

Рис. 1.7.18. Зависимость относительного квантового выхода Y_h/Y_1 кристаллического тетрацена от интенсивности возбуждения одиночными пикосекундными импульсами в электрическом поле $E \parallel b$ при 300 К [59]. Сплошной линией изображена функция, рассчитанная по формуле (1.7.5.07) с подгоночным параметром $k_s/2\alpha\gamma_{SS} = 1,65 \cdot 10^{13}$, установленным при значении $Y_h/Y_1 = 0,7$. Штриховая линия — результаты, рассчитанные с учетом закона Бера для поглощения падающего света с $k_s/2\alpha\gamma_{SS} = 1,5 \cdot 10^{13}$.

Таблица 1.17. Коэффициенты диффузии некоторых молекулярных кристаллов

| Триpletные экситоны | | | |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| Нафталин [92] | $D_{aa} = 0,33$ | $D_{bb} = 0,27$ | — |
| Антрацен [90] | $D_{aa} = 1,50$ | $D_{bb} = 1,80$ | $D_{c'c'} < 0,12$ |
| Тетрацен [6] | — | $D_{bb} = 40 \pm 10$ | — |
| Пирен [11] | $D_{aa} \approx 0,30$ | $D_{bb} = 1,25$ | $D_{c'c'} \approx 0,3$ |
| транс-Стильбен [92] | $D_{aa} = 0,09$ | $D_{bb} = 0,7$ | — |
| 1,4-DBN [92] | $D_{aa} \leq 0,10$ | $D_{bb} \leq 0,10$ | $D_{c'c'} \approx 3,5$ |
| Синглетные экситоны ¹⁾ | | | |
| Нафталин [164] | $D_{aa} = (2 \pm 1)$ | | $D_{c'c'} = 0,50$ |
| Антрацен [404] | $D_{aa} = 30 \pm 20$ | | |
| Тетрацен [59] | $D_{aa} = 400$ | | |

Значения коэффициента диффузии D даны в единицах $10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.

¹⁾ Коэффициенты диффузии синглетных экситонов в кристаллах нафталина и антрацена при 10–30 К измерены в работах [3, 4]. — Прим. ред.

$D_S \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (см. табл. 1.17). Коэффициент диффузии синглетных экситонов в антрацене равен $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Десятикратное увеличение коэффициента диффузии D в тетрацене невозможно объяснить на основе коэффициента поглощения для перехода $S_0 \rightarrow S_1$, так как коэффициент поглощения в тетрацене не выше, чем в антрацене. Подвижность триплетных экситонов в тетрацене также больше, чем в антрацене (см. разд. 1.7.6). Возможно, что внутримолекулярные силы в тетрацене по сравнению с антраценом более значительны.

1.7.6. Синглет-триплетные экситонные реакции

В результате запрещенности синглет-триплетных переходов время жизни триплетного экситона оказывается очень большим. Это дает возможность создавать в конденсированных системах большие концентрации таких экситонов. Возбуждение может проводиться мощными стационарными или импульсными источниками света, фотонами большой энергии или α - или β -частицами. При высокоэнергетическом облучении триплетные экситоны генерируются главным образом за счет электронно-дырочной рекомбинации. Триплетные экситоны действуют как эффективные тушители синглетных экситонов, так,



В этом случае синглетный экситон исчезает, передавая свою энергию триплетному экситону, переход которого при этом из нижнего в верхнее триплетное состояние разрешен. Обратный процесс, а именно перенос энергии триплетного экситона синглетному, запрещен по спину, так как этому соответствует переход из T_1 в S_0 . На рис. 1.7.17 показана аналогия S — T -аннигиляции с переносом по Фёрстеру; энергия синглетного состояния S_1 на молекуле A передается безызлучательным образом молекуле B . В результате такого переноса энергии спиновое состояние не меняется, и эффективность переноса не чувствительна к внешнему магнитному полю. Значения констант γ_{ST} для некоторых ароматических кристаллов приведены в табл. 1.15. Теоретическое значение γ_{ST} можно вычислить по теории Аграновича [4] или по методу Йокоты и Танимото [408]. Это было сделано Раманом и Ноксом [313] для хлорофилла- a , антрацена и родамина 6G. Авторы рассматривают этот процесс как случай фёрстеровского резонансного переноса; критический радиус для этого процесса переноса оказывается, таким образом, равным

$$(R_0^{ST})^6 = \frac{9k^2c^4}{128\pi^5} \Phi_F \int_0^\infty \frac{f^S(\nu)\sigma_{TT}(\nu)}{\nu^4 n^4(\nu)} d\nu, \quad (1.7.6.02)$$

где k^2 — поляризационный фактор (который можно принять равным его усредненному значению $2/3$), $f^s(\nu)$ — нормированный спектр излучения синглетных экситонов, $\sigma_{TT}(\nu)$ — эффективное сечение триплет-триплетного поглощения и $n(\nu)$ — показатель преломления среды. Член Φ_F представляет мономолекулярный выход флуоресценции в отсутствие акцепторов; в этом случае флуоресценция обусловлена синглетным экситоном. Из экспериментальных значений $f^s(\nu)$, $\sigma_{TT}(\nu)$ и Φ_F получается $R_0^{ST} = 32 \text{ \AA}$ [313]. Величине R_0^{ST} можно дать четкую интерпретацию. Если расстояние между синглетом и триплетом становится меньше R_0^{ST} , то аннигиляция синглетного экситона при переносе энергии к триплетному экситону является наиболее вероятной формой распада синглетного экситона, а при расстояниях $R = R_0^{ST}$ скорость распада синглета при переносе энергии равна полной скорости синглетного распада по всем другим каналам.

Соотношение между R_0^{ST} и полной константой скорости синглет-триплетной аннигиляции γ_{ST} по теории [408] имеет вид

$$\gamma_{ST} = 0,676 \times 4\pi \left[\frac{(R_0^{ST})^6}{\tau_s \Phi_F} \right]^{1/4} D^{3/4}, \quad (1.7.6.03)$$

где D — сумма коэффициентов диффузии синглетных и триплетных экситонов и τ_s — естественное излучательное время жизни синглета (при отсутствии внутренних тушителей). В антрацене при $R_0^{ST} = 32 \text{ \AA}$, $\tau = \Phi_F \tau_s = 4 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ и $D = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ получаем значение $\gamma_{ST} = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, которое согласуется со значением, полученным в работе [20] из кинетического анализа тушения флуоресценции антрацена при возбуждении мощным источником света. Величина $R_0^{ST} = 32 \text{ \AA}$ является типичной для органических систем; например, значения, вычисленные в работе [313] для хлорофилла-*a* и родамина 6G равны 40 и 45 \AA соответственно. В фотосинтезирующих системах (например, суспензиях хлоропластов шпината) Гиацинтов и др. [130] по изменениям времени затухания быстрой флуоресценции после окончания действия импульсов (система возбуждалась цугом пикосекундных импульсов) получили величину $\gamma_{ST} = 7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Для того чтобы можно было пренебречь вкладом синглет-синглетной аннигиляции в изменение времени затухания флуоресценции, интервал между импульсами выбирался равным 10 нс.

Роль синглет-триплетной аннигиляции в уменьшении эффективности сцинтилляций в органических твердых телах под воздействием α - и β -облучения достаточно хорошо подтверждается работами Шотта (Schott, диссертация, Парижский университет, 1972) и Гиацинтова и др. [129]. Известно, что при прохождении через органический кристалл излучения высокой энергии в кристалле создаются высокие концентрации электронов и дырок (Шотт, 1972). Эти носители образуются при автоионизации сверхвозбужденных состояний. Внутри трека высокоэнергетических частиц при случайной рекомбинации носителей заряда (когда спиновая корреляция между исходными электронными и дырочными партнерами отсутствует) образуется плотная плазма, состоящая из триплетных и синглетных экс-

итонов. Дополнительно к этому часть синглетных экситонов возникает при горячем делении сверхвозбужденного состояния [225]:



По расчетам плотность триплетных экситонов в треке α -частиц приблизительно равна 10^{18} см^{-3} , или один экситон на 1000 молекул кристалла; с учетом больших радиусов фёрстеровского взаимодействия (R_0^{ST}) это приводит к эффективному тушению синглетных экситонов. Таким образом, триплетные экситоны являются тушителями, которые появляются во время самого процесса, что ранее обсуждалось Бирксом [31].

Еще одним проявлением синглет-триплетной аннигиляции является уменьшение квантового выхода флуоресценции тетрацена при увеличении интенсивности света выше некоторого критического значения. Хорошо известно, что для слабо поглощаемого света квантовый выход тетрацена с увеличением интенсивности света сначала возрастает; это увеличение обусловлено вкладом в выход флуоресценции триплет-триплетной аннигиляции [303]. Однако при интенсивностях возбуждения, превышающих $10^{17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, относительный выход флуоресценции начинает падать. Это показано на рис. 1.7.19. Эрн и др. [98] приписали это тушение синглет-триплетной аннигиляции и получили константу скорости $\gamma_{ST} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Оценить коэффициент диффузии синглетных экситонов D_S можно следующим образом: по-видимому, коэффициент D_S не является сильно анизотропным, так как в системе синглетных состояний определяющим является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, в противоположность диффузии триплетных экситонов, которая, как известно, сильно анизотропна [91, 97]. Если при каждом синглет-триплетном столкновении происходит аннигиляция, то из формулы (1.6.3.03) $\gamma_{ST} = 4\pi D_S R$, причем диффузией триплетных экситонов пренебрегают, так как обычно $D_S \gg D_T$. Если радиус сферы реакции аннигиляции равен 40 \AA , т.е. $R = R_0^{ST} = 40 \text{ \AA}$, то из экспериментальных значений γ_{ST} получаем $D_S \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Это значение согласуется с вычислениями, основанными на данных рис. 1.7.19 (см. также табл. 1.18). Как отмечалось ранее, такая величина является необычно высокой для коэффициента диффузии и оказывается приблизительно равной коэффициенту диффузии свободных дырок.

Поскольку можно ожидать, что в одном и том же кристалле синглетный экситон движется гораздо быстрее триплетного, интересно заметить, что, несмотря на то что коэффициент диффузии триплетного экситона в тетрацене необычно высок, он все же меньше коэффициента диффузии синглетного экситона. Аладекомо и др. [6] по непосредственному измерению вдоль оси b определили значение $D_T = (4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Причина такой большой величины коэффициента диффузии экситонов до сих пор не установлена. Значения вычисленных для тетрацена интегралов переноса приблизительно в три раза превышают соответствующие величины для антрацена [369]. Так как коэффициент D_T пропорционален квадрату интегралов переноса, можно ожидать превышения величины D_T в тетрацене по сравнению с антраценом на порядок; стократное превышение, таким образом, является необычным.

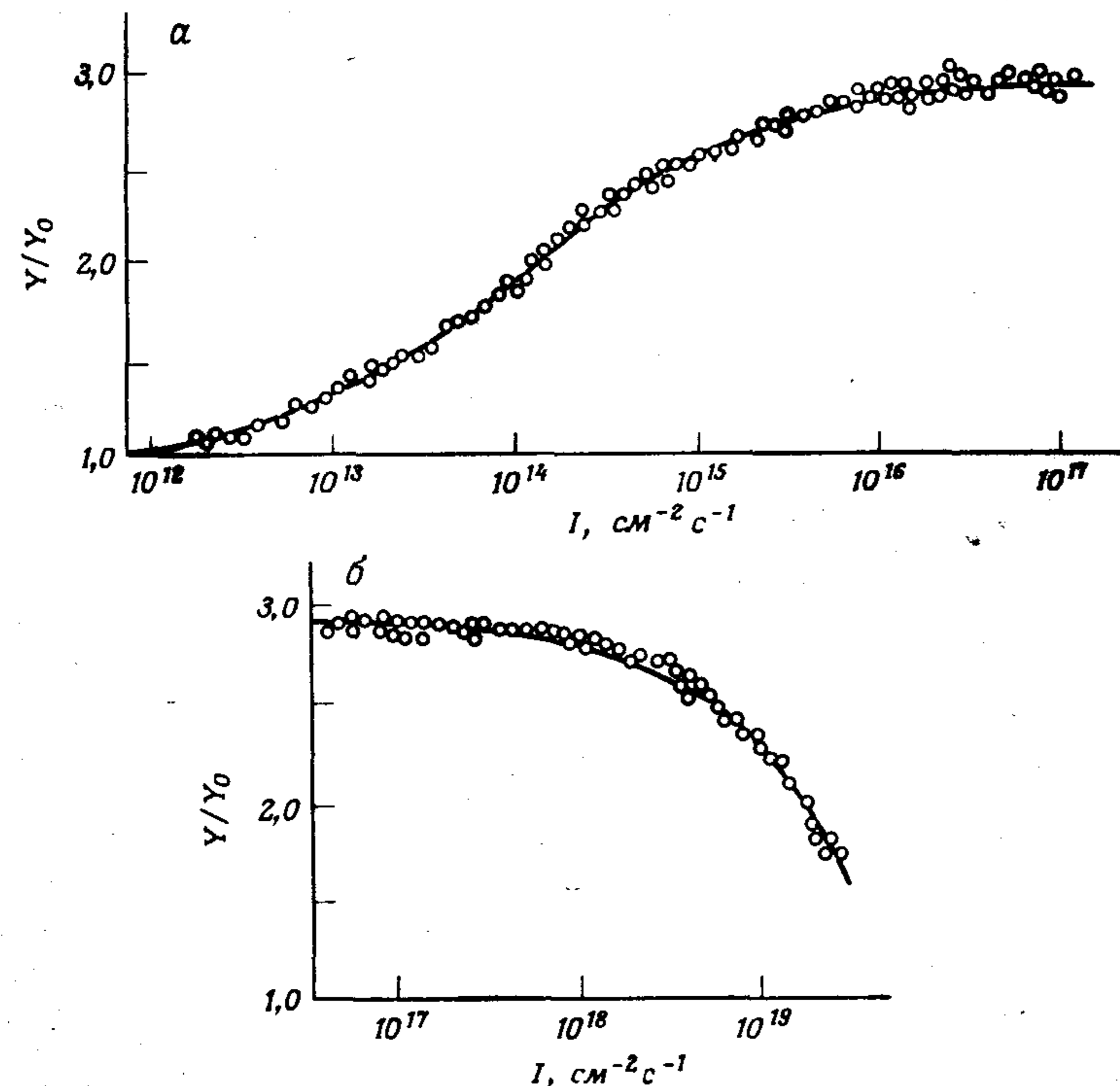


Рис. 1.7.19. Зависимость относительного выхода флуоресценции Y/Y_0 кристалла тетрацена от интенсивности возбуждения I [98]. Толщина кристалла ~ 200 мкм, возбуждение производилось гелий-кадмиевым лазером на длине волны 3250 \AA . Y_0 — выход быстрой флуоресценции. *a* — Увеличение выхода при низких интенсивностях возбуждения, обусловленное вкладом от замедленной флуоресценции; *b* — уменьшение выхода при высоких уровнях возбуждения. Эффект приписывается тушению синглетных экситонов при синглет-триплетной аннигиляции.

Таблица 1.18. Константы скорости тушения триплетных экситонов свободными и захваченными на ловушках зарядами для некоторых ароматических кристаллов

| Кристалл | Захваченные дырки | Свободные дырки | Захваченные электроны | Свободные электроны |
|----------|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|
| Антрацен | а) $(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ | $2 \cdot 10^{-10}$ | б) $1,6 \cdot 10^{-11}$ | в) $1,1 \cdot 10^{-9}$ |
| Тетрацен | г) $(2 \pm 1,5) \cdot 10^{-9}$ | | | |
| Пирен | д) $(4,5 \pm 2) \cdot 10^{-11}$ | | | |

Значения констант скоростей даны в единицах $\text{см}^3 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.

а) [96]; б) [243] (значение, взятое из этой работы, нужно разделить на 2); в) [165]; г) [201]; д) [45].

1.7.7. Реакции экситонов со свободными и захваченными на ловушках зарядами

Свободные положительные или отрицательные заряды создаются в органическом кристалле с помощью различных процессов; эти механизмы будут обсуждаться в ч. 2. Заряды могут существовать либо в свободном состоянии в виде носителей тока, либо в захваченном состоянии, при этом они вносят вклад в объемный пространственный заряд. Захваченный ловушкой носитель можно рассматривать как ион.

Синглетный экситон легко гасится захваченными (или свободными) зарядами в процессе передачи его энергии иону (через дальнедействующее фёрстеровское диполь-дипольное взаимодействие). Так как плотность состояний иона возрастает с увеличением энергии, то обычно всегда имеется подходящий уровень, на который может произойти переход при возбуждении иона из основного состояния. В случае триплетных экситонов перенос энергии осуществляется главным образом за счет взаимодействия между ближайшими соседями и реакция триплетного экситона с ион-радикалом (или свободным носителем) происходит быстро, поскольку для полного процесса существуют разрешенные по спину каналы. Реакцию тушения можно схематически записать в виде



где 2D или ${}^2D^*$ обозначают парамагнитный центр со спином $1/2$ в основном и возбужденном состояниях соответственно. Как легко увидеть, суммарный спин в левой стороне уравнения (1.7.7.01) может принимать значения $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$, а полный спин в правой стороне принимает значения $\pm 1/2$. Таким образом, в левой части равенства существуют такие комбинации спиновых состояний триплетного экситона и электрона ($\pm 1/2$), полный спин которых равен спину конечных продуктов (это уже обсуждалось в разд. 1.7.4). Поэтому переход (1.7.7.01) имеет разрешенные по спину каналы, и разрешенные по спину переходы из начального состояния в конечное идут по каналам с промежуточным парным состоянием, которое имеет дублетную компоненту.

Определение константы скорости взаимодействия γ_{Tth} триплетного экситона с захваченной дыркой (положительным зарядом) в антрацене впервые было выполнено Эрном и др. [96]. Конечным продуктом этого столкновения был потушенный триплетный экситон и (в редких случаях) вырванная из ловушки дырка. Величина γ_{Tth} была получена с помощью измерения изменения времени жизни триплетного экситона при введении в кристалл через омический контакт, инжектирующий дырки, избыточных положительных зарядов. Триплетные экситоны генерировались прямым возбуждением из основного состояния однородно поглощающимся длинноволновым светом ($\lambda < 5800 \text{ \AA}$), модулированным по интенсивности прямоугольными импульсами. Время жизни определялось по скорости затухания флуоресценции синглетных экситонов в течение темного периода последовательности импульсов возбуждения.

При малой интенсивности света изменение во времени концентрации триплетных экситонов описывается уравнением

$$\frac{d[T_1]}{dt} = kI - \beta_0[T_1] - \gamma_{Tth}[n_t][T_1], \quad (1.7.7.02)$$

где kI обозначает скорость генерации триплетных экситонов при поглощении в переходе $S_0 \rightarrow T_1$ и $[n_t]$ — плотность захваченных зарядов в кристалле. Это уравнение полностью аналогично уравнению (1.7.2.03), за исключением того, что скорость мономолекулярного триплетного распада β_0 заменяется на $\beta_0 + \gamma_{Tth}[n_t]$. По наклону графика зависимости интенсивности замедленной флуоресценции от времени определяется полный распад при любом данном значении $[n_t]$:

$$\beta = \beta_0 + \gamma_{Tth}[n_t]. \quad (1.7.7.03)$$

Измерение концентрации $[n_t]$ проводилось при введении носителей в кристалл со скоростями, которые определялись токами, ограниченными пространственным зарядом (см. разд. 2.7.7). В этих условиях значение $[n_t]$ оценивается по приложенному напряжению V и размерам кристалла, и для единичной площади кристалла

$$[n_t] \approx \frac{\epsilon\epsilon_0 V}{eL^2}, \quad (1.7.7.04)$$

где L — толщина кристалла, e — заряд электрона, ϵ , ϵ_0 — диэлектрические постоянные кристалла и свободного пространства соответственно. Таким образом, легко видно, что относительное изменение скорости распада триплетных экситонов

$$\frac{\Delta\beta}{\beta_0} = \frac{\gamma_{Tth}\epsilon\epsilon_0}{\beta_0 eL^2} V \quad (1.7.7.05)$$

линейно зависит от внешнего напряжения V и убывает обратно пропорционально L^2 . Этот случай показан на рис. 1.7.20. Линейная зависимость $\Delta\beta/\beta_0$ от V исключает большие вклады от свободных носителей. В общем случае, когда и свободные, и захваченные ловушками носители участвуют в процессе триплетного тушения, равенство (1.7.7.03) нужно видоизменить и вместо второго слагаемого написать

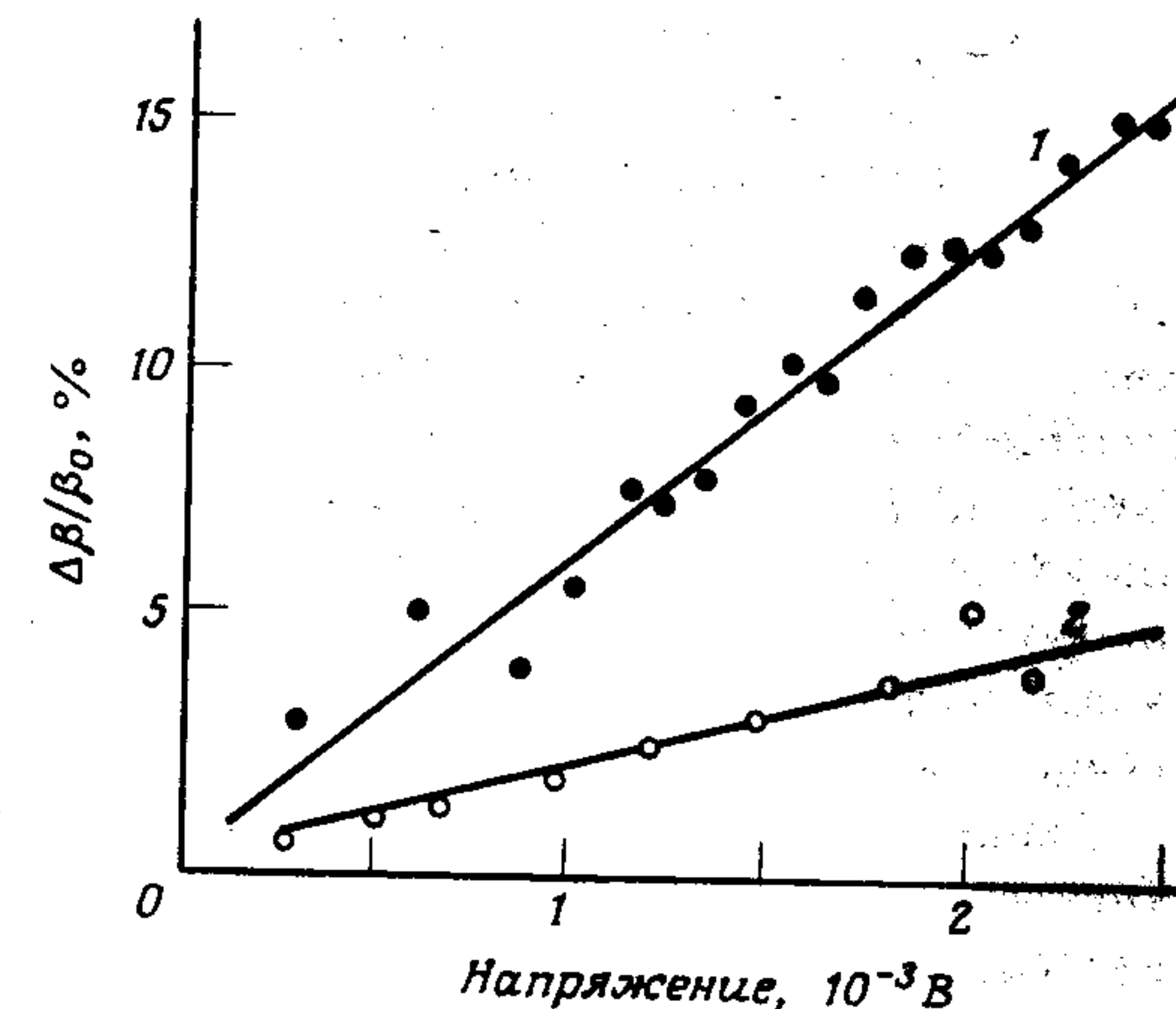
$$\Delta\beta = \gamma_{Tth}[n_t] + \gamma_{Tfh}[n_f]. \quad (1.7.7.06)$$

Если $J \sim V^2$, тогда $\theta \approx \text{const} = [n_f]/[n_t]$, и равенство (1.7.7.06) записывается в виде

$$\Delta\beta = [n_t](\gamma_{Tth} + \theta\gamma_{Tfh}), \quad (1.7.7.07)$$

где γ_{Tfh} — константа скорости взаимодействия триплетных экситонов со свободными носителями. Подставляя выражение (1.7.7.07) в соотношения (1.7.7.04) и (1.7.7.05), получаем, что величина $\Delta\beta/\beta_0$ все еще линейно изменяется с напряжением V . Однако если $J \sim V^3$ (что, как было определено,

Рис. 1.7.20. Зависимость относительного увеличения константы скорости мономолекулярного распада триплетных экситонов $\Delta\beta/\beta_0$ кристалла антрацена от положительного напряжения, приложенного к электроду CuI, инжектирующему дырки [96]. β_0 — константа скорости триплетного распада в отсутствие напряжения. 1 — Толщина кристалла 350 мкм, $\beta_0 = 239 \text{ с}^{-1}$; 2 — толщина кристалла 625 мкм, $\beta_0 = 175 \text{ с}^{-1}$.



соответствует данному случаю), то $\theta = f(V)$ (см. разд. 2.7.1) и $\Delta\beta$ должно зависеть от V нелинейным образом, что противоречит наблюдаемому результату. Кроме того, так как θ обычно очень мало, то при нормальных условиях заметить вклад γ_{Tfh} невозможно. Однако, поскольку скорость свободных носителей ($\sim 10^6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) в 100 раз превышает скорость свободных триплетных экситонов, константа $\gamma_{Tfh} \approx 100\gamma_{Tth}$. Поэтому влияние члена γ_{Tfh} увеличивается, особенно в очень чистых кристаллах.

В работе [96] была вычислена константа $\gamma_{Tth} (0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Это значение достаточно близко к константе скорости взаимодействия между триплетными экситонами и захваченными электронами в антрацене, которое приводится в работе [243], а именно $\gamma_{Tth} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Результаты работы [127] показали, что константа γ_{Tth} зависит от магнитного поля, откуда следует, что не все триплет-дырочные столкновения приводят к тушению триплетного экситона (см. разд. 1.7.4). В табл. 1.18 перечисляются константы скорости взаимодействия триплетов с зарядами, определенные для некоторых органических кристаллов.

1.7.8. Реакции экситонов с поверхностью

Когда экситон после диффузии в объеме достигает поверхности кристалла, он может либо отразиться обратно в кристалл, либо погибнуть. На поверхности могут происходить самые разнообразные процессы тушения. Один из них представляет собой реакцию с примесной молекулой, энергетические уровни которой лежат ниже уровней основного вещества. Так, если нанести на поверхность кристалла антрацена слой красителя родамина В, то синглетный экситон антрацена может передать свою энергию молекуле красителя, переводя эту молекулу в электронно-возбужденное состояние. Если поверхность покрыть металлической пленкой, то экситон может передать свою энергию свободным электронам металла. Если же поверхность

находится в контакте с каким-нибудь водным солевым раствором, экситон может взаимодействовать с раствором и диссоциировать на положительный и отрицательный заряды. Этот процесс называется инжекцией зарядов, термодинамика его будет обсуждаться более подробно в ч. 2. Для настоящего обсуждения достаточно знать, что образование при поглощении света положительных и отрицательных зарядов приводит к увеличению электрической проводимости, которое называется фотопроводимостью. Как будет показано в разд. 2.5.3, эта проводимость обусловлена созданием носителей на поверхности раздела между электродом и кристаллом. Явление фотопроводимости использовалось как инструмент для измерения коэффициента диффузии и длины диффузионного смещения экситонов, участвующих в процессе генерации носителей¹⁾.

Типичный случай, в котором происходит реакция экситона с поверхностью, представляет кристалл антрацена, находящийся в контакте с водным раствором ионов или красителя (см. разд. 1.7.8), или кристалл антрацена с полупрозрачными металлическими электродами. Нанесение электродов на поверхность органического кристалла чаще всего производится методом вакуумного испарения соответствующего металла.

Освещение кристалла осуществляется через такие полупрозрачные электроды светом с длиной волны, отвечающей переходу в первое возбужденное синглетное состояние. На глубине проникновения поглощаемого света создаются экситоны, которые распадаются частично излучательным образом. Испускаемый флуоресцентный свет может реабсорбироваться в кристалле дальше, при этом он проходит в такие области, которых нельзя достичь при диффузии экситонов. Явление реабсорбции флуоресценции затрудняет определение времени жизни экситона. Например, время затухания флуоресценции равно приблизительно 6—10 нс в тонких кристаллах антрацена (≤ 1 мкм) и ~ 24 нс в толстых (~ 1 мм). Как указал Биркс [33, 35], существует большая вероятность, что флуоресценция поглощается преимущественно не обычными, а дефектными узлами кристалла антрацена. Это связано с тем, что длины волн флуоресценции в основном больше длин волн, соответствующих переходу $0 \rightarrow 0$, $S_0 \rightarrow S_1$; большие же длины волн сильнее поглощаются молекулами дефекта. Такие молекулы, однако, стремятся захватить энергию возбуждения; поэтому, поскольку речь идет о времени жизни подвижных экситонов, оно остается близким к 10 нс. А так как удлинение времени жизни вызывается захватом, в течение которого экситон не движется, большее время жизни не должно входить в равенство $l = \sqrt{2D\tau}$. Для того чтобы при комнатной температуре захват экситонов был эффективен, глубина экситонной ловушки должна быть больше 0,25 эВ. Концентрация дефектов в лучших из приготовленных кристаллов оценивалась в $10^{15} \text{--} 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Возбужденные в образце экситоны диффундируют далее по всем направлениям, из которых наиболее важным для создания фототока является

¹⁾ Связь поверхностного тушения синглетных экситонов с фотопроводимостью кристаллов антрацена изучена в работе [19*]. — Прим. ред.

направление к поверхности (обычно это направление c' , где c' перпендикулярно кристаллографической плоскости ab). Кинетика движения экситонов в условиях стационарного освещения описывается уравнением

$$\frac{d[S_1](x)}{dt} = kI_0 - k_s[S_1] + D \frac{d^2[S_1](x)}{dx^2} = 0, \quad (1.7.8.01)$$

где x характеризует пространственную зависимость плотности синглетных экситонов, D — коэффициент диффузии синглетных экситонов в направлении c' и kI_0 — скорость генерации экситонов. Так как система кристалл — электрод имеет плоскую симметрию, то концентрация $[S_1]$ в направлениях y и z не меняется. Поскольку коэффициент поглощения k обычно сильно зависит от направления поляризации падающего излучения, в этих экспериментах нужно использовать поляризованный свет. Если освещение производится со стороны передней поверхности кристалла при $x = 0$, то граничные условия на двух поверхностях кристалла имеют вид

$$[S_1](x) = 0 \quad \text{при} \quad x = L, \quad (1.7.8.02)$$

$$D \frac{d[S_1]}{dx} = v[S_1](0) \quad \text{при} \quad x = 0. \quad (1.7.8.03)$$

Из первого условия следует, что длина диффузионного смещения экситонов должна быть значительно меньше толщины образца L . Второе граничное условие подчеркивает тот факт, что не каждый из экситонов, которые достигают передней поверхности, аннигилирует. В результате при $x = 0$ существует неисчезающая концентрация экситонов, и скорость аннигиляции с поверхностью выражается через скорость рекомбинации v . Решение уравнения (1.7.8.01) при условиях (1.7.8.02) — (1.7.8.03) имеет вид

$$[S_1](x) = \frac{I_0 l_D^2 / l_A}{D(1 - l_D^2 / l_A^2)} \left[\exp\left(\frac{-x}{l_A}\right) - \frac{l_D D / l_A + v l_D}{D + v l_D} \exp\left(\frac{-x}{l_D}\right) \right], \quad (1.7.8.04)$$

где l_D — длина диффузионного смещения экситона, равная $l_D = \sqrt{D\tau_A}$, где τ_A — время жизни свободного экситона, и $l_A = 1/k$ — глубина поглощения света. При $x = 0$ получаем

$$[S_1](0) = \frac{I_0}{v} \left(\frac{l_D}{l_A + l_D} \right) \left(\frac{1}{1 + D/vl_D} \right) = I_0 \left(\frac{l_D}{l_A + l_D} \right) \left(\frac{1}{v + v_D} \right), \quad (1.7.8.05)$$

где v_D тождественно равно скорости диффузии и равно $D/l_D = l_D/\tau_A$.

Формула (1.7.8.05) представляет собой общее соотношение, означающее, что концентрация любых частиц в стационарных условиях равна произведению скорости генерации этих частиц на время жизни. Так, I_0 пред-

ставляет собой полное число генерируемых в кристалле экситонов при условии полного поглощения падающего излучения, $l_D/(l_A + l_D)$ — относительное число экситонов, которые достигают передней поверхности, и $1/(v + v_D)$ — величина, пропорциональная времени жизни экситона при $x = 0$. Если v очень велико, то концентрация $[S_1](0) = 0$. Если же v_D очень большое, то все экситоны будут диффундировать обратно от передней поверхности и $[S_1](0) = 0$; в этом случае возникают трудности с применением граничного условия $[S_1](L) = 0$.

Плотность потока аннигилирующих экситонов при $x = 0$ можно записать в виде $[S_1](0)v$, и отношение этой величины к полной плотности потока падающих фотонов равно эффективности аннигиляции η_A при $x = 0$; таким образом,

$$\eta_A = \frac{[S_1](0)v}{I_0} = \left(\frac{l_D}{l_A + l_D} \right) \left(\frac{v}{v + v_D} \right). \quad (1.7.8.06)$$

Отсюда видно, что эффективность аннигиляции η_A равна произведению двух частей: первая часть — относительное число экситонов, которые диффундируют к поверхности, вторая — доля поверхностных экситонов, которые аннигилируют и не уходят обратно в объем.

Если в результате экситонной аннигиляции при $x = 0$ энергия передается поверхностным компонентам, которые дают характерную флуоресценцию, то выход этой флуоресценции можно выразить в виде доли f_F от эффективности η_A :

$$\eta_F = f_F \eta_A. \quad (1.7.8.07)$$

Это соотношение вместе с (1.7.8.06) дает

$$\frac{1}{\eta_F} = \frac{1}{f_F} \left(\frac{v + v_D}{v} \right) \left(1 + \frac{l_A}{l_D} \right). \quad (1.7.8.08)$$

Следовательно, график зависимости $1/\eta_F$ от l_A представляет собой прямую линию, по пересечению которой с горизонтальной осью и наклону можно определить величину $1/l_D$. Если на поверхность кристалла антрацена нанести тонкий слой водного раствора родамина В и возбуждать кристалл светом в полосе, соответствующей системе синглетных состояний, то можно наблюдать флуоресценцию родамина В. Это показано на рис. 1.7.21.

Как видно из рисунка, спектр возбуждения η_F в обеих поляризациях и во всем диапазоне длин волн довольно верно отражает форму спектра поглощения. Из того, что спектр сенсibilизированной флуоресценции перекрывается со спектром поглощения антрацена не полностью, следует, что $l_A/l_D > 1$. Так как основная полоса поглощения родамина В лежит при длине волны 5600 Å и практически все поглощение происходит при длинах волн, меньших 6200 Å, триплетный экситон антрацена с длиной волны около 6900 Å не может передавать энергию красителю; перенос энергии должен осуществляться синглетными экситонами антрацена. По данным рис. 1.7.21 можно построить зависимость, отвечающую формуле (1.7.8.08), что показано на рис. 1.7.22. Таким образом, вычисленная по данным рис.

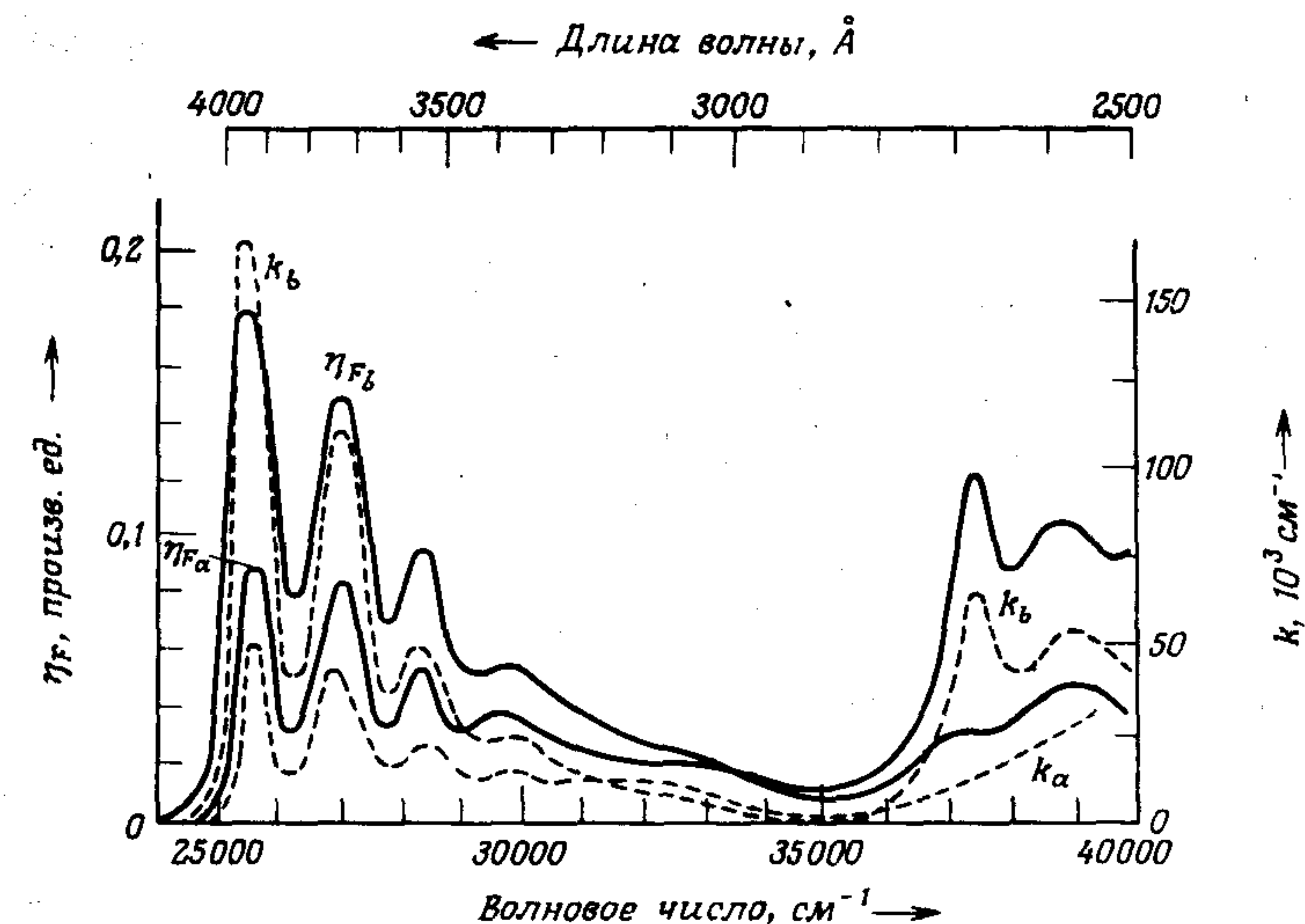


Рис. 1.7.21. Спектр возбуждения сенсibilизированной флуоресценции η_F раствора родамина В, нанесенного на поверхность кристалла антрацена [271]. Спектр возбуждения η_F и спектр поглощения антрацена k имеют подобную форму; k_a и k_b — коэффициенты поглощения света, поляризованного по осям a и b соответственно.

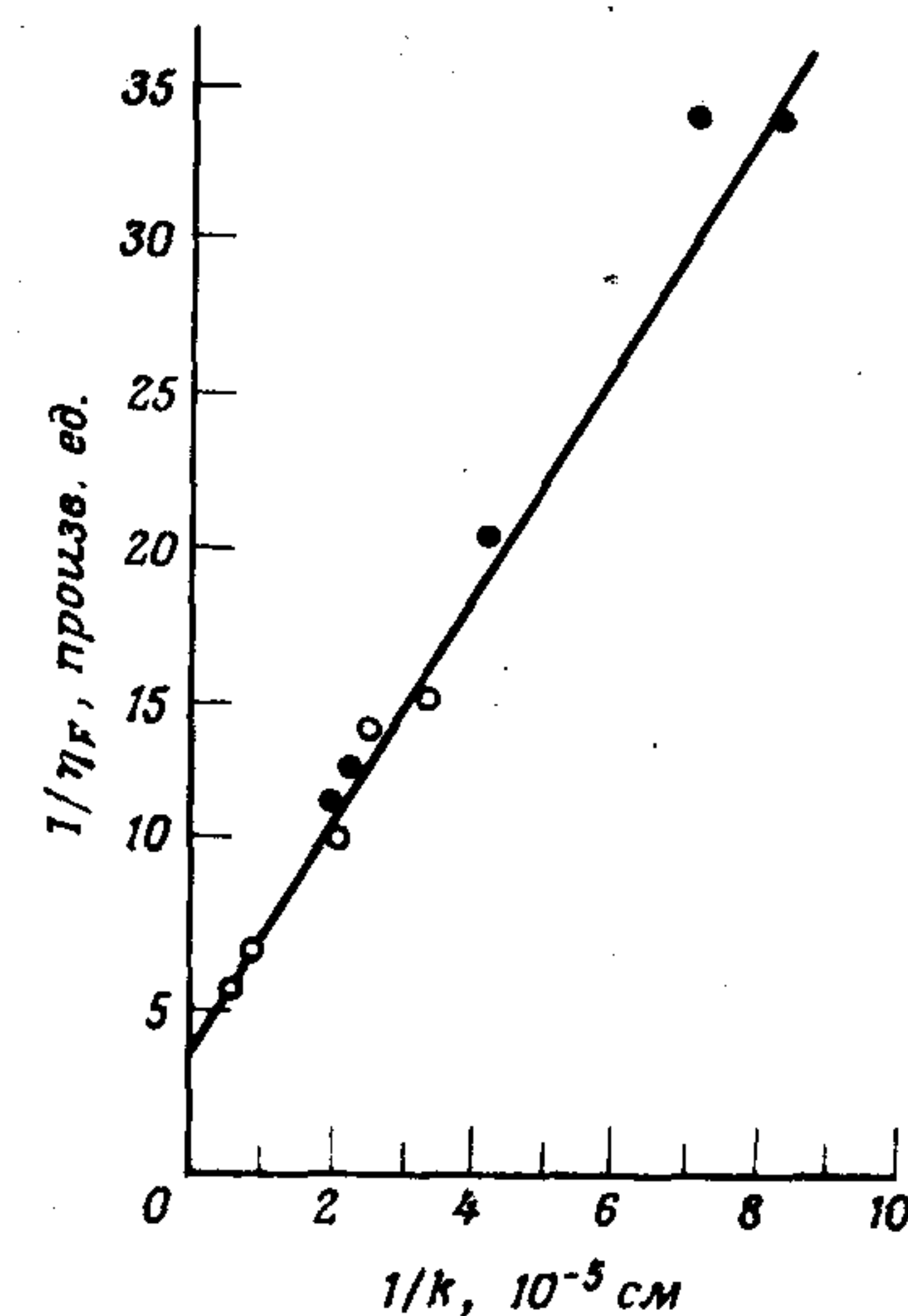


Рис. 1.7.22. График зависимости величины $1/\eta_F$ обратной интенсивности сенсibilизированной флуоресценции, от обратной величины коэффициента поглощения антрацена [271]. Кружки и точки отвечают положениям экстремумов первой полосы поглощения антрацена для поляризации света по осям b и a соответственно. Длина диффузионного смещения определяется по наклону и равна $l_c = 400 \text{ Å}$.

1.7.22 длина диффузионного смещения синглетных экситонов в направлении c' в кристаллах, выращенных из расплава, оказывается равной 400 \AA . В эту величину следует внести поправку на значительное отражение флуоресцентного света от внутренних поверхностей кристалла антрацена. После этого средняя длина диффузионного смещения в направлении c' в выращенных из расплава кристаллах $l(c') = 220 \text{ \AA}$, а в других направлениях $l(b) = 700 \text{ \AA}$ и $l(a) = 400 \text{ \AA}$. Эти значения согласуются с размерами элементарной ячейки: $a = 8,561 \text{ \AA}$, $b = 6,036 \text{ \AA}$, $c = 11,163 \text{ \AA}$, $c' = 9,178 \text{ \AA}$, т.е. чем больше расстояние между молекулами, тем меньше соответствующий коэффициент диффузии. Так как коэффициент диффузии изменяется как l^2 , то легко видеть, что в направлении c' он равен приблизительно $1/6$ величины среднего коэффициента в ab -плоскости; по вычислениям Суны [359], это отношение равно $1/10$. Следует отметить, что в экспериментах, в которых для определения длины диффузионного смещения используются однородно распределенные по чистому кристаллу флуоресцирующие примеси, наблюдаемые значения являются, по всей вероятности, средними значениями в плоскости быстрой диффузии.

Механизм, с помощью которого синглетный экситон передает свою энергию акцептору типа красителя, является дальнедействующим диполь-дипольным механизмом Фёрстера — Декстера с критическим расстоянием переноса R_0 , изменяющимся в интервале $20\text{--}50 \text{ \AA}$. Этот механизм переноса энергии основывается на перекрытии спектра флуоресценции синглетного экситона и спектра поглощения акцептора (см. обсуждение в разд. 1.6.1). Для родамина В и антрацена это перекрытие показано на рис. 1.7.23. Таким образом, конечный этап в процессе переноса энергии является лишь небольшой частью всего процесса. По оценкам Мюльдера [271], эта часть соответствует расстоянию, приблизительно равному $10\text{--}20 \text{ \AA}$.

Метод фотопроводимости для определения длин диффузионного смещения экситонов можно с успехом применять в непрозрачных или нефлуоресцирующих системах, а также в случае, когда активными являются триплет-

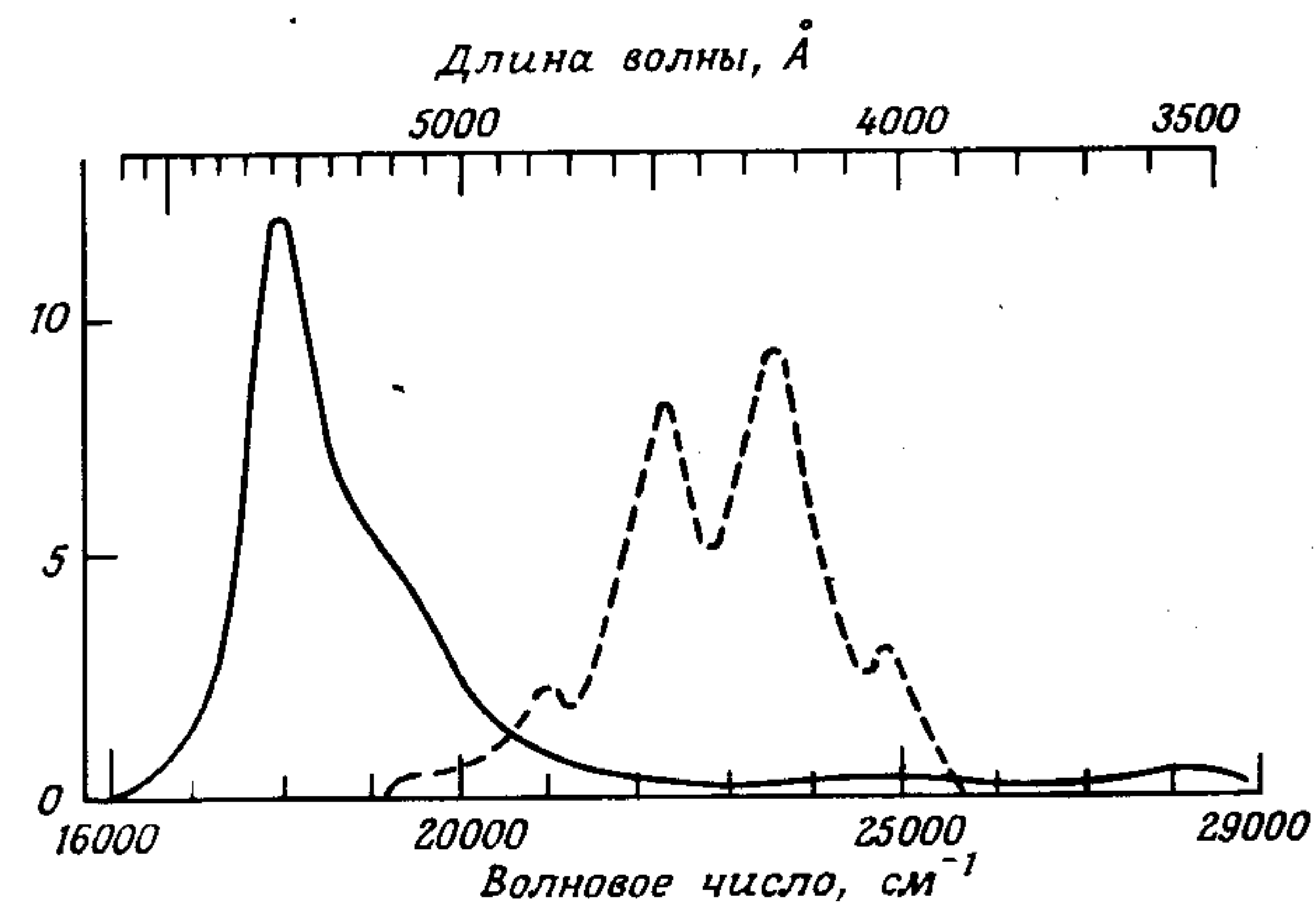


Рис. 1.7.23. Оптическая плотность разбавленного водного раствора родамина В (сплошная линия) и форма спектра флуоресценции, испускаемой поверхностью кристалла антрацена (штриховая линия), в произвольных единицах.

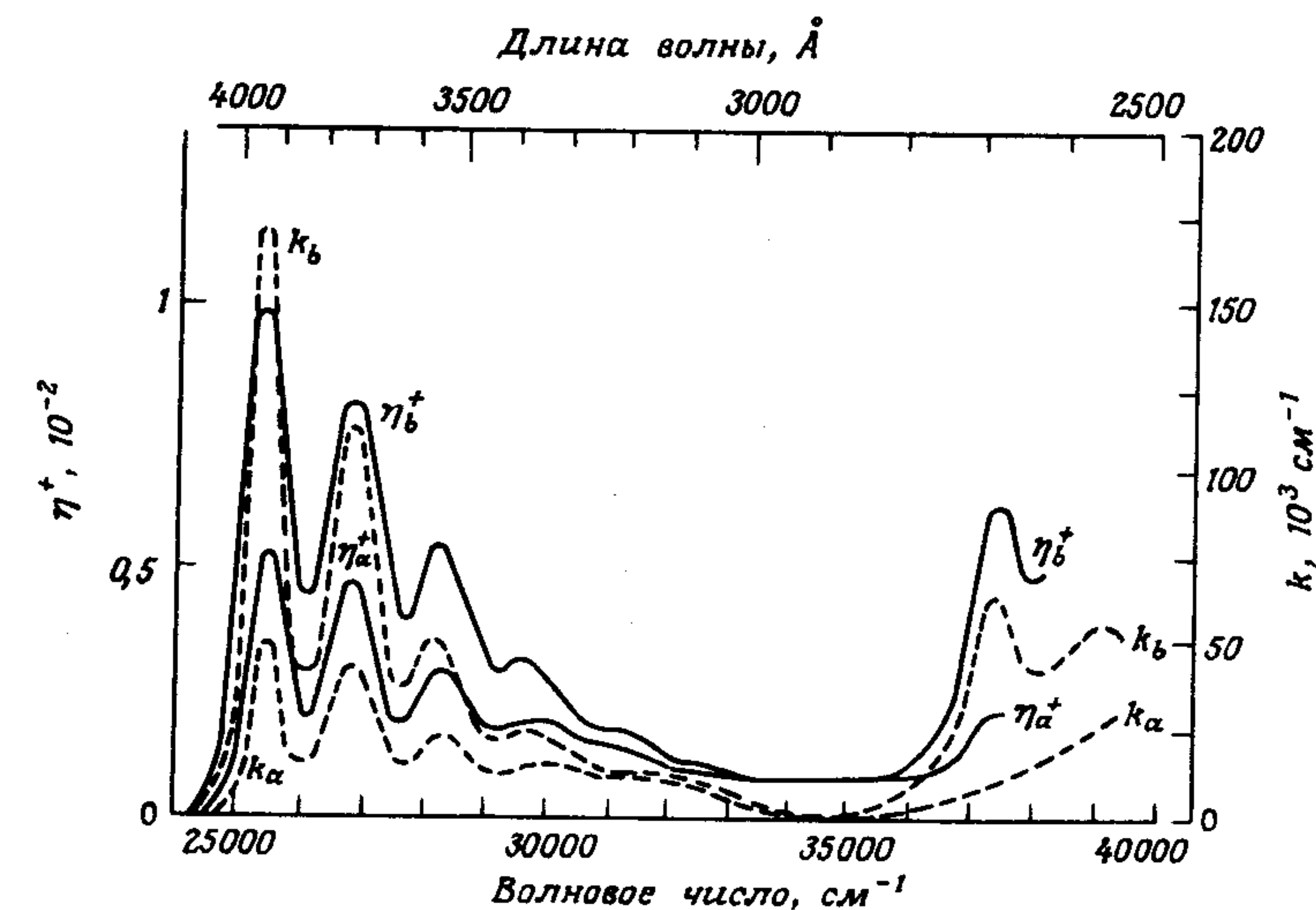


Рис. 1.7.24. Спектры фотопроводимости η^+ [271]. Эти спектры по форме подобны спектрам поглощения антрацена. η_b^+ , η_a^+ и k_b , k_a — эффективности фотопроводимости и коэффициенты поглощения в поляризациях b и a соответственно.

ные экситоны. Спектры фотопроводимости кристалла антрацена с электродом, который представляет собой раствор NaOH в концентрации 1 М, показаны на рис. 1.7.24. Используя соотношение (1.7.8.08) и данные рис. 1.7.24, получаем результаты, приведенные на рис. 1.7.25, из которых следует, что длина диффузионного смещения синглетного экситона без поправки равна 440 \AA . Эта величина близка к значению 400 \AA , полученному при измерениях флуоресценции этих кристаллов, электродом для которых служил водный раствор родамина В. Следовательно, главную роль в обоих процессах играют синглетные экситоны.

Если электроды представляют собой электролиты, такие, как NaCl, HCl, NaOH или даже простая вода, то объяснить перенос энергии от экситонов к электроду механизмом Фёрстера — Декстера не удастся, так как область оптического поглощения этих электролитов лежит в далеком ультрафиолете ($< 2000 \text{ \AA}$). Следовательно, должен существовать процесс переноса на малых расстояниях, приводящий к образованию комплекса, в котором роль второй частицы играет электрод. В водных растворах всегда присутствует кислород, если не предприняты самые строгие меры для исключения этого газа. Так как электронное сродство O_2 равно $0,43 \text{ эВ}$ и при сольватации иона O_2^- выделяется избыточная энергия по крайней мере в 1 эВ ¹⁾, видно, что синглетный экситон с энергией $3,15 \text{ эВ}$ может участвовать

¹⁾ Пересчитано по отношению к Cl^- и I^- [240].

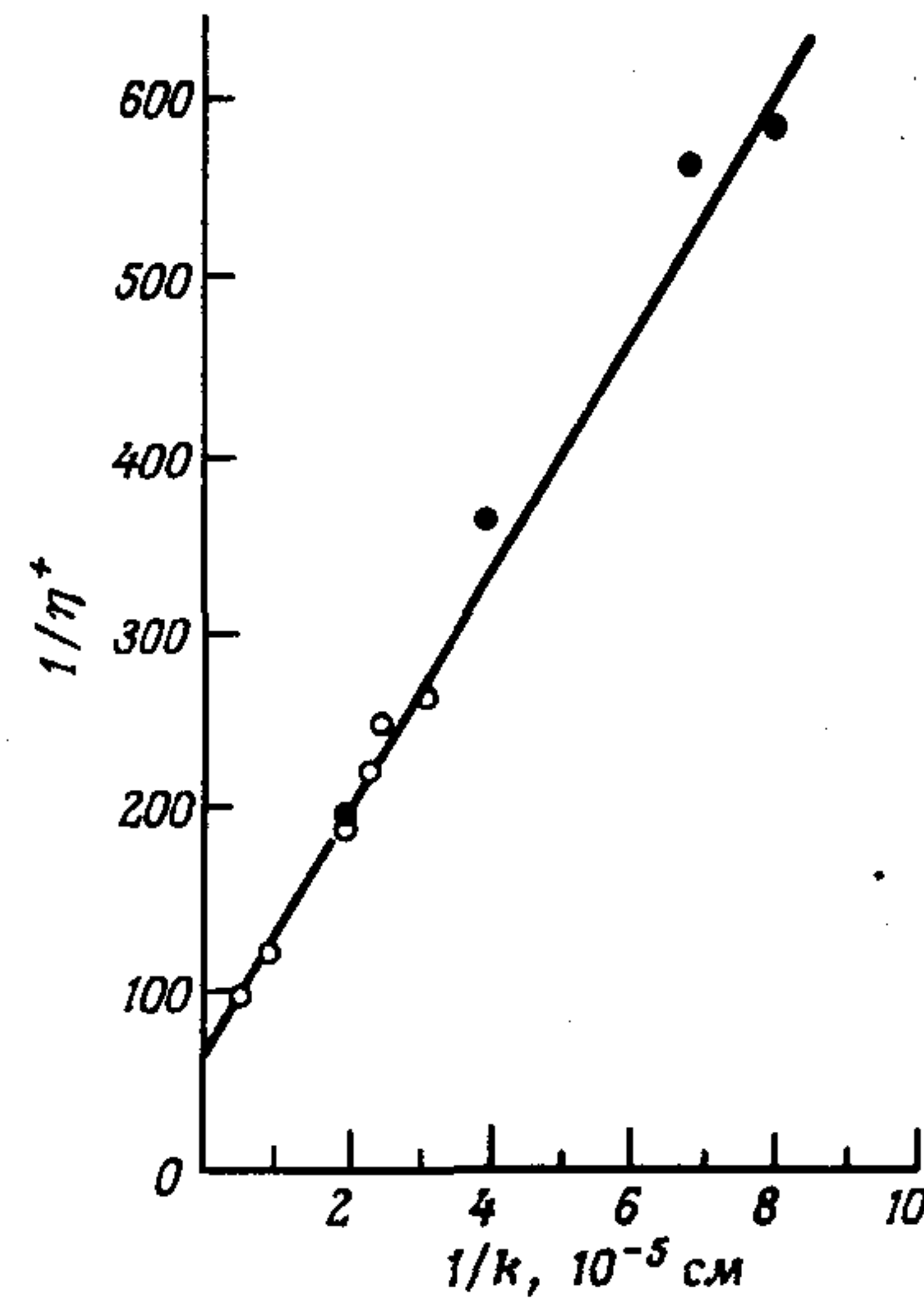
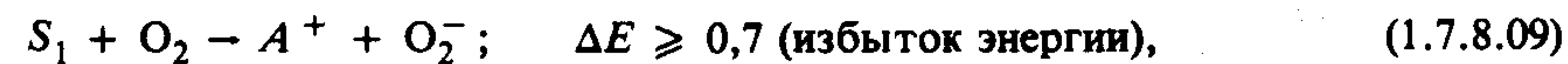


Рис. 1.7.25. График зависимости обратной величины эффективности ($1/\eta_F$) фотопроводимости от обратной величины коэффициента поглощения (k^{-1}) в антрацене [271]. Кружки и точки отвечают максимумам и минимумам первой полосы поглощения антрацена для света, поляризованного по осям b и a соответственно; $l_c = 440 \text{ \AA}$.

в следующей реакции:



где A^+ — положительно заряженный носитель, высвобожденный внутри кристалла антрацена.

Еще одним примером использования реакций с поверхностью для определения коэффициентов диффузии экситонов является работа Хаарера и Кастро [144] по исследованию монокристаллов фенантрена. В этих кристаллах перенос энергии в процессе реабсорбции флуоресценции минимален, так как по сравнению с антраценом они имеют низкий квантовый выход флуоресценции и значительно меньший (приблизительно в десять раз) коэффициент синглетного поглощения. Можно обрабатывать кристаллы таким образом, чтобы образовывались поверхности с полным тушением, но существует также возможность приготовить кристаллы с поверхностью, на которой не происходит тушения. Для таких поверхностей кристалла градиент плотности синглетных экситонов на поверхности при $x = 0$ равен нулю. На поверхности с полным тушением $[S_1](0) = 0$, и график зависимости экситонного потока на поверхность от обратного коэффициента поглощения дает длину диффузионного смещения без поправок $l(c') = 1500 \text{ \AA}$. После внесения поправки на реабсорбцию величина $l(c') = 1380 \text{ \AA}$, что согласуется со значениями, полученными по экситон-экситонной аннигиляции $l(c') = 1000 \text{ \AA}$ и по измерениям интенсивности сенсibilизированной флуоресценции $l(c') = 920 \text{ \AA}$ [271].

1.7.9. Непосредственное измерение коэффициента диффузии экситонов

Непосредственное измерение коэффициента диффузии триплетных экситонов в кристаллическом антрацене впервые было проведено Авакяном и Меррифилдом [16]. Сущность их эксперимента состояла в следующем. Кристалл антрацена освещался импульсом света через решетку с узкими прямоугольными окнами; таким образом удавалось создать в кристалле плотность экситонов с заданным в начальный момент пространственным распределением. Однако с течением времени триплетные экситоны диффундировали из областей возбуждения в примыкающие области. Таким образом, в дополнение к обычным каналам распада плотность триплетных экситонов уменьшалась за счет диффузии триплетных экситонов из возбужденных областей, и это понижение плотности регистрировалось по уменьшению интенсивности замедленной флуоресценции. На практике для получения заданного пространственного распределения триплетных экситонов между кристаллом и гелий-неоновым лазером непрерывного действия помещалась решетка Ронки (решетка с чередованием прозрачных и непрозрачных полос). При низких уровнях возбуждения, таких, что интенсивность замедленной флуоресценции служила пассивным зондом концентрации триплетных экситонов (условие выполнялось при $\beta_0 \gg \gamma[T_1]$), измерялась зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от плотности штрихов на решетке. При времени жизни триплетных экситонов 10 мс была получена длина диффузионного смещения $10 \pm 5 \text{ мкм}$, т.е. коэффициент диффузии в ab -плоскости оказался равным приблизительно $10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Основным недостатком этого метода, как было отмечено Авакяном и Меррифилдом, является то, что в нем не принимаются во внимание временные характеристики диффузии триплетных экситонов и, кроме того, ему присущи систематические ошибки, возникающие из-за рассеяния или дифракции света. Эти проблемы были решены в изящных динамических экспериментах Эрна и др. [95]. Экспериментальная установка была очень похожа на установку Авакяна и Меррифилда [16], за исключением того, что падающий свет модулировался и поэтому удавалось измерить временную зависимость нарастания и затухания интенсивности замедленной флуоресценции. Эта экспериментальная установка изображена на рис. 1.7.26 (подробности см. в обзоре Эрна и Шотта [94]). Полупериод вращения модулятора T_0 подбирался таким образом, чтобы до начала нового периода происходило заведомо полное затухание интенсивности замедленной флуоресценции. Нарастание замедленной флуоресценции, нормированной к установившемуся при $t = \infty$ значению, при периоде решетки x_0 описывается уравнением [95]

$$DF(t) = \frac{1}{N(a)} \left([1 - \exp(-\beta_0 t)]^2 + S_r \sum_{l=1}^{\infty} A_l [1 - \exp[-(1 + l^2 a^2) \beta_0 t]]^2 \right), \quad (1.7.9.01)$$

где l — текущий индекс,

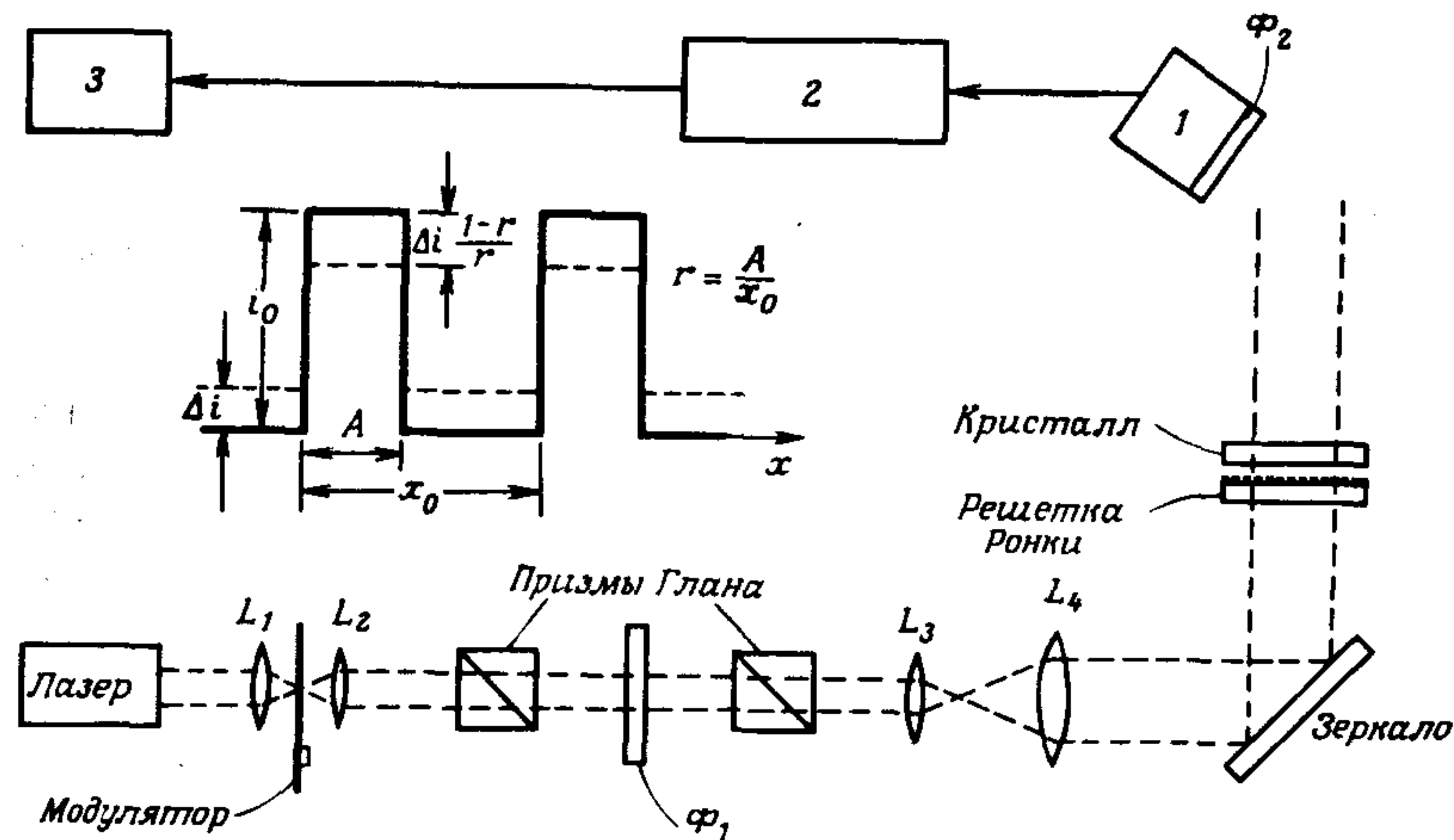


Рис. 1.7.26. Типичная экспериментальная установка для обнаружения изменений во временной зависимости замедленной флуоресценции, обусловленных движением экситонов [95]. Сигнал от фотоумножителя (1), детектирующего форму волны замедленной флуоресценции, чтобы улучшить отношение сигнал-шум, подается через операционный усилитель (2) на компьютер (3), усредняющий временные характеристики. На врезке показано пространственное распределение интенсивности возбуждающего света. Сплошная линия — геометрическая тень решетки. Пунктир — предполагаемое распределение интенсивности, где Δi — интенсивность рассеянного света в областях тени. Φ_1 — фильтр, пропускающий красный и поглощающий голубой свет, Φ_2 — фильтр, пропускающий голубой и поглощающий красный свет.

$$a = 2\pi(D/\beta_0)^{1/2}/x_0, \quad (1.7.9.02)$$

и ширина щели A определяется по формуле

$$A_l = \frac{2}{r^2 \pi^2} \frac{\sin^2(l\pi r)}{l^2(1 + l^2 a^2)^2}, \quad l = 1, 2, \dots \quad (1.7.9.03)$$

Отношение ширины щели к периоду решетки равно r (см. врезку на рис. 1.7.26), и коэффициент рассеянного света равен

$$S_r = \left(1 - \frac{1}{r} \frac{\Delta i}{i_0}\right)^2, \quad (1.7.9.04)$$

где i_0 — интенсивность однородно поглощаемого света и Δi — интенсивность рассеянного света. Функция

$$N(a) = 1 + S_r \sum_{l=1}^{\infty} A_l \quad (1.7.9.05)$$

пропорциональна установившейся интенсивности замедленной флуоресценции при наличии решетки. Аналогичное уравнение можно написать и для затухания замедленной флуоресценции [95]. Некоторые типичные экспериментальные результаты для затухания и для нарастания замедленной флуоресценции приведены на рис. 1.7.27. В случае $r = 1/2$ было определено, что коэффициент рассеянного света Δi равен $\sim 0,70$, т.е. отношение $\Delta i/i_0$ составляло приблизительно 8%. По известной периодичности решетки и значению a , полученному из подгонки экспериментальных кривых, соответствующих нарастанию и затуханию, по формуле (1.7.9.02) можно вычислить коэффициент диффузии. Оказалось, что определенный таким образом коэффициент диффузии в ab -плоскости изотропен и равен $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Достоинство этого эксперимента состоит в том, что в нем измеряются и временное, и пространственное изменения плотности триплетных экситонов. Аладекомо и др. [6] в несколько измененном виде использовали этот метод для измерения коэффициента диффузии триплетных экситонов в кристалли-

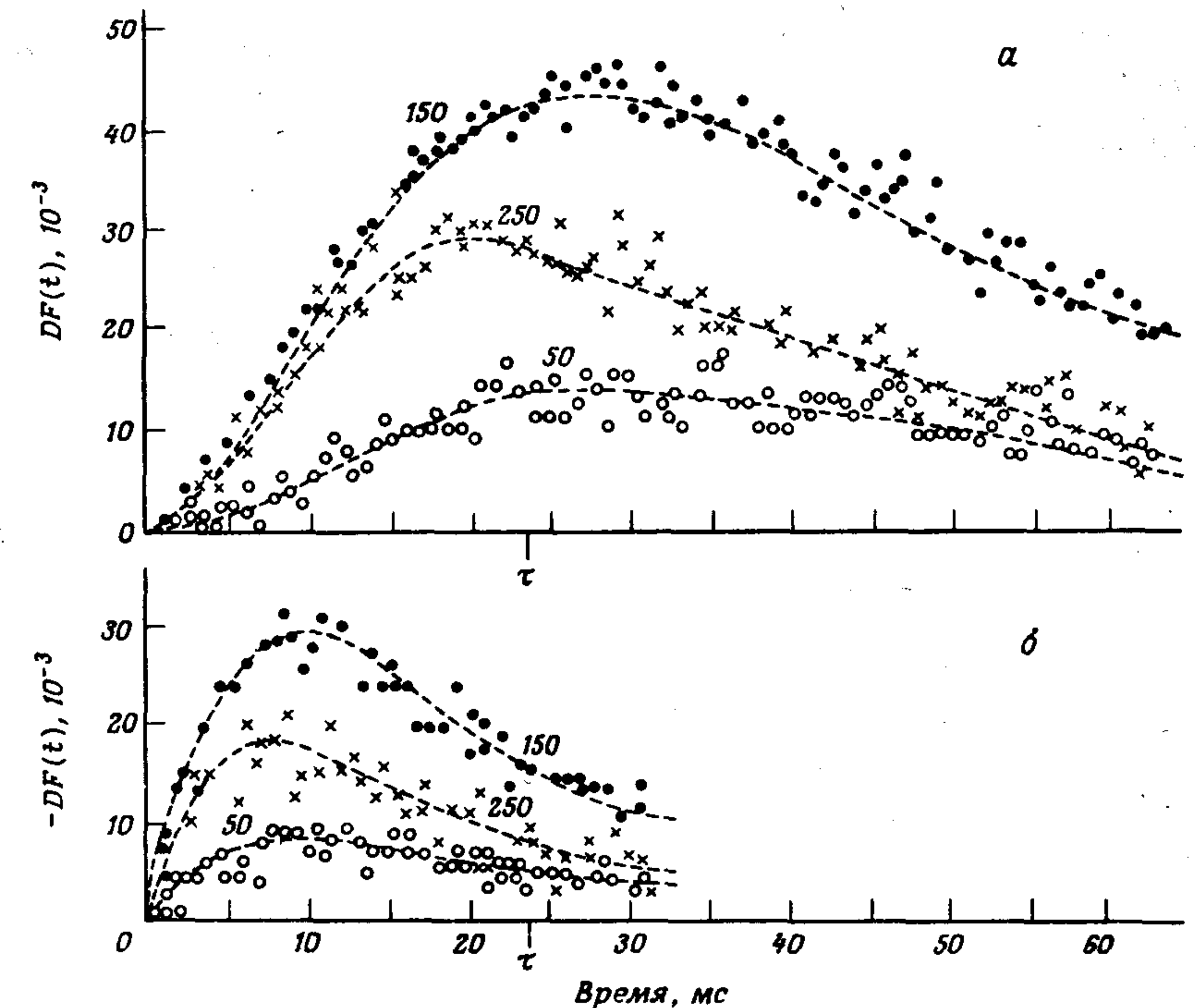


Рис. 1.7.27. Измеренная разность между нормированной замедленной флуоресценцией (a — нарастание, b — затухание) кристалла, освещаемого через решетку с $r = 1/2$ и через простое стекло (однородное освещение) [95]. $\tau = 24,0$ мс. Цифрами обозначено число штрихов решетки в одном дюйме. Кривые проведены через экспериментальные точки.

