разд. 2.7.1.д.

использовалась их способность тушить экситоны. Облучая кристалл светом через электрический контакт, они могли регистрировать интенсивность флуоресцентного излучения в зависимости от глубины проникновения ( $l_a = 1/k$ ) возбуждающего света. При фиксированном значении  $l_a$  авторы анализировали спектральное распределение флуоресцентного излучения и таким образом следили за интенсивностью флуоресценции, выходящей из различных глубин кристалла. Ясно, что флуоресцентное излучение, которое наиболее сильно поглощается кристаллом, может выйти только из самых близких к поверхности областей кристалла. Результаты, полученные на антрацене, приведены на рис. 2.7.25. Ордината  $\delta$  характеризует полную плотность заряда на расстоянии  $x$ . Как видим, совпадение с теорией Мотта — Герни хорошее вплоть до  $x = 0,5 \text{ мкм}$ , если  $x_0 = 1200 \text{ \AA}$  и  $n(0) = 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; оценка  $x_0$  проведена на основе выражения (2.7.1.82) при  $l \approx 1$ . Удовлетворительное согласие получено также для тетрацена при расстояниях до 0,6 мкм. Это показано на рис. 2.7.26; здесь  $x_0 = 1500 \text{ \AA}$  и  $n_i = 4,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

е. Вольт-амперные характеристики при двойной инжекции. Если снабдить кристалл с одной стороны контактом, инжектирующим дырки, а с

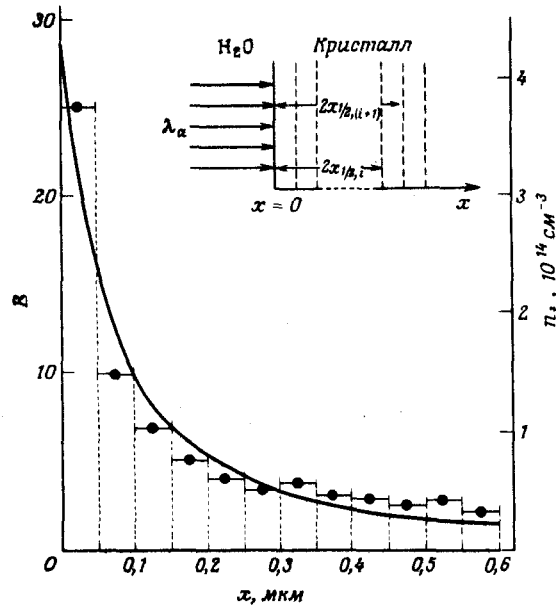


Рис. 2.7.26. Пространственное распределение величины  $B$ , определенной в тексте, и концентрация захваченных носителей заряда  $n_i(x)$ , рассчитанная на основе формулы (2.7.1.95) при  $x_0 = 1500 \text{ \AA}$  и  $n_i(0) = 4,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [184]. Данные получены на кристалле тетрацена толщиной 10 мкм с водным инжектирующим контактом при  $x = 0$ .

противоположной — контактом, инжектирующим электроны, можно одновременно инжектировать ТОПЗ носителей заряда обоих знаков. Однако присутствие обоих типов носителей вызывает их рекомбинацию, чего не наблюдается в случае монополярного ТОПЗ. Токи двойной инжекции характеризуются рядом новых особенностей как в отсутствие, так и при наличии освещения кристалла. В частности, значительно более сложными становятся уравнения и более разнообразными вольт-амперные и люксвольт-амперные характеристики, которые требуют дальнейшего изучения. Уже сами контакты создают ряд проблем, так как контакт, омический для носителей одного знака, обычно является блокирующим для носителей противоположного знака, что налагает дополнительные ограничения на движение носителей. Как показали Ламперт и Марк [230], рекомбинация носителей является основным фактором, ограничивающим ток системы при двойной инжекции. В полупроводниках, которые имеют относительно большую концентрацию термически генерированных основных носителей, ток при данном напряжении ограничен только рекомбинацией. В диэлектриках, где концентрация собственных носителей невелика, существенными оказываются как рекомбинация носителей, так и объемный заряд. Это можно пояснить при помощи простого рассуждения. В случае монополярной инжекции при данном напряжении можно поддерживать заданную плотность тока, несмотря на существование гипотетического бесконечного резервуара инжектируемого заряда, так как плотность инжектированного заряда создает падение напряжения на большей части кристалла. Это сле-

дует из уравнения Пуассона [2.7.1.70] в применении к случаю монополярной инжекции. Поскольку  $n = n(U, x)$ , инжектированный заряд обеспечивает наличие градиента напряженности поля; следовательно, исключается возможность обращения величины  $F$  в нуль на большей части кристалла, и это означает, что напряжение  $U$ , связанное с током  $J$ , не бесконечно мало. В случае двойной инжекции рекомбинация носителей заряда вызывает «исчезновение» плотности заряда, и это является причиной падения напряжения; дивергенция плотности тока не равна нулю, и, поскольку электронный  $J_n$  и дырочный  $J_p$  токи пропорциональны  $F$ , дивергенция поля также отлична от нуля. Таким образом, рекомбинация носителей заряда выполняет роль, аналогичную роли объемного заряда, — обеспечивает сохранение напряженности поля  $F$  и тем самым создает конечную разность потенциалов для поддержания тока.

Примером степени сложности проблемы могут служить решения уравнений  $J = J(U, L, I)$ , полученные Бонхэмом [40]. Они основаны на приближении экспоненциального распределения ловушек для дырок и электронов, а также на представлении о плазменном состоянии инжектированного заряда (т.е. учете того, что плотность электронов равна плотности дырок по всему объему кристалла; это предположение неприменимо в случае антрацена). Автор получил 288 возможных форм зависимостей  $J(U, L, I)$ , причем рассматривались лишь простые случаи.

Поэтому ниже мы обсудим сравнительно простой случай точного решения задачи двойной инжекции с захватом носителей на мелких ловушках без учета диффузионных процессов. Такой подход был предложен Бонхэмом, который применял точную теорию Парментера и Руппела [301] для безловушечного случая. Более полное рассмотрение можно найти в книге Ламперта и Марка [230], а более современное общее рассмотрение вопроса — в работе [351].

Плотность тока  $J$  при стационарной биполярной проводимости описывается выражением

$$J = eF(\mu_h p_f + \mu_e n_f), \tag{2.7.1.99}$$

где  $F$  — напряженность электрического поля;  $\mu$ ,  $n_f$  и  $p_f$  обозначают соответственно подвижность и плотности свободных электронов и свободных дырок, а индексы  $e$  и  $h$  относятся соответственно к электронам и дыркам. Термически генерированные носители заряда не учитываются; это подразумевает, что приложенное напряжение достаточно высоко, чтобы время пролета стало равным времени диэлектрической релаксации. В стационарном состоянии единственным каналом исчезновения заряда является рекомбинация зарядов противоположного знака в любом элементе объема. Это можно описать с помощью следующих уравнений сохранения:

$$\frac{1}{e} \frac{dJ_e}{dx} = \mu_e \left[ \frac{d}{dx} (n_f F) \right] = v_e s_e n_f p_i + v_h s_h p_f n_i, \tag{2.7.1.100}$$

$$\frac{1}{e} \frac{dJ_h}{dx} = -\mu_h \left[ \frac{d}{dx} (p_f F) \right] = v_e s_e n_f p_i + v_h s_h p_f n_i; \tag{2.7.1.101}$$

знак минус перед квадратной скобкой в (2.7.1.101) означает, что токи электронов и дырок протекают в противоположных направлениях;  $v$  — термическая скорость,  $s$  — сечение захвата носителей заряда, обозначенных нижними индексами. Второй член в уравнениях (2.7.1.100) и (2.7.1.101) описывает гибель захваченного носителя заряда того же знака, какой имеет ток носителей. Эта гибель, вызванная носителями противоположного знака, обуславливает стационарный поток основных носителей в опустошенные ловушки. Например, дырочный ток, проходящий через элементарный объем, увеличивает дивергенцию электронного тока [см. (2.7.1.100)] за счет рекомбинации с захваченными на ловушках электронами, тем самым создавая опустошенные центры захвата свободных электронов. Здесь применимо уравнение Пуассона, которое записывается в виде

$$\frac{dF}{dx} = \frac{e(p-n)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.7.1.102)$$

где  $(p-n)$  — суммарный избыточный заряд в элементарном объеме. В случае мелких ловушек и при условии, что скорость рекомбинации не настолько велика, чтобы существенно изменить их заполнение, имеем

$$n_f = \theta_e p, \quad (2.7.1.103)$$

$$p_f = \theta_h p. \quad (2.7.1.104)$$

Поскольку оба контакта являются омическими и диффузия не учитывается, граничные условия имеют вид  $F(0) = F(L) = 0$ . К тому же, согласно принятой модели инжектированной плазмы,  $p = n$  повсюду, за исключением ситуации, когда появляется член  $p-n$ ; в последнем случае пользуются уравнением Пуассона. Представление об инжектированной плазме неприменимо для рассмотрения антрацена, поскольку электролюминесценция, создаваемая двойной инжекцией, появляется в объеме, меньшем, чем половина объема кристалла антрацена [154, 155]. Это указывает на то, что в данном случае рекомбинация сравнительно эффективна, так что отдельные дырочный и электронный токи не могут достигнуть противоположного электрода; в противном случае они стремились бы нейтрализовать заряд друг друга. Обычно люминесценция ожидается в области ближе к контакту, инжектирующему электроны, так как в направлении  $c'$  подвижность дырок выше подвижности электронов. Появление свечения вблизи электрода, инжектирующего дырки, по-видимому, обусловлено сильным захватом дырок ловушками.

На основе модели инжектированной плазмы, используя формулы (2.7.1.102) и (2.7.1.104), а также (2.7.1.99)–(2.7.1.101), получаем

$$J = eF(\mu_h\theta_h + \mu_e\theta_e)n, \quad (2.7.1.105)$$

$$\frac{d(nF)}{dx} = \frac{(v_e s_e \theta_e + v_h s_h \theta_h)n^2}{\mu_e \theta_e}, \quad (2.7.1.106)$$

$$-\frac{d(pF)}{dx} = \frac{(v_e s_e \theta_e + v_h s_h \theta_h)n^2}{\mu_h \theta_h}. \quad (2.7.1.107)$$

Суммируя (2.7.1.106) и (2.7.1.107) и используя уравнение (2.7.1.102), находим пространственную производную от  $(p-n)$ :

$$F \frac{dn}{dx} + n \frac{dF}{dx} - p \frac{dF}{dx} - F \frac{dp}{dx} = -\frac{d}{dx} \left( F \frac{dF}{dx} \right) = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (v_e s_e \theta_e + v_h s_h \theta_h) \frac{(\mu_e \theta_e + \mu_h \theta_h)n^2}{\mu_e \theta_e \mu_h \theta_h}. \quad (2.7.1.108)$$

Наконец, применяя выражение (2.7.1.105) для получения зависимости  $n = f(J)$ , преобразуем уравнение (2.7.1.108) к следующему виду:

$$\frac{d^2 F^2}{dx^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0} \frac{v_e s_e \theta_e + v_h s_h \theta_h}{(\mu_e \theta_e \mu_h \theta_h)(\mu_e \theta_e + \mu_h \theta_h)} \frac{J^2}{F^2} = \frac{-GJ^2}{F^2}, \quad (2.7.1.109)$$

где все постоянные входят в член  $G$ . Если  $F(0) = F(L) = 0$  и  $n = p$  по всей толщине образца, тогда поле  $F$  будет симметрично по отношению к средней точке  $x = L/2$  и в этой же точке достигнет своего максимального значения. Определим новую функцию  $U = (F/F_1)^2$ , в которой  $p = dU/dx$ , а  $F_1 = F(L/2)$ ; тогда уравнение (2.7.1.109) принимает более простой вид

$$p \frac{dp}{dU} = -\frac{GJ^2}{F_1^4 U}. \quad (2.7.1.110)$$

Вспомня, что  $dp/dx = (dU/dx) \cdot (dp/dU)$ , и приводя интегрирование уравнения (2.7.1.110), получаем

$$\int_0^p p dp = -\frac{GJ^2}{F_1^4} \int_1^U \frac{dU}{U}, \quad (2.7.1.111)$$

$$p^2 = -\frac{2GJ^2}{F_1^4} \ln U.$$

Отметим, что  $p = 0$ , если  $dU/dx = 0$ . Так как функция  $F^2(x)$  имеет вид, качественно подобный функции  $F(x)$ , то максимум функции  $F^2(x)$  будет находиться при  $x = L/2$ , где  $F = F_1$ , откуда следует, что  $U = 1$ . Преобразуя (2.7.1.111) обратно к виду  $U = U(x)$ , получаем

$$\frac{dU}{dx} = \left( 2 \frac{GJ^2}{F_1^4} \right)^{1/2} (-\ln U)^{1/2}. \quad (2.7.1.112)$$

Интегрирование уравнения (2.7.1.112) в пределах от  $x = 0$  до  $x = L/2$  (при  $U = 1$ ) дает

$$\left( \frac{2GJ^2}{F_1^4} \right)^{1/2} \frac{L}{2} = \int_0^1 (-\ln U)^{-1/2} dU = 1,726. \quad (2.7.1.113)$$



Для нахождения  $V$  используется определение

$$V = \int_0^L F dx = 2 \int_0^{L/2} F dx = F_1 L - F_1 \int_0^1 x U^{-1/2} dU, \quad (2.7.1.114)$$

где интегрирование производится по частям. Чтобы найти величину  $x(U)$ , произведем интегрирование (2.7.1.111) и подставим результат в (2.7.1.114); тогда

$$V = F_1 L - F_1 \left( \frac{F_1^4}{2GJ^2} \right)^{1/2} \int_0^1 U^{-1/2} \left[ \int_0^U (-\ln U)^{-1/2} dU \right] = \\ = F_1 L - 0,651 F_1 \left( \frac{F_1^4}{2GJ^2} \right)^{1/2}. \quad (2.7.1.115)$$

Пользуясь уравнением (2.7.1.113) для определения  $F_1$  и преобразуя выражение (2.7.1.115), получаем

$$J = 2,62 \left[ \frac{\epsilon \epsilon_0 (\mu_e \theta_e \mu_h \theta_h) (\mu_h \theta_h + \mu_e \theta_e)}{v_e s_e \theta_e + v_h s_h \theta_h} \right]^{1/2} \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.7.1.116)$$

Здесь следует обратить внимание на зависимость  $U^2/L^3$ , которая характерна также для монополярного ТОПЗ. Кроме того, если отсутствует захват на ловушках, т.е.  $\theta_e = \theta_h = 1$ , и выполняется условие  $v_e s_e = v_h s_h = v_s$ , получаем соотношение Парментера и Руппела [301] для безловушечного случая

$$J = 1,31 \epsilon \epsilon_0 \left[ \frac{(\mu_e \mu_h) (\mu_h + \mu_e)}{\mu_0} \right]^{1/2} \frac{U^2}{L^3}, \quad (2.7.1.117)$$

где

$$\mu_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 v_s}{2e}. \quad (2.7.1.118)$$

Величину  $\mu_0$  принято называть *рекомбинационной подвижностью* Парментера и Руппела. Чтобы выяснить, насколько ток при двойной инжекции может превышать ток в режиме ТОПЗ при монополярной инжекции, уравнение (2.7.1.117) можно переписать в следующем виде:

$$J = 1,31 \epsilon \epsilon_0 \left[ \frac{\mu_e \mu_h}{\mu_0 (\mu_h + \mu_e)} \right]^{1/2} (\mu_h + \mu_e) \frac{U^2}{L^3}. \quad (2.7.1.119)$$

Если  $\mu_h \gg \mu_e$ , то  $J$  (при двойной инжекции)  $\approx (\mu_e/\mu_0)^{1/2} J$  (при монополярной инжекции). В антрацене  $\mu_e \approx \mu_h \approx 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $\mu_0 \approx 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , следовательно, ток при двойной инжекции может быть в  $\sim 100$  раз больше, чем в случае монополярной инжекции.

Бонхэм решил еще более общую задачу проводимости при двойной инжекции, наличии экспоненциального распределения ловушек и в присутст-

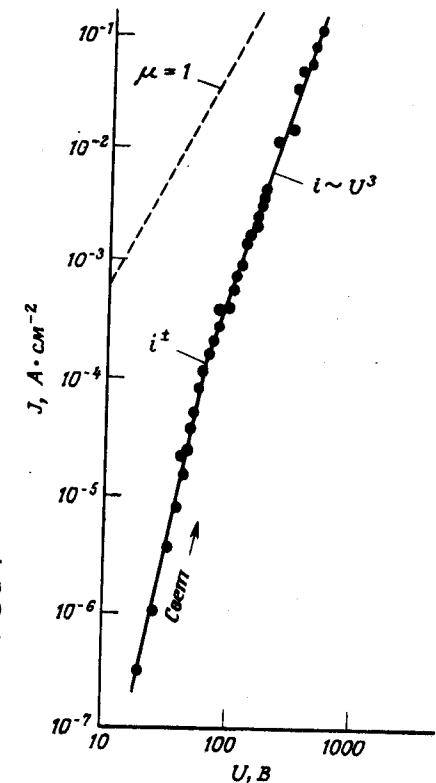


Рис. 2.7.27. Вольт-амперная характеристика для случая двойной инжекции в кристалле антрацена толщиной  $L = 40$  мкм [83]. В области малых токов наблюдается зависимость  $J \sim U^3/L^7$ . Закон Чайлда (штриховая линия) показан для случая монополярной инжекции. Используемые электроды: катод — Na/K, анод — Se/Te; площадь  $A = 10^{-2} \text{ см}^2$ .

вии света, который или поступает в кристалл от внешнего источника, или излучается в результате рекомбинационной электролюминесценции. Как уже отмечалось, конечный результат содержит примерно 288 уравнений. Существенным достоинством исследований Бонхэма является, в частности, объяснение причин частого нарушения подобия [230]

$$\frac{J}{L} = f \left( \frac{U}{L^2} \right). \quad (2.7.1.120)$$

Нарушение закона подобия описано в работе Дреснера<sup>1)</sup> [83], который обнаружил изменение  $J \sim U^5/L^7$  при  $J < 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  в слоистых системах

<sup>1)</sup> Замечательной особенностью работы Дреснера является то, что через кристалл антрацена толщиной 40 мкм и площадью  $10^{-2} \text{ см}^2$  проходит ток плотностью  $\sim 10^{-1} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , обуславливающий потери энергии порядка 0,6 Вт. Это иллюстрирует высокую пропускную способность при двойной инжекции носителей заряда. Хотя кристаллы различаются в широких пределах, постоянные захвата в среднем не превышают  $\theta = 10^{-4}$ ; в данном случае ТОПЗ при монополярной инжекции обеспечивает плотность тока лишь порядка  $10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ .

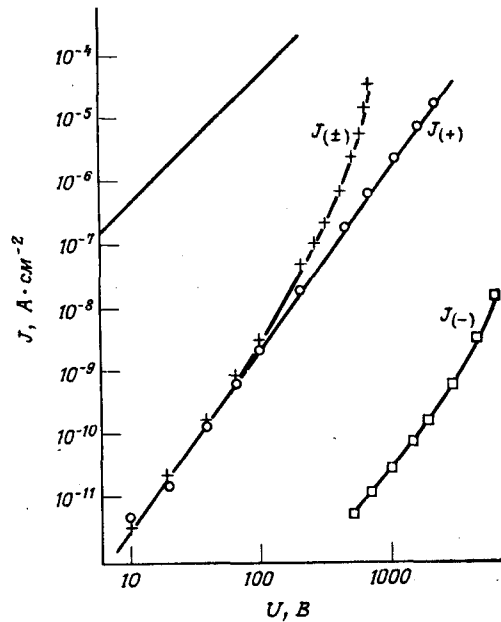


Рис. 2.7.28. Вольт-амперные характеристики для случаев двойной инжекции ( $J_{\pm}$ ) и монополярной инжекции дырок ( $J_{+}$ ) и электронов ( $J_{-}$ ) [350]. Показаны также (верхняя кривая) результаты для случая двойной инжекции в отсутствие ловушек. Обращаем внимание на нарушение закона  $J/L = f(U/L^2)$ .

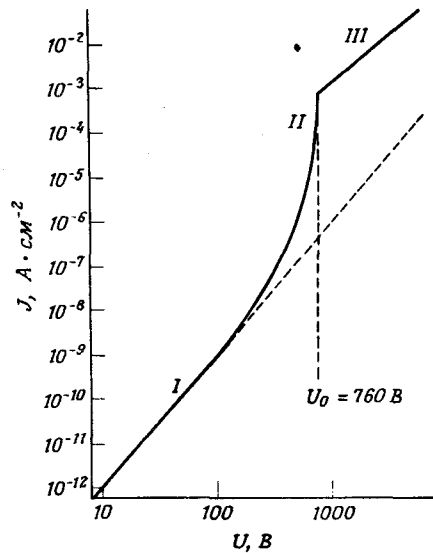


Рис. 2.7.29. Расчетная вольт-амперная характеристика, соответствующая экспериментальным данным рис. 2.7.28. Общее согласие между обоими графиками очевидно [350].

типа Na(K) — антрацен — Se(Te), в которых величина  $L$  изменялась в пределах от 0,1 до 0,3 мм. Это иллюстрирует рис. 2.7.27. Бонхэм показал, что нарушение закона подобия может быть связано с тем обстоятельством, что рекомбинационное излучение поглощается в зоне плазмы, расположенной в иной области кристалла по отношению к зоне, эмитирующей излучение. Подобное же мнение высказывается авторами работы [351], которые получили параметрическое представление вольт-амперных зависимостей. Не имея возможности изложить эту работу подробно, приведем лишь пример экспериментальных результатов для кристалла антрацена (рис. 2.7.28). Изучение графика тока  $J_{(\pm)}$  при двойной инжекции показывает, что зависимость  $\lg J$  от  $\lg U$  является нелинейной. А это означает нарушение закона подобия. Аналогичный результат, полученный в работе Хелфриха и Шнейдера [154], показан на рис. 3.2.24. Расчетные данные рис. 2.7.29, приводимые без пояснений, иллюстрируют, насколько удачно указанный подход [351] согласуется с основными экспериментальными результатами, показанными на рис. 2.7.28, особенно в области нелинейности.

### 7.2.2. Поверхностные токи

Простейшей геометрической системой для анализа экспериментальных данных при изучении влияния электрического поля является слоистая система, состоящая из тонкого слоя диэлектрика между двумя электродами (ячейки типа «сэндвич»). Это иллюстрируется на рис. 2.7.30,а. В некоторых экспериментах использование такой системы оказывается невозможным. Например, при исследовании тонких пленок электроды наносятся на одной и той же стороне диэлектрика в виде копланарных параллельных полос, разделенных зазором, как показано на рис. 2.7.30,б. Установлено, что вольт-амперные характеристики не изменяются при переходе от слоистой к поверхностной конфигурации электродов, однако при этом сильно изменяется зависимость тока от толщины кристалла между электродами.

В диэлектрике со слоистой конфигурацией электродов, показанной на рис. 2.7.30,а, в отсутствие ловушек или при наличии мелких ловушек в режиме ТОПЗ выполняется зависимость  $J \sim L^{-3}$ , где  $L$  — толщина кристалла. В случае ловушек с экспоненциальным распределением по энергиям плотность тока подчиняется зависимости  $J \sim U^{l+1}/L^{2l+1}$  при  $l > 1$  (см. разд. 2.7.16). Если ток протекает в поверхностной ячейке, показанной на рис. 2.7.30,б, то в безловушечном диэлектрике или в диэлектрике, содержащем мелкие ловушки, плотность тока в режиме ТОПЗ пропорциональна  $U^2/L^2$ , как это иллюстрируют данные рис. 2.7.31. Для понимания такого поведения необходимо при обсуждении учитывать составляющую электрического поля не только в направлении прохождения электрического тока, но и в поперечном направлении  $y$ . Следует отметить, обращаясь к рис. 2.7.30,б, что области кристалла прямо под электродами будут заполняться инжектированными носителями заряда только в той мере, в какой будет эффективна поперечная составляющая электрического поля в направ-

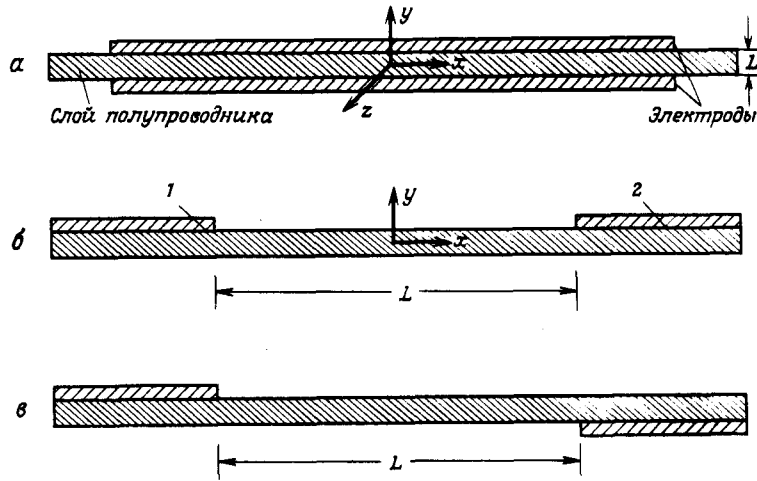


Рис. 2.7.30. Различные конфигурации электродов для тонкого слоя полупроводника (или диэлектрика): а — Обычная структура типа «сэндвич»; б и в — электроды, нанесенные на поверхности и разделенные зазором. Случай б осуществляется при напылении обоих электродов с одной и той же стороны; 1 — источник; 2 — сток; L — расстояние между электродами.

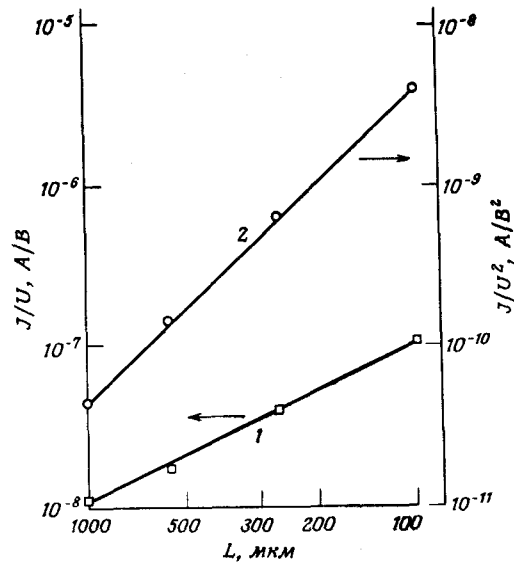


Рис. 2.7.31. Зависимость отношения  $J/U$  от расстояния  $L$  между электродами при измерении поверхностных токов [308]. Золотые электроды напылены на одну и ту же сторону гексагонального кристалла селена. Кривая 1 — зависимость от расстояния  $L$  при линейном изменении тока с напряжением  $U$ . Кривая 2 — та же зависимость при изменении тока  $J$  пропорционально квадрату напряжения  $U^2$ . Направление электрического поля перпендикулярно оси  $x$ .

лении  $y$ . Таким образом, величина объемного заряда определяется поперечным электрическим полем. Указанная зависимость поверхностного тока от толщины кристалла рассматривалась Герстом [126]. Не учитывая возможное пространственное изменение захваченного заряда, плотность подвижного поверхностного заряда  $\sigma$  ( $\text{см}^{-2}$ ) в бесконечно тонком канале (в направлении  $y$ ) можно определить на основе закона Гаусса:

$$\sigma = D_y^{(+)} - D_y^{(-)} + \sigma_0, \quad (2.7.2.01)$$

где  $D_y^{(+)}$  и  $D_y^{(-)}$  — составляющие вектора индукции  $y$  поверхности, направленные вверх и вниз вдоль оси  $y$ ;  $D_y$  считаются положительными величинами;  $\sigma_0$  обозначает плотность свободного заряда, рассчитанную на единицу площади поверхности в отсутствие приложенного напряжения. Отрицательное значение величины  $\sigma_0$  соответствует плотности пустых ловушек на поверхности при нулевом поле, которые должны быть заполнены перед началом прохождения тока. Нулевое значение величины  $\sigma_0$  означает отсутствие зарядов, как свободных, так и захваченных ловушками. Из формулы (2.7.2.01) следует, что плотность тока  $J$ , проходящего через единицу ширины канала длиной  $L$ , можно записать следующим образом:

$$J = 2\mu\epsilon_0\epsilon \left( F_y^{(+)} + \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} \right) F_x, \quad (2.7.2.02)$$

где  $\mu$  — подвижность носителя заряда,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $F_x$  обозначает составляющую электрического поля в направлении  $x$ , а  $F_y^{(+)}$  — составляющую поля в направлении  $y$  внутрь поверхности диэлектрика. Мы ограничимся обсуждением решения уравнения (2.7.2.02) для случая металлических электродов, как инжектирующего (источника носителей), так и выходного (стока носителей), когда тангенциальная составляющая  $F_x$  равна нулю у поверхности раздела между электродом и кристаллом. Граничные условия имеют вид:

$$F_x^{(+)} = 0, \quad \text{если} \quad -\infty < x < -L/2;$$

$$J = 2\mu\epsilon_0 \left[ \left( F_y^{(+)} + \frac{\sigma_0}{2\epsilon\epsilon_0} \right) F_x^{(+)} \right], \quad \text{если} \quad -L/2 < x < L/2; \quad (2.7.2.03)$$

$$F_x^{(+)} = 0, \quad \text{если} \quad L/2 < x < \infty;$$

верхний индекс (+) обозначает предельную величину на верхней части оси  $x$ . Если плотность тока не равна нулю, величина  $F_y^{(+)} + \sigma_0/2\epsilon\epsilon_0$  будет положительна вдоль всего канала. Можно показать, что при данных условиях ток и напряжение удовлетворяют трансцендентному уравнению Гёрста [126]:

$$\ln \left( 1 - \frac{U\mu\sigma_0}{JL} \right) + \left( 1 + \frac{\pi\sigma_0 L}{U \cdot 4\epsilon\epsilon_0} \right) \left( \frac{U\mu\sigma_0}{JL} \right) = 0. \quad (2.7.2.04)$$

Решение этого уравнения для случая  $\sigma_0 > 0$  иллюстрирует рис. 2.7.32, на котором видно, что в режиме ТОПЗ

$$J \approx \frac{2\mu\epsilon\epsilon_0}{\pi} \frac{U^2}{L^2}, \quad (2.7.2.05)$$

т.е. плотность тока изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между электродами. Можно показать также, что для случая, когда  $\sigma_0 = 0$ , выражение (2.7.2.05) является точным равенством. Для случая, когда  $\sigma_0 < 0$ , вольт-амперная характеристика такая же, как приведенная на рис. 2.7.32, при условии что  $U > 2\pi\sigma_0 L / 4\epsilon\epsilon_0$ . При напряжениях  $U$ , меньших, чем величина  $\pi\sigma_0 L / 4\epsilon\epsilon_0$ , ток вообще не протекает. Предсказанная обратная пропорциональность тока квадрату длины канала  $L$  в условиях ТОПЗ была обнаружена в тонких слоях Se с двумя металлическими контактами [308] (см. рис. 2.7.31). Подобные зависимости наблюдались также в безметаллическом  $\beta$ -фталоцианине (рис. 2.7.33).

В работе [427] применен остроумный метод сочетания двух типов расположения электродов, показанных на рис. 2.7.30, а, б. Согласно этому методу, одна сторона кристалла полностью покрывается полупрозрачным электродом, в то время как на противоположную сторону наносится типичная компланарная система поверхностных электродов с зазором. Относительно высокая разность потенциалов прикладывается между парой расщепленных электродов и сплошным электродом на противоположной стороне, а более низкая разность потенциалов — между частями расщепленного электрода. Таким образом, внутри образца создается весьма однородное электрическое поле, в то время как вблизи расщепленных электродов поле распределено неоднородно. Носители заряда генерируются импульсом све-

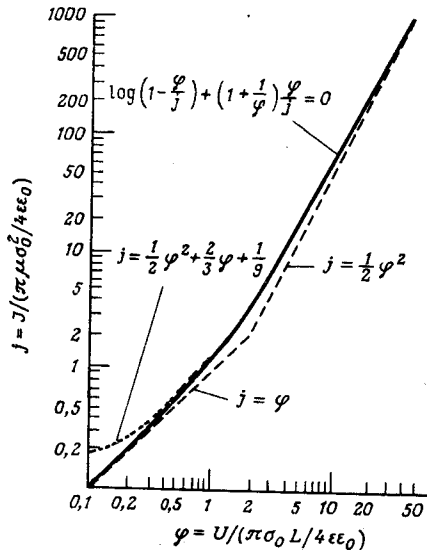


Рис. 2.7.32. Теоретическая вольт-амперная характеристика в безразмерной форме для поверхностной ячейки с зазором (см. рис. 2.7.30, б) для случая  $\sigma_0 > 0$  (сплошная линия). Штриховые линии — аппроксимация для малых и больших значений величины  $\varphi$  соответственно [126].

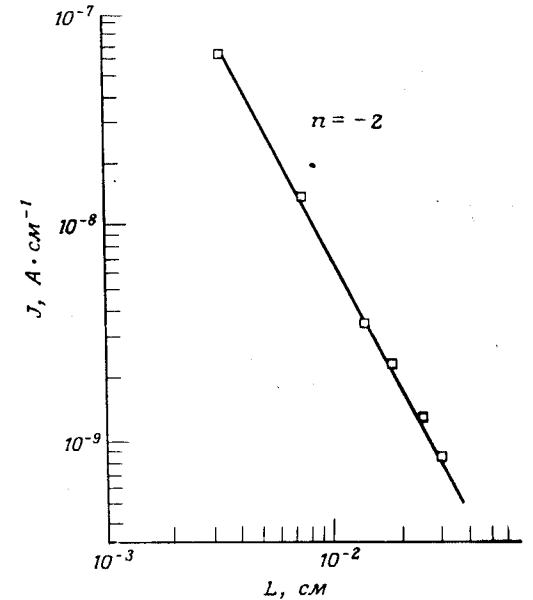


Рис. 2.7.33. Зависимость тока в режиме ТОПЗ в безметаллическом  $\beta$ -фталоцианине как функция расстояния  $L$  между электродами при компланарной геометрии с применением золотых контактов [18].  $T = 300$  К. Переход от омической к квадратичной зависимости происходит при  $\sim 5 \cdot 10^5$  В  $\cdot$  см $^{-1}$ .

та у полупрозрачного электрода и перемещаются сквозь кристалл к расщепленным электродам. Измеряя временную зависимость поверхностной проводимости между компланарными электродами, можно определить дрейфовую подвижность носителей; легко определить время прихода носителей заряда к расщепленным электродам, можно измерить также недиагональные компоненты тензора подвижности носителей [404].

## Глава 2.8

### Термостимулированный ток

Определение энергетического распределения ловушек методом ТОПЗ обсуждалось в разд. 2.7.16. Другим важным и более прямым способом исследования центров захвата является метод термостимулированного тока (ТСТ), а также метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). В этих методах захваченные ловушками носители заряда освобождаются в результате нагревания образца, и показателем глубины ловушек является температура, при которой скорость опустошения ловушек максимальна. В органических твердых телах центры захвата носителей характеризуются либо непрерывным, либо дискретным спектром распределения по энергиям в энергетической щели. При этом предполагается, что дискретные ловушки

не имеют отношения к ловушкам с непрерывным распределением. При определенных условиях дискретные ловушки могут быть преднамеренно созданы введением примесей. Например, при введении акридина, феназина и тетрацена в кристалле антрацена создаются центры захвата электронов на глубине 0,2, 0,54 и 0,17 эВ соответственно, а также (в случае тетрацена) центры захвата дырок на глубине 0,42 эВ [191]. Введение акридина и феназина в антрацен не создает центров захвата дырок, так как энергия ионизации этих примесей больше энергии ионизации антрацена. Наличие непрерывного распределения ловушек следует из результатов исследования ТОПЗ (см. разд. 2.7.16). Дискретные ловушки широко изучались как методом ТСТ, так и методом изотермического спада тока (ИСТ). При использовании метода ТСТ ловушки в диэлектрике заполняются в результате инжекции носителей при пропускании через образец тока при низких температурах; затем полярность напряжения меняется на противоположную, и температура образца линейно повышается при помощи автоматического управления скоростью нагрева. По мере опустошения ловушек измеряется ток и наблюдаются характерные максимумы, свидетельствующие о наличии ловушек на определенных уровнях ниже зоны проводимости (для электронов). В методе ИСТ осуществляется скачкообразное увеличение тока в диэлектрике аналогично тому, как это происходит при импульсном фотозвуждении, после чего измеряется временная зависимость спада тока при постоянной температуре. В обоих методах после неравновесного заполнения ловушек регистрируется изменение тока во время возвращения системы в состояние термического равновесия. В зависимости от экспериментальных условий начальное заполнение ловушек может осуществляться либо оптическим, либо электрическим способом. А сам ТСТ может быть как монополярным (электронным или дырочным), так и биполярным, когда в переносе участвуют носители обоих знаков. Ловушки заполняются могут носителями только одного знака, если к инжектирующему контакту подключается электрическое поле соответствующей полярности. Температурный диапазон, в котором осуществляются экспериментальные исследования ТСТ и ИСТ, определяет нижнюю и верхнюю границу глубин ловушек, которые могут быть измерены. Вообще говоря, в полиаценах, имеющих низкую точку плавления, обнаружить методом ТСТ ловушки глубиной меньше чем  $\sim 0,3$  эВ и больше чем  $\sim 0,9$  эВ весьма трудно.

Максимумы в спектре ТСТ, показанные на рис. 2.8.1, обычно приписываются конкретным совокупностям ловушек; часто отдельный максимум связывают с определенным дискретным уровнем захвата носителей, хотя не исключена возможность распределения ловушек по энергиям в пределах данного максимума. Так, например, на рис. 2.8.1 полуширина полосы на половине ее высоты составляет около 40 К. Это соответствует разбросу по энергии в пределах  $\sim 0,08$  эВ. Два дискретных уровня, расположенные ближе друг к другу, чем на величину этой энергии, не будут разрешены, если их частотные множители сравнимы. Непрерывное распределение ловушек по глубине (например, в случае гауссова распределения) также может давать широкую полосу, центрированную при определенной температуре.

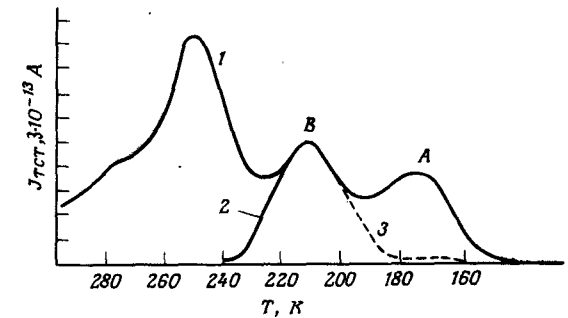


Рис. 2.8.1. Типичный спектр ТСТ, полученный на кристалле антрацена (1); теоретическая кривая, соответствующая полосе В (2); 3 — низкотемпературное крыло спектра (1) после термического опустошения ловушек при нагреве до 170 К и скорости нагрева  $0,23 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ . При этом полоса А исчезает. (Приводится с изменениями из работы [60].)

Разрешение широких полос в спектрах ТСТ требует создания подходящей теоретической модели для анализа и аппроксимации экспериментальных результатов. На рис. 2.8.2 приведены данные аппроксимации [338] экспериментальной кривой в приближении дискретного и гауссова распределения ловушек по энергиям. Как видим, гауссово распределение ловушек дает лучшую аппроксимацию; полученное при этом значение полуширины распределения имеет величину порядка 0,1 эВ.