ческом тетрацене вдоль оси b . Коэффициенты диффузии триплетных и синглетных экситонов для некоторых молекулярных кристаллов приведены в табл. 1.17.

Интересной модификацией метода Авакяна и Меррифилда [16] для измерения переноса энергии в молекулярных кристаллах является метод динамической решетки в пикосекундном режиме [330]. В этом методе с помощью двух совпадающих по времени интерферирующих пикосекундных импульсов возбуждения, направленных под углом θ друг к другу, в кристалле создается пространственная решетка из невозбужденных областей и областей, в которых генерируются экситоны. Полученная таким образом пространственная решетка служит дифракционной решеткой для третьего (пробного) лазерного пучка. Эта дифракционная решетка, глубина модуляции которой из-за переноса энергии и конечного времени жизни возбужденного состояния с течением времени уменьшается, зондируется пучком с варьируемой задержкой. Таким образом, характеристики экситонного движения отражаются на изменении во времени образованной из экситонов системы полос. В пределе некогерентного переноса энергии, который характеризуется небольшой величиной взаимодействия между узлами и коэффициентом диффузии D , зависимость от времени интенсивности дифрагированного пучка для коротких оптических импульсов определяется выражением

$$S(t) \sim \exp \left[-2 \left(\Delta^2 D + \frac{1}{\tau} \right) t \right], \quad (1.7.9.06)$$

где $\Delta \approx (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$ (λ — длина волны пробного пучка). Изменяя расстояние между интерференционными полосами, т.е. варьируя θ , можно получить коэффициент диффузии D . Так, в монокристаллах n -терфенила с содержанием $1,6 \cdot 10^{-3}$ молярных долей пентацена, которое в приближении сверхрешетки соответствует расстоянию между примесными молекулами 50 \AA , для резонансного синглетного переноса между примесями замещения был получен коэффициент диффузии $\sim 2 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [330].

В работах Кенкре [211, 215] и Вонга и Кенкре [406] получено общее выражение временной зависимости интенсивности дифрагированного пучка, в котором учитываются эффекты экситонной когерентности (см. разд. 1.6.2), а также дискретность решетки и которое справедливо при любой величине энергии взаимодействия между узлами J . При произвольной степени когерентности, измеряемой параметром α , равным скорости затухания, обусловленной экситон-фононным взаимодействием, т.е. скорости изменения недиагональных элементов матрицы плотности экситонов,

$$S(t) \sim \exp(-2t/\tau) \left[1 - 4J \sin \frac{\Delta a}{2} \exp(-\alpha t) \times \right. \\ \left. \times \int_0^t J_1 4Ju \sin \frac{\Delta a}{2} \exp(\alpha \sqrt{t^2 - u^2}) du \right]^2, \quad (1.7.9.07)$$

где J_1 — функция Бесселя первого порядка и a — расстояние между молекулами. При $J/\alpha \ll 1$ выражение (1.7.9.07) переходит в формулу для некогерентного предела, т.е. $S(t)$ экспоненциально затухает со временем. Однако при $J/\alpha > 1$ интенсивность дифрагированного пучка $S(t)$ затухает во времени осцилляторным образом (т.е. не по экспоненте). В этом формализме чисто когерентный предел соответствует значению $\alpha = 0$. Таким образом, новый метод динамической решетки [330] в принципе позволяет экспериментатору измерить степень когерентности экситонов (см. разд. 1.6.2).

Другой метод определения нижней границы коэффициента диффузии триплетных экситонов был впервые предложен Никелем и Максдорфом [277]. В этом методе триплетные экситоны создавались только на поверхности кристалла посредством переноса энергии от возбужденного красителя, адсорбированного на этой поверхности; в качестве красителей использовались родамин В, зозин Y и эритрозин. С помощью постоянного источника света в образце создавалось стационарное экспоненциальное распределение триплетных экситонов. Это пространственное распределение в свою очередь приводило к соответствующему стационарному распределению замедленной флуоресценции, которое затем сравнивалось со стационарным пространственным распределением быстрой флуоресценции, обусловленной прямым поглощением света в области синглетного экситона. Оба стационарных пространственных распределения синглетных экситонов совпадали при условии

$$k(\lambda) = 2/(D\tau)^{1/2}, \quad (1.7.9.08)$$

где $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения возбуждающего света с длиной волны λ в области перехода $S_0 - S_1$ и τ — время жизни триплетного экситона. Таким способом Никель и Максдорф получили значение $D_{c,c'} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для нижней границы коэффициента диффузии триплетных экситонов в направлении c' кристалла антрацена. Эта величина гораздо меньше полученной Эрном [91] и подчеркивает существенно двумерный характер движения триплетных экситонов в антрацене.

1.7.10. Экситон-фотонные процессы

После того как в образце созданы экситоны, они могут при поглощении дополнительной энергии (например, фотонов) перейти в более высокое возбужденное состояние. В частном случае синглетных экситонов в антрацене при поглощении фотона соответствующей энергии образуется возбужденное состояние, которое может ионизоваться и дать фототок. Измерение этого тока действительно можно использовать для изучения взаимодействия между фотоном и синглетным экситоном.

Эффективное сечение экситон-фотонного взаимодействия было измерено Кеплером [220] в остроумном эксперименте, схема которого показана на рис. 1.7.28. Принцип эксперимента весьма прост. В антрацене синглетные экситоны с энергией 3,15 эВ возбуждались мощным импульсом рубинового

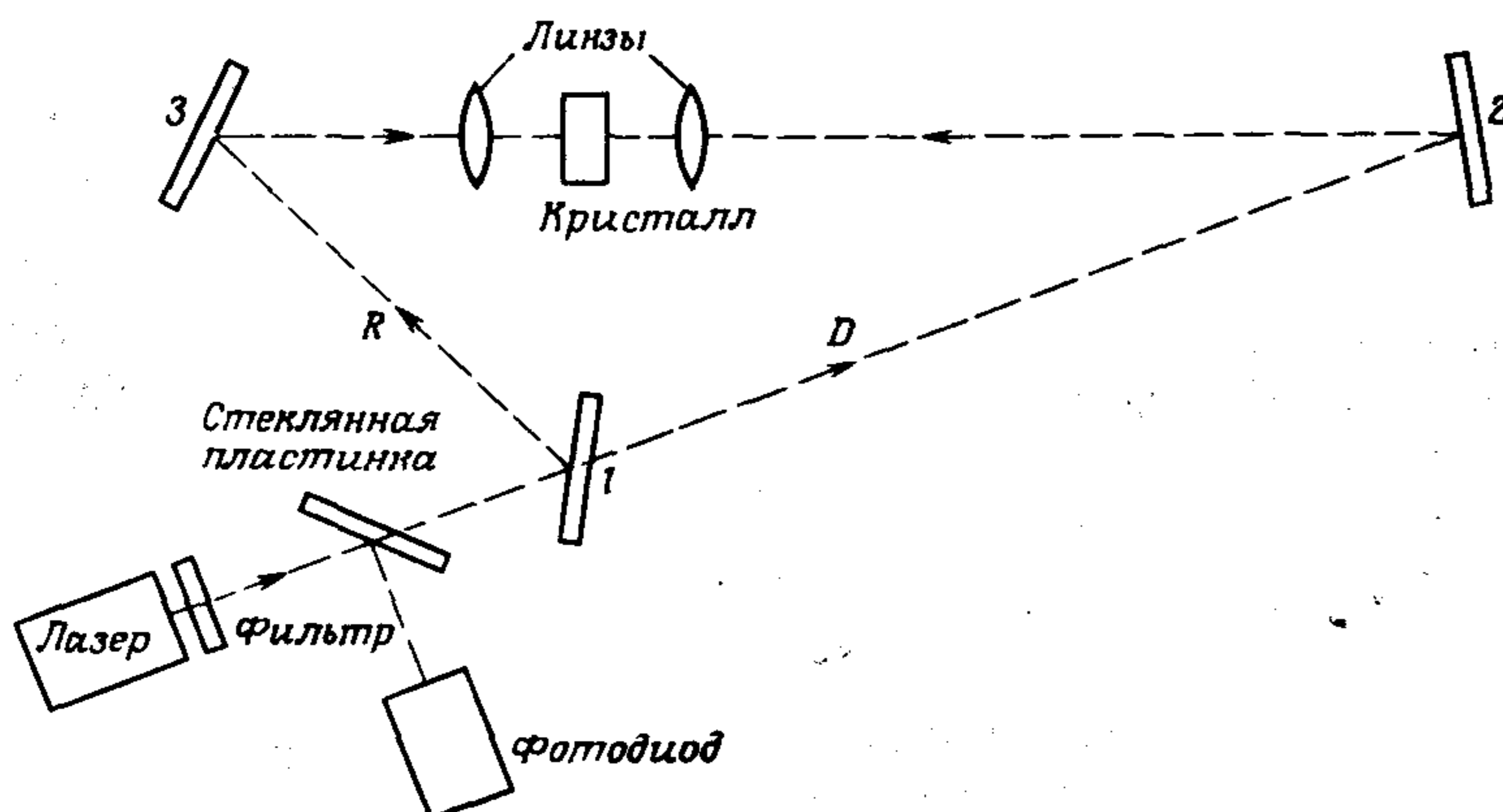


Рис. 1.7.28. Блок-схема экспериментальной установки для измерения константы скорости экситон-фотонной аннигиляции [220]: 1, 2, 3 — зеркала (зеркало 1 с коэффициентом отражения 25%).

лазера с энергией фотонов 1,8 эВ в результате двухфотонного поглощения. Часть интенсивности этого же светового импульса направлялась на зеркало и через заданное время задержки попадало в кристалл. Эти фотоны взаимодействовали с экситонами, возбужденными прямым пучком света. Если время задержки превышало время жизни синглетных экситонов, то величина взаимодействия фотонов с экситонами обращалась в нуль. Таким образом удавалось показать, что именно синглетный экситон участвовал в поглощении другого фотона. Как видно из рис. 1.7.28, прямой луч фокусировался на кристалл, а отраженный луч R попадал в кристалл через некоторое время задержки, которое определялось варьируемым расстоянием между зеркалами 1 и 2. С помощью нейтральных светофильтров можно было подобрать интенсивности пучков D и R таким образом, чтобы число носителей, генерируемых каждым пучком по отдельности, было одинаково. Далее оба пучка взаимодействовали, и результирующая плотность носителей сравнивалась с суммарной плотностью носителей, образованных каждым пучком отдельно; это показано на рис. 1.7.29. Анализ данных проводится следующим образом. Если носители образуются в процессе фотоионизации экситонов, обусловленной экситон-фотонным взаимодействием, плотность носителей определяется уравнением

$$\frac{dn_f}{dt} = \sigma[S_1](t)I(t), \quad (1.7.10.01)$$

где n_f — плотность свободных носителей, σ — эффективное сечение фотоионизации и $I(t)$ — полная интенсивность света, падающего на кристалл, которая в общем случае равна сумме интенсивностей прямого и отраженного пучков $I_d + I_r$ (см. рис. 1.7.28). Интегрируя соотношение (1.7.10.01),

получаем

$$n_f = \int_0^{\infty} \sigma[S_1](t)I(t)dt. \quad (1.7.10.02)$$

Подставляя вместо $I(t)$ интенсивности I_r и I_d по отдельности, получаем плотность носителей, созданных отраженным и прямым пучками n_r и n_d соответственно. Если же на кристалл падают прямой (I_d) и отраженный (I_r) пучки, то результирующая полная плотность свободных носителей определяется выражением

$$n_T = \int_0^{\infty} \sigma[S_1](t)[I_d(t) + I_r(t)]dt. \quad (1.7.10.03)$$

Изменяя время задержки $I_r(t)$ относительно $I_d(t)$, можно получать различные временные зависимости полной интенсивности $I(t)$. Как видно из выражения (1.7.10.03), если время задержки $I_r(t)$ превышает время жизни синглетных экситонов $[S_1]$, результирующий эффект полностью повторяет случай двух отдельных пучков. Концентрацию экситонов можно определить из уравнения

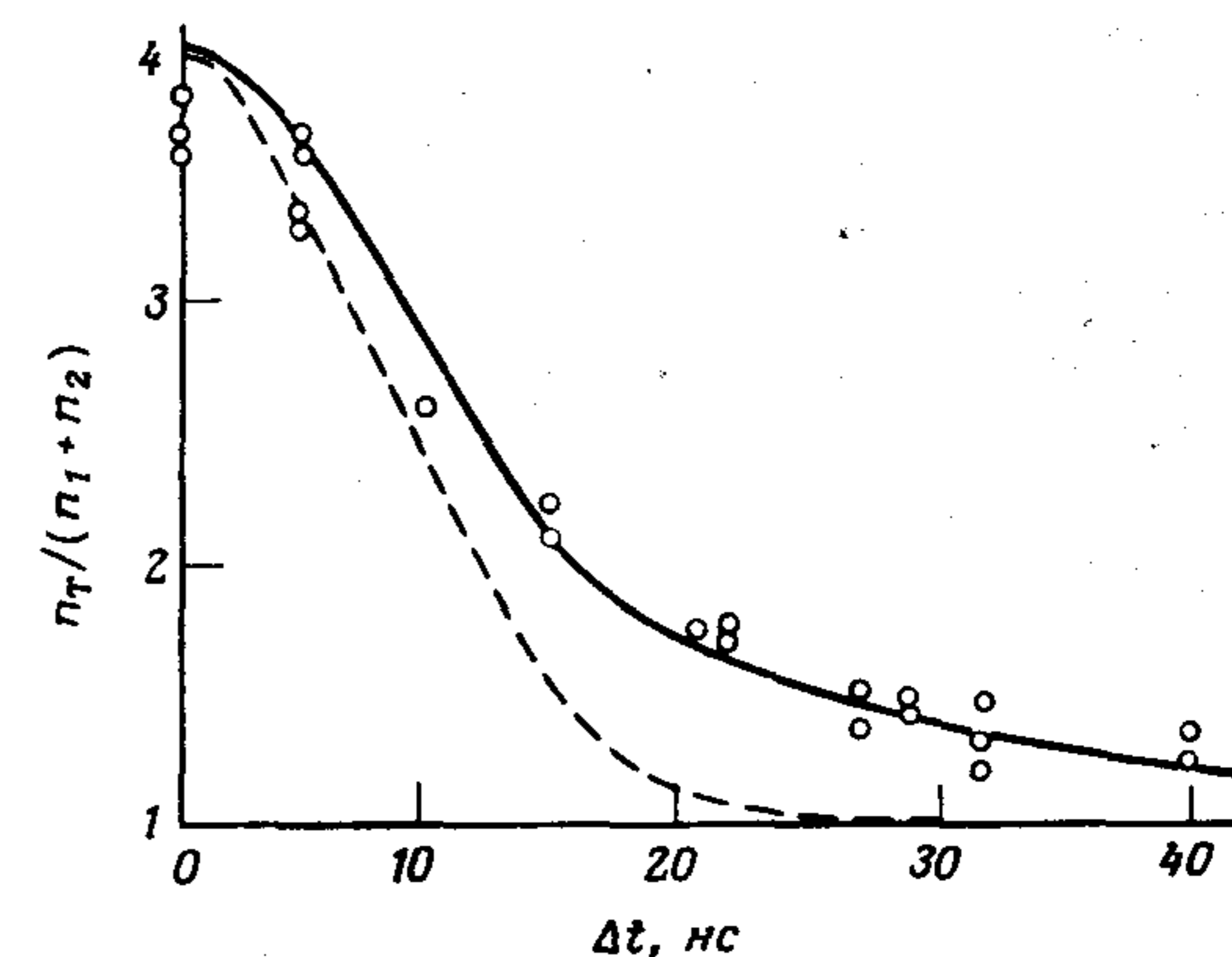
$$\frac{d[S_1]}{dt} = \alpha I^2 - k_s[S_1], \quad (1.7.10.04)$$

где α — коэффициент двухфотонного поглощения. Отсюда получаем

$$[S_1](t) = \exp(-k_s t) \int_0^t \alpha I^2(\xi) \exp(k_s \xi) d\xi. \quad (1.7.10.05)$$

Кроме того, если плотность синглетных экситонов измерять по интенсивности флуоресценции, то оказывается, что n_f пропорционально $[S_1]^{3/2}$, что

Рис. 1.7.29. Зависимость отношения числа носителей, генерируемых световыми импульсами, к суммарному числу носителей, генерируемых каждым импульсом по отдельности, от времени задержки второго импульса [220]. Сплошной и штриховой линиями представлены соответственно теоретические результаты для фотоионизации синглетных экситонов и для трехфотонного поглощения.



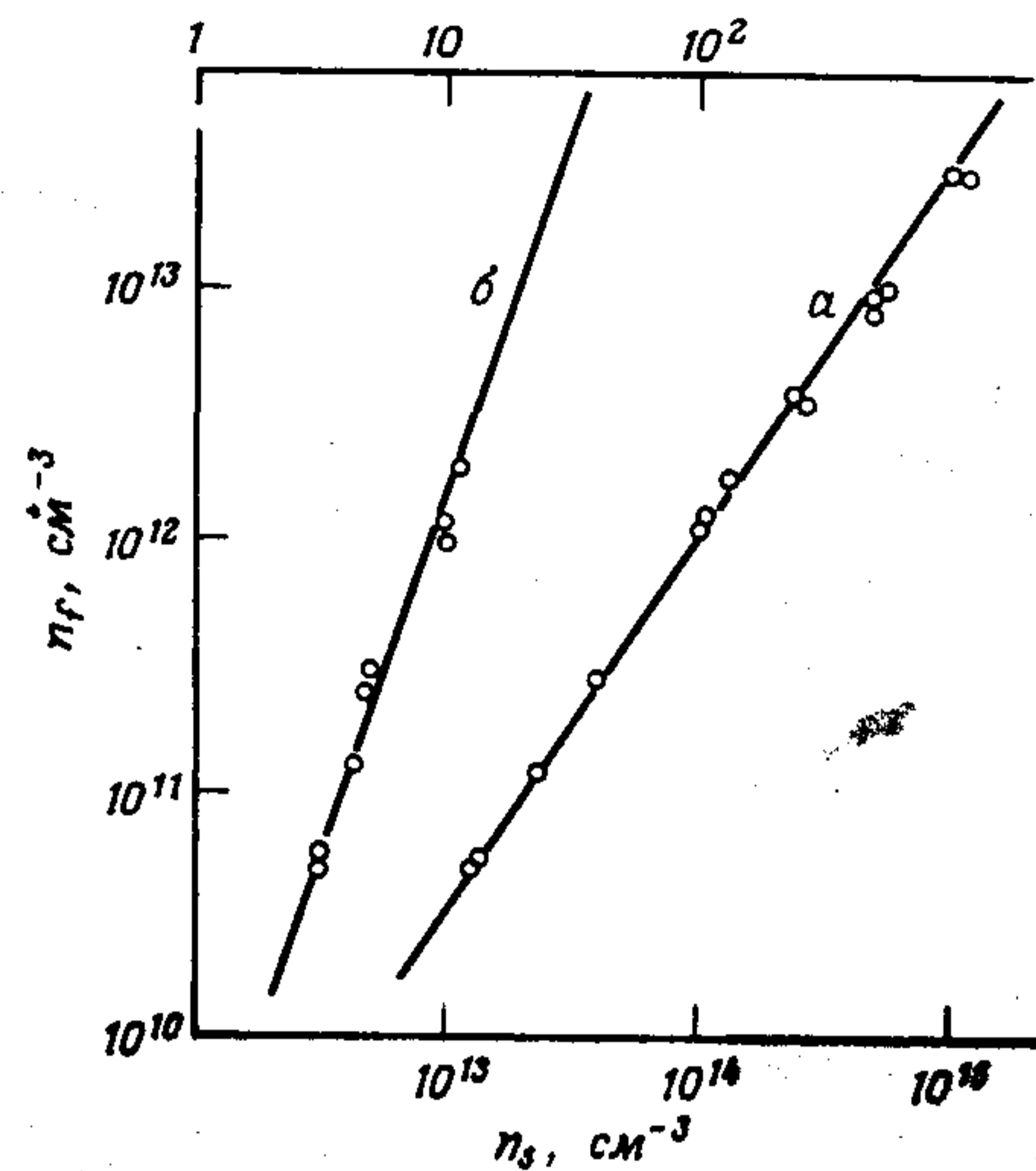


Рис. 1.7.30. Зависимость пиковой плотности носителей заряда n_f от пиковой плотности синглетных экситонов n_s (прямая a , наклон $3/2$) и от амплитуды интенсивности лазера I (прямая $б$, наклон 3) [76]. Интенсивность лазера I дается в единицах $5 \cdot 10^{14}$ фотон \times $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Плотность синглетных экситонов определялась из измерений флуоресценции; калибровка интенсивности лазера проводилась с помощью нейтральных светофильтров.

показано на рис. 1.7.30. Такой результат можно было ожидать и из соотношения (1.7.10.02), так как концентрация $[S_1] \sim I^2$, следовательно, $n_f \sim I^3$ и $n_f \sim [S_1]^{3/2}$.

На рис. 1.7.29 приведены результаты, полученные из численного решения уравнения (1.7.10.03) с использованием соотношения (1.7.10.05). Как можно видеть, если выбрать величину k_s^{-1} равной 25 нс, получается блестящее согласие с экспериментальными данными; это значение равно времени жизни синглетного экситона в антрацене и служит доказательством утверждения, что в данном процессе участвует именно синглетный экситон и что описанная кинетическая схема вполне разумна. Эффективное сечение фотоионизации σ определялось из соотношения (1.7.10.03) при использовании одиночного светового импульса известной амплитуды. Коэффициент двухфотонного поглощения α выбирался равным $1,3 \cdot 10^{-29}$ $\text{см} \cdot \text{с}$ [153], что давало значение $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-19}$ см^2 .

Эффективное сечение фотоионизации σ равно произведению двух членов, а именно $\sigma_a \eta$, где σ_a — эффективное сечение поглощения и η — эффективность ионизации высоковозбужденного синглетного состояния. Как следует из экспериментов по ионизации высоковозбужденных состояний в кристаллах антрацена, эффективность η составляет около 10^{-4} , что дает значение $\sigma_a \approx 10^{-15}$ см^2 . Такое значение σ_a отвечает величине коэффициента экстинкции $\epsilon \approx 6 \cdot 10^5$ л \cdot моль $^{-1}$ см^{-1} , довольно большой даже для сильно разрешенного перехода (см. разд. 1.3.4). Поэтому либо эффективность ионизации выше, чем 10^{-4} , либо вычисленное эффективное сечение фотоионизации слишком велико. Кортенс и др. [76] определяют для этого процесса значение $\sigma \approx 0,6 \cdot 10^{-20}$ см^2 , Хольцман и др. [177] приводят значение $\sigma \approx 0,6 \cdot 10^{-19}$ см^2 , полученное при исследовании фотоионизации

триплетных экситонов в антрацене. По-видимому, можно считать, что $\sigma \approx 6 \cdot 10^{-20}$ см^2 .

Аналогично тому, как это делается в методе Кеплера [220], Хольцман и др. [177] для обнаружения фотоионизации триплетных экситонов, обусловленной поглощением ими фотонов, применили два световых импульса с варьируемой задержкой. В этом случае после того, как в кристалл антрацена направлялась световая вспышка, слабо поглощающаяся и создающая синглетные экситоны, создавалась задержка. Эта задержка гарантировала, что в кристалле присутствовали только триплетные экситоны, образованные при интеркомбинационной конверсии. Вторая вспышка приводила к ионизации триплетных экситонов, по которой было определено эффективное сечение процесса фотоионизации, равное 10^{-20} см^2 . Зависимость выхода ионизации от интенсивности света была квадратичной, так как плотность и синглетных, и триплетных экситонов линейно изменялась с интенсивностью света.

Для оценки квантового выхода воспользуемся значением триплет-триплетного коэффициента экстинкции ~ 7200 л \cdot моль $^{-1}$ см^{-1} [14], из которого следует, что эффективное сечение поглощения триплетными экситонами фотонов с длиной волны 4200 \AA равно 10^{-16} см^2 . Определенный таким образом квантовый выход равен $\sim 10^{-4}$ (поправка вносится из-за уточненного значения скорости синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии [356]). Так как полная энергия, внесенная в сверхвозбужденное синглетное состояние в методе Кеплера и в сверхвозбужденное триплетное состояние в эксперименте Хольцмана и др., одинакова, то, по-видимому, эффективность ионизации η в обоих случаях имеет одно и то же значение.

1.7.11. Явления при высоких плотностях экситонов

Возникновение с увеличением плотности экситонов такого явления, как экситон-экситонная аннигиляция, вызывает вопрос о том, какие другие виды экситон-экситонного взаимодействия могут проявиться при дальнейшем увеличении плотности экситонов. Можно ожидать, что при достаточно высоких плотностях экситонов образуются новые коллективные состояния экситонного газа. Наличие этих новых состояний системы приведет к появлению новых линий или к зависимости от концентрации экситонов сдвигов спектральных линий в поглощении и излучении. Дадим краткое описание некоторых возможных коллективных состояний системы.

В настоящее время наиболее широко изученным коллективным состоянием является экситонная молекула, которая представляет собой связанную пару экситонов [5, 51]. В полупроводниках с простой зонной структурой экситонная молекула является стабильной квазичастицей при условии, что концентрация экситонов ниже критической концентрации перехода Мотта; при более высоких концентрациях экситоны как таковые перестают существовать и образуется плазма, состоящая из дырок и электронов [150]. Впервые о наблюдении экситонной молекулы в Si сообщил Хейнс [162]; су-

существование экситонной молекулы, которая называется также биэкситоном, было обнаружено в CuCl, CuBr и CdS [149]. Существование биэкситонов в ароматических кристаллах до сих пор вызывает сомнение из-за эффективности аннигиляционных взаимодействий. В неорганических веществах, например CuCl и CuBr, исходя из симметрии состояний зоны проводимости и валентной зоны, образующих биэкситон, легко получить оптические правила отбора для люминесценции и поглощения биэкситонов [155, 312]. В неорганических веществах отождествление уровней биэкситона производится на основе спектра и поляризационных свойств [154] двухфотонного поглощения кристаллов, а также из известной структуры экситонных уровней и люминесценции, возникающей при излучательном распаде экситонной молекулы на экситон и фотон. В CuCl биэкситоны рекомбинируют с временем жизни, равном приблизительно 3 нс [125], превращаясь в фотон и один экситон отдачи.

Экситоны и биэкситоны являются бозевскими квазичастицами [21, 4, 231], поэтому можно ожидать, что, когда тепловая дебройлевская длина волны квазичастиц $\lambda = (2\pi\hbar^2/m^*kT)^{1/2}$ (m^* — эффективная масса частицы) сравнивается со средним расстоянием между ними $\rho^{-1/3}$ (ρ — плотность частиц), в этом экситонном газе происходит явление бозе-эйнштейновской конденсации. При типичных для триплетных экситонов массах $m^* \approx 10m_e$, где m_e — масса свободного электрона, длина волны де Бройля $\lambda \approx 10^{-7}$ см, откуда следует, что при $T = 3$ К занято одно из каждых трех состояний. При $T = 0,03$ К $\lambda \approx 10^{-6}$ см и критическая плотность приблизительно равна 10^{18} см $^{-3}$, что является экспериментально достижимой концентрацией.

Особенности люминесценции, характерные для распада экситонных молекул в бозе-конденсированном состоянии, обсуждались в работе [188]. При конденсации биэкситоны попадают в одно состояние, которое имеет строго определенную энергию; заполнение этого состояния не ограничено. Излучение из такого состояния дает узкую линию, слегка уширенную за счет разброса уровней в конечном состоянии. Так как конденсатное состояние обладает большей стабильностью, эта узкая линия должна быть сдвинута в красную сторону. Кроме того, со стороны низкой энергии от этой линии должна находиться боковая полоса, обусловленная излучательным распадом надконденсатных экситонных молекул с конечным импульсом, а также излучательным распадом бозе-конденсированных экситонных молекул, который сопровождается возбуждением в конечном состоянии отдельных экситонных молекул и их коллектива. Поскольку интегральная интенсивность узкой линии пропорциональна концентрации молекул в конденсате, она характеризует число молекул, находящихся в конденсированной фазе. Однозначного наблюдения бозе-эйнштейновской конденсации ни в органических, ни в неорганических системах не существует.

Интерпретация формы и положения линий в спектрах люминесценции вызывает некоторые затруднения, поэтому можно надеяться проверить существование бозе-эйнштейновской конденсации поисками специфических эффектов, таких, например, как появление сверхпереноса экситонной энер-

гии, которое являлось бы аналогом явления сверхтекучести, или макроскопических магнитных эффектов в случае триплетных экситонов [161].

При больших плотностях экситоны и биэкситоны могут ионизоваться и при определенных условиях образовать электронно-дырочные капли. В такой фазе с высокой плотностью каждая дырка находится в коррелированном состоянии по отношению к целому морю всех электронов, и это состояние можно рассматривать как проникающую друг в друга плазму электронов и дырок [247]. В этой фазе спектр люминесценции сдвинут в красную сторону на величину энергии связи электронно-дырочной капли, приходящейся на одну электронно-дырочную пару. Электронно-дырочные капли интенсивно изучались в неорганических полупроводниках типа Ge [170]. Бендерский и др. [24] наблюдали существенное изменение формы спектра флуоресценции антрацена при очень высоких плотностях возбуждения ($\sim 3 \cdot 10^{23}$ фотон \cdot см $^{-2}$ с $^{-1}$): с длинноволновой стороны спектра интенсивность излучения возрастала, что приводило к эффективному уширению полосы флуоресценции. В случае френкелевских экситонов энергия ионизации намного превышает энергию взаимодействия между экситонами, и из-за малого радиуса экситонов экранирование очень мало. Поэтому наблюдаемый эффект не может быть обусловлен образованием капель, в которых экситоны находятся в ионизованном состоянии. Для того чтобы однозначно установить существование этой возможной экситонной фазы высокой плотности, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Литература

1. *Abbi S. C., Hanson D. M.*, J. Chem. Phys. **60**, 319 (1974).
2. *Abella I. D., Kurnit N. A., Hartmann S. R.*, Phys. Rev. **141**, 391 (1966).
3. *Adelman A. H., Verber C. M.*, J. Chem. Phys., **39**, 931 (1963).
4. *Агранович В. М.* Теория экситонов. — М.: Наука, 1968.
5. *Akimoto G., Hanamura E.*, J. Phys. Soc. Japan **33**, 1357 (1973).
6. *Aladekomo J. B., Arnold S., Pope M.*, Phys. Stat. Sol. **B80**, 333 (1977).
7. *Altwegg L., Chabr M., Zschokke-Gränacher I.*, Phys. Rev. **B14**, 1963 (1975).
8. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
9. *Argyris P., Kopelman R.*, J. Chem. Phys. **66**, 3301 (1977).
10. _____, _____, J. Theor. Biol. **73**, 205 (1979).
11. *Arnold S., Fave J. L., Schott M.*, Chem. Phys. Lett. **28**, 412 (1974).
12. _____, *Swenberg C. E., Pope M.*, J. Chem. Phys. **64**, 5115 (1976).
13. _____, *Alfano R. R., Pope M., Yu W., Ho P., Selsby R., Tharrats J., Swenberg C. E.*, J. Chem. Phys. **64**, 5104 (1976).
14. *Astier R., Meyer Y. H.*, Triplet State, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1967).
15. *Auweter H., Mayer U., Schmid D.*, Z. Naturforsch. **A33**, 651 (1978).
16. *Avakian P., Merrifield R. E.*, Phys. Rev. Lett. **13**, 541 (1964).
17. _____, _____, Mol. Cryst. **5**, 37 (1968).
18. _____, *Suna A.*, Mat. Res. Bull. **6**, 891 (1971).
19. _____, *Ern V., Merrifield R. E., Suna A.*, Phys. Rev. **165**, 974 (1968).
Azumi T., Matsuzaki K., Photochem. Photobiol. **25**, 315 (1977).
20. *Babenko S. D., Benderskii V. A., Gol'danskii V. I., Lavrushko A. G., Tychinskii V. P.*, Phys. Stat. Sol. **B45**, 91 (1971).
21. *Baeriswyl D., Czaja W.*, RCA Rev. **36**, 5 (1975).
22. *Baldini G., Knox R. S.*, Phys. Rev. Lett. **11**, 127 (1963).
23. *Baumeister P. W.*, Phys. Rev. **121**, 359 (1961).
24. *Бендерский В. А., Брикентштейн В. К., Броуде В. Л., Тартаковский И. И.* — Письма ЖЭТФ, 1975, т. 22, с. 332.
25. *Benz K. W., Wolf H. C.*, Z. Naturforsch. **19**, 177 (1964).
26. *Berk N. F.*, Phys. Rev. **B18**, 4535 (1978).
27. _____, *Rosenthal J., Yarmus L., Swenberg C. E.*, Phys. Stat. Sol. **B83**, K1 (1977).
- 27a. *Berkovic G. E., Ludmer Z.*, J. Chem. Phys. **58**, 79 (1981).
28. *Berlman I. B.* Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York (1965).
29. *Bethe H. A.*, Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
30. *Binder M., Geacintov N. E., Pope M., Swenberg C. E.*, Phys. Stat. Sol. **A40**, 621 (1977).
31. *Birks J. B.*, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, Oxford (1964).
32. _____, in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 2 (Eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York (1965). (Имеется перевод: Биркс Дж., в кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. — М.: Мир, 1968.)
33. _____, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, New York (1970).
34. _____, in Organic Molecular Photophysics, Vol. 1 (Ed. J. B. Birks), Wiley, New York (1973).
35. _____, Rep. Prog. Phys. **38**, 903 (1975).
36. _____, J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys. Chem. **80**, 389 (1976).
37. _____, *Christophorou L. G.*, Spectrochim. Acta **19**, 401 (1963).
38. _____, *Kazzaz A. A.*, Proc. Roy. Soc. **A304**, 291 (1968).
39. *Bixon M., Jortner J.*, J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968).
40. *Bizzaro W., Yarmus L., Rosenthal J., Berk N. F.*, Chem. Phys. Lett. **53**, 49 (1978).
41. *Blankenship R. E., Schaafsma T. J., Parson W. W.*, Biochim. Biophys. Acta **461**, 297 (1977).
42. *Blumen A., Silbey R.*, J. Chem. Phys. **69**, 3589 (1978).
- 42a. _____, *Zumofen G.*, J. Chem. Phys. **75**, 892 (1981).
43. *Botter B. J., Dicker A. I. M., Schmidt J.*, Mol. Phys. **36**, 129 (1978).
44. _____, *Monhog C. J., Schmidt J., van der Waals J. H.*, Chem. Phys. Lett. **43**, 210 (1976).
45. *Bouchriha H., Schott M., Bisceglia M., Delacote G.*, Chem. Phys. Lett. **23**, 183 (1973).
46. _____, *Ern V., Fave J. L., Guthmann C., Schott M.*, J. de Physique **39**, 257 (1978).
47. *Bounds P. J., Siebrand W.*, Chem. Phys. Lett. **75**, 144 (1980).
48. *Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W.*, Proc. Phys. Soc. **A62**, 26 (1949).
49. *Bradley D. J., Hutchison M. H. R., Koester H., Morrow J., New G. H. C., Petty M. S.*, Proc. Roy. Soc. London **A328**, 97 (1972).
50. *Brillante A., Craig D. P., Mau A. W.-H., Rajikan J.*, Chem. Phys. Lett. **31**, 215 (1975).
51. *Brinkman W. F., Rice T. M., Bell B. J.*, Phys. Rev. **B8**, 1570 (1973).
52. *Brocklehurst B.*, J. Chem. Soc. Far. II **72**, 1869 (1976).
53. *Бродин М. С., Дудинский М. А., Марисова С. В.* — Опт. и спектроскоп., 1973, т. 34, с. 1120.
54. *Броуде В. Л., Рауба Э. И.* — Физ. тверд. тела, 1961, т. 3, с. 1941.
55. *Broude V. L., Rashba E. I.*, Pure Appl. Chem. **37**, 21 (1974).
56. *Bube W., Haberkorn R., Michel-Beyerle M. E.*, 8th Mol. Cryst. Symp., Santa Barbara, Calif. (1977).
57. *Burland D. M.*, J. Chem. Phys. **59**, 4283 (1973).
58. _____, *Cooper D. E., Fayer M. D., Gochanour C. R.*, Chem. Phys. Lett. **52**, 279 (1977).
59. *Campillo A. J., Hyer R. C., Shapiro S. L., Swenberg C. E.*, Chem. Phys. Lett. **48**, 495 (1977).
60. *Carrington A., McLachlan A. D.*, Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics, Harper & Row, New York (1967). (Имеется перевод: Керрингтон А. А., Мак-Леглан Э. Магнитный резонанс и его применения в химии. — М.: Мир, 1970.)

61. Castro G., Hochstrasser R. M., J. Chem. Phys. **45**, 4352 (1966).
62. Ceasar G. P., Gray H. B., J. Am. Chem. Soc. **91**, 191 (1969).
63. Chabr M., Wild U. P., Fünfschilling J., Zschokke-Gränacher I., 9th Mol. Cryst. Symp., Mittelberg, Kleinwalsertal, Austria, (1980).
64. Chaiken J., Benson T., Gurnick M., McDonald J. D., Chem. Phys. Lett. **61**, 195 (1979).
65. Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).
66. Chandross E. A., Ferguson J., J. Chem. Phys. **45**, 3554 (1966).
67. Clarke R. H., Hochstrasser R. M., J. Chem. Phys. **46**, 4532 (1967).
68. Cohen M. D., Haberkorn R., Huler E., Ludmer Z., Michel-Beyerle M. E., Rabinovich D., Sharon R., Warshel A., Yakhot V., Chem. Phys. **27**, 211 (1978).
69. Colson S. D., J. Chem. Phys. **48**, 3324 (1968).
70. _____, Turner R. E., Vaida V., J. Chem. Phys. **66**, 2187 (1977).
71. _____, George S. M., Keyes J., Vaida V., J. Chem. Phys. **67**, 4941 (1977).
72. _____, _____, _____, _____, J. Chem. Phys. **66**, 2187 (1977).
73. _____, Hanson D. M., Kopelman R., Robinson G. W., J. Chem. Phys. **48**, 2215 (1968).
74. Cooper D. E., Olson R. W., Fayer M. D., J. Chem. Phys. **72**, 2332 (1980).
75. Cotton A. A., Chemical Applications of Group Theory, Wiley, New York (1963).
76. Courtens E., Bergman A., Jortner J., Phys. Rev. **156**, 948 (1967).
77. Craig D. P., Walmsley S. H., Excitons in Molecular Crystals, Theory and Application, W. A. Benjamin, New York (1968).
- 77a. _____, Dissado L. A., Walmsley S. H., Chem. Phys. Lett. **46**, 87 (1977).
- 77b. _____, _____, _____, J. Chem. Phys. **46**, 87 (1980).
78. Давыдов А. С. — ЖЭТФ, 1948, т. 18, с. 210.
79. Давыдов А. С. — Теория молекулярных экситонов. — М.: Наука, 1968.
80. Devries H., Wiersma D. A., J. Chem. Phys. **72**, 1851 (1980).
81. Dexter D. L., J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
82. Dicker A. I. M., Schmidt J., Mol. Phys. **36**, 129 (1978).
83. Dickerson R. E., Geis I., Chemistry, Matter, and the Universe, Benjamin, Reading, Mass. (1976).
84. Dixon R. S., Sargent F. P., Lopata V. J., Gardy E. M., Chem. Phys. Lett. **47**, 108 (1977).
85. Dlott D. D., Fayer M. D., Chem. Phys. Lett. **41**, 305 (1976).
86. Douglas A. E., J. Chem. Phys. **45**, 1007 (1966).
87. Eberly J., Lambropoulos P. (eds.), Multiphoton Processes, Proc. Int. Conf., Univ. Rochester, Wiley, New York (1977).
88. Eley D. D., Nature **162**, 819 (1948).
89. El Sayed M. A., Wauk M. T., Robinson G. W., Mol. Phys. **5**, 205 (1962).
90. Ern V., Phys. Rev. Lett. **22**, 8 (1969).
91. _____, Phys. Rev. Lett. **22**, 343 (1969).
92. _____, J. Chem. Phys. **56**, 6259 (1972).
93. _____, Merrifield R. E., Phys. Rev. Lett. **21**, 609 (1968).
94. _____, Schott M., in Localization and Delocalization in Quantum Chemistry Vol. 2 (Eds. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J. P. Malrieu), Reidel, Dordrecht, Holland (1976).
95. _____, Avakian P., Merrifield R. E., Phys. Rev. **B14**, 862 (1966).
96. _____, Bouchriha H., Fourny J., Delacote G., Solid State Comm. **9**, 1201 (1971).
97. _____, _____, Schott M., Castro G., Chem. Phys. Lett. **29**, 453 (1974).
98. _____, Saint-Clair J. L., Schott M., Delacote G., Chem. Phys. Lett. **10**, 286 (1971).
99. _____, Bouchriha H., Bisceglia M., Arnold S., Schott M., Phys. Rev. **B8**, 6038 (1973).
100. Ewing J. J., Kearns D. R., J. Chem. Phys. **44**, 3139 (1966).
101. Fano U., Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
102. Fayer M. D., Harris C. B., Phys. Rev. **B9**, 748 (1974).
103. Ferguson J., Aust. J. Chem., **9**, 172 (1956).
104. _____, Man K. W. H., Morris J. M., Aust. J. Chem. **26**, 103 (1973).
105. Fischer D., Naundorf G., Klöpffer W., Z. Naturforsch. **A28**, 973 (1973).
106. Fong H. K., Robinson G. W., J. Chem. Phys. **54**, 1369 (1971).
107. Förster T., Ann. Phys. (6), **2**, 55 (1948).
108. _____, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Van Den Hoek & Rupprecht, Göttingen (1951).
109. _____, in Modern Quantum Chemistry, Part 2: Action of Light and Organic Molecules (Ed. O. Sinanoglu), Academic Press, New York (1965).
110. _____, Kasper K., Z. Electrochem. **59**, 976 (1955).
111. _____, Livingston R., J. Chem. Phys. **20**, 1315 (1952).
112. Fourny J., Delacote G., Solid State Comm. **9**, 1201 (1971).
113. Fowler W. B., Ed., Physics of Colour Centers, Academic Press, New York (1968).
114. Francis A. H., Harris C. B., Chem. Phys. Lett. **9**, 181 (1971).
115. _____, _____, J. Chem. Phys. **57**, 1050 (1972).
116. _____, _____, Phys. Rev. **B9**, 748 (1974).
117. _____, Kopelman R., in Topics in Applied Phys., Vol. 49, Springer-Verlag, Berlin (1981).
118. Frankevich E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I., Chem. Phys. Lett. **47**, 304 (1977).
119. Freed K., Accts. Chem. Res. **78**, 71 (1978).
120. Frenkel J., Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
121. Friedrich D. M., McClain W. M., Ann. Rev. Phys. Chem. **31**, 559 (1980).
122. Frisch H. L., Hammersley J. M., J. Soc. Indust. Appl. Math. **11**, 894 (1963).
123. Frölich D., Mahr H., Phys. Rev. Lett. **16**, 895 (1966).
124. Fulton R. L., Gouterman M., J. Chem. Phys. **41**, 2280 (1966).
125. Gale G. M., Mysyrowicz A., Phys. Lett. **A54**, 321 (1975).
126. Geacintov N. E., Swenberg C. E. in Luminescence Spectroscopy (Ed. M. Lamb), Academic Press, New York (1978).
- 126a. _____, Burgos J., Pope M., Storm C., Chem. Phys. Lett. **11**, 504 (1971).
127. _____, Pope M., Fox S., Phys. Chem. Sol. **31**, 1375 (1970).
128. _____, _____, Vogel F., Phys. Rev. Lett. **22**, 593 (1969).
129. _____, Binder M., Swenger C. E., Pope M., Phys. Rev. **B12**, 4113 (1975).
130. _____, Swenberg C. E., Campillo A. J., Hyer R. C., Shapiro S. L., Biophys. J. **24**, 347 (1978).
131. Gebelein H., Theor. Chem. Acta **25**, 143 (1972).
132. Gedanken A., Karsch Z., Raz B., Jortner J., Chem. Phys. Lett. **20**, 163 (1973).
133. George G. A., Morris G. C., 5th Mol. Cryst. Symp., Philadelphia (1970).
134. Glasstone S., Textbook of Physical Chemistry, Van Nostrand, New York (1946).
135. Goepfert-Mayer M., Ann. Phys. **9**, 273 (1931).
136. Gregory T. A., Lipsky S., J. Chem. Phys. **65**, 296 (1976).
137. Groff R. P., Avakian P., Merrifield R. E., Phys. Rev. **B1**, 815 (1970).
138. _____, Merrifield R. E., Avakian P., Chem. Phys. Lett. **5**, 168 (1970).
139. _____, _____, Suna A., Avakian P., Phys. Rev. Lett. **29**, 429 (1972).
140. _____, Suna A., Avakian P., Merrifield R. E., Phys. Rev. **B9**, 2655 (1974).

- 140a. _____, Merrifield R. E., Avakian P., Tomkiewicz Y., Phys. Rev. Lett. **25**, 105 (1970).
141. Grover M., Silbey R., J. Chem. Phys. **54**, 4843 (1971).
142. Guccione R., Van Kranendork J., Phys. Rev. Lett. **14**, 583 (1965).
143. Haarer D., Festkörperprobleme **20**, 341 (1980).
144. Haarer D., Castro G., J. Lumin. **12/13**, 233 (1976).
145. _____, Wolf H. C., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **10**, 359 (1970).
146. _____, Philpott M. R., Morowitz A., J. Chem. Phys. **63**, 5238 (1975).
147. _____, Schmid D., Wolf H. C., Phys. Stat. Sol. **23**, 633 (1967).
148. Haarrhoff P. C., Mol. Phys. **1**, 101 (1963).
149. Hagasawa N., Nakata N., Doi K., Ueta V., J. Phys. Soc. Japan **38**, 593 (1975).
150. Haken H., Nikitine S., Excitons at High Density, Springer-Verlag, Berlin (1975).
151. _____, Reineker P., Z. Physik **249**, 253 (1972).
152. _____, Strobl G., in Triplet State (Ed. A. B. Zahlen), Cambridge Univ. Press, Cambridge (1967).
153. Hall J. L., Jennings D. A., McClintock R. H., Phys. Rev. Lett. **11**, 364 (1963).
154. Hanamura E., Solid State Comm. **12**, 951 (1973).
155. _____, in Proc. Int. Conf. on Phys. of Semiconductors (Ed. M. H. Pikuhn), Teuber, Stuttgart (1974).
156. Hanson D. M., J. Chem. Phys. **52**, 3409 (1970).
157. _____, Crit. Rev. Sol. Stat. Sci. **3**, 243 (1973).
158. _____, Kopelman R., Robinson G. W., J. Chem. Phys. **51**, 212 (1969).
159. Harmsen A., Koch E. E., Saile V., Schwentner N., Skibowski M., in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Eds. D. R. Haensel, E. E. Koch, C. Kunz), Pergamon-Vieweg, New York (1974).
160. Harris C. B., Zwemer D. A., Ann. Rev. Phys. Chem. **29**, 473 (1978).
161. Haug H., Hanamura E., Phys. Rev. **B11**, 3317 (1975).
162. Haynes J. R., Phys. Rev. Lett. **17**, 860 (1966).
163. Heicken J., J. Am. Chem. Soc. **85**, 3562 (1963).
164. Heisel F., Miehe J. A., Schott M., Sipp B., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **41**, 251 (1978).
165. Helfrich W., Phys. Rev. Lett. **16**, 401 (1966).
166. _____, in Physics and Chemistry of Organic Solid State, Vol. 3 (Eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York (1967).
167. _____, Schneider W. G., Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965).
168. _____, _____, J. Chem. Phys. **44**, 2902 (1966).
169. Hemenger R. P., J. Chem. Phys. **67**, 262 (1977).
170. Hensel J. C., Phillips T. G., Thomas G. A., Solid State Phys. **32**, 87 (1977).
171. Hernandez J. P., Gold A., Phys. Rev. **156**, 26 (1967).
172. Hirayama F., Gregory T. A., Lipsky S., J. Chem. Phys. **58**, 4696 (1973).
173. Hizhnyakov V. V., Phys. Stat. Sol. **B76**, K69 (1976).
174. _____, Tehver I. Y. Inst. of Phys., Ac. of Sciences of Estonian SSR F1, 31 (1974).
175. Hochstrasser R. M., Prasad P. N., in Excited States, Vol. 1 (Ed. E. C. Li), Academic Press, New York (1974).
176. _____, Whiteman J. D., J. Chem. Phys. **56**, 5945 (1972).
177. Holzman P., Morris R., Jarnagin R. C., Silver M., Phys. Rev. Lett. **19**, 506 (1967).
178. Hong H. K., Robinson G. W., J. Chem. Phys. **54**, 1369 (1971).
179. Hopfield J. J., Phys. Rev. **112**, 1115 (1958).
180. _____, Worlock J. M., Park K., Phys. Rev. Lett. **11**, 414 (1963).
181. Hoshen J., Jortner J., J. Chem. Phys. **56**, 933 (1972).
182. _____, Kopelman R., J. Chem. Phys. **61**, 330 (1974).
183. _____, _____, J. Chem. Phys. **65**, 2817 (1976).
184. _____, _____, Phys. Rev. **B14**, 3438 (1976).
185. Hughes R. C., J. Chem. Phys. **55**, 5542 (1971).
186. _____, Soos Z. G., J. Chem. Phys. **63**, 1122 (1975).
187. Ichimura S., Ueba H., Bull. Fac. Engineer. **30**, 92 (1979).
188. Inoue M., Hanamura E., J. Phys. Soc. Japan **41**, 1273 (1976).
189. Johnson R. C., Merrifield R. E., Phys. Rev. **B1**, 896 (1970).
190. _____, _____, Avakian P., Flippen R. B., Phys. Rev. Lett. **19**, 285 (1967).
191. Jones P. F., Nicol M., J. Chem. Phys. **43**, 3759 (1965).
192. Jortner J., Chem. Pure Applique **27**, 289 (1971).
193. _____, in Proc. 4th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Eds. E. E. Koch, D. R. Haensel, V. Kiel, C. Kunz), Pergamon-Vieweg, Hamburg (1975).
194. Jortner J., Choi S., Katz J. L., Rice S. A., Phys. Rev. Lett. **11**, 323 (1963).
195. _____, Berry S., J. Chem. Phys. **48**, 2757 (1968).
196. _____, Rice S. A., Hochstrasser R. M., in Advances in Photochemistry, Vol. 7 (Eds. J. N. Pitts, G. S. Hammond, W. A. Noyes), Wiley, New York (1969).
197. _____, _____, Choi S. I., Katz J. L., J. Chem. Phys. **42**, 309 (1965).
198. Judson F. B., Colson S. D., J. Chem. Phys. **65**, 4184 (1976).
199. Kaiser W., Garret C. G. B., Phys. Rev. Lett. **7**, 229 (1961).
200. Kalinowski J., in Zeszyty Naukowe Politech Gdanskiej No. 266, Fizyka Zeszyty Gdansk (1977).
201. _____, Godlewski J., Chem. Phys. **32**, 201 (1978).
202. Kalkstein D., Soven P., Surf. Sci. **26**, 85 (1971).
203. Kaplan F., Jortner J., Chem. Phys. **32**, 381 (1978).
204. Kasha M., in Proc. Int. Conf. Luminescence, Hungarian Acad. Sci., Budapest (1966).
205. _____, in Spectroscopy of Excited State (Ed. B. DiBartole), Plenum Press, New York (1976).
206. _____, Rawls H. R., El-Bayoumi M. A., Pure Appl. Chem. **11**, 371 (1965).
207. Kearwell A., Wilkinson F., in Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 1 (Eds. Q. M. Burnett, A. M. North), Wiley, New York (1969).
208. Kenkre V. M., Phys. Rev. **B11**, 1741 (1975).
209. _____, Phys. Rev. **B12**, 2150 (1975).
210. _____, in Statistical Mechanics and Statistical Methods in Theory and Application (Ed. U Landman), Plenum Press, New York (1977).
211. _____, Phys. Rev. **B18**, 4064 (1978).
212. _____, Phys. Stat. Sol. **B89**, 651 (1978).
213. _____, Chem. Phys. **36**, 377 (1979).
214. _____, Phys. Rev. **B22**, 2089 (1980).
215. _____, Phys. Lett. **A82**, 100 (1981).
216. _____, Knox R. S., Phys. Rev. Lett. **33**, 803 (1974).
217. _____, _____, Phys. Rev. **B9**, 5279 (1974).
218. _____, _____, J. Lumin. **12/13**, 187 (1976).
219. Kepler R. G., Phys. Rev. **119**, 1226 (1960).
220. _____, Phys. Rev. Lett. **18**, 951 (1967).
221. _____, Caris J. C., Avakian P., Abramson E., Phys. Rev. Lett. **10**, 400 (1963).
222. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York (1967). (Имеется перевод: Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.)
223. Klafter J., Jortner J., Chem. Phys. Lett. **60**, 5 (1978).

224. _____, _____, *J. Chem. Phys.* **71**, 1961 (1979).
225. Klein G., Voltz R., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **7**, 155 (1975).
226. _____, _____, Schott M., *Chem. Phys. Lett.* **16**, 304 (1972).
227. _____, _____, _____, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 391 (1973).
228. Klevens H. B., Platt J. R., *J. Chem. Phys.* **17**, 470 (1949).
229. Klöpffer W., Fischer D., *J. Polym. Sci. Symp.* **40**, 43 (1973).
230. _____, Bauser H., Dolezalek F., Naundorf G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 229 (1972).
231. Knox R. S., *Theory of Excitons*, Academic Press, New York (1963). (Имеется перевод: Нокс Р. Теория экситонов. — М.: Мир, 1966.)
232. _____, in *Proc. NATO Adv. Study Inst. Photobiol. Badia Fiesolana, 1972* (Eds. A. Checucchi, R. A. Weale), Elsevier, Amsterdam (1973).
233. _____, in *Bioenergetics of Photosynthesis* (Ed. Govindjee), Academic Press, New York (1975).
234. _____, Davidovich M., *Bull. Am. Phys. Soc.* **22**, 468 (1977).
235. Kopelman R., in *Topics in Applied Physics*, Vol. 15 (Ed. F. K. Fong), Springer, Berlin (1976).
236. _____, Monberg E. M., Ochs F. W., *Chem. Phys.* **19**, 413 (1977).
237. _____, _____, _____, Prasad P., *J. Chem. Phys.* **62**, 292 (1975).
238. _____, _____, _____, _____, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1506 (1975).
- 238a. Krauss P., Schulz H., Nesper R., Thiemann K. H., *Acta Cryst.* **B35 m**, 1419 (1979).
239. Langhoff C. A., *Chem. Phys.* **20**, 357 (1977).
- 239a. Lambert W. R., Felker P. M., Zewail A. H., *J. Chem. Phys.* **75**, 5958 (1981).
240. Latimer W. M., Pitzer K. S., Slanski C. M., *J. Chem. Phys.* **7**, 108 (1935).
241. Lendi K., *Chem. Phys.* **46**, 179 (1980).
242. Lesin V. I., Sakun V. P., Pristupa A. I., Frankevich E. L., *Phys. Stat. Sol.* **B84**, 513 (1977).
243. Levinson J., Weisz S. Z., Cobas A., Rolon A., *J. Chem. Phys.* **52**, 2794 (1970).
244. Lewellyn M. J., Zewail A. H., Harris C. B., *J. Chem. Phys.* **63**, 3687 (1975).
245. Liciardello D. C., Economou E. N., *Phys. Rev.* **B11**, 3697 (1975).
246. Lyons L. E., *Aust. J. Chem.* **10**, 365 (1967).
247. Mahler G., *Phys. Rev.* **B11**, 4050 (1975).
248. Марусова С. В. — Укр. физ. журнал, 1967, т. 12, с. 518.
249. Matsui A., *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2212 (1966).
250. _____, Oeda Y., in *6th Mol. Cryst. Symp.*, Schloss-Elmau, Germany (1973).
251. _____, Tomioka K., Oeda Y., Tomotika T., *Surf. Sci.* **37**, 849 (1973).
- 251a. Mayer U., Auweter H., Braun A., Wolf H., Schmid D., *J. Chem. Phys.* **59**, 449 (1981).
252. McConnell H. M., *J. Chem. Phys.* **35**, 508 (1961).
253. McCoy E. F., Ross I. G., *Aust. J. Chem.* **15**, 573 (1962).
254. McGlynn S. P., Azumi T., Kinoshita M., *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1969). (Имеется перевод: Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. — М.: Мир, 1972.)
255. Melhuish W. H., *J. Phys. Chem.* **65**, 229 (1961).
256. Merrifield R. E., *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).
257. _____, *Accts. Chem. Res.* **1**, 129 (1968).
258. _____, Avakian P., Groff R. P., *Chem. Phys. Lett.* **3**, 155 (1969).
259. _____, _____, _____, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 178 (1969).
260. Michel-Beyerle M. E., Haberkorn R., Pube W., Steffens E., Schroder H., Neusser H. J., Schlag E. W., Seidlitz H., *Chem. Phys.* **17**, 139 (1976).
261. Mims W. B., *Phys. Rev.* **168**, 370 (1968).
262. Moller W., Pope M., *J. Chem. Phys.* **59**, 2760 (1973).
263. Monberg E. M., Kopelman R., *Chem. Phys. Lett.* **58**, 492 (1978).
264. _____, _____, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 497 (1978).
265. Montroll E. W., *Proc. Symp. Appl. Math. Am. Math. Soc.* **16**, 193 (1964).
- 265a. _____, Weiss G. H., *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
266. Moore J. W., Davies W. G., Collins R. W., *Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1979).
267. Morris G. O., Sceats M. G., *Chem. Phys.* **3**, 342 (1974).
268. _____, Rice S. A., Martin A. E., *5th Mol. Cryst. Symp.*, Philadelphia (1970).
269. Mott N. F., Gurney R. W., *Electronic Processes in Ionic Solids*, Oxford Univ. Press, Oxford (1940).
270. _____, _____, *Electronic Processes in Ionic Solids* (2nd ed.), Oxford Univ. Press, Oxford (1948). (Имеется перевод: Мотт Н., Гурни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. — М.: ИЛ, 1950.)
271. Mulder B. J., *Philips Res. Rept., Supp. No. 4* (1968).
272. Mulliken R. S., *Ann. Rev. Chem.* **29**, 1 (1978).
273. Nakayama T., Higuchi M., Fujiwara S., Itoh N., *J. Lumin.* **12/13**, 253 (1976).
274. Neuberger D., Duncan A. B. F., *J. Chem. Phys.* **22**, 1693 (1954).
275. Nicholls R. W., Watson W. D., *Nature* **188**, 568 (1960).
276. Nickel B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **18**, 227 (1972).
277. _____, Maxdorf H., *Chem. Phys. Lett.* **9**, 555 (1971).
278. _____, Roden G., *Z. Elektrochem. Ber. Bunsengs. Physik. Chem.* **81**, 281 (1977).
279. Nieman G. C., Robinson G. W., *J. Chem. Phys.* **37**, 2150 (1962).
280. _____, _____, *J. Chem. Phys.* **39**, 1298 (1963).
281. Nishimura H., Miyasaki H., Tanaka Y., Uchida K., Tomura M., *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1829 (1979).
282. Nitzan A., Jortner J., *Chem. Phys. Lett.* **11**, 458 (1971).
283. Northrop N. C., Simpson O., *Proc. Roy. Soc. London* **A244**, 377 (1958).
284. Ochs F. W., Prasad P. N., Kopelman R., *Chem. Phys.* **6**, 253 (1974).
285. Onsager L., *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
286. Orłowski T. E., Zewail A. H., *J. Chem. Phys.* **70**, 1390 (1979).
287. Ostapenko N. I., Chernomorets M. P., Shpak M. T., *Phys. Stat. Sol.* **B72**, K117 (1975).
288. Pantell R., Pradere F., Hanus J., Schott M., Pathoff H., *J. Chem. Phys.* **46**, 3507 (1967).
289. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1960).
290. Peierls R., *Ann. Phys.* **13**, 905 (1932).
291. Perkins W. G., *J. Chem. Phys.* **48**, 931 (1968).
292. Perrin F., *Ann. Chim. Physique* **17**, 283 (1932).
293. Perrin J., *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **184**, 1097 (1927).
294. Peticolas W. L., *Ann. Rev. Chem.* **18**, 233 (1967).
295. _____, Goldsborough J. P., Rieckhoff K. E., *Phys. Rev. Lett.* **10**, 43 (1963).
296. _____, Norris R., Rieckhoff K. E., *J. Chem. Phys.* **42**, 4164 (1965).
297. Philpott M. R., Turlet J. M., *J. Chem. Phys.* **64**, 3852 (1976).
298. Platt J. R., *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).