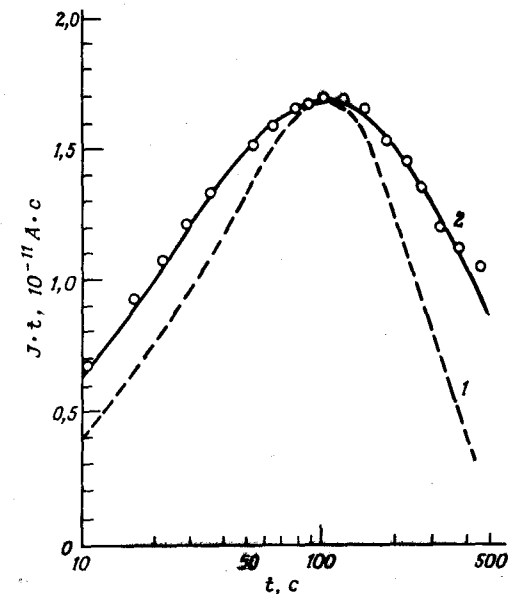


Рис. 2.8.2. Сравнение экспериментальной кривой изотермического спада токов (ИСТ) (кружки) с расчетными кривыми [338]: 1 — расчетная кривая для дискретного уровня; 2 — расчетная кривая для гауссова распределения ловушек с параметром дисперсии  $\sigma = 0,05$  эВ.

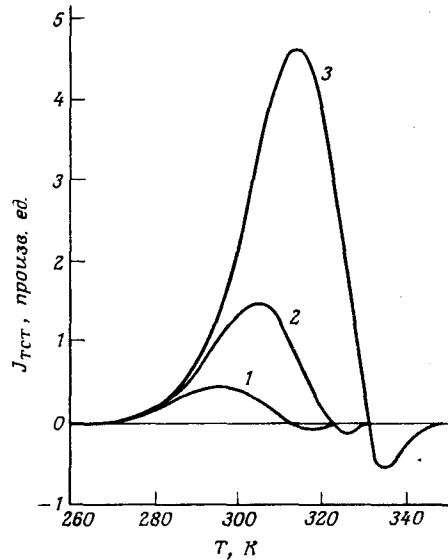


Рис. 2.8.3. Влияние скорости нагрева  $\beta$  на расчетный спектр ТСТ: кривые 1, 2, 3 получены для значений  $\beta = 0,03$ ,  $\beta = 0,1$  и  $\beta = 0,3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно [337].

Анализ спектров ТСТ связан с большими трудностями, возникающими вследствие перекрывания полос, неизвестного пространственного распределения заполненных ловушек, а также из-за неконтролируемого градиента температуры в образце. К тому же высота, расположение и ширина полос неоднозначны; они сильно зависят от скорости нагрева, как это видно из рис. 2.8.3. Помимо этого, при оптическом заполнении ловушек может оказаться, что сильное освещение создает новые ловушки для носителей. Такое явление может иметь место и в результате образования димеров в областях дислокаций (см. разд. 2.4.1).

Сущность метода ТСТ можно пояснить на примере захвата носителей заряда одного знака на одном дискретном уровне. Для более подробного ознакомления следует обратиться к работам [401, 53], а также [367, 366]. Плотности свободных  $[n(x, t)]$  и захваченных  $[n_t(x, t)]$  носителей заряда при монополярном переносе (после окончания процесса заполнения ловушек) описываются следующими уравнениями:

$$\frac{\partial n_t(x, t)}{\partial t} = -\frac{n_t(x, t)}{\tau_t} + n(x, t)[N_t(x) - n_t(x, t)]\nu\sigma, \quad (2.8.1.01)$$

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial n_t(x, t)}{\partial t} - \frac{n(x, t)}{\tau} - \mu \frac{\partial}{\partial x} [n(x, t)F(x, t)], \quad (2.8.1.02)$$

где  $x$  — расстояние от одного из электродов,  $F(x, t)$  — напряженность электрического поля,  $\mu$  — дрейфовая подвижность носителя,  $\nu$  — тепловая скорость,  $\sigma$  — сечение центра захвата носителя,  $N_t(x)$  — суммарная концентрация доступных ловушек в точке  $x$ , а  $\tau$  — среднее время жизни носи-

телей по отношению к ловушкам, лежащим глубже ловушек, описываемых уравнением (2.8.1.01) при температуре заполнения ловушек. Первый член в правой части уравнения (2.8.1.01) описывает скорость опустошения ловушек, а второй — скорость повторного захвата. Время жизни захваченных носителей  $\tau_t$  связано с глубиной ловушек  $E_t$  и в случае электронов описывается следующим выражением:

$$\tau_t^{-1} = \nu \exp[-(E_c - E_t)/kT], \quad (2.8.1.03)$$

где  $\nu$  — соответствующий частотный множитель. Решить уравнения (2.8.1.01) и (2.8.1.02) в том виде, в котором они написаны, нельзя, поскольку пространственное распределение ловушек и локальное электрическое поле неизвестны. Однако, если не учитывать пространственное изменение величины  $n_t(x, t)$  и считать повторный захват пренебрежимо малым, эти уравнения могут быть решены. Пренебрежение перезахватом означает, что время пролета  $\tau_f$  короче времени перезахвата, т.е.

$$\tau_f^{-1} \gg [N_t(x) - n_t(x, t)]\nu\sigma. \quad (2.8.1.04)$$

Поскольку  $t_f = L^2/\mu U$ , то с увеличением напряженности электрического поля повторный захват уменьшается. С учетом вышеприведенных упрощающих предположений уравнение (2.8.1.01) дает простое экспоненциальное выражение для  $n_t(t)$ , которое совместно с уравнением Пуассона описывает пространственную зависимость электрического поля. В конечном счете после интегрирования по всему пространству получаем плотность стационарного тока в виде

$$J = \mu e \frac{n_t(t)}{\tau_t} \frac{U}{L}, \quad (2.8.1.05)$$

где  $U$  — приложенное напряжение,  $L$  — толщина кристалла и  $\tau_c$  — эффективное время жизни свободного носителя. Как будет показано,  $\tau_c$  зависит от времени пролета и от времени захвата носителей. Это получается из соотношения для дрейфового тока  $J = ne\mu U/L$ , где  $n$  равно произведению скорости генерации (при опустошении ловушек)  $n_t(t)/\tau_t$  и эффективного времени жизни носителей  $\tau_c$ . В работе [336] показано, что при отсутствии эффектов объемного заряда, т.е. если  $U > en_t(t)L^2/\epsilon\epsilon_0$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,

$$\tau_c \approx \tau_t / (2\tau + t_f). \quad (2.8.1.06)$$

При этих условиях изотермически спадающий ток (ИСТ) описывается выражением

$$J \sim n_t(0) \exp(-t/\tau_t), \quad (2.8.1.07)$$

где  $n_t(0)$  — начальное заполнение ловушек.

Для термостимулированного тока (ТСТ) при скорости линейного нагрева  $\beta$  и условиях, рассмотренных выше, а также в пренебрежении диффузи-

онным током получаем следующее выражение:

$$J(E_i) \sim \frac{e\mu_i(0)\tau_c U}{\tau_i(T)L} F(E_i) \exp \left\{ -\frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left[ \frac{-(E_c - E_i)}{kT} \right] dT \right\}, \quad (2.8.1.08)$$

где  $T_0$  — начальная температура,  $F(E_i)$  — функция Ферми, определяющая вероятность заполнения ловушек с энергией  $E_i$ . Для отдельной дискретной ловушки имеем  $F(E_i) = 1$  при данных экспериментальных условиях. При наличии более чем одного вида ловушек для модификации уравнений (2.8.1.08) и (2.8.1.07) нужно проинтегрировать  $J$  по  $E_i$  с учетом соответствующего веса плотности состояний [366, 367]:

$$J_{\text{сумм}} = \int_{E_i(\text{мин})}^{E_c} J(E_i) H(E_i) dE_i, \quad (2.8.1.09)$$

где  $E_i(\text{мин})$  — энергия самой глубокой ловушки электронов, а  $H(E_i)$  — функция распределения ловушек по энергии.

Зависимость между глубиной ловушки электронов  $E_i$ , выраженной в электронвольтах, и температурой  $T_m$ , при которой ток имеет максимум, можно написать в виде

$$E_c - E_i = T_m \left[ 1,92 \cdot 10^{-4} \lg \left( \frac{\nu}{\beta} \right) + 3,2 \cdot 10^{-4} \right] - 0,015. \quad (2.8.1.10)$$

В общем пики, соответствующие более глубоким ловушкам, более широкие, так как при постоянной скорости нагрева мелкие ловушки опустошаются значительно быстрее. Частотный множитель  $\nu$  можно оценить различными способами. Одна из методик основана на измерении спектра ТСТ при двух разных скоростях нагрева  $\beta_1$  и  $\beta_2$ ; соответствующие максимумы при  $T_1$  и  $T_2$  дают значение  $\lg \nu$  в уравнении (2.8.1.10):

$$\lg \nu = [(T_2 \lg \beta_2 - T_1 \lg \beta_1) / (T_2 - T_1)] - 1,66. \quad (2.8.1.11)$$

Подставляя полученную величину  $\nu$  в выражение (2.8.1.03), можно рассчитать энергию ловушек  $E_i$ . Возможен и другой способ, согласно которому измеряется изотермически спадающий ток при нескольких температурах, близких к температуре максимума в спектрах ТСТ. Для каждой выбранной температуры получаем уравнение типа (2.8.1.07) и определяем величину  $\tau_i$ . Удобнее строить кривую зависимости  $Jt$  от  $t$ ; тогда  $t_m = \tau_i(t)$  определяет положение максимума этой кривой при данной температуре. Далее строится кривая для  $t_m$  согласно выражению (2.8.1.03), из наклона которой и из длины отрезка на логарифмической оси получаем обе величины,  $E_i$  и  $\nu$ . Применение этого метода иллюстрирует рис. 2.8.4, на котором приведены кривые ИСТ (а) и график зависимости  $\lg t_m$  от  $T^{-1}$  (б) для максимума при 272 К ( $\beta = 0,03 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в кристалле антрацена [338]. Глубина ловушек для дырок оказалась равной  $E_i = 0,63 \text{ эВ}$ , а частотный множитель  $\nu = 1,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Частота освобождения из ловушек, порядка  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , низка по сравнению с характеристической частотой решетки, равной

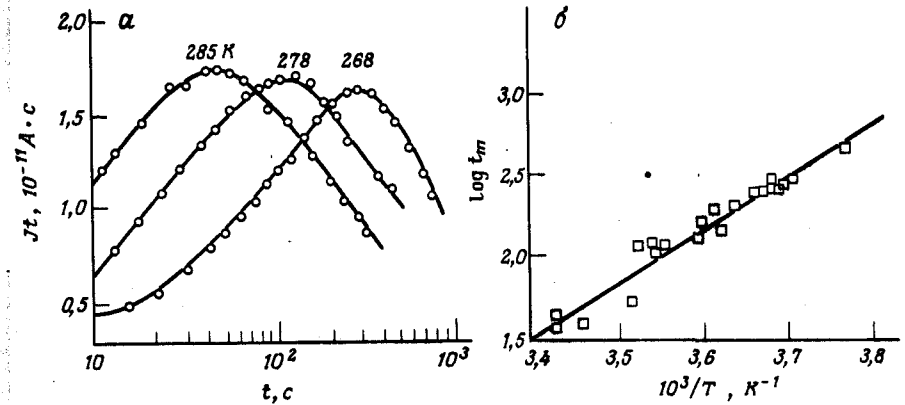


Рис. 2.8.4. а — Зависимость кривых ИСТ от времени в области максимума ТСТ при  $T = 272 \text{ К}$  и  $\beta = 0,03 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  в кристалле антрацена с контактом  $\text{CuI} - \text{I}_2$ , инжектирующим дырки; б — зависимость смещения максимума кривых ИСТ (а) от температуры (экспериментальные точки). Сплошная линия — расчет согласно уравнению (2.8.1.03) при значениях параметров  $E_v - E_i = 0,63 \text{ эВ}$  и  $\nu = 1,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  [338].

$\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Из соображений детального равновесия находим связь между частотой  $\nu$  и сечением захвата ловушки:

$$\nu = N_c \nu \sigma, \quad (2.8.1.12)$$

откуда получаем  $\sigma \approx 10^{-19} \text{ см}^{-2}$ , т.е. очень низкое значение. Большая скорость повторного захвата должна обуславливать именно такую малую эффективную частоту освобождения. В случае антрацена имеется много данных, свидетельствующих о повторном захвате [334], и выражение для эффективного частотного фактора имеет вид

$$\nu_{\text{eff}} = \nu / (R + 1) \approx N_c / N_2 \tau_c, \quad (2.8.1.13)$$

$$R = \nu_{ih} \sigma_2 N_2 \tau_c, \quad (2.8.1.14)$$

где  $\sigma_2$  и  $N_2$  — соответственно сечение захвата и концентрация ловушек, осуществляющих повторный захват. Время захвата дырок и электронов может превышать  $10^{-3} \text{ с}$  [202], плотность ловушек обычно имеет величину порядка  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Подставляя эти значения, а также величину  $N_c = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в выражение (2.8.1.14), получаем  $\nu_{\text{eff}} \approx 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , т.е. значение, близкое к наблюдаемому.

Низкое значение частоты освобождения носителя из ловушки при отсутствии повторного захвата требует особого обсуждения. Маловероятно, что большинство ловушек занято зарядами, которые создают отталкивающий кулоновский потенциал. Возможно, ловушкой является область локального сжатия, которую окружает область растяжения. Таким образом, заряд, приближающийся к ловушке, будет отталкиваться «рвом» области

пониженной плотности, а выход из нее для носителя заряда, однажды попавшего в такую ловушку, будет более затруднен. В работе [157] также было найдено, что сечение захвата ловушками дырок в антрацене, легированном тетраценом, примерно в 100 раз больше, чем электронов ( $\sigma_h \geq 10^{-15} \text{ см}^2$ ,  $\sigma_e \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ). Если отвлечься от различия в глубинах ловушек (для дырок глубина ловушек равна 0,43 эВ, а для электронов — 0,17 эВ), можно представить, что молекулы тетрацена встраиваются в решетку антрацена определенным образом и поэтому по-разному взаимодействуют с зонами электронов и дырок, которые сами обладают различной анизотропией. Показано (см., например, [333]), что глубина ловушек для дырок в антрацене с примесью перилена зависит от направления захвата: глубина ловушек в кристаллографических направлениях  $a$  и  $b$  составляет 0,32 эВ, а в направлении  $c'$  она равна 0,39 эВ; захват электронов автором не исследовался. Учитывая относительную анизотропию подвижности электронов, можно ожидать, что глубина ловушек для электронов не будет зависеть (или будет слабо зависеть) от направления захвата, если конфигурация зоны каким-либо образом определяет эту глубину. Если же зонная конфигурация не играет определяющей роли, то для захвата электронов следует ожидать такую же анизотропию, как и для дырок. Что касается примеси тетрацена в антрацене, то здесь отличие в сечении захвата может быть обусловлено расположением молекул тетрацена в решетке антрацена. Тетрацен встраивается в решетку вместо молекулы антрацена, и при таком замещении нарушение зонной структуры относительно мало. Поскольку электронная зона более изотропна, чем дырочная, электрон имеет тенденцию «просачиваться» сквозь примесь, вследствие чего сечение захвата оказывается заниженным. Вышеприведенные рассуждения пригодны только для одного дискретного уровня захвата. Если в данном температурном диапазоне имеется более чем один уровень захвата, то кривые ИСТ, приведенные на рис. 2.8.4, будут иметь дополнительную структуру.

Как показано в работе [291], выделить определенный максимум в спектрах ТСТ можно также путем термического опустошения более мелких уровней захвата, чем рассматриваемый. Тогда по наклону начального (низкотемпературного) крыла пика ТСТ можно определить энергию активации  $E_t$ . Это следует из выражений (2.8.1.05) и (2.8.1.06) для начальной фазы опустошения ловушек, когда  $n_t$  можно приблизительно считать постоянной величиной, и температурная зависимость  $J$  будет обусловлена значением времени захвата  $\tau_t$ , которое, как видно из выражения (2.8.1.03), имеет энергию активации, равную глубине уровня захвата. Энергия активации, определенная по наклону начального участка пика ТСТ [120], в общем получается заниженной по сравнению с значениями, получаемыми другими способами. Например, в методике ИСТ изменение величины  $n_t$  осуществляется в условиях, когда уже наступило ее истощение; следовательно,  $n_t$  будет уменьшаться более значительно, чем в области низкотемпературного крыла пика ТСТ. Это уменьшение в конечном итоге дает завышенное значение энергии  $E_t$ . После предварительного термического опустошения в спектре ТСТ появ-

ятся полосы, соответствующие неопустошенным уровням захвата. Это иллюстрирует рис. 2.8.1. Сплошная кривая изображает типичный спектр ТСТ до термического опустошения мелких ловушек. Штриховая кривая (3) изображает соответствующий спектр ТСТ после термического опустошения ловушек при нагреве кристалла до 170 К; как видим, пик  $A$  исчез. Кривая 2 рассчитана на основе выражения (2.8.1.03) при  $\nu = 4,6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  и  $E_v - E_t = 0,43 \text{ эВ}$ . Уровень такой глубины определен в исследованиях импульсной фотопроводимости [191] и обычно приписывается примеси тетрацена. Однако эта идентификация на основе спектров ТСТ в данном случае недостаточно обоснована. Примером более однозначной идентификации служат данные рис. 2.8.5. Максимум, указанный стрелкой в спектре ТСТ антрацена, легированного тетраценом (б), явно более ярко выражен по сравнению со спектром (а), полученным в отсутствие примеси. В этом эксперименте при скорости нагрева  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  получено значение температуры максимума  $T_m \approx 185 \text{ К}$ , тогда как в работе [60] получено  $T_m = 210 \text{ К}$ . Разность значений  $T_m$  слишком велика, чтобы ее можно было объяснить отличием скоростей нагрева (см., например, рис. 2.8.3).

Из данных по спектрам ТСТ может создаться впечатление, что в антрацене имеется сравнительно небольшое число разнотипных ловушек. Это не согласуется с результатами изучения ловушек методом ТОПЗ, которые свидетельствуют о наличии ловушек, экспоненциально распределенных по энергиям. Однако это может быть обусловлено способом заполнения ловушек в первом методе. Так, в частности, эффективным способом заполнения ловушек при низких температурах является применение рубинового лазера с переменной добротностью, который генерирует носители заряда в объеме в процессе фотоионизации путем синглет-синглетного взаимодействия экситонов. Синглетные экситоны в свою очередь создаются в процессе

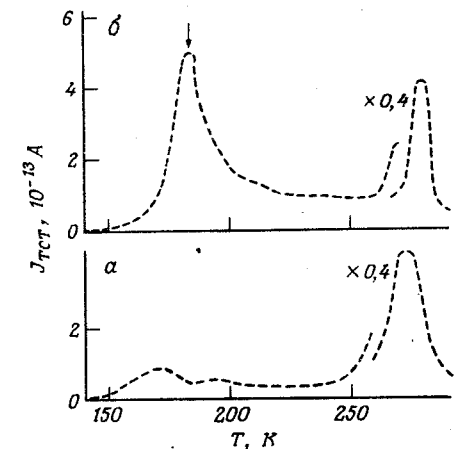


Рис. 2.8.5. Спектр ТСТ дырок в чистом антрацене (а) и антрацене, легированном тетраценом (б) [335]. Концентрация примеси тетрацена  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  моль/моль. Максимум, указанный стрелкой, связывается с уровнем ловушек дырок глубиной 0,42 эВ, обусловленным примесью тетрацена. Скорость нагрева —  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ .



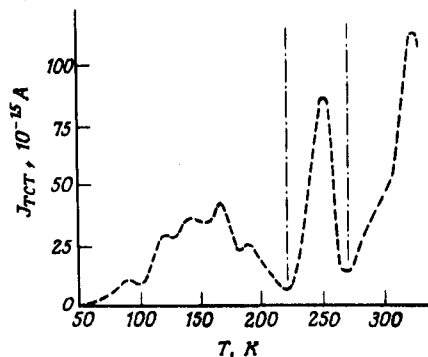


Рис. 2.8.6. Характерный пример спектра ТСТ в антрацене [251]. Кристалл освещался при температуре 56 К; скорость нагрева составляла  $0,03 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ .

двухфотонного возбуждения [253]. Данная методика обеспечивает равномерное эффективное заполнение ловушек при всех температурах, однако при этом возникает другая трудность — создаются носители зарядов обоих знаков, и на ловушках также происходит захват носителей обоих видов; при этом оказывается невозможным определить знак носителя, освобожденного из ловушки. Характерный пример спектра ТСТ, полученного этим способом, показан на рис. 2.8.6. Вычисленные глубины ловушек равны 0,03; 0,04; 0,12; 0,15; 0,21; 0,24; 0,28; 0,31; 0,34; 0,51; 0,60; 0,75 и 1,0 эВ [252]. Сюда включены также глубины, полученные в работах [216, 121]. В работе [340] при помощи метода ТОПЗ (см. разд. 2.7.16) оценена глубина ловушек для дырок в антрацене в температурном интервале от 138 до 306 К. Авторы обнаружили экспоненциальное распределение ловушек, которое заканчивается при энергии  $\approx 0,5 \text{ эВ}$  над валентной зоной. Они также обнаружили два дискретных уровня захвата, расположенных на 0,53 и 0,24 эВ над валентной зоной. Как, однако, было показано в дальнейшем в работе [46], надежно может быть отождествлен лишь уровень захвата при  $0,53 \text{ эВ}^1$ .

<sup>1</sup> В обзорной статье Бесслера [14\*] приведены новые данные о применении метода ТСТ для определения ловушек носителей заряда в слоях тетрацена и пентацена с различной степенью неупорядоченности. В работе [15\*] методами ТСТ и ТОПЗ определены параметры энергетического спектра центров захвата дырок и электронов в ориентированных кристаллических слоях тетрацена и пентацена, а в работе [16\*] методом ТСТ экспериментально подтверждено существование ловушек квадрупольной природы в кристаллах пентацена, предсказанное в работе Эйзенштейна и Манна [5\*]. — Прим. ред.

## Глава 2.9.

### Химические явления, сопровождающие разряд электронов и дырок на поверхности электролита

Разряд электрона или дырки в органическом кристалле на границе раздела с электролитом должен привести к химической реакции. Эта реакция может произойти в растворе или на поверхности кристалла. Энергетика инжекции носителей уже обсуждалась в разд. 2.5. Разряд инжектированного носителя у выходного электрода энергетически выгоден, хотя скорость разряда меняется в зависимости от природы выходного электрода. Это особенно относится к электролитическим электродам. Так, если в кристалл антрацена с водным выходным электродом инжектируются дырки, то скорость разряда дырок зависит от концентрации доноров электронов. Если применяется чисто водный контакт, то скорость разряда достаточно мала и возможно образование пространственного заряда, который может повлиять на величину силы тока, протекающего через кристалл. При повышении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{Cl}^-$  в растворе выходного электрода скорость разряда заметно увеличивается. В серии экспериментов, проведенных Гиацинтовым и Поупом (неопубликованные данные) на кристалле тетрацена с раствором соли в качестве инжектирующего электрода и чистой водой в качестве выходного электрода, генерировались дырки при помощи световой вспышки длительностью менее времени пролета. Эти дырки переносились под действием низкочастотного ( $\sim 10\text{--}100 \text{ Гц}$ ) переменного электрического поля. При более высоких частотах наблюдался значительный обратный ток, который возникал вследствие того, что разряд дырок на чисто водном выходном электроде происходил недостаточно быстро. При более низких частотах обратного тока не наблюдалось; это указывает на то, что постоянная времени для разряда дырок превышала 10 мс. Если в качестве выходного электрода использовался раствор  $\text{NaOH}$  (0,1 М), то при частоте 100 Гц обратного тока не наблюдалось. Такой результат указывает на то, что скорость разряда дырок зависит от наличия подходящего восстанавливающего агента в растворе. Отсюда следует, что если скорость диффузии восстановителя к поверхности кристалла играет некоторую роль в разряде дырок, то помешивание раствора должно увеличить скорость разряда, как и было показано в работе Мак-Грегора (McGregor, диссертация, Куинслэндский университет, Австралия, 1976 г.).

В первых опытах Калмана и Поупа [185] по инжекции дырок в антрацен предполагалось, что разряд дырки должен приводить к выделению кислорода. Однако, несмотря на все попытки (см. работу [176]), никакого выделения кислорода не наблюдалось, хотя было обнаружено окисление поверхности антрацена у выходного электрода. Более поздние опыты, проведенные в условиях высокой плотности тока ( $200 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ), показали, что

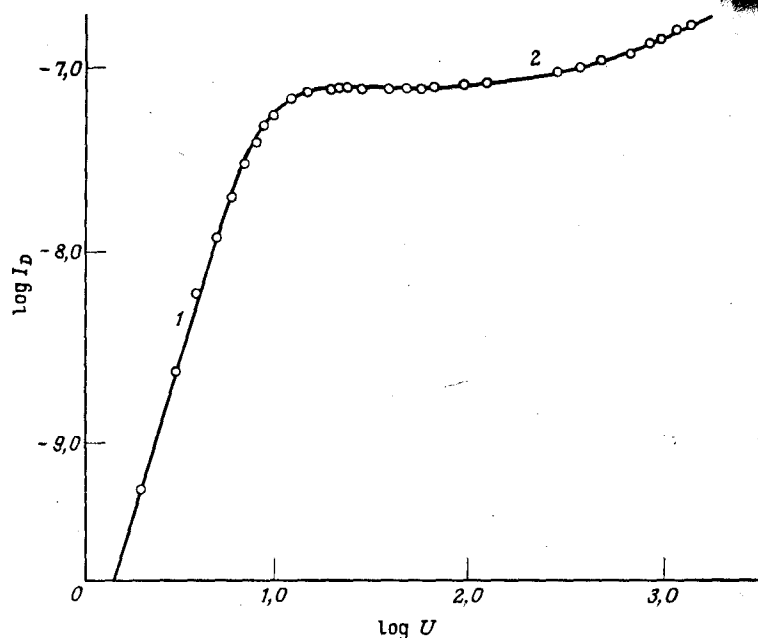
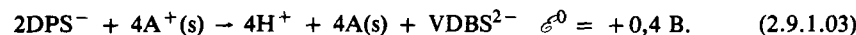
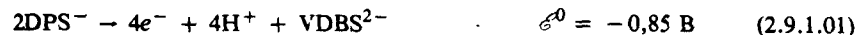


Рис. 2.9.1. Типичная зависимость темного тока от приложенного напряжения, характерная для монокристаллов антрацена [261]: 1 — область режима ТОПЗ; 2 — область тока насыщения. Толщина кристалла 50 мкм; площадь электрода 0,071 см<sup>2</sup>. Темновой инжектор дырок: 0,47 М Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Темновой акцептор дырок: H<sub>2</sub>O.

при этом образуется перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [318]. Побочным продуктом при разложении перекиси должен быть кислород, и он действительно был с достоверностью обнаружен.

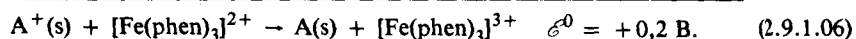
Количественное изучение разряда дырок было проведено Мак-Грегором [261]. В его эксперименте кристалл антрацена находился в контакте с инжектором дырок Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,47 М Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а раствор на выходном электроде содержал акцептор дырок. На рис. 2.9.1 показана типичная кривая темного тока, полученная в случае чисто водного выходного электрода. Изучались два различных акцептора дырок: *n*-анилинбензолсульфонат (Na<sup>+</sup>DPS<sup>-</sup>) и Fe(II) трис-(1,10-фенантролин)сульфат (ферроин). Были проведены вольтамметрические исследования с использованием высокочувствительного хронофотометра, разработанного Мак-Грегором [261] для измерения небольших изменений концентрации акцептора дырок во время прохождения тока. Разряд дырок на DPS<sup>-</sup> приводил к образованию окисленного соединения *N-N'*-(1,1'-дихинон-4,4'-диимин)бисбензол-*n*-сульфоновой кислоты (VDBS). Окисление комплекса Fe<sup>2+</sup> ферроина приводит к образованию комплекса с ионом Fe<sup>3+</sup>.

Стандартный восстановительный потенциал пары DPS<sup>-</sup> равен +0,85 В (НВЭ) в 10<sup>-3</sup> М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и для реакции требуется четыре электрона на две молекулы DPS<sup>-</sup>:



Пересчет потенциалов, опирающихся на энергию электрона в вакууме, в шкалу, основанную на НВЭ, приведен в разд. 2.5.16. В случае антрацена имеем A(s) → A<sup>+</sup>(s) + e<sup>-</sup>(aq),  $\mathcal{E}^0 = 1,3 \text{ В}$ , откуда  $I_c = -4,5 - 1,3 = -5,8 \text{ эВ}$ , т.е. на 5,8 эВ ниже нуля отсчета энергии в вакууме. Согласно уравнению (2.9.1.03), дырка в кристалле антрацена A<sup>+</sup>(s) легко окисляет ион DPS<sup>-</sup> с образованием иона VDBS<sup>2-</sup>.

Что касается энергетики ферроиновой системы, то здесь имеем следующую картину:



В соответствии с уравнением (2.9.1.06) дырка будет также окислять восстановленную форму ферроинового комплекса.

Между током, временем и концентрацией редоксного реактива существует следующее соотношение:

$$C = \frac{I\theta t}{\mathcal{F}V}, \quad (2.9.1.07)$$

где  $\mathcal{F}$  — число Фарадея,  $\theta$  — число молекул окисленного продукта, образовавшегося от каждой дырки, а  $V$  — объем раствора. Данные для системы DPS<sup>-</sup> приведены на рис. 2.9.2, на котором концентрация  $C_v$  относится к окисленной форме DPS<sup>-</sup>, т.е. VDBS<sup>2-</sup>. Из рис. 2.9.2 следует, что существует индукционный период обнаружения VDBS<sup>2-</sup> в растворе и соблюдается зависимость

$$C_v = a + bt. \quad (2.9.1.08)$$

Этот индукционный период не зависит от концентрации DPS<sup>-</sup> и является следствием образования монослоя VDBS<sup>2-</sup> на поверхности антрацена. Поэтому подстановка выражения  $(t - \delta)$  вместо  $t$  в уравнение (2.9.1.08), где  $\delta$  — время индукции, должна была дать прямолинейный график с наклоном  $\theta I / \mathcal{F}V$ . Отсюда было получено значение  $\theta = 0,250 \pm 0,002$  в точном соответствии с уравнением (2.9.1.07), считая, что квантовый выход разряда дырки на ионе DPS<sup>-</sup> равен единице. Из известной скорости образования

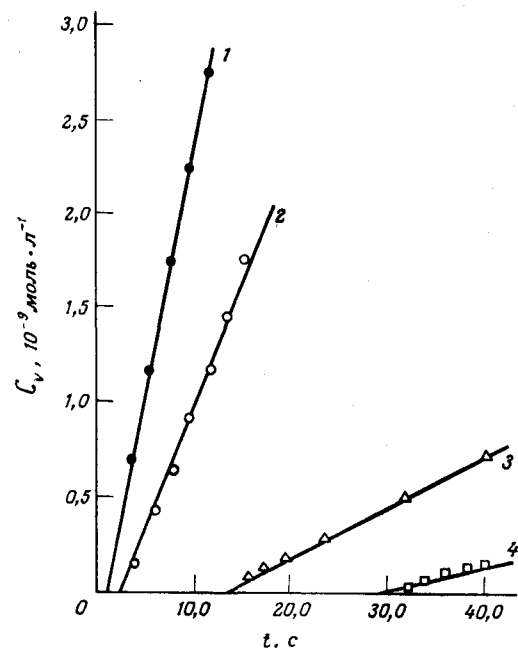


Рис. 2.9.2. Зависимости концентрации окисленной формы *n*-анилинбензолсульфоната (DPS) от времени при различных значениях силы тока *I*: 1 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-7}$ ; 4 —  $5 \cdot 10^{-8}$  А [261]. Концентрация DPS равна  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Порог во времени связан с образованием монослоя.

ионов  $\text{VDBS}^{2-}$  в растворе при каждом цикле прохождения тока можно получить число молекул  $\text{VDBS}^{2-}$ , образовавшихся за время индукционного периода  $\delta$ . Отсюда в свою очередь можно вычислить площадь, занимаемую одним ионом  $\text{VDBS}^{2-}$ , если предположить, что в растворе ионы появляются лишь после того, как на поверхности антрацена образуется монослой  $\text{VDBS}^{2-}$ . Расчетная поверхностная концентрация ионов  $\text{VDBS}^{2-}$  равна  $3,4 \cdot 10^{13}$  молекул/см<sup>2</sup>, что соответствует площади 2,96 нм<sup>2</sup> на ион. Зная длины связей и углы, получаем площадь на один ион  $\text{VDBS}^{2-}$ , равную  $2,6 \pm 0,5$  нм<sup>2</sup>, что подтверждает справедливость чисто механистических предположений. Никаких выводов о предшествующей адсорбции ионов  $\text{DPS}^-$  получить не удалось, однако поскольку ионы  $\text{VDBS}^{2-}$  не уходили в раствор при образовании, то вполне может быть, что перед образованием иона  $\text{VDBS}^{2-}$  оба иона  $\text{DPS}^-$  адсорбированы по соседству друг с другом.

Аналогичные эксперименты были проведены также с ферроином, что дало значение  $\theta = 1$  для отношения количества молекул окисленного ферроина к числу проходящих дырок. На основе данных об индукционном периоде был сделан вывод, что поверхностная концентрация молекул восстановленного ферроина, адсорбированного на поверхности, равна  $7,3 \pm 1 \cdot 10^{13}$  молекул/см<sup>2</sup> (на поверхности адсорбируется только восстановленная форма ферроина). Как и в случае  $\text{DPS}^-$ , окисление ферроина происходит со стопроцентной эффективностью.

В отсутствие веществ, адсорбирующихся на поверхности антрацена и таким образом защищающих антрацен от последствий разряда дырок, на его поверхности были обнаружены различные продукты окисления [176, 318]. Механизм разряда дырок и последующее окисление антрацена в антрахинон возле водного выходного электрода еще до конца не изучены. Однако достоверно установлено, что основным реагентом является молекула воды и что для окисления антрацена нет необходимости в молекулах  $\text{O}_2$ . Вода участвует в реакции и как молекула, и как поставщик ионов  $\text{OH}^-$ , которые превращаются в радикалы  $\text{OH}$ . Эти радикалы атакуют поверхность кристалла, а также реагируют между собой с образованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Что же касается разряда электронов на поверхности, через которую инжектируются дырки, то до сих пор не было обнаружено образования водорода, который мог бы получиться в результате реакции  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^* \rightarrow \text{H} + \text{A}(\text{s})$ . Согласно данным работы [331], инжекция дырок через водный контакт энергетически возможна лишь в том случае, если свободный атом водорода стабилизируется в реакции с кристаллом антрацена. Интересной иллюстрацией захвата электрона частицами в растворе является способность освещенного кристалла антрацена разряжать ионы  $\text{Ag}^+$  в растворе, что приводит к образованию серебряного электрода в таком гальванопластическом процессе [74, 423].

## Глава 2.10.

### Фотогальванический эффект

Фотогальванический эффект в органических монокристаллах был обнаружен Калманном и Поупом [185]. Они изучали кристалл антрацена с двумя электролитическими электродами из раствора  $\text{NaCl}$ . Если одна грань кристалла возбуждалась сильно поглощаемым светом на частоте возбуждения первого синглетного экситона ( $\lambda = 365$  нм), то наблюдалось появление ЭДС порядка 200 мВ при интенсивности падающего света, равной  $10^{14}$  фотон  $\times$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Учет условий генерации носителей, которые попадали в кристалл главным образом в результате сильно неоднородной монополярной инжекции дырок, позволил заключить, что фото-ЭДС возникает из-за диффузии носителей одного знака в кристалле. Это так называемый эффект Дембера [77, 78].

Бонхэм [41] дал простую трактовку фотогальванического эффекта в органических кристаллах в случае, когда можно пренебречь фотогенерацией электронов и дырок в объеме. Если же фотогенерация имеет место и в объеме, то простого объяснения этому явлению в настоящее время дать нельзя из-за сложности кинетики рекомбинации. Бонхэм исходил из следующих предпосылок: (а) оба электрода инжектирующие, и инжектируется один и тот же вид носителей; (б) электроды определяют как темновую, так и фо-

тоинжекцию; (в) темновая инжекция происходит с постоянной скоростью, а фотоинжекция — со скоростью, пропорциональной интенсивности освещения; (г) процесс инжекции не зависит от напряженности поля; (д) рассматривается одномерный процесс; (е) поверхностные состояния не учитываются (т.е. экспериментальные данные могут быть объяснены без привлечения поверхностных состояний). При этих предположениях рассмотрим униполярную инжекцию электронов в кристалл без ловушек. В присутствии внешнего неравновесного источника свободных электронов на контакте уровень Ферми для электронов меняет свое положение с равновесного ( $E_F^0$ ) на неравновесное и превращается в квазиуровень Ферми ( $E_{Fn}$ ) для свободных электронов. Плотность свободных электронов  $n(x)$ , которая в общем случае является функцией расстояния  $x$  от электродов, зависит от энергии квазиуровня Ферми свободных электронов:

$$n(x) = N_c \exp \left[ - \frac{E_c - E_{Fn}}{kT} \right], \quad (2.10.1.01)$$

где  $N_c$  — плотность состояний в пределах  $kT$  от дна зоны проводимости,  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости и  $kT$  обозначает больцмановскую тепловую энергию. Согласно Спенке [373], энергия квазиуровня Ферми определяется следующим образом:

$$E_{Fn} = E_c - eV(x) + kT \ln \frac{n(x)}{N_c}, \quad (2.10.1.02)$$

где  $V(x)$  — макропотенциал, созданный *внутри* диэлектрика внешним полем, а также пространственным зарядом. Остальные члены уравнения пояснены выше.

В условиях термического равновесия диффузионный ток равен

$$J_{\text{дифф}} = \mu kT \frac{dn(x)}{dx}. \quad (2.10.1.03)$$

С учетом дрейфового тока получаем

$$J_{\text{tot}} = \mu n(x) e F(x) + \mu kT \frac{dn(x)}{dx}, \quad (2.10.1.04)$$

где  $F(x)$  — напряженность поля внутри диэлектрика. После некоторых преобразований, учитывая уравнение (2.10.1.02), можем записать

$$J_{\text{tot}} = \mu n(x) \frac{d}{dx} \left[ E_c - eV(x) + kT \ln \frac{n}{N_c} \right] = \mu n(x) \frac{d}{dx} E_{Fn}. \quad (2.10.1.05)$$

Это означает, что при  $J_{\text{tot}} = 0$  величина  $E_{Fn}$  постоянна (величина  $n$  никогда не может быть равна нулю, поскольку это равноценно бесконечно большому потенциалу) и не зависит от значения  $x$  на всем протяжении диэлектрика. Это объясняет отсутствие наклона  $E_{Fn}$  в случае неравновесного состояния (а) на рис. 2.10.1. Далее, поскольку концентрация свободных электро-

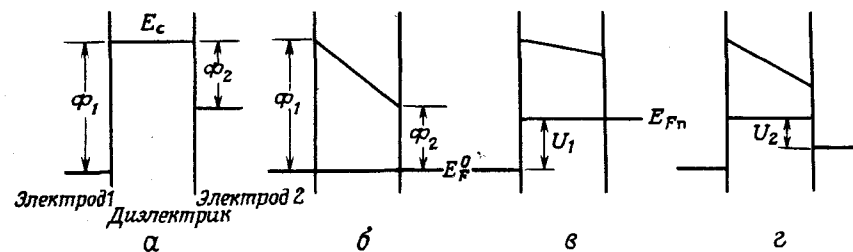


Рис. 2.10.1. Энергетические диаграммы для электронов в условиях разомкнутой цепи: а — в темноте перед установлением равновесия; б — темновое равновесие; в — фотоинжекция только с левой границы раздела; г — фотоинжекция из обеих границ раздела [41].  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — работы выхода электродов 1 и 2 соответственно;  $U_1$  и  $U_2$  — соответствующие значения фото-ЭДС.