299. Pochettino A., Acad. Lincei. Rendiconti 15, 355 (1906).
 300. Polya G., Math. Ann. 84, 149 (1921).
 301. Pope M., Sci. Am. 216, 86 (1967).
 302. ———, Burgos J., Giachino J., J. Chem. Phys. 43, 3367 (1965).
 303. ———, Geacintov N. E., Vogel F., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 6, 83 (1969).
 304. ———, Kallmann H., Giachino J., J. Chem. Phys. 42, 2540 (1965).
 305. ———, ———, Magnante P., J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963).
 306. Port H., Mistelberger K., J. Lumin. 12/13, 351 (1976).
 307. Porter G., Windsor M., Proc. Roy. Soc. A245, 238 (1958).
 308. Powell R. C., Phys. Rev. B12, 2090 (1970).
 309. ———, J. Chem. Phys. 58, 920 (1973).
 310. ———, Soos Z. G., J. Lumin. 11, 1 (1975).
 311. Прихотько А. Ф., Соскин М. С. Опт. и спектроскоп., 1962, т. 13, с. 291.
 312. Quattkopani A., Forney J. J., Nuovo Cimento 39, 569 (1977).
 313. Rahman T. S., Knox R. S., Phys. Stat. Sol. B58, 715 (1973).
 314. Рашба Э. И. Физ. тверд. тела, 1963, т. 5, с. 1040.
 315. Reid C., Excited States in Chemistry and Biology, Butterworths, London (1957). (Имеется перевод: Рид С. Возбужденные электронные состояния в химии и биологии. — М.: ИЛ, 1960.)
 316. Reilingh D. N. D., Rettschnick R. P. H., Hoytink C. J., J. Chem. Phys. 54, 2722 (1971).
 317. Reineker P., Phys. Rev. B19, 1999 (1979).
 318. Rhodes W., J. Chem. Phys. 50, 2885 (1969).
 319. ———, Chem. Phys. 22, 95 (1977).
 320. Rice S. A., Jortner J., in Physics of Solids at High Pressure (Eds. C. J. Tomizuka, R. M. Emrich), Academic Press, New York (1965).
 321. ———, ———, J. Chem. Phys. 44, 4470 (1966).
 322. ———, ———, in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 3 (Eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York (1967).
 323. Robertson J. M., Rev. Mod. Phys. 20, 155 (1958).
 324. Robinson G. W., Frosch R. P., J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962).
 325. ———, ———, J. Chem. Phys. 38, 1187 (1963).
 326. Rusin B. A., Romyantsev B. M., Alexandrov I. V., Frankevich E. L., Phys. Stat. Sol. 34, K103 (1969).
 327. Sackmann E., J. Am. Chem. Soc. 90, 3569 (1968).
 328. ———, Chem. Phys. Lett. 3, 253 (1969).
 329. Saile V., Skibowski M., Steinman W., Grutler P., Koch E. E., Kozevnikov A., Phys. Rev. Lett. 37, 305 (1977).
 330. Salcedo J. R., Siegman A. E., Dlott D. D., Fayer M. D., Phys. Rev. Lett. 41, 131 (1978).
 331. Sano M., Pope M., Kallman H., J. Chem. Phys. 43, 2920 (1965).
 332. Schipper P. E., Mol. Phys. 29, 501 (1975).
 333. Schroeder J., Silbey R., J. Chem. Phys. 55, 5418 (1971).
 334. Sebastian L., Weiser G., Bässler H., Chem. Phys. 61, 125 (1981).
 335. Seshadri V., Kenkre V. M., Phys. Rev. A17, 223 (1978).
 336. Shank C. V., Ippen E. P., Chem. Phys. Lett. 45, 291 (1977).
 337. Shante V. K. S., Kirkpatrick S., Adv. Phys. 20, 325 (1971).
 338. Sherr C., J. Chem. Phys. 21, 1582 (1953).
 339. Siebrand W., J. Chem. Phys. 46, 440 (1967).
 340. ———, J. Chem. Phys. 47, 2411 (1967).
 341. ———, in The Triplet State, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1967).
 342. ———, J. Chem. Phys. 55, 5843 (1971).
 343. Silbey R., Ann. Rev. Phys. Chem. 27, 203 (1976).
 344. Singh S., Jones W. L., Siebrand W., Stoicheff B. P., Schneider W. G., J. Chem. Phys. 42, 330 (1965).
 345. Sloan G. J., McGhie A. R., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 17 (1972).
 346. Sly W. G., Acta Crystallogr. 17, 511 (1964).
 347. Smith A. W., Weiss C., Chem. Phys. Lett. 14, 507 (1972).
 348. Smith D. D., Mead R. D., Zewail A. H., Chem. Phys. Lett. 50, 358 (1977).
 349. Smoluchowski M., Ann. Phys. (Leipzig) 48, 1103 (1915).
 350. Sommer B. S., Jortner J., J. Chem. Phys. 51, 5559 (1969).
 351. ———, ———, J. Chem. Phys. 50, 822 (1969).
 352. Sternlicht H., Nieman G. C., Robinson G. W., J. Chem. Phys. 38, 1326 (1963).
 353. Stevens B., Hutton E., Nature 186, 1045 (1960).
 354. Streitwieser Jr. A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York (1961). (Имеется перевод: Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. Для химиков-органиков. — М.: Мир, 1965.)
 355. Strickler S. J., Berg R. A., J. Chem. Phys. 37, 814 (1962).
 356. Strome Jr., F. C., Phys. Rev. Lett. 20, 3 (1968).
 357. Сугаков В. И. — Физ. тверд. тела, 1968, т. 10, с. 2995.
 358. Sumi H., Toyozawa Y., J. Phys. Soc. Japan 31, 342 (1971).
 359. Suna A., Phys. Rev. B1, 1716 (1970).
 360. Swenberg C. E., Geacintov N. E., in Organic Photophysics, Vol. 1 (Ed. J. B. Birks), Wiley-Interscience, New York (1973).
 361. ———, Stacy W. T., Chem. Phys. Lett. 2, 327 (1968).
 362. Swofford R. L., Albrecht A. C., Ann. Rev. Phys. Chem. 29, 421 (1978).
 363. Szent-Gyorgyi A., Science 93, 609 (1941).
 364. Tamm I., Phys. Z. Sowjetunion 1, 733 (1932).
 365. Tanaka J., Bull. Chem. Soc. Japan 36, 1237 (1963).
 366. ———, Shibata M., Bull. Chem. Soc. Japan 41, 34 (1968).
 367. Thomas D. G., Hopfield J. J., Phys. Rev. 124, 657 (1961).
 368. Thomas J. M., Evans E. L., Williams J. O., Proc. Roy. Soc. London A331, 417 (1972).
 369. Tiberghien A., Delacote G., Schott M., J. Chem. Phys. 59, 3762 (1973).
 370. Tinti D. S., El-Sayed M. A., J. Chem. Phys. 54, 2529 (1971).
 371. Tokura Y., Koda T., Nakada I., J. Lumin. 18/19, 467 (1979).
 372. Tomlinson J., Chandross E. A., Fork R. L., Pryde C. A., Lamola A. A., App. Opt. 11, 533 (1972).
 373. Toyozawa Y., Prog. Theor. Phys. 20, 53 (1958).
 374. ———, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Eds. E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz), Pergamon Press, Oxford (1975).
 375. ———, Solid State Electronics 21, 1313 (1978).
 376. ———, Shinozuka Y., Tech. Rept. of Solid State Phys., Tokyo, Ser. A., No. 992, Sept. 1979 (1979).
 377. ———, ———, J. Phys. Soc. Japan 48, 472 (1980).
 378. Trlifaj M., Czech. J. Phys. 8, 510 (1958).
 379. Trotter J., Can. J. Chem. 39, 1574 (1961).
 380. Turlet J. M., Philpott M. R., Chem. Phys. Lett. 35, 92 (1975).
 381. ———, ———, J. Chem. Phys. 62, 4260 (1975).
 382. ———, ———, J. Chem. Phys. 64, 3852 (1976).
 383. Веденкина Н. С., Ивкова М. Н., Бурштейн Е. А. — Молек. биол., 1972, т. 6, с. 467.

384. *Ueba H.*, J. Phys. Soc. Japan 43, 353 (1977).
 385. ———, *Ichimura S.*, J. Phys. Soc. Japan 41, 1974 (1976).
 386. ———, ———, J. Phys. Soc. Japan 42, 355 (1977).
 387. ———, ———, J. Chem. Phys. 70, 1745 (1979).
 388. *Вартанян А. Т.* — Журнал физ. хим., 1948, т. 22, с. 769.
 389. *Vaubel G.*, *Bässler H.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15, 15 (1971).
 390. *Villaeys A.*, *Freed K. F.*, Chem. Phys. 13, 271 (1976).
 391. *Visnawath G.*, *Kasha M.*, J. Chem. Phys. 25, 574 (1956).
 392. *Voltz R.*, in Proc. 10th Czech. Annual Meeting Radiation Chemistry (Ed. I. Santar), Academia, Prague (1971).
 393. *Von Freyendorf E.*, *Kinder J.*, *Michel-Beyerle M. E.*, Chem. Phys. 27, 199 (1978).
 394. *Walter L.*, *Hirayama F.*, *Lipsky S.*, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8, 237 (1976).
 395. *Wannier G. H.*, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
 396. ———, Statistical Physics, Wiley, New York (1966).
 397. *Weber G.*, *Teale F. W. J.*, Trans. Faraday Soc. 53, 646 (1957).
 398. *Werner H. J.*, *Schulten Z.*, *Schulten K.*, J. Chem. Phys. 67, 646 (1977).
 399. *Wessel J. E.*, Ph. D. Dissertation, Univ. of Chicago (1970).
 400. *Wieting R. D.*, *Fayer M. D.*, J. Chem. Phys. 73, 744 (1980).
 401. *Wigner E.*, Group Theory, Academic Press, New York (1959). (Имеется перевод: *Вигнер Е.* Теория групп. — М.: ИЛ, 1961.)
 402. *Windsor M. W.*, in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 2 (Eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weisberger), Interscience, New York (1965). (Имеется перевод: *Виндзор М.*, в кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. — М.: Мир, 1968.)
 403. *Wolf H. C.*, Z. Naturforsch. A13, 414 (1958).
 404. ———, in Advances in Atomic and Molecular Physics (Eds. D. R. Bates, I. Estermann), Academic Press, New York (1967).
 405. *Wong Y. M.*, *Kenkre V. M.*, Phys. Rev. B20, 2438 (1979).
 406. ———, ———, Phys. Rev. B22, 3072 (1980).
 407. *Yarmus L.*, *Rosenthal J.*, Chopp. M., Chem. Phys. Lett. 16, 477 (1972).
 408. *Yokota M.*, *Tanimoto O.*, J. Phys. Soc. Japan 22, 779 (1967).
 409. *Zewail A. H.*, *Harris C. B.*, Phys. Rev. B11, 962 (1975).
 410. ———, *Orlowski T. E.*, *Jones K. E.*, Proc. Nat. Acad. Sci. 74, 1310 (1977).
 411. *Zieger J.*, *Wolf H. C.*, Chem. Phys. 29, 209 (1978).
 412. *Зима В. Л.*, *Файдыш А. Н.* — Опт. и спектроскоп., 1966, т. 20, с. 566.
 413. *Zwanzig R. W.*, Physica 30, 1109 (1964).
 6*. *Бендерский В. А.*, *Брикентштейн В. Х.*, *Филиппов П. Г.*, *Яценко А. В.* — Оптика и спектроскопия, 1978, т. 45, с. 513.
 7*. *Бендерский В. А.*, *Брикентштейн В. Х.*, *Филиппов П. Г.* — Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, с. 276.
 8*. *Богданов В. Л.*, *Клочков В. П.* — Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, с. 34.
 9*. *Ермолаев В. Л.*, *Крашенинников А. А.*, *Любимцев В. А.*, *Шабля А. В.* — Изв. АН СССР, сер. физ., 1980, т. 44, с. 709.
 10*. *Франкевич Е. Л.*, *Приступа А. И.*, *Лесин В. И.* — Доклады АН СССР, 1977, т. 234, с. 1140.
 11*. *Frankevich E. L.*, *Kubarev S. I.* — В кн.: Triplet State ODMR Spectroscopy/Ed. R. H. Clarke. — John Wiley, 1982, p. 138—183.
 12*. *Frankevich E. L.*, *Lesin V. I.*, *Pristupa A. I.* — Chem. Phys. Letters, 1978, v. 58, p. 127.
 13*. *Франкевич Е. Л.*, *Балабанов Е. И.* — Письма ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 33.
 14*. *Франкевич Е. Л.* — Журнал exper. и теор. физики, 1966, т. 50, с. 1226.
 15*. *Frankevich E. L.*, *Tribel M. M.*, *Sokolik I. A.*, *Kolesnikova L. I.*, *Stolovitskii Yu. M.* — Phys. Status Solidi (b), 1981, v. 107, p. 423.
 16*. *Франкевич Е. Л.*, *Лесин В. И.*, *Приступа А. И.* — Журнал exper. и теор. физики, 1978, т. 75, с. 415.
 17*. *Сагдеев Р. З.*, *Лешина Т. В.*, *Салихов К. М.*, *Камха М. А.*, *Шейн С. М.*, *Молин Ю. Н.* — Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 599.
 18*. *Бучаченко А. Л.*, *Сагдеев Р. З.*, *Салихов К. М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Наука: Новосибирск, 1978.
 19*. *Бендерский В. А.*, *Лаврушко А. Г.* — Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 740.

Дополнительная литература

- 1*. *Benderskii V. A.*, *Brikenstein V. Kh.*, *Lavrushko A. G.*, *Filippov P. G.* — Phys. Status Solidi (b), 1978, v. 86, p. 449.
 2*. *Benderskii V. A.*, *Brikenstein V. Kh.*, *Filippov P. G.*, *Shamovskii I. A.* — Phys. Status Solidi (b), 1981, v. 105, p. 407.
 3*. *Benderskii V. A.*, *Brikenstein V. Kh.*, *Burstein A. G.*, *Lavrushko A. G.*, *Filippov P. G.* — Phys. Status Solidi (b), 1979, v. 95, p. 47.
 4*. *Brikenstein V. Kh.*, *Filippov P. G.* — Phys. Status Solidi (b), 1983, v. 117, p. 9.
 5*. *Benderskii V. A.*, *Brikenstein V. Kh.*, *Lavrushko A. G.*, *Filippov P. G.*, *Yazenko A. V.* — Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 433.

Отдельные положительные или отрицательные носители заряда в органических кристаллах

Глава 2.1

Введение

Экситонные состояния, как уже отмечалось в ч. 1, можно в некотором смысле рассматривать как коррелированные электронно-дырочные пары (см. рис. 1.4.26). Если среднее расстояние, разделяющее дырку и электрон, меньше постоянной решетки, то такие нейтральные состояния называются экситонами Френкеля. Если же это расстояние составляет одну-две постоянных решетки, то такие нейтральные состояния называются экситонами с переносом заряда (СТ-экситоны) (см. рис. 1.4.29). С увеличением расстояния между электроном и дыркой кулоновское взаимодействие между заряженными частицами в конце концов становится меньше, чем kT ; при этом тепловая энергия уже достаточно велика для полного разделения электрона и дырки. Однако заряженные частицы все еще взаимодействуют с молекулярной решеткой кристалла через поле локальной поляризации. Это локальное взаимодействие преодолевается при дальнейшем увеличении кинетической энергии носителей заряда, и движение электрона и дырки становится все более волноподобным. Настоящая часть книги посвящена генерации, переносу и энергетическому спектру положительных и отрицательных зарядов в органических кристаллах. Как и в ч. 1, рассмотрение ограничено кристаллами сопряженных ароматических углеводородов. Подвижность носителей в солях с переносом заряда и в полимерах обсуждается в ч. 5 и 6. Существование энергетических уровней свободных носителей наряду с зонами нейтральных френкелевских экситонов открывает дополнительные каналы для распада экситонов при более высоких энергиях возбуждения, например путем автоионизации. Этому вопросу посвящена ч. 4. Прежде чем обратиться к поведению избыточных носителей в кристалле, целесообразно рассмотреть случай избыточного заряда в молекуле.

Глава 2.2.

Изолированные молекулы с избыточными зарядами

Как хорошо известно из физики газов, во многих случаях электрон легко присоединяется к нейтральной молекуле с образованием устойчивого отрицательного иона. С другой стороны, всегда возможно удалить электрон из молекулы, в результате чего образуется положительный ион. Энергия, освобождаемая вследствие присоединения электрона к нейтральной молекуле в газовой фазе, называется сродством молекулы к электрону A_g . Точно измерить величину A_g сравнительно трудно; значительно легче определить энергию ионизации молекулы I_g в газовой фазе, хотя получаемые данные слегка отличаются друг от друга, в зависимости от способа ионизации молекулы. Различают адиабатические и вертикальные значения сродства к электрону и энергии ионизации. Энергия, необходимая для перехода с наименьшего колебательного уровня основного состояния нейтральной молекулы на наименьший колебательный уровень положительного иона, называется адиабатической энергией ионизации. Если же изменения ядерных координат не происходит, переход называется вертикальным, и соответствующее изменение энергии называется вертикальной энергией ионизации (рис. 2.2.1). Вертикальная энергия ионизации никогда не бывает ниже соответствующей адиабатической энергии, а вертикальное сродство к электрону никогда не бывает выше адиабатического сродства к электрону. При вертикальных переходах часть адиабатического сродства к электрону может быть израсходована на возбуждение, так что энергия связи в этом случае

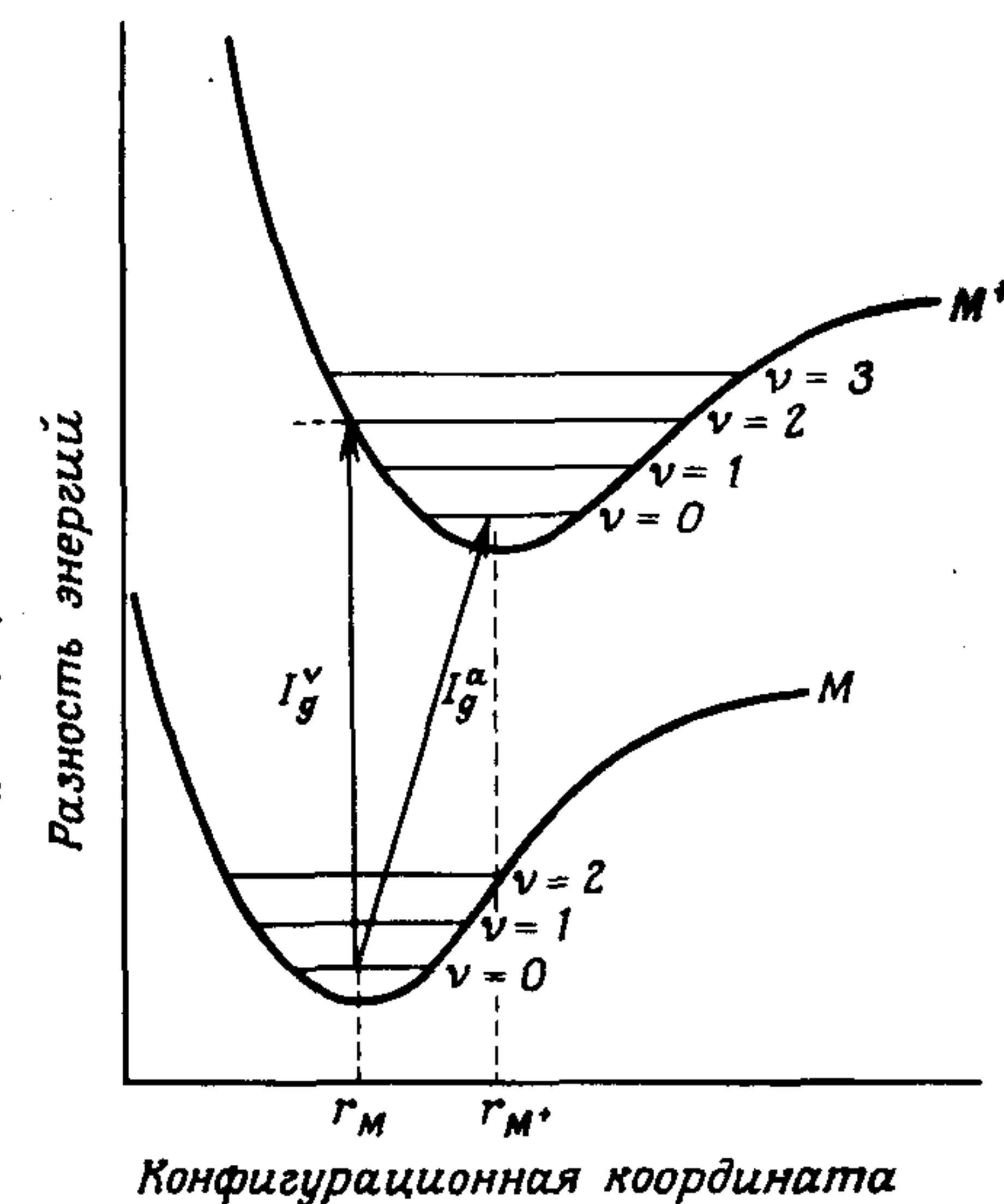


Рис. 2.2.1. Конфигурационная диаграмма, иллюстрирующая различие вертикальной I_g^v и адиабатической I_g^a энергий ионизации молекулы. Колебательные квантовые состояния определяются соответствующими колебательными квантовыми числами v . Равновесные положения ядерных координат нейтральной молекулы M и иона M^+ обозначены соответственно r_M и r_{M^+} . Следует подчеркнуть, что всегда $I_g^v \geq I_g^a$.

Таблица 2.1. Значения потенциалов ионизации I_g и сродства к электрону A_g молекул ароматических углеводородов

| Молекула | Расчет, эВ | | | | Эксперимент, эВ | | | |
|-----------|------------|---------|---------|---------|-----------------|---------|---------|---------|
| | I_g^v | I_g^a | A_g^v | A_g^a | I_g^v | I_g^a | A_g^v | A_g^a |
| Бензол | — | 9,20 | -1,32 | — | 9,25 | 9,25 | -1,38 | — |
| Нафталин | — | 8,05 | -1,15 | -0,06 | 8,15 | 8,13 | -0,28 | 0,09 |
| Антрацен | 7,42 | 7,35 | 0,60 | 0,61 | 7,47 | 7,40 | 0,46 | 0,63 |
| Тетрацен | 6,97 | 6,91 | 1,10 | 1,18 | 7,04 | 7,01 | 0,97 | 1,01 |
| Пентацен | 6,68 | 6,63 | 1,45 | 1,51 | 6,74 | 6,66 | 1,32 | 1,27 |
| Гексацен | 6,48 | 6,44 | 1,71 | 1,76 | 6,44 | 6,44 | — | — |
| Фенантрен | 7,96 | 7,85 | 0,08 | 0,18 | 7,86 | 7,91 | — | 0,13 |
| Пирен | 7,40 | 7,32 | 0,55 | 0,64 | 7,41 | 7,45 | — | 0,48 |
| Перилен | 7,11 | 7,04 | 0,98 | 1,07 | 7,00 | 6,90 | — | 0,92 |

Индексами v и a помечены соответственно значения вертикального и адиабатического переходов.

Вычисленные значения приводятся из работы [355]

уменьшается. В табл. 2.1 приводятся известные экспериментальные значения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул ряда ароматических углеводородов. В частном случае нафталина вертикальное сродство к электрону отрицательно, что указывает на нестабильность соответствующего состояния. В то же время адиабатическое сродство к электрону положительно, что свидетельствует об устойчивости отрицательного иона. Таким образом, для осуществления захвата электрона молекулой нафталина, по-видимому, требуется участие третьей частицы.

Наиболее простым методом определения энергии ионизации в газовой фазе является облучение газа фотонами возрастающей энергии до появления ионной проводимости. Порог образования свободных зарядов может рассматриваться как энергия ионизации молекулы [405]. Существенным усовершенствованием этого метода является фотоэлектронная спектроскопия, позволяющая измерить энергетический спектр эмитированных электронов. Этот метод дает возможность в принципе определить как адиабатическую, так и вертикальную энергию ионизации. Рис. 2.2.2 иллюстрирует взаимосвязь между принципом Франка—Кондона и спектром фотоэлектронной эмиссии. Узкая полоса A на рис. 2.2.2 указывает на то, что ядерная конфигурация положительного иона при вертикальном переходе весьма схожа с конфигурацией основного состояния нейтральной молекулы. В этом случае адиабатическая и вертикальная энергии ионизации примерно одинаковы, как это видно на рис. 2.2.3 на примере нафталина, у которого порог ионизации находится вблизи 8 эВ. Последовательность колебательных уровней первого возбужденного синглетного состояния нафта-

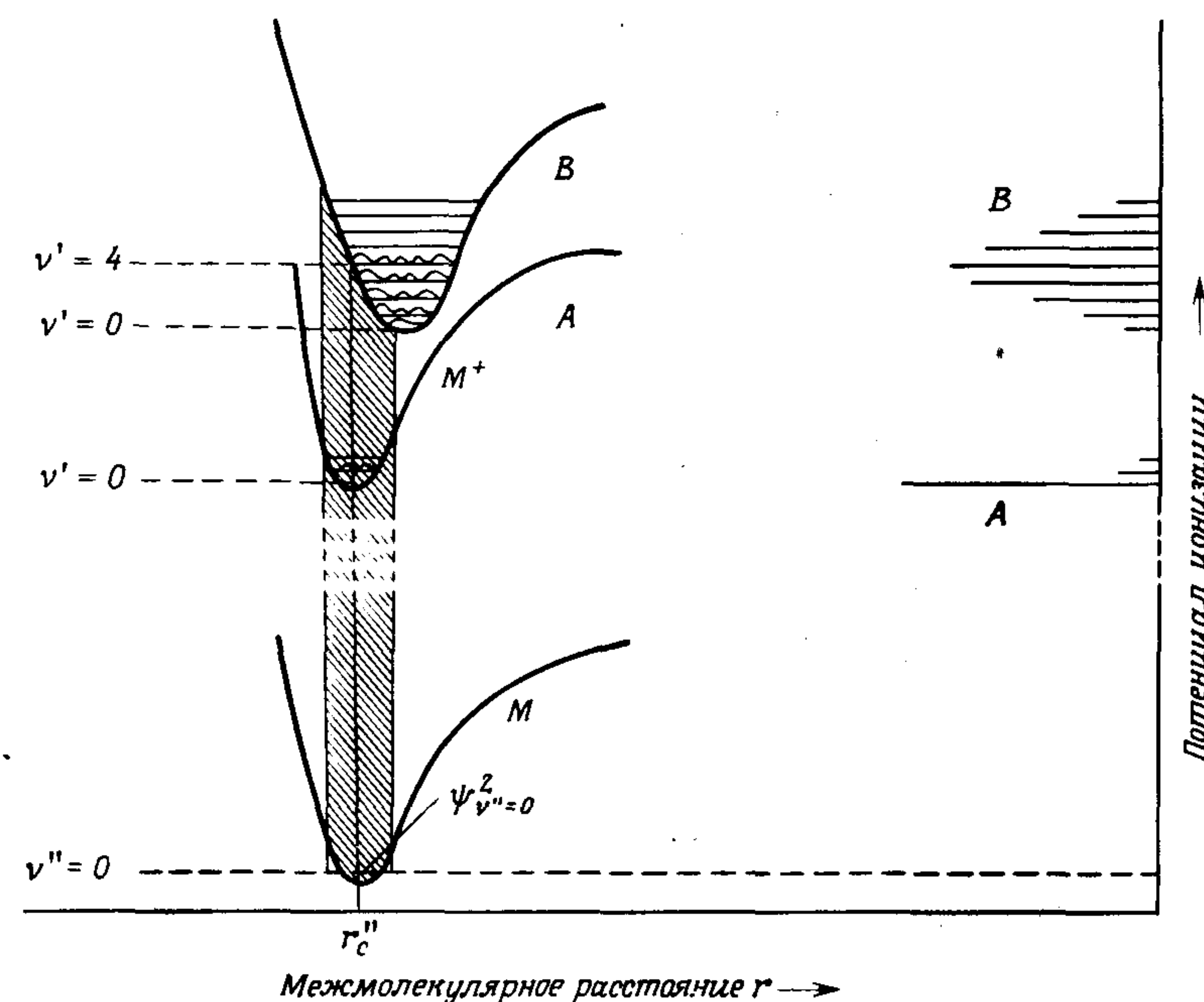


Рис. 2.2.2. Взаимосвязь между принципом Франка—Кондона и видом энергетического спектра фотоэлектронов [51]. M обозначает связанное состояние, M^+ — конечное состояние молекулы после ионизации. Если ядерная конфигурация молекулы при ионизации меняется незначительно, наблюдается полоса типа A ; в этом случае доминирует переход $0 \rightarrow 0$. При более значительном изменении ядерной конфигурации появляется полоса типа B ; здесь переход $0 \rightarrow 0$ слабый. В полном фотоэлектронном спектре молекулы можно наблюдать для одной и той же молекулы полосы обоих типов.

лина похожа на соответствующую последовательность для полосы A на рис. 2.2.2, что свидетельствует о близком сходстве ядерных координат нейтральной молекулы и иона. С другой стороны, в случае октофторнафталина последовательность колебательных уровней больше похожа на полосу B на рис. 2.2.2. Фотоэлектронный спектр типа полосы B указывает на значительное изменение ядерной конфигурации при переходе от нейтральной молекулы к иону. При этом франк-кондоновский фактор соответствует максимуму полосы, и этот максимум находится при вертикальной энергии ионизации. Начало полосы дает верхнюю границу адиабатической энергии ионизации; оно является верхней границей в связи с тем, что различие в ядерных координатах между начальным и конечным состояниями может свести франк-кондоновский фактор почти к нулю, так что переход $0 \rightarrow 0$ может остаться незамеченным.

Другим методом измерения энергии ионизации является абсорбционная спектроскопия вакуумного ультрафиолета. В этом случае используются

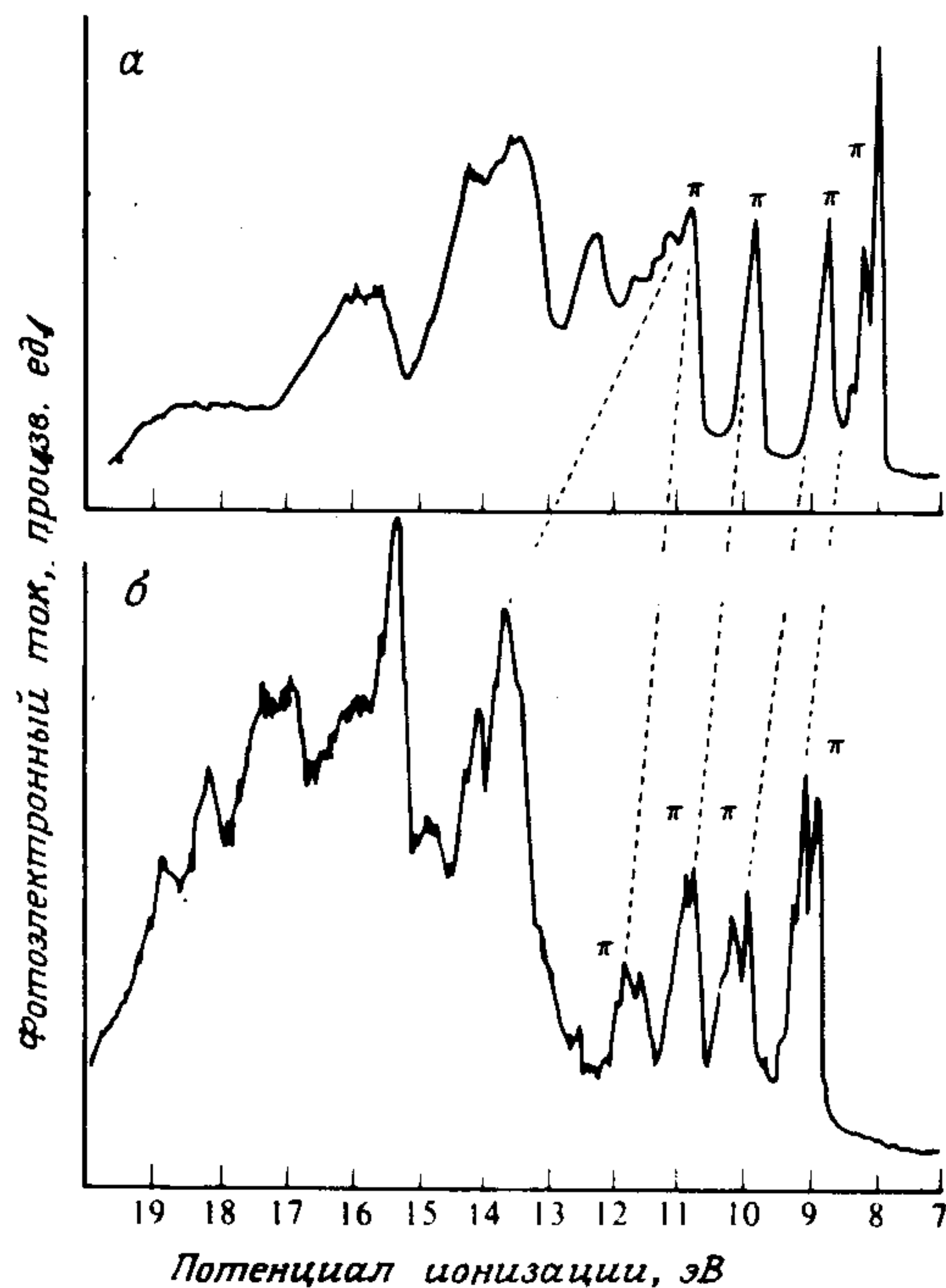


Рис. 2.2.3. Фотозлектронные спектры нафталина (а) и октафторнафталина (б) [52]. Пунктирными линиями соединены π-электронные переходы в соответствующие состояния.

ридберговские серии, имеющие предел сходимости [214]. После нахождения таких серий величина I_g определяется по формуле

$$h\nu_n = I_g - \frac{R}{(n - d)^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (2.2.1.01)$$

где $h\nu_n$ — энергия n -го уровня, R — постоянная Ридберга, d — поправка на квантовый дефект, обусловленный отступлением от простой водородной модели. При $n = \infty$ имеем $h\nu_\infty = I_g$, что и дает нижний предел потенциала ионизации молекулы. Значения I_g , полученные этим методом, приводятся в табл. 2.2. Данный способ, как правило, применим только для простых молекул, так как в случае более сложных молекул проявляется большое количество других линий поглощения, которые могут смазать диффузную и иногда слабо выраженную картину ридберговских полос. Метод ридберговских спектров в случае его применимости дает возможность определять адиабатический потенциал ионизации I_g^a (подробности см. в книге Робина [322]).

Для определения энергии ионизации можно применить также метод возбуждения газа пучком моноэнергетических электронов. При этом ионизация будет сопровождаться появлением проводимости. Кроме того, положительный ион можно направить далее в масс-спектрометр для определения его состава (см. библиографию в работе [10]). Появление проводимо-

Таблица 2.2. Ридберговские серии для вибронных переходов в парах антрацена с различными поправками на квантовый дефект (см. формулу (2.2.01) [214])

| Квантовое число n | Наблюдаемая величина I_g , эВ (квантовый дефект $d = 0,2$) | Наблюдаемая величина I_g , эВ (квантовый дефект $d = 0,64$) |
|---------------------|---|--|
| 3 | 5,73 | 5,04 |
| 4 | 6,53 | 6,26 |
| 5 | 6,88 | 6,75 |
| 6 | 7,07 | 6,99 |
| 7 | — | 7,13 |
| 8 | — | — |
| ∞ | 7,47 | 7,47 |

сти соответствует ударной ионизации молекулы налетающими электронами. Как видно из табл. 2.3, значения I_g , полученные различными методами, отличаются на несколько десятых электронвольта. В отличие от метода ридберговских спектров метод электронного удара обычно дает вертикальную энергию ионизации, поскольку имеет место реакция



где M_v^+ — колебательно-возбужденный ион, а $e^-(g)$ — свободный электрон.

Сродство молекулы к электрону — это разность энергий между состоянием нейтральной молекулы и покоящегося свободного электрона в беско-

Таблица 2.3. Расчетные и наблюдаемые значения потенциалов ионизации молекулы антрацена (в эВ), полученные разными авторами различными экспериментальными методами [10]

| Ридберговская спектроскопия | СТ-спектроскопия ¹⁾ | Метод молекулярных орбиталей (расчет) | Метод электронного удара | Метод фотоионизации |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 7,47 ²⁾ | 7,37 | 8,11 | 7,55 | 7,42 |
| | 7,40 | 7,67; 7,76 7,41; 7,40 | 7,85 | 7,38 |

¹⁾ Эмпирический метод, основанный на изучении СТ-спектров поглощения в молекулярных донорно-акцепторных комплексах; эти спектры коррелируют с потенциалом ионизации донора (см., например, [25]).

²⁾ Исправлено согласно последней работе Коха и Отто [214].

нечности, с одной стороны, и состоянием молекулярного отрицательного иона — с другой, причем в обоих случаях молекула (или соответственно ион) находится в основном электронном, колебательном и вращательном состояниях. Измерение сродства молекул к электрону — значительно более трудная задача, чем определение энергии ионизации, поскольку величина электронного сродства обычно порядка одного электронвольта или ниже.

Принято считать сродство к электрону A_g положительным, если отрицательный ион устойчив, и отрицательным, если отрицательный ион неустойчив (обсуждение вопроса об отрицательных ионах многоатомных молекул см. в работе [67]). Существуют три экспериментальных метода, позволяющих точно определить величину A_g : (а) метод рассеяния электронов (см. ниже); (б) лазерный метод фотоотрыва электрона, который особенно удобен при $A_g > 0$; (в) метод переноса заряда, основанный на использовании быстрых пучков нейтральных атомов щелочных металлов A^0 , участвующих в реакции $A^0 + M \rightarrow A^+ + M^-$.

В методе рассеяния электронов используются термоэлектроны, которые инжектируются в электронный спектрометр на проходящем пучке (рис. 2.2.4), обеспечивающий выход моноэнергетического пучка медленных электронов. Полученный пучок ускоряется или замедляется и попадает на газовую мишень. При этом измеряется прошедший (не рассеянный) электронный ток. Разница между токами, соответствующими падающему и прошедшему пучкам, дает величину тока рассеяния, обусловленного резонансом между энергией электронов и некоторым энергетическим состоянием молекулы. На рис. 2.2.5 показано изменение электронного тока, прошедшего через пары нафталина при давлении 5×10^{-3} мм. рт.ст. Как видно, наблюдается резкое уменьшение прошедшего тока при энергии прошедшего пучка, равной $0,20 \pm 0,05$ эВ. Эта энергия поглощается молекулой нафталина при ее переходе из нейтрального состояния в состояние отрицательного иона. Энергия отрицательного иона, следовательно, лежит выше энергии нейтральной молекулы, так что $A_g < 0$, т.е. $A_g = -0,20 \pm$

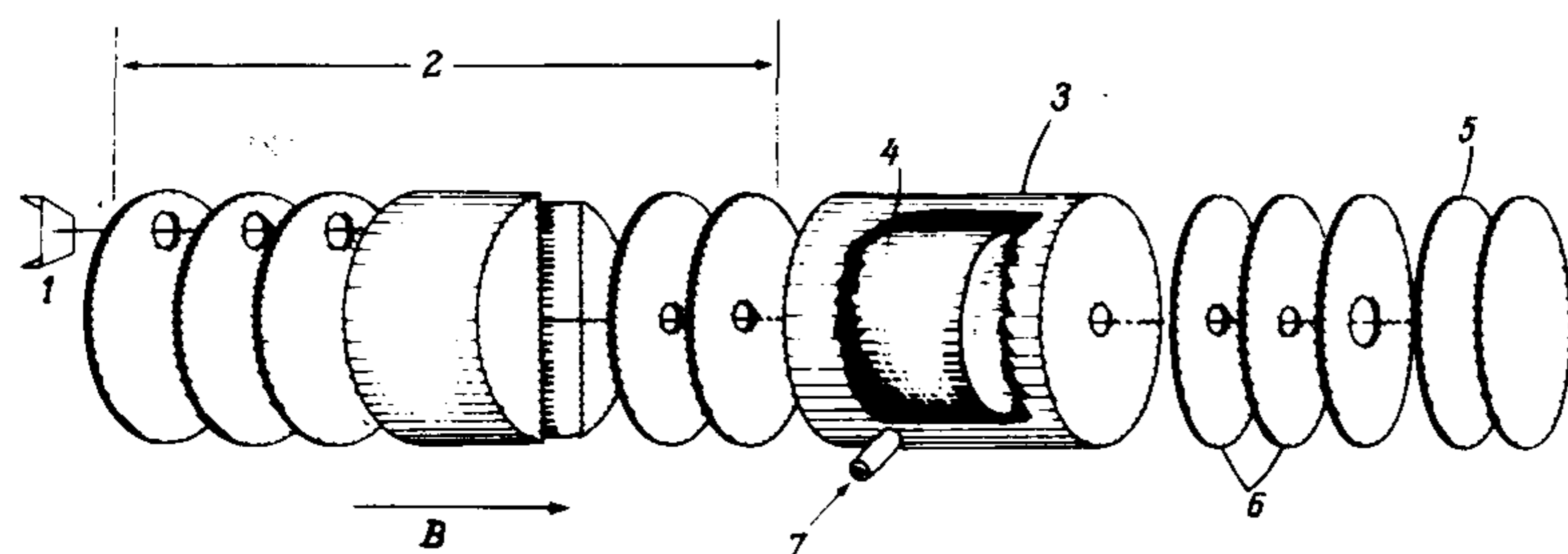


Рис. 2.2.4. Схема электронного спектрометра на проходящем пучке [287]. Электроны, испускаемые нитью накала 1, выстраиваются в магнитном поле B и разделяются по энергиям при помощи трохлоидального монохроматора 2. Монохроматический пучок электронов проходит через камеру столкновений 3, в которой к цилиндру 4 приложено небольшое модулирующее напряжение (5—30 мВ, 730 Гц). Прошедший ток попадает на коллектор синхронного детектора 5. Задерживающие электроды 6 создают потенциальный барьер для рассеянных электронов; 7 — выпуск газа.

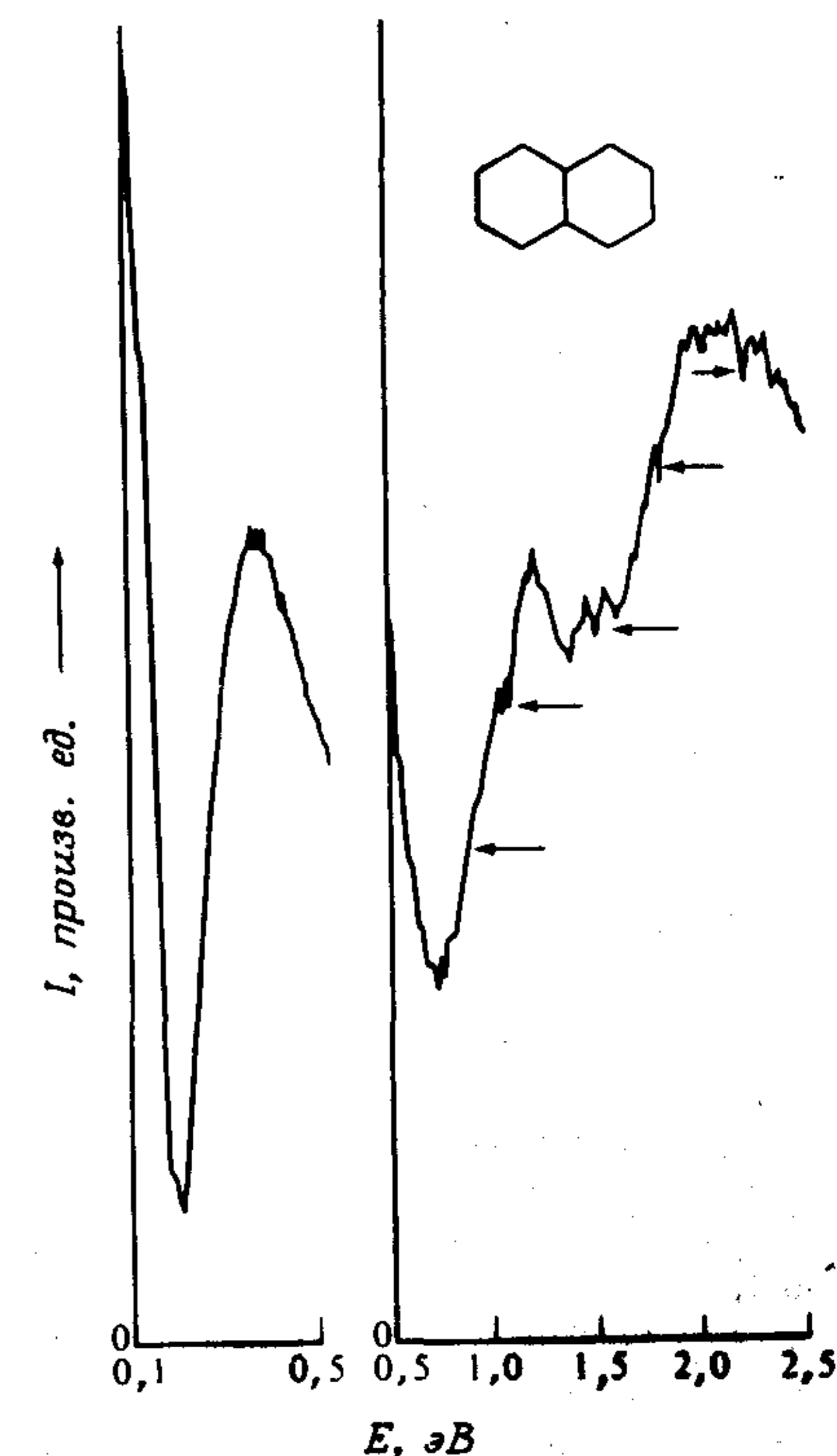


Рис. 2.2.5. Изменение прошедшего тока (I) в зависимости от энергии падающего электронного пучка при резонансном рассеянии электронов в парах нафталина в диапазоне энергий 0,1—0,5 и 0,5—2,5 эВ [259]. Стрелки указывают на шум, а не на воспроизводимую структуру. Шейп-резонанс наблюдается при 0,2 эВ.

$\pm 0,05$ эВ. Этот отрицательный ион нестабилен и диссоциирует; таким образом, возникает только кратковременно живущий отрицательный ион. Минимум потенциальной энергии для избыточного электрона обусловлен суперпозицией притягивающего потенциала, созданного поляризацией молекулы под воздействием присоединенного электрона, и отталкивающего потенциала, обусловленного угловым моментом захваченного электрона (барьер углового момента).

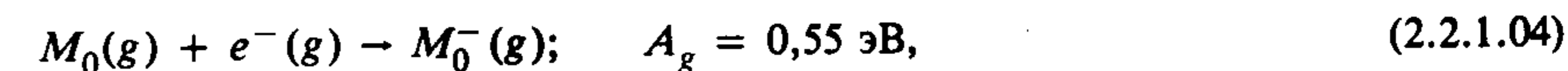
Форма этой потенциальной кривой имеет решающее значение при определении образования состояния связанного электрона, время жизни которого велико по сравнению с временем прохождения электрона через молекулу. Данное резонансное состояние поэтому называется *шейп-резонансом*, т.е. резонансом формы (shape) кривой. Определение положительных значений A_g более сложно (см. [287]).

Энергетика процессов ионизации и присоединения электрона на примере данных для паров антрацена может быть записана в следующей форме:

ионизация



присоединение электрона



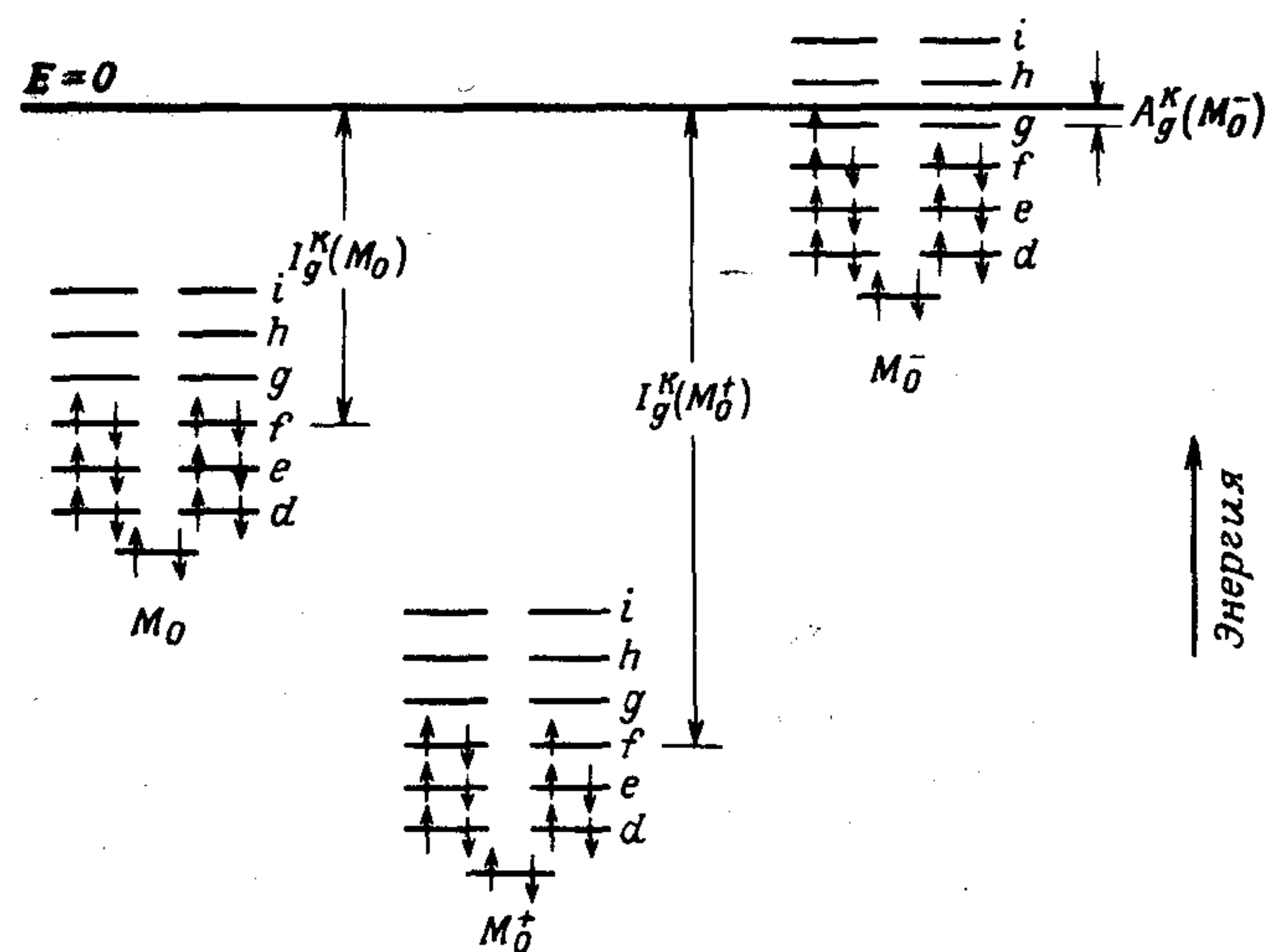


Рис. 2.2.6. Уровни энергии хюккелевых орбиталей для положительного (M_0^+) и отрицательного (M_0^-) ионов антрацена в основном состоянии; M_0 — неионизованная молекула. Занятость молекулярной орбитали обозначена противоположно направленными стрелками в соответствии с двумя возможными направлениями спинов. Через A_g^K и I_g^K обозначены соответственно сродство к электрону и энергия ионизации, полученные согласно теореме Купманса. Для иллюстрации того обстоятельства, что энергия ионизации второго электрона на M_0^+ выше, а энергия ионизации избыточного электрона на M_0^- ниже, схема хюккелевых орбиталей сдвинута по отношению к уровню вакуума. На представленной схеме расстояние между уровнями энергии показано неизменным независимо от ионного состояния молекулы. Это не соответствует действительности, однако такая упрощенная картина достаточно правильна качественно.

где M_0 — молекула в основном состоянии, M_0^+ — ион в основном состоянии. Отметим, что для рассматриваемых процессов указаны положительные значения энергий, несмотря на то что в уравнении (2.2.1.03) энергию требуется подводить к системе, а в случае уравнения (2.2.1.04) энергия освобождается. Если пользоваться молекулярными уровнями энергии в терминах простых хюккелевых орбиталей, то процессы (2.2.1.03) и (2.2.1.04) можно представить, согласно рис. 2.2.6, на примере антрацена. На всех диаграммах в качестве основы взяты фиксированные энергии одноэлектронных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы M_0 . Такие диаграммы полезны, однако, лишь для качественного рассмотрения. Согласно теореме Купманса [217], энергия орбитали любого состояния M_0 , представленного на рис. 2.2.6, равна энергии ионизации этого состояния, взятой с отрицательным знаком. Так, величина $I_g^K(M_0)$ является энергией ионизации f -орбитали и равна энергии этой орбитали с отрицательным знаком. Аналогично сродство к электрону для M_0 будет представлено энергией наинижней свободной g -орбитали. Удовлетворительное совпадение между экспериментальными значениями I_g и величинами, полученными из теоремы

Купманса, является результатом удачной взаимной компенсации двух довольно крупных погрешностей в теоретических расчетах. С одной стороны, не принимаются в расчет изменения энергии при перестройке орбиталей всех остальных электронов иона, с другой — не учитывается энергия корреляции электронов при построении волновых функций Хартри — Фока (см. критический анализ пригодности и применимости теоремы Купманса в работе [320]). Более подробные расчеты энергий ионизации и сродства к электрону приводились Селсби и Гримисоном [355], которые использовали теории Рутана для замкнутой и открытой электронных оболочек [325, 326]. Полученные ими величины I_g и A_g приведены в табл. 2.1. Сравнимых теоретических расчетов такой точности для энергии избыточных зарядов в твердом теле пока не существует.

Теорема Купманса не применима к ароматическим углеводородам [165], так как отрыв или присоединение электрона приводят к существенным изменениям энергии многих орбиталей. Так, расчеты [154] ab initio для нафталина, проведенные на основе теоремы Купманса, дают значение $I_g^v = 9,30$ эВ, в то время как экспериментальная величина равна 8,15 эВ. Разница в 1,15 эВ может быть отнесена за счет собственной электронной поляризации молекулы нафталина под действием локализованного положительного заряда. Аналогичная ситуация имеет место и для сродства к электрону. Изменения в энергиях молекулярных орбиталей при присоединении или удалении электрона показаны на рис. 2.2.7. Как видно, эти изменения

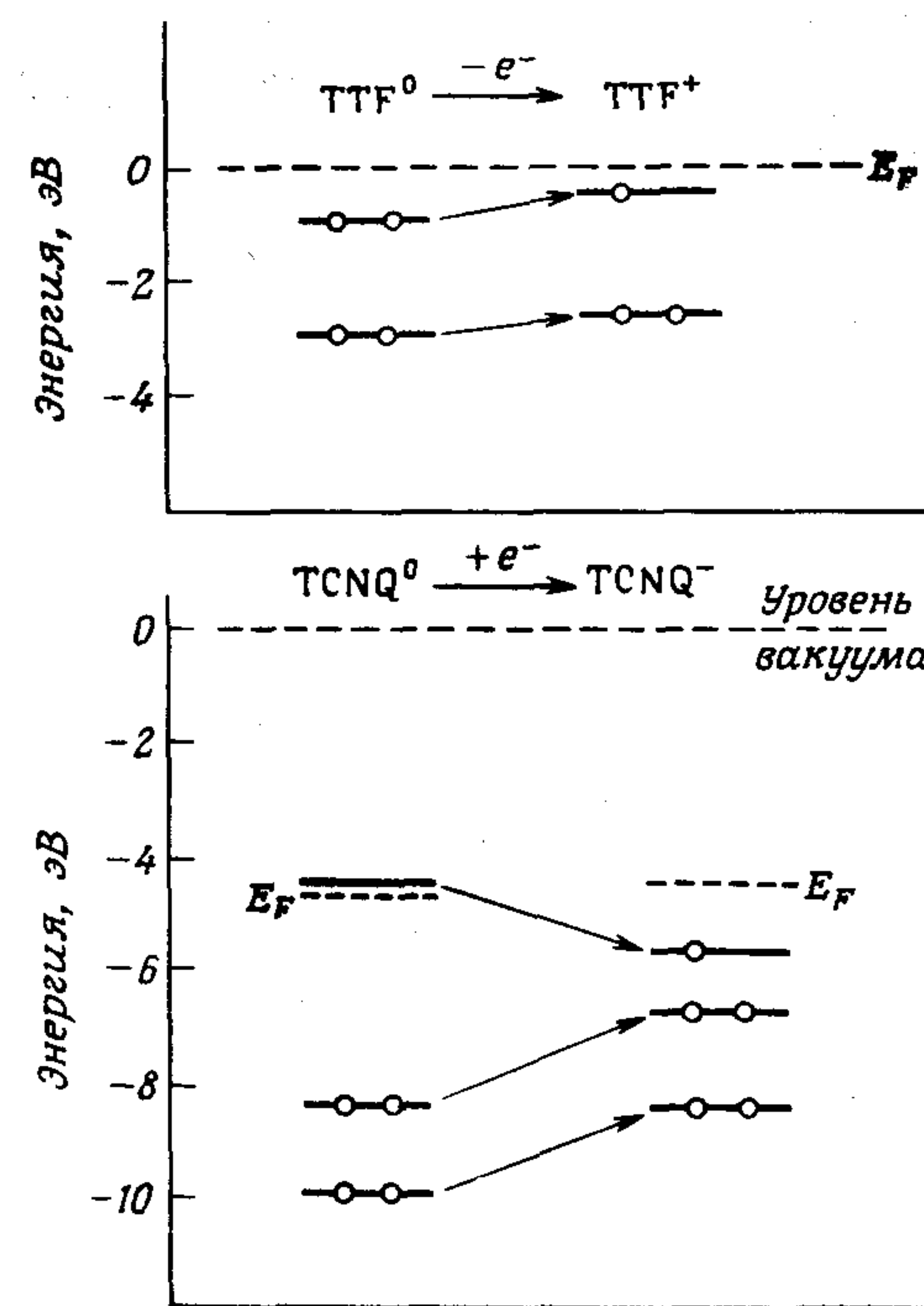


Рис. 2.2.7. Схематическая диаграмма изменений энергий орбиталей при помещении электрона на незанятую орбиталь тетрацианодиниметана (TCNQ) и при удалении электрона с занятой орбитали тетратиофульвалена (TTF) [238]. E_F — произвольно выбранная энергия отсчета, величина которой определяется электродами, используемыми в измерениях. Как видно, в отличие от упрощенных нереалистических схем на рис. 2.2.6 и 2.2.8 орбитали нейтральной молекулы в действительности могут значительно смещаться при ионизации.

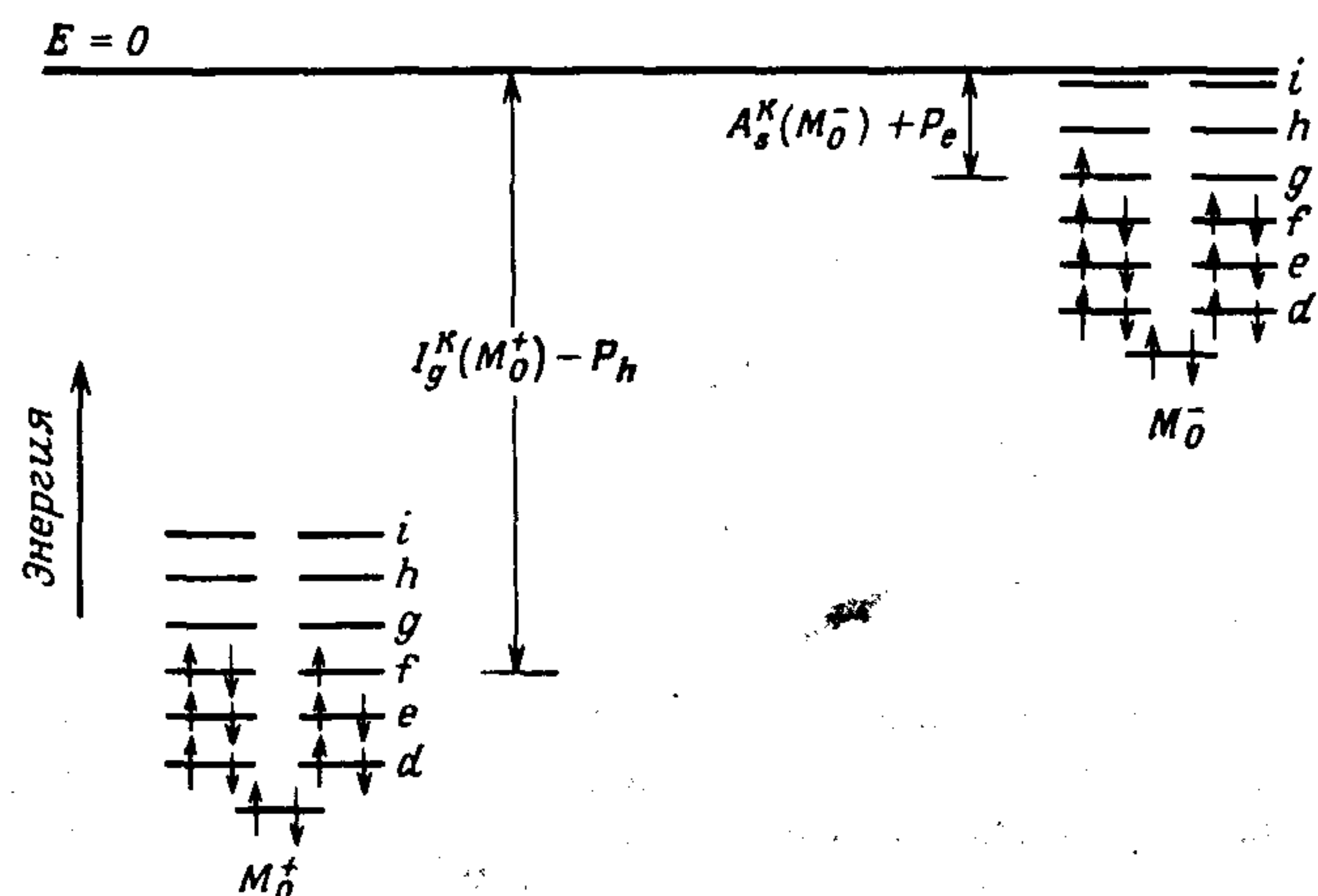


Рис. 2.2.8. Уровни энергии хюккелевых орбиталей положительного и отрицательного ионов антрацена, находящихся в сильно поляризующейся среде. P_h и P_e — энергии поляризации соответственно положительного и отрицательного ионов в среде. Следует учесть, что, поскольку эти энергетические переходы адиабатичны, конечное состояние иона M_0^+ после ионизации должно быть M_0^{++} в окружении сильно поляризованной среды. Таким образом, P является дополнительной энергией поляризации, полученной уже предварительно поляризованным ионом M_0^+ , который вторично ионизируется, превращаясь в M_0^{++} . (Эта схема энергетических уровней чисто качественна; см. подпись к рис. 2.2.6.)

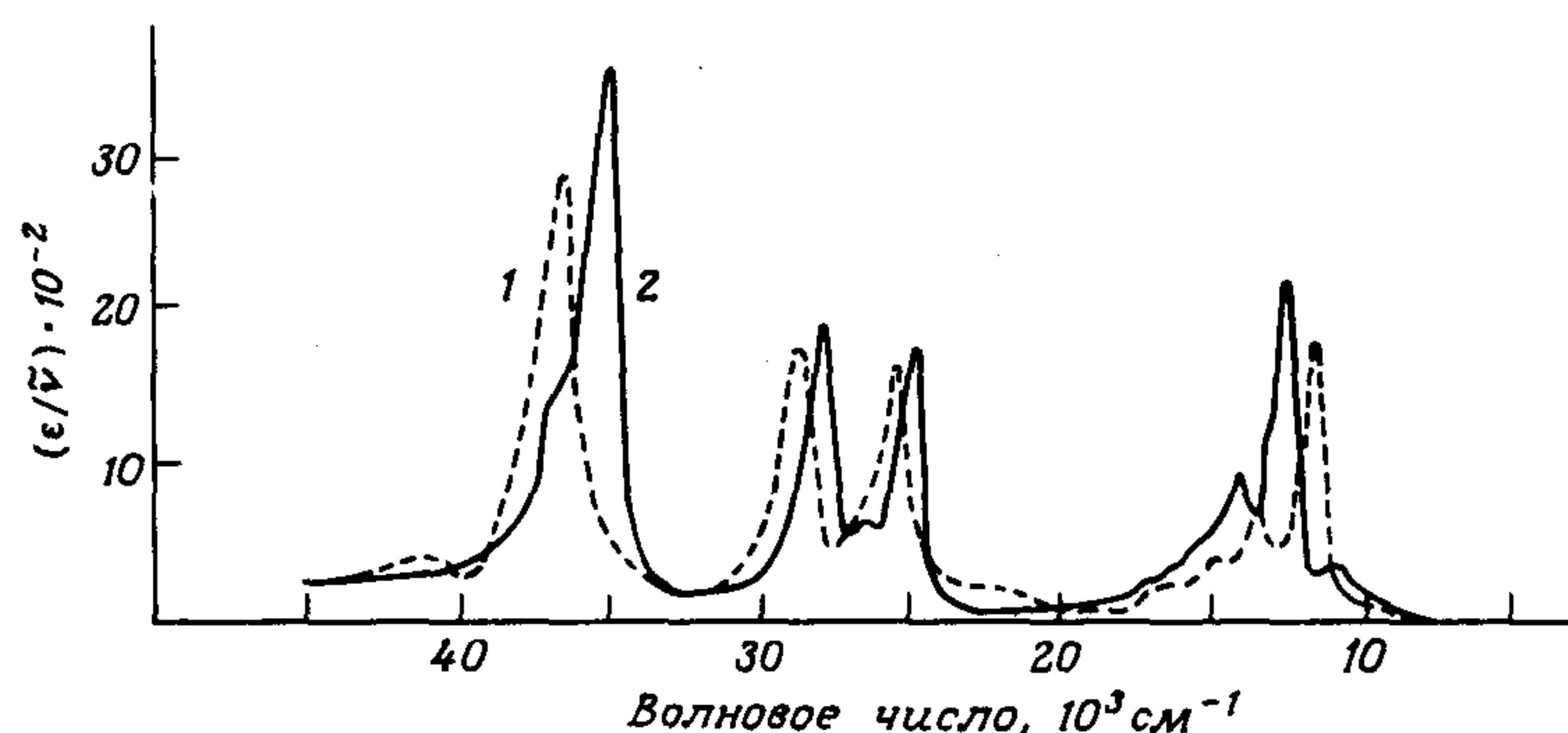


Рис. 2.2.9. Спектры поглощения положительных ионов тетрацена в концентрированной серной кислоте (1) и отрицательных ионов тетрацена в тетрагидрофуране THF (2). Обращает внимание сходство обоих спектров (ϵ — молярный коэффициент экстинкции) (из диссертации В. П. Вейланда, Свободный Амстердамский университет, Голландия, 1958).

довольно существенны; нельзя просто оценить энергию ионизации из разницы между уровнями вакуума и энергией наивысшей занятой орбитали.

Уровни, представленные на рис. 2.2.6, можно рассматривать как исходные для более полноценных самосогласованных расчетов уровней энергии молекулы. Для антрацена разницы в энергиях между орбиталями нейтральной молекулы следующие: $\Delta E(f - e) = \Delta E(h - g)$ и $\Delta E(i - h) = \Delta E(e - d)$, где буквы в скобках относятся к соответствующим орбиталям в обозначениях Платта (см. разд. 1.2.2), а ΔE — энергетическое расстояние между уровнями. Учитывая положение молекулярных уровней энергии в вакууме, нельзя ожидать, что спектры поглощения ионов M_0^+ и M_0^- будут одинаковы, ибо $A_g(M_0^-)$ обычно так мало, что удаление электрона произойдет раньше, чем могло бы иметь место электронное возбуждение $g - h$. Помимо этого, как видно из рис. 2.2.7, уровни орбиталей не остаются на месте после ионизации. Спектр иона M_0^- поэтому должен был бы состоять из широкого континуума, на который могут накладываться дискретные автоионизационные переходы из более низко расположенных состояний на более высокие связанные состояния. Если, однако, ионы находятся в диэлектрической среде, подводящей дополнительную энергию поляризации P , тогда энергетическая картина будет соответствовать рис. 2.2.8. Добавление энергии поляризации делает возможным электронное возбуждение $g - h$ в ионе M_0^- без дальнейшей ионизации этого иона. В зависимости от значения P_e следует ожидать появления дополнительных полос поглощения, соответствующих полосам, наблюдаемым в спектре возбужденного иона M_0^+ . Поскольку ионы M_0^+ и M_0^- обычно образуются в растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (таких, как борнокислое стекло и тетрагидрофуран [THF]), то значения P_h и P_e обычно высоки. Спектры положительных и отрицательных ионов тетрацена в серной кислоте и в THF показаны на рис. 2.2.9 [159]; видно, что эти спектры очень похожи.

Глава 2.3.

Кристаллы с избыточными положительными или отрицательными зарядами

2.3.1. Введение

В ч. 1 рассматривалось образование нейтральных экситонных состояний кристалла из электронно-возбужденных молекулярных состояний. Было показано, что силы связи в кристалле приводят к преобразованию этих молекулярных состояний в узкие зоны. При рассмотрении электропроводности в органических кристаллах основное внимание будет уделено свойствам ионизованных состояний; особенно важно выяснить, каким образом эти состояния молекулы связаны с соответствующими состояниями кристалла.

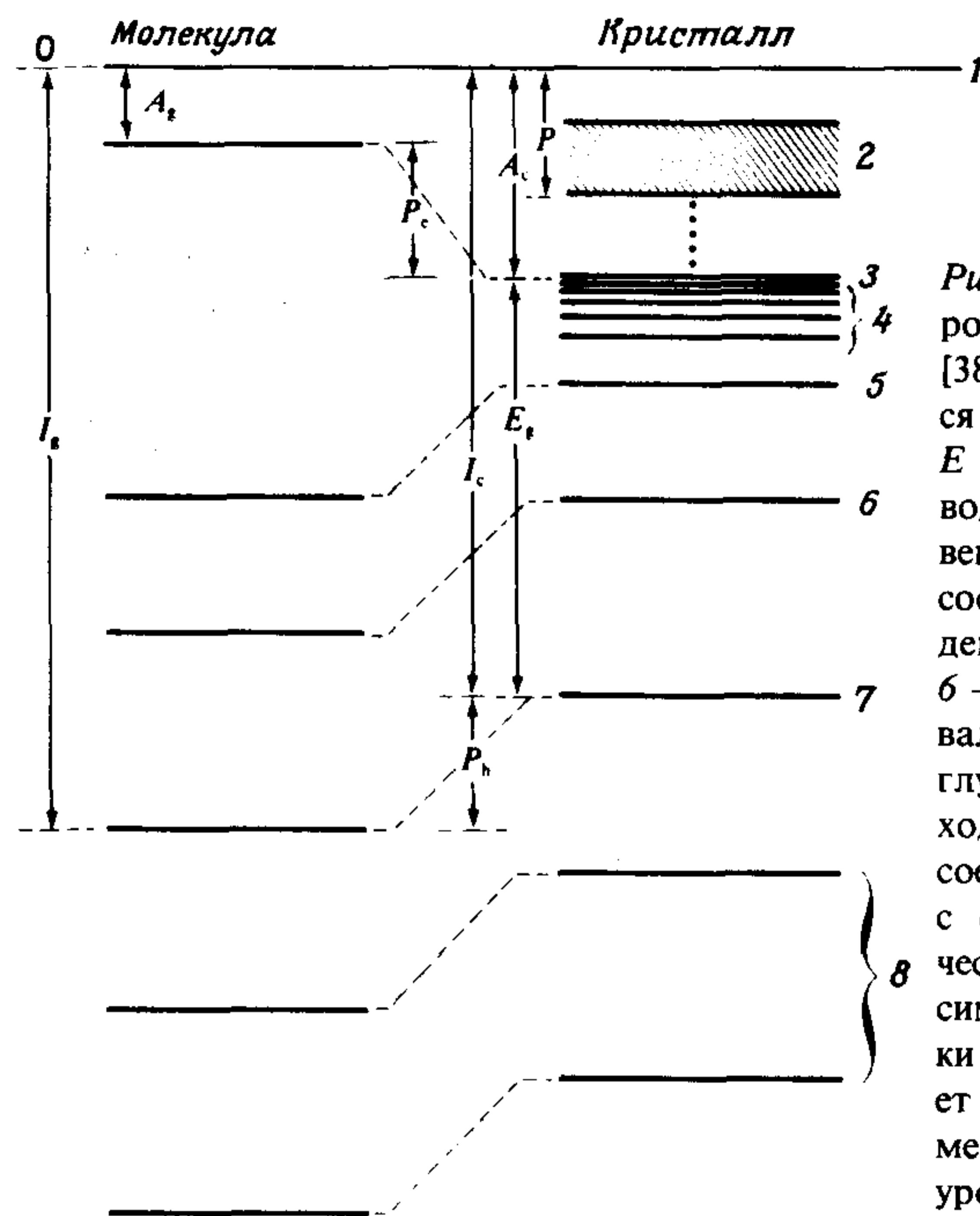


Рис. 2.3.1. Уровни энергии изолированной молекулы и кристалла [385]. Уровень вакуума (1) берется в качестве нулевого (т. е. $E = 0$). 2 — верхние уровни проводимости; 3 — наинизший уровень проводимости; 4 — СТ-состояния; 5 — первое возбужденное синглетное состояние; 6 — триплетное состояние; 7 — валентный уровень; 8 — более глубокие валентные уровни. Исходные молекулярные состояния соединены штриховыми линиями с соответствующими кристаллическими состояниями. Значения символов пояснены в тексте. Точки показывают, что не существует дискретного разграничения между наинизшим и высшими уровнями проводимости.

Если молекула является составной частью конденсированной фазы, содержащей идентичные молекулы, то начинают действовать дополнительные силы взаимодействия, значительно изменяющие энергетику ионизации и присоединения электрона. Существенную роль при этом играет стабилизирующее действие энергии поляризации положительных и отрицательных ионов в кристалле. Стабилизирующую энергию поляризации в органическом кристалле, по крайней мере качественно, можно сравнить с энергией сольватации ионов в растворе.

На рис. 2.3.1 представлена совокупность молекулярных уровней энергии, включая уровни положительных и отрицательных ионов. Такой вид энергетической диаграммы был впервые предложен Лайонсом [248]. Здесь следует учесть ряд особенностей. Так, например, I_g есть энергия, освобождаемая при переносе электрона из бесконечности на частично заполненную валентную орбиталь положительного иона; это также энергия, необходимая для удаления электрона с наивысшего заполненного уровня нейтральной молекулы. С другой стороны, величина A_g есть энергия, освобождаемая при переносе электрона из бесконечности и присоединении его к нейтральной молекуле. Другими словами, для одновременного осуществления I_g и A_g требуется наличие разных и удаленных друг от друга нейтральных молекул. На рис. 2.3.1 показано, что молекула с избыточным электроном превращается в молекулу кристалла, освобождая энергию поляризации P_c ;

этот уровень соответствует так называемому первому уровню проводимости. Молекула же, потерявшая электрон, превращается в молекулу кристалла, приобретая энергию поляризации P_h ; соответствующий уровень принято называть валентным. Важно отметить, что валентный уровень кристалла находится ближе к уровню вакуума, так как легче ионизовать нейтральную молекулу кристалла, поскольку остаточный положительный заряд стабилизируется своей энергией поляризации P_h . По той же причине труднее переместить избыточный электрон на уровень вакуума, так как исходный ион более устойчив в кристаллическом окружении. Энергетический зазор E_g между первым уровнем проводимости и валентным уровнем называется энергетической щелью; E_g равно той энергии, которая освобождается при рекомбинации положительного и отрицательного носителей заряда, находящихся в кристалле на наинизших уровнях энергии. С другой стороны, E_g — это минимальная энергия, необходимая для создания несвязанной пары носителей внутри кристалла.

Хотя здесь применяются термины *валентный уровень* и *уровень проводимости*, это отнюдь не означает, что носители делокализованы в том же смысле, как это имеет место в полупроводниках типа германия. В действительности в гомомолекулярных кристаллах (например, в антраcene) при комнатной температуре носители сильно локализованы, и традиционная одноэлектронная зонная модель не дает адекватного описания всех особенностей проводимости в этих кристаллах (разд. 2.6.2). Именно по этой причине вместо обычного термина *зона* иногда пользуются термином *уровень*. Неприменимость зонной теории в одноэлектронном приближении к кристаллам ароматических углеводородов обусловлена сильными поляризационными эффектами в узкозонных полупроводниках. Наличие высокой энергии поляризации само по себе еще не является препятствием для переноса заряда между соседними узлами решетки. Насколько легко такой перенос сможет осуществиться, целиком зависит от отношения энергии поляризации к энергии взаимодействия между ближайшими соседями. Так, например, в молекулярном кристалле типа антрацена энергия межмолекулярного взаимодействия значительно ниже энергии поляризации и носители будут обнаруживать склонность к локализации. В широкозонных материалах типа германия или кремния энергия поляризации меньше энергии межатомного взаимодействия и, следовательно, время переноса заряда между соседними узлами решетки мало.

Обозначение «зона», однако, применяется для более высокоэнергетических проводящих состояний в силу более сильной делокализации при этих энергиях (разд. 3.1.1). Как и в случае неорганических полупроводников, положительный ион в молекулярных кристаллах называется дыркой, ибо он представляет собой электронную вакансию. Более глубокие валентные уровни сильно локализованы и не могут служить в качестве зон для переноса дырок.

Следует учесть, что не все органические кристаллы проявляют ту же степень локализации носителей, какая имеет место в случае антрацена. Так, например, дурол (разд. 2.6.2), а еще в большей степени полидиацетилены

(разд. 6.4.3) обнаруживают значительно более высокую степень делокализации носителей, особенно при комнатной температуре.

Как и в случае молекул большинства полициклических ароматических углеводородов в газовой фазе, при захвате свободного электрона в кристалле также будет высвобождаться энергия. Этот избыточный электрон попадет на уровень проводимости и останется на нем до тех пор, пока не будет удален оттуда действием электрического поля, в результате рекомбинации с дыркой или захвата на более низко расположенный уровень (ловушку). Энергия, освобождающаяся при вхождении электрона в кристалл, есть энергия сродства кристалла к электрону A_c (соответствующий уровень показан на рис. 2.3.1); видно, что она превышает значение A_g на величину энергии поляризации электрона P_e . Типичные значения A_g и расчетные величины энергии P приведены в табл. 2.4 и 2.5 соответственно. Из них видно, что энергия поляризации обычно намного превышает значение A_g . Величину A_c можно определить путем сравнения спектральных зависимостей квантового выхода фотопроводимости и фотоэмиссии, измеренных в обоих случаях в припороговой области спектра. Этот вопрос обсуждается в разд. 2.3.3.

Рис. 2.3.1 объединяет модели энергетических уровней Лайонса [248] и Силиньша [363]. В первоначальной модели Лайонса уровни A_c разделены, как показано справа на рис. 2.3.1, причем имеется отчетливая щель между наименьшим и более высокими уровнями проводимости, равная A_g . Другими словами, предсказывается существование двух зон проводимости, разделенных щелью. В модели Силиньша никакой щели нет: с низшего уровня

Таблица 2.4. Потенциалы ионизации и сродства к электрону некоторых ароматических молекул и кристаллов

| Соединение | I_g , эВ | A_g , эВ | I_c , эВ | E_g , эВ ^{а)} | $A_c = (I_c - E_g)$, эВ |
|---------------------|------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|
| Бензол | 9,2 | -1,4 | — | ~ 6 | — |
| Нафталин | 8,2 | -0,2 | 6,8 | ~ 5 | ~ 1,8 |
| Антрацен | 7,5 | 0,6 | 5,9 | 3,9 | 2,0 |
| Тетрацен | 7,0 | 1,1 | 5,4 | 3,1 ^{б)} | 2,4 |
| Пентацен | 6,7 | 1,2 | 5,1 | 2,2 | 2,9 |
| Фенантрен | 8,0 | 0,2 | 6,5 | — | — |
| Пирен | 7,5 | 0,5 | 5,8 | — | — |
| 9,10-Дибромантрацен | 7,0 | 1,3 | 6,1 | — | — |
| Перилен | 7,0 | 1,1 | 5,4 | 2,9 | 2,5 |

I_c — порог фотоэмиссии кристалла, I_g — потенциал ионизации молекулы, A_g — сродство к электрону молекулы, E_g — энергетическая щель, I — потенциал ионизации кристалла (использованы модифицированные данные из табл. 1.1 работы [145], а также данные из табл. 1 работы [29] и табл. 2.1 настоящей книги).

^{а)} См. табл. 1.11; ^{б)} См. также разд. 4.5.2.

Таблица 2.5. Энергии поляризации органических кристаллов, полученные методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [339]

| Соединение | I_g^a , эВ | I_s^{th} , эВ | P_+ , эВ |
|----------------------------------|--------------------|-------------------|------------|
| Хризен | 7,51 ^{а)} | 5,8 | 1,7 |
| Бенз[а]антрацен | 7,38 ^{а)} | 5,64 | 1,7 |
| Нафт[2,1-а]антрацен | 7,2 ^{а)} | 5,45 | 1,8 |
| Дибенз[а, h]антрацен | 7,35 ^{а)} | 5,55 | 1,8 |
| Пицен | 7,5 ^{а)} | 5,7 | 1,8 |
| Трифенилен | 7,81 ^{а)} | 6,2 | 1,6 |
| Бенз[g, h, i]перилен | 7,12 ^{а)} | 5,4 | 1,7 |
| Коронен | 7,25 ^{а)} | 5,52 | 1,7 |
| Виолантрен А | 6,42 | 4,86 | 1,6 |
| p-Терфенил | 7,9 | 6,1 | 1,8 |
| Бенз[а]индено[1, 2, 3-сd]азулен | 6,84 | 5,0 | 1,9 |
| Бенз[с]фенантрен | 7,6 ^{а)} | 6,2 | 1,4 |
| Тетрабенз[а, cd, j, lm]перилен | 6,58 | 5,3 | 1,2 |
| 9, 10-Дифенилантрацен | 7,05 ^{а)} | 5,85 | 1,2 |
| Биантрил | 7,2 ^{а)} | 5,9 | 1,3 |
| Рубрен | 6,41 | 5,3 | 1,1 |
| Тетратионафтацен (TTN) | 6,07 | 4,4 | 1,7 |
| Тетратиофульвален (TTF) | 6,4 ^{а)} | 5,0 ^{а)} | 1,4 |
| Диметил TTF (DMTTF) | 6,00 | 5,1 | 0,9 |
| Тетраметил TTF (TMTTF) | 6,03 | 4,9 | 1,1 |
| Дибензо TTF (DBTTF) | 6,68 | 4,4 | 2,3 |
| Гексахлорбензол (HCB) | 8,98 | 7,3 | 1,6 |
| Гексабромбензол (HBB) | 8,80 | 7,1 | 1,8 |
| Гексаидбензол (HIB) | 7,90 | 5,9 | 2,0 |
| p-Хлоранил (CA) | 9,74 | 8,1 | 1,6 |
| p-Броманил (BA) | 9,59 | 7,4 | 2,2 |
| p-Иоданил (IA) | 8,58 | 5,6 | 3,0 |
| Тетрацианхинодиметан (TCNQ) | 9,5 ^{а)} | 7,4 | 2,1 |
| Тетрацианнафтохинодиметан (TNAP) | 8,5 | 6,0 | 2,5 |

^{а)} Из работ других авторов.

I_g^a — адиабатический потенциал ионизации, I_s^{th} — пороговая энергия ионизации кристалла, P_+ — энергия поляризации.

проводимости вплоть до самых высоких уровней имеется высокая плотность состояний свободных носителей. Это отмечено точками в щели, предсказанной в модели Лайонса. Природа так называемой второй зоны проводимости рассматривается ниже в разд. 2.5.2а. Здесь можно лишь отметить, что модель Силиньша более адекватна.

Следует подчеркнуть, что на рис. 2.3.1 уровень вакуума преднамеренно используется в качестве нулевого уровня отсчета только для уровней энер-

гии одночастичных ионизированных состояний. Потенциальная энергия ионизации не локализуется внутри дырок, а распределена в электрическом поле между дыркой и электроном на бесконечности. Столкновение двух дырок приводит к рассеянию; при этом не происходит суммирования двух потенциальных энергий. С другой стороны, в электронно-возбужденных нейтральных состояниях потенциальная энергия распределена внутри самой молекулы. Следовательно, при столкновении двух возбужденных молекул полная потенциальная энергия становится равной сумме обеих индивидуальных энергий. Поэтому, как показано на рис. 2.3.1, основное состояние возбужденных молекул не обязательно должно совпадать с валентным уровнем.

2.3.2. Валентная зона и потенциал ионизации кристалла

Как видно из рис. 2.3.1, для удаления электрона с наивысшего заполненного валентного уровня молекулы требуется энергия I_g . Если это происходит в кристалле, то электрон также удаляется с валентного уровня, но при этом энергия поляризации образующейся дырки P_h вносит свой вклад в понижение полной энергии, требуемой для ионизации. Соответственно имеем I_c вместо I_g , где I_c — энергия ионизации кристалла (т.е. наименьшая энергия, необходимая для удаления электрона из приповерхностной области кристалла до бесконечности в вакууме). Другими словами, $I_g - I_c \approx P_h$. Поскольку величины I_g и I_c можно в принципе определить экспериментально (путем измерения пороговой энергии фотоэмиссии), энергия P_h может быть вычислена. А поскольку, как показал Манн [283], значения P_h и P_e должны быть примерно одинаковы¹⁾, то обе эти величины могут быть получены путем измерения I_g и I_c . В табл. 2.5 приводится ряд значений I_g и I_c , где по определению $I_c = I_s^{th}$.

2.3.3. Ширина энергетической щели и сродство к электрону кристаллов

Если молекула ионизируется внутри кристалла и при этом как электрон, так и дырка остаются в кристалле, то, как видно из рис. 2.3.2, наименьшая энергия, необходимая для ионизации, равна E_g . Теоретически она является и наименьшей энергией, необходимой для создания электропроводности в кристалле. Многолетний опыт исследователей показывает, что непосредственно измерить величину E_g крайне трудно, поскольку электропроводность в органических кристаллах может быть обусловлена контактными явлениями (см. обсуждение инжекции носителей заряда в разд. 2.5.1) и примесями

¹⁾ Следует отметить, что условие $P_h \approx P_e$ в принципе выполняется только для кристаллов, образующихся из неполярных молекул (например, типа антрацена). В случае полярных молекул значения P_h могут сильно отличаться от P_e . — Прим. ред.

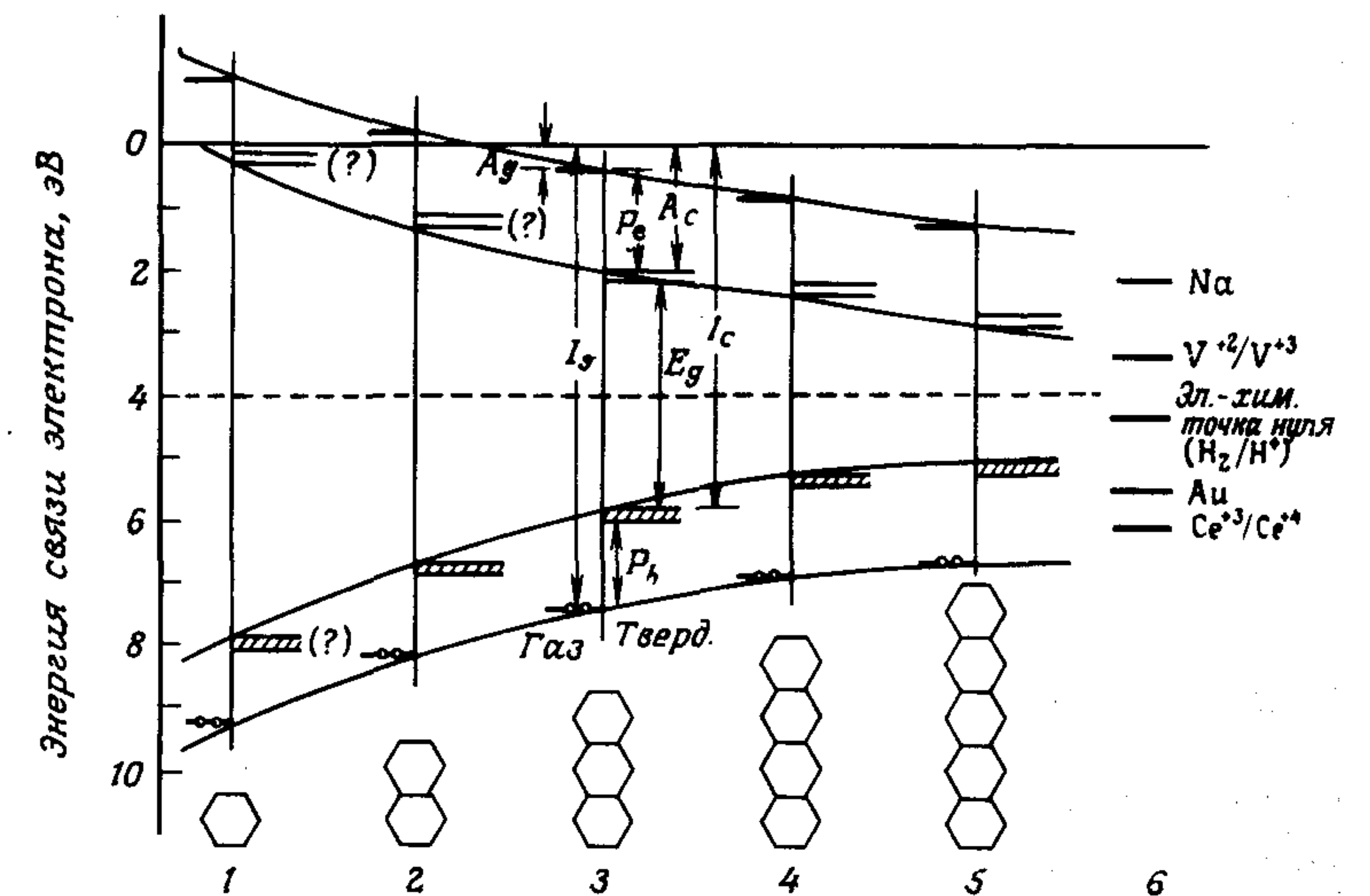


Рис. 2.3.2. Энергия ионизации наивысших заполненных уровней и энергия связи (сродство к электрону) наинизших незанятых уровней для различных полиаценов в газообразном (слева, сплошные линии) и в кристаллическом состоянии (справа, двойные линии) [191]. 1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — антрацен; 4 — тетрацен; 5 — пентацен. Значения символов пояснены в тексте. Показаны также уровни Ферми для Na, Au, и для ряда электролитических электродов (6).

на поверхности. Величину E_g в антраcene впервые измерили Кастро и Хорниг [61] методом фотопроводимости и получили значение порядка 4,4 эВ. В настоящее время общепринятое значение E_g для антрацена равно $3,9 \pm 0,1$ эВ. Получение «точного» значения E_g связано с экспериментальными трудностями, если использованный метод основан на определении порога фотопроводимости. Дело в том, что определение порога зависит от чувствительности измерительной установки. При предельно низких значениях фототока среди других мешающих факторов появляются также болцмановские «хвосты», представляющие собой вклад термически возбужденных состояний в измеряемый ток. Поэтому были предложены полуэмпирические формулы для аппроксимации данных в припороговой области спектра, которые могут быть использованы для подходящей экстраполяции пороговых значений (см., например, [29]). Имеются, однако, разногласия относительно наиболее подходящих формул для экстраполяции, а следовательно, и относительно значений пороговых энергий; расхождение данных, полученных различными методами, достигает 0,25 эВ. Наиболее правдоподобные значения E_g приводятся в табл. 2.4.

Лайонс [248] предложил исключительно простой и эффективный метод оценки значения E_g , основанный на измерениях I_g и I_c с использованием расчетного (или измеренного) значения A_g . Этот метод по сути является термодинамическим и используется для описания процесса внутренней иони-

Таблица 2.6. Цикл Борна — Хабера для оценки энергетической щели в органических кристаллах [248]

| Процесс | Изменение энергии | Описание |
|--|-----------------------------------|---|
| $2M_0(s) \rightarrow 2M_0(g)$ | $2E_s$ | Энергия сублимации двух молекул |
| $M_0(g) \rightarrow M_0^+(g) + e^-(g)$ | I_g | Энергия ионизации молекулы в газе |
| $e^-(g) + M_0(g) \rightarrow M_0^-(g)$ | $-A_g$ | Сродство к электрону молекулы в газе |
| $M_0^+(g) \rightarrow M_0^+(s)$ | $-P_h - E_s$ | Возвращение положительного иона в кристалл |
| $M_0^-(g) \rightarrow M_0^-(s)$ | $-P_e - E_s$ | Возвращение отрицательного иона в кристалл |
| Суммарная запись: $2M_0(s) \rightarrow M_0^+(s) + M_0^-(s)$ | $I_g - A_g - P_h$ $-P_e = E_g$ | Энергия, необходимая для создания свободных носителей в кристалле |

Обозначения: $M(g)$ — молекула в газовой фазе (gas), $M(s)$ — в твердой (solid).

зации цикл Борна — Хабера (табл. 2.6). Предполагая, что $P_h = P_e = P$, получаем важное соотношение

$$E_g = I_g - A_g - 2P. \quad (2.3.3.01)$$

Феноменологически различие между энергией ионизации молекулы I_g и энергией ионизации кристалла I_c состоит в том, что в последнем случае в кристалле остается положительный заряд, вызывающий поляризацию кристалла с энергией P . Подобным образом и сродство кристалла к электрону A_c отличается от сродства молекулы к электрону A_g энергией поляризации электрона P . Таким образом, получаем соотношения

$$\begin{aligned} (a) \quad I_g - I_c &= P, \\ (б) \quad A_c - A_g &= P. \end{aligned} \quad (2.3.3.02)$$

Из (2.3.3.01 и 2.3.3.02) следует, что $E_g = I_c - A_c$. Значения I_g и I_c можно измерить достаточно точно и непосредственно найти величину P . Ряд значений P приведен в табл. 2.5. Определение сродства к электрону кристалла обычно более сложно из-за трудностей измерения величины A_g (см. гл. 2.2). Если же эти данные имеются, то по ним можно оценить A_c , а значит, и E_g (см. табл. 2.4).

Поскольку $A_c = I_c - E_g$, измерения порогов фотоэмиссии и фотопроводимости дают значения A_c . Это показано на рис. 2.3.3 на примере перилена-

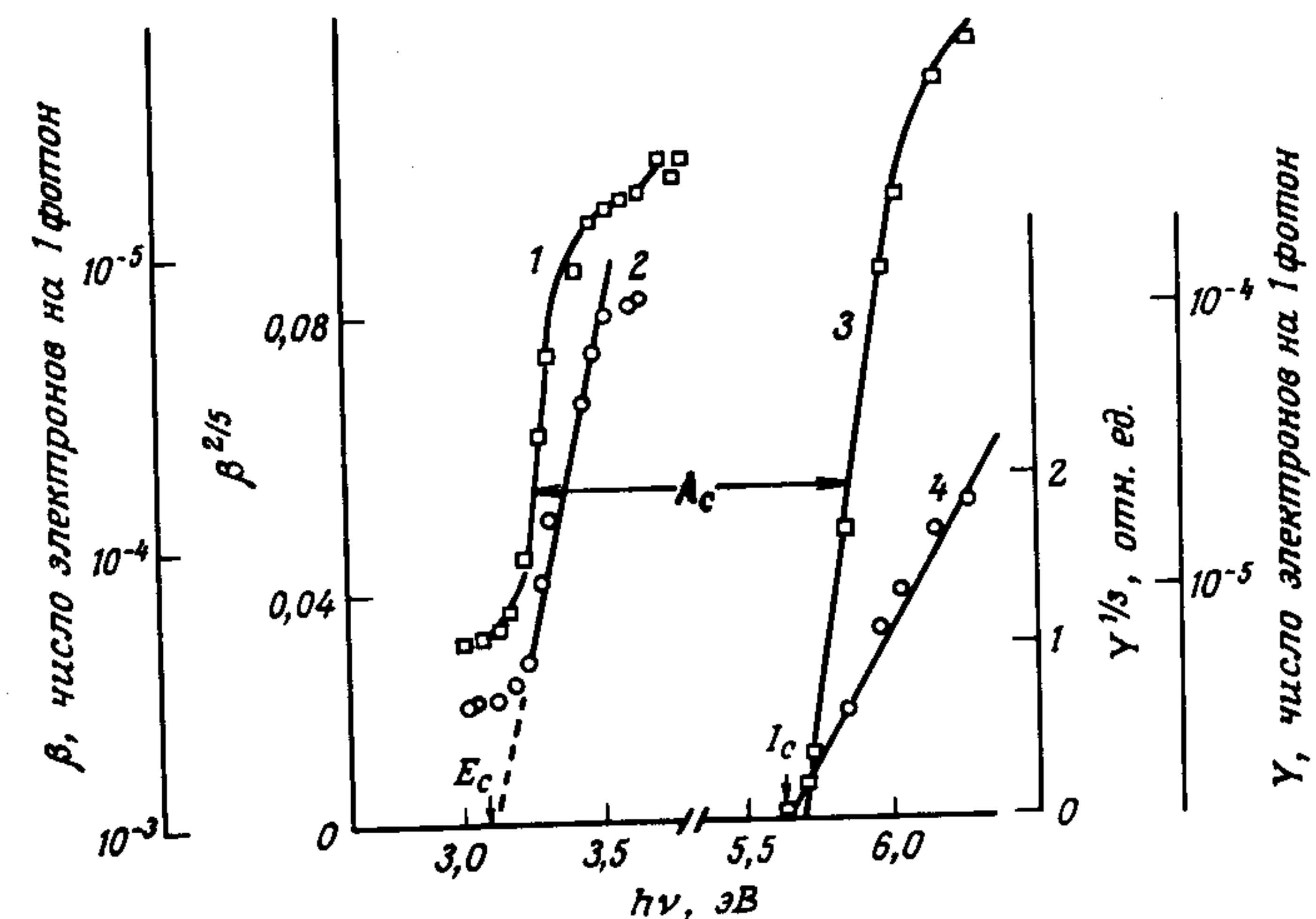


Рис. 2.3.3. Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопроводимости $\beta = \beta(h\nu)$ (кривая 1) и $\beta^{2/5} = \beta^{2/5}(h\nu)$ (кривая 2) и квантового выхода фотоэмиссии $Y = Y(h\nu)$ (кривая 3) и $Y^{1/5} = Y^{1/5}(h\nu)$ (кривая 4) для кристалла перилена. В идеальном случае разница между отрезками, отмеченными символами I_c и E_c , должна дать A_c . (В измененном виде из работы [7]).

на. В данном случае полуэмпирические зависимости, связывающие квантовые выходы фотопроводимости и фотоэмиссии с энергией фотона, имеют следующий вид [29, 30]:

$$\begin{aligned} (a) \quad Y &\sim (E_p - E_g)^{3/2}, \\ (б) \quad Y &\sim (E_p - I_c)^3, \end{aligned} \quad (2.3.3.03)$$

где Y — квантовый выход фотоэмиссии или фотопроводимости, E_p — энергия фотона, а E_g и I_c — пороговые энергии внутренней и внешней ионизации соответственно. Эти уравнения более подробно обсуждаются в ч. 4. На рис. 2.3.3 показано, что энергетическое расстояние между наблюдаемыми спектральными кривыми квантового выхода 1 и 3 равно экстраполированному значению $(I_c - E_g)$ соответствующих процессов на графике рис. 2.3.3. Это дает возможность проверить правильность предположения

$$A_c = A_g + P. \quad (2.3.3.04)$$

В случае антрацена измеренное значение $A_g \approx 0,6$ эВ (см. табл. 2.4), а $P \approx 1,5$ эВ, так что $A_c \approx 2$ эВ. Значения I_c и E_g равны соответственно 5,9 и 3,9 эВ, т.е., учитывая вероятную ошибку измерений порядка нескольких десятых долей электронвольта, можно считать, что оба результата удовлетворительно согласуются между собой. О значительной роли энергии поляризации P свидетельствует то обстоятельство, что эта величина существенна как для вычисления I_c из I_g (см. рис. 2.3.1), так и при оценке E_g из I_c .

Самосогласованный расчет энергии электронной поляризации впервые был осуществлен Моттом и Литтлтоном [277]; позднее этот метод был применен Драгером и Ноксом [87] при изучении самозахвата дырок в кристаллах инертных газов (см. разд. 2.4.6). Впервые метод самосогласованных расчетов энергии электронной поляризации был распространен на ароматические молекулярные кристаллы Юргисом и Силиньшем [180]. Энергия поляризации была вычислена для локальной сферической области радиусом R вокруг иона, причем остальная часть кристалла для $r > R$ рассматривалась как диэлектрический континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ . Согласно классической электростатической теории, вклад этой части кристалла в энергию поляризации¹⁾ равен

$$\Delta P = \frac{e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (2.3.3.05)$$

где e — заряд электрона, а R — радиус сферы, окружающей избыточный заряд. Локальную энергию поляризации P' с учетом дискретной природы решетки можно вычислить на основе выражения

$$P' = \frac{1}{2} \sum_i F_0(r_i) \cdot \mu_i. \quad (2.3.3.06)$$

Здесь суммирование проводится по всем молекулам, находящимся в сферической полости, $|r_i| \leq R$; $F_0(r_i)$ — суммарная напряженность поля у i -й молекулы, находящейся в положении r_i , а μ_i — индуцированный дипольный момент. Предполагается, что избыточный заряд локализован в начале координат. При вычислении локальной энергии поляризации, согласно (2.3.3.06), учитываются следующие взаимодействия: (а) взаимодействие между локализованным зарядом и индуцированным диполем μ_i ; (б) собственная энергия индуцированных диполей и (в) энергия взаимодействия между индуцированными диполями. Возможный вклад со стороны мультиполей более высоких порядков не учитывается [363].

Авторы работы [180] рассматривали каждый индуцированный диполь в самосогласованном поле всех остальных индуцированных диполей. Они рассчитали парциальную энергию поляризации P' для малого сферического объема (радиусом $R = 17,4 \text{ \AA}$ для нафталина и $R = 18,9 \text{ \AA}$ для антрацена), содержащего 122 молекулы. Полная энергия поляризации P для избыточного заряда, таким образом, равна $P = P' + \Delta P$. Рассчитанное значение P равно 1,27 эВ для нафталина и 1,53 эВ для антрацена. Значение P для антрацена, полученное на основе уравнения (2.3.3.02), равно 1,7 эВ, если использовать, согласно [146], величину $I_c = 5,7 \text{ эВ}$, и $P = 1,5 \text{ эВ}$, если взять $I_c = 5,9 \text{ эВ}$ (см. табл. 2.4). При значении $\epsilon = 3,4$ получаем для антрацена, согласно уравнению (2.3.3.05), $\Delta P \approx 0,23 \text{ эВ}$. Как видно, поляризация молекул, находящихся в ближайшем окружении избы-

¹⁾ Здесь предполагается, что экзотермическая энергия поляризации положительна

точного заряда, составляет более 80% полной энергии поляризации, вклад в которую диполь-дипольного взаимодействия существен и, по оценке Батли и др. [24], равен $\sim 30 \div 40\%$ от полного значения P . Энергии поляризации, вычисленные Свораковским [384] с применением метода атом-атомного потенциала [207] без учета самосогласованности, примерно на 0,6 эВ выше значений, приведенных в табл. 2.5¹⁾.

2.3.4. Уровни энергии связанных ионных состояний

Как видно из рис. 2.3.1, ряд уровней энергии находится непосредственно под уровнем проводимости. Эти состояния называются связанными ионными состояниями или состояниями с переносом заряда (СТ-состояния). В физическом смысле они соответствуют ситуации, когда электрон удален из одной молекулы и перенесен на другую. Такие состояния уже обсуждались в ч. 1 этой книги. Молекула-акцептор может быть ближайшим соседом молекулы-донора или находиться от нее на некотором расстоянии. Чем больше дырка и электрон отдалены друг от друга, тем меньше эти заряды взаимодействуют. При некотором расстоянии r_c кулоновское взаимодействие между дыркой и электроном уменьшается до значения kT и, таким образом, при $r > r_c$ энергия, необходимая для вышеописанного разделения зарядов, будет равна E_g .

Энергия СТ-состояния $E_{СТ}(r)$ как функция расстояния r между положительным и отрицательным зарядами может быть рассчитана из соотношения

$$E_{СТ}(r) = I_g - A_g - P_{e-h}(r) - W_c(r), \quad (2.3.4.01)$$

где $P_{e-h}(r)$ — энергия поляризации кристалла связанной электронно-дырочной парой, локализованной на двух отдельных молекулах, находящихся на расстоянии r друг от друга; $W_c(r)$ — кулоновская энергия взаимодействия между дыркой и электроном. Энергия поляризации $P_{e-h}(r)$ была рассчитана Силиньшем, Юргисом и др. [364] методом самосогласованного

¹⁾ Недавно Баундс и Манн [1*, 2*] предложили модифицированную методику самосогласованного расчета энергии электронной поляризации P в кристаллах типа антрацена на основе преобразования Фурье мультипольных сумм решетки. Результаты их расчета для нафталина и антрацена хорошо согласуются с данными работ [180, 3*], полученных методом численных итераций на основе формулы (2.3.3.06), однако основное преимущество указанной модифицированной методики заключается в том, что преобразованные мультипольные суммы решетки можно представить в аналитической форме.

При дальнейшем усовершенствовании методики расчета электронной поляризации в кристаллах полиаценов в работах [4*, 5*] учитывается также вклад взаимодействия локализованного заряда с квадрупольными моментами окружающих молекул, а в работе [6*] проведена оценка величины квантовой коррекции при микроэлектростатическом расчете энергии P . — Прим. ред.

Таблица 2.7. Рассчитанные значения энергий СТ-состояний для различных расстояний между электроном и дыркой в антрацене [47, 180]

| Положение электрона ¹⁾ (решеточные координаты) | $r_0, \text{ \AA}$ | $E_{СТ}, \text{ эВ}$ | |
|--|--------------------|----------------------|-----------|
| | | [47] | J/S [180] |
| $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | 5,237 | 3,37 | 3,04 |
| 1, 0, 0 | 8,561 | 3,68 | 3,40 |
| 0, 1, 0 | 6,036 | 3,57 | 3,23 |
| 0, 0, 1 | 11,163 | 3,86 | — |
| $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0$ | 10,015 | 3,72 | 3,35 |
| 1, 1, 0 | 10,475 | 3,69 | 3,38 |
| $\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0$ | 15,712 | 3,82 | — |
| 2, 0, 0 | 17,122 | 3,88 | — |
| 0, 2, 0 | 12,072 | 3,79 | — |
| 0, 0, 2 | 22,326 | 3,99 | — |

¹⁾ По отношению к (0, 0, 0)-положению дырки в решетке.

поляризованного поля на основе выражения

$$P_{e-h}(r) = \frac{1}{2} \sum_i F_0(r_i) \cdot \mu_i, \quad (2.3.4.02)$$

где величина индуцированного дипольного момента μ_i на i -й молекуле рассчитывалась самосогласованно в результирующем поле $F_0(r_i)$, действующем на молекулу. Для расчета кулоновского члена в уравнении (2.3.4.01) авторы использовали данные работы [33] о распределении заряда в молекуле, полученные из волновых функций избыточного электрона и дырки. В работе [364] были получены значения $E_{СТ}^1 = 4,52 \text{ эВ}$ для нафталина и $E_{СТ}^1 = 3,39 \text{ эВ}$ для антрацена, где верхний индекс 1 обозначает СТ-состояние ближайших соседей, когда электрон локализован в кристалле в положении (0, 0, 0), а дырка — в положении ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$).

Новейшие расчеты величины $E_{СТ}(r)$ [47] приведены в табл. 2.7 и на рис. 2.3.4 и свидетельствуют об анизотропии значений $E_{СТ}(r)$. Интересным аспектом работы [47] является то, что при больших значениях r расчетные величины $E_{СТ}(r)$ можно аппроксимировать формулой (1.4.7.01), описывающей экситоны Ванье. В этой работе использовалось выражение $E_{СТ}(n) = E_g - 1,3 m/n^2 \text{ эВ}$, где $E_g = 4,15 \text{ эВ}$, а m — эффективная масса электронно-дырочной пары, выраженная в единицах электронной массы. Формула становится неприменимой при $1,3 m/n^2 > 0,45 \text{ эВ}$, однако при расстояниях между электроном и дыркой, превышающих 10 \AA , ридберговское выражение (1.4.7.01) вполне пригодно.

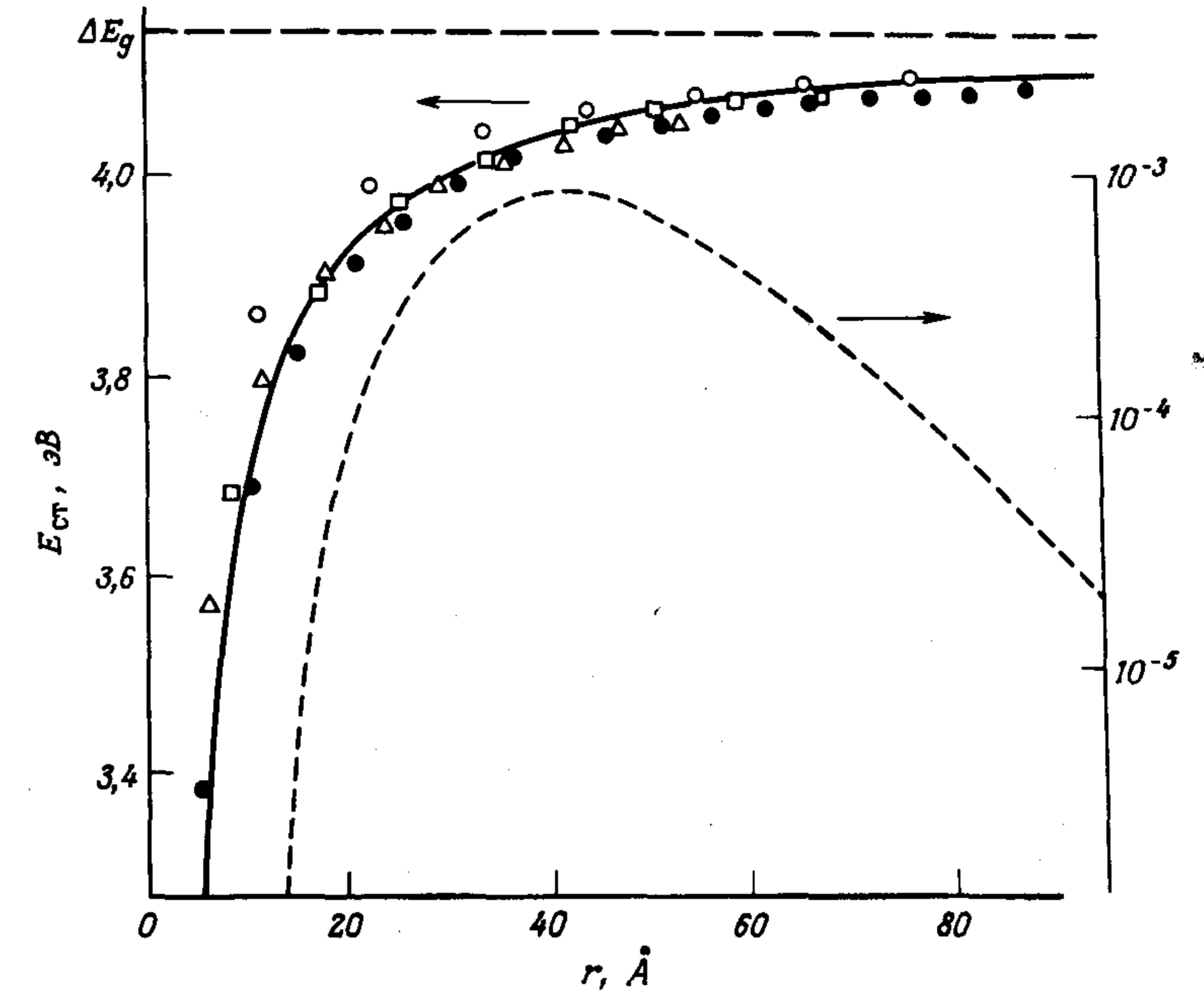


Рис. 2.3.4. Энергия электронно-дырочной пары $E_{СТ}$ в зависимости от расстояния между электроном и дыркой по четырем направлениям в кристалле: квадраты — вдоль оси a , треугольники — вдоль оси b , светлые кружки — вдоль оси c и темные кружки — вдоль направления [110]. Сплошная линия — энергия пары в изотропном диэлектрическом континууме с $\epsilon = 3,23$. Штриховая линия показывает квантовый выход оптически возбужденных СТ-состояний [47].

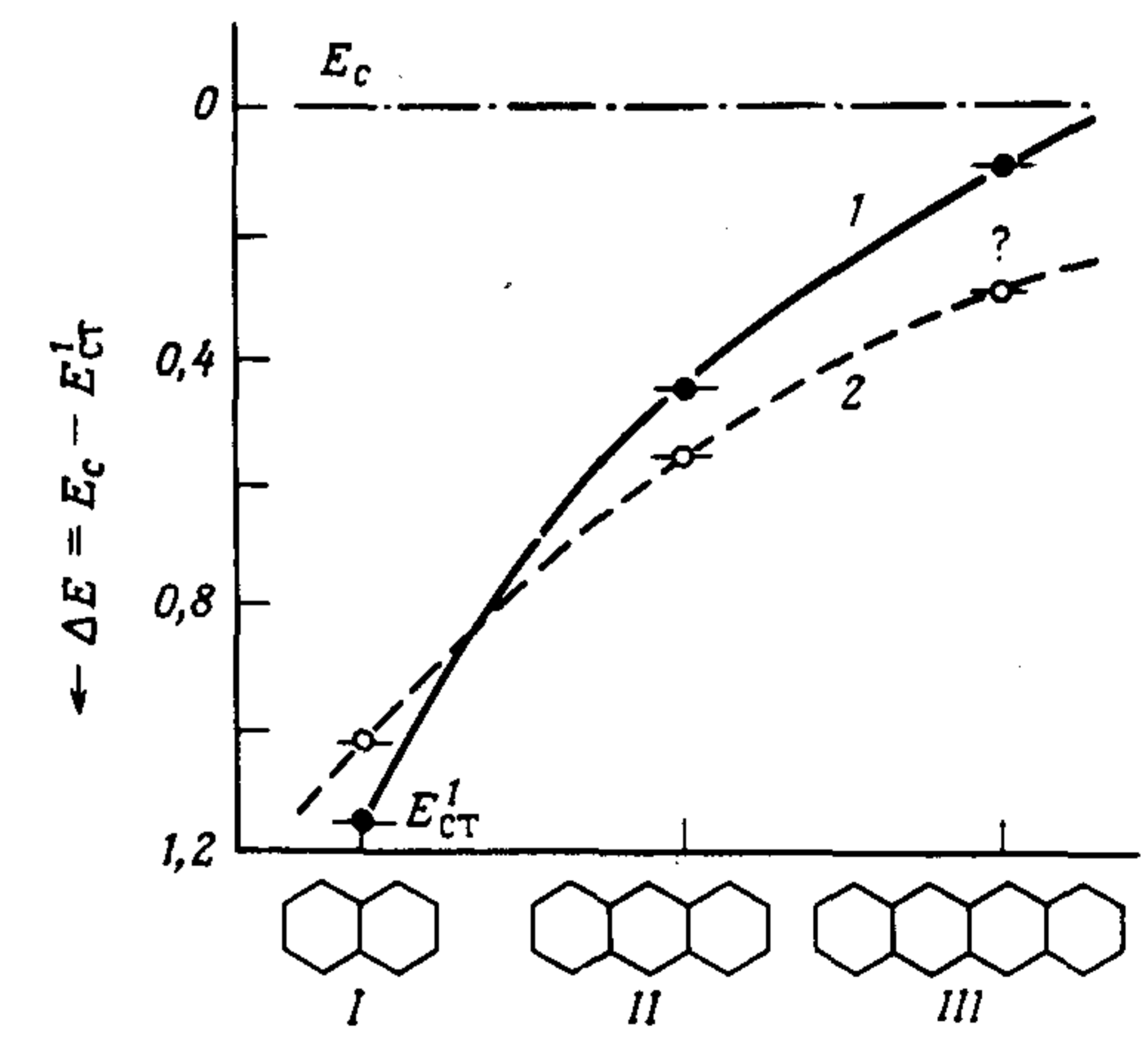


Рис. 2.3.5. Энергетическое расстояние ΔE между первым СТ-состоянием $E_{СТ}^1$ и уровнем проводимости электрона E_c в кристаллах нафталина, антрацена и тетрацена: 1 — расчет [364]; 2 — эксперимент. Экспериментальные значения энергий $E_{СТ}^1$ захваченных СТ-состояний следующие: нафталин (I) — 4,38 эВ [309]; антрацен (II) — 3,45 эВ [309]; тетрацен (III) — 2,7 ÷ 2,9 эВ [315]. Энергия СТ-состояния $E_{СТ}^1$ тетрацена зависит от величины E_g .

Спектроскопические данные о энергии СТ-состояний в антраcene, нафталине и тетрацене в нулевом электрическом поле отсутствуют. Однако эти состояния можно обнаружить методом электроотражения (см. разд. 1.4.8 настоящей книги, а также работу [2]) и электропоглощения (см. разд. 4.5.2 настоящей книги и работу [353]¹⁾).

В ряде работ Поупа с сотр. [309, 315, 13] проведены опыты по фотоэмиссии (см. гл. 4.6), которые авторы интерпретируют на основе предположения об образовании захваченных в ловушках экситонных СТ-состояний. Полученные в этих работах значения энергий СТ-состояний нафталина, антрацена и тетрацена показаны на рис. 2.3.5 вместе с результатами расчетов Силиньша и др. [364]. Как показано в работе [364], энергетическое расстояние ΔE между наименьшим СТ-уровнем и дном зоны проводимости кристалла уменьшается с увеличением числа колец в линейных полиаценах. Поэтому можно ожидать, что в случае молекул пентацена и гексацена ΔE близко к нулю²⁾ и соответственно эффективность ионизации СТ-состояний должна приближаться к единице. Это подтверждается экспериментально [363]. В действительности процесс ионизации осуществляется механизмом автоионизации, который будет рассмотрен в ч. 3 (разд. 3.1.2) (см. также рис. 3.1.14).

2.3.5. Энергетические зоны избыточных зарядов

Как видно из рис. 2.3.1, молекулярные энергетические уровни ионизованных состояний являются основой для образования зон носителей заряда в кристалле. Как и в случае экситонных состояний в кристалле, под действием межмолекулярного взаимодействия снимается вырождение и у молекулярных ионных состояний, что приводит к образованию зон разрешенных состояний носителей. Зонная теория хорошо оправдывает себя и в экспери-

¹⁾ При исследовании методом электропоглощения оптически возбужденных СТ-состояний в полиаценах [353], недавно обнаружен [7*] оптический перенос электронов в СТ-состояния ближайших соседних молекул в кристаллах антрацена. Авторы установили, что после оптического переноса электрона и создания начального СТ-состояния происходит релаксация молекул с локализованными зарядами в ионные состояния. На основе данных по электропоглощению антрацена определена оптическая щель ($E_g^{\text{opt}} = 4,4 \pm 0,05$ эВ) для нерелаксированных носителей и соответствующая адиабатическая щель ($E_g^{\text{Ad}} = 4,1 \pm 0,1$ эВ) для релаксированных носителей заряда. — Прим. ред.

²⁾ Как недавно показано в работе [8*], в случае пентацена ΔE в действительности не достигает нулевого значения, а имеет величину порядка 0,2 эВ, т.е. значение, ожидаемое при экстраполяции кривой 2 на рис. 2.3.5. Высокая квантовая эффективность фотоионизации пентацена, близкая к единице, обусловлена как уменьшением величины $\Delta E = E_g - E_{\text{СТ}}$, так и высоким квантовым выходом образования промежуточных СТ-состояний в процессе автоионизации и величиной r_0 разделения электронно-дырочной пары в процессе термализации, близкой к критическому радиусу кулоновского взаимодействия r_c . — Прим. ред.

ментальном, и в теоретическом плане применительно к многим неорганическим твердым телам. Она является основой количественного описания закономерностей переноса заряда, плотностей состояний, эффективных масс носителей как в хорошо проводящих материалах типа металлов, так и в полупроводниках с высокой подвижностью носителей и в изоляторах типа ионных кристаллов, таких, как галогениды щелочных металлов. Использование же зонподобных орбиталей и энергий в качестве метода физического описания твердых тел, характеризующихся небольшим перекрытием электронных волновых функций и малой подвижностью носителей, отнюдь не всегда справедливо (см., например, [213] и [429]). Так, в случае антрацена и нафталина перенос дырок имеет зонный характер для всех кристаллографических направлений даже при комнатной температуре. Перенос электронов в направлениях осей a и b обнаруживает зонподобную температурную зависимость, однако в направлении c' подвижность не зависит от температуры при $T > 100$ К и не может быть описана в рамках традиционных моделей зонного или прыжкового переносов. Вопрос о том, насколько адекватно зонная теория описывает свойства одномерных органических материалов, обсуждается в ч. 5.

Зонная теория, развитая Блохом [36], основана на одноэлектронном приближении и трансляционной симметрии кристалла. При этом предполагается, что отдельный (валентный) электрон перемещается в эффективном потенциальном поле $V(r)$ кристалла, причем в первом приближении кристалл рассматривается как идеальный, с фиксированными молекулами. Вследствие периодичности решетки волновая функция одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \psi_{k\alpha}(r) = E_{\alpha}(k) \psi_{k\alpha}(r) \quad (2.3.5.01)$$

должна удовлетворять условиям Блоха, т.е.

$$\psi_{k\alpha}(r + l) = \exp(ik \cdot l) \psi_{k\alpha}(r), \quad (2.3.5.02)$$

где l — вектор, соединяющий начала координат различных кристаллических ячеек; m — масса свободного электрона; k — волновой вектор электрона (или дырки), а α обозначает индекс зоны, что допускает существование более чем одного независимого состояния с одним и тем же квазиимпульсом k . Определение спектра собственных значений $E_{\alpha}(k)$ обычно называется расчетом зонной структуры. Теории, которые используются для расчета $E_{\alpha}(k)$, отличаются друг от друга выбором вида потенциала кристаллической решетки и вида и протяженности базисных функций. Фононы и несовершенства решетки рассматриваются как небольшие возмущения, приводящие к переходам между блоховскими состояниями $\psi_{k\alpha}(r)$. Такой подход может быть использован для расчета транспортных свойств избыточных носителей только в том случае, если они слабо взаимодействуют с решеткой; в других случаях блоховские состояния не дают адекватного описания даже в нулевом приближении. Далее следует подчеркнуть, что энергии, рассчитанные на основе уравнения (2.3.5.01), часто называются

«голыми» энергетическими зонами нейтрального кристалла, при расчете их не учитываются эффекты, обусловленные взаимодействием свободного электрона (или дырки) с окружающими молекулами. Эти поляризационные явления, т.е. искажение распределения электронов на молекулах, соседствующих с избыточным зарядом, выходят за рамки простого одноэлектронного приближения. Учет вклада поляризационных эффектов в расчетах зонной структуры проведен для органических кристаллов [130] и для галогенидов щелочных металлов и серебра [105] на основе теории электронного полярона, разработанного в 1954 г. Тоёдзавой [397]. Носитель заряда, перемещающийся в решетке, «одетый» оболочкой электронной поляризации, называется электронным поляроном. Это уже многоэлектронное образование в отличие от обычной одноэлектронной зонной модели. Как отмечается в разд. 2.5.2а, в случае, если время перемещения носителя между соседними узлами решетки велико по сравнению с временной характеристикой электронной поляризации ($\sim 10^{-15}$ с), перенос электрона следует рассматривать как движение электронного полярона. Транспортные свойства поляронов будут обсуждаться в разд. 2.6.2.

Первые расчеты структуры одноэлектронной зоны для избыточной дырки и электрона в органических твердых телах были проведены для антрацена [236]. Несколько позже аналогичные расчеты проводились для нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена [389]. В последующих усовершенствованных расчетах Катца и др. [197] вместо слэтеровских орбиталей для построения молекулярных волновых функций использовались волновые функции самосогласованного поля (ССП), благодаря чему удалось получить более точные значения интегралов переноса путем коррекции хвостов волновых функций. Во-вторых, было отброшено упрощающее предположение, использованное в работах [236] и [389], о том, что элементарная ячейка содержит лишь одну молекулу. В-третьих, учитывались вклады трехцентровых интегралов, которыми не всегда можно пренебречь. При дальнейшем усовершенствовании расчетов в работах Силби и др. [361, 362] было учтено также влияние на $E_\alpha(k)$ внутримолекулярных колебательных степеней свободы и межмолекулярного обмена. Поскольку ширина электронной зоны меньше энергии пульсационных С—С-колебаний, которая значительно превышает kT , для учета колебательных степеней свободы требуется лишь умножить чисто электронный интеграл на квадрат матричного элемента перекрытия колебательных волновых функций $|\langle \chi' | \chi^0 \rangle|^2$, величина которого обычно порядка $\sim 0,2 + 0,4$. Здесь $|\chi'\rangle$ — колебательная функция основного состояния положительного или отрицательного иона, а $|\chi^0\rangle$ — колебательная волновая функция нейтральной молекулы. Электронная часть волновой функции находилась в приближении сильной связи, т.е. одноэлектронные состояния кристалла были построены на основе линейных комбинаций одноэлектронных молекулярных орбиталей ψ_n . Пренебрегая перекрытием волновых функций различных молекул и смешиванием различных состояний одной и той же молекулы (т.е. конфигурационным взаимодействием), получаем следующие волновые функции избыточных носителей для выделенных направлений вектора k :

$$\Psi_{\pm}(k) = (2N)^{-1/2} \sum_n [\exp(ik \cdot R_{n_1}) \psi_{n_1}(r - R_{n_1}) \pm \exp(ik \cdot R_{n_2}) \psi_{n_2}(r - R_{n_2})]. \quad (2.3.5.03)$$

Здесь n_1 и n_2 — две молекулы в элементарной ячейке n , и суммирование проводится по всем N элементарным ячейкам кристалла; R_{n_i} — радиус-вектор геометрического центра молекулы n_i , а орбиталь $\psi_{n_i}(r - R_{n_i})$ изолированной молекулы ориентирована в кристалле таким же образом, как и молекула n_i , и подчиняется уравнению Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_n(r) \right] \psi_n(r) = E_n \psi_n(r), \quad (2.3.5.04)$$

где V_n — соответствующий молекулярный потенциал. Поскольку в элементарной ячейке антрацена имеется две молекулы, электронные зоны имеют две ветви, соответствующие симметричным (+) и антисимметричным (−) комбинациям базисных молекулярных волновых функций внутри элементарной ячейки. В несимметричных направлениях фазовый множитель, соединяющий две неэквивалентные блоховские суммы в выражении (2.3.5.03), обычно зависит от волнового вектора k (см., например, [86]).

Кристаллический потенциал $V(r)$ в гамильтониане (2.3.5.01) записывается следующим образом:

$$V(r) = \sum_{n_i} V_{n_i}(r - R_{n_i}), \quad (2.3.5.05)$$

где V_{n_i} — потенциал изолированной нейтральной молекулы в положении n_i , который задается в виде суммы хартриевских одноэлектронных энергий нейтрального атома углерода, согласно Гёпперт-Майер и Склару [133]. Молекулярные волновые функции берутся в приближении ЛКАО с использованием коэффициентов Хюккеля; избыточный электрон размещается на наименьшей разрыхляющей орбитали, а избыточная дырка — на наивысшей связывающей орбитали (обсуждение волновых функций МО см. в разд. 1.2.3). Ле Блан [236] и Такстон и др. [389] пользовались слэтеровскими $2p_z$ -атомными орбиталями для атома углерода, в то время как Катц и др. [197] применяли хартри-фоковские самосогласованные $2p_z$ -функции основного состояния атома углерода, что позволяет учесть поведение волновых функций при больших межъядерных расстояниях. Действительно, вычисленная с помощью этих усовершенствованных орбиталей и с учетом трехцентровых интегралов ширина зоны ($\sim 0,1$ эВ) оказалась примерно на порядок выше значения, полученного Ле Бланом. В любом случае одноэлектронные зоны для данного значения k могут быть получены согласно уравнению

$$E_{(\pm)}(k) = 2E_\beta \cos(k \cdot b) \pm 2E_\alpha \left\{ \cos \left[k \cdot \frac{(a+b)}{2} \right] + \cos \left[k \cdot \frac{(a-b)}{2} + k \cdot c \right] \right\} \pm 2E_\gamma \left\{ \cos \left[k \cdot \left(\frac{a+b}{2} + c \right) \right] + \cos \left[k \cdot \left(\frac{a-b}{2} + c \right) \right] \right\}, \quad (2.2.5.06)$$

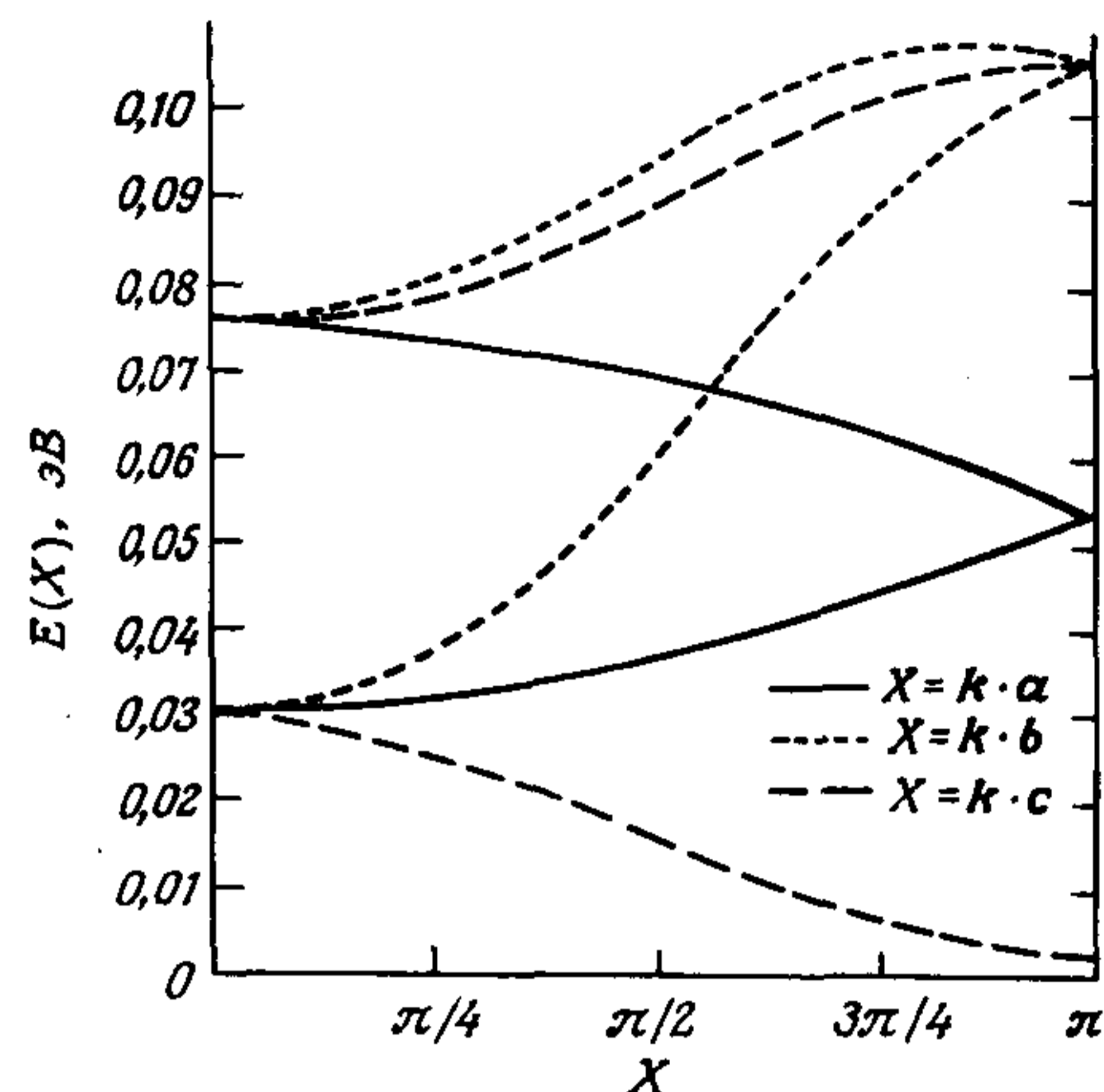


Рис. 2.3.6. Структура зоны избыточной дырки в кристалле антрацена в направлениях a^{-1} , b^{-1} и c^{-1} [197].

где E_α , E_β и E_γ — энергии переноса между ближайшими соседями, а a , b , c — обычные векторы моноклинной решетки. На рис. 2.3.6 и 2.3.7 показана структура зон избыточной дырки и избыточного электрона вдоль направлений симметрии в кристалле антрацена [197]. Ширины зон получаются порядка 0,1 эВ и зависят от направления волнового вектора в k -пространстве, что характерно для кристаллов всех полиаценов. Нельзя недооценивать того факта, что в расчетах зонной структуры имеется ряд источников погрешностей, например выбор молекулярных волновых функций, отбор членов, которые не принимаются во внимание, и выбор потенциала кристаллического поля. Поэтому такие расчеты зонной структуры обычно пригодны лишь для качественных прогнозов.