нов внутри диэлектрика возрастает в результате поглощения света, квазиуровень Ферми  $E_{Fn}$  уже не совпадает с уровнем Ферми внутри металла, а находится ближе к зоне проводимости диэлектрика на величину  $U$ , которая соответствует фото-ЭДС, измеренной в условиях разомкнутой цепи между двумя противоположными электродами, находящимися в контакте с диэлектриком.

При фотоинжекции электроны будут инжектироваться в кристалл и рекомбинировать с электродом до тех пор, пока не установится стационарное состояние, соответствующее полному току, равному нулю. При таком стационарном состоянии имеем

$$J_d + J_{ph} = J_r = e \alpha_r C_r n_0, \quad (2.10.1.06)$$

где  $J_d$  и  $J_{ph}$  обозначают соответственно темновой и фотоинжектированный токи насыщения,  $J_r$  — ток рекомбинации; величина  $\alpha_r C_r$  имеет то же значение, что в разд. 2.5.1в, а  $n_0$  — плотность носителей при  $x = 0$ , т.е.

$$n_0 = \frac{J_d + J_{ph}}{e \alpha_r C_r}. \quad (2.10.1.07)$$

Согласно (2.10.1.01), можем записать

$$n_0 = N_c \exp \left( - \frac{\varphi_1 - eU_1}{kT} \right), \quad (2.10.1.08)$$

где  $\varphi_1 \equiv E_c - E_{Fn}$ , а  $U_1$  — скачок фото-ЭДС у электрода 1. В темноте условие равновесия у электрода 1 имеет вид

$$J_d = e n_0^d \alpha_r C_r^d. \quad (2.10.1.09)$$

Тогда

$$n_0^d = \frac{J_d}{e \alpha_r C_r^d} = N_c \exp \left( \frac{-\varphi_1}{kT} \right). \quad (2.10.1.10)$$

Объединяя уравнения (2.10.1.08) и (2.10.1.10), получаем

$$U_1 = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{J_{ph}}{J_d} \right) = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_0}{n_0^d}. \quad (2.10.1.11)$$

Если электронное возбуждение с переднего электрода не доходит до заднего и  $\varphi_1 = \varphi_2$ , то  $n_0^d$  представляет поверхностную концентрацию носителей у электрода 2. Если оказывается, что электронное возбуждение имеет место у задней поверхности диэлектрика в результате поглощения света, ре-абсорбции флуоресценции или диффузии экситонов (что особенно характерно для случая тонкого слоя диэлектрика), то на заднем электроде появится составляющая фото-ЭДС, противоположная той, которая возникла на переднем. Такую ситуацию иллюстрирует рис. 2.10.1,г для случая  $\varphi_1 = \varphi_2$ . Результирующая фото-ЭДС тогда будет равна

$$U = U_1 - U_2 = \frac{kT}{e} \ln \left[ \left( 1 + \frac{J_{phf}}{J_{df}} \right) / \left( 1 + \frac{J_{phb}}{J_{db}} \right) \right], \quad (2.10.1.12)$$

где  $U_2$  — фото-ЭДС, возникшая на заднем электроде; нижние индексы  $f$  и  $b$  обозначают соответственно передний и задний электроды. Если оба электрода идентичны, то, используя плотности носителей, на основе уравнения (2.10.1.12) получаем

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{of}}{n_{ob}}. \quad (2.10.1.13)$$

Из уравнения (2.10.1.12) видно, что, если величина  $J_{ph}$  считается пропорциональной интенсивности света  $I$ , имеем

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + aI}{1 + bI}, \quad (2.10.1.14)$$

где  $a$  и  $b$  представляют отношения эффективности фотоинжекции к скорости темновой инжекции на переднем и заднем электродах соответственно. Поскольку задний электрод получает энергию от переднего, параметр  $b$  содержит информацию о эффективности переноса этой энергии.

В этом примере электронной инжекции диффузия электронов в объем сопровождается переносом положительного заряда от переднего (освещенного электрода) через внешнюю цепь к заднему электроду. Освещенная сторона, таким образом, оказывается при положительном потенциале по отношению к темновой стороне. Обратная ситуация имеет место в случае инжекции дырок, что обычно наблюдается в органических кристаллах.

В рамках уравнения (2.10.1.14) могут быть рассмотрены четыре частных случая образования фото-ЭДС. Индекс  $f$  указывает на отсутствие ловушек.

Случай I<sub>f</sub>:

$$\frac{J_{phf}}{J_{df}} \ll 1, \quad \frac{J_{phb}}{J_{db}} \ll 1, \quad \text{что приводит к} \quad U = \frac{kT}{e} (a - b)I. \quad (2.10.1.15)$$

Случай II<sub>f</sub>:

$$\frac{J_{phf}}{J_{df}} \gg 1, \quad \frac{J_{phb}}{J_{db}} \ll 1, \quad - \quad U = \frac{kT}{e} \ln aI. \quad (2.10.1.16)$$

Случай III<sub>f</sub>:

$$\frac{J_{phf}}{J_{df}} \ll 1, \quad \frac{J_{phb}}{J_{db}} \gg 1, \quad - \quad U = - \frac{kT}{e} \ln bI. \quad (2.10.1.17)$$

Случай IV<sub>f</sub>:

$$\frac{J_{phf}}{J_{df}} \gg 1, \quad \frac{J_{phb}}{J_{db}} \gg 1, \quad - \quad U = \frac{kT}{e} \ln \frac{a}{b}. \quad (2.10.1.18)$$

При очень малых интенсивностях света имеем случай I<sub>f</sub>, т.е. фото-ЭДС меняется линейно с интенсивностью света со знаком, зависящим от относительных значений  $a$  и  $b$ . Когда оба электрода идентичны и свет сильно поглощается,  $a \gg b$ . Если задний электрод имеет значительно меньшую работу выхода, чем передний, то возможно, что  $b > a$ , и в этом случае знак величины  $U$  будет противоположным.

При возрастании интенсивности света осуществляется случай II<sub>f</sub>, и зависимость фото-ЭДС от интенсивности освещения на переднем электроде становится логарифмической. График величины фото-ЭДС  $U$  в зависимости от  $\lg I$  должен иметь наклон  $2,303kT/e$ , или 0,058 В на каждый порядок изменения интенсивности освещения.

Если передний электрод обладает значительно меньшей работой выхода, чем задний, то скорость темновой инжекции будет высокой на переднем электроде, и тогда может реализоваться случай III<sub>f</sub>. В данном случае знак  $U$  изменится, однако наклон графика ( $-U$  как функция  $\lg I$ ) будет равен  $\sim 0,058$  В на каждый порядок интенсивности освещения.

Наконец, в случае очень высоких уровней интенсивности света или в случае очень тонких кристаллов ток приближается к насыщению, и фото-ЭДС, как видно из уравнения (2.10.1.18), перестает зависеть от интенсивности света. В зависимости от того, больше или меньше единицы становится отношение  $a/b$ , происходит перемена знака фото-ЭДС.

Величины  $a$  и  $b$  в уравнении (2.10.1.14) можно вычислить путем преобразования данного уравнения и приведения его к следующему виду:

$$\left[ \exp \left( \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} = \frac{1}{(a - b)I} + \frac{b}{a - b}. \quad (2.10.1.19)$$

График зависимости левой стороны уравнения (2.10.1.19) от величины  $I^{-1}$  дает значение  $b^{-1}$  как отношение наклона графика к пересечению; в свою очередь при данном значении  $b$  наклон графика дает непосредственно величину  $a$ .

Как видно из рис. 2.10.2, фото-ЭДС в условиях разомкнутой цепи зависит от коэффициента поглощения  $k$  света, применяемого для возбуждения передней поверхности кристалла [143]. Аналогичные зависимости для

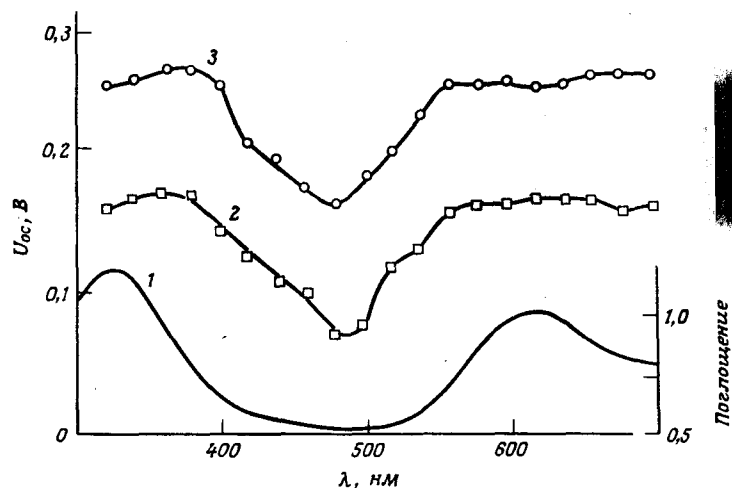


Рис. 2.10.2. Спектр поглощения пленки безметаллического фталоцианина  $H_2Pc$  толщиной 150 нм на стекле (г) (1) и спектры фото-ЭДС в условиях разомкнутой цепи (приведенные к падающему облучению  $3 \cdot 10^{16}$  фотон  $\cdot$  м $^{-2}$ с $^{-1}$ ) для систем  $|g|Al|H_2Pc|Au$  (2) и  $|g|Au|H_2Pc|Au$  (3) [143].

фото-ЭДС и спектра поглощения наблюдали Лайонс и Ньюмен [250] на системе Al — тетрацен — Au при освещении через алюминиевый электрод. Такую спектральную зависимость фото-ЭДС можно объяснить при помощи уравнений (2.10.1.12) и (2.10.1.14). Действительно, предположим, что возбуждение кристалла у заднего электрода происходит вследствие ослабления света, падающего на передний (т.е. действует закон Ламберта). Тогда, если пренебречь диффузией экситонов и реабсорбцией флуоресценции, при условии, что  $J_{ph} \sim I$ , можно ожидать, что

$$J_{phf} = ek^*I\eta_f l_d, \quad (2.10.1.20)$$

$$J_{phb} = ek^*I \exp(-k^*d)\eta_b l_d, \quad (2.10.1.21)$$

где  $\eta_f$  и  $\eta_b$  — квантовые эффективности генерации электронов на переднем и заднем электродах соответственно,  $l_d$  — длина диффузии экситона,  $k^*$  — коэффициент поглощения, а  $d$  — толщина кристалла. Подставляя уравнения (2.10.1.20) и (2.10.1.21) в (2.10.1.12), получаем

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + ek^*I\eta_f l_d / J_{df}}{1 + ek^*I \exp(-k^*d)\eta_b l_d / J_{db}}, \quad (2.10.1.22)$$

Согласно уравнению (2.10.1.14), можно записать

$$a = ek^*\eta_f l_d / J_{df}; \quad b = ek^* \exp(-k^*d)\eta_b l_d / J_{db}. \quad (2.10.1.23)$$

Теперь можно выразить  $U$  для четырех частных случаев, выделенных выше, следующим образом.

Случай  $I_f$ :

$$U = (kT)k^*I \left( \frac{\eta_f l_d}{J_{df}} - \frac{\exp(-k^*d)\eta_b l_d}{J_{db}} \right). \quad (2.10.1.24)$$

Случай  $II_f$ :

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{ek^*\eta_f l_d I}{J_{df}}. \quad (2.10.1.25)$$

Случай  $III_f$ :

$$U = \frac{kT}{e} \left( k^*d - \ln \frac{ek^*\eta_b l_d I}{J_{db}} \right). \quad (2.10.1.26)$$

Случай  $IV_f$ :

$$U = \frac{kT}{e} \left[ k^*d + \ln \left( \frac{J_{db} \eta_f}{J_{df} \eta_b} \right) \right]. \quad (2.10.1.27)$$

В случае  $I_f$  величина  $U$  зависит почти линейно от  $k^*$  и от интенсивности света. Поэтому спектр возбуждения фото-ЭДС должен быть похож на спектр поглощения, и величина  $U$  должна сравнительно сильно зависеть от значения  $I$ . В случае  $II_f$  величина  $U$  является слабой функцией интенсивности света  $I$  и коэффициента поглощения. В случае  $III_f$  в соответствии с уравнением (2.10.1.23) имеем

$$b_1/b_2 = \exp[-d(k_1^* - k_2^*)]. \quad (2.10.1.28)$$

Таким образом, если  $k_1^* > k_2^*$ , то  $b_1 < b_2$ ; это означает, что возрастание величины  $k^*$  вызовет уменьшение величины  $b$ , т.е. обе величины меняются противоположным образом. Что касается случая  $IV_f$ , то, как видим, здесь  $U$  не зависит от интенсивности света, однако спектр фото-ЭДС коррелирует со спектром поглощения, хотя и несколько модифицирован наличием дополнительной постоянной, которая может быть положительной или отрицательной. В этом случае в зависимости от относительных величин двух слагаемых в скобках фото-ЭДС может изменить знак при достаточно сильном изменении величины  $k^*$ , которое может иметь место в определенной спектральной области.

Примером случая  $II_f$  [уравнение (2.10.1.25)] являются спектральные зависимости фото-ЭДС и фототока в монокристаллах тетрацена с водными электродами. Эти спектральные зависимости фото-ЭДС, фототока  $i^-$  (при освещении отрицательного электрода) и поглощения представлены на рис. 2.10.3 согласно данным работы [122]. На рисунке ясно видна слабая зависимость фото-ЭДС от коэффициента поглощения (примечательно исчезновение резких пиков А и В на рис. 2.10.3,а в спектре фото-ЭДС). Хотя в сообщении авторов это не отмечается, однако следует указать на слабую зависимость фото-ЭДС от интенсивности света, которая, вероятно, описывается функцией  $\lg I$ . Структура спектра возбуждения фото-ЭДС может быть объяснена следующим образом. Уменьшение фото-ЭДС в области С

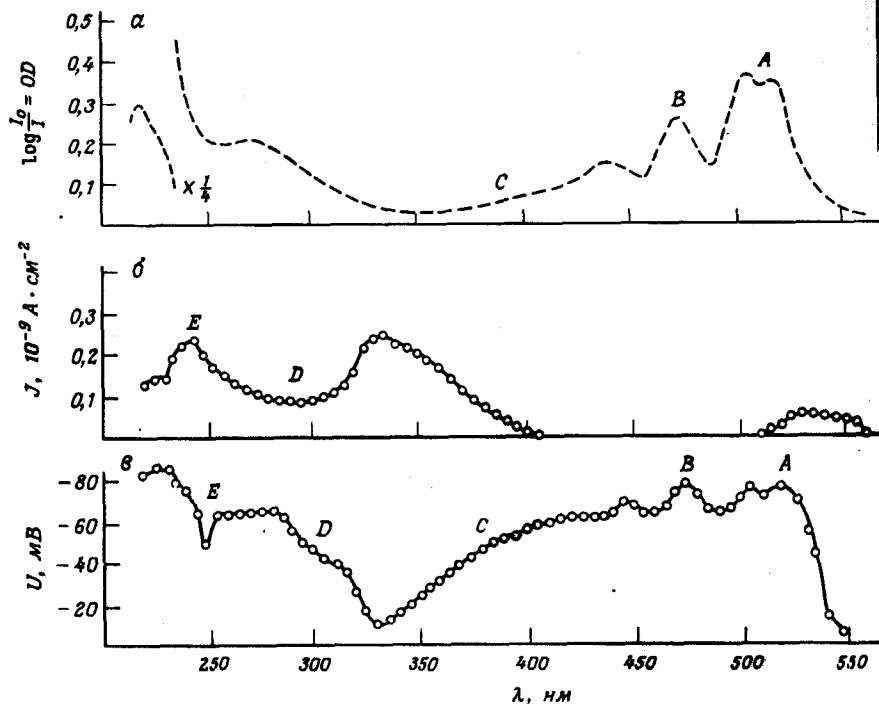


Рис. 2.10.3. Спектральные кривые: *a* — поглощения поликристаллической пленки тетрацена (оптическая плотность  $OD = ed/2,303$  при  $d = 800 \text{ \AA}$ ); *b* — фототока  $i^-$  (освещен отрицательный электрод), напряженность поля  $3,10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ; *c* — фото-ЭДС; электроды — дистиллированная вода. Обсуждение пиков *A*, *B*, *C*, *D* и *E* [122] см. в тексте.

связано не с уменьшением коэффициента экстинкции (см. пики *A* и *B*), а, скорее, с началом собственной генерации носителей. Аналогично увеличение фото-ЭДС в области *D* означает уменьшение собственной генерации носителей. Такое же соотношение имеет место в спектральной области *E*. Увеличение фото-ЭДС в коротковолновой области ( $\lambda < 300 \text{ нм}$ ), по всей вероятности, является следствием преимущественного захвата электронов в приповерхностной области кристалла, тогда как дырки могут свободно мигрировать внутрь кристалла.

В качестве других примеров, соответствующих случаю  $\Pi_f$  [уравнение (2.10.1.25)], можно привести антрацен с электродом  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$  с одной стороны и водой в качестве заднего электрода и систему  $(\text{IrCl}_6)^{3-}/(\text{IrCl}_6)^{2-}$  | антрацен |  $\text{H}_2\text{O}$  [244]. На рис. 2.10.4 приводится зависимость фото-ЭДС от логарифма интенсивности света для этих двух систем электродов. В пределах двух порядков изменения интенсивности света величина  $U$  линейно зависит от  $\lg I$ , как следует ожидать в случае  $\Pi_f$ . Наклон

графика зависимости  $U$  от  $\lg I$  для электрода  $(\text{IrCl}_6)^{3-}/(\text{IrCl}_6)^{2-}$  (рис. 2.10.4, б) дает 58 мВ на порядок изменения интенсивности света. Такой наклон находится в согласии с расчетным значением  $2,303kT/e$ . В случае электродов  $\text{Ti}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$  коэффициент пропорциональности равен 29 мВ на каждый порядок изменения интенсивности света. Такого двукратного уменьшения наклона графика зависимости  $U$  от  $\lg I$  можно ожидать, если в процессе обмена зарядами участвуют два электрона. Действительно, полный процесс окисления  $\text{Ti}^{3+}$  протекает с участием двух электронов, т.е. на освещенном электроде имеем



Двухэлектронный перенос необычен, хотя и возможен при переносе электрона в двухступенчатой реакции [37]. В работе [127] наблюдалось логарифмическое возрастание фото-ЭДС с увеличением интенсивности света в фталоцианине магния при использовании алюминиевых и золотых электродов. При высоких интенсивностях света было обнаружено насыщение фото-ЭДС в разомкнутой цепи, что свидетельствует о фотоинъекции на заднем электроде (случай  $\text{III}_f$  или случай  $\text{IV}_f$ ).

Изложенный выше подход к рассмотрению фото-ЭДС в разомкнутой цепи не учитывал влияние ловушек. Захват ловушками в объеме не влияет на измерение фото-ЭДС, это следует из уравнений (2.10.1.15) — (2.10.1.18). Если мысленно разделить кристалл на параллельные части, то сумма падений напряжения на каждом отрезке должна быть равна разности потенциалов между передней и задней поверхностями. При таком суммировании все промежуточные потенциалы выпадают и остаются только потенциалы на наружных поверхностях. Поскольку отношение числа свободных зарядов к числу захваченных является конечной величиной, нулевая плотность свободных носителей означает, что и плотность захваченных зарядов должна быть равна нулю, так что в данном случае вообще не может быть никаких градиентов потенциала [41].

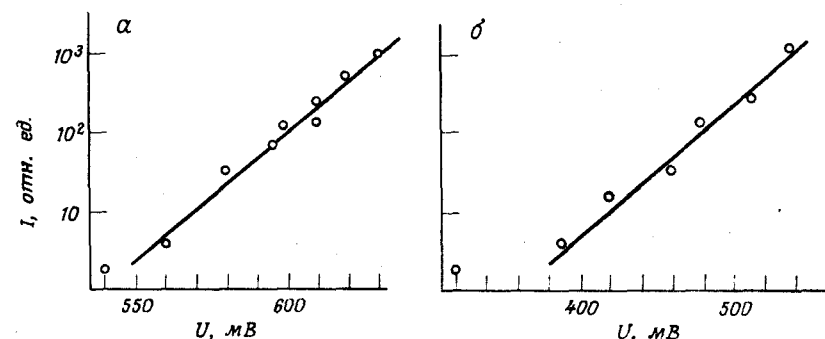


Рис. 2.10.4. Зависимости фото-ЭДС от интенсивности освещения на границах раздела между антраценом и раствором  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$  (*a*) и между антраценом и раствором  $(\text{IrCl}_6)^{3-}/(\text{IrCl}_6)^{2-}$  (*b*) [264].