В зонной модели переноса тензор эффективной массы определяется следующим образом:

$$m_{ij}^* = \pm \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \quad (2.3.5.07)$$

где E_k — дисперсия в зоне проводимости или валентной зоне, k_i и k_j — направления в обратном пространстве, знак плюс относится к электронам, а знак минус — к дыркам. Такая форма определения целесообразна тем, что в случае действия внешних магнитного и (или) электрического полей на волну-частицу позволяет рассматривать волновой пакет как частицу с массой m_{ij}^* (т.е. волновой пакет играет роль массы ускоренного волнового пакета в тензорном описании второго закона движения Ньютона). Эффективная масса обычно не постоянна в пределах зоны Бриллюэна, за исключением случая $E(k) \sim k^2$. Вычисленная эффективная масса m_{ij}^* для антрацена

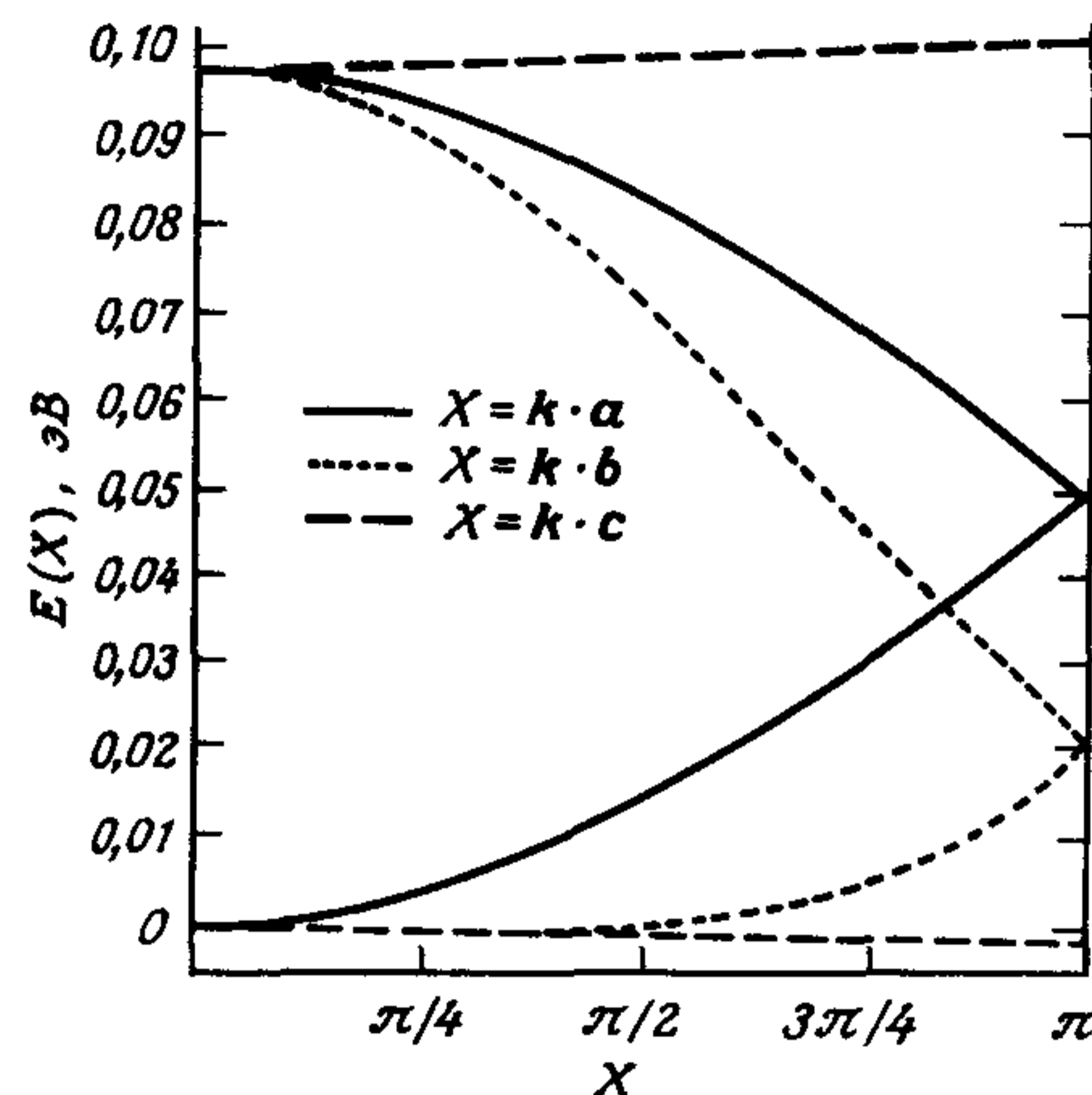


Рис. 2.3.7. Структура зоны избыточного электрона в кристалле антрацена в направлениях a^{-1} , b^{-1} и c^{-1} [197].

($i = a, b$ и c') превышает массу свободного электрона в 5 — 20 раз для электронов, находящихся на дне зоны проводимости, и для дырок, находящихся у верхнего края валентной зоны [55].

Изучение теоретически рассчитанной формы дырочной зоны в направлении c' на рис. 2.3.6 показывает, что при $k = 0$ верхние уровни в зоне заняты. Это означает, что эффективная масса отрицательна, что должно приводить к аномальному эффекту Холла в направлении c' . Хотя о такой аномалии и сообщалось (см. разд. 2.6.4), измерения эффекта Холла на высокоомных материалах настолько трудны, что пока не существует единого мнения по поводу достоверности этих наблюдений. Кроме того, обнаружена непредсказанная аномальная холловская подвижность в направлении a [172].

Одним из немногих методов прямого определения абсолютной величины эффективной массы m^* дырок или электронов является циклотронный резонанс. Он основан на том, что заряженная частица движется в магнитном поле по круговой орбите с характеристической частотой

$$\omega_c = eH/m^*c, \quad (2.3.5.08)$$

где эффективная масса m^* описывается тензором m_{ij}^* ($i, j = a, b, c'$), а H — напряженность приложенного магнитного поля. Циклотронный резонанс является полезным методом исследования свойств зонной структуры в ковалентных [85, 79], ионных [14, 269] и металлических [147] кристаллах. Ширина резонансного пика является мерой времени рассеяния, а его положение определяет эффективную массу. К сожалению, резонанс наблюдался только в случае антрацена [55, 56]. Используя контакты из золота или серебра, фотоинжектирующие дырки при 2 К, Берланд и Концельман [56] получили значение $11m$ для эффективной массы дырки в антраcene в кристаллографической плоскости ab , где m — масса свободного электрона, при направлении приложенного поля, перпендикулярном плоскости ab . В зависимости от качества образца времена рассеяния дырок находились в пределах от $4 \cdot 10^{-10}$ с для чистых кристаллов до 10^{-12} с для кристаллов с захваченными на дефектах зарядами. Хорошо выраженный резонансный максимум получается лишь при условии $\omega_c \tau \geq 1$, где τ — время рассеяния носителя. Отсюда следует необходимость использования сверхчистых кристаллов, низких температур и больших напряженностей магнитных полей. Как подчеркивают авторы работы [56], применение этого метода к органическим твердым телам при доступных напряженностях магнитного поля наталкивается на значительные трудности из-за малости времен рассеяния и больших значений эффективных масс носителей.

Из выражения $\mu = e\tau/m^*$ можно оценить подвижность дырки в опыте с циклотронным резонансом: $\mu \approx 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Это, безусловно, высокая подвижность. Однако если описывать низкотемпературную подвижность дырок, пользуясь той же температурной зависимостью, что и в случае электронов (см. рис. 2.6.13), то величина подвижности, экстраполированная к 2 К, получилась бы еще более высокой. Поэтому интерпретация эксперимента на языке зонной теории находится в согласии с наблюдениями.

ми Шейна, Дьюка и МакГи [345], которые также наблюдали движение зонного типа, ограниченное рассеянием на либрационных фононах в кристалле нафталина при $T \leq 100$ К (см. разд. 2.6.2).

2.3.6. Энергия Ферми и контактный потенциал

Электронная подвижность возможна только в том случае, если имеются вакантные уровни, на которые можно возбудить электрон. То же самое относится и к дыркам в отношении валентной зоны. Число уровней энергии на единичный энергетический интервал (плотность состояний) в электронных и дырочных зонах зависит в основном от химического состава и кристаллической структуры твердого тела. Однако способ заселения этих уровней от химической природы твердого тела не зависит. Вероятность того, что состояние с энергией E будет занято в условиях термодинамического равновесия, определяется функцией Ферми — Дирака

$$F(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F^0)/kT] + 1}, \quad (2.3.6.01)$$

где E_F^0 — энергия Ферми или электрохимический потенциал. Это та энергия, при которой вероятность заполнения электронного состояния равна 0,5. В случае металлов в приближении свободных электронов

$$E_F^0 = \frac{h^2}{2m} \frac{3n^{2/3}}{8\pi} = 21,6 \cdot 10^{-16} n^{2/3} \text{ эВ}. \quad (2.3.6.02)$$

где n — число валентных электронов в единице объема, m — масса свободного электрона, а энергия отсчитывается от дна валентной зоны.

Можно показать, что в диэлектриках при условии низкой плотности дырок (p) и электронов (n)

$$E_F^0 = E_v - kT \ln \frac{p}{N_v}, \quad (2.3.6.03)$$

$$E_F^0 = E_c + kT \ln \frac{n}{N_c}, \quad (2.3.6.04)$$

где E_v и E_c — соответственно энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, а N_v и N_c — соответственно плотности состояний в интервале kT у краев валентной зоны и зоны проводимости. Величина E_F^0 очевидно, является энергией, а не энергетическим состоянием; не обязательно, чтобы существовал электрон с энергией E_F^0 ; значение E_F^0 является как бы демаркационной точкой. В приближении эффективной массы из выражений (2.3.6.03) и (2.3.6.04) получаем

$$E_F^0 = \frac{1}{2} (E_c + E_v) + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}, \quad (2.3.6.05)$$

где m_p^* и m_n^* — эффективные массы дырки и электрона соответственно. В случае диэлектриков, если отношение m_p^*/m_n^* не слишком сильно отличается от единицы, энергия Ферми E_F^0 находится практически посередине между значениями E_v и E_c и не зависит от температуры.

Для иллюстрации связи выражения (2.3.6.05) с обычными химическими реакциями можно внутреннюю генерацию заряда представить как реакцию диссоциации:



Здесь np (связанные заряды) представляет нормальную молекулу; концентрация (np) по своей сути постоянна и в молярных долях равна единице. Постоянная действующих масс для такой реакции равна

$$K = [n][p], \quad (2.3.6.07)$$

скобки обозначают концентрацию. Из законов термодинамики имеем

$$K = \exp(-\Delta G^0/RT), \quad (2.3.6.08)$$

где ΔG^0 — изменение свободной энергии при образовании одного моля носителей, а R — универсальная газовая постоянная. Тогда

$$[n][p] = K = \exp(-\Delta h^0/kT) \exp(\Delta s^0/k), \quad (2.3.6.09)$$

где Δh^0 — изменение энтальпии, а Δs^0 — изменение энтропии на один электрон при переходе из полностью неионизованного в полностью ионизованное состояние. Согласно статистической механике, $\Delta s = k \ln W$, где W — число возможностей размещения электрона и дырки в соответствующих зонах, а k — постоянная Больцмана. Тогда $W = N_c N_v$ и

$$[n][p] = N_c N_v \exp\left(\frac{-\Delta h^0}{kT}\right). \quad (2.3.6.10)$$

Вычитая (2.3.6.03) из (2.3.6.04), получаем выражение для E_g . Сравнивая его с формулой (2.3.6.10), находим, что $E_g = \Delta h^0$, т.е. энергетическая щель соответствует изменению энтальпии системы при генерации одной электронно-дырочной пары.

Можно показать [372], что условие термодинамического равновесия между двумя контактирующими поверхностями, через которые могут перемещаться электроны, приводит к выравниванию энергий Ферми, так что последние окажутся в обоих материалах на одном и том же уровне. Одним из следствий этого обстоятельства будет перенос заряда из одного вещества в другое, что приведет к возникновению контактной разности потенциалов, численно равной разности работ выхода в обоих материалах. Значение измеренного контактного потенциала при этом зависит как от состояния поверхности, так и от состава окружающей атмосферы и не зависит от того, каким образом осуществляется соединение обоих материалов. Измерения проводятся обычно по отношению к какому-либо подходящему стандартному веществу, такому, как, например, барий, золото или графит. Ес-

ли работа выхода Φ_r для этого опорного вещества известна, то работа выхода для исследуемого образца получается из соотношения

$$\Phi_s = \Phi_r - \Delta, \quad (2.3.6.11)$$

где Δ — контактная разность потенциалов. Работа выхода по определению равна разности энергий уровня Ферми твердого (или жидкого) тела и уровня вакуума для электрона. Если, однако, на поверхности твердого тела имеется дипольный слой, то кажущаяся работа выхода твердого тела может либо увеличиваться, либо уменьшаться. В любом случае контактный потенциал определяется согласно уравнению (2.3.6.11), однако может изменяться в значительных пределах в зависимости от природы поверхности опорного и исследуемого электродов. Существует большой выбор экспериментальных методов определения контактной разности потенциалов, например метод динамического конденсатора [360], при котором материалы не находятся в непосредственном контакте, или метод задерживающего потенциала [9, 302].

Контактные разности потенциалов измерялись для различных полициклических ароматических углеводородов по отношению к электродам из золота или графита (см., например, [221]). Однако значения работы выхода, вычисленные по формуле (2.3.6.11) и полученные из выражения $\Phi_s = E_g/2 + A_c$ с использованием данных табл. 2.4, плохо согласуются друг с другом. Очевидно, проведение результативных измерений контактных потенциалов сопряжено с большими трудностями, что, вероятно, связано с загрязнением поверхностей или нарушением их кристаллической структуры.

Глава 2.4.

Дефекты и захваченные носители заряда

2.4.1. Дефекты в кристаллах

Характер стационарного переноса носителей заряда в органических кристаллах определяется наличием центров захвата и их распределением. Влияние дефектов на подвижность носителей заряда будет рассматриваться в разд. 2.6.2. Дефекты и их роль в качестве центров захвата носителей подробно обсуждаются в книге Силиньша [363]. Здесь мы ограничимся лишь рассмотрением физической природы и электронных свойств дефектов. Дефекты в кристаллах могут возникать в результате присутствия химических примесей или физических нарушений. Они могут быть локализованы в определенных узлах решетки (так называемые точечные дефекты) или же носить протяженный характер, как, например, в случае сдвоенных плоскостей или угловых границ. Термины *протяженные дефекты* или *протяженные нарушения* могут относиться как к линейным, так и к планарным де-

Таблица 2.8. Содержание дислокаций в органических кристаллах, выращенных различными способами [413, 356]

| Природа кристалла и способ выращивания | Приблизительное число дислокационных ямок травления, см ⁻² |
|--|---|
| <i>Из расплава</i> | |
| Ароматический | 10 ⁵ —10 ⁷ |
| Пластический | 10 ³ —10 ⁴ |
| <i>Из раствора</i> | |
| Ароматический | 10 ³ |
| <i>Из паров</i> | |
| Ароматический (хлопьевидный) | 10 ² |
| Ароматический (большой кристалл) | 10 ⁴ —10 ⁵ |
| Пластический (большой кристалл) | 10 ² —10 ³ |

фектам. Самой важной характеристикой дефектов является то, что они изменяют первоначальные энергетические уровни своего окружения, создавая зачастую доступные вакантные состояния внутри энергетической щели E_g , которые обуславливают сильную локализацию или захват носителей заряда. В кристаллах полициклических ароматических углеводородов ловушки обычно нейтральны, поэтому заполненная ловушка становится заряженной. Энергия, необходимая для возвращения носителей на соответствующий уровень проводимости, называется глубиной ловушки. Дефекты могут также действовать как центры рассеяния, даже если они и не захватывают носители.

Как показали Томас и Уильямс [394], число образующихся протяженных дефектов зависит от способа выращивания и от скорости роста кристалла. Это иллюстрируют данные табл. 2.8, в которой приводится измеренное количество дислокаций в нескольких видах молекулярных кристаллов, выращенных различными способами. Кроме того, в реальных кристаллах наблюдаются структурные несовершенства, возникающие или вследствие присутствия остаточных примесей, или в результате пластических деформаций, появившихся во время или после роста кристалла. Остаточные примеси, например чужеродные молекулы, искажают регулярную решетку кристалла в своей окрестности, создавая уровни захвата носителей на смещенных молекулах кристалла-хозяина, аналогично тому, как это имеет место в случае X-центров для экситонов (см. разд. 1.4.9).

На рис. 2.4.1 показан наглядный пример влияния X-центров. Здесь приводится полученная Карлом [192] температурная зависимость подвижности электронов по трем различным кристаллографическим направлениям в кристалле антрацена с примесью карбазола. Концентрация карбазола здесь достаточно высока — 10⁻³ моль·моль⁻¹, однако расчет параметров захвата носителей показывает, что глубина ловушек равна 34 мэВ и их концентрация в 15 раз превышает концентрацию карбазола. Энергетические уровни

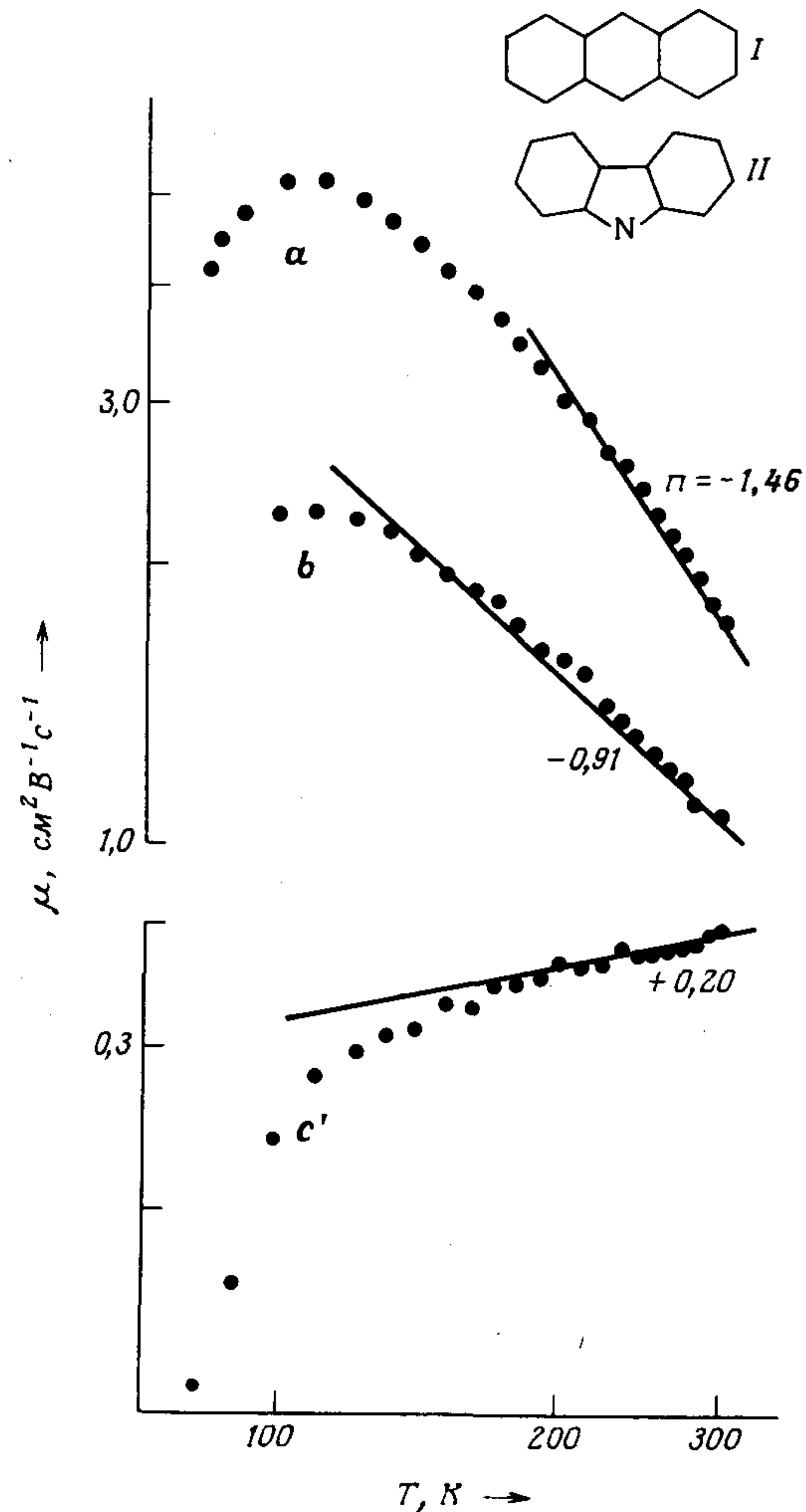


Рис. 2.4.1. Температурные зависимости подвижности электронов в кристалле антрацена (I) в направлениях осей *a*, *b* и *c'*, демонстрирующие влияние высокой концентрации (10^{-3} моль/моль) примеси карбазола (II) [192]. Подвижность уменьшается с понижением температуры ниже ~ 100 К под влиянием мелких ловушек (X-центров), создаваемых карбазолом. У каждой из кривых указан показатель степени n зависимости $\mu \sim T^n$.

карбазола находятся выше соответствующих уровней антрацена, так что сам карбазол не должен играть роль ловушки для носителей. Поэтому низкая энергия активации может быть приписана смещенным молекулам кристалла-хозяина вокруг местоположения примеси, а концентрационный фактор показывает вероятное число смещенных молекул (см. также разд. 1.4.9).

Незаполненный узел решетки также может служить источником деформации решетки; такой дефектный узел называется вакансией. Расчеты показывают [363], что решеточная вакансия в кристалле полиацена действует как свободная поверхность в том смысле, что она понижает энергию поляризации носителя, находящегося по соседству с вакансией. Поэтому вакан-

сия будет действовать как антиловушка, т.е. как центр рассеяния, а не как центр захвата носителей. Это существенно отличается от той роли, которую вакансии играют в ионных кристаллах, где она имеет эффективный заряд и стремится захватить носитель противоположного знака. В антраcene имеется $\sim 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а в нафталине — около $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ вакансий при комнатной температуре. Вокруг каждой вакансии расположено примерно 14 молекул, энергия поляризации которых заметно понижена. Поскольку эти смещенные молекулы образуют связанный кластер, их совместное действие создает весьма большое сечение рассеяния носителя, порядка 10^{-13} см^2 [363]. Температурная зависимость подвижности тоже должна отражать изменение концентрации этих центров рассеяния.

В неорганических кристаллах наблюдается два вида вакансий. Если образование вакансии не сопровождается смещением молекулы кристалла-хозяина в междоузлие, то она называется дефектом по Шоттки. Если же дефекту сопутствует молекула в междоузлии, то такая пара дефектов называется дефектом по Френкелю. Органические молекулы образуют весьма плотно упакованные кристаллы, так что в отличие от галогенидов серебра, где обычно преобладают дефекты Френкеля, в органических кристаллах появление молекул в междоузлиях маловероятно, ибо эти кристаллы состоят из больших и асимметричных молекул. Таким образом, здесь наиболее вероятными являются дефекты по Шоттки. Энергия образования вакансий в органических кристаллах не так хорошо известна, как в случае кристаллов инертных газов, ионных кристаллов или обычных полупроводников типа германия и кремния. Как показывают теоретические расчеты, для кристаллов благородных газов, являющихся модельными вандерваальсовыми кристаллическими системами, энергия образования решеточной вакансии приблизительно равна энергии решетки (приходящейся на одну молекулу) [82, 58, 305], тогда как энергия образования междоузлий значительно больше — она превышает энергию решетки (на одну молекулу) примерно в 3—4 раза [8]. Как будет показано ниже, энергия решетки приблизительно равна энергии сублимации кристалла. Аналогичных результатов следует ожидать и в случае кристаллов полиаценов.

а. Энергетика образования дефектов в кристалле. В общем случае энергия образования вакансии U_F может быть записана как сумма двух членов: энергии U_F^0 , необходимой для создания данной вакансии в отсутствие релаксации решетки (это приблизительно равно средней энергии испарения U_v), и энергии релаксации ΔU , представляющей изменение потенциальной энергии кристалла при переходе из нерелаксированного в релаксированное состояние. Член ΔU обычно называется энергией поляризации. Таким образом, имеем

$$U_F = U_F^0 + \Delta U. \quad (2.4.1.01)$$

Для дефекта по Шоттки в кристалле аргона при 0 К Бертон и Джера [58] дают оценку $\Delta U \approx 6,5 \cdot 10^{-3} U_v$, где U_v есть средняя энергия испарения для бездефектной решетки, в предположении, что энергия образования вакан-

сии в кристалле аргона примерно равна средней энергии испарения, т.е. $U_F \approx U_v$. Подтверждение такого предположения получено в работах Шервуда и Уайта [357], а также Худа и Шервуда [164] при изучении самодиффузии методом радиоактивных меток. Энергия активации U_D для самодиффузии является суммой двух слагаемых: энергии U_F образования вакансии и энергии U_m миграции диффундирующего дефекта. Для большинства кристаллов, у которых известны обе величины U_m и U_F [211], оказалось, что $U_m \approx U_F$, следовательно, $U_D \approx 2U_F$. Если самодиффузия ограничена вакансиями, то энергия образования вакансий равна половине энергии активации самодиффузии. В качестве частного примера Шервуд и Уайт [357, 358] приводят данные для нафталина, а именно $U_D = 2,4$ эВ. Этот результат подтверждает, что энергия образования вакансии равна средней энергии испарения. При оценке энергии образования решеточных вакансий и их концентрации для ряда органических кристаллов (циклооктана, бензола, гексаметилэтана) получена [26] зависимость $U_F \approx (0,5 - 1,0)L_S$, где L_S — энергия решетки при концентрации вакансий примерно 0,1 — 1%.

Число вакансий можно определить [156], используя измеренные значения объемной плотности кристалла и рентгеноструктурные данные о его параметрах решетки, так как доля вакансий f по отношению к числу узлов решетки при данной температуре T получается из соотношения

$$f \approx \frac{\Delta\rho_b}{\rho_b} = \frac{\Delta\rho_x}{\rho_x}, \quad (2.4.1.02)$$

где ρ_x и ρ_b — значения плотностей, полученные соответственно из рентгеноструктурных и прямых измерений, а $\Delta\rho_x$ и $\Delta\rho_b$ — изменения этих значений по отношению к одной и той же низкой температуре, при которой концентрация вакансий пренебрежимо мала. Для бензола в области тройной точки $f \approx 0,01\%$. Для сравнения можно указать, что в случае кристаллов благородных газов, у которых, как установлено [305, 245], преобладающим точечным дефектом является вакансия решетки, f меньше 0,2% для аргона, 0,32% для криптона и 0,03% для неона. В металлах, обладающих плотной упаковкой, доля вакансий составляет величину порядка $10^{-3} - 10^{-4}$. В органических кристаллах при температурах значительно ниже точки плавления концентрации решеточных вакансий малы, как показано в табл. 2.9.

Точечные дефекты в отличие от линейных являются равновесными. Поэтому выражение для доли f таких дефектов в кристалле могут быть получены из статистических термодинамических соображений [222]. В частности, для случая дефекта по Шоттки имеем

$$f = \exp(\bar{S}_V/R) \exp(-\bar{H}_V/RT), \quad (2.4.1.03)$$

где \bar{S}_V и \bar{H}_V — соответственно молярные энтропия и энтальпия образования вакансий, а R — газовая постоянная. Оценка параметров выражения (2.4.1.03) применительно к антрацену и нафталину приводится Силиньшем [363] (см. табл. 2.9). Из этих значений для антрацена имеем $f \approx 3 \cdot 10^{-8}$ при комнатной температуре и $f \approx 5 \cdot 10^{-3}$ при температуре плавления.

Таблица 2.9. Теоретические значения плотности вакансий решетки в кристаллах антрацена и нафталина [363]

| Кристалл | Молекулярная плотность N_0 , см ⁻³ | Энтальпия образования вакансий ¹⁾ H_V , эВ | Энтропия образования вакансий S_V , эВ · К ⁻¹ | Плотность вакансий n_V , см ⁻³ | |
|----------|---|---|--|---|-----------------------------------|
| | | | | при 300 К | при точке плавления ²⁾ |
| Нафталин | $5,6 \cdot 10^{21}$ | 0,9 | $\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{15}$ | $3 \cdot 10^{17}$ |
| Антрацен | $4,2 \cdot 10^{21}$ | 0,9 | $\sim 1,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{14}$ | $2 \cdot 10^{19}$ |

¹⁾ Оценена как половина энергии активации самодиффузии.

²⁾ Точка плавления антрацена — 489,6 К, нафталина — 353,3 К.

В отличие от кремния и германия преобладающими точечными дефектами в кристаллах полиаценов являются химические примеси — изолированные или сосредоточенные в кластерах вблизи вакансий или протяженных дефектов. В тщательно очищенных, свободных от атомов металла β -фталоцианинах были обнаружены [70] дискретные донорные центры захвата на глубине 0,32 эВ от дна зоны проводимости, плотностью $7 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (~10 миллионных долей). В силу дискретной природы данного центра захвата он, вероятно, представляет собой примесь ¹⁾(см. разд. 6.3.1). Даже при самом тщательном приготовлении образцов (например, хроматографическая очистка плюс сублимация с последующей зонной плавкой) в кристаллах антрацена все еще обнаруживается концентрация примесей порядка 0,1 миллионной доли ($\sim 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³). Это очень большая величина по сравнению, например, с концентрацией примесей в германии, где ее можно снизить до 10^{12} см⁻³.

Главная трудность при выращивании органических кристаллов с содержанием примесей ниже одной доли на миллион состоит в обнаружении этих примесей и определении их концентрации. Обычно для этого используются газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, измерения сенсibilизированной и запаздывающей флуоресценции, времени жизни триплетных экситонов, термостимулированной проводимости и подвижно-

¹⁾ Хотя до сих пор не наблюдалось более одного захваченного носителя в одном и том же дефектном узле, в органическом кристалле такая ситуация в принципе возможна, если выигрыш в локальной энергии поляризации достаточен для преодоления кулоновского отталкивания носителей одного знака. Так, например, в работе [198] приводятся данные о существовании двукратно заряженных донорных (виолантрен) и акцепторных (о-хлоранил) молекул на общей граничной поверхности этих двух веществ, что подтверждается энергетикой поляризации двукратно заряженных ионов.

сти носителей, ограниченной ловушками. Эти методы отличаются различной чувствительностью и степенью универсальности, подробное описание их дано в обзоре Карла [192].

Как указывалось выше (табл. 2.9), в антрацене при комнатной температуре имеется $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ вакансий решетки, но они не образуют центров захвата. Еще больше дефектных центров находится близко друг к другу в скоплениях, которые образуют протяженные линии и плоскости. Вакансии обычно находятся вблизи других дефектов, поскольку энергия образования вакансии в окрестности дефекта обычно ниже, чем в случае изолированной вакансии. Однако, как показывают теоретические расчеты, изолированные моновакансии не образуют бивакансий [72].

Подобные рассуждения приводят к выводу, что вакансии группируются около протяженных дефектов. В случае краевой дислокации (рис. 2.4.2) это становится понятным, если учесть, что среднее расстояние между молекулами, находящимися над плоскостью скольжения, меньше, чем равновесное расстояние, и в этой области создается состояние сжатия. Обратная картина имеет место в области под плоскостью скольжения. Следовательно, вакансии притягиваются к дислокации в верхней части плоскости, а атомы в междоузлиях будут стремиться в нижнюю часть. Сама линия дислокации (обозначенная буквой *A* на рис. 2.4.2) особенно уязвима для вакансий.

Понятие дислокации было введено еще в начале тридцатых годов для объяснения механических свойств металлов и сплавов, и с тех пор известно, что пластические деформации в кристаллах происходят путем образования и изменения дислокаций [109, 408]. Дислокации возникают в результате скольжения части кристалла по отношению к ее окружению. Эти системы скольжения характеризуются инвариантной величиной, известной под названием вектора Бюргера дислокации $(hkl)[uvw] = b$; он определяет плоскость (hkl) и направление $[uvw]$ дислокации. Если перед символом $[uvw]$ имеется дробь, например $\frac{1}{2}$, она указывает на величину скольжения в данном направлении. Дислокации обычно имеют смешанную природу, и в большинстве случаев их можно рассматривать как сочетание краевых и винтовых дислокаций. На рис. 2.4.2 показана структура краевой дислокации, распространяющейся в данном случае через весь кристалл. Краевая дислокация возникает в случае скольжения одной части кристалла по отношению к остальному кристаллу. Граница между смещенной и несмещенной областями и является дислокацией. Краевую дислокацию можно также рассматривать как результат внедрения в часть кристалла лишней атомной плоскости. Край этой избыточной плоскости (обозначенный буквой *A* на рис. 2.4.2) и является линией дислокации, которая перпендикулярна к направлению скольжения. В силу анизотропии кристалла некоторые системы скольжения доминируют. Обычно это те системы скольжения, у которых векторы Бюргера ориентированы в направлениях плотнейшей упаковки. Вектор Бюргера всегда должен соединять одно положение относительно равновесия решетки с другим. Поэтому его величина *b* ограничена небольшим набором дискретных значений, определяемых структурой кристалла. Для антрацена и *n*-терфенила доминирующими системами скольжения,

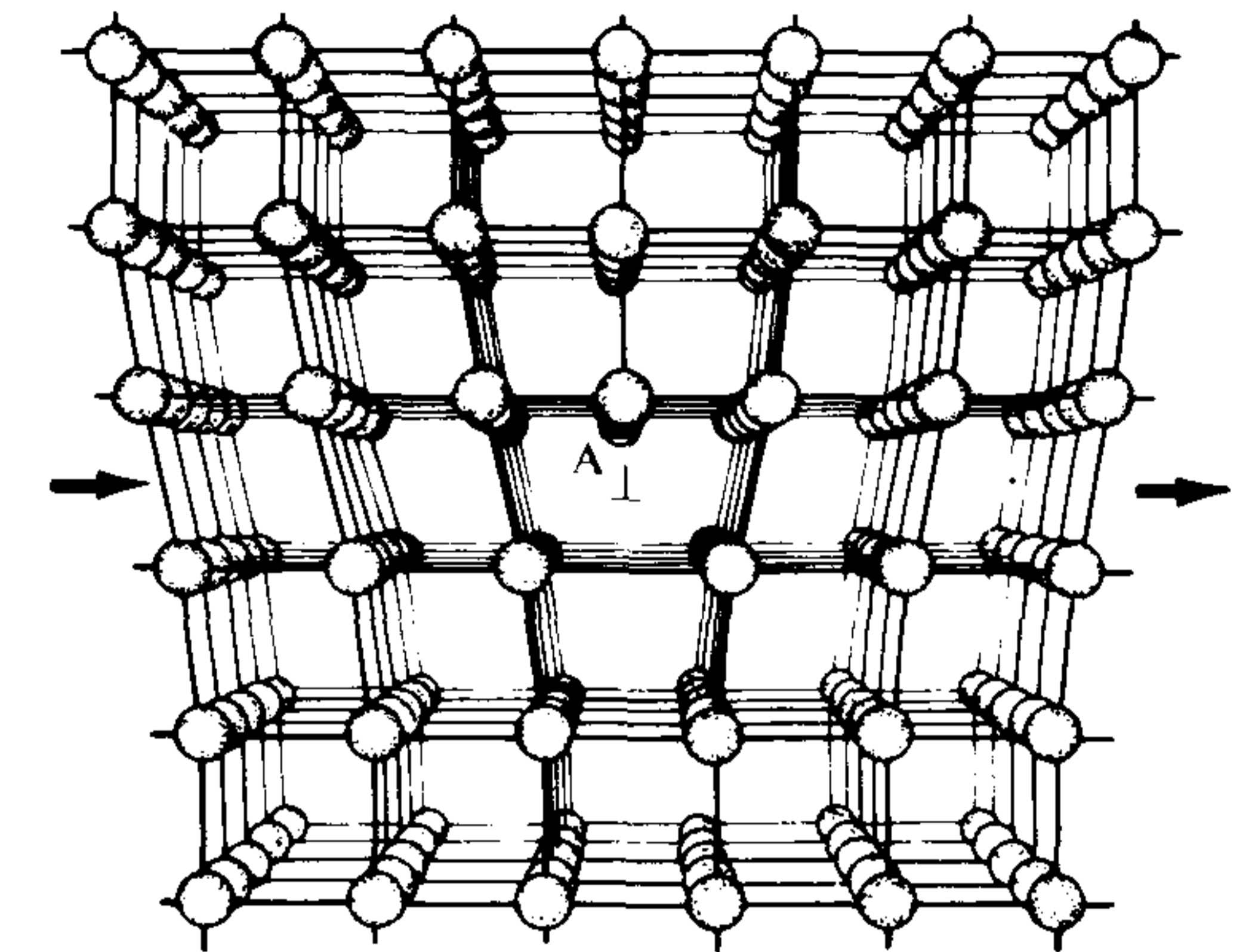


Рис. 2.4.2. Краевая дислокация [144]. Направление скольжения показано стрелками. Линия дислокации, обозначенная буквой *A*, перпендикулярна направлению скольжения и образует край дополнительной полуплоскости.

найденными экспериментально [392], являются следующие: $(001) [001]$, $(001) [110]$, $(100) [010]$ и $(100) [011]$. Присутствие дислокации типа $[110]$ в антрацене было подтверждено непосредственно методом рентгеновской топографии [273], а остальные были определены при помощи оптических и электронно-микроскопических методов [390, 391, 393]. Эти экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими данными о направлениях скольжения наиболее низкоэнергетических профилей антрацена, полученными [272] при помощи метода атом-атомных потенциалов Китайгородского [209]. Степень легкости трансляционного скольжения в различных направлениях рассчитывалась Томасом и Уильямсом [394] как разность энергий решетки смещенной и несмещенной систем без учета добавочной стабилизации, которую могут внести повороты молекул в более выгодную ориентацию, при соблюдении постоянства расстояний между центрами масс.

Другой простой вид линейной дислокации — это винтовая дислокация. В отличие от случая краевой дислокации ее ось (обозначенная буквой *A* на рис. 2.4.3) параллельна направлению скольжения. На рис. 2.4.3 показана винтовая дислокация, при которой имело место скольжение на величину одного периода решетки. Третий тип протяженного дефекта — это граница зерна. Ее можно рассматривать как состоящую из ряда дислокаций, возникающих между соседними кристаллитами или кристаллическими зернами. Малоугловая граница зерна изображена на рис. 2.4.4. Смысл вектора Бюргера дислокации иллюстрирует рис. 2.4.5.

Число дислокаций в кристалле сильно зависит от способа его получения и последующей обработки. Дислокации, пересекающие базисную плоскость, могут быть выявлены при помощи разных методов травления и считаны. В случае кристаллов, выращенных из расплава, это число обычно порядка $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Если предположить, что смещается лишь одна молекула на каждую плоскость, то в направлении c' , к примеру, таких плоскостей будет 10^7 на 1 см. Это соответствует объемной плотности $10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. А поскольку в каждой плоскости может быть от десяти

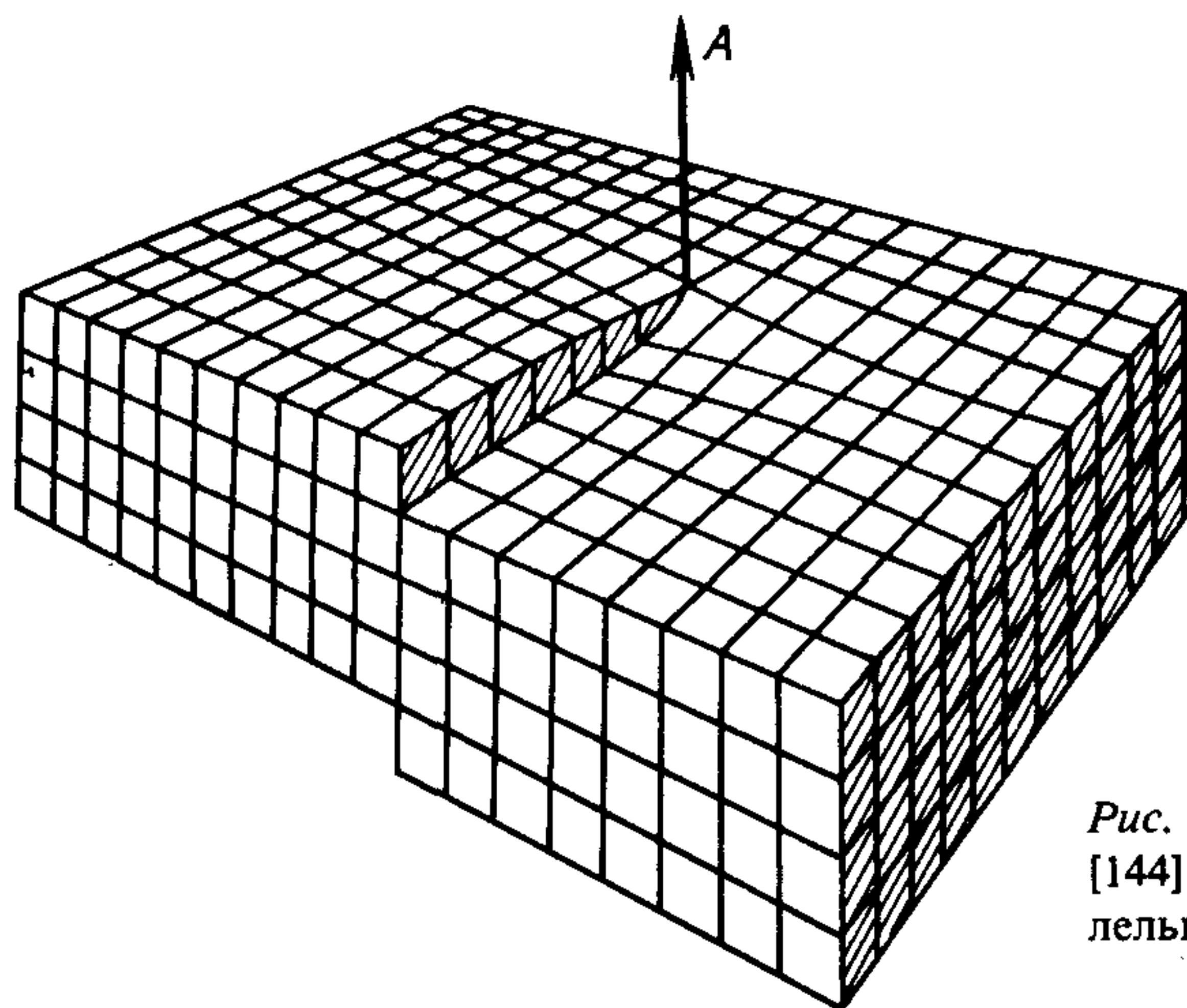


Рис. 2.4.3. Винтовая дислокация [144]. Линия дислокации *A* параллельна направлению скольжения.

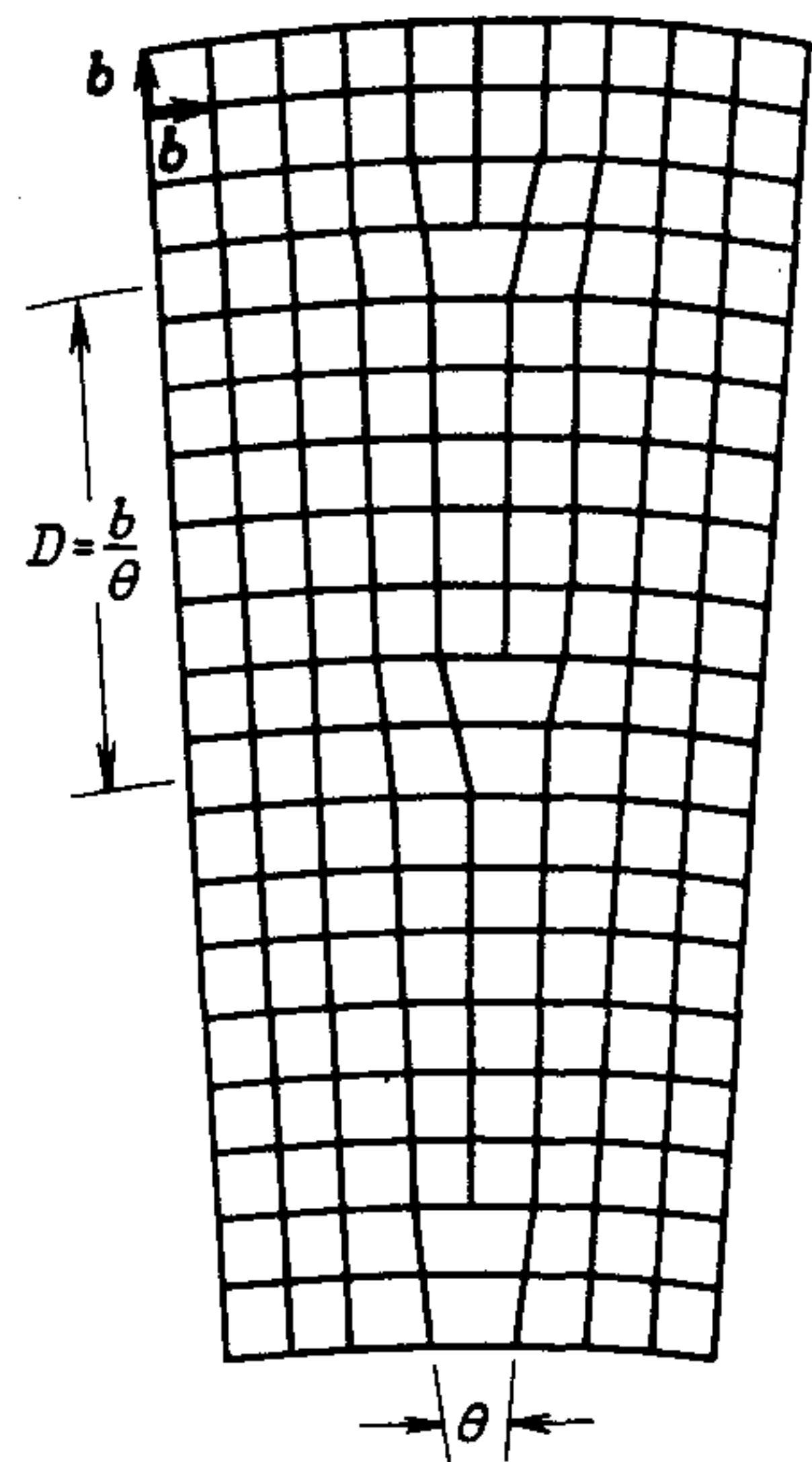


Рис. 2.4.4. Малоугловая граница зерен кристалла [211]. *b* — вектор Бюргера дислокации; *D* — расстояние между крайними дислокациями, θ — угол между разориентированными границами зерен.

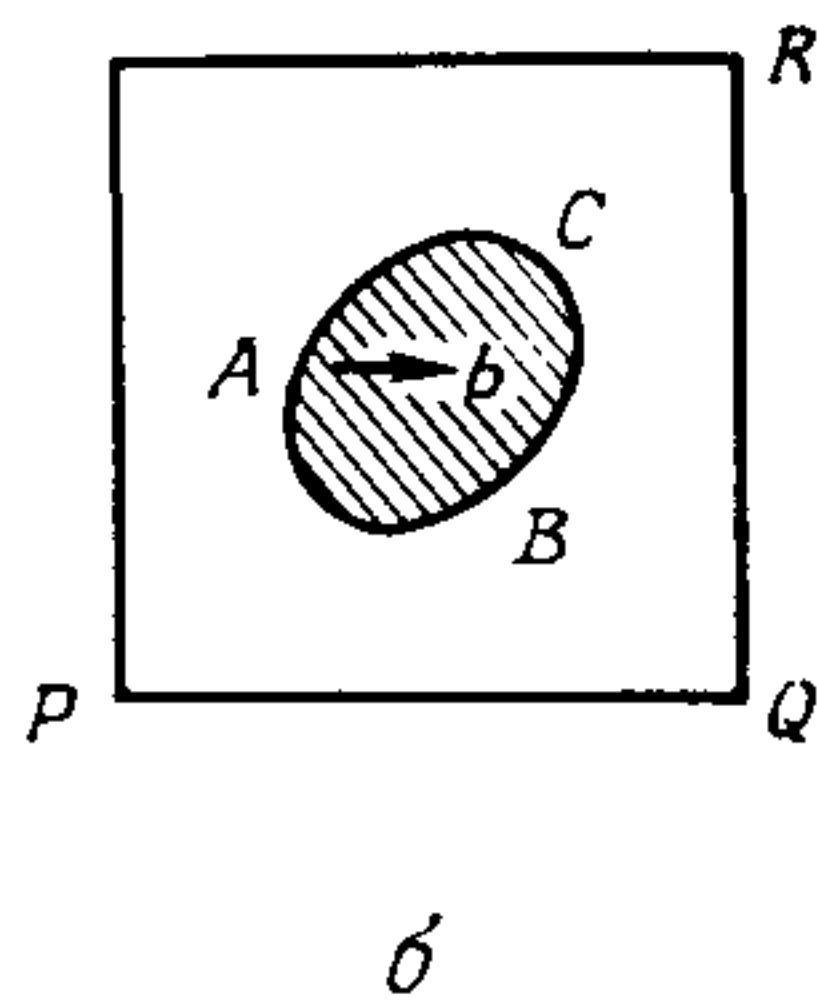
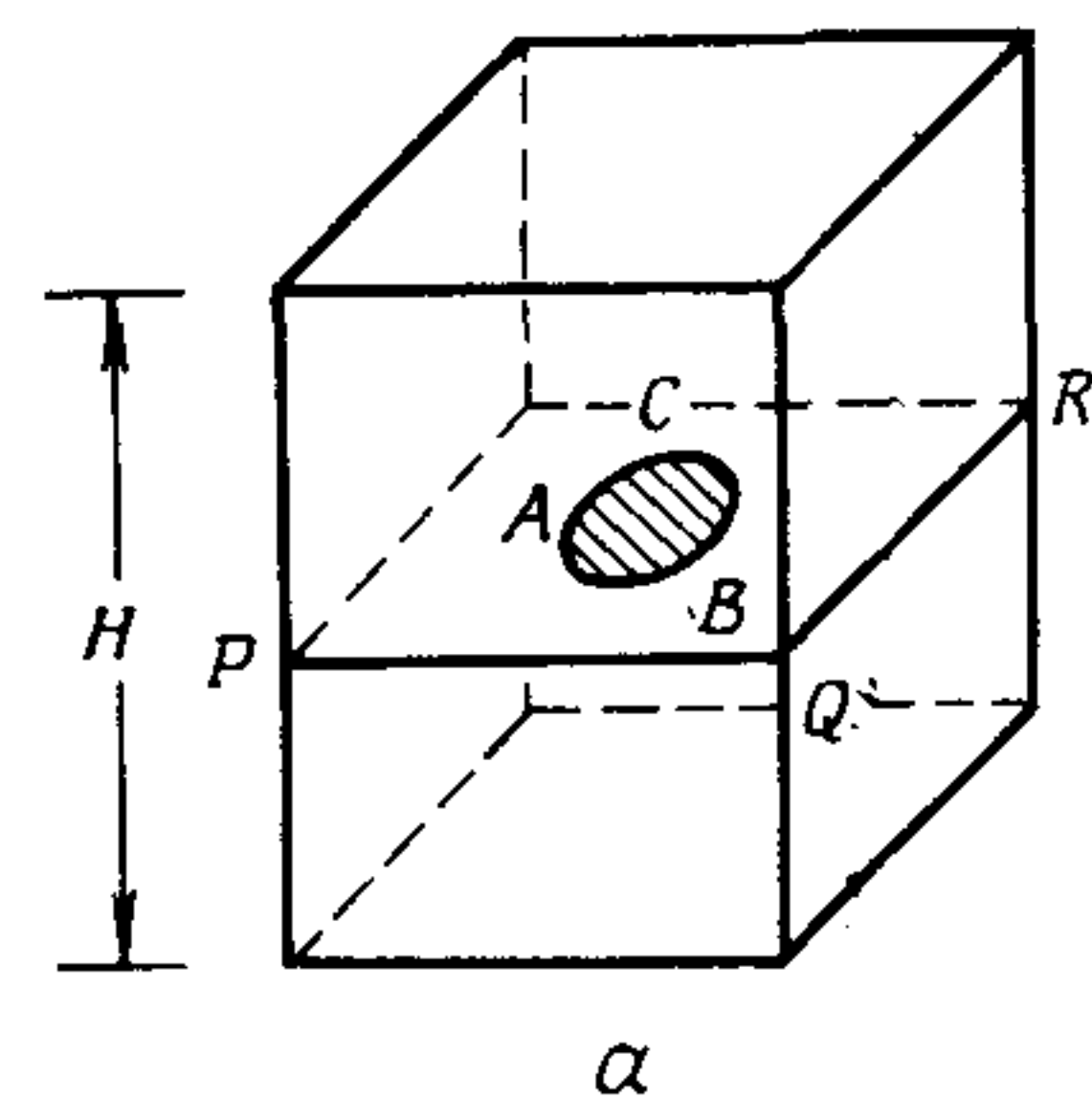


Рис. 2.4.5. Иллюстрация вектора Бюргера дислокации [75]. Исходный кристалл (*a*) пересекается плоскостью *PQR*; эта плоскость скольжения показана отдельно (*b*). Рассмотрим на плоскости *PQR* произвольную замкнутую кривую *ABC*, ограничивающую некоторую заштрихованную область. Предположим, что часть вещества, находящегося над заштрихованной площадью в верхней половине кристалла, сместится каким-то образом на величину *b* по отношению к нижней половине кристалла, в то время как все остальное вещество над плоскостью *PQR* остается несмещенным. Тогда линия *ABC* обозначает границу между смещенным и несмещенным веществом и называется линией дислокации. Вектор Бюргера *b* определяет величину и направление смещения.

Таблица 2.10. Влияние отжига на плотность дислокаций [69]

| | Время отжига, ч | Примерное число дислокационных ямок травления, см ⁻² |
|----------|-----------------|---|
| Дифенил | 0 | 10 ⁶ —10 ⁷ |
| | 240 | 10 ⁵ —10 ⁶ |
| | 480 | 10 ⁴ —10 ⁵ |
| Нафталин | 0 | 10 ⁵ —10 ⁶ |
| | 280 | 10 ³ —10 ⁴ |
| Антрацен | 0 | 10 ⁶ —10 ⁷ |
| | 100 | 10 ⁵ —10 ⁶ |

до ста смещенных молекул на каждую дислокацию, которая пересекает эту плоскость, то общая плотность дефектов может достигать 10¹⁹ см⁻³, что составляет почти один процент плотности молекул в кристалле. Таким образом, ясно, что протяженные дефекты являются главными источниками образования ловушек в тщательно очищенном кристалле [297].

Влияние отжига на плотность дислокаций показано в табл. 2.10. Важно отметить, что в отличие от вакансий дислокации термодинамически неустойчивы, ибо полная энтальпия их образования (полная энергия деформации) значительно превышает произведение температуры и небольшого увеличения энтропии, связанной с их образованием [390]. Они возникают в неравновесных процессах затвердевания кристаллов из расплава. Поэтому, вообще говоря, кристалл можно отжечь до такой степени, чтобы он не содержал дислокаций.

В принципе полная энергия деформации, запасенная в дислокации, равна работе, затраченной на ее создание. На практике, однако, полная энергия деформации *E_d* оценивается как сумма вкладов двух величин, связанных с расстоянием от дислокации; так, для расстояний, больших *R₀*, вводится величина *E_{el}* — энергия упругой (континуальной) деформации, а для расстояний, меньших *R₀* — величина *E_c*, энергия дислокационного ядра, которая в отличие от *E_{el}* не может быть рассчитана на основе линейной теории упругости непрерывной среды, поскольку деформации в ядре слишком велики. Для дислокации, характеризующейся вектором Бюргера *b* с величиной *b*, энергия деформации *E_{el}* на единицу длины равна:

для винтовой дислокации

$$E_{el} = \frac{\tau b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{R_0} \right), \tag{2.4.1.04}$$

для краевой дислокации

$$E_{el} = \frac{\tau b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{R}{R_0} \right), \tag{2.4.1.05}$$

а $E_c \approx \tau b^2/10$. Здесь R определяется (не совсем удачно) как максимальное расстояние, на которое распространяется влияние дислокации. Удобнее определить R как расстояние, при котором влияние дислокации на межмолекулярные расстояния находится в пределах температурного влияния kT при этом же расстоянии. Обычно R берется произвольно равным 1 см. Расстояние R_0 — это радиус ядра, который обычно принимается равным $5b$; τ — модуль сдвига, а ν — коэффициент Пуассона¹⁾. Полная энергия деформации дислокации пропорциональна длине дислокаций L : $E_l = L(E_{el} + E_c)$. Таким образом, чтобы уменьшить энергию деформации, дислокации стремятся стать короче. Далее, поскольку полная энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, дислокация величины b диссоциирует на дислокации b_1 и b_2 при условии $b^2 > b_1^2 + b_2^2$. Здесь проявляется существенное отличие между ионными и молекулярными кристаллами: например, в кристаллах типа NaCl $E_{el} \approx 8$ эВ на одну постоянную решетки, в то время как в молекулярных кристаллах энергия дислокационной деформации близка к значению 20 эВ на одну постоянную решетки. Такое трехкратное увеличение полной энергии деформации возникает из-за того, что возросшая величина длины дислокации (вектора Бюргерса) более чем компенсирует уменьшение модуля сдвига. У молекулярных кристаллов $\tau = (1 \div 10) \cdot 10^{10}$ дин·см⁻², тогда как модуль сдвига ионных кристаллов порядка $5 \cdot 10^{11}$ дин·см⁻². Однако, несмотря на такие большие значения энергии E_{el} , ее полный вклад в энергию кристалла весьма незначителен [394].

Дислокации играют важную роль в химии твердого тела, повышая химическую активность непосредственно прилегающего к ним вещества. Это обусловлено не только дополнительной энергией дислокаций и локальной (решеточной) неустойчивостью, но также каталитическими примесями, которые оседают преимущественно в ядре дислокации. Кроме того, фотостимулированные физические и химические реакции также происходят преимущественно на дислокациях²⁾. Так, например, Коэн и др. [68] показали, что

¹⁾ Если деформируемое тело подвергается одномерному натяжению T , вызывающему деформацию e_l , то имеет место поперечное сжатие $-\sigma e_l$ во всех направлениях, перпендикулярных одномерному растяжению. Безразмерная постоянная σ называется коэффициентом Пуассона. Модуль сдвига можно определить как отношение сдвигового напряжения (приложенного к параллельным противоположным плоскостям) к угловому смещению фиксированной перпендикулярной линии, соединяющей плоскости перед приложением напряжения.

²⁾ Экситоны также могут участвовать в создании дефектов через образование димеров на внутренних поверхностях дефектных областей [395, 412, 6]. Таким образом, создание экситонов высокоэнергетическим облучением открывает новый механизм разрушения регулярности органической кристаллической решетки. И наоборот: если экситоны могут быть подавлены, этот канал повреждения кристалла можно заблокировать. Примером такого процесса может служить защитное действие тонкого (50 — 100 Å) слоя алюминия, нанесенного на слой поликристаллического антрацена толщиной 500 Å. Такие толщины типичны для практики электронной микроскопии высокого разрешения. Присутствие слоя алюминия уменьшает повреждение кристалла примерно в три — пять раз по сравнению с непокрытым кристаллом [332], причем защитное действие алюминиевой пленки можно количественно объяснить тушением синглетных экситонов [321].

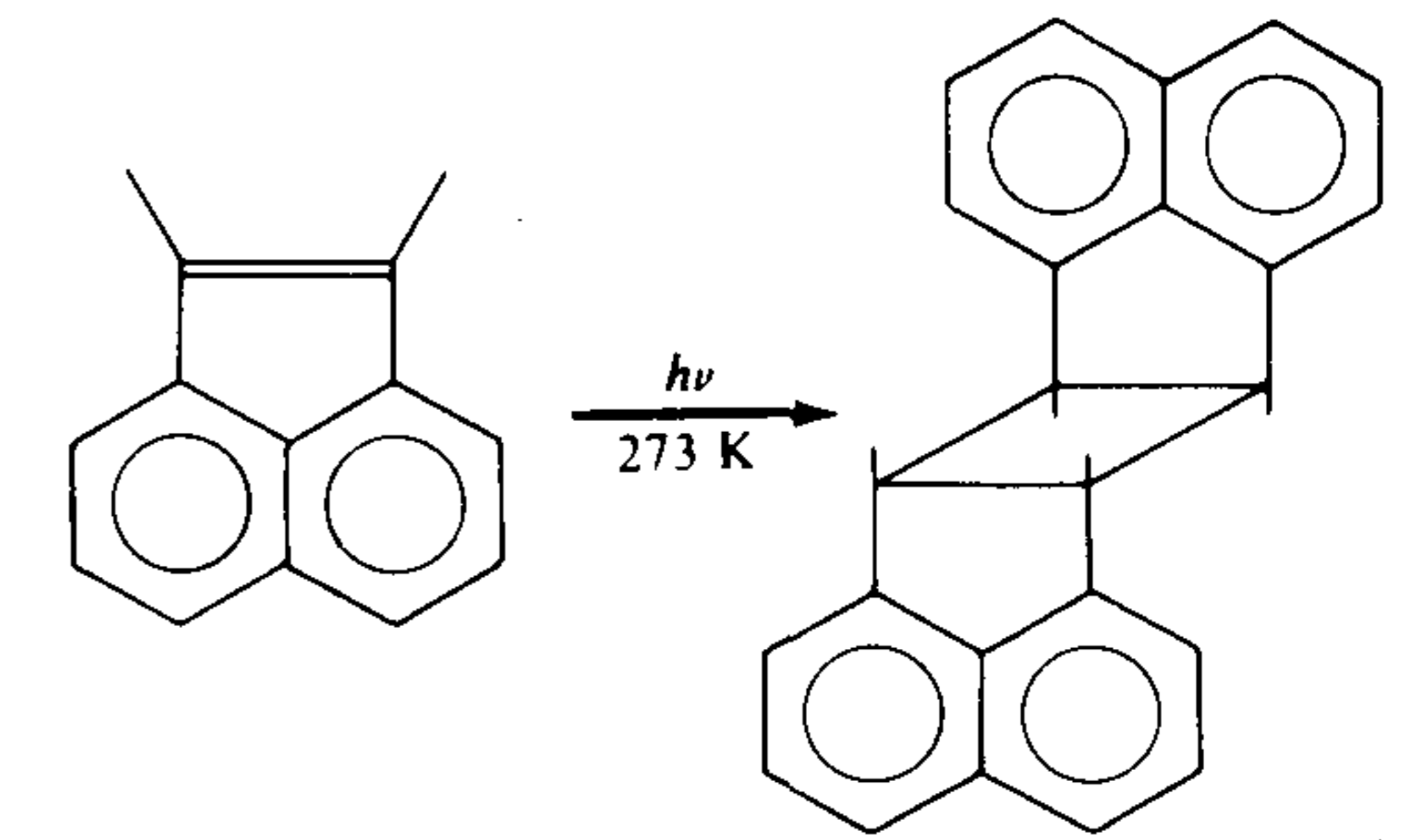


Рис. 2.4.6. Фотодимеризация аценафтилена в *транс*-димерную форму под действием ультрафиолетового излучения [394].

транс-форма фотодимеров аценафтилена образуется под действием ультрафиолетового облучения в дислокационных ядрах (рис. 2.4.6). Есть основания предполагать, что при достаточной интенсивности потока фотонов вдоль линий дислокации будут возникать димерные кластеры различных размеров. Как указывают Поуп и Калман [312], такие кластеры физических димеров (или преддимеров) различной величины могут составить значительную часть собственных ловушек в органических кристаллах. Более того, глубины этих ловушек будут коррелировать с размерами кластеров, создавая квазиэкспоненциальное распределение глубин ловушек. Такая мысль развита в недавней работе Паркинсона (Parkinson G. M., диссертация, Уэльский университет, 1980). Следует отметить, что наши знания о несовершенствах в кристаллах, особенно о планарных дефектах, еще недостаточны. Недавно появилось сообщение [299], в котором идентифицирован планарный дефект в плоскости (001), возникающий, если часть кристалла, находящаяся над данной дефектной плоскостью, поворачивается на большой угол до совмещения решетки с верхней плоскостью нижней половины кристалла. Кроме того, в настоящее время убедительно доказано [300], что новая триклинная фаза кристалла антрацена может сосуществовать (в качестве объемного дефекта) со стабильной моноклинной формой, если образцы последней подвергаются напряжению сдвига. Оба этих вида дефектов, концентрации которых зависят от условий предварительной обработки, могут влиять на экситонные и электронные свойства антрацена и многих других молекулярных кристаллов, в которых они, несомненно, образуются.

Влияние дислокаций на физические свойства, такие, как подвижность и время жизни носителей или на люминесценцию кристалла, можно установить, проводя соответствующие измерения до и после создания определенного типа дислокаций путем кручения или изгибания кристалла. Это было показано Арнольдом и др. [13a] в их работе по изучению захвата триплетных экситонов дефектами. Они сжимали соответственным образом ориентированный кристалл антрацена между двумя коаксиальными цилиндрами, вводя таким образом дислокации с направлением скольжения вдоль кристаллографической оси b . Подобным образом Лисовенко, Шпак и Антонюк [239] изучали люминесценцию термически деформированного монокристалла антрацена при 4,2 К. Аналогичные явления исследовали Гуд и др. [134], используя триплетные экситоны в качестве зондов при изучении

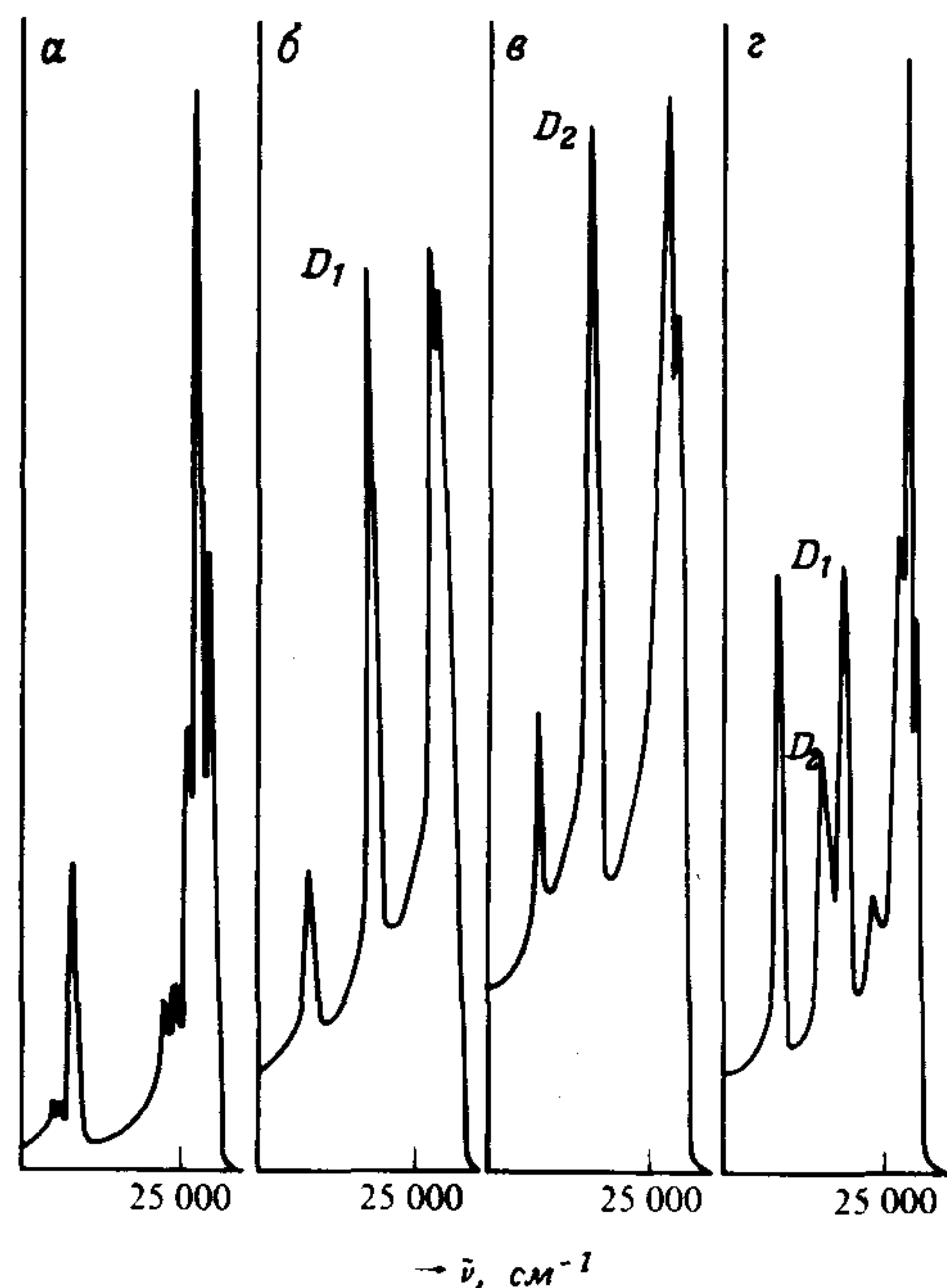


Рис. 2.4.7. Спектры низкотемпературной люминесценции кристаллов антрацена, выращенных из газовой фазы [239]: *а* — недеформированный кристалл; *б, г* — термически деформированные кристаллы на кварцевой подложке; *в* — термически деформированный кристалл на подложке из оргстекла. Полоса D_1 ($\Delta E = 235 \text{ см}^{-1}$) обусловлена краевой дислокацией типа (010) [100], а полоса D_2 ($\Delta E = 275 \text{ см}^{-1}$) — краевой дислокацией типа (100) [010].

структурных несовершенств. Некоторые из результатов работы [239] показаны на рис. 2.4.7. Авторы обнаружили в спектре люминесценции дополнительные полосы D_1 ($\Delta E = 235 \text{ см}^{-1}$) и D_2 ($\Delta E = 275 \text{ см}^{-1}$); ΔE — энергетический зазор между нижним краем экситонной зоны и уровнем ловушки. На основе анализа ямок травления эти полосы были отнесены к краевым дислокациям (010) [100] и (100) [010] соответственно. На рис. 2.4.7 приведены спектры люминесценции как деформированных, так и недеформированных кристаллов.

Время жизни свободных носителей заряда сильно зависит от природы и концентрации ловушек в кристалле. Даже тщательнейшим образом приготовленные кристаллы могут содержать до 10^{15} см^{-3} ловушек, т.е. примерно одну миллионную долю. Таким образом, если за время пробега носителя последний встречает 10^6 отдельных кристаллических узлов, то он с большой вероятностью попадает на ловушку. Если предположить, что эти случайные перескоки происходят главным образом в плоскости ab , то, как указывалось в разд. 1.6.3, в течение n перескоков носитель посетит $n/\ln n$ новых узлов. Другими словами, для посещения 10^6 новых узлов необходимо примерно $2 \cdot 10^7$ перескоков. Если носитель в антраcene совершает порядка 10^{13} перескоков в секунду, то он будет захвачен в течение примерно 10^{-6} с. В действительности время жизни носителя до захвата больше, поскольку не каждая встреча с ловушкой кончается захватом. Типичное время захвата носителя имеет величину порядка $10^{-5} - 10^{-4}$ с [157].

Для определения концентрации дефектов с успехом используются метод термостимулированных токов (ТСТ), метод токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) и измерения подвижности носителей. Эти методы мы кратко обсудим ниже, а теперь рассмотрим типы связанных с дефектами уровней захвата носителей.

2.4.2. Химически индуцированные уровни захвата

а. Ловушки на химических примесях. Система уровней примесной молекулы, как правило, отличается от системы уровней кристалла-хозяина. В частности, у нее могут быть другие значения энергии ионизации и сродства к электрону. Эти отличия и являются причиной захвата носителей на примесях. Так, например, если энергия ионизации у примесной молекулы ниже, чем у кристалла-хозяина, примесь будет действовать как ловушка для дырок. Если же у примесной молекулы сродство к электрону выше, чем у основного кристалла, то она будет действовать как ловушка для электронов. Таким образом, примесь может быть ловушкой как для электронов, так и для дырок, хотя глубина этой ловушки в общем случае не будет одинаковой для обоих типов носителей. Энергетика такого поведения описывается следующими соотношениями:

$$A^+(s) + G(s) \rightleftharpoons G^+(s) + A(s), \quad E_i^h = I_c^G - I_c^H \quad (2.4.2.01)$$

$$A^-(s) + G(s) \rightleftharpoons G^-(s) + A(s), \quad E_i^e = A_c^H - A_c^G \quad (2.4.2.02)$$

Из (2.4.2.01) видно, что, если энергия ионизации примеси $G(s)$ ниже, чем у кристалла-хозяина $A(s)$, равновесие перемещается вправо, в сторону захвата дырки примесной молекулой. Формула (2.4.2.02) описывает захват электрона на примесную молекулу, у которой сродство к электрону выше, чем у кристалла-хозяина. В первом приближении глубину ловушки для дырки E_i^h получаем как разность между энергиями ионизации примеси I_c^G и хозяина I_c^H . Так, в случае примеси тетрацена в антраcene имеем $I_c^H \approx 5,8$ эВ и $I_c^G \approx 5,3$ эВ, и, согласно (2.4.2.01), получаем значение $E_i^h \approx -0,5$ эВ. Измеренная глубина дырочной ловушки равна $-0,41$ эВ [157]. Такая оценка порядка величины вполне удовлетворительна, если учесть, что значение I_c^G получено для чистого кристалла тетрацена и должно слегка отличаться в случае молекулы тетрацена, растворенной в матрице антрацена; знак минус указывает, что ловушка устойчива. Тетрацен может действовать и как ловушка для электронов в антраcene, поскольку сродство к электрону кристалла антрацена, согласно табл. 2.4, равно $A_c^H \approx 2$ эВ, а для примеси имеем $A_c^G \approx 2,4$ эВ. Отсюда получаем расчетное значение $E_i^e \approx -0,4$ эВ по сравнению с экспериментальной величиной $E_i^e = -0,17$ эВ [298]. Учитывая погрешность при измерении A_c , можно считать согласие удовлетворительным¹⁾. Эти результаты, а также данные для кристалла антрацена с при-

¹⁾ Если, например, E_g у тетрацена принять равной 3,2 эВ (см. разд. 4.5.2), то $A_c^G = 2,2$ эВ и $E_i^e \approx -0,2$ эВ.

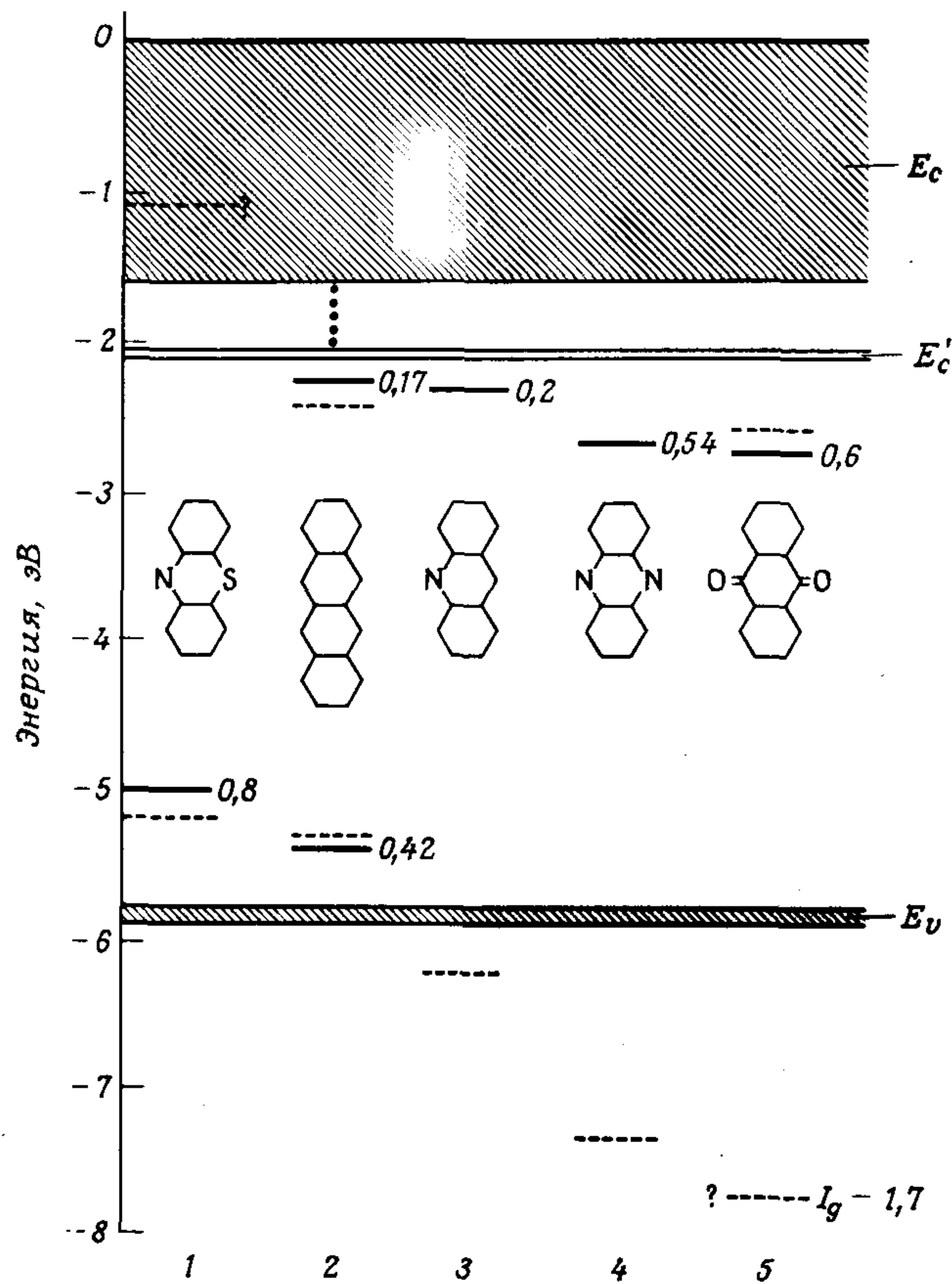


Рис. 2.4.8. Энергетическая диаграмма уровней захвата примесных молекул в кристалле антрацена [191]: E_v — валентная зона, E_c' — наинизшая (узкая) зона проводимости, E_c — высшая зона проводимости. Сплошными линиями показаны измеренные уровни захвата в антрацене, обусловленные фенотиазином (1), тетраценом (2), акридином (3), феназином (4) и антрахиноном (5). Штриховыми линиями обозначены уровни, вычисленные при помощи уравнений (2.4.2.03) и (2.4.2.04), с использованием значений, приведенных в табл. 2.4. Пунктирная вертикальная линия указывает на отсутствие разрыва в плотности делокализованных состояний при переходе от наинизшего уровня проводимости E_c' к более высоким проводящим уровням в зоне E_c (см. рис. 2.3.1).

месью антрахинона, приводятся в табл. 2.11. Более подробное сравнение между экспериментальными и расчетными данными приведено на рис. 2.4.8, для которого значения E_i^h и E_i^e вычислены на основе данных табл. 2.4. На рис. 2.4.8 показана широкая верхняя зона проводимости, которую от нижней зоны проводимости отделяет энергетическая щель. Это

Таблица 2.11. Глубины ловушек, обусловленных химическими примесями в кристалле антрацена [385]

| Примесь | I_g^H | A_g^H | I_g^G | A_g^G | ΔP | E_i | | | |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------|--------------------|---------|---------------------|
| | | | | | | E_i^h | | E_i^e | |
| | | | | | | Расч. | Эксп. | Расч. | Эксп. |
| Тетрацен | 7,38 | 0,55 | 6,88 | 0,87 | $\approx 0,1$ | -0,4 | -0,41 ^a | -0,3 | -0,17 ^{a)} |
| Антрахинон | 7,38 | 0,55 | 9,05 | 1,09 | 0 | 1,67 | — | -0,54 | -0,6 ^{b)} |

Энергии поляризации электрона и дырки предполагаются одинаковыми, и только поляризация кристалла-хозяина рассматривается как определяющая. Все энергии выражены в электрон-вольтах. Значение символов объясняется в тексте.

^{a)} Из работы [298]; ^{b)} Из работы [400].

разделение не следует понимать буквально, поскольку нет достаточно веских подтверждений существования такой щели. Тем не менее в этой области энергий, вероятно, имеется выраженная структура в плотности делокализованных состояний.

Свораковский [383] указывает, что значение E_i^h и E_i^e могут быть несколько уточнены, если учесть то обстоятельство, что молекула примеси находится в ионизованном состоянии в матрице хозяина. Если энергия поляризации P целиком является результатом влияния среды, окружающей заряженную молекулу, значение P будет отличаться в случае захвата носителя на химической ловушке из-за локальной деформации кристалла в области, соседствующей с ловушкой. Согласно Свораковскому, имеем

$$E_i^h = I_c^G - I_c^H = I_g^G - I_g^H + \Delta P, \tag{2.4.2.03}$$

$$E_i^e = A_c^H - A_c^G = A_g^H - A_g^G - \Delta P, \tag{2.4.2.04}$$

где ΔP — изменение энергии поляризации в результате деформации кристалла. Если деформация может быть измерена, то энергию поляризации P можно рассчитать с помощью метода, описанного в разд. 2.4.3. На основе качественных соображений можно предположить, что $\Delta P \approx 0$, если молекулы примеси и хозяина примерно одной величины. Это имеет место, например, в случае раствора акридина в антрацене. Если $\Delta P \neq 0$, тогда есть основания считать, что

$$0 \leq \Delta P \leq P_c^G \leq P_c^H. \tag{2.4.2.05}$$

Такая картина имеет место в случаях растворов тетрацена или перилена в антрацене.

б. Ловушки, локализованные на молекулах кристалла-хозяина, соседствующих с химической примесью. Химическая примесь может быть энергетически инертной в качестве ловушки для носителей заряда в том случае,

если ее энергия ионизации выше, а сродство к электрону ниже, чем у кристалла-хозяина. Примером такого положения может служить раствор антрацена в тетрацене. Однако, хотя в этом случае примесь не действует как ловушка для носителей, она тем не менее обуславливает локальную деформацию и тем самым делает возможным возникновение центров захвата на узлах решетки хозяина, подобных X -ловушкам для экситонов (см. разд. 1.4.9). Даже, если молекула примеси меньше молекулы хозяина, что приводит к уменьшению плотности молекул хозяина и тем самым к понижению энергии поляризации, данный центр все же будет способствовать рассеянию подвижных носителей. Суммарное рассеяние, обусловленное такими химическими примесями, будет в значительной мере зависеть как от концентрации добавки (например, молекулярного антрацена в кристаллическом тетрацене), так и от характера волновых функций носителей заряда.

2.4.3. Ловушки, создаваемые в окрестности дефектных центров кристалла

Учитывая существенное влияние энергии поляризации носителя в кристалле на ширину энергетической щели, разделяющей зоны носителей, естественно заключить, что локальные изменения поляризуемости решетки могут вызвать изменения изгиба зон. Если происходит локальное сжатие решетки, поляризуемость возрастает, и носитель будет захвачен в этой поляризационной яме. Если произойдет локальное расширение, например, в окрестности вакансии решетки, тогда, как уже отмечалось, носитель будет рассеян в область с более высокой поляризуемостью. Хотя в этом случае носитель и не захватывается, тем не менее его подвижность уменьшается. Вследствие высокой концентрации структурных дефектов температурная зависимость подвижности носителей должна зависеть от рассеяния как на этих дефектах так и на собственных колебаниях решетки.

Каждый дефект кристалла δ создает определенное распределение ловушек $\rho_{\delta}(E_i)$ различной глубины E_i . Области, находящиеся вблизи дефекта, как правило, содержат более глубокие ловушки, чем области, находящиеся на большем расстоянии от несовершенства. Для дефекта δ , локализованного в положении R_{δ} , можно определить пространственно-энергетическую функцию $\rho_{\delta}(R_{\delta}, r, E_i)$:

$$\rho_{\delta}(E_i) = \sum_{R_{\delta}} \int_{V_{\delta}} \rho_{\delta}(R_{\delta}, r, E_i) d^3r, \quad (2.4.3.01)$$

где интегрирование охватывает затронутую локальную область кристалла, окружающую дефект, а суммирование производится по всем дефектам типа δ в кристалле. Полный энергетический спектр ловушек носителей заряда получим, суммируя плотность $\rho_{\delta}(E_i)$ по всем дефектным узлам, т.е.

$$H(E_i) = \sum_{\delta} \rho_{\delta}(E_i). \quad (2.4.3.02)$$

В разд. 2.7.1 будут обсуждаться вольт-амперные характеристики, которые ожидаются в обычных приближениях для энергетических спектров $H(E_i)$. Здесь же рассмотрим описание $H(E_i)$, основанное на применяемых в настоящее время феноменологических моделях.

Изменение энергии поляризации ΔP , вызванное дефектом в заданном узле кристалла, является мерой глубины ловушки в данном месте. Расчет ΔP для различных типов дефектов в кристалле рассматривался Свораковским [383, 385]. Глубину ловушки E_i данного дефекта он оценивал на основе выражения

$$E_i = \Delta P \equiv - \sum_k \frac{\Delta P}{\Delta r_k} \Delta r_k, \quad (2.4.3.03)$$

где Δr_k — смещение k -й молекулы из идеального положения равновесия. Энергия поляризации кристалла, состоящего из неполярных молекул, равна

$$P = P_{id} + P_{dd} + P_{dq} + \dots, \quad (2.4.3.04)$$

где P_{id} — энергия взаимодействия между ионом (носителем) и индуцированными соседними диполями, P_{dd} — энергия диполь-дипольного взаимодействия между индуцированными диполями, P_{dq} — энергия взаимодействия между индуцированными диполями и индуцированными квадрупольными. Взаимодействия более высоких порядков далее не рассматриваются. Согласно Лайонсу [248], достаточно большую точность можно получить даже при учете лишь первого члена уравнения (2.4.3.04)¹⁾. В этом случае имеем

$$P \approx P_{id} = \frac{-e^2}{2} \sum_k \frac{1}{r_k^6} \sum_{i,j=1} b_i (n_{ij} r_{ik})^2, \quad (2.4.3.05)$$

где b_i — главные компоненты тензора поляризуемости молекул, составляющих кристалл, n_{ij} — направляющие косинусы радиус-векторов молекул в кристалле, а r_{ik} — составляющие радиус-вектора (r_k) k -й молекулы. Суммирование проводится по всему кристаллу, причем ион находится в начале координат. Если аппроксимировать поляризуемость скаляром, т.е. $\alpha =$

$$= \frac{1}{3} \sum b_i, \text{ то можно записать}$$

$$P_{id} = \frac{-e^2 \alpha}{2} \sum_k r_k^{-4}, \quad (2.4.3.06)$$

где r_k — расстояние до k -й молекулы. Это дает глубину ловушки

$$E_i = 2\alpha e^2 \sum_k (\Delta r_k) r_k^{-5}. \quad (2.4.3.07)$$

¹⁾ Позже в работе [24] было показано, что вклад члена P_{dd} значителен и для кристаллов ароматических углеводородов достигает 30—40% от P . — Прим. ред.

Поскольку E_i зависит от r^{-5} , последнее выражение можно еще более упростить, учитывая вклад лишь ближайших соседей в сумму (2.4.3.07):

$$E_i \approx \frac{2e^2 \alpha Z \Delta r}{a^5}, \quad (2.4.3.08)$$

где a — расстояние от ближайшего соседа, а Z — число ближайших соседей. Изменение расстояния Δr между ближайшими соседями на расстоянии R от местоположения дефекта должно закономерно уменьшаться. Для кристаллических систем достаточно удовлетворительным приближением является следующая зависимость [210]:

$$\Delta r = (\Delta r)_0 \exp(-R/R_0), \quad (2.4.3.09)$$

где $(\Delta r)_0$ — изменение расстояния между ближайшими соседями в окрестности дефекта, а R_0 — характеристическая длина дефекта. Для аморфных и квазиаморфных систем выражение (2.4.3.09), по-видимому, не применимо, поскольку между узлами аморфного тела нет определенной геометрической взаимосвязи.

В случае линейных дефектов, например при линейном выстраивании молекул примеси, число молекул $n(\Delta r)$, имеющих смещение Δr , пропорционально R . Физическим проявлением такого приближения является линия простой краевой дислокации. В этом частном случае из двух последних уравнений следует, что $n(\Delta r) \sim R \sim \ln \Delta r \sim \ln E_i$, т.е.

$$\rho_\delta(E) = \chi_\delta \ln(E_\delta/E), \quad (2.4.3.10)$$

где χ_δ — постоянная, пропорциональная суммарной плотности ловушек данного дефекта, а E_δ — глубина самой глубокой ловушки. В случае $E < 2E_\delta$ распределение, даваемое выражением (2.4.3.10), можно аппроксимировать экспоненциальной функцией

$$\rho_\delta(E) = \chi_\delta \exp(-E/E_\delta). \quad (2.4.3.10)$$

При таких условиях полный энергетический спектр ловушек $N(E_i)$ может быть представлен в виде суммы экспонент, в то время как обычно принято описывать распределение ловушек одной экспоненциальной функцией. Тем не менее понятно, что полное распределение ловушек может носить экспоненциальный характер, если дефекты распределены равномерно по кристаллу и суммирование в уравнении (2.4.3.02) в основном определяется дефектом, создающим самую глубокую ловушку, причем такие дефекты должны присутствовать в достаточно большом количестве; в противном случае следует использовать сумму экспонент (см. разд. 2.5.3).

Свораковский [386] оценил максимальную глубину E_δ ловушек, созданных структурными дефектами, учитывая при этом лишь первые два члена в уравнении (2.4.3.04). Он показал, что максимальное увеличение абсолютного значения энергии поляризации (эквивалентное глубине структурной ловушки) для точечных дефектов составляет $\sim 0,28$ эВ, тогда как оценка изменения энергии поляризации для краевой дислокации типа (100) [010] в

антрацене дает величину, не превышающую 0,2 эВ¹⁾. Этот расчет, по-видимому, исключает возможность образования структурными дефектами в кристаллах типа антрацена ловушек с глубиной, превышающей $\sim 0,5$ эВ. Расчеты такого рода не учитывают образования химических димеров вблизи плоскостей скольжения, возникающих при поглощении интенсивного светового излучения [395]. Эти новые химические образования могут не только создать глубокие ловушки, но и привести к асимметрии энергий ловушек для дырок и электронов.

а. Применение метода токов, ограниченных пространственным зарядом, для изучения параметров ловушек. Глубины ловушек можно оценить при помощи формализма, разработанного Лампертом и Марком [230] и основанного на экспериментальных вольт-амперных характеристиках, полученных в условиях прохождения через диэлектрик стационарного тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Эти $J-U$ -зависимости подробно обсуждаются в разд. 2.7.1. Статистика заполнения любого уровня, в том числе и уровня захвата, подчиняется уравнению Ферми — Дирака [формула (2.3.6.01)]. Оно основано на существовании термодинамического равновесия и, вообще говоря, не применимо в условиях протекания тока. Однако отступление от состояния равновесия в данном случае, по-видимому, невелико, так что концепция, представленная уравнением (2.3.6.01), может еще быть использована в незначительно модифицированной форме. В $J-U$ -зависимости появляется коэффициент захвата θ , происхождение которого будет обсуждаться ниже.

Для невырожденного изолятора плотность n^0 свободных носителей (например, электронов) в зоне проводимости E_c в условиях термодинамического равновесия (при отсутствии тока) описывается функцией распределения Ферми — Дирака

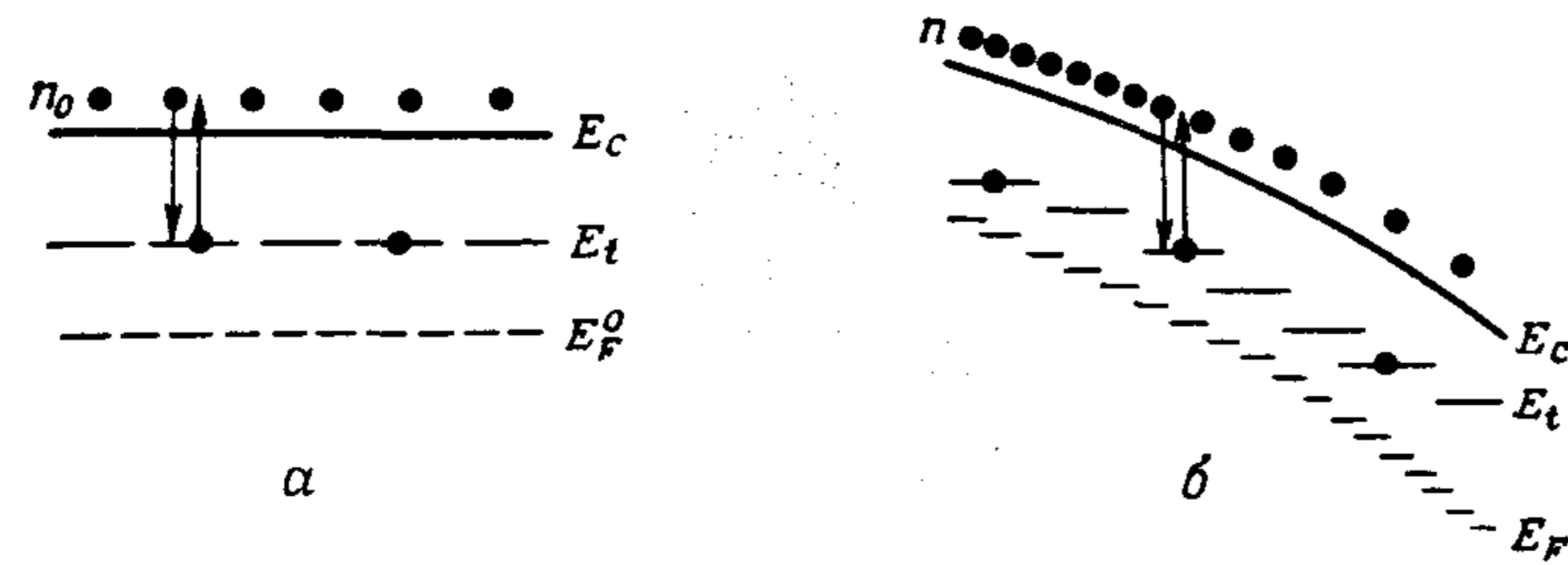
$$\frac{n^0}{N_c} = \frac{1}{\exp[(E_c - E_F^0)/kT] + 1}, \quad (2.4.3.12)$$

где N_c — объемная плотность состояний в пределах kT от края зоны проводимости. Положение уровня Ферми E_F^0 для термодинамически равновесного состояния определяется уравнением (2.4.3.12) при заданных значениях n^0 , N_c и T .

В упрощенном случае, когда имеется лишь один центр захвата на уровне энергии E_i (рис. 2.4.9), вероятность заселения этого уровня в условиях термодинамического равновесия определяется выражением

$$\frac{n_i^0}{N_i} = \frac{1}{\{g^{-1} \exp[(E_i - E_F^0)/kT]\} + 1}, \quad (2.4.3.13)$$

¹⁾ Недавно проведенные в работе [9*] более точные расчеты прироста энергии поляризации в ядре релаксированной краевой дислокации типа (001) [010] в монокристалле нафталина дают максимальное значение $\Delta P = 0,1$ эВ. — *Прим. ред.*



$$n^0 = N_c \exp\left(\frac{E_F^0 - E_c}{kT}\right)$$

$$n_t^0 = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t - E_F^0}{kT}\right)}$$

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right)$$

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)}$$

Рис. 2.4.9. а — Состояние термодинамического равновесия, характеризующееся термодинамическим уровнем Ферми E_F^0 ; б — состояние стационарной инжекции, характеризующееся квазиуровнем Ферми E_F . E_t — дискретный уровень захвата. Формулы определяют плотности свободных (n) и захваченных (n_t) носителей заряда в условиях термодинамического равновесия (а) и стационарной инжекции (б) [230].

где g — степень вырождения (статистический вес) ловушки, N_t — объемная плотность ловушек, n_t^0 — плотность заполненных ловушек. При равновесии скорость опустошения ловушек в зону проводимости равна скорости их обратного заполнения. При протекании тока это равновесие нарушается; можно, однако, с достаточным основанием считать, что в условиях, когда подвижность носителей и вероятность захвата не зависят от напряженности электрического поля, константы скоростей заполнения и опустошения ловушек при протекании тока будут те же, что и при термодинамическом равновесии. В данном случае целесообразно ввести понятие квазиуровня Ферми E_F с помощью выражений, аналогичных (2.4.3.12) и (2.4.3.13), но справедливых также при протекании тока. При протекании тока через кристалл плотность свободных и захваченных носителей, разумеется, может измениться как по величине, так и по пространственному распределению. В этом случае квазиуровень Ферми сместится по отношению к зоне проводимости, и его положение будет различным в различных областях кристалла, как показывает пример на рис. 2.4.9. Положение квазиуровня Ферми E_F при произвольной плотности свободных зарядов можно определить из уравнения (2.4.3.12), подставляя в него величину n , действительную плотность свободных зарядов, вместо n^0 . Поскольку в этом случае термодинамическое равновесие отсутствует, должен появляться также квазиуровень Ферми для дырок, который не будет совпадать с соответствующим квазиуровнем для электронов. Более детальное обсуждение этого вопроса проведено в книге Ламперта и Марка [230].

При протекании стационарного тока происходит дополнительное заполнение ловушек носителями. Предположим, что все ловушки идентичны и

находятся на глубине E_t под уровнем зоны проводимости E_c , однако выше уровня Ферми E_F . Если принять $E_c \equiv 0$, то значения E_t (а также E_F) будут отрицательны. Вероятность заполнения данного уровня захвата $F(E_t)$ можно рассчитать на основе уравнения (2.3.6.01):

$$F(E_t) = \frac{1}{\{g^{-1} \exp[(E_t - E_F)/kT]\} + 1} \approx g \exp[-(E_t - E_F)/kT] \quad (2.4.3.14)$$

при $E_t - E_F \gg kT$. Если дисперсия энергии этого уровня меньше kT , плотность захваченных носителей n_t будет пропорциональна $F(E_t)N_t$ или, согласно (2.4.3.14),

$$n_t = 2N_t \exp[-(E_t - E_F)/kT], \quad (2.4.3.15)$$

где N_t — плотность ловушек, а множитель 2 учитывает степень вырождения по спину. Аналогичным образом из уравнения (2.3.6.01) и значения N_c , т.е. плотности уровней проводимости в пределах kT от края зоны для случая электронов, получаем плотность свободных носителей n_f :

$$n_f = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT]. \quad (2.4.3.16)$$

Отношение числа свободных носителей к полному числу носителей равно θ . Эта величина является важным параметром в теории ТОПЗ:

$$\theta \equiv \frac{n_f}{n_f + n_t} \approx \frac{n_f}{n_t} = \frac{N_c}{2N_t} \exp[-(E_c - E_t)/kT] \quad (2.4.3.17)$$

при условии, что $n_f \ll n_t$. Если зоны узки, как это имеет место в антрацене и подобных ему полиаценах, N_c представляет собой плотность молекул в кристалле; для антрацена $N_c = 4,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что выражение (2.4.3.17) не зависит от положения E_F и, поскольку энергии E_c и E_t , согласно начальному предположению, дискретны, θ является величиной постоянной. Данное условие будет соблюдаться до тех пор, пока разность $E_t - E_F$ в несколько раз превышает kT ; это так называемое условие захвата на мелких ловушках. Ловушка считается мелкой, если она термически опустошается быстрее, чем произойдет рекомбинация с носителем противоположного знака. В общем, если $E_t \gg E_F$, данная ловушка называется мелкой. Это правило было сформулировано Роузом [328] на основе тщательного анализа равновесных процессов захвата.

Как уже упоминалось, нет основания априори ожидать, что все ловушки для носителей заряда должны находиться на одном и том же энергетическом уровне. В настоящее время для характеристики дисперсии энергии ловушек в запрещенной энергетической зоне используются две основные функции распределения. Первое, экспоненциальное, распределение было введено Роузом [327], второе, гауссово, — предложено Силиньшем [363]. Экспоненциальное распределение значительно проще для расчетов и во многих случаях дает результаты, близкие к данным, получаемым из гауссова распределения. Однако применимость экспоненциального распределения при обработке данных (получаемых обычно из вольт-амперных измерений

на кристалле) должна быть предварительно проверена при помощи определенных диагностических тестов. Эти критерии обсуждаются в разд. 2.7.1. Рассмотрим сначала экспоненциальное распределение, впервые предложенное Роузом [327], а затем модифицированное Марком и Хелфрихом [258]. Оно имеет следующий вид:

$$H(E_t) = \frac{H_t}{kTl} \exp[-(E_c - E_t)/kTl], \quad (2.4.3.18)$$

где $H(E_t)$ — плотность ловушек с энергией E_t , H_t — предположительно суммарная плотность ловушек (хотя эту величину разумнее интерпретировать просто как параметр распределения), а l — эмпирический параметр, больший единицы, выражающий характер изменения плотности ловушек в зависимости от их энергий. Первоначально член, выражающий больцмановскую энергию в уравнении (2.4.3.18), записывался как kT_c вместо kTl , где величина T_c определялась как характеристическая температура из соотношения $l = T_c/T$; T_c обычно находится в пределах $600 < T_c < 2000$ К. Были сделаны попытки сопоставить значение T_c с какими-либо особенностями приготовления образца, однако никакой закономерной связи установить не удалось. Поэтому более простым и реалистичным оказалось введение эмпирического параметра l в уравнение (2.4.3.18). Такой подход предложен в работе [44] и будет использован в последующем анализе. В случае когда носителями заряда являются электроны, предполагается, что в уравнении (2.4.3.18) значение E_t должно быть ниже E_c . Из этого уравнения в конце концов получается формула, дающая зависимость тока от приложенного поля. В нее входит подвижность, которая зависит не только от центров захвата, лежащих ниже E_c , но также от центров рассеяния, находящихся выше E_c . Таким образом, если выражение для подвижности не содержит члена, учитывающего эти рассеивающие состояния, необходимо, чтобы все процессы, ведущие как к задержке, так и к захвату носителей, были учтены с помощью величины H_t . Если бы энергии всех ловушек или центров рассеяния обладали энергией, меньшей E_c , тогда величина H_t представляла бы полное число таких центров на единицу объема кристалла.

Плотность захваченных зарядов в кристалле с распределением ловушек по формуле (2.4.3.18) определяется следующим выражением:

$$n_t = 2 \int_{-\infty}^{E_c} \frac{H(E_t)dE_t}{\{\exp[(E_t - E_F)/kT] + 1\}}, \quad (2.4.3.19)$$

причем все энергии, отсчитываемые вниз от E_c , считаются отрицательными. В приближении Марка и Хелфриха [258] функция Ферми применяется в предположении, что окружающая температура равна 0 К, т.е., согласно уравнению (2.4.3.14), $F(E_t) = 1$ для $E_t < E_F$ и $F(E_t) = 0$ для $E_t > E_F$. Таким образом, в соответствии с плотностью избыточных зарядов в кристалле энергетическое положение E_F должно быть таким, чтобы все ловушки, находящиеся выше E_F , были пусты, а все ловушки, лежащие ниже E_F , бы-

ли заполнены. При этих условиях, учитывая также, что все энергии, лежащие ниже $E_c = 0$, отрицательны, уравнение (2.4.3.19) приобретает следующий вид:

$$n_t = 2 \int_{E_v}^{E_c} H(E_t)dE_t = 2 \int_{E_v}^{E_F} \frac{H_t}{kTl} \exp(E_t/kTl) dE_t. \quad (2.4.3.20)$$

А поскольку $E_v \approx -\infty$, имеем

$$n_t = 2H_t \exp(E_F/kTl). \quad (2.4.3.21)$$

Уравнение (2.4.3.19) можно решить также без аппроксимации $F(E_t)$ ступенчатой функцией; тогда получаем

$$n_t = \frac{2(\pi/l)}{\sin(\pi/l)} H_t \exp(E_F/kTl), \quad (2.4.3.22)$$

где дополнительный множитель $(\pi/l)/\sin(\pi/l)$ слабо зависит от l , если $l > 1$. В случае когда $n_f \ll n_t$, получаем на основе уравнений (2.4.3.16) и (2.4.3.22) следующее выражение для описания захвата электрона:

$$n_f = N_c \left[\frac{\sin(\pi/l)}{2H_t(\pi/l)} \right] n_t = \Theta n_t, \quad (2.4.3.23)$$

где $n = n_f + n_t \approx n_t$ (отметим, что $\Theta = \theta$ при $l = 1$, т.е. для случая захвата на мелких ловушках).

В отличие от рассмотренного экспоненциального распределения ловушек Силинштейном было предложено гауссово распределение [363]

$$H(E_t) = \frac{H_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-(E_t - E_m)^2/2\sigma^2], \quad (2.4.3.24)$$

где H_t — суммарная плотность ловушек, σ характеризует дисперсию энергий ловушек относительно E_m , E_m — положение максимума распределения. Для большинства органических кристаллов трудно экспериментально различить гауссово распределение ловушек, описываемое уравнением (2.4.3.24), от экспоненциального, описываемого уравнением (2.4.3.18). Для выяснения причины этого обратимся к выражению (2.4.3.13), а также к аналогичному выражению для случая стационарного тока. Из этих уравнений можно получить отношение между захваченным зарядом n_t^0 в условиях равновесия и захваченным зарядом n_t в случае протекания тока при условии, что $(E_t - E_F) > kT$ [откуда следует, что $(E_t - E_F^0) > kT$, поскольку уровень E_F^0 расположен ниже, чем E_F , как видно из рис. 2.4.9)], а именно

$$\frac{n_t}{n_t^0} = \exp[(E_F - E_F^0)/kT]. \quad (2.4.3.25)$$

В обычных условиях эксперимента относительное изменение приложенного напряжения (а следовательно, и концентрации захваченных зарядов, как

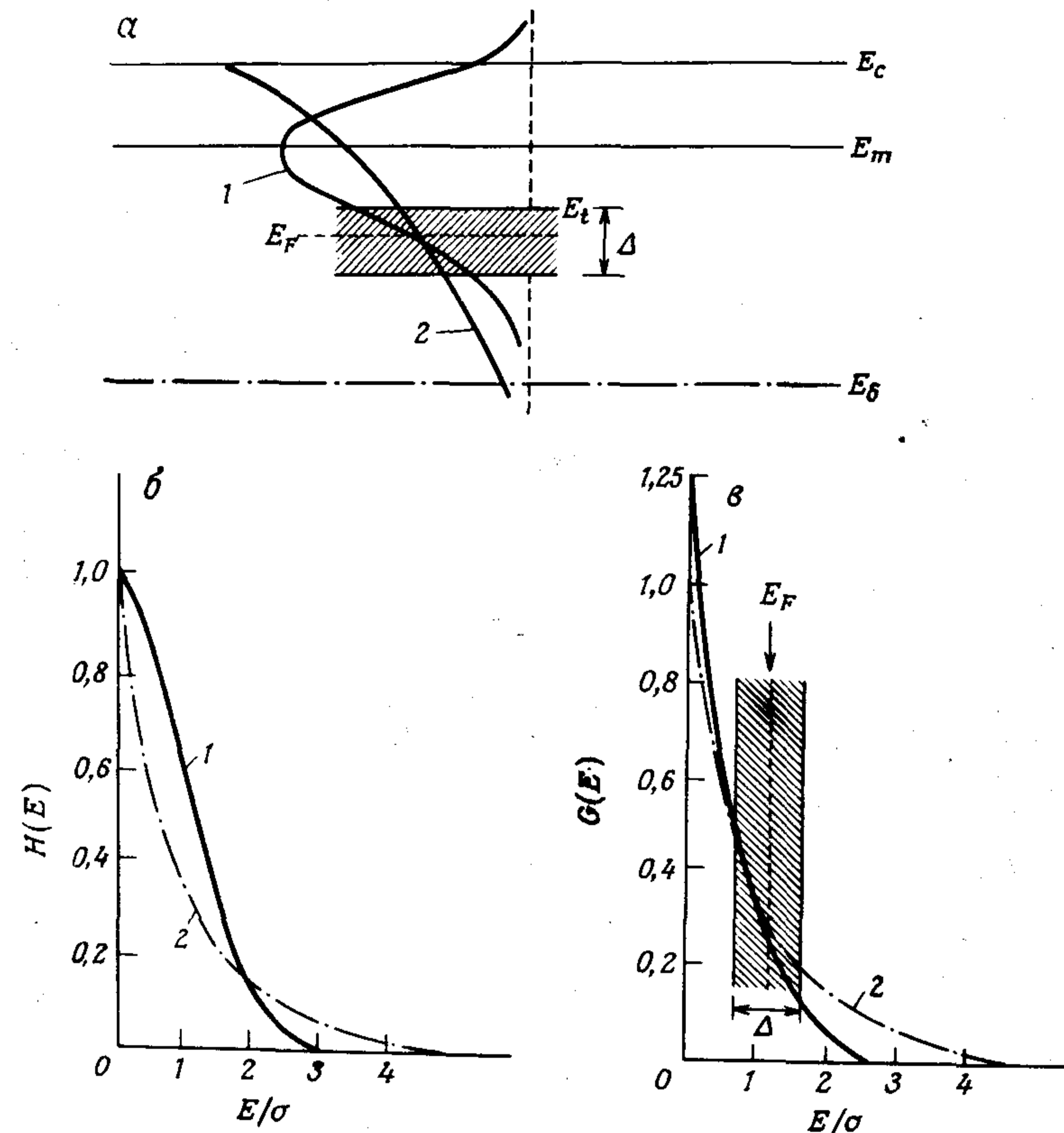


Рис. 2.4.10. а — Сравнение гауссова (1) и экспоненциального (2) распределений ловушек. E_c — край зоны проводимости, E_F — квазиуровень Ферми, Δ — максимальный энергетический интервал, в пределах которого смещается квазиуровень Ферми в большинстве опытов. б — Нормированные гауссово (1) и экспоненциальное (2) распределения ловушек. Величина E_m произвольно приравнена к нулю, в — Интегральные значения $G(E)$ плотностей ловушек $H(E_i)$ в зависимости от глубины ловушек, т. е. $G(E) = \int_{-\infty}^E H(E_i) dE_i$.

будет показано в разд. 2.7.1) обычно не превышает 10 000. При таком относительном изменении концентрации захваченных зарядов квазиуровень Ферми смещается на 0,23 эВ. Поэтому обычно положение E_F смещается не более чем на 0,2 — 0,3 эВ от уровня E_δ самой глубокой ловушки к краю зоны и будет сканировать ловушки лишь в этом диапазоне энергий. Если E_t ненамного отличается от E_δ , выражение (2.4.3.24) может быть переписано следующим образом [297]:

$$H(E_t) = H(E_\delta) \exp[-(E_t - E_\delta)/kT_c], \quad (2.4.3.26)$$

где

$$kT_c = \sigma^2/(E_\delta - E_m); \quad (2.4.3.27)$$

$$H(E_\delta) = \frac{H_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-(E_\delta - E_m)^2/2\sigma^2].$$

На рис. 2.4.10,а показано соотношение между различными уровнями энергии, определенными согласно формулам (2.4.3.26) и (2.4.3.27), а также функциональная зависимость нормированной плотности ловушек для обоих распределений (рис. 2.4.10,б). Диапазон энергий, перекрываемый в большинстве экспериментов, таков, что суммарное число состояний в зависимости от энергии дает сравнимые результаты для обоих — гауссова и экспоненциального — распределений (рис. 2.4.10,в). Заштрихованная область на рис. 2.4.10,в показывает ширину энергетического диапазона для экспериментально просматриваемых ловушек. По этой причине как экспоненциальное, так и гауссово распределения дают примерно одинаковые вольт-амперные характеристики. И именно поэтому многие экспериментаторы предпочитают пользоваться экспоненциальным распределением вместо более сложного гауссова. Однако, несмотря на то что в узком интервале энергий оба типа распределения ловушек дают сходные картины, расчетные значения плотностей ловушек могут быть весьма различными. Поэтому следует проявить осторожность и убедиться в применимости экспоненциального распределения. Более подробное обсуждение критериев для выбора подходящего формализма при описании экспериментальных данных будет проведено в разд. 2.7.1.

Хотя экспоненциальное распределение ловушек может считаться достаточно хорошим приближением для энергий вблизи края зоны, есть основания полагать, что истинное распределение ловушек внутри энергетической щели скорее имеет характер гауссова, центрированного относительно какого-либо доминирующего уровня захвата. Эти соображения основаны на результатах, полученных при изучении монокристалла N, N' -дифенилпарафенилендиамина DPA [289]. Авторы исходили из того, что у выходного контакта в системе, по которой протекает ТОПЗ, напряженность внутреннего электрического поля равна $\sim U/L$, где U — приложенное напряжение. Аналогичные рассуждения применял также Бесслер (см. разд. 2.7.1). Отсюда можно рассчитать положение квазиуровня Ферми $E_F(L)$ у выходного контакта, и если предположить также, что все ловушки, лежащие ниже этого уровня, заполнены, то расчет числа захваченных носителей даст непосредственно и число ловушек. Положение $E_F(L)$ можно смещать в пределах данного диапазона энергии путем изменения тока, что позволяет рассчитать распределение ловушек по энергиям.

Рассмотрим этот метод [288] более подробно. Плотность тока на выходном электроде равна

$$J = e\mu n_f(L)F(L), \quad (2.4.3.28)$$

где $F(L) = \kappa_1 U/L$, а κ_1 — постоянная, значения которой лежат в интервале от 1 до 2. Если квазиуровень Ферми находится на расстоянии, большем

нескольких kT ниже зоны проводимости, то (см. разд. 2.4.3)

$$n_f(L) = N_c \exp[-E_F(L)/kT], \quad (2.4.3.29)$$

где N_c — эффективная плотность состояний на уровне проводимости (для удобства рассматривается электронная зона проводимости). Из выражений (2.4.3.28) и (2.4.3.29) получаем

$$E_F(L) = kT \ln \left(\frac{\kappa_1 N_c e \mu}{L} \right) + kT \ln U/L. \quad (2.4.3.30)$$

Обычно энергию дна зоны принимают за нуль, а значения энергий внутри щели считаются положительными, поэтому глубина ниже уровня отсчета должна определяться отрицательной величиной. Следует отметить, что для большинства узкозонных молекулярных кристаллов все члены выражения (2.4.3.30) известны, так что положение $E_F(L)$ легко определить, зная вольт-амперную зависимость.

Для нахождения плотностей ловушек можно воспользоваться следующим рассуждением. Параметр захвата $\theta(L)$ у выходного контакта может быть определен как

$$\theta(L) = \frac{n_f(L)}{n_f(L) + n_i(L)}. \quad (2.4.3.31)$$

А так как величину θ можно оценить по отношению наблюдаемой плотности тока J к плотности тока J_C в случае идеального закона Чайлда (см. разд. 2.7.1), то можно записать

$$\frac{d(\ln \theta^{-1})}{dE_F(L)} = \frac{d(\ln J_C/J)}{dE_F(L)} = \frac{d \left[\ln \frac{n_f(L) + n_i(L)}{n_f(L)} \right]}{dE_F(L)}. \quad (2.4.3.32)$$

Обозначив наклон графика зависимости $\ln J = f(\ln U)$ буквой m ($m = 2$ на графике $\ln J_C = f(U)$), можно показать, что

$$\frac{dn_i}{(n_i + n_f)d[-E_F(L)/kT]} = \frac{1}{m-1} - \theta. \quad (2.4.3.33)$$

Это выражение упрощается при $n_i \gg n_f$ или $\theta \ll 1$; такие условия обычно выполняются. Тогда получаем

$$\frac{d(\ln n_i)}{d[-E_F(L)/kT]} = \frac{1}{m-1}. \quad (2.4.3.34)$$

В стационарных условиях ситуация еще более упрощается, если предположить, что все ловушки, лежащие ниже E_F , заполнены. Сосчитав теперь все носители, находящиеся ниже E_F , одновременно получим и число ловушек. Для этого сперва проинтегрируем уравнение (2.4.3.34), чтобы получить n_i , а затем, дифференцируя n_i по $E_F(L)$, найдем распределение ловушек по энергиям. Таким образом, если определить функцию $h(\varepsilon)$ как

$$h(\varepsilon) = \frac{dn_i}{d\varepsilon}, \quad (2.4.3.35)$$

где $\varepsilon = -E_F(L)/kT$, то из интегрированного выражения (2.4.3.34) получим

$$h(\varepsilon) = n_{i0} \frac{1}{m-1} \exp \left(\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \frac{1}{m-1} d\varepsilon' \right), \quad (2.4.3.36)$$

где ε_0 (и n_{i0}) относятся к самым глубоким ловушкам (и их плотностям), через которые перемещался квазиуровень Ферми в ходе эксперимента. Значение ε_0 можно получить из уравнения (2.4.3.30) подстановкой наименьших полученных значений $J-U$ зависимости, а величина n_{i0} может быть найдена лишь в том случае, если на вольт-амперной характеристике наблюдается переход предельного заполнения ловушек (trap filled limit) (см. разд. 2.7.1), из которого можно вычислить суммарную плотность ловушек. Глубины ловушек и их относительные концентрации могут быть определены, даже если величина n_{i0} не известна.

На рис. 2.4.11 приводятся экспериментальные вольт-амперные характеристики, полученные на монокристалле DPA с инжектирующими контактами из золота. На основе этих данных можно построить график зависимости $1/(m-1)$ от $E_F(L)$ (рис. 2.4.12). И наконец, используя выражение

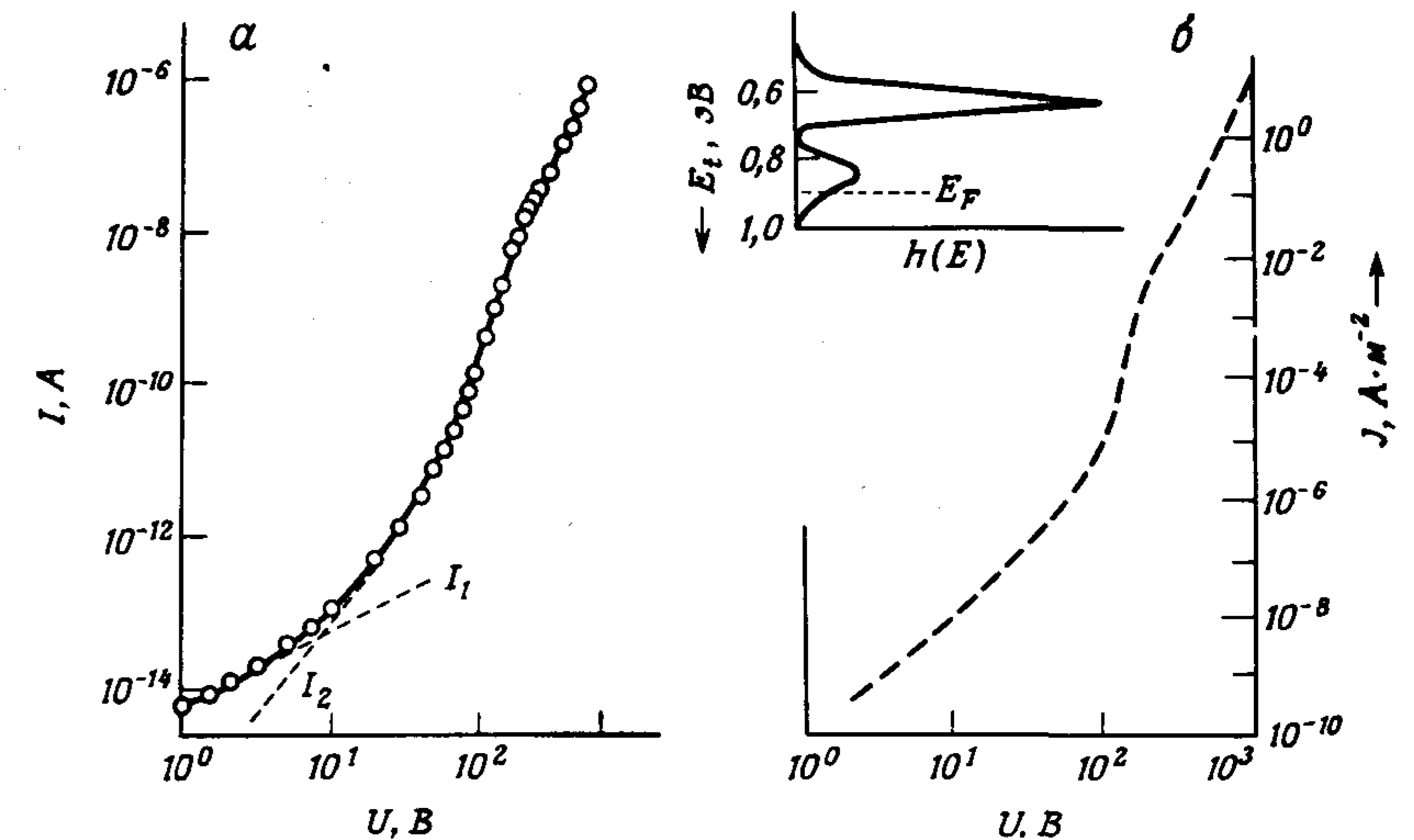


Рис. 2.4.11. Экспериментальные (а) и расчетные (б) вольт-амперные характеристики кристалла DPA [289]. Расчеты проведены согласно строгой теории ТОПЗ со следующими параметрами: $T = 300$ К, подвижность $\mu = 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Эффективная плотность состояний в зоне проводимости $N_c = 4 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$; глубина первой совокупности ловушек $E_{mS} = 0,64$ эВ; суммарная плотность этих более мелких ловушек (S-ловушек) $H_{iS} = 9,7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; гауссова дисперсия S-ловушек $\sigma_S = 0,028$ эВ; глубина второй совокупности ловушек $E_{mD} = 0,82$ эВ; суммарная плотность этих более глубоких D-ловушек $H_{iD} = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$; гауссова дисперсия D-ловушек $\sigma_D = 0,044$ эВ. Параметры, использованные в расчетах, получены из анализа дифференциальных кривых (см. рис. 2.4.13). I_1 — омический ток; I_2 — ТОПЗ. На врезке показано предположительное распределение ловушек в кристаллах DPA.

(2.4.3.3) и результаты, представленные на рис. 2.4.12, можно получить полное распределение ловушек по энергиям (рис. 2.4.13). Как видим, имеются два доминирующих уровня захвата, причем заселенность уровня при 0,64 эВ примерно в четыре раза больше, чем уровня при 0,82 эВ.

В предположении гауссова распределения ловушек Нешпурек и др. [289] получили хорошее согласие с экспериментальными результатами (см. рис. 2.4.11). На врезке показан предложенный гауссов характер распределения доминирующих ловушек на глубинах 0,6 и 0,8 эВ с параметрами распределения $\sigma \leq 0,03$ и 0,05 эВ соответственно. Суммарная концентрация ловушек была оценена из напряжения их предельного заполнения, что дало величину $\sim 1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Глубина доминирующих более мелких ловушек была также определена совершенно независимым способом, а именно методом токов изотермического спада (ТИС) (см. гл. 2.8). Полученное значение 0,6 эВ хорошо согласуется с величиной, измеренной методом ТОПЗ. По-видимому, при наличии доминирующих уровней захвата предположение о гауссовом распределении ловушек вокруг этих уровней физически вполне обоснованно.

Представляет интерес такая ситуация, при которой все межмолекулярные расстояния распределены вокруг одного среднего значения в соответствии с гауссовой функцией, что наблюдается, например, при изучении аморфных материалов. В аморфном материале межмолекулярные расстояния и взаимная ориентация молекул носят случайный характер и как ближний, так и дальний порядки отсутствуют. В данном случае и флуктуации энергии поляризации должны иметь статистический характер. Другими словами, величина $\Delta\epsilon$ в выражении (2.4.3.08) должна иметь гауссово распределение вокруг нулевого значения. В случаях когда разброс значений локальной энергии поляризации превышает ширину валентной зоны кристалла, можно ожидать ее расщепления на статистически распределенные локализованные состояния с общей плотностью, равной молекулярной плотности кристалла [9a]. Критерии локализации зависят от размерности движения носителей в системе [96]. В случае трехмерного движения можно показать, что при стандартном отклонении флуктуаций энергии поляризации,

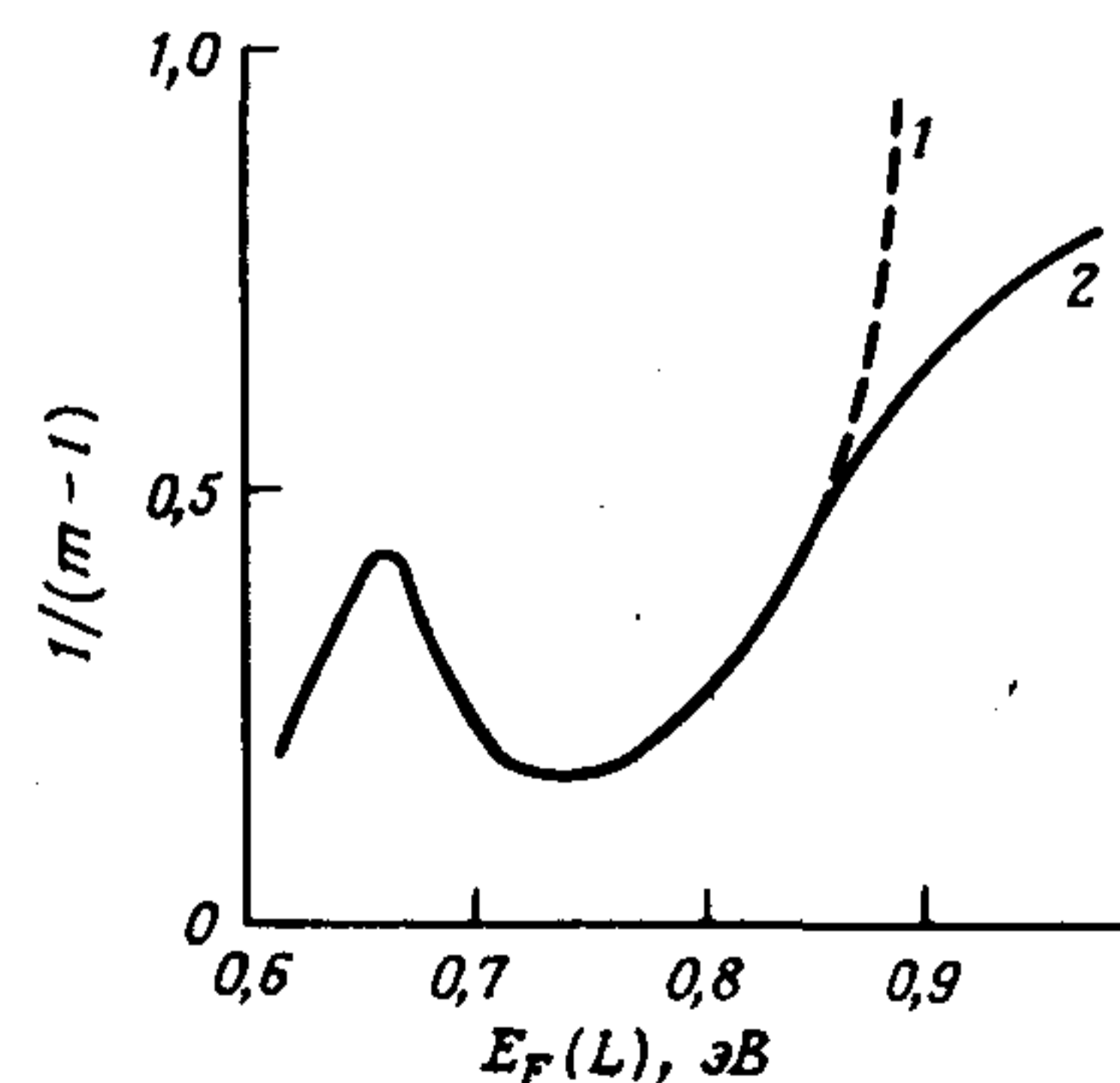


Рис. 2.4.12. График зависимости величины $1/(m-1)$ от E_F , рассчитанный на основании данных, полученных из рис. 2.4.11 [289]: 1 — кривая, построенная по экспериментальным точкам; 2 — та же кривая после вычитания значений омического тока (см. рис. 2.4.11).

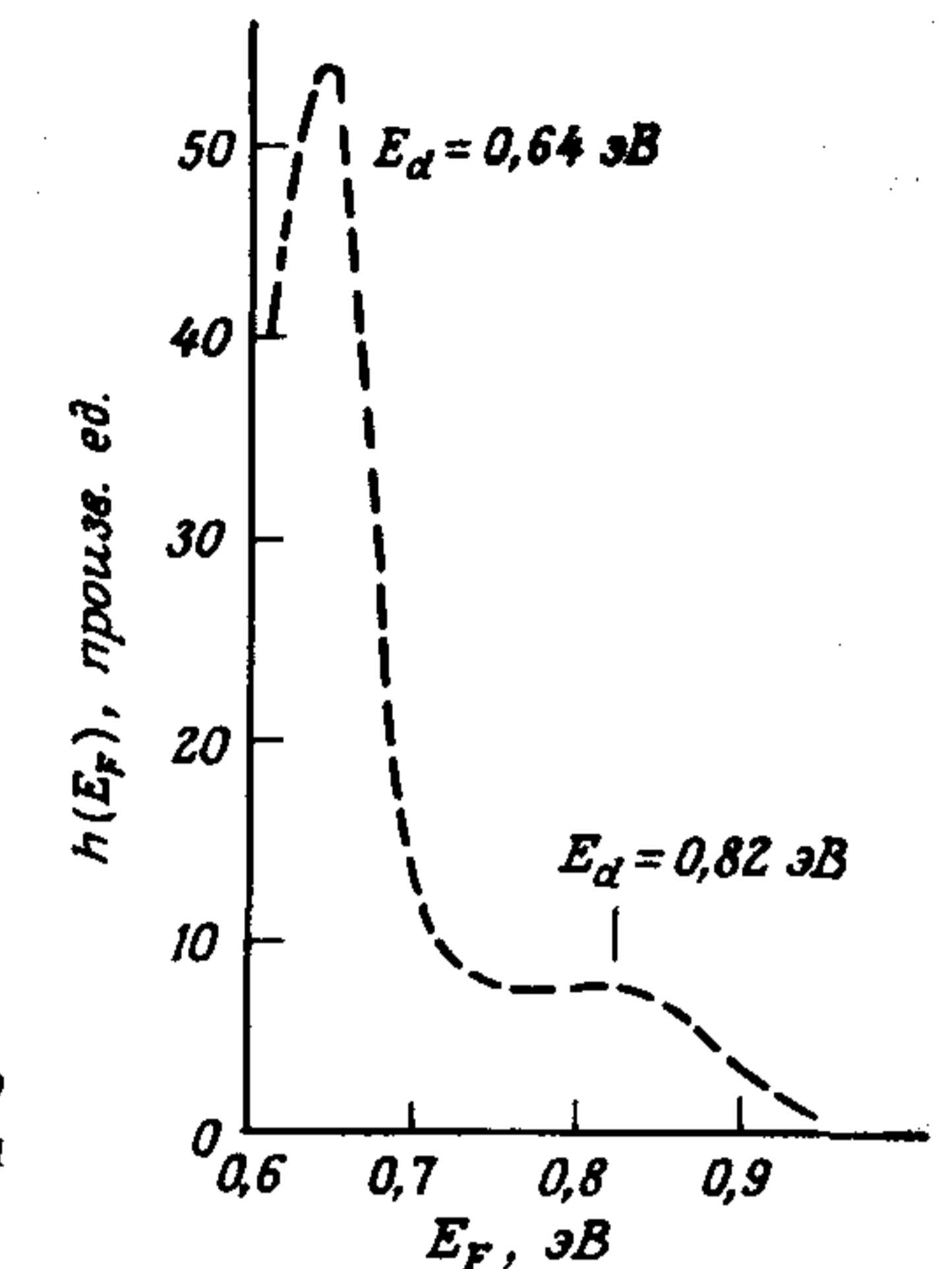


Рис. 2.4.13. Функция $h(E_F)$, полученная с помощью аппроксимации данных рис. 2.4.12 уравнением (2.4.3.36) [289].

более чем в ~ 50 раз превышающем среднюю энергию межмолекулярного взаимодействия, локализованные состояния заполняют всю энергетическую щель. Такое расщепление зоны (рис. 2.4.14) убедительно подтверждается данными [95], полученными из измерений энергетического распределения заполненных ловушек методом термостимулированного тока (ТСТ) в слоях тетрацена, осажденных из паров при достаточно низкой температуре формирования слоя, т.е. при $T_f \leq 130$ К. Если до сбора носителей на выходном контакте не происходит их рекомбинации или повторного захвата, спектр ТСТ непосредственно отображает контур плотности заполненных ловушек [367]. Плотность тока в этом случае равна

$$J = 0,6eL\beta(E/T)F(E)H(E), \quad (2.4.3.37)$$

где e — заряд электрона; L — толщина области пространственного заряда (равная толщине образца в случае пространственно-равномерного заполнения ловушек); $H(E)$ — плотность ловушек на единицу объема и энергии; E — энергия, измеренная от края валентной зоны (условный нулевой уровень); β — скорость линейного нагрева в $\text{К} \cdot \text{с}^{-1}$ и $F(E)$ — вероятность заполнения по Ферми — Дираку. Спектры ТСТ слоев тетрацена для различных температур формирования слоя T_f показаны на рис. 2.4.15. Ясно различимы и отмечены на рисунке три максимума для температур, превышающих 130 К. На рис. 2.4.16 приведены результаты гауссовой аппроксимации спектра ТСТ на основе формулы

$$H(E_i) = \frac{H_i}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E_i - E_m)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (2.4.3.38)$$

где H_i — суммарная плотность ловушек и E_m — разность энергий уровня проводимости и максимума распределения ловушек; аппроксимация проведена для высокотемпературного крыла полосы 1 в спектре ТСТ. Соотно-

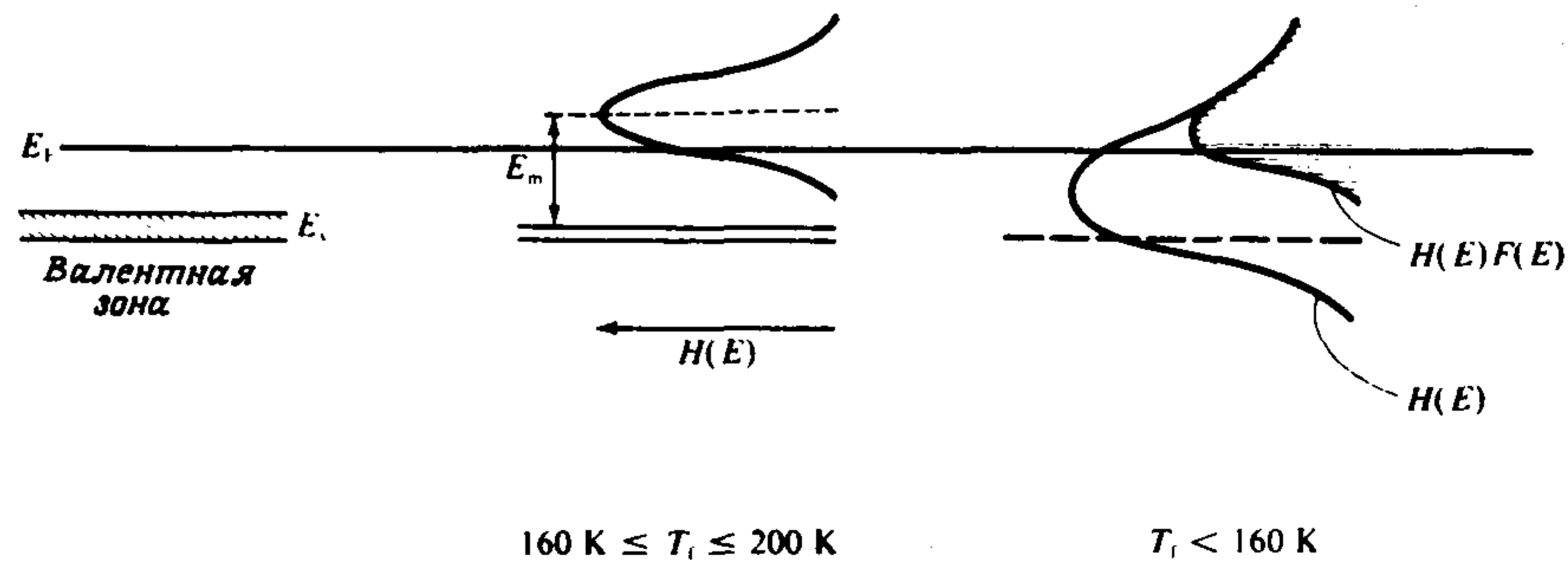


Рис. 2.4.14. Схематическое изображение расщепления валентной зоны (с образованием ловушек для дырок) при переходе от кристаллической структуры (слева) через квазиаморфную к аморфной (справа) структуре [95]. Обозначения: $H(E)$ — плотность локализованных уровней, 2σ — ширина гауссова распределения; E_F — квазиуровень Ферми, T_f — температура образования слоя, E_m — максимум гауссова распределения ловушек для квазиаморфного вещества, расположенный около 0,07 эВ над валентной зоной.