Что касается ловушек на поверхности, то здесь их влияние будет заметным, и они могут участвовать в инжекции и захвате зарядов, изменяя значения величин  $a$  и  $b$  [уравнение (2.10.1.23)] и делая их зависящими от интенсивности падающего света. В случае мелких поверхностных ловушек, т.е. при  $E_F < E_t < E_c$ , было показано [41], что уравнение (2.10.1.14) можно заменить следующим:

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + aI + cI^2}{1 + bI + dI^2} \quad (2.10.1.30)$$

где  $a, b, c$  и  $d$  — постоянные, зависящие от процессов инжекции, освобождения и захвата ловушками у поверхности. Различные механизмы инжекции, обусловленные участием мелких ловушек, дают заметную структуру зависимости фото-ЭДС от интенсивности света в условиях разомкнутой цепи. Это иллюстрирует рис. 2.10.5, на котором построены графики уравнения (2.10.1.30) для ряда значений величин  $a, b, c$  и  $d$ . По мере увеличения роли процессов освобождения и захвата ловушками у поверхности наклон графика зависимости  $U$  от  $\lg I$  уменьшается и даже может изменить свой знак, если инжекция заряда начинает преобладать на заднем электроде (при больших значениях  $d$ ).

Роль поверхностных ловушек можно продемонстрировать на примере ячеек Al — тетрацен — Au. В этих ячейках в разомкнутой цепи фото-ЭДС

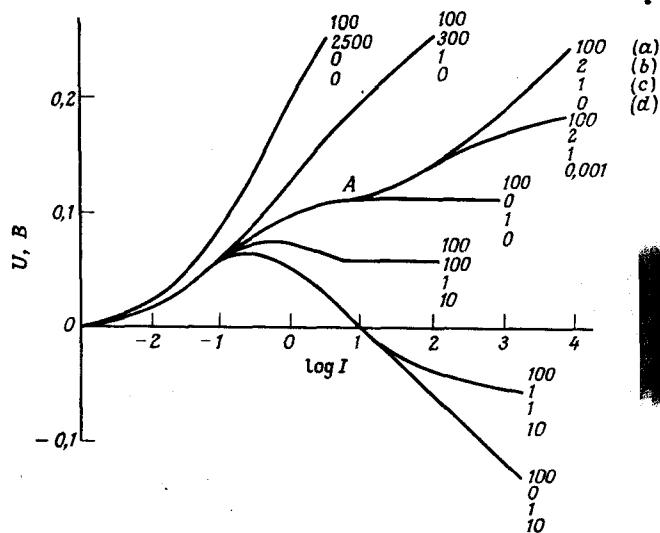


Рис. 2.10.5. Различные виды зависимости фото-ЭДС в разомкнутой цепи от интенсивности света согласно уравнению (2.10.1.30) [41]. Числа у каждой кривой соответствуют значениям  $a, b, c$  и  $d$  в последовательности сверху вниз.  $A$  — семейство кривых, описанных в тексте.

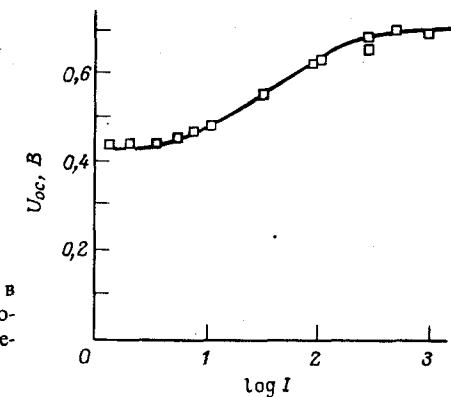


Рис. 2.10.6. Изменение фото-ЭДС  $U_{oc}$  в условиях разомкнутой цепи в зависимости от интенсивности света  $I$  для системы Al—Tc—Au [250].

меняется симбатно со спектром поглощения и почти не зависит от интенсивности света [250]. Такая зависимость  $U$  от  $\lg I$  приводится на рис. 2.10.6; как видим, она очень похожа на кривые  $A$  на рис. 2.10.5.

Распространение обсуждения фото-ЭДС для одного вида носителей заряда на случай, когда один электрод инжектирует дырки, а другой — электроны, встречает трудности, связанные с учетом рекомбинации и генерации носителей в этом процессе. В предельном случае, когда инжектируемые заряды у обоих электродов не перекрываются, полная фото-ЭДС в условиях разомкнутой цепи должна быть равной сумме фото-ЭДС на двух поверхностях раздела, т.е.

$$U = U_1 + U_2 = \frac{kT}{e} \ln[(1 + aI)(1 + bI)] \quad (2.10.1.31)$$

при отсутствии ловушек или, как было показано для случая одного вида носителей,

$$U = \frac{kT}{e} \ln[(1 + aI + cI^2)(1 + bI + dI^2)] \quad (2.10.1.32)$$

при наличии мелких ловушек. В отличие от случая, когда имеется только один вид носителей, фото-ЭДС не насыщается при высоких интенсивностях света. При больших значениях  $I$  величина  $U$  возрастает пропорционально  $\lg I$  со скоростью 120 мВ на каждый порядок изменения интенсивности света в отсутствие ловушек или на 240 мВ при наличии поверхностных ловушек.

С практической точки зрения весьма важен вопрос о теоретически возможной эффективности фотогальванического преобразования энергии. Холл и др. [143] показали, что одно лишь ограничение пространственным зарядом не препятствует высокой эффективности превращений энергии света в электрическую энергию. Рассмотрим случай только одного вида носи-



телей при наличии мелких ловушек. При низких значениях приложенного напряжения, т.е. при  $U < 1$  В, плотность тока линейно возрастает с напряжением:

$$J \approx 4\pi^2 \mu \varepsilon \theta \left( \frac{kT}{e} \right) \left( \frac{U - U_{oc}}{L^3} \right), \quad (2.10.1.33)$$

где  $\theta$  — отношение плотностей свободных и захваченных носителей,  $\mu$  — подвижность носителей,  $L$  — толщина кристалла,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. Максимальная мощность будет получена, если приложенное напряжение равно половине напряжения в разомкнутой цепи, т.е.  $U = \frac{1}{2}U_{oc}$ . Следовательно, имеем

$$P_{\max} = -JU \Big|_{U_{oc}/2} = \pi^2 \mu \varepsilon \theta \left( \frac{kT}{e} \right) \frac{U_{oc}^2}{L^3}. \quad (2.10.1.34)$$

При типичных значениях  $\mu \approx 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\varepsilon \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $U_{oc} \approx 500 \text{ мВ}$  получаем  $P_{\max} \approx 2,6 \cdot 10^{-10} \theta / L^3$ . В пределе отсутствия ловушек ( $\theta = 1$ )  $P_{\max} \geq 2 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$  при  $d \leq 500 \text{ нм}$ . Поскольку максимальная мощность солнечного облучения на земной поверхности равна  $\sim 1 \text{ кВт} \cdot \text{м}^{-2}$ , ясно что ограничение пространственным зарядом само по себе не является препятствием для высокой эффективности преобразования заряда. В присутствии ловушек эффективность может составлять 10% при  $d = 500 \text{ нм}$ ; для этого необходимо, чтобы величина  $\theta$  превышала  $5 \cdot 10^{-2}$ , что является вполне достижимым значением. Так, например, имеется сообщение [409] о кристаллах пирена с величиной  $\theta \geq 10^{-2}$ .

Возникновение фото-ЭДС под действием света может быть использовано для разложения воды на элементы, если напряжение превысит потенциал разложения ( $\sim 1,3 \text{ эВ}$ ). В общем виде такую возможность рассмотрели Калман и Поуп [187], а в более практическом аспекте — Фуджишима и Хонда [118]. Фотоэлектрическое разложение воды является перспективным методом использования и накопления солнечной энергии.

## Литература

1. Aalbergsberg W. I. J., Hoijtink G. J., Mackor E. T., Weijland W. P., J. Chem. Soc. 3055 (1959).
2. Abbi S. C., Hanson D. M., J. Chem. Phys. 39, 931 (1974).
3. Abkowitz M., J. App. Phys. 50, 4009 (1979).
4. Adirovich E. I., Solid State Phys. 2, 1282 (1960).
5. Агранович В. М., Конобеев Ю. В. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 881.
6. Akon C. D., Craig D. P., Trans. Faraday Soc. 62, 1673 (1966).
7. Александров В. В., Белкин А. И., Музыканте И. Я., Силинши Э. А., Таупе Л. Ф. — ФТТ, 1976, т. 18, с. 2410.
8. Allnatt A. R., Rowley L. A., J. Phys. Chem. Sol. 30, 2187 (1969).
9. Anderson P. W., Phys. Rev. 88, 655 (1952).
- 9a. ———, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
10. Angus J. G., Morris Jr. G. C., J. Mol. Spect. 21, 310 (1966).
11. Appel J., Solid State Phys. 21, 193 (1968).
12. Aris F. C., Lewis T. J., Thomas J. M., Williams J. D., Williams D. F., Solid State Comm. 12, 913 (1973).
13. Arnold S., Pope M., Hsieh T. K. T., Phys. Stat. Sol. B94, 263 (1979).
- 13a. ———, Whitten W. B., Damask A. C., J. Chem. Phys. 53, 2878 (1970).
14. Ascarelli G., Brown F. C., Phys. Rev. Lett. 9, 209 (1962).
15. Austin I. G., Mott N. F., Adv. Phys. 18, 41 (1969).
16. Avakian P., Abramson E., Kepler R. G., Caris J. C., J. Chem. Phys. 39, 1127 (1963).
17. Bakale G., Tauchert W., Schmidt W. F., J. Chem. Phys. 63, 4470 (1975).
18. Barbe D. F., Westgate C. R., J. Chem. Phys. 52, 4046 (1970).
19. Bardeen J., Shockley W., Phys. Rev. 77, 407 (1949).
20. ———, Phys. Rev. 80, 72 (1950).
21. Basov N. G., Balashov E. M., Bogdankevitch O. V., Danilychev V. A., Kashnikov G. N., Lantshov N. P., Khodkevitch D. P., J. Lumin. 12, 834 (1972).
22. Bässler H., Vaubel B., Phys. Rev. Lett. 21, 615 (1968).
23. ———, Herrmann G., Riehl N., Vaubel G., J. Phys. Chem. Sol. 30, 1579 (1969).
24. Batley M., Johnston L. J., Lyons L. E., Aust. J. Chem., 23, 2397 (1970).
25. Battacharya R., Basu S., Trans. Faraday Soc. 54, 1286 (1958).
26. Baughman R. H., Turnbull D., J. Phys. Chem. Sol. 32, 1375 (1971).
27. Bauser H., Ruf H. H., Phys. Stat. Sol. 32, 135 (1969).
28. Becker B. G., Riehl N., Bässler H., Phys. Lett. 20, 22 (1966).
29. Belkind A. I., Grechov V. V., Phys. Stat. Sol. A26, 377 (1974).
30. ———, Brodskii A. M., Grechov V. V., Phys. Stat. Sol. B85, 405 (1978).

31. Bergersen B., McMullen T., Solid State Comm. 9, 1865 (1971).
32. Berrehar J., Schott M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 46, 223 (1978).
33. Berry R. S., Jortner J., Mackie J. C., Pysh E. S., Rice S. A., J. Chem. Phys. 42, 1535 (1965).
34. Bethe H. A., Jacob J. H., Phys. Rev. A16, 1952 (1977).
35. ———, Rose M. E., Smith L. P., Proc. Am. Philos. Soc. 89, 1256 (1938).
36. Bloch F., Z. Physik. 52, 555 (1928).
37. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., in Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1973.
38. Бодулаевский Л. И., Ложкин С. Т. — Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1354.
39. Bonham J. S., Ph. D. thesis, Univ. of Queensland, Australia (1973).
40. ———, Aust. J. Chem. 28, 1631 (1975).
41. ———, Aust. J. Chem. 29, 2123 (1976).
42. ———, Aust. J. Chem. 31, 2117 (1978).
43. ———, Phys. Stat. Sol. A55, 61 (1979).
44. ———, Jarvis D. H., Aust. J. Chem. 30, 705 (1977).
45. ———, ———, Aust. J. Chem. 31, 2103 (1978).
46. ———, Lyons L. E., Williams D. F., J. Chem. Phys. 56, 1782 (1972).
47. Bounds P., Siebrand W., Chem. Phys. Lett. 75, 414 (1980).
48. Brandt W., Paulin R., Phys. Rev. B15, 2511 (1977).
49. Braun C. L., Phys. Rev. Lett. 21, 215 (1968).
50. Brewer L., Berg R. A., Rosenblatt G. M., J. Chem. Phys. 38, 1381 (1963).
51. Brundle C. R., App. Spect. 25, 8 (1971).
52. ———, Robin M. B., Basch H., Kueller N. A., in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 3 (Eds. F. C. Nachial, J. J. Zuckerman), Academic Press, New York (1971).
53. Bube R. H. Photoconductivity in Solids, Wiley, New York (1960). (Имеется перевод: Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. — М.: ИЛ, 1962.)
54. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D., Chem. Phys. Lett. 3, 37 (1969).
55. Burland D. M., Phys. Rev. Lett. 33, 833 (1974).
56. ———, Konzelmann V., J. Chem. Phys. 67, 319 (1977).
57. Burshtein Z., Williams D. F., J. Chem. Phys. 66, 2746 (1977).
58. Burton J. J., Jura G., J. Phys. Chem. Sol. 27, 961 (1966).
59. Campos M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 105 (1972).
60. Casalini G., Corazzari T., Garofano T., Nuovo Cimento 38, 141 (1977).
61. Castro G., Hornig J. F., J. Chem. Phys. 42, 1459 (1965).
62. Caywood J. M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 1 (1970).
63. Chance R. R., Prock A., Phys. Stat. Sol. B57, 597 (1973).
64. ———, ———, Silbey R., J. Chem. Phys. 62, 2245 (1975).
65. ———, ———, J. Chem. Phys. 65, 2527 (1976).
66. Charlé K.-P., Willig F., Chem. Phys. Lett. 57, 253 (1978).
67. Christophorou L. G., Environmental Health Perspectives 36, 3 (1980).
68. Cohen M. D., Ron I., Schmidt G. M. J., Thomas J. M., Nature 224, 167 (1969).
69. Corke N. T., Sherwood J. N., Jarnagin R. C., Crystal Growth (Supplement J. Cryst. Growth) (1969).
70. Cox G. A., Knight P. C., J. Phys. Chem. Sol. 34, 1655 (1973).
71. Craig D. P., Sartori-Fantoni P., Chem. Comm. 742 (1966).
72. ———, Ogilvie J. F., Reynolds P. A., J. Chem. Soc. Far. II 72, 1603 (1976).
73. Dalrymple R. J. F., Spear W. E., J. Phys. Chem. Sol. 33, 1071 (1972).
74. De Jonge J., Mulder B. J., Vermeulen G., 4th Mol., Cryst. Conf., Enschede, Holland, (1968).

75. Dekker A. J., Solid State Phys., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1958).
76. Delannoy P., Schott M., Bérrehar J., Phys. Stat. Sol. A32, 577 (1975).
77. Dember H., Z. Physik 32, 554, 856 (1931).
78. ———, Z. Physik 33, 207 (1932).
79. Dexter R. N., Zeiger H. J., Lax B., Phys. Rev. 104, 637 (1956).
80. Dietrich B., Pick H., Bauser H., Chem. Phys. Lett. 33, 257 (1975).
81. Doeldessen W., Bakale G., Schmidt W. F., Chem. Phys. Lett. 56, 347 (1978).
82. Doyama M., Cotterill R. M. J., Phys. Rev. B1, 832 (1970).
83. Dresner J., RCA Rev. 30, 322 (1969).
84. ———, Campos M., Moreno R. A., J. Appl. Phys. 44, 3708 (1973).
85. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev. 98, 368 (1955).
86. Druger S. D., in Organic Molecular Photophysics (Ed. J. B. Birks), Wiley, New York (1975).
87. ———, Knox R. S., J. Chem. Phys. 50, 3143 (1969).
88. Duke C. B., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 50, 63 (1979).
89. ———, Fabish T. J., Paton A., Chem. Phys. Lett. 49, 133 (1977).
90. ———, Lipari N. O., Pietrionero L., Chem. Phys. Lett. 30, 415 (1975).
91. ———, ———, ———, J. Chem. Phys. 65, 1165 (1976).
92. ———, Salaneck W. R., Fabish T. J., Ritsko J. J., Thomas H. R., Paton A., Phys. Rev. B18, 5717 (1978).
93. Efrima S., Metia H., Chem. Phys. Lett. 60, 226 (1979).
94. Эфрос А. А. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 1152.
95. Eiermann R., Hofberger W., Bässler H., J. Noncryst. Sol. 28, 415 (1978).
96. Elliot R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L., Rev. Mod. Phys. 46, 465 (1974).
97. Emin D., Phys. Rev. Lett. 25, 1751 (1970).
98. ———, Ann. Phys. 64, 336 (1971).
99. ———, Phys. Rev. 83, 1321 (1971).
100. ———, Phys. Rev. Lett. 28, 604 (1972).
101. ———, Adv. Phys. 22, 57 (1973).
102. ———, Holstein T., Ann. Phys. 53, 439 (1969).
103. Epstein A. J., Miller J. S., Sci. Am., Oct. 1979, p. 52 (1979).
104. Fano U., Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
105. Fowler W. B., Phys. Rev. 151, 657 (1966).
106. ———, in Physics of Color Centers, Academic Press, New York (1968).
107. Frank R. I., Simmons J. G., J. Appl. Phys. 38, 8326 (1967).
108. Fridkin V. M., Litvinenko V. Y., Appl. Opt., Suppl. 3, Electrophotography (1969).
109. Friedel J., Dislocations, Addison-Wesley; Reading, Mass. (1964). (Имеется перевод: Фридель Ж. Дислокации. — М.: Мир, 1967.)
110. Friedman H., J. Chem. Phys. 21, 319 (1953).
111. ———, Phys. Rev. 131, 2445 (1963).
112. ———, Phys. Rev. A133, 1668 (1964).
113. ———, Phil. Mag. 38, 467 (1978).
114. ———, Holstein T., Ann. Phys. 21, 494 (1963).
115. ———, Pollack M., Phil. Mag. 38, 173 (1978).
116. Fröhlich H., Adv. Phys. 3, 325 (1954).
117. ———, Sewell G. L., Proc. Phys. Soc. 74, 643 (1959).
118. Fujishima A., Honda K., Nature 238, 37 (1972).
119. Gaehrs H. J., Willig F., Chem. Phys. Lett. 32, 300 (1975).
120. Garlick G. F., Gilson A. F., Proc. Roy. Soc. A60, 574 (1948).
121. Garofano T., Morelli S., Nuovo Cimento B13, 174 (1973).
122. Geacintov N. E., Pope M., Kallman H., J. Chem. Phys. 45, 2639 (1966).

123. Gerischer H., J. Electrochem. Soc. **113**, 1172 (1966).
124. ———, Photochem. Photobiol. **16**, 243 (1972).
125. ———, Willig F., Topics in Current Chemistry **61**, 31 (1976).
126. Geurst J. A., Phys. Stat. Sol. **15**, 107 (1966).
127. Ghosh A. K., Morel D. L., Feng T., Shaw R. F., Rowe Jr. C. A., J. Appl. Phys. **45**, 230 (1974).
128. Gibbons P. J., Spear W. E., J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1917 (1966).
129. Gilbert T. L., as cited by W. B. Fowler in Physics of Color Centers, p. 129, Academic Press, New York (1968).
130. Glaeser R. M., Bery R. S., J. Chem. Phys. **44**, 3797 (1966).
131. Glarum S. H., J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1577 (1963).
132. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York (1941).
133. Goepfert-Mayer M., Sklar A. L., J. Chem. Phys. **6**, 648 (1938).
134. Goode D., Lupien T., Siebrand W., Williams D. F., Thomas J. M., Williams J. O., Chem. Phys. Lett. **25**, 308 (1974).
135. Goodman A. M., App. Phys. Lett. **13**, 275 (1968).
136. ———, in: Proceedings of the 3rd International Conference on Photoconductivity (Ed. E. Pell), Pergamon Press, Oxford (1971).
137. Gosar P., Choi S. I., Phys. Rev. **150**, 529 (1960).
138. Goworek T., Rybka G., Wawryszcauk J., Phys. Stat. Sol. **B84**, K49 (1977).
139. Gurney R. W., Mott N. F., Proc. Roy. Soc. **49**, 32 (1937).
140. Haken H., Strobl G., Z. Physik. **262**, 135 (1973).
141. Hale J. M., Mehl W., Sur. Sci. **4**, 221 (1966).
142. Hall G. L., J. Phys. Chem. Sol. **3**, 210 (1957).
143. Hall K. I., Bonham J. S., Lyons L. E., Aust. J. Chem. **31**, 1661 (1978).
144. Hannay N. B., Solid State Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., (1967). (Имеется перевод: Хенней Н. Химия твердого тела. — М.: Мир, 1971.)
145. Hanson D. M., Crit. Rev. Sol. Stat. Sci. **3**, 243 (1973).
146. Hara J. A., Inokuchi H., Chem. Lett. **4**, 21 (1973).
147. Harrison W. A., Webb M. B., Eds., The Fermi Surface, Wiley, New York (1960).
148. Helfrich W., Phys. Stat. Sol. **7**, 863 (1964).
149. ———, Phys. Rev. Lett. **16**, 401 (1966).
150. ———, in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 3 (Eds. D. Fox, M. M. Labes, and A. Weissberger), Interscience, New York (1967).
151. ———, Mark P., Z. Physik **168**, 495 (1962).
152. ———, ———, Z. Physik **166**, 370 (1962).
153. ———, ———, Z. Physik **171**, 527 (1963).
154. ———, Schneider W. G., Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965).
155. ———, ———, J. Chem. Phys. **44**, 2902 (1966).
156. Higgins P. F., Ivor R. A., Stavely L. A. K., Virden J. J. C., J. Chem. Soc. **5762** (1964).
157. Hoestery D. C., Letson G. M., J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1609 (1963).
158. Hoffman A. K., Nature **218**, 1157 (1968).
159. Hoihtink G. J., Weijland W. P., Rec. Trav. Chem. Pays Bas. **76**, 836 (1957).
160. Hölne M., Stassi M., Phys. Stat. Sol. **28**, 247 (1968).
161. Holstein T., Ann. Phys. **8**, 343 (1959).
162. ———, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).
163. ———, Phil. Mag. **27**, 225 (1973).
164. Hood G. M., Sherwood J. N., Mol. Cryst. **1**, 97 (1966).
165. Hoyland R., Goodman L., J. Chem. Phys. **36**, 12 (1962).

166. Huang K., Rhys A., Proc. Roy. Soc. **A204**, 406 (1950).
167. Hug G., Berry R., J. Chem. Phys. **55**, 2516 (1971).
168. Hughes R. C., Phys. Rev. Lett. **30**, 133 (1973).
169. ———, Appl. Phys. Lett. **26**, 437 (1975).
170. ———, Phys. Rev. **B15**, 2012 (1977).
171. Hwang W., Kao K. C., J. Chem. Phys. **58**, 3521 (1973).
172. Inokuchi H., Maruyama Y., in Photoconductivity and Related Phenomena (Eds. J. Mort and D. M. Pai), Elsevier, Amsterdam (1976).
173. Int. Crit. Tab., **5**, 75 (1929).
174. Ivanov G. K., Kozhushner, Phys. Stat. Sol. **B97**, 329 (1980).
175. Jansen P., Helfrich W., Riehl N., Phys. Stat. Sol. **7**, 851 (1964).
176. Jarnagin R. C., Gilliland Jr. J., Kim J. S., Silver M., J. Chem. Phys. **39**, 573 (1963).
177. Johnson W. A., Lark-Horowitz K., Phys. Rev. **82**, 977 (1951).
178. Johnston G. R., Lyons L. E., Aust. J. Chem. **23**, 1571 (1970).
179. Jortner J., in Proceedings of the 4th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Vieweg-Pergamon, Braunschweig (1974).
180. Jurgis A., Silinsh E. A., Phys. Stat. Sol. **B53**, 735 (1972).
181. Kabler M. N., Phys. Rev. **A136**, 1296 (1964).
182. ———, Point Defects in Solids, Vol. 1, Plenum Press, New York (1972).
183. Kalinowski J., Godlewski J., Phys. Stat. Sol. **B65**, 789 (1974).
184. ———, ———, ———, Chem. Phys. **32**, 201 (1978).
185. Kallman H., Pope M., J. Chem. Phys. **30**, 585 (1959).
186. ———, ———, J. Chem. Phys. **32**, 300 (1960).
187. ———, ———, Nature **188**, 935 (1960).
188. ———, ———, J. Chem. Phys. **36**, 2482 (1962).
189. ———, Vaubel G., Bässler H., Phys. Stat. Sol. **B44**, 813 (1971).
190. Känzig W., Phys. Rev. **99**, 1890 (1955).
191. Karl N., Festkörperprobleme **14**, 261 (1974).
192. ———, in Crystals: Growth, Properties, and Applications (Ed. H. C. Freyhardt), Springer-Verlag, Berlin (1980).
193. ———, 9th Mol. Cryst. Symp., Mittelberg, Kleinwalsertal (1980).
194. ———, Chemia Scripta **17**, 201 (1981).
195. ———, J. Cryst. Growth **51**, 509 (1981).
196. ———, Feederle H., Phys. Stat. Sol. **A34**, 497 (1976).
197. Katz J. L., Rice S. A., Choi S., Jortner J., J. Chem. Phys. **39**, 1683 (1963).
198. Kearns D. R., Calvin M., J. Am. Chem. Soc. **83**, 2110 (1961).
199. Keller F. J., Murray R. B., Phys. Rev. Lett. **15**, 198 (1965).
200. Kenkre V. M., Knox R. S., Phys. Rev. **B9**, 5279 (1974).
201. ———, Kühne R., Reineker P., Z. Physik **B41**, 177 (1981).
202. Kepler R. G., Phys. Rev. **119**, 1226 (1960).
203. ———, in Organic Semiconductors (Eds. J. J. Brophy and J. W. Buttrey), Macmillan, New York (1962). (Имеется перевод: Органические полупроводники. — М.: Мир, 1965.)
204. Killesreiter H., Bässler H., Chem. Phys. Lett. **11**, 411 (1971).
205. ———, ———, Phys. Stat. Sol. **B51**, 657 (1972).
206. ———, Braun R., Phys. Stat. Sol. **B48**, 201 (1971).
207. Kitaigorodskii A. I., Acta Crystallogr. **18**, 585 (1965).
208. ———, in Order and Disorder in the World of Atoms (Eds. S. Chomet), Springer-Verlag, Berlin (1967).
209. ———, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York (1973).

- (Имеется русское издание: *Китайгородский А. И.*, Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971.)
210. *Китайгородский А. И.*, *Мясникова Р. М.* — Кристаллография, 1960, т. 5, с. 638.
  211. *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 3rd edn., Wiley, New York (1967). (Имеется перевод: *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.)
  212. *Knox R. S.*, *Bassani F.*, Phys. Rev. **124**, 652 (1961).
  213. ———, *Teegarden K. J.*, in Physics of Color Centers (Ed. W. B. Fowler), Academic Press, New York (1968).
  214. *Koch E. E.*, *Otto A.*, Int. J. Radiat. Phys. Chem. **8**, 113 (1976).
  215. *Kohn W.*, *Luttinger J. M.*, Phys. Rev. **108**, 590 (1957).
  216. *Kokado H.*, *Schneider W. G.*, J. Chem. Phys. **40**, 2937 (1964).
  217. *Koopmans T.*, Physica **1**, 104 (1934).
  218. *Korn A. I.*, *Arndt R. A.*, *Damask A. C.*, Phys. Rev. **186**, 938 (1969).
  219. *Korsch B.*, *Charlé K.-P.*, *Willig F.*, Chem. Phys. Lett. **43**, 105 (1976).
  220. ———, *Willig F.*, *Gaehrs H. J.*, *Tesche B.*, Phys. Stat. Sol. **A33**, 461 (1976).
  221. *Kotani M.*, *Akamatu H.*, Disc. Far. Soc. **51**, 94 (1971).
  222. *Kröger F. A.*, *Vink H. J.*, Solid State Phys., Vol. 3, Academic Press, New York (1959).
  223. *Kubo R.*, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1957).
  224. *Kuhn H.*, J. Chem. Phys. **53**, 101 (1970).
  225. ———, *Mobius D.*, Angew. Chem. **83**, 672 (1971).
  226. *Kuper C. G.*, *Whitefield G. D.* (Eds.), Polarons and Excitons, Plenum Press, New York (1963).
  227. *Kurczewska H.*, *Bässler H.*, J. Lumin. **15**, 261 (1977).
  228. *Labes M.*, *Rudiy O. N.*, *Kronick P. L.*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 499 (1962).
  229. *Lampert M. A.*, Phys. Rev. **6**, 1648 (1956).
  230. ———, *Mark P.*, Current Injection in Solids, Academic Press, New York (1970). (Имеется перевод: *Ламперт М.*, *Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. — М.: Мир, 1973.)
  231. *Landau L. D.*, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 644 (1933).
  232. *Ланг И. Т.*, *Фирсов Ю. А.* — ЖЭТФ, 1962, т. 43, с. 1843.
  233. ———, ———. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 2799.
  234. ———, ———. — ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 826.
  235. *Latimer W. M.*, Oxidation Potentials, 2nd Edn. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1953).
  236. *Le Blanc Jr. O. H.*, J. Chem. Phys. **35**, 1275 (1961).
  237. *Le Comber P. G.*, *Loveland R. J.*, *Spear W. E.*, Phys. Rev. **B11**, 3124 (1975).
  238. *Lin S. F.*, *Spicer W. E.*, *Schechtman B. H.*, Phys. Rev. **B12**, 4184 (1975).
  239. *Lisovenko V. A.*, *Shpak M. T.*, *Antoniuk V. G.*, Chem. Phys. Lett. **42**, 339 (1976).
  240. *Lohmann F.*, Z. Naturforsch. **229**, 843 (1967).
  241. ———, *Mehl W.*, Ber. Bunsenges. **71**, 493 (1967).
  242. ———, ———, Electrochem. Acta **13**, 1469 (1968).
  243. ———, ———, J. Chem. Phys. **50**, 500 (1969).
  244. ———, ———, Prog. Surf. Sci. **6**, 185 (1975).
  245. *Losee K. L.*, *Simmons R. O.*, Phys. Rev. **172**, 934 (1968).
  246. *Loveland R. J.*, *Le Comber R. G.*, *Spear W. E.*, Phys. Lett. **A29**, 225 (1972).
  247. *Lyons L. E.*, J. Chem. Phys. **23**, 220 (1955).
  248. ———, J. Chem. Soc., 5001 (1957).

249. ———, *McGregor K. G.*, Aust. J. Chem. **29**, 1401 (1976).
250. ———, *Newman O. M. G.*, Aust. J. Chem. **24**, 13 (1971).
251. *Maeta S.*, *Segakuchi K.*, J. Appl. Phys. (Japan) **16**, 2287 (1977).
252. ———, ———, J. Electronics (Japan) **98**, 33 (1977).
253. ———, *Mukai T.*, *Sagakuchi K.*, J. Appl. Phys. (Japan) **16**, 2287 (1977).
254. *Magee J. L.*, Can. J. Chem. **55**, 1847 (1977).
255. *Many A.*, *Burshtein Z.*, *Basurto J. G.*, *Levinson J.*, in Int. Symp. on Electrets and Dielectrics (Ed. M. Campos), Acad. Brasileira de Ciencias, Rio de Janeiro (1977).
256. *Maradudin A. A.*, *Montroll E. W.*, *Weiss G. H.*, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd edn., Solid State Physics Suppl. 3, Academic Press, New York (1971).
257. *Marcus R. A.*, Ann. Rev. Phys. Chem. **15**, 155 (1964).
258. *Mark P.*, *Helfrich W.*, J. Appl. Phys. **33**, 205 (1962).
259. *Mathur D.*, *Halsted J. B.*, Chem. Phys. Lett. **48**, 50 (1977).
260. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev. **A133**, 1399 (1964).
261. *McGregor K. G.*, Aust. J. Chem. **29**, 13 (1976).
262. *Mehl W.*, Phys. Lett. **A25**, 364 (1967).
263. ———, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 583 (1969).
264. ———, in Reactions of Molecules at Electrodes (Ed. N. S. Hush), Interscience, New York (1971).
265. ———, *Hale J. M.*, *Drury J. S.*, Ber. Bunsenges. **73**, 855 (1969).
266. *Michel-Beyerle M. E.*, *Haberkorn R.*, Z. Naturforsch. **A27**, 1496 (1972).
267. ———, *Willig F.*, Solid State Comm. **7**, 913 (1967).
268. ———, *Bube W.*, *Haberkorn R.*, Z. Naturforsch. **A30**, 506 (1975).
269. *Mikkor M.*, *Kanazawa K.*, *Brown F. C.*, Phys. Rev. **162**, 848 (1967).
270. *Miller L. S.*, *Spear W. E.*, Phys. Lett. **A24**, 47 (1967).
271. *Mills Jr. A. P.*, *Pfeiffer L.*, Phys. Rev. Lett. **36**, 1389 (1976).
272. *Mirsky K.*, *Cohen M. D.*, J. Chem. Soc. Far. **II 72**, 2155 (1976).
273. *Mitchell D.*, *Robinson P. M.*, *Smith A. P.*, Phys. Stat. Sol. **26**, K93 (1968).
274. *Moeller T.*, in Inorganic Chemistry, Wiley, New York (1952).
275. *Mott N. F.*, *Gurney R. W.*, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univ. Press, Oxford (1940).
276. ———, ———, Electronic Processes in Ionic Crystals (2nd edn.), Oxford Univ. Press, Oxford (1948). (Имеется перевод: *Мотт Н. Ф.*, *Герни Р. В.* Электронные процессы в ионных кристаллах. — М.: ИЛ, 1950.)
277. ———, *Littleton M. J.*, Trans. Far. Soc. **34**, 485 (1938).
278. ———, *Stoneham A. M.*, J. Phys. C.: Solid State Phys. **10**, 3391 (1977).
279. *Mourino M.*, *Brandt W.*, Bull. Am. Phys. Soc. **24**, 72 (1979).
280. ———, *Löbl H.*, *Paulin R.*, Phys. Lett. **A71**, 106 (1979).
281. *Mulder B. J.*, *De Jonge J.*, Kon. Neder. Akad. Wetenschap. **B66**, 303 (1963).
282. *Müller N.*, *Papier G.*, *Charlé K.-P.*, *Willig F.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 130 (1979).
283. *Munn R. W.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **31**, 105 (1975).
284. ———, *Siebrand W.*, J. Chem. Phys. **53**, 3343 (1970).
285. ———, ———, Phys. Rev. **B2**, 3435 (1970).
286. *Nakano S.*, *Maruyama Y.*, Solid State Comm. **35**, 671 (1980).
287. *Nenner I.*, *Schulz G. J.*, J. Chem. Phys. **62**, 1747 (1975).
288. *Nešperek S.*, *Sworakowski J.*, Phys. Stat. Sol. **A41**, 619 (1977).
289. ———, *Obřda J.*, *Sworakowski J.*, Phys. Stat. Sol. **A46**, 273 (1978).
290. *Nettel S. J.*, Phys. Rev. **121**, 425 (1961).
291. *Nicholas K. H.*, *Woods J.*, Brit. J. Appl. Phys. **15**, 783 (1964).

292. Nicolet M. A., J. Appl. Phys. 37, 4224 (1966).  
 293. —, Rodriguez V., Stolfa D., Surf. Sci. 10, 146 (1968).  
 294. Nitzki W., Stossel W., Phys. Stat. Sol. 39, 309 (1970).  
 295. Noyes R. M., J. Am. Chem. Soc. 84, 513 (1962).  
 296. Oswald F., Schades R., Z. Naturforsch. A9, 611 (1954).  
 297. Owen G. P., Sworakowski J., Thomas J. M., Williams J. O., Williams D. F., J. Chem. Soc. Far. II 70, 853 (1974).  
 298. Oyama K., Nakada I., J. Phys. Soc. (Japan) 24, 792 (1968).  
 299. Parkinson G. N., Thomas J. M., Goringe M. J., Smith D. A., Chem. Phys. Lett. 63, 436 (1979).  
 300. —, Goringe M. J., Ramdas S., Williams J. O., Thomas J. M., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 134 (1978).  
 301. Parmenter R. H., Ruppel W., J. Appl. Phys. 30, 1548 (1959).  
 302. Patai I. F., Pomerantz M. A., J. Franklin Inst. 252, 239 (1951).  
 303. Пекар С. И. — ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 335.  
 304. — — ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 341.  
 305. Peterson O. G., Batchelder D. M., Simmons R. O., Phil. Mag. 12, 1193 (1965).  
 306. Pethig R., Morgan K., Nature (London) 214, 266 (1967).  
 307. —, —, Phys. Stat. Sol. K119 (1971).  
 308. Polke M., Stuke J., Vinaricky E., Phys. Stat. Sol. 3, 1885 (1963).  
 309. Pope M., Burgos J., Mol. Cryst. 1, 395 (1966).  
 310. —, Kallmann H., in Symposium on Electronic Conduction in Organic Solids (Eds. H. Kallmann and M. Silver), Interscience, New York (1961).  
 311. —, —, Disc. Far. Soc. 51, 7 (1971).  
 312. —, —, J. Israel Chem. Soc. 10, 269 (1972).  
 313. —, Selsby R., Chem. Phys. Lett. 14, 226 (1972).  
 314. —, Weston W., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 25, 205 (1974).  
 315. —, Burgos J., Giachino J., J. Chem. Phys. 43, 3367 (1965).  
 316. —, —, Wotherspoon N., Chem. Phys. Lett. 12, 140 (1971).  
 317. —, Kallmann H. P., Chen A., Gordon P., J. Chem. Phys. 36, 2486 (1962).  
 318. —, Slotnik K., J. Phys. Chem. 86, 1923 (1982).  
 319. Putley E. H., Hall Effect and Semiconductor Physics, Dover, New York (1960).  
 320. Richards W. G., Int. J. Mass. Spect. Ion. Phys. 2, 419 (1969).  
 321. Ritchie R. H., Pope M., Phil. Mag. B40, 503 (1979).  
 322. Robin M. B., Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet (Eds. C. Sandorfy, P. J. Ausloos and M. B. Robin), Deidel, Dordrecht (1974).  
 323. —, Basch H., Kueller N. A., in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 3 (Eds. F. C. Nachial and J. J. Zuckerman), Academic Press, New York (1972).  
 324. Rohrbacher H., Karl N., Phys. Stat. Sol. A29, 517 (1975).  
 325. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).  
 326. —, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).  
 327. Rose A., Phys. Rev. 97, 1538 (1955).  
 328. —, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, No. 10, Interscience, New York (1963). (Имеется перевод: Роуз А. Основы теории фотопроводимости. — М.: Мир, 1966.)  
 329. —, Lampert M. A., RCA Rev. 20, 57 (1959).  
 330. —, —, Phys. Rev. 113, 1227 (1959).  
 331. Rosseinsky D. R., Hann R. A., Axon A. J., J. Chem. Soc. Far. Trans. I 70 (2), 1982 (1974).  
 332. Saleh S. M., Cosslett V. E., Phil. Mag. 30, 225 (1974).  
 333. Samoc M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34, 171 (1977).  
 334. —, Samoc A., Phys. Stat. Sol. A51, K195 (1979).  
 335. —, —, Karl N., Sci. Papers Instit. Org. Phys. Chem. Wroclaw Tech. Univ. 16, 269 (1978).  
 336. —, —, Sworakowski J., Phys. Stat. Sol. A36, 735 (1976).  
 337. —, —, —, Phys. Stat. Sol. A39, 337 (1977).  
 338. —, —, —, Thomas J. M., Williams J. O., Phys. Stat. Sol. A37, 271 (1976).  
 339. Sato N., Seki K., Inokuchi H., 9th Mol. Cryst. Symp., Mittelberg (1980).  
 340. Schadt M., Williams D. F., J. Chem. Phys. 50, 4364 (1969).  
 341. Schein L. B., Chem. Phys. Lett. 48, 571 (1977).  
 342. —, Phys. Rev. B15, 1024 (1977).  
 343. —, McGhie A. R., Chem. Phys. Lett. 62, 356 (1979).  
 344. —, —, Phys. Rev. B20, 1631 (1979).  
 345. —, Duke C. B., McGhie A. R., Phys. Rev. Lett. 40, 197 (1978).  
 346. —, Warta W., McGhie A. R., Karl N., Chem. Phys. Lett. 75, 267 (1980).  
 347. Scherer G., Willig F., Z. Naturforsch. A31, 981 (1976).  
 348. Schott M., Berrehar J., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 20, 13 (1973).  
 349. —, Williams D. F., J. Chem. Phys. 50, 4364 (1969).  
 350. Schwob H. P., Williams D. F., J. Appl. Phys. 45, 2638 (1974).  
 351. —, Zschokke-Gränacher I., Solid State Electronics, 15, 271 (1972).  
 352. Seager C. H., Phys. Stat. Sol. B47, 211 (1967).  
 353. Sebastian L., Weiser G., Bässler H., Chem. Phys. 61, 125 (1981).  
 354. Seki K., Hirooka T., Kamura Y., Inokuchi H., Bull. Chem. Soc. Japan 49, 904 (1976).  
 355. Selsby R. G., Grimison A., Int. J. Quant. Chem. 12, 527 (1977).  
 356. Sherwood J. N., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 9, 37 (1969).  
 357. —, White D. J., Phil. Mag. 15, 745 (1967).  
 358. —, —, Phil. Mag. 16, 975 (1967).  
 359. Shockley W., Phys. Rev. 56, 317 (1936).  
 360. —, Electron and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, Princeton, N. J. (1950). (Имеется перевод: Шокли В. Теория электронных полупроводников. — М.: ИЛ, 1953.)  
 361. Silbey R., Jortner J., Rice S. A., Vala M. J., J. Chem. Phys. 42, 733 (1965).  
 362. —, —, —, —, J. Chem. Phys. 43, 2959 (1965).  
 363. Silinsh E. A., Organic Molecular Crystals, Springer-Verlag, Berlin (1980). (Имеется первое издание книги на русском языке: Силинш Э. А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. — Рига, Зинатне, 1978.)  
 364. —, Jurgis A. J., Gailis A. K., Taure L. F., Sci. Papers Instit. Org. Phys. Chem. Wroclaw Tech. Univ. 7, 40 (1974).  
 365. Silver M., Rho J. R., Olness D., Jarnagin R. C., J. Chem. Phys. 38, 3030 (1963).  
 366. Simmons J. G., Tam M. C., Phys. Rev. B7, 3706 (1973).  
 367. —, Taylor G. W., Tam M. C., Phys. Rev. B7, 3714 (1973).  
 368. Sing K. S., Lewis L. J., J. Lumin 18/19, 521 (1979).  
 369. Sinharay N., Meltzer B., Solid State Electronics, 7, 125 (1964).  
 370. Smith G. C., Phys. Rev. 185, 1133 (1969).  
 371. Spear W. E., Appl. Optics Suppl. 3, 8 (1969).  
 372. Spenke E., Electronic Semiconductors (Eng. Edn.), McGraw-Hill, New York (1958).  
 373. —, Electronic Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin (1965).