шение между энергией ловушек E и температурой T , при которой ловушка опустошается, равна [367]

$$E(\text{эВ}) = T(\text{К})[0,92 \cdot 10^{-4} \lg(\nu/\beta) + 3,2 \cdot 10^{-4}] - 0,015, \quad (2.4.3.39)$$

где ν — частотный фактор, который может быть определен экспериментально по сдвигу температурного максимума в спектрах ТСТ с изменением скорости нагрева. При $T_f \leq 160 \text{ К}$ $E_m = 0$ и H_t приближается к молекулярной плотности, составляя $\sim 3,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. То обстоятельство, что $H_t \approx 3,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при температурах $T_f \leq 130 \text{ К}$, указывает на полное отсутствие как ближнего, так и дальнего порядка в слоях тетрацена, полученных при этих температурах. Среднеквадратичное отклонение энергии поляризации σ , являющееся мерой степени разупорядочения, возрастает с понижением температуры формирования слоя T_f . При температуре $T_f \leq 160 \text{ К}$ имеем $\sigma \approx 0,06 \text{ эВ}$, т.е. значение, близкое к величине энергии межмолекулярного взаимодействия с ближайшим соседом. Другими словами, σ сравнимо с шириной валентной зоны в кристаллическом состоянии (которая оценивается в $\sim 0,05 \text{ эВ}$). Для промежуточных температур образования слоев, т.е. $180 \text{ К} \leq T_f \leq 200 \text{ К}$, ловушки смещаются в энергетическую щель кристаллического состояния и имеют значения $E_m \approx 0,07 \text{ эВ}$, $\sigma \approx 0,03 \text{ эВ}$ и $H_t \approx 5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует квазиаморфному состоянию. Такое промежуточное состояние изображено на рис. 2.4.14. Столь сильные флуктуации энергии поляризации, особенно вблизи поверхности, являются также причиной большой ширины полос в спектрах фотоэмиссии органических кристаллов [89]. Этот вопрос обсуждается в гл. 4.

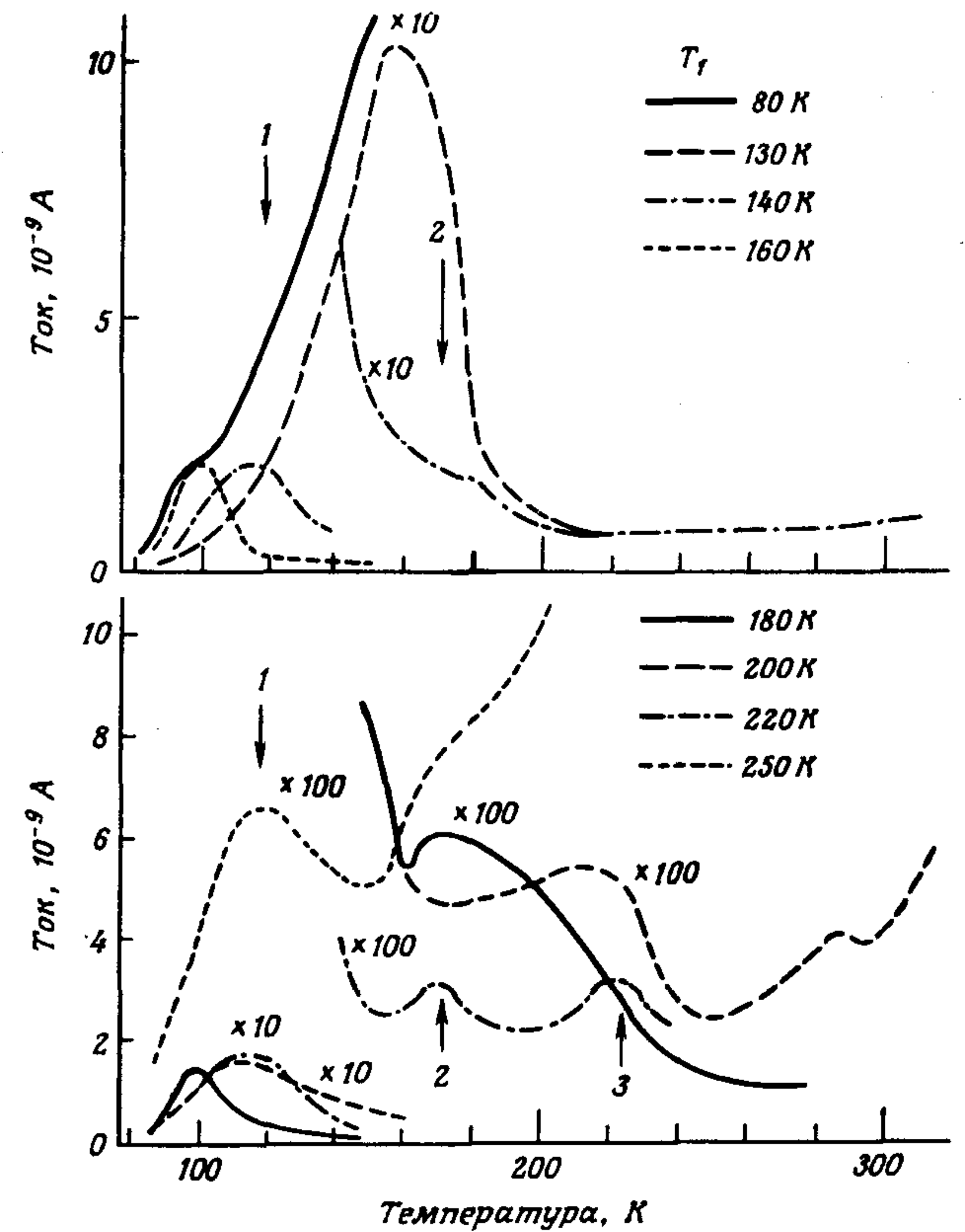


Рис. 2.4.15. Спектры термостимулированных токов в слоях тетрацена, полученных при различных температурах T_f [95]. Скорость нагрева $0,25 \text{ Кс}^{-1}$, напряжение во время зарядки и измерений 5 В , толщина образцов 1 мкм . Три различных пика расположены: 1 — при $100-150 \text{ К}$; 2 — при 170 К ; 3 — при 220 К .

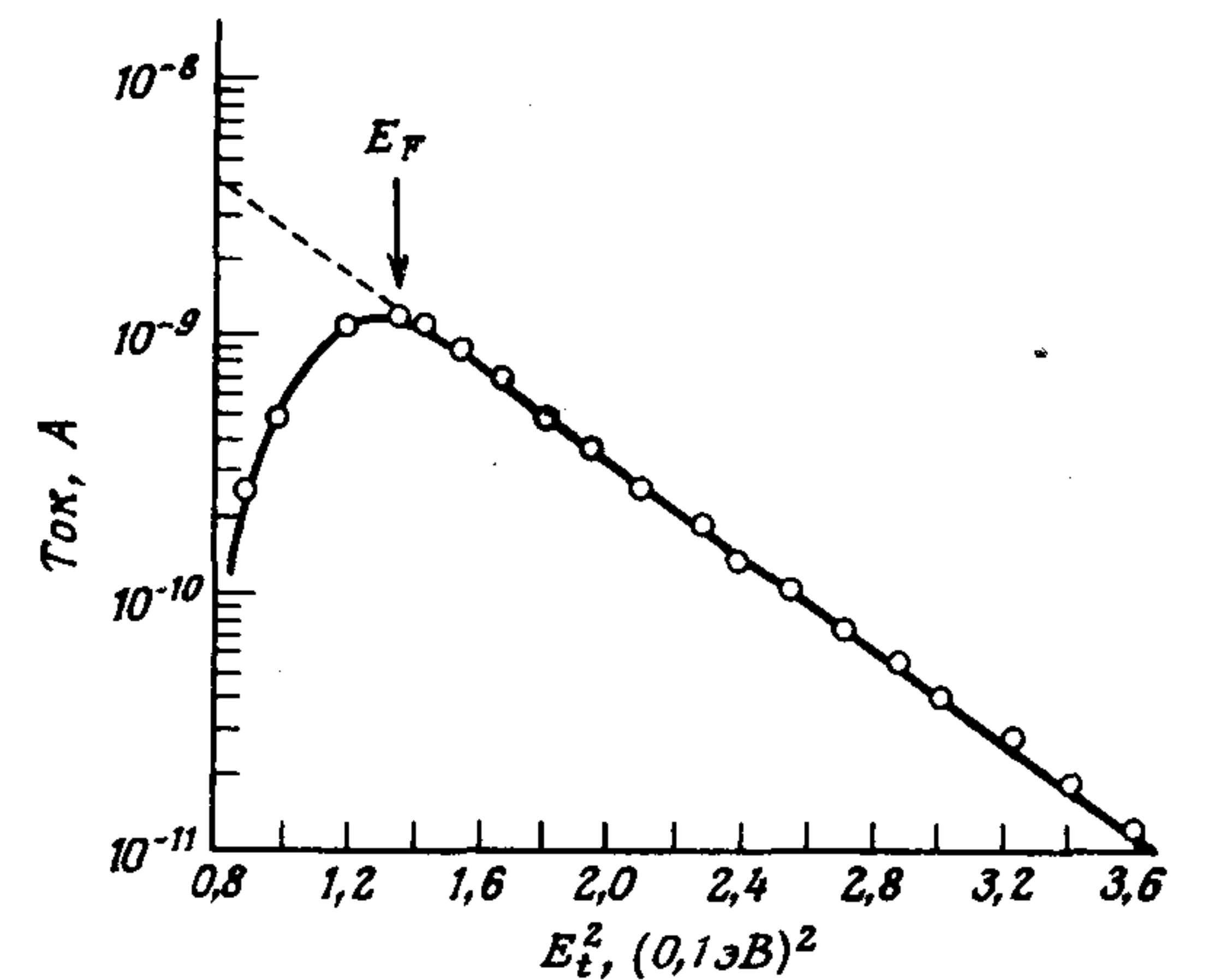


Рис. 2.4.16. Гауссова аппроксимация (пунктир) высокоэнергетического крыла пика в спектре ТСТ (сплошная линия) для слоя тетрацена, полученного при $T_f = 160 \text{ К}$ [95]. Соотношение между температурой и энергией E дается формулой (2.4.3.39). E_F — положение квазиуровня Ферми для захваченных дырок над уровнем дырочной проводимости.

2.4.4. Ловушки на поверхности кристалла

Ловушки носителей заряда могут находиться не только в объеме, но и на поверхности кристалла. В случае химических примесей их присутствие на поверхности даже более вероятно, чем в объеме. Кроме ловушек (а также антиловушек, т.е. центров рассеяния носителей), связанных с присутствием посторонних молекул, на поверхности ковалентного кристалла образуются, как известно [388, 359], свободные («оборванные») связи, могущие также привести к возникновению локализованных состояний, энергии которых находятся внутри энергетической щели кристалла. На границах молекулярного кристалла «оборванные» связи не возникают и поверхностных состояний такого рода здесь нет.

Состояния, возникающие в результате ограничения решетки поверхностью, делятся на собственные и несобственные в зависимости от того, появляются они на атомно-чистой или на загрязненной поверхности. Если на поверхности имеются ловушки, то из-за обмена зарядами между объемом и поверхностью создается слой поверхностного пространственного заряда. Результатом такого перераспределения зарядов является изгибание зоны у поверхности. Если не принять строжайших мер для обеспечения чистоты поверхности, различные поверхностные явления, обусловленные главным образом слоем поверхностного заряда, будут оказывать сильное влияние на эффективность инжекции зарядов, наблюдаемой у большинства органических диэлектриков (см. разд. 2.5.3). Эти явления несомненно являются причиной расхождений в результатах измерений контактных потенциалов (см. разд. 2.3.6.).

У свободной поверхности идеального органического монокристалла энергии поляризации уменьшаются, т.е. $|P_S| < |P_B|$, где P_S и P_B — энергии поляризации заряда, локализованного соответственно на поверхности и в объеме. Это обусловлено отсутствием оборванных связей, а также тем обстоятельством, что со стороны вакуума у верхнего молекулярного слоя отсутствует поляризуемая среда. Поэтому энергетическая щель E_g увеличивается у чистой поверхности, и никаких приповерхностных центров захвата электронов или дырок не образуется. Наоборот, поверхность отталкивает как электроны, так и дырки. Такая пространственная зависимость энергии поляризации, рассчитанная Силиньшем и др. [364] методом самоогласованного поляризованного поля для направления, перпендикулярного поверхности ac антрацена, показана на рис. 2.4.17. Высота поверхностного барьера $\sigma_p = P_B - P_S$ сильно зависит от ориентации поверхности. Так, для поверхностей, перпендикулярных направлениям плотной упаковки a и b , имеем соответственно $\sigma_p = 0,49$ и $0,43$ эВ, в то время как для поверхности, перпендикулярной направлению менее плотной упаковки c' , $\sigma_p \approx 0,05$ эВ. Это непосредственное проявление анизотропии кристалла. Не менее важным обстоятельством является то, что величина поляризации достигает своего объемного значения уже на глубине всего четырех молекулярных слоев (см. рис. 2.4.17). Сходство указанных зависимостей как для электронов и дырок, так и для поверхностных экситонных состояний очевидно (см. разд. 1.4.11).

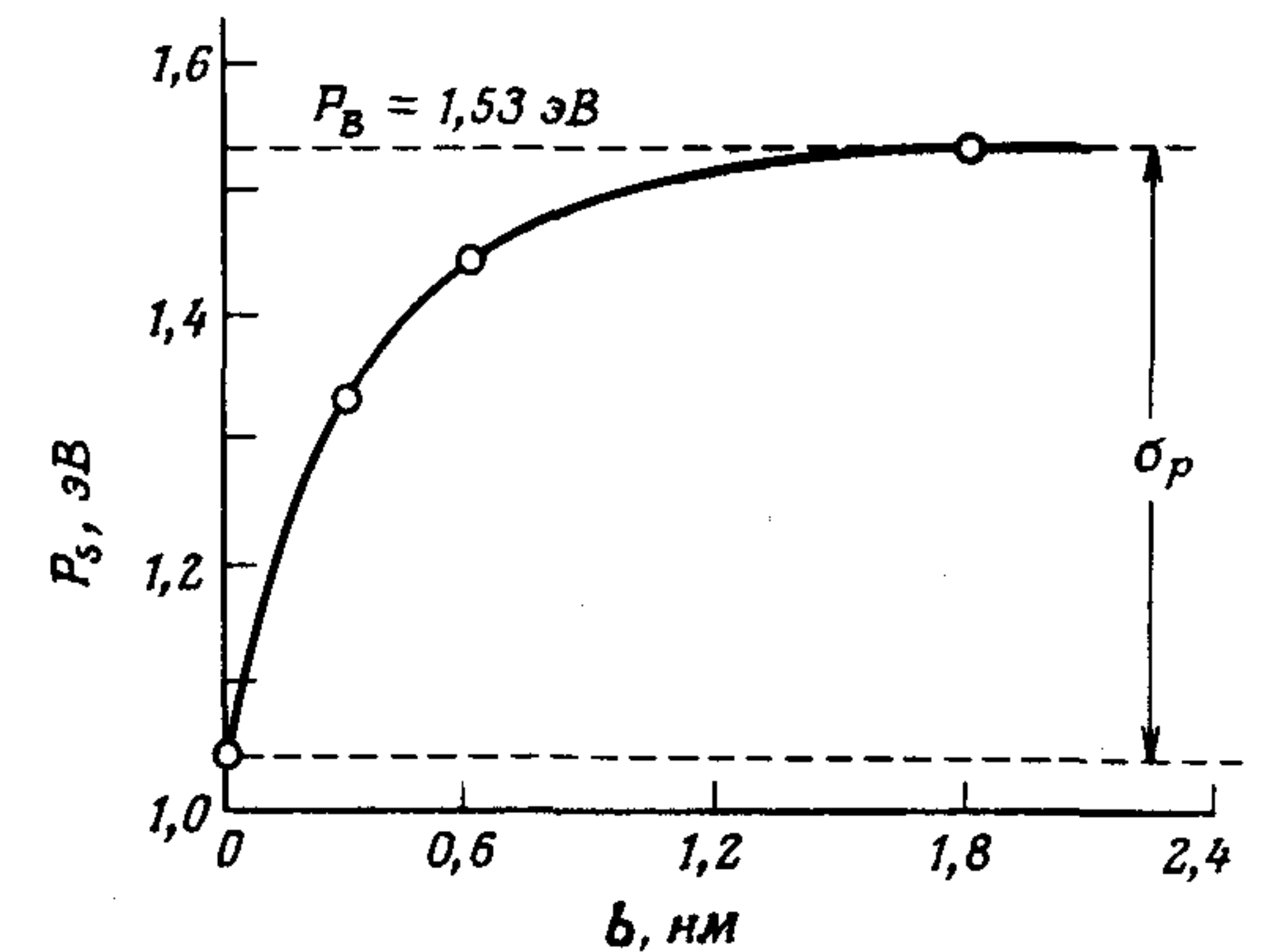


Рис. 2.4.17. Энергия поляризации P_S как функция расстояния от поверхности ac вдоль кристаллографического направления b в идеальном кристалле антрацена [364]. Величина $\sigma_p = P_B - P_S$ (эВ) является высотой поверхностного барьера, где P_B — энергия поляризации внутри кристалла.

Поскольку чистая поверхность антрацена в контакте с вакуумом не должна создавать центров захвата дырок или электронов, а также центров тушения экситонов (см. разд. 1.4.11), то данные [22] о существовании поверхностных состояний, захватывающих электроны и дырки, могут показаться несколько неожиданными. Прежде чем перейти к обсуждению работы [22], следует отметить, что чистая непокрытая поверхность антрацена действительно не должна содержать центров захвата из-за уменьшения энергии поляризации. Однако ситуация меняется, если на поверхность кристалла напылена тонкая металлическая пленка. В этом случае поверхностный слой может захватывать носители, поскольку металлическая пленка создает область с высокой поляризуемостью. Более того, орбитали атомов металла могут взаимодействовать с уровнями проводимости диэлектрика и вызывать значительное расщепление уровней над и под уровнями проводимости, от которых ведется отсчет энергии. Модель такого процесса показана на рис. 2.4.18. Так как зоны диэлектрика на поверхности, контактирующей с металлом, уширены, то в первом приближении можно рассматривать электрон на поверхности как свободный. Плотность состояний свободного электрона можно рассчитать сравнительно просто как функцию размерности в изотропной решетке, что дает

$$3D: D(E) = \frac{V m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE}, \quad V — \text{объем}, \quad (2.4.4.01)$$

$$2D: D(E) = \frac{A}{\pi} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) \quad (\text{не зависит от } k), \quad A — \text{площадь}, \quad (2.4.4.02)$$

$$1D: D(E) = \frac{4L}{\hbar} \sqrt{m/2E}, \quad L — \text{длина}. \quad (2.4.4.03)$$

Эти плотности состояний показаны на рис. 2.4.19. Как видим, в случае двумерной решетки плотность состояний скачкообразно возрастает у начала зоны и принимает постоянное значение, не зависящее от энергии.

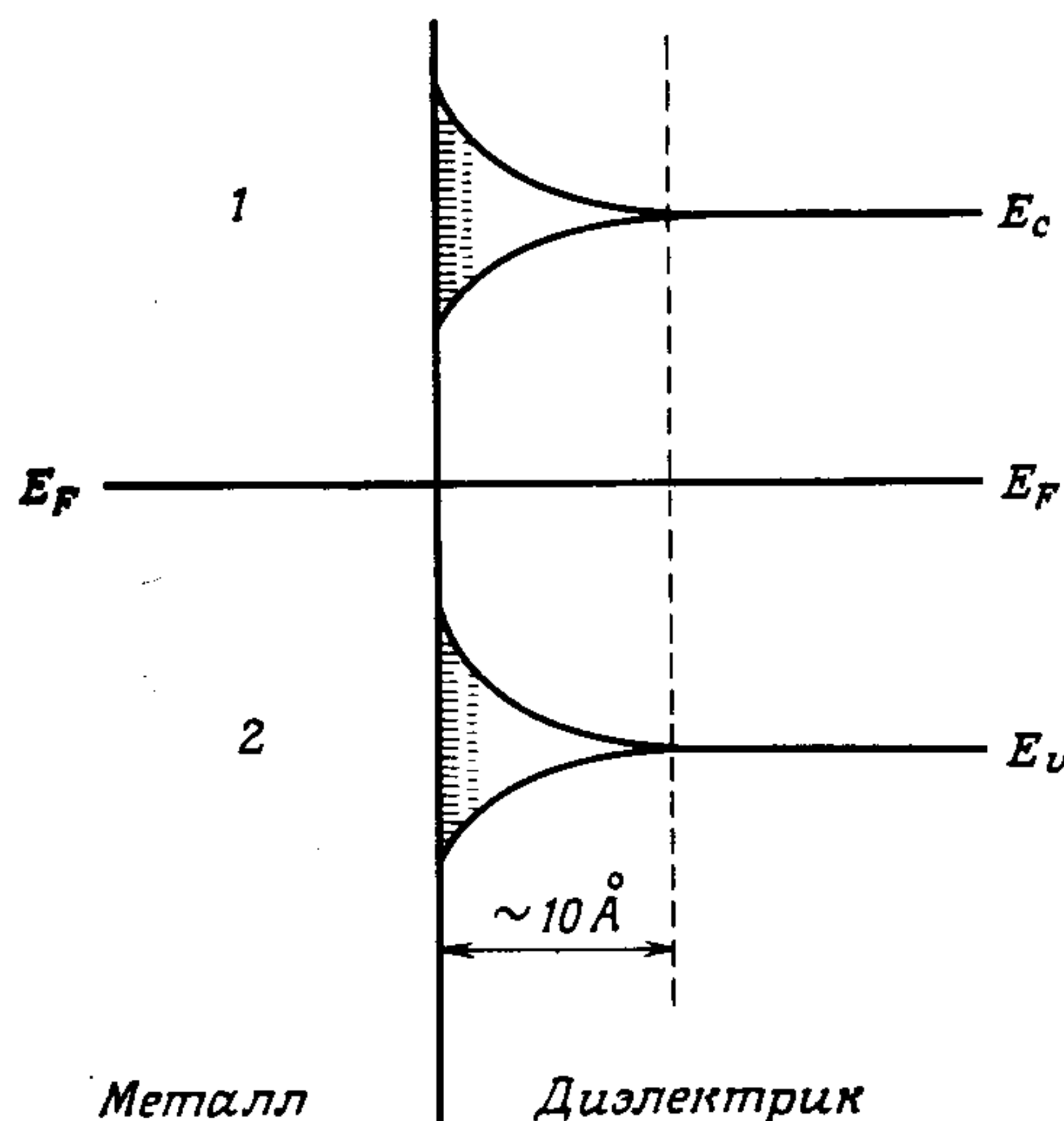


Рис. 2.4.18. Расщепление уровней диэлектрика на поверхности, граничащей с металлом, обусловленное смешиванием с орбиталями металла (для большей ясности сильно преувеличено): 1 — расщепление зоны проводимости; 2 — расщепление валентной зоны кристалла.

Эти результаты интересны тем, что привлекают внимание к природе контакта между металлическим электродом и органическим кристаллом. Авторы [22] напыляли целый ряд металлов на поверхность кристалла антрацена и измеряли пороговую энергию фотоэмиссии электронов в кристалле. Измеряя зависимости пороговых энергий $\chi_{(-)}$ от работы выхода металла Φ , они находили плотности поверхностных состояний. Эти опыты наглядно иллюстрируются рис. 2.4.20, поясняющим природу различных энергетических уровней. Из рис. 2.4.20,а видно, что $\chi_{(-)} = \Phi - A_c$. Таким образом, при изменении металла на поверхности значения $\chi_{(-)}$ и Φ будут изменяться, и экстраполяция графика зависимости $\chi_{(-)}$ от Φ должна дать значение A_c . Другими словами, если $|\varphi| > |E_i^0| + |A_c|$ не произойдет заполнения поверхностных состояний и $\chi_{(-)} = \Phi - A_c$,

$$(2.4.4.04)$$

а при $|\varphi| < |E_i^0| + |A_c|$ будет иметь место заполнение поверхностных состояний и

$$\chi_{(-)} = \Phi - \varphi - A_c. \quad (2.4.4.05)$$

Обе эти зависимости показаны на рис. 2.4.20,а и б.

Для антрацена $|A_c| \approx 1,90$ эВ, и уравнение (2.4.4.04) будет выполняться для больших значений величины Φ . Для малых значений Φ данное уравнение может и не выполняться, и в таком случае следует пользоваться уравнением (2.4.4.05).

На рис. 2.4.21,а показаны экспериментальные результаты, полученные для различных металлов. В случае Mg и Pb уравнение (2.4.4.04) выполняется и значение $\chi_{(-)}^{(1)}$ для этих металлов экстраполируется к нулю, давая $A_c = 1,9$ эВ; верхний индекс у $\chi_{(-)}^{(1)}$ относится к наинизшей зоне проводимо-

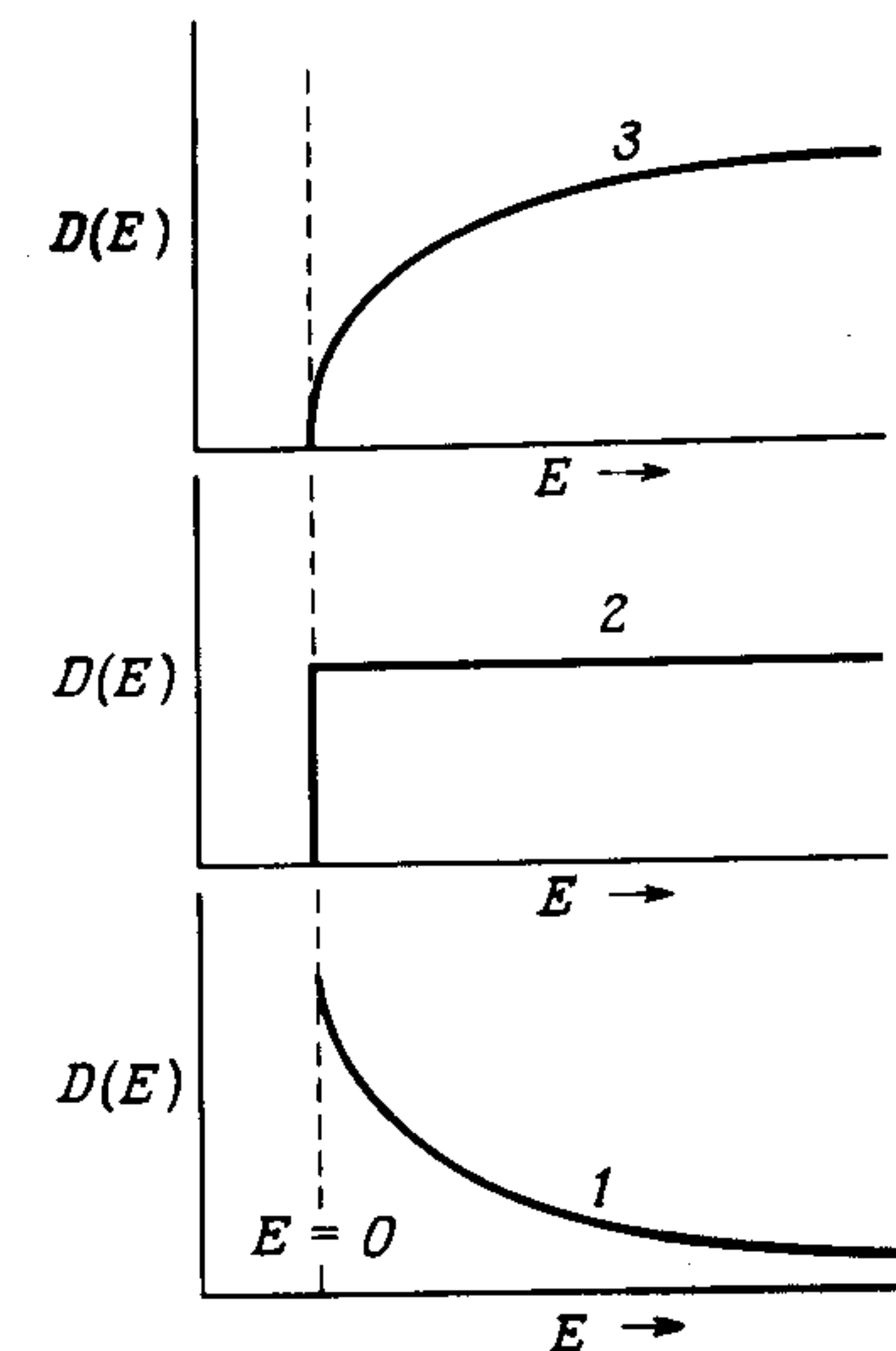


Рис. 2.4.19. Плотность состояний свободных электронов $D(E)$ как функция энергии E в изотропном кристалле при различных размерностях кристалла: 1 — одномерная; 2 — двумерная; 3 — трехмерная решетка.

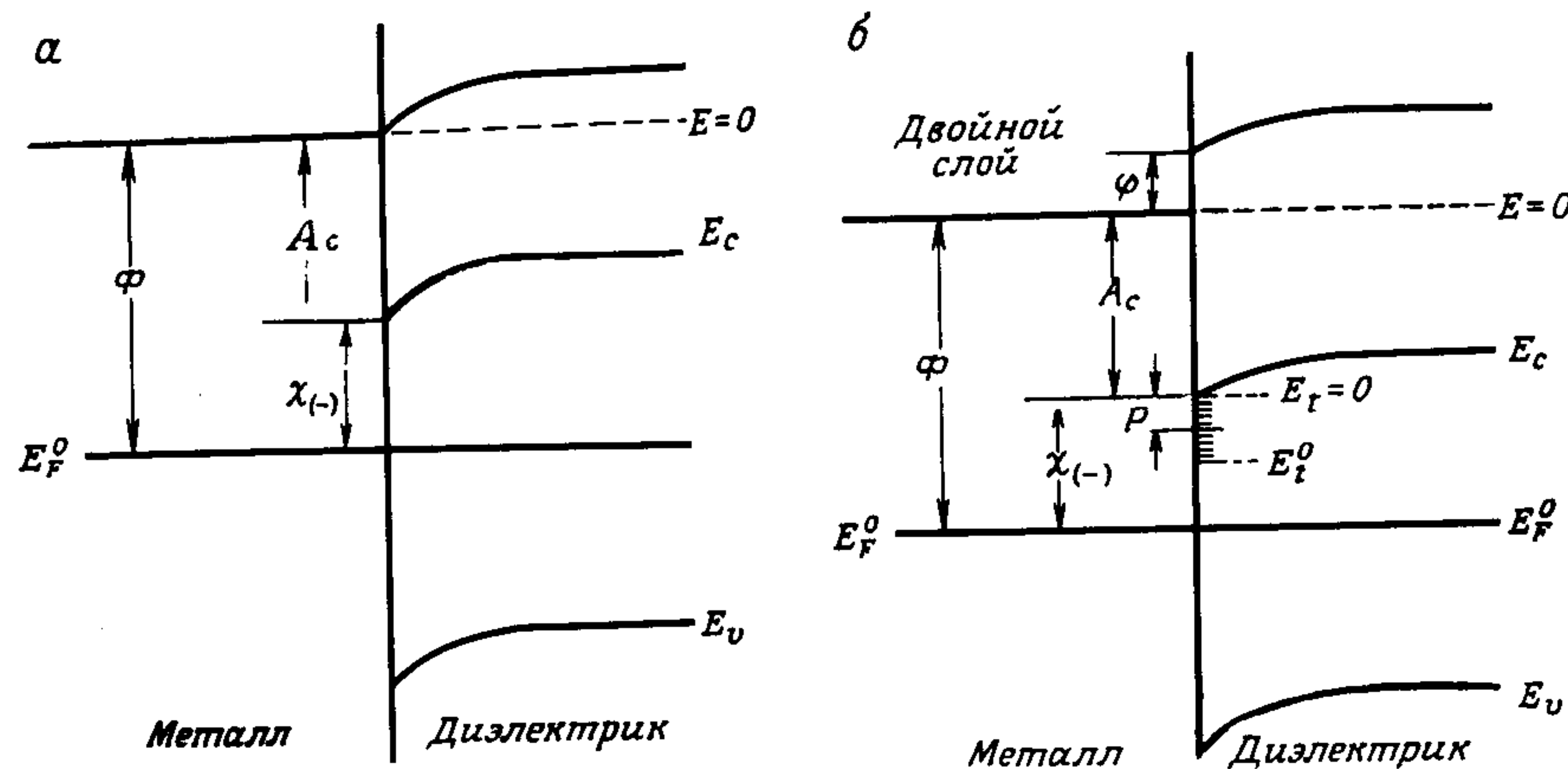


Рис. 2.4.20. а — Диэлектрик в контакте с инжектором электронов в отсутствие поверхностного двойного слоя. A_c — сродство к электрону. Φ — работа выхода металла, $\chi_{(-)}$ — потенциальный барьер для инжекции электронов. б — Диэлектрик в контакте с инжектором электронов при наличии поверхностного двойного слоя, содержащего электроны. Показано повышение энергетических уровней кристалла у контакта из-за наличия двойного слоя на поверхности. Поверхностные состояния расположены между E_i^0 и $E_i = 0$, E_F^0 — уровень Ферми.

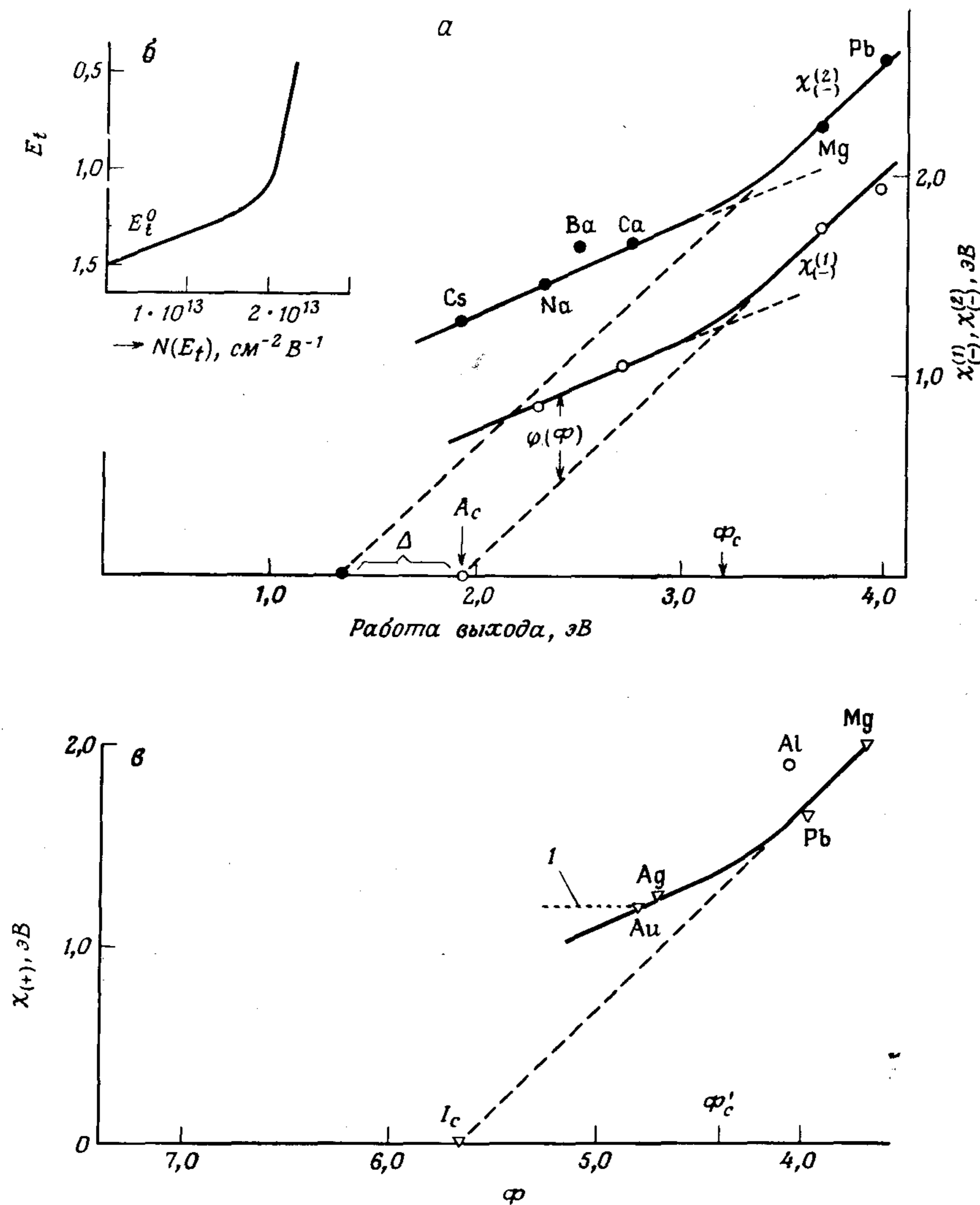


Рис. 2.4.21. а — Высоты барьера для эмиссии электронов в первую (светлые кружки) и во вторую (темные кружки) зоны проводимости антрацена $\chi_{(-)}^{(2)} - \chi_{(-)}^{(1)} = \Delta = 0,58 \pm 0,03$ эВ (величина A_c определена экспериментально) [22]; б — распределение энергий поверхностных ловушек; в — высота барьера для эмиссии дырок в валентную зону [414]. В случае Al проведенная авторами работы [414] экстраполяция кривой спектрального отклика до $\chi_{(+)}$ кажется несколько произвольной. Экстраполяция подобного рода для Au дала бы уменьшение величины $\chi_{(-)}$ на примерно 0,15 эВ. Точечная кривая характеризует неопределенность измерения величины ϕ .

сти. Приводятся также данные в пользу существования и более высоко лежащей (на 0,58 эВ) зоны проводимости. Однако достаточно веских физических оснований для существования такой зоны нет. Поэтому следует искать другие величины для объяснения наблюдаемого $\Delta = 0,58$ эВ.

Можно предположить, что на месте излома кривой зависимости $\chi_{(-)}$ от Φ , где $\Phi = \phi_c = E_t^0 + A_c$, достигается критическая точка уравнения (2.4.4.04). Значение ϕ_c у этой точки равно 3,2 эВ, откуда получаем наименьшую энергию поверхностного состояния $E_t^0 = 1,3$ эВ.

Значение φ можно рассчитать, исходя из предположения, что дипольный слой действует просто как емкость с толщиной d ; это дает

$$\varphi = \frac{ed}{\epsilon\epsilon_0} \int_{E_t^0}^{\chi_{(-)}} N(E_t) dE_t, \quad (2.4.4.06)$$

где $d \approx 10 \text{ \AA}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость, а энергия отсчитывается от $E_t = 0$. Подставляя выражение (2.4.4.06) в (2.4.4.05), дифференцируя по $\chi_{(-)}$ и учитывая, что $dE = d\chi_{(-)}$, получаем

$$N(E_t) = (\epsilon\epsilon_0/ed)[(d\chi_{(-)}/d\Phi)^{-1} - 1]. \quad (2.4.4.07)$$

Эта функция показана на врезке (б) на рис. 2.4.21. Как видим, форма кривой плотности состояний хорошо соответствует картине, теоретически ожидаемой для двумерного движения свободного электрона (в области, прилегающей к электродам, электрон рассматривается как квазисвободный). В приближении первого порядка эффективную массу электрона m^* можно получить из выражения (2.4.4.02):

$$\frac{D(E)}{A} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}, \quad (2.4.4.08)$$

подставляя экспериментальное значение плотности состояний $D(E)/A \approx 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, указанное на рис. 2.4.21, б, что дает $m^* = 0,06m$, где m — масса покоя электрона. Такое значение m^* встречается часто. Так, например, эффективная масса электронов в InSb равна $0,014m$, а масса дырок в германии равны $0,04m$ и $0,3m$ [211]. В случае антрацена граница кристалл — металл может быть сильно изменена. Следует иметь в виду, что уравнение (2.4.4.08) получено в предположении наличия лишь одного избыточного электрона в остальном невозмущенном кристалле. По мере перехода от трехмерного к одномерному кристаллу это предположение становится все менее справедливым; использование его не вполне корректно уже в двумерной системе из-за значительного кулоновского отталкивания между электронами, находящимися в близкорасположенных состояниях. Последний эффект можно частично компенсировать, приписывая экспериментально обнаруженную плотность состояний *незаполненным* состояниям. Тогда действительная плотность состояний, которая включает также заполненные уровни, будет выше и эффективная масса будет ближе к единице, что лучше согласуется с обычным представлением об эффективной массе

носителя в антраcene. Внутри кристалла антрацена эффективная масса дырки была определена методом циклотронного резонанса (разд. 2.3.5) и оказалась равной $\sim 10m$. Несмотря на соответствие между кривой двумерной плотности состояний, изображенной на рис. 2.4.19, и экспериментальной кривой, показанной на рис. 2.4.21,б, нельзя не учитывать неизбежного присутствия локализованных ловушек, обусловленных примесями на поверхности и смещенными молекулами. А это должно изменить интерпретацию результатов расчета эффективной массы электрона, полученных на основе уравнения (2.4.4.08).

Рис. 2.4.18 объясняет, почему положение уровня E_i^0 не зависит от Φ . Расщепление валентной зоны и зоны проводимости существенно не изменится с изменением Φ , поскольку плотность металлических состояний на поверхности уже достаточно высока, чтобы обеспечить большую часть наблюдаемого расщепления. На рис. 2.4.18 подразумевается существование широкой поверхностной зоны также и для дырок, а значит, следует ожидать, что явления, наблюдаемые на электронах, должны также наблюдаться в случае дырок. Как видно из рис. 2.4.21,в, это действительно имеет место. Диаграмма энергетических уровней в случае эмиссии дырок показана на рис. 2.4.22,а. Здесь

$$\chi_{(+)} = I_c - \Phi, \quad (2.4.4.09)$$

если поверхностный двойной слой отсутствует, и, как показано на рис. 2.4.22,б,

$$\chi_{(+)} = I_c - \Phi + \varphi, \quad (2.4.4.10)$$

если имеется положительный поверхностный потенциал φ . Согласно выражению (2.4.4.09), график зависимости $\chi_{(+)}$ от $-\Phi$ должен при экстраполяции дать величину I_c , и при наличии поверхностного потенциала φ должно

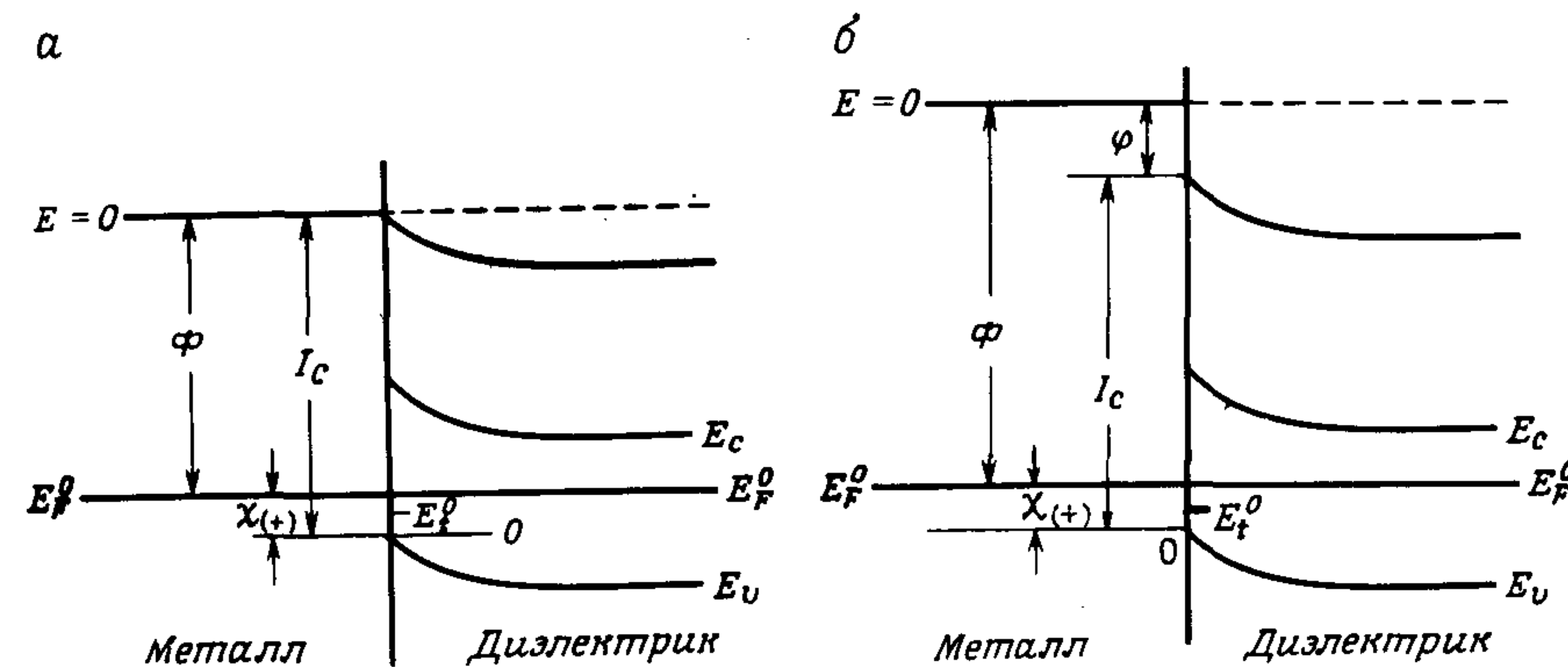


Рис. 2.4.22. Контакт диэлектрик — металл: а — в отсутствие поверхностного двойного слоя и дырочных состояний в диапазоне энергий от $E = 0$ до E_i^0 ; б — при наличии поверхностного двойного слоя φ , который снижает уровни кристалла по отношению к металлу.

наблюдаться отклонение от прямой в точке, где E_F пересекает E_i^0 . Как видно из рис. 2.4.21,в, это имеет место при $\Phi = \Phi_c \approx 4,3$ эВ, откуда $\chi_{(+)} \approx 5,7 - 4,3 = 1,4$ эВ = E_i^0 . Это примерно равно значению E_i^0 для электронов, что свидетельствует в пользу симметрии плотности состояний, изображенной на рис. 2.4.18. Следует подчеркнуть, что дырки и электроны при этом заполняют состояния свободных носителей и, строго говоря, не захватываются. Если имеются химические примеси, возникают истинные уровни захвата, обычно дискретные, характеризующиеся разностями энергий, согласно (2.4.2.01) и (2.4.2.02) (см. разд. 2.4.2).

В обычных условиях можно ожидать, что рекомбинация электрона в зоне проводимости и дырки на уровне E_i должна приводить к экситонной флуоресценции, если разница в энергиях $E_g - E_i \geq 3,2$ эВ. Однако, поскольку поверхностные состояния находятся на расстоянии ~ 10 Å от поверхности, вероятность переноса энергии или заряда к электроду достаточно высока [близка к единице (см. разд. 2.5.3)], так что квантовый выход флуоресценции не должен быть высоким.

Оптически стимулированное образование дырок, наблюдавшееся в антраcene после фотоокисления поверхности [402], можно объяснить присутствием несобственных поверхностных ловушек. Дитрих, Пик и Баузер [80] обнаружили методом ТСТ поверхностные ловушки электронов глубиной ~ 1 эВ. Применяя данный метод (см. гл. 2.8), авторам удалось отличить поверхностные состояния от объемных ловушек путем контролируемой обработки поверхности. Однако полной уверенности в том, что поверхностные электронные состояния представляют собой молекулярный антрахинон, до сих пор нет.

2.4.5. Пространственное распределение ловушек

Поскольку кристалл может быть в контакте с химическими примесями, которые могут захватывать носители, а также диффундировать внутрь кристалла через поверхностные дефекты, распределение ловушек в приповерхностной области обычно выше, чем в объеме кристалла. Пространственное изменение распределения центров захвата формально можно описать следующим уравнением:

$$H(E_i, x) = H(E_0, 0)A(E_i)G(x), \quad (2.4.5.01)$$

где функции $A(E_i)$ и $G(x)$ дают соответственно энергию и пространственное распределение центров захвата носителей, а $H(E_0, 0)$ обозначает плотность ловушек у инжектирующего контакта при $x = 0$. Введение произвольных пространственного $G(x)$ и энергетического $A(E_i)$ распределений в значительной степени усложняет анализ вольт-амперной характеристики. Поэтому большинство исследователей ограничивалось простейшими случаями, а именно: если распределение не было равномерным, то в качестве $G(x)$ выбиралась либо экспоненциальная функция [382, 43], либо ступенчатая, изменяющаяся скачкообразно при переходе от приэлектродной области в объем

кристалла [292, 76, 42]. Как впервые отмечено в работах [292, 293], при пространственно-неоднородном распределении плотности ловушек в бездиффузионном приближении вольт-амперные характеристики и температурные зависимости тока оказываются нечувствительными к форме $G(x)$. Так, можно показать, что для мелких ловушек, т.е. для ловушек, находящихся между зоной проводимости и квазиуровнем Ферми, соответствующее обобщение уравнения (2.4.3.17) дает следующее выражение:

$$\theta \equiv \frac{n_f}{n_i} = N_c \left\{ H(E_0, 0) \int_{E_c - E_l}^{E_c - E_u} A(E) \exp[(E_c - E)/kT] dE \right\}^{-1}, \quad (2.4.5.02)$$

где E_l и E_u — соответственно нижние и верхние границы энергий уровней захвата, а N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. При этих условиях зависимость тока (J) от напряжения U идентична формуле, полученной для равномерного пространственного распределения ловушек (см. разд. 2.7.1):

$$J \sim U^2 / L_e^3, \quad (2.4.5.03)$$

где эффективная толщина L_e , однако, не является толщиной образца L , а дается выражением

$$L_e = \left\{ \frac{3}{2} \int_0^L \left[\int_0^x G(x') dx' \right]^{1/2} dx \right\}^{2/3}, \quad (2.4.5.04)$$

причем функция $G(x)$ нормирована таким образом, что ее среднее значение по всему образцу равно единице. Отсутствие каких-либо изменений зависимости тока J от напряжения U имеет место также при экспоненциальном пространственном распределении ловушек в глубь кристалла со стороны инжектирующего контакта и в случае глубоких ловушек (т.е. когда квазиуровень Ферми находится между ловушками и зоной проводимости) при условии пренебрежения диффузионными токами [382].

Учет диффузионных токов искажает картину, особенно в низковольтном режиме. Теоретические исследования в этом направлении весьма немногочисленны. В частном случае симметричного распределения, т.е. когда Θ в уравнении (2.4.3.23) имеет следующие пространственные зависимости:

$$\Theta = \begin{cases} \theta_1, & 0 \leq x < \delta L, \\ \theta_2, & \delta L \leq x < (1 - \delta)L, \\ \theta_1, & (1 - \delta)L \leq x \leq L, \end{cases} \quad (2.4.5.05)$$

где L — толщина кристалла, θ_1, θ_2 — коэффициенты захвата при данных режимах, а $\delta \ll 1$. Учет диффузионных токов [42] может привести к появлению существенных особенностей в вольт-амперных характеристиках, если имеет место переход от режима тока, ограниченного поверхностным зарядом, к току, ограниченному пространственным зарядом. Из уравнений (2.4.5.03) и (2.4.5.04) следует, что изменения вольт-амперных характеристик

в зависимости от толщины кристалла могут служить методом изучения пространственного распределения ловушек для носителей; однако надежное проведение таких экспериментов обычно затруднительно.

2.4.6. Самозахват носителей заряда

Захват носителей заряда является доминирующим фактором, определяющим подвижность носителя в кристалле и тем самым предельную величину проводимости. Однако даже в отсутствие примесей и дефектов в кристалле захват носителя в принципе возможен также в результате локального искажения решетки, вызванного самим носителем. Таким образом, перенос заряда зависит не только от наличия дефектов, но и от взаимодействия избыточного носителя с фононами решетки. В чистом кристалле можно обнаружить два резко выраженных предельных типа поведения избыточного заряда, зависящих от пространственной локализации этого заряда вследствие взаимодействия его с фононами. Делокализованный заряд характеризуется подвижностью, большей, чем $1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, и изменением температурного коэффициента согласно зависимости T^{-n} , где $n > 1$. Локализованный заряд имеет значительно более низкую подвижность, для появления которой требуется энергия активации. В принципе в одном кристалле могут проявляться оба типа поведения, особенно если он сильно анизотропен (см. рис. 2.4.26, а также работы [100, 101]). В случаях когда подвижность равна $\sim 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, возникает ситуация, при которой совокупность относительно малых воздействий может перевести носитель из делокализованного в локализованное состояние.

Из соображений, основанных на принципе неопределенности, следует, что для локализации зарядового волнового пакета требуется энергия, которую мы будем обозначать через $\delta\epsilon_1$ и считать положительной. С другой стороны, локализованный заряд находится в поле локальной поляризации решетки, и эта энергия поляризации $\delta\epsilon_2$ отрицательна. Кроме того, из-за неразличимости соседних узлов решетки надо учесть еще отрицательную энергию делокализации (энергию связывания) $\delta\epsilon_3$. При условии

$$\begin{array}{llll} \delta\epsilon_1 & + & \delta\epsilon_2 & + & \delta\epsilon_3 & = & \delta\epsilon < 0 & (2.4.6.01) \\ \text{Энергия} & & \text{Энергия} & & \text{Энергия} & & & \\ \text{локализации} & & \text{поляризации} & & \text{делокализации} & & & \end{array}$$

возникает состояние самозахвата заряда. Обычно такая ситуация имеет место в случае узких зон проводимости ($\sim 0,1 \text{ эВ}$). Если $\delta\epsilon > 0$, это означает, что член $\delta\epsilon_1$ велик по сравнению с энергией поляризации решетки, т.е. что между избыточным зарядом и кристаллом в целом существует сильное взаимодействие, приводящее к делокализации заряда. Локальные взаимодействия все еще будут оказывать влияние, а именно будут снижать величину подвижностей носителей, не изменяя, однако, температурного коэффициента, определяемого главным образом видом функции энергии делокализации. Выход из положения может быть найден лишь путем поиска но-

вого определения эффективной массы носителя, т.е. путем так называемой перенормировки массы. Подвижный носитель перемещается почти свободно, испуская или поглощая решеточные фононы и претерпевая при этом рассеяние. Такая ситуация преобладает в условиях относительно широкой зоны проводимости. Примером этого поведения могут служить явления переноса, наблюдаемые в ион-радикальных солях типа TTF — TCNQ, о чем будет речь в разд. 5.2.1.

Поскольку плотность состояний в узкой зоне выше, чем в широкой, то легче построить локализованный волновой пакет в случае узкой зоны; другими словами, величина $\delta\epsilon_1$ будет меньше в узкозонных кристаллах из-за слабости взаимодействия между носителем и кристаллом. Таким образом, самозахват более вероятен в кристаллах с узкими зонами проводимости. Эффективная масса носителя в этом случае оказывается большой. Примером такого типа поведения могут служить кристаллы галогенидов щелочных металлов, например NaCl. В этих кристаллах электроны не обнаруживают самозахвата, в то время как дырка, делокализованная на двух анионах, может образовать самозахваченное состояние, называемое V_K -центром [190]. Самозахват дырок происходит главным образом за счет энергии стабилизации комплекса типа X_2^- , например Cl_2^- , в котором два соседних аниона потеряли вместе один электрон. Этот электрон удален с заполненной антисвязывающей орбитали Cl_2^- , так что комплекс Cl_2^- более стабилен, чем Cl_2^- . С другой стороны, избыточный электрон в зоне проводимости попадает на пустую антисвязывающую орбиталь K_2^{++} , создавая комплекс K_2^+ , который менее устойчив, чем K_2^{++} . Энергия локализации $\delta\epsilon_1$, необходимая для образования состояния Cl_2^- , значительно выше: это видно из табл. 2.12, в которой приводятся также вклады членов $\delta\epsilon_2$ и $\delta\epsilon_3$.

Для систем, более близких к органическим молекулярным кристаллам, таких, как, например, кристаллы инертных газов [87], теоретические расчеты предсказывают образование устойчивых V_K -типа центров захвата дырок (X_2^+) с энергиями связи 0,5 — 1,2 эВ относительно состояния избыточной дырки в валентной зоне, причем в случае Хе эти центры, по-видимому, менее устойчивы, чем в случае Аг. Установлено, что вклад поляризации решетки в энергию самозахвата весьма мал по сравнению с энергией связывания $\delta\epsilon_3$. Прямых экспериментальных доказательств существования X_2^+ -центров в кристаллах инертных газов, например наблюдения рекомбинационной люминесценции, электронного парамагнитного резонанса или оптического поглощения, пока нет в отличие от результатов, полученных на кристаллах галогенидов щелочных металлов [199]. Наличие самозахваченных экситонов в кристаллах инертных газов установлено как экспериментально [376, 21], так и теоретически [368]. Эти данные убедительно свидетельствуют и о самозахвате дырок. Хотя Суми¹⁾ теоретически показал, что самозахват экситонов может реализоваться даже в том случае, если ни электрон, ни дырка не могут быть самозахвачены сами по себе, тем не

¹⁾ См. работы [10*, 11*, 17*] в дополнительном списке литературы. — Прим. ред.

Таблица 2.12. Оценка энергии самозахвата дырок и электронов в KCl

| | Дырки | Электроны |
|--|-------|-----------|
| Энергия локализации $\delta\epsilon_1$ | +0,3 | +1,9 |
| Энергия поляризации решетки $\delta\epsilon_2$ | -0,5 | -0,3 |
| Энергия связи $\delta\epsilon_3$ | -1,5 | -0,3 |
| Энергия самозахвата $\delta\epsilon$ | -1,7 | +1,3 |

$\delta\epsilon = \delta\epsilon_1 + \delta\epsilon_2 + \delta\epsilon_3$ [129]; все значения энергий приведены в электронвольтах.

менее экспериментальных данных, свидетельствующих о таком кооперативном действии, пока нет. Далее, подобно тому, как это имеет место в кристаллах галогенидов щелочных металлов [181, 182], самозахват экситонов (Ванье) в кристаллах инертных газов происходит главным образом путем захвата дырок (см., например, [179]). Кроме того, явление самозахвата дырок в этих кристаллах косвенно подтверждается экспериментальными данными о низких значениях подвижностей дырок [237], порядка $10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что на четыре-пять порядков ниже соответствующих подвижностей электронов. В кристаллах полициклических ароматических углеводородов дрейфовые подвижности электронов и дырок примерно одинаковы (см. табл. 2.15); так, Шейн и др. [345] получили значения дрейфовых подвижностей электронов и дырок в направлении c' в кристалле нафталина, равные соответственно $0,44 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $0,39 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Если измеренная подвижность имеет значение порядка $1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, то, как указывает Глерум [131], трудно решить, исходя лишь из величины подвижности, какой механизм переноса зарядов предпочтительнее: основанный на зонной картине или на модели перескоков. Этот вопрос детально обсуждается в гл. 2.6.

Ввиду малости вандерваальсовых сил расстояние между молекулами полициклических ароматических углеводородов относительно велико, поэтому кулоновское взаимодействие дырки на одной молекуле с электронами на соседней молекуле незначительно, так что образование состояний X_2^+ маловероятно. Ожидалось, что в кристаллах физических димеров вроде пирена, α -перилена и α -дихлорантрацена такие центры образуются легче и должны приводить к самозахвату, но этого, по-видимому, не происходит, ибо температурная зависимость подвижности в пирене и α -перилене указывает на зонный механизм подвижности (т.е. $\mu \sim 1/T^n$, $n > 1$ [342]). Однако изученная область температур (260—350 К) слишком мала для исключения возможности того, что небольшая энергия активации все же присутствует. Если молекулы, которые должны создать один центр X_2^+ , уже находятся вблизи друг от друга, дырка может перейти от одной пары к другой без затраты энергии активации, необходимой для подготовки окружения рецептора к приему дырки с соседнего узла. В таком кристалле будет повы-

шенная вероятность самозахвата. Следует подчеркнуть, что корреляция между членами выражения (2.4.6.01) малоощутима. Например, даже в настолько похожих друг на друга кристаллах, как AgCl и AgBr, наблюдаются совершенно разные картины: в кристаллах AgCl дырки и электроны самозахвачены (дырка локализована на ионе серебра), в то время как в кристаллах AgBr при низких температурах обе частицы свободны. Это может объясняться более слабыми силами взаимодействия между ядром и внешними электронами в случае атома брома (объем которого больше), вследствие чего сродство к электрону у него меньше, чем у хлора, а следовательно, и энергия связывания добавочного электрона (дырка в Br_2^-) ниже, что в результате приводит к появлению свободной дырки. Далее, область делокализации не обязательно должна быть ограничена лишь двумя анионами; самозахваченные дырки в кристаллах AgCl образуют комплекс $(\text{AgCl})_4^{4-}$ [160, 425]. В настоящее время нет точных расчетов самозахвата в галогенидах серебра. Однако самозахват дырок вообще не произойдет, если ширина зоны для дырок не будет достаточно малой (Н. Ф. Мотт, частное сообщение). В случае галогенидов серебра следует учесть три основных фактора (А. М. Стоунхэм, частное сообщение): (а) поляризацию решетки хозяина (включая квадрупольные члены, связанные с перемешиванием электронных состояний s и d в ионе серебра); (б) ширину валентной зоны или величину эффективной массы (следует ожидать, что существенный вклад в структуру валентной зоны дадут состояния Ag^+4d в противоположность кристаллам галогенидов щелочных металлов); (в) эффект Яна — Теллера. Характер самозахвата дырок в AgCl и в AgBr будет, по-видимому, различным, поскольку ширины зон в этих веществах не одинаковы и вклады состояний Ag^+4d могут сильно различаться (У. Б. Фаулер, частное сообщение).

Возможность самозахвата избыточного электрона или дырки собственным искажением решетки при их движении была впервые отмечена Ландау [231] и подробно обсуждалась в работах Герни и Мотта [139, 276]. Перенос самозахваченного носителя может быть описан как активированный процесс перескоков от узла к узлу со скоростью

$$k \sim \exp(-E_{\text{act}}/kT), \quad (2.4.6.02)$$

где E_{act} — энергия активации. Перескоки между реальными ловушками описываются идентичным уравнением. Различие между этими ловушками и связанными с самозахватом в принципе может быть обнаружено при помощи спектроскопии оптического освобождения носителей из ловушек. Реальная ловушка образуется либо искаженной решеткой кристалла-хозяина, либо примесной молекулой. В любом случае спектр освобождения носителей из ловушек должен обнаруживать тонкую структуру, характерную для возбужденных электронных состояний захватывающих молекул [324]. Что же касается спектра освобождения из ловушек самозахваченных носителей, то он должен быть по своей природе более размытым, поскольку не нужно возбуждать никаких более высоких электронных состояний. Подробное обсуждение особенностей переноса самозахваченных носителей будет прове-

дено в гл. 2.6, где дан краткий обзор важнейших транспортных характеристик органических кристаллов.

В результате взаимодействия избыточного носителя с фононами решетки может образоваться такое искажение решетки вокруг носителя, которое не приведет к появлению самозахваченного состояния. Целесообразно рассмотреть два (довольно резко отличающихся) предельных случая такого взаимодействия. Если область искажения решетки пространственно ограничена ближайшими соседями (т.е. радиус ее примерно равен постоянной решетки), то сложная квазичастица, включающая это искажение и избыточный заряд, называется *малым поляроном*. Термин *большой полярон* применяется для описания такого состояния, при котором искажение решетки охватывает область с радиусом, значительно превышающим постоянную решетки. «Голое» зонное состояние (электрона или дырки) может быть «одето» либо акустическими, либо оптическими фононами, так что возможно широкое разнообразие поляронов. Кроме подвижных малых и больших поляронов иногда имеет смысл рассматривать локализованный полярон, который образуется, если ширина зоны малого полярона настолько сужается, что время пребывания заряда на любом узле становится весьма большим по сравнению с периодом собственных атомных (или молекулярных) колебаний. Такой полярон будет самозахвачен. Подобные соображения можно отнести и к большим поляронам, так что очевидно, что термины *локализованный*, *подвижный*, *большой* и *малый* описывают предельные решения для гамильтонианов избыточного заряда в случае взаимодействия с фононами.

а. Самозахват на оптических модах. Как известно, в кристаллах галогенидов щелочных металлов взаимодействие электронов с оптическими фононами определяется дальнедействующими кулоновскими силами. Если рассматривать кристалл как континуум, получаем известный гамильтониан Фрелиха [116]. В более простой трактовке, используя в качестве базиса локализованные волновые функции, можно рассматривать энергию поляризации электрона как модифицированное кулоновское поле:

$$V_{\text{pol}}(r) = \begin{cases} -e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r, & r \geq R, \\ f(r), & r < R; \end{cases} \quad (2.4.6.03)$$

здесь R — эффективный радиус распределения заряда, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $f(r)$ — пространственная функция, неопределенная для $r < R$, а ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость, приближенно удовлетворяющая формуле

$$\epsilon^{-1} = \epsilon^{-1}(\infty) - \epsilon^{-1}(0), \quad (2.4.6.05)$$

где $\epsilon(\infty)$ и $\epsilon(0)$ — соответственно оптическая и статическая диэлектрические проницаемости. Соотношение (2.4.6.05) вполне справедливо, поскольку в полной продольной поляризации существенна лишь составляющая на частотах инфракрасной части спектра. Это соотношение соответствует поляризации, вызванной смещением ионной решетки и частично смещением

электронов из-за изменения положения ионов. Члены, соответствующие поперечной поляризации, исчезают, поскольку напряженность электрического поля, возникающего под действием поперечной поляризации, равна нулю, а оптическая составляющая поляризации, связанная с электронно-возбужденным состоянием, уже включена в эффективную зонную массу, которая ниже обозначена через m^* . В случаях когда орбита избыточного электрона r_e велика по сравнению с постоянной решетки, задача полностью сводится к стандартной задаче об атоме водорода, решая которую, находим энергию связи

$$E_b = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_e}, \quad (2.4.6.06)$$

$$r_e = \frac{2\pi\hbar^2\epsilon\epsilon_0}{m^*e^2}, \quad (2.4.6.07)$$

где m^* — эффективная масса электрона в зоне. Выражение (2.4.6.06) формально соответствует энергии свободного электрона, движущегося по орбите вокруг положительного заряда. Однако в последнем случае используется статическая диэлектрическая проницаемость, в то время как в случае самозахвата играет роль также оптическая диэлектрическая проницаемость. К этой энергии связи следует прибавить электростатическую энергию поля поляризации вокруг электрона, приближенно равную

$$U = -\frac{1}{2} \int 4\pi r^2 \frac{\partial V_{pol}(r)}{\partial(r)} P(r) dr, \quad (2.4.6.08)$$

где $P(r)$ — локальная поляризация на единицу объема. Полная адиабатическая энергия W (предполагается, что нет потерь энергии ни на излучение, ни на возбуждение внутримолекулярных колебаний) равна сумме двух членов, определяемых формулами (2.4.6.06) и (2.4.6.08). Если масса m^* очень велика, то скорость электрона мала, и его кинетической энергией можно пренебречь. Таким образом, основной вклад в энергию связи дает член (2.4.6.03), т.е. $V_{pol}(R) \approx E_b \approx -e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 R$. На рис. 2.4.23 приводятся эквипотенциальные кривые наименьшей энергии (состояния с нулевым значением квазиимпульса) для полного адиабатического потенциала [398]. Заштрихованная область на рис. 2.4.23 при $W < 0$ соответствует самозахваченным поляронным состояниям.

При конкретном расчете самозахвата электронов форма потенциала $V_{pol}(r)$ должна быть самосогласованным образом определена через собственные состояния. Если поступить таким образом [303, 304] (см. также обзоры Фрелиха [116] и Аппеля [11]), то зонная масса перенормируется локальными фононами, и можно показать, что полная масса m^{**} будет возрастающей непрерывной функцией константы связи α , определяемой следующей формулой:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar\omega_0} \left(\frac{2m^*\omega_0}{\hbar} \right)^{1/2}, \quad (2.4.6.09)$$

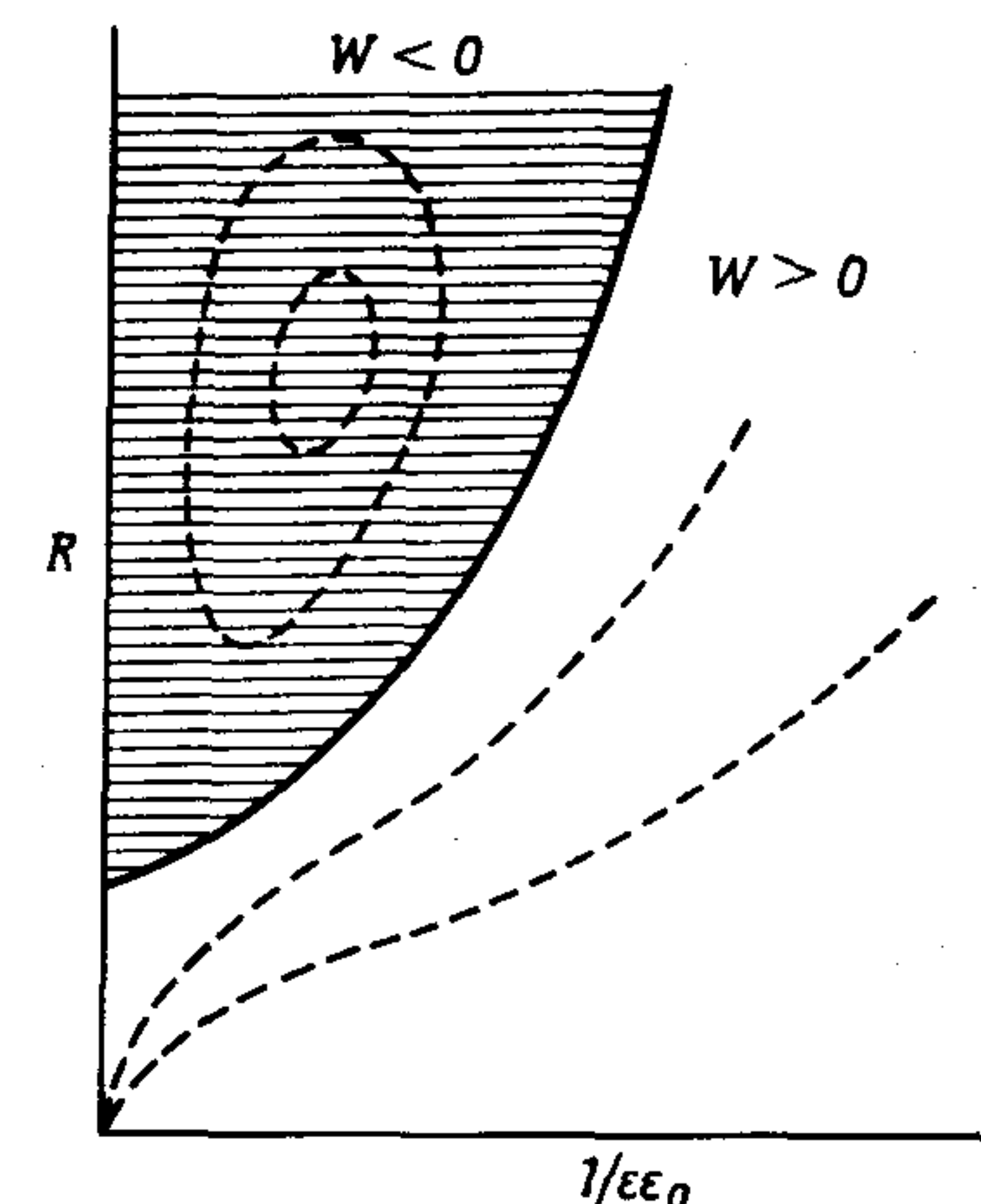


Рис. 2.4.23. Эквипотенциальные кривые адиабатической потенциальной энергии электрон-решеточного взаимодействия [398]. R — эффективный радиус области распределения зарядов, ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость [см. уравнение (2.4.6.05)]. Величина $1/\epsilon\epsilon_0$ выражает степень поляризации. Заштрихованная область $W < 0$ соответствует самозахваченным поляронам.

где ω_0 — частота оптического фонона. В пределе слабой связи ($\alpha \ll 1$), который реализуется в кристаллах GaSb и InSb [296], а также в кристаллах полициклических ароматических углеводородов [ПАУ),

$$m^{**} \equiv m^*/(1 - \alpha/6) \quad (2.4.6.10)$$

и $W \sim \alpha\hbar\omega_0$. В пределе сильной связи ($\alpha \gg 3$) $W \sim \alpha^2\hbar\omega_0$ в приближении низшего порядка и

$$m^{**} \approx 0,02m^*\alpha^4 \quad (2.4.6.11)$$

Распространение этих результатов на более высоко лежащие состояния, для которых квазиимпульс не равен нулю, а также на случай промежуточных значений констант связи ($1 < \alpha < 6$) приводит к значительным математическим трудностям и детально рассматривается в работе Аппеля [11].

Известно, что в случае галогенидов щелочных металлов и некоторых оксидов, например MgO [226], у которых $\alpha \geq 3$, образуются большие подвижные электронные поляроны. При низких температурах электроны несут свое поляризационное облако за собой, ибо эти медленные носители обладают малой кинетической энергией ($\sim 10^{-2}$ эВ), которая недостаточна для образования оптических фононов. (Оптические фононы могут образоваться только за счет кинетической энергии; в некоторых случаях эта энергия обеспечивается внешним полем.) Такие поляроны ведут себя в некотором смысле как частицы с тяжелой массой m^{**} , которые испытывают типичное рассеяние на примесях в кристалле, а также на разных видах колебаний решетки. Экспериментальное подтверждение существования больших поляронов основано на измерении температурной зависимости подвижности электронов и на определении эффективной массы m^{**} методом циклотронного резонанса. В противоположность кристаллам галогенидов щелочных металлов большие поляроны — свободные или самозахваченные — не образуются в молекулярных кристаллах полиаценов. Такое заключение под-

тверждается отсутствием самозахвата экситонов в результате взаимодействия экситонов с межмолекулярными фононами, как это уже отмечалось в разд. 1.4.12 (см. также [5]).

б. Самозахват на акустических модах. Возможная роль акустических мод колебаний в самозахвате электронов (или дырок) обсуждалась в работе Тоёдзавы [399]. Его анализ применим также и для других видов ближнего фононного взаимодействия. Взаимодействия носителя с оптическими и с акустическими фононами существенно отличаются друг от друга. В случае акустических фононов возникает локальная деформация, которая связывает носитель в области деформации, в отличие от взаимодействия с оптическими фононами, которое является дальнедействующим.

Даже при наличии потенциальной ямы, но при отсутствии поляризующего воздействия не обязательно возникают устойчивые состояния. В любом случае для существования устойчивого захваченного состояния необходимо выполнение следующего условия:

$$\delta \equiv \frac{2m^*|V|}{\hbar^2} R^2 > \left(\frac{\pi}{2}\right)^2, \quad (2.4.6.12)$$

где R — радиус взаимодействия между фононом и носителем, а V — потенциальная энергия деформации, т.е. глубина трехмерной прямоугольной ямы. В случае самозахвата с помощью акустических фононов потенциальная яма, однако, возникает только в результате поляризации решетки избыточным зарядом. Поляризация требует затраты энергии, и лишь ее возмещение за счет достаточно большой энергии связывания может обеспечить создание самозахваченных состояний. Область, в которой полная энергия отрицательна, показана на рис. 2.4.24 заштрихованным участком, лежащим за сплошной линией, у которой $\delta > (\pi/2)^2$.

Адиабатические эквипотенциальные кривые полной энергии состояний с нулевым квазиимпульсом представлены на рис. 2.4.24 для случая, когда

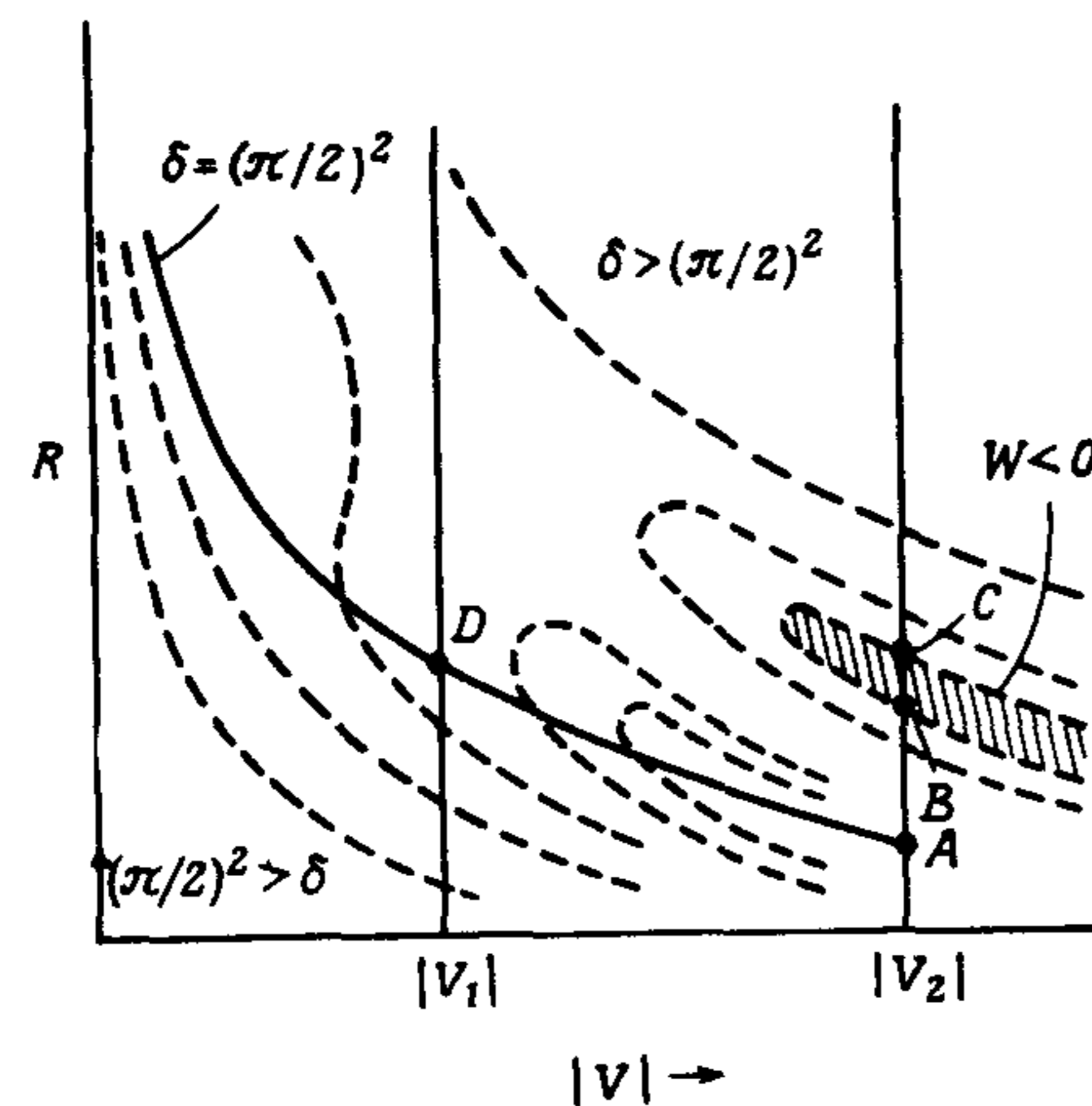


Рис. 2.4.24. Эквипотенциальные кривые адиабатической потенциальной энергии для системы электрон — акустические фононы, полученные в модели упругого континуума (штриховые линии) [398]. R — радиус взаимодействия между акустическим фононом и носителем, V — потенциал деформации (см. разд. 1.4.12). Сплошная линия отображает величину $\delta = (\pi/2)^2$, где δ определяется уравнением (2.4.6.12). Заштрихованная область соответствует образованию связанного состояния ($W < 0$). Отметим, что точки A и D находятся на линии раздела между $\delta > (\pi/2)^2$ и $\delta < (\pi/2)^2$.

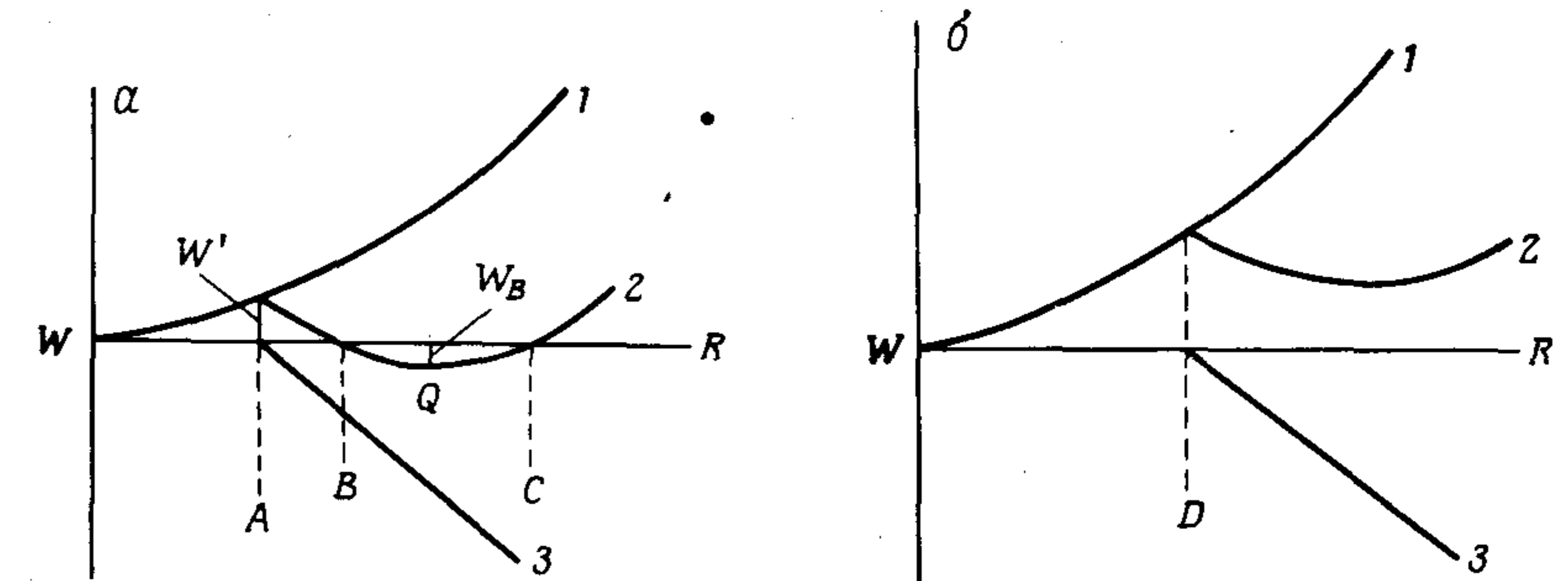


Рис. 2.4.25. Зависимость потенциальной энергии от конфигурационной координаты для двух различных сил взаимодействия между электроном и акустическим фононом [278]. Буквы A , B , C и D обозначают положения, соответствующие рис. 2.4.24. Кривая 1 представляет упругую энергию, 2 — полную энергию, 3 — энергию электрона. В случае a образуются самозахваченные малые поляроны с энергией связи W_B . В случае b самозахваченные состояния не образуются. R обозначает радиус взаимодействия.

упругая энергия возникает в результате деформации решетки ($U \sim R^3|V|$ [398]). Самозахваченные состояния возникают в области, где $W < 0$ (заштриховано). Конфигурационные диаграммы для потенциалов воздействия $|V_1|$ и $|V_2|$, отмеченных на этом рисунке, приведены на рис. 2.4.25. В случае a взаимодействие $|V_2|$ достаточно сильно, что создает возможность самозахвата избыточного носителя с энергией связывания W_B , в то время как в случае b не происходит образования самозахваченного полярона. Характеристики переноса в этих предельных случаях обсуждаются в разд. 2.6.2. Согласно предположению Мотта и Стоунхэма [278], в случае образования малого связанного полярона (рис. 2.4.25, a) система должна проходить через потенциальный барьер (W'), что связано с запаздыванием образования малого полярона на время, необходимое для деформирования решетки. При высоких температурах время захвата τ будет пропорционально $\exp(W'/kT)$, а при низких температурах, когда $W' < k\theta_D$, где θ_D — дебаевская температура, $\tau \sim \exp(4W'/\hbar\omega)$, где ω — частота активной моды, а коэффициент пропорциональности обычно порядка 10^{-12} с. Исходя из этих соображений, Мотт и Стоунхэм [278] интерпретируют время запаздывания ($\sim 10^{-5}$ с) в диапазоне изменений энергии активации (от 0,13 до 0,37 эВ) для переноса дырки в SiO_2 как время задержки, необходимое для самозахвата [168, 169, 170]. При $\tau = 10^{-5}$ с и $\hbar\omega = 0,1$ эВ получается высота барьера $W' = 0,4$ эВ (рис. 2.4.25, a); соответствующая энергия связи полярона, которая примерно в два раза больше термической энергии активации, равна $\sim 0,74$ эВ. Данных об измерении времени задержки такого рода в органических кристаллах пока нет.

Условие появления самозахвата на акустических фононах (рис. 2.4.25, a) при $T = 0$ можно записать [399] с помощью константы связи g в следую-

шем виде:

$$g = \frac{0,035 |V^2| (m^*/m)}{C \cdot a}, \quad (2.4.6.13)$$

где V — потенциальная энергия деформации в эВ (см. уравнение (2.4.6.12)), m^* — эффективная масса, m — масса свободного электрона, a — постоянная решетки (в Å), а C — «средняя» упругая постоянная (в 10^{12} дин·см $^{-2}$). Чтобы произошел самозахват, необходимо, чтобы g превышало критическое значение $g_c \approx 1$. Очевидно, большая эффективная масса m^* , соответствующая узким зонам, способствует самозахвату на акустических модах. Узкая зона отвечает слабому межмолекулярному взаимодействию; в данном случае акустический фоновый, хотя он и представляет собой слабое возмущение, достаточно силен, чтобы вызвать самозахват путем увеличения константы связывания. При значениях $g < g_c$ подвижное состояние, характерное для слабо связанной системы акустический фоновый — электрон — решетка, более устойчиво. При малых изменениях вблизи значения g_c сосуществуют оба типа избыточных носителей. В дальнейшем Эмин [101] пришел к подобному заключению при более строгом рассмотрении самозахвата на оптических фононах. Он исследовал вариационные решения трехмерного аналога холштейновой модели молекулярного кристалла [161, 162, 163] для ненулевых температур. Пренебрегая дисперсией фоновых частот, т.е. предполагая, что $\omega(q) = \omega_0$, можно записать условие существования состояний малых поляронов с $k = 0$:

$$\frac{7 E_b}{3 \hbar \omega_0} \frac{6J}{\hbar \omega_0} (2N + 1)^2 \exp \left[- \left(\frac{E_b}{\hbar \omega_0} \right) (2N + 1) \right] \leq 1, \quad (2.4.6.14)$$

где J — энергия взаимодействия между ближайшими соседями в отсутствие фононов, E_b — энергия связи малого полярона при отсутствии межмолекулярного взаимодействия ($J = 0$), т.е.

$$E_b = A^2 / 2M\omega_0^2, \quad (2.4.6.15)$$

где M — соответствующим образом приведенная атомная (молекулярная) масса, а A — силовая константа в случае линейного электрон-решеточного взаимодействия. Величина N в выражении (2.4.6.14) есть заселенность уровня энергии в фоновом спектре, равная

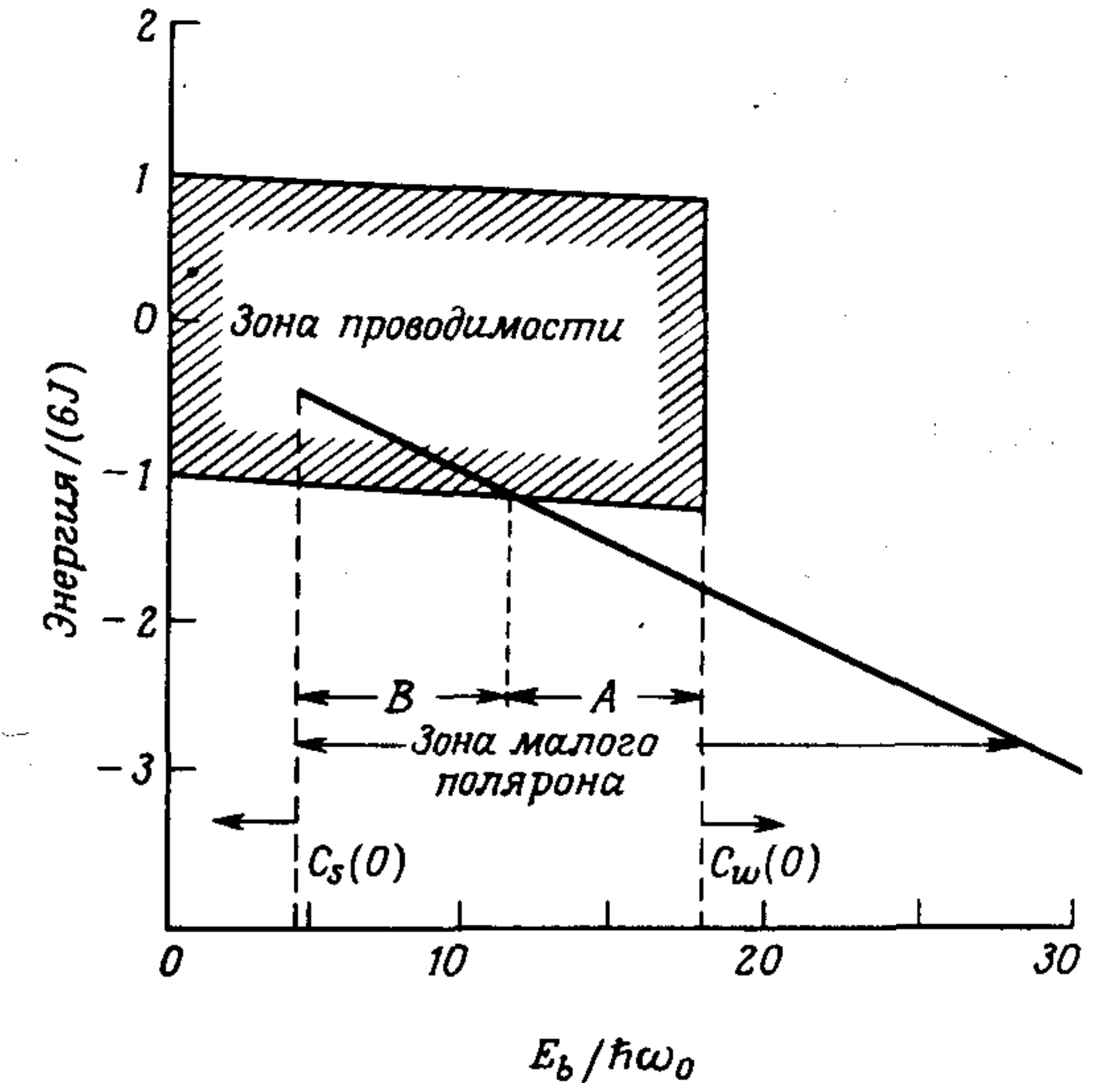
$$N = [\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1]^{-1}. \quad (2.4.6.16)$$

Слабо связанные подвижные состояния образуются при условии

$$\frac{E_b}{6J} \leq 0,18 \left(\frac{6J}{\hbar\omega_0} \right) (2N + 1). \quad (2.4.6.17)$$

Это, как можно показать, физически соответствует наблюдению, что образование малых поляронов не имеет места, если скорость создания локальных деформаций, вызванных присутствием носителя, меньше максимальной локальной скорости колебаний v_{max} . Таким образом, если ско-

Рис. 2.4.26. Одноэлектронный энергетический спектр, представленный как функция величины электрон-решеточного взаимодействия $E_b/\hbar\omega_0$, при $6J/\hbar\omega_0 = 10$ и при $T = 0$ К [101]. По ординате отложена энергия связанной системы минус нулевая колебательная энергия, измеренная в полуширинах зоны жесткой решетки $6J$. В фазе сосуществования $C_s(0) \leq E_b/\hbar\omega_0 \leq C_w(0)$ можно отличить два типа малых поляронов (см. текст). Области более или менее подвижных поляронов помечены соответственно буквами B и A .



рость локальной деформации $v = at$, где ускорение $a = A/M$, а время локализации носителя $\tau \approx \hbar/6J$, то получаем выражение

$$v = (A/M)(\hbar/6J) < v_{max} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_0(N + 1/2)}{M}}. \quad (2.4.6.18)$$

Механизмы, приводящие к увеличению τ (например, разупорядочение), увеличивают вероятность образования малых поляронов. Пример энергетического спектра, связанного с избыточным электроном при $T = 0$ К, представлен на рис. 2.4.26. Как показал Эмин [101], связанный полярон малого радиуса может существовать лишь в том случае, если энергия фонона не превышает энергию связи состояния. Это описывается условиями устойчивости $E_b/\hbar\omega_0 > C_s(0)$ для существования малых поляронов и $E_b/\hbar\omega_0 < C_w(0)$ для существования подвижных состояний. В промежутке между этими двумя предельными значениями величины электрон-решеточного взаимодействия оба состояния сосуществуют. По мере повышения температуры изменение заселенности фоновых уровней приводит к сдвигу в области устойчивости этих состояний. Направление этого сдвига показано стрелками на рис. 2.4.26. Эмин [101] подробно обсуждает, каким образом это расширение фазы сосуществования может обусловить температурно зависимый переход проводимости. Применяя данный формализм к молекулярным кристаллам полиаценов, следует учесть, что ширины их электронных зон сильно анизотропны (~ 20 см $^{-1}$ в направлении c' по сравнению с ~ 800 см $^{-1}$ в плоскости ab). При $\hbar\omega_0 \approx 80$ см $^{-1}$ и ширине зоны $\sim 6J$ из выражений (2.4.6.14) и (2.4.6.17) следует зоноподобное движение электрона в плоскости ab и образование малых поляронов при его движении в

направлении c' . Имеются данные, подтверждающие зонный характер движения носителей в плоскости ab у ряда органических кристаллов в ограниченном температурном интервале (см.: разд. 2.6.2). С другой стороны, в направлении c' экспериментально наблюдаемые подвижности электронов не обнаруживают термической активации, т.е. самозахвата как дырок, так и электронов, по-видимому, не происходит. Таким образом, теория малых поляронов не в состоянии объяснить подвижности электронов в направлении c' (см. разд. 2.6.2). Это, очевидно, связано с высокой степенью диагональной и внедиагональной разупорядоченности, характерной для этих кристаллов (см. разд. 2.6.2). Следует подчеркнуть, что процессы образования малых поляронов, описываемые уравнениями (2.4.6.14) и (2.4.6.17), не учитывают этих обстоятельств.

2.4.7. Механизмы освобождения носителей из ловушек

Носители, захваченные в объеме кристалла и на его поверхности, могут снова обрести подвижность в различных процессах освобождения из ловушек. Так, опустошение ловушек может произойти в результате поглощения фононов из локального окружения, т.е. в процессе термического освобождения из ловушек. Вероятность $p(E_t)$ освобождения электрона в единицу времени из ловушки, находящейся на глубине E_t ниже уровня проводимости E_c , определяется обычной больцмановской зависимостью

$$p(E_t) = \nu \exp[-(E_c - E_t)/kT], \quad (2.4.7.01)$$

где $\nu = \nu \sigma N_c$ — частотный фактор, характеризующий вероятность освобождения электрона из ловушки; ν — тепловая скорость свободного электрона в зоне проводимости; σ — сечение захвата электрона ловушкой и N_c — эффективная плотность состояний в пределах kT от края зоны проводимости. Термическое освобождение носителя всегда имеет место, и его можно отличить от других механизмов, проводя эксперименты при достаточно низкой температуре, когда термическое освобождение не в состоянии конкурировать с ними. Из выражения (2.4.7.01) следует, что более вероятно термическое освобождение из мелких ловушек, чем из глубоких. Глубину ловушки можно определить следующим образом. Ловушки могут быть заполнены либо дырками, либо электронами при помощи инъекции из подходящих контактов при низкой температуре. Затем температура по заданной программе поднимается и носители термически освобождаются, создавая характеристический ток. По температурной зависимости тока освобожденных из ловушек носителей можно определить величину E_t . Этот ток называется термически стимулированным током (ТСТ) и будет обсуждаться в гл. 2.8.

Помимо термического освобождения возможно также освобождение носителей из ловушек оптическим путем или под воздействием электрического поля. Поглощенный свет может освободить носители непосредственно (фотон поглощается захваченным зарядом) или косвенно (через образова-

ние триплетного или синглетного экситона, которые затем взаимодействуют с захваченным зарядом). Внешнее поле может содействовать освобождению носителя из ловушки, уменьшая высоту потенциального барьера, удерживающего заряд в локализованном состоянии. Это явление, известное под названием эффекта Пула — Френкеля в случае, когда носитель захвачен в кулоновской потенциальной яме, созданной зарядом противоположного знака, обсуждается в разд. 6.5.2.

Если носитель захвачен на нейтральном узле, тогда освобождающее действие внешнего поля значительно слабее. В этом случае энергия поляризации P , которую приобретает захваченный носитель в результате образования индуцированных диполей на молекулах на расстоянии r от него, равна

$$P(\alpha) = -e^2\alpha/2r^4, \quad (2.4.7.02)$$

где α — средняя поляризуемость молекулы. Таким образом, энергия поляризации уменьшается как r^{-4} в отличие от зависимости r^{-1} , характерной для кулоновского взаимодействия между двумя зарядами. Энергия поляризации может достигать значения 0,5 эВ для заряда, захваченного на дефекте, и она сосредоточена в ближайших двух молекулярных слоях ($\sim 10^{-7}$ см) вокруг иона. Чтобы преодолеть такую энергию поляризации и оказать заметное влияние на глубину ловушки, внешнее поле должно иметь напряженность порядка 10^6 В/см.

В тех случаях, когда фотоны или экситоны поглощаются носителями, которые уже находятся внутри кристалла и захвачены на ловушках, будет применяться термин фотоусиление тока. Сюда относится также случай, когда захваченные носители создаются внутри кристалла на контакте кристалл — электрод путем инъекции носителей из электрода. Энергия, поглощенная захваченным носителем либо непосредственно, либо косвенно, поднимает локализованный носитель с основного состояния на более высокий возбужденный локализованный уровень, связанный с ловушкой. Если возбужденное состояние (или термически релаксированное возбужденное состояние) попадает в континуум зоны проводимости, свободный носитель в нем может быть создан путем автоионизации. Прямые переходы из основного состояния захваченного носителя в континуум, по всей вероятности, неэффективны вследствие малой силы осциллятора перехода в состоянии континуума в зоне проводимости.

Освобождение дырки из ловушки посредством поглощения света продемонстрировано [196] на примере положительного иона тетрацена в антраcene. Спектр фотоусиленной проводимости представлен на рис. 2.4.27. Пики на кривой рис. 2.4.27 могут быть отнесены к спектру положительного иона тетрацена в антраcene; характеристики соответствующих разрешенных линий приводятся в табл. 2.13. Полуширина этих линий меньше ширины зоны, которая составляет $\sim 0,01$ эВ (80 см^{-1}). Это указывает на то, что перекрытие уровней иона тетрацена с уровнем валентной зоны антрацена очень слабое. Возможно, что действительный перенос дырки от иона тетрацена в валентную зону происходит не прямым путем, а через промежу-

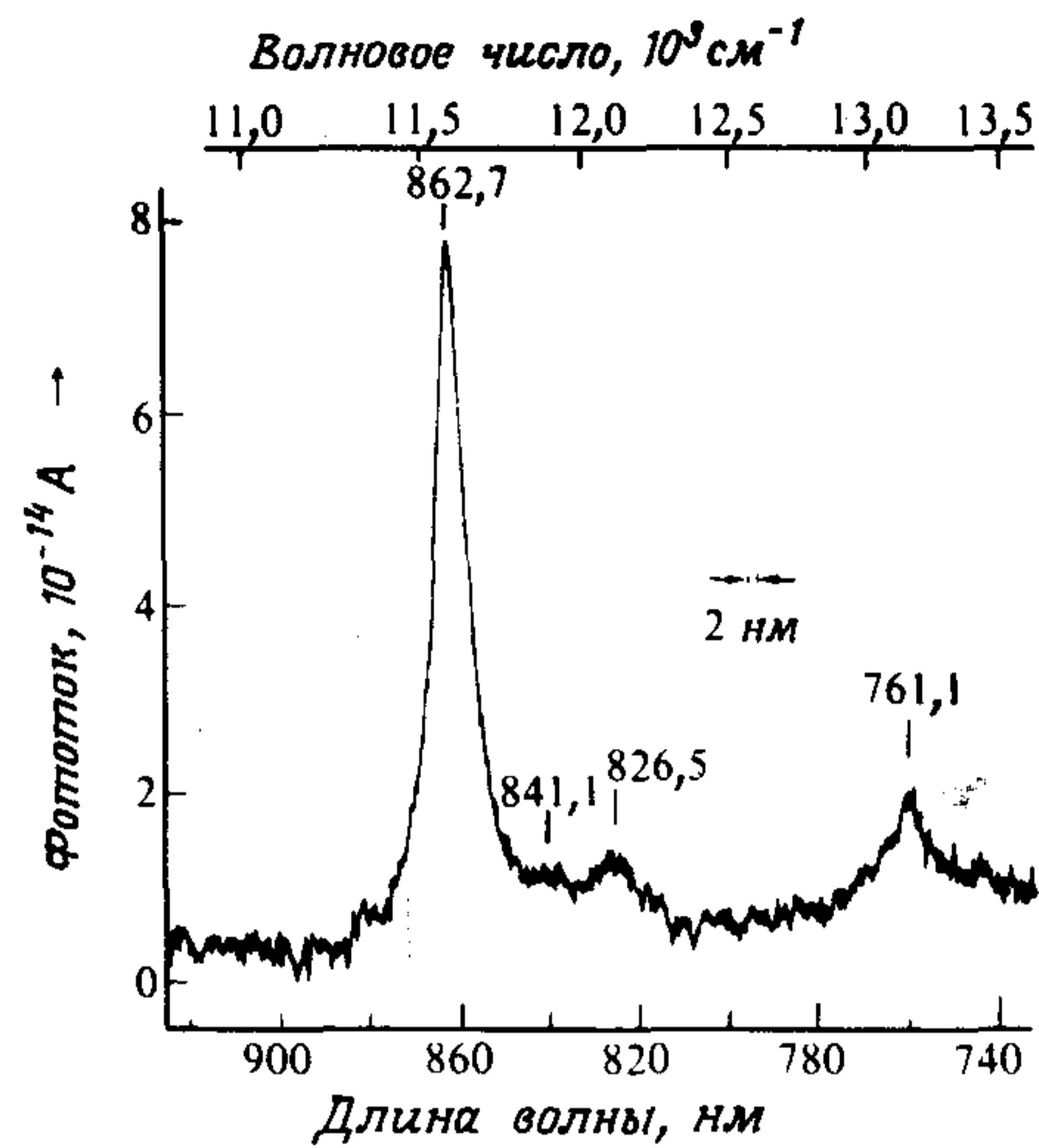


Рис. 2.4.27. Спектральное распределение квантового выхода фотоусиленного тока в кристалле антрацена, легированного тетраценом (10^{-6} моль/моль) при 83 К [196]. Линия калибровки (показана пунктиром) соответствует линии ртути 435,83 нм во втором порядке, т. е. 871,66 нм. Спектр снимался в направлении возрастания длин волн; спектральная ширина щели 2 нм.

точную стадию с участием молекул антрацена в смещенных узлах решетки вблизи иона тетрацена, как это иллюстрируется рис. 2.4.28. Из рисунка видно, что молекула тетрацена, окруженная смещенными молекулами антрацена, ведет себя почти так же, как изолированная молекула, практически без какого-либо взаимодействия с зоной проводимости кристалла антрацена. Возможно, именно по этой причине полосы спектра фотоосвобождения дырки из иона тетрацена так узки. Во всяком случае, возможности применения фотоусиления в качестве метода получения четких спектров ионов примесей совершенно очевидны.

Таблица 2.13. Длины волн и энергии максимумов в спектре положительных ионов тетрацена при фотоосвобождении дырок из ловушек в кристалле антрацена, легированного тетраценом [196]

| Длина волны, нм | Энергия, см^{-1} | Ширина на половине высоты, см^{-1} | Интенсивность ¹⁾ |
|-----------------|---------------------------|---|-----------------------------|
| $863,0 \pm 1$ | $11\,584 \pm 15$ | 110 | 1 |
| $842,0 \pm 3$ | $11\,873 \pm 40$ | 50 | $\sim 0,1$ |
| $826,5 \pm 2$ | $12\,098 \pm 20$ | 70 | $\sim 0,1$ |
| $761,1 \pm 2$ | $13\,136 \pm 20$ | ≤ 200 | $\sim 0,15$ |

¹⁾ Относительная интенсивность каждого пика.

Применение оптического освобождения зарядов из заполненной ловушки в валентную зону можно в принципе использовать для определения ширины последней. Если, например, валентная зона широка, можно ожидать значительного уширения полос в спектре возбуждения фотоусиленной проводимости. Однако в случае ловушки, созданной молекулой примеси в присутствии смещенных молекул кристалла-хозяина вблизи иона, надежность применения спектров возбуждения фотоусиленной проводимости для получения ширины валентной зоны весьма проблематична, поскольку энергия захваченного заряда может иметь ряд значений. Положение было бы иным, если бы заполненная ловушка представляла собой молекулу хозяина в менее деформированной области.

Спектральное распределение квантового выхода фотоусиленного тока позволяет в принципе установить отличие роли экситонов в усилении тока от их участия в процессе инжекции с поверхности. В случае фотоинжекции с участием экситонов ток пропорционален градиенту концентрации экситонов у поверхности, и следует ожидать аналогичной зависимости (пропорционально коэффициенту поглощения) для спектрального распределения квантового выхода при условии, что экситоны доминируют в процессе инжекции. В случае освобождения носителей из ловушек экситонами в объеме спектральное распределение квантового выхода фотоусиленного тока будет обратно пропорциональным коэффициенту поглощения, поскольку по мере увеличения глубины проникновения падающего света экситон встречает на своем пути больше носителей. Впервые такие наблюдения в органических

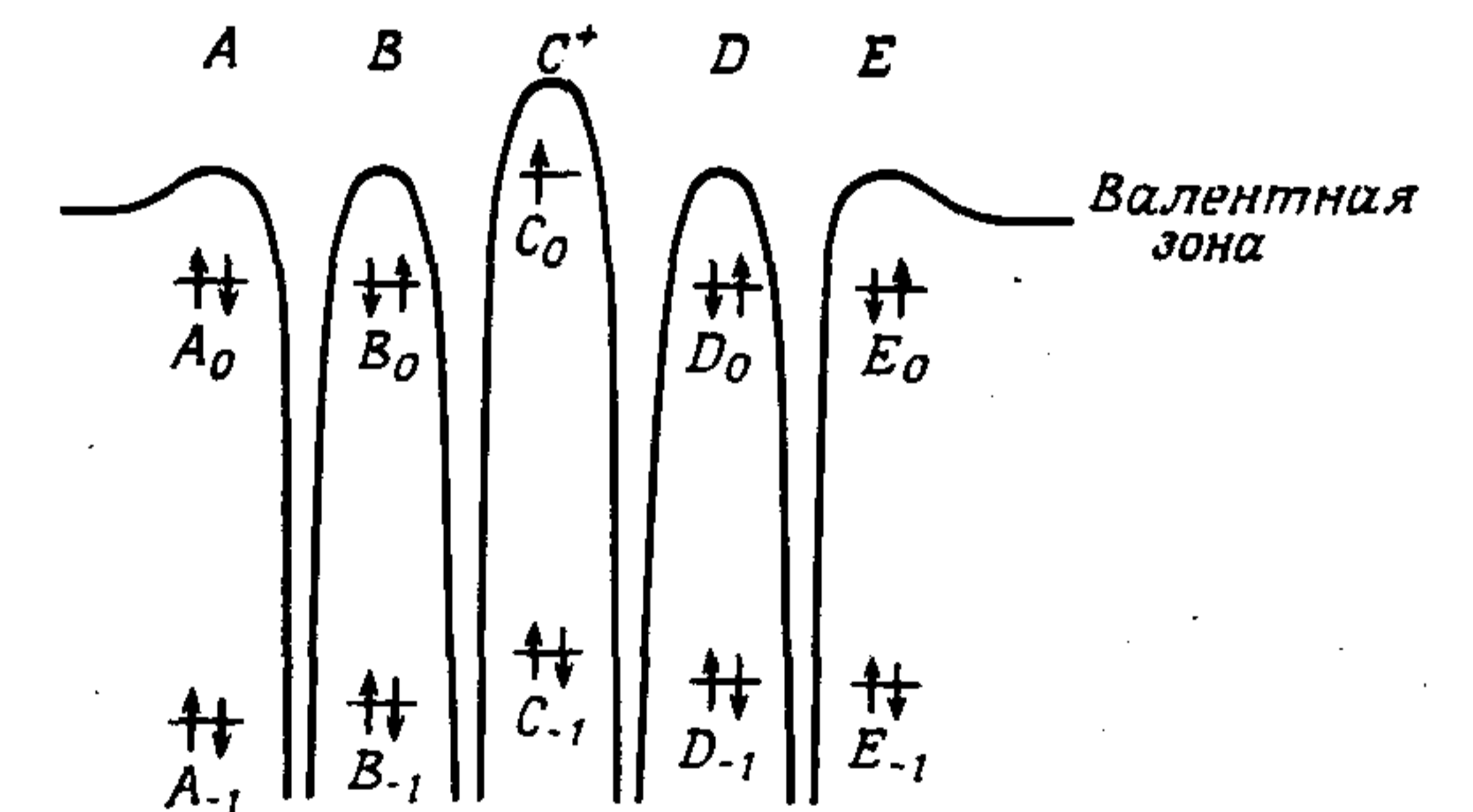


Рис. 2.4.28. Оптическое освобождение дырок из ловушек в решетке антрацена, содержащей положительный ион тетрацена C^+ , A , B , D , E , представляют потенциальные ямы вокруг смещенных молекул антрацена (A , B , D , E) и положительного иона тетрацена (C^+). В ходе оптического освобождения из ловушек электрон на предпоследнем заполненном уровне тетрацена C_{-1} возбуждается на уровень вакансии C_0 , оставляя «горячую» дырку на C_{-1} . Электрон туннелирует из B_{-1} или D_{-1} в вакансию C_{-1} с переносом горячей дырки на B_{-1} (или D_{-1}). Горячая дырка рекомбинирует с электроном на B_0 (или D_0) с переносом дырки на уровень B_0 (или D_0). Дырка теперь может совершить переход в зону дырочной проводимости или вернуться назад к молекуле тетрацена. Электронный переход из C_0 на разрыхляющую орбиталь требует значительно более высокой энергии.

диэлектриках были сделаны Баузером и Руфом [27]. Если при этом процесс освобождения носителей из ловушки осуществляется триплетными экситонами (T), то взаимодействие триплетного состояния с захваченным носителем в дублетном состоянии может быть описано следующим образом:

$$T_{+1,0,-1} + D_{\pm 1/2} \rightarrow S_0 + D_{\pm 1/2}^* \quad (2.4.7.03)$$

$$D_{\pm 1/2}^* \rightarrow \text{нейтральный дефект} + e^{\pm}, \quad (2.4.7.04)$$

где индексы соответствуют спиновым квантовым числам. Поскольку возможны различные комбинации спинов, фотоусиленные токи будут чувствительны к внешнему магнитному полю, как это уже отмечалось в разд. 1.7.4. Здесь $D_{\pm 1/2}$ и $D_{\pm 1/2}^*$ обозначают захваченный носитель в основном и возбужденном состояниях соответственно, S_0 — основное состояние, а e^{\pm} — подвижный заряд любого знака. Пример оптического освобождения носителя из ловушки, ясно свидетельствующий как о присутствии триплетного экситона, так и об освобождении из ловушки фотоном, представлен на рис. 2.4.29. В этом случае заряды освобождались при освещении кристалла излучением от перестраиваемого инфракрасного источника. Структура спектра в области длин волн $0,6 \leq \lambda \leq 0,7$ мкм для беспримесных кристаллов обусловлена очень слабым триплетным поглощением, как было установлено при помощи косвенных измерений спектра возбуждения запаздывающей флуоресценции (см. разд. 1.7.4, а также работы [16, 411]). Отсутствие этих пиков в спектре фототока при введении 10^{-6} моль/моль тетрацена в решетку антрацена является результатом высокоэффективного тушения триплетных экситонов молекулами тетрацена. Оно свидетельствует также о подвижности триплетных экситонов в решетке кристалла-хозяина, поскольку концентрация тушителя настолько незначительна, что только подвижные экситоны могут быть так эффективно потушены. Дополнительным доказательством участия триплетных экситонов в процессе освобождения носителей из ловушек в режиме фотоусиленных токов является характерная анизотропия зависимости процессов освобождения из ловушек от магнитного поля (о действии магнитного поля на процесс освобождения носителей из ловушек см. в разд. 1.7.3). Ярко выраженный пик, обозначенный буквой V на рис. 2.4.29, а, приписывается прямому поглощению фотона захваченной дыркой на молекуле тетрацена (Tc):



Это предположение подтверждается: (а) отсутствием данного пика в спектре поглощения беспримесного кристалла; (б) положением пика в спектральном распределении квантовой эффективности фотопроводимости при 11560 см^{-1} (что очень близко к первому электронному переходу однозарядного положительного иона тетрацена в растворе, который происходит при 11750 см^{-1} [1]) и (в) отсутствием этого пика при комнатной температуре, что находится в согласии с данными о наблюдении дырочной ловушки тетрацена глубиной 0,42 эВ по пику термоусиленного тока (ТСТ) при 209 К; эти ловушки быстро опустошаются при комнатной температуре

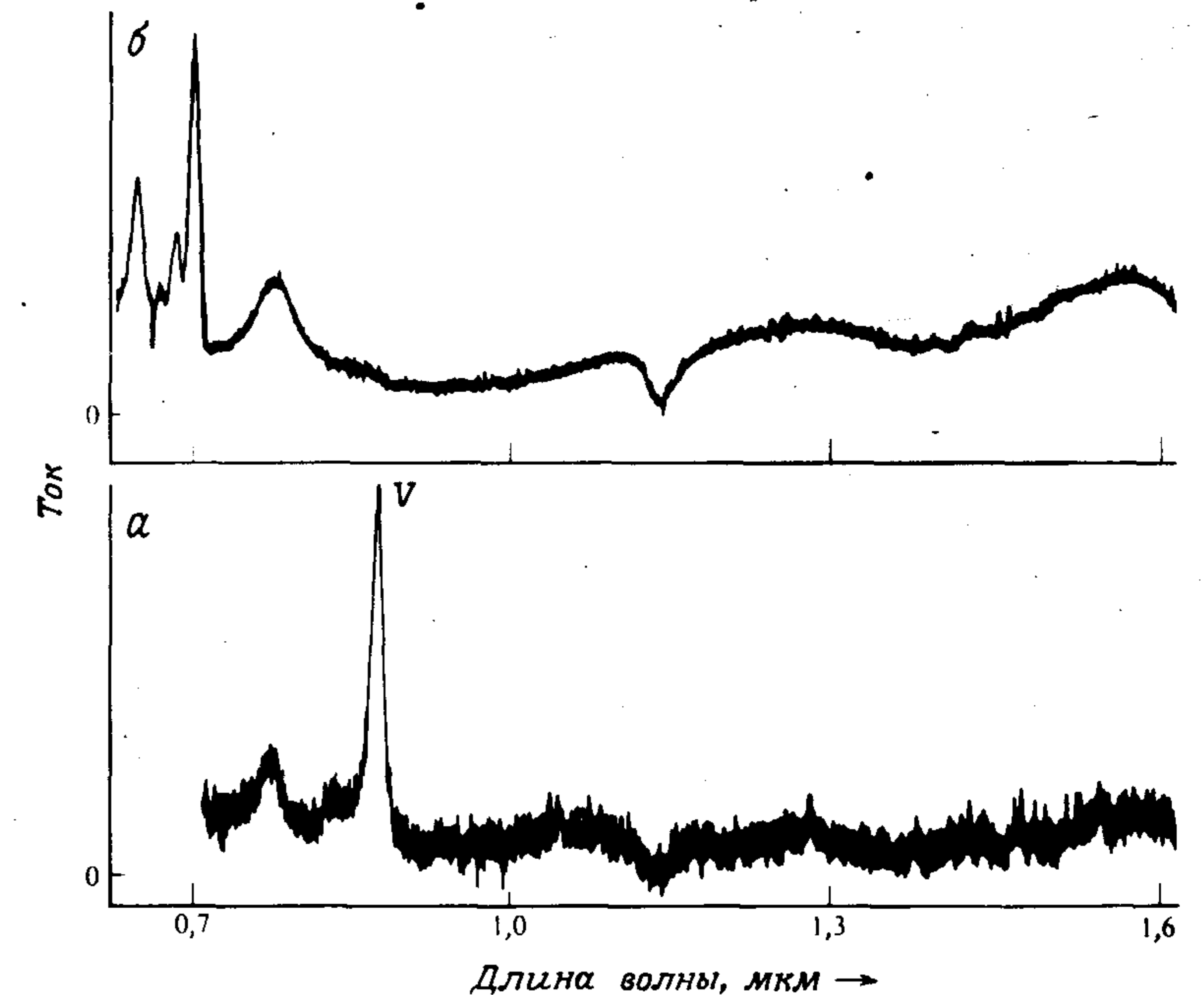


Рис. 2.4.29. Спектр возбуждения фотоусиленных токов в кристалле антрацена, легированном тетраеном (10^{-6} моль/моль) (а) и в чистом кристалле (б) при 83 К. Следует обратить внимание на наличие в спектре для чистого кристалла (б) в области ниже 0,7 мкм полосы, обусловленной освобождением носителей из ловушек триплетными экситонами. Максимальные токи в случаях а и б равны соответственно $3 \cdot 10^{-13}$ и $6 \cdot 10^{-14}$ А [324].

(Г. Рорбахер, докторская диссертация, Штуттгарт, 1974). Отсутствие оптического освобождения дырок из ловушек для энергий ниже 1,43 эВ или выше 0,42 эВ свидетельствует о прямом переходе в положительном ионе тетрацена, согласно процессу а в уравнении (2.4.7.05), с последующей автоионизацией в континуум (процесс б).

Освобождение дырок из ловушек в антраcene синглетными экситонами и фотонами исследовано в работе [348]. Авторы инжектировали дырки в антрацен с помощью контакта (SnO_2), прижатого к кристаллу антрацена. Поскольку площадь контакта в случае прижатых электродов не известна, значение постоянной освобождения из ловушки получено с некоторой неопределенностью. Рассмотрим сначала освобождение захваченных дырок из ловушек синглетными экситонами. Дырки освобождались слабо поглощаемым светом в области длины волн 427—440 нм, так что поверхностные факторы не влияли на освобождение. Фотоусиленный ток создавался путем генерации свободных носителей с концентрацией n_c , где

$$n_c \approx \alpha_{SH} n_s n_p \tau_p \approx \alpha_{SH} k_s I_s \tau_s n_p \tau_p. \quad (2.4.7.06)$$

Здесь α_{SH} — постоянная скорости освобождения дырок синглетными экситонами, n_s и n_p — концентрации синглетных экситонов и дырок соответственно, τ_p — время жизни свободной дырки до повторного захвата. В свою очередь величина n_s равна постоянной скорости генерации $k_s I_s \tau_f$, где k_s — коэффициент поглощения света, I_s — интенсивность света, а τ_f — время жизни синглетного экситона по отношению к флуоресценции (учитывая высокую эффективность флуоресценции антрацена, оно принято равным естественному времени жизни). Постоянная скорости освобождения из ловушки может быть получена следующим образом. Измерение импульсных токов, полученных при вспышке света длительностью менее времени пролета, позволяет рассчитать плотность свободных носителей $n_c \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$; оценка величины $k_s I_s$ дает $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\tau_f = 10^{-8} \text{ с}$; величина $n_p \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ была получена из соотношения для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) (см. разд. 2.7.1):

$$n_p = \epsilon \epsilon_0 U / eL^2, \quad (2.4.7.07)$$

где $\epsilon = 3,4$, $\epsilon_0 = 9 \cdot 10^{-14} \text{ Кл} \cdot \text{В}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $U = 2750 \text{ В}$, $L = 0,3 \text{ см}$, e — заряд электрона, а $\tau_p \approx 10 \text{ мкс}$ (главным образом вследствие захвата молекулами тетрацена). Подставляя все эти величины в соотношение (2.4.7.06), находим значение $\alpha_{SH} \approx 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. По-видимому, оно слишком велико, поскольку постоянная скорости для тушения синглетного экситона захваченной дыркой, измеренная в работе [183], равна $\sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Это в сущности означает, что каждый синглетный экситон, потушенный ловушкой, освобождает носитель. В более ранних работах Поуп и др. [316] изучали модуляцию флуоресценции взаимодействия между синглетными экситонами и носителями в приповерхностной области вблизи золотого электрода на поверхности антрацена и оценили эффективность освобождения носителей из ловушек величиной порядка 10^{-2} . Это может служить указанием на то, что освобождение носителей из потенциальной ямы зеркального изображения вблизи металлического электрода менее эффективно, чем в объеме. Изучалось также [348] освобождение дырок из ловушек фотонами; при этом получено среднее значение сечения $\langle \sigma_{\phi H} \rangle$, равное $5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ в области длин волн 430—550 нм.

2.4.8. Рекомбинационная люминесценция

Подвижные электроны (дырки), созданные путем инжекции, термического освобождения из ловушек или оптического возбуждения, могут: а) рекомбинировать с дыркой (электроном) и претерпевать излучательный или безызлучательный распад; б) захватываться дефектами или в) выйти из кристалла, если он имеет контакты. В случае двойной инжекции как электронов, так и дырок в объем кристалла они могут в дальнейшем рекомбинировать с образованием различных возбужденных состояний, например синглетных и триплетных экситонов и экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов). Люминесценция, которая испускается при таких условиях в ре-

зультате распада экситона, называется электролюминесценцией, и поскольку триплетные экситоны, образованные путем рекомбинации носителей, могут распадаться с запаздыванием через триплет-триплетное слияние с образованием синглетного экситона (см. разд. 1.7.2), то в электролюминесценции имеются быстрая и запаздывающая компоненты. Известно, что структурные дефекты в неорганических полупроводниках действуют как центры рекомбинации. Подобным же образом пространственное распределение электролюминесценции является функцией не только подвижности носителей, но зависит также и от типа ловушек для носителей. Кинетика двойной инжекции и последующей рекомбинации обсуждается в гл. 2.7. Рекомбинационное излучение может происходить также и на поверхности раздела кристалл — электрод, однако подобные явления на органических кристаллах пока мало изучены.

Глава 2.5.

Механизмы инжекции носителей заряда у поверхности кристалла

Как указывали Мотт и Герни еще много лет назад, диэлектрик способен проводить относительно сильный ток при комнатной температуре, если контакты позволяют ввести в него избыточные свободные носители заряда. Подвижные носители могут быть введены различными способами; если они поступают через границу поверхности, такой процесс называется инжекцией заряда. Существенной особенностью инжекции является повышенная концентрация подвижных носителей заряда в приповерхностной области по сравнению с объемом кристалла. Такая повышенная плотность носителей у поверхности, по-видимому, связана с более благоприятными энергетическими условиями. Некоторые из этих условий рассмотрены ниже.

2.5.1. Термическая инжекция

а. Инжекция из металлов. В вакуумном диоде свободные электроны поступают от накаливаемого катода. При высоких температурах кинетическая энергия электронов в катоде становится достаточно высокой, чтобы измеримая доля этих электронов могла преодолеть потенциальный барьер на поверхности катода и перейти в вакуум, через который они переносятся к аноду. Этот процесс называется термоэлектронной эмиссией. Если пренебречь существованием поверхностных состояний в диэлектрике и двойных слоев на поверхности металлического электрода, то уровни энергии в электродах и в диэлектрике перед осуществлением контакта можно предста-

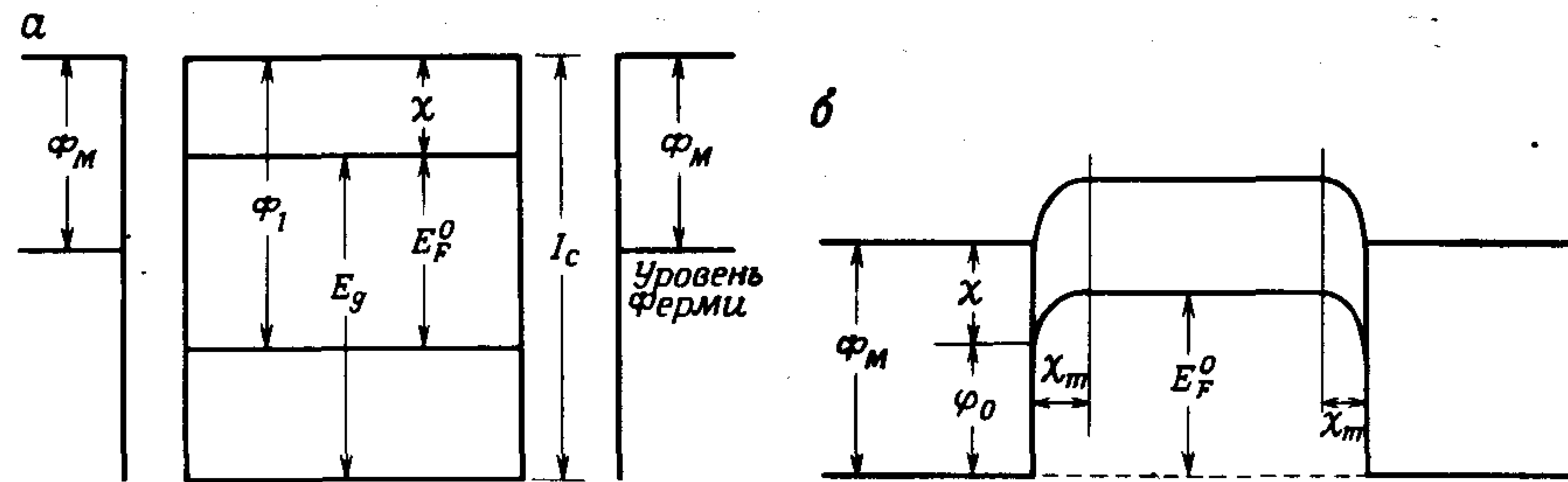


Рис. 2.5.1. Диаграмма уровней энергии диэлектрика с идентичными металлическими контактами, иллюстрирующая форму потенциального барьера при нулевой разности потенциалов до (а) и после (б) прикрепления электродов к диэлектрику [107]. На рисунке не учитывается существование поверхностных состояний. Обозначения поясняются в тексте.

вить так, как это сделано на рис. 2.5.1, где использованы два одинаковых электрода. Здесь Φ_M — работа выхода металлического электрода, Φ_I — работа выхода диэлектрика, а χ — сродство к электрону диэлектрика (то же, что величина A_c в табл. 2.4). Сродство к электрону — это выигрыш в энергии, получаемый при переносе электрона из бесконечности на дно зоны проводимости диэлектрика. В случае идеального диэлектрика уровень Ферми E_F^0 находится в середине энергетической щели E_g . При контакте между электродами и диэлектриком в условиях отсутствия внешнего источника энергии электрохимический потенциал электронов должен быть всюду одинаковым, т.е. энергия Ферми обоих электродов и диэлектрика должна быть одинакова. На рис. 2.5.1. она представлена горизонтальной линией. Все уровни энергии должны соответственным образом подстроиться, причем между электродом и диэлектриком установится электростатическая разность потенциалов (по поводу контактного потенциала см. разд. 2.3.6). Тем не менее сумма всех электростатических разностей потенциалов в полной цепи должна равняться нулю при отсутствии внешнего поля.

Подстраивание уровней энергии завершается смещением заряда от диэлектрика к электроду или наоборот. Так, например, если потенциал ионизации диэлектрика I_c , то энергия, необходимая для перемещения от него электрона в электрод равна $I_c - \Phi_M$, тогда как для осуществления противоположного процесса требуется энергия $\Phi_M - \chi$. Если $I_c - \Phi_M < \Phi_M - \chi$, то электроны на поверхности переместятся из диэлектрика в электрод, который в данном случае будет заряжен отрицательно по отношению к диэлектрику. Если $\Phi_M - \chi < I_c - \Phi_M$, то электроны на поверхности перейдут из металла в диэлектрик, вследствие чего металл получит положительный заряд, а в диэлектрике произойдет накопление электронов. Диаграмма потенциальной энергии для этого случая представлена на рис. 2.5.1,б.

Смещение заряда создает электрическое поле между металлическим электродом и диэлектриком. Вследствие малой плотности зарядов внутри

диэлектрика и их высокой плотности в металле, подавляющая часть падения потенциала (контактный потенциал) между этими двумя системами распространяется внутри диэлектрика, как это следует из уравнения Пуассона

$$dF/dx = ne/\epsilon\epsilon_0, \quad (2.5.1.01)$$

где dF/dx — градиент электрического поля, n — плотность избыточных зарядов, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Поскольку n значительно больше у поверхности металла, чем у диэлектрика, напряженность поля быстро падает в приповерхностной области, а затем выравнивается вследствие эффективной экранировки избыточного заряда (дебаевский радиус экранирования в металле весьма мал). В диэлектрике дебаевский радиус значительно больше, поскольку избыточный заряд более рассеян, так что потенциал в нем изменяется медленнее. Это проиллюстрировано на рис. 2.5.2,б. Сравните эту картину со случаем контакта металла с вакуумом (рис. 2.5.2,а).

Разность в энергиях

$$E_F^0 + \chi - \Phi_M \equiv eV_D \quad (2.5.1.02)$$

определяет диффузионное напряжение, которое в условиях идеальной поверхности одновременно является контактным потенциалом между разделенными электродом и диэлектриком (см. разд. 2.3.6), а также разностью термоэлектронных работ выхода электрода и диэлектрика. Разность энергий $\varphi_0 = \Phi_M - \chi$ имеет особое значение, поскольку она представляет собой наинизший барьер, который электрон должен преодолеть в электроде, чтобы быть инжектированным в приповерхностную область диэлектрика. Совершенно аналогичное выражение описывает инжекцию дырок в диэлектрик, а именно $\varphi'_0 = I_c - \Phi_M$, где φ'_0 — наинизший барьер для инжекции дырки. Следует отметить, что валентный и вакуумный уровни и уровень проводимости изгибаются в одинаковой степени, так как разности энергий этих уровней определяются силами связи кристалла, которые не зависят существенно от присутствия небольшого макропотенциала. Электроны, инжектированные в приповерхностную область диэлектрика, должны преодолеть еще дополнительный потенциальный барьер для того, чтобы проникнуть в объем кристалла. Этот барьер, как видно из рис. 2.5.3, зависит от напряженности поля и имеет величину $\varphi_m - \varphi_0$.

Энергии активации темновых токов, измеренные с металлическими контактами, обычно порядка ~ 1 эВ. Так, например, для контакта из серебряной пасты $\varphi_0 \approx 1$ эВ [28].

При наложении внешнего поля уровни Ферми электродов смещаются на величину внешнего напряжения, и зона электронной проводимости принимает вид, показанный на рис. 2.5.3. В присутствии внешнего поля потенциальный барьер для инжекции электронов понижается от величины φ_m до φ_0 . Приповерхностная область глубиной x_m играет ту же роль в диэлектрике, что и прикатодное электронное облако в вакуумном диоде. Они служат резервуарами зарядов, которые поставляют носители при наложении

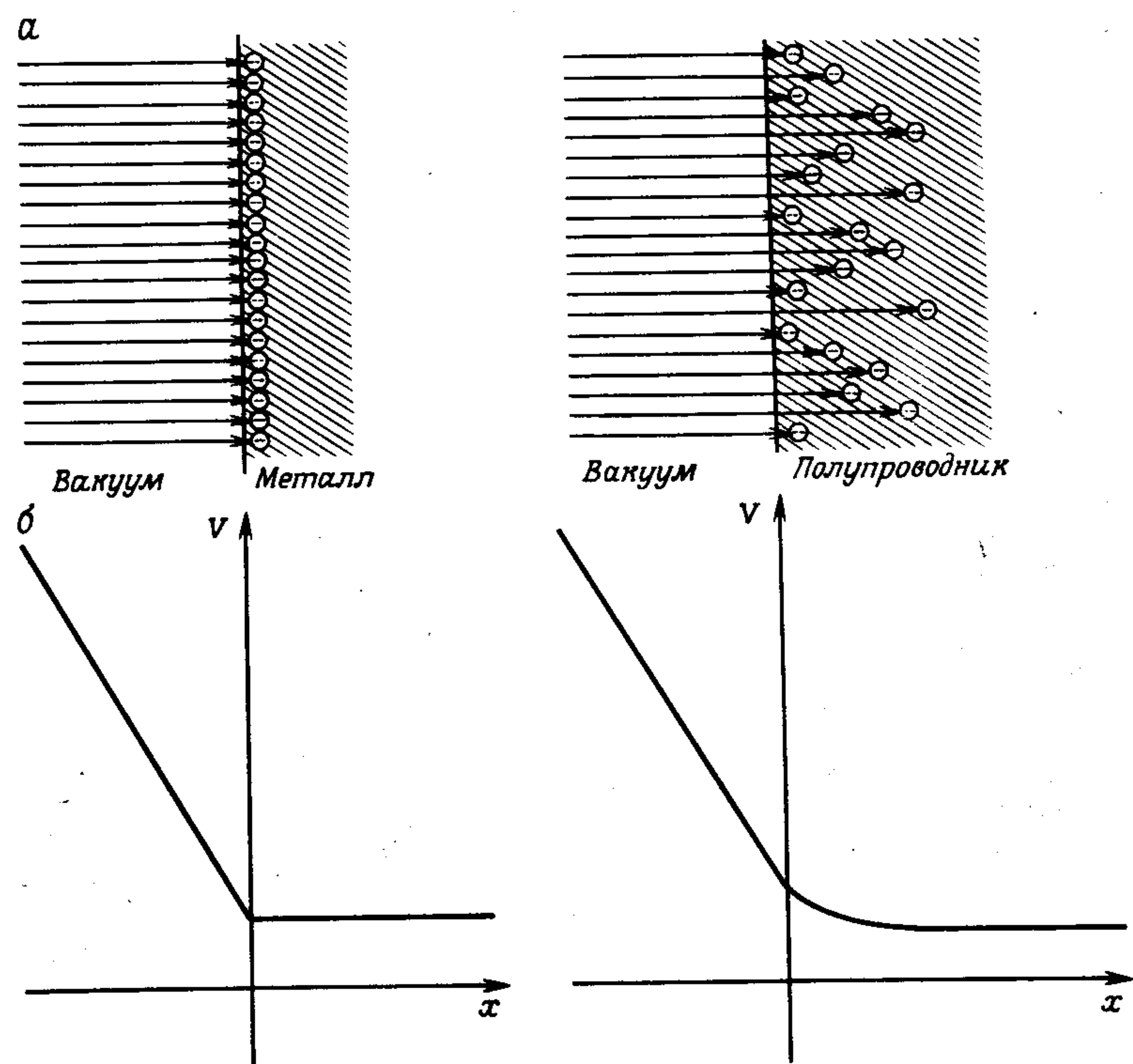


Рис. 2.5.2. Сравнение силовых линий электрического поля в вакууме с соответствующей картиной для полупроводника [372]. V — потенциал, x — расстояние от поверхности. В первом случае силовые линии заканчиваются на поверхности металла, тогда как в случае полупроводника они заканчиваются внутри кристалла, создавая градиент потенциала.

электрического поля с напряженностью ниже некоторого максимального значения, определяемого образованием пространственного заряда внутри кристалла. Контакт, изображенный на рис. 2.5.3, *a* и *б*, подчиняется соотношению $\varphi_0 < \varphi_m$, что является необходимым (хотя и не достаточным) условием для рассмотрения контакта как омического. Поскольку понятие омического контакта является общим, все омические контакты должны быть неразличимы. Так, при низких напряжениях