374. *Spielberg D. H., Korn A. K., Damask A. C.*, Phys. Rev. **B3**, 2012 (1971).  
 375. *Stripp K. F., Kirkwood J. G.*, J. Chem. Phys. **22**, 1579 (1954).  
 376. *Suemto T., Kondo Y., Kanzaki H.*, Solid State Comm. **25**, 669 (1978).  
 377. ———, J. Phys. Soc. (Japan) **43**, 1286 (1977).  
 378. ———, Solid State Comm. **28**, 309 (1978).  
 379. ———, J. Chem. Phys. **70**, 3775 (1979).  
 380. ———, Solid State Comm. **29**, 495 (1979).  
 381. *Sworakowski J.*, Surf. Sci. **12**, 497 (1968).  
 382. ———, J. Appl. Phys. **41**, 292 (1970).  
 383. ———, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **11**, 1 (1970).  
 384. ———, Acta Phys. Pol. **A39**, 623 (1971).  
 385. ———, Sci. Papers Instit. Org. Phys. Chem. Wroclaw Tech. Univ., Monograph No. 2 (1974).  
 386. ———, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **33**, 83 (1976).  
 387. *Sze S. M.*, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York (1969).  
 388. *Tamm I.*, Phys. Z. Sowjetunion **1**, 733 (1932).  
 389. *Thaxton G. D., Jarnagin R. C., Silver M.*, J. Phys. Chem. **66**, 2461 (1962).  
 390. *Thomas J. M.*, Adv. Catalysis **19**, 293 (1969).  
 391. ———, Phil. Trans. Roy. Soc. **277**, 251 (1974).  
 392. ———, Electrical Properties of Organic Solids (Summer School Supplement), Karpacz, Wroclaw (1974).  
 393. ———, Pure and Appl. Chem. **15**, 1065 (1979).  
 394. ———, Williams J. O., Prog. Sol. Stat. Chem. **6**, 119 (1971).  
 395. ———, Evans E. L., Williams J. O., Proc. Roy. Soc. **A331**, 417 (1972).  
 396. *Тябликов С. В.* — ЖЭТФ, 1952, т. 23, с. 381.  
 397. *Тоюзавва Y.*, Prog. Theor. Phys. **12**, 241 (1954).  
 398. ———, Prog. Theor. Phys. **26**, 29 (1961).  
 399. ———, J. Appl. Phys. **33**, 340 (1962).  
 400. *Ванников А. В., Богуславский Л. И., Маргулис В. Б.* — Физика и техника полупроводников, 1967, т. 1, с. 935.  
 401. *van Turnhout J.*, Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam (1975).  
 402. *Vaubel G., Bässler H.*, Phys. Lett. **A27**, 328 (1968).  
 403. ———, ———, *Mobius D.*, Chem. Phys. Lett. **10**, 334 (1971).  
 404. *Walker E. I. P., Marchetti A. P., Young R. H.*, J. Chem. Phys. **72**, 3426 (1980).  
 405. *Watanabe K. J., Mottl I. R.*, J. Chem. Phys. **26**, 1773 (1957).  
 406. *Weaire D., Srivastava V.*, in Amorphous and Liquid Semiconductors (Ed. W. E. Spear), G. G. Stevenson, Dundee (1977).  
 407. ———, Williams A. R., J. Phys. Chem. **10**, 1239 (1977).  
 408. *Weertman J., Weertman J. R.*, Elementary Dislocation Theory, Macmillan, New York (1964).  
 409. *Weisz S. Z., Whitten W. B.*, Chem. Phys. Lett. **23**, 187 (1973).  
 410. *Weston W., Mey W., Pope M.*, J. Appl. Phys. **44**, 5615 (1973).  
 411. *Whitten W. B., Arnold S., Swenberg C. E.*, J. Chem. Phys. **60**, 4219 (1974).  
 412. *Williams J. O., Clark B. P.*, J. Chem. Soc. Far. Trans. **II 73**, 1371 (1977).  
 413. ———, Thomas J. M., Trans. Far. Soc. **63**, 1720 (1967).  
 414. *Williams R., Dresner J.*, J. Chem. Phys. **46**, 2133 (1967).  
 415. *Willig F.*, Chem. Phys. Lett. **40**, 331 (1976).  
 416. ———, in Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Eds. C. W. Tobias and G. Gerischer), Vol. 12, Wiley, New York (1981).  
 417. ———, Michel-Beyerle M., Photochem. Photobiol. **16**, 371 (1972).

418. ———, Scherer G., Z. Naturforsch. **A31**, 981 (1976).  
 419. ———, ———, Chem. Phys. Lett. **53**, 128 (1978).  
 420. ———, Müller N., Charlé K.-P., Electrochim. Acta **24**, 463 (1979).  
 421. ———, Scherer G., Rothämel W., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **77**, 921 (1973).  
 422. ———, ———, ———, Z. Naturforsch. **A29**, 131 (1974).  
 423. ———, Thomas B., Gerischer H., J. Electroanal. Chem. **100**, 501 (1979).  
 424. *Wilson A. H.*, Theory of Metals, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1958). (Имеется перевод: Вулсон А. Квантовая теория металлов. — М.: ОГИЗ, 1941.)  
 425. *Yamaga M., Hayashi Y., Fakui M., Yoshioka H.*, J. Phys. Soc. (Japan) **44**, 471 (1978).  
 426. *Yamashita J., Kurosawa T.*, J. Phys. Chem. Sol. **5**, 34 (1958).  
 427. *Young R. H., Walker E. I. P., Marchetti A. P.*, J. Chem. Phys. **70**, 443 (1979).  
 428. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford Univ. Press, Oxford (1960). (Имеется перевод: Займан Дж. Электроны и фононы. — М.: ИЛ, 1962.)  
 429. ———, Principles of the Theory of Solids, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1964). (Имеется перевод: Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — М.: Мир, 1966, а также перевод 2-го англ. изд. — М.: Мир, 1974.)

### Дополнительная литература

- 1\*. *Bounds P. J., Munn R. W.* — Chem. Phys., 1979, v. 44, p. 103.  
 2\*. *Bounds P. J., Munn R. W.* — Chem. Phys., 1981, v. 59, p. 47.  
 3\*. *Силиньш Э. А., Юргис А. Я.* — Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. н., 1977, № 1, с. 73.  
 4\*. *Bounds P. J., Munn R. W.* — Chem. Phys., 1981, v. 59, p. 41.  
 5\*. *Eizenstein I., Munn R. W.* — Chem. Phys., 1983, v. 77, p. 47.  
 6\*. *Silinsh E. A., Capek V., Nedbal L.* — Phys. Stat. Sol. 1980, v. B102, p. 149.  
 7\*. *Sebastian L., Weiser G., Peter G., Bässler H.* — Chem. Phys., 1983, v. 75, p. 103.  
 8\*. *Silinsh E. A., Kolesnikov V. A., Muzikante I. J., Balode D. R.* — Phys. Stat. Sol., 1982, v. B113, p. 379.  
 9\*. *Мокичев Н. Н., Пахомов Л. Г.* — ФТТ, 1982, т. 24, с. 3389.  
 10\*. *Sumi H.* — Solid State Comm., 1978, v. 28, p. 309.  
 11\*. *Sumi H.* — Solid State Comm., 1979, v. 29, p. 495.  
 12\*. *Sumi H.* — J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 375.  
 13\*. *Sumi H.* — J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 327, 1240.  
 14\*. *Bässler H.* — Phys. Stat. Sol., 1981, v. B107, p. 9.  
 15\*. *Музыканти И. Я., Рампанс А. Ю., Силиньш Э. А., Тауре Л. Ф.* — Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. н., 1983, № 4, с. 18.  
 16\*. *Silinsh H. A., Muzikante I. J., Rampans A. J., Taure L. F.* — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 105, p. 617.  
 17\*. *Sumi H.* — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2943.

## Оглавление

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие редакторов перевода	6
Предисловие профессора сэра Невилла Мотта	9
Предисловие	10
<b>Часть 1. Оптические свойства органических молекул и кристаллов</b>	<b>15</b>
<i>Глава</i> 1.1. Введение	15
<i>Глава</i> 1.2. Молекулярные возбужденные состояния	20
1.2.1. Приближение Борна-Оппенгеймера	20
1.2.2. Периметрическая модель свободного электрона (ПМСЭ)	22
1.2.3. Теория молекулярных орбиталей	27
<i>Глава</i> 1.3. Спектральные свойства	31
1.3.1. Введение	31
1.3.2. Коэффициенты Эйнштейна для поглощения и излучения	34
1.3.3. Правила отбора для оптических переходов	39
1.3.4. Распределение интенсивности в полосах поглощения	43
1.3.5. Эволюция возбужденного молекулярного состояния	47
а. Квантовый выход	48
1.3.6. Безызлучательные процессы	49
1.3.7. Идентификация спектральных линий	58
<i>Глава</i> 1.4. Возбужденные состояния молекулярных агрегатов	59
1.4.1. Введение	59
1.4.2. Физические димеры	60
1.4.3. Эксимеры	69
1.4.4. Линейные молекулярные кристаллы	75
1.4.5. Кристаллические состояния: экситоны	81
1.4.6. Переходы зона — зона	90
1.4.7. Экситоны Ванье	93
1.4.8. Состояния с переносом заряда	96
1.4.9. Захваченные экситоны Френкеля	102

1.4.10. Захваченные экситоны Ванье	106
1.4.11. Поверхностные экситоны	108
1.4.12. Локализованные («самозахваченные») экситоны	110
<i>Глава</i> 1.5. Возбуждение экситонов	117
1.5.1. Общие замечания	117
1.5.2. Прямое оптическое возбуждение	118
а. Многофотонное поглощение	118
1.5.3. Возбуждение частицами высокой энергии ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , рентгеновское излучение)	121
1.5.4. Возбуждение при рекомбинации носителей	122
1.5.5. Возбуждение при электрохемилюминесценции	123
1.5.6. Возбуждение сильным электрическим полем	123
1.5.7. Тепловое возбуждение	123
1.5.8. Непрямое возбуждение	123
1.5.9. Возбуждение другими экситонами	124
<i>Глава</i> 1.6. Движение экситонов в молекулярных системах	125
1.6.1. Перенос энергии: механизм Фёрстера	126
1.6.2. Основные соотношения, описывающие миграцию экситонов	132
а. Теория Хакена — Штробля	134
б. Теория Кенкре — Нокса	138
в. Когерентный перенос энергии	142
1.6.3. Миграция экситонов	148
1.6.4. Перенос по верхним возбужденным состояниям	156
1.6.5. Перенос энергии в изотопически-смешанных кристаллах	160
а. Модель Андерсона	163
б. Модель перколяции (протекания)	166
<i>Глава</i> 1.7. Экситонные процессы	171
1.7.1. Влияние процессов тушения на естественное время жизни	171
1.7.2. Замедленная флуоресценция органических твердых тел	172
1.7.3. Модуляция биэкситонных процессов магнитным полем	176
а. Магнитные сверхтонкие взаимодействия	192
б. Воздействие магнитного поля на сцинтилляции и фотопроводимость	194
1.7.4. Влияние магнитного поля на время жизни триплетных экситонов	196
1.7.5. Синглет-синглетная экситонная аннигиляция	199
1.7.6. Синглет-триплетные экситонные реакции	203
1.7.7. Реакции экситонов со свободными и захваченными на ловушках зарядами	207
1.7.8. Реакции экситонов с поверхностью	209
1.7.9. Непосредственное измерение коэффициента диффузии экситонов	217
1.7.10. Экситон-фотонные процессы	221
1.7.11. Явления при высоких плотностях экситонов	225
Литература	228
Дополнительная литература	238

<b>Часть 2.</b>	<b>Отдельные положительные или отрицательные носители заряда в органических кристаллах</b>	<b>240</b>
<i>Глава</i> 2.1.	Введение	240
<i>Глава</i> 2.2.	Изолированные молекулы с избыточными зарядами	241
<i>Глава</i> 2.3.	Кристаллы с избыточными положительными или отрицательными зарядами	251
2.3.1.	Введение	251
2.3.2.	Валентная зона и потенциал ионизации кристалла	256
2.3.3.	Ширина энергетической щели и сродство к электрону кристаллов	256
2.3.4.	Уровни энергии связанных ионных состояний	261
2.3.5.	Энергетические зоны избыточных зарядов	264
2.3.6.	Энергия Ферми и контактный потенциал	270
<i>Глава</i> 2.4.	Дефекты и захваченные носители заряда	272
2.4.1.	Дефекты в кристаллах	272
а.	Энергетика образования дефектов в кристалле	275
2.4.2.	Химически индуцированные уровни захвата	285
а.	Ловушки на химических примесях	285
б.	Ловушки, локализованные на молекулах кристалла-хозяина	287
2.4.3.	Ловушки, создаваемые в окрестности дефектных центров кристалла	288
а.	Применение метода токов, ограниченных пространственным зарядом, для изучения параметров ловушек	291
2.4.4.	Ловушки на поверхности кристалла	304
2.4.5.	Пространственное распределение ловушек	311
2.4.6.	Самозахват носителей заряда	313
а.	Самозахват на оптических модах	317
б.	Самозахват на акустических модах	320
2.4.7.	Механизмы освобождения носителей из ловушек	324
2.4.8.	Рекомбинационная люминесценция	330
<i>Глава</i> 2.5.	Механизмы инжекции носителей заряда у поверхности кристалла	331
2.5.1.	Термическая инжекция	331
а.	Инжекция из металлов	331
б.	Инжекция из электролитов и из кислот и оснований Льюиса	339
в.	Ток рекомбинации	354
г.	Действие силы зеркального изображения	362
2.5.2.	Инжекция оптически-возбужденными электродами—фотосенсибилизация	364
а.	Инжекция на высшие уровни проводимости; горячие носители	378
2.5.3.	Инжекция путем оптического возбуждения кристалла	383
а.	Взаимодействие экситонов с веществом электрода	383
б.	Взаимодействие экситонов с поверхностными состояниями	397
в.	Взаимодействие экситонов с молекулами на поверхности	400

<i>Глава</i> 2.6.	Движение носителей заряда	402
2.6.1.	Введение	402
2.6.2.	Виды переноса; модельный гамильтониан	406
а.	Перенос в зонной модели	412
б.	Перенос в модели перескоков (прыжковый перенос)	421
в.	Температурно-независимая подвижность	430
2.6.3.	Дрейфовые подвижности позитронов	440
2.6.4.	Холловская подвижность	445
<i>Глава</i> 2.7.	Стационарный ток	451
2.7.1.	Процессы в объеме кристалла	451
а.	Основные уравнения для носителей заряда одного знака	451
б.	Общее решение для режима ТОПЗ при монополярной инжекции носителей	454
в.	Определение полного инжектированного заряда методом экситонного зонда	472
г.	Фотоосвобождение носителей из ловушек в режиме ТОПЗ	479
д.	Пространственное распределение захваченного заряда, получаемое из данных по тушению экситонов носителями	485
е.	Вольт-амперные характеристики при двойной инжекции	491
2.7.2.	Поверхностные токи	499
<i>Глава</i> 2.8.	Термостимулированный ток	503
<i>Глава</i> 2.9.	Химические явления, сопровождающие разряд электронов и дырок на поверхности электролита	513
<i>Глава</i> 2.10.	Фотогальванический эффект	517
Литература		528
Дополнительная литература		539



*Уважаемый читатель!*

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир»

Мартин Поуп, Чарльз Свенберг

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ**

В 2-х томах. Том I

Научный редактор А. Власенко  
Мл. научный редактор И. Зиновьева  
Художник Л. Муратова  
Художественный редактор В. Захаров  
Технический редактор Н. Панфилова  
Корректор Т. Луганова

ИБ № 5029

Подписано к печати 25.01.85. Формат 60 × 90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная  
Гарнитура таймс. Печать офсетная.  
Объем 17,00 бум.л. Усл. печ.л. 34,00. Усл. кр.-отт. 34,00.  
Уч.-изд.л. 39,41. Изд. № 2/3369. Тираж 3000 экз.  
Зак. 172. Цена 6 р. 20 к.

Набрано в издательстве «Мир»  
на фотонаборном комплексе «Компьюграфик»  
129820, ГСП Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли.  
300600, Тула, проспект им. В. И. Ленина, 109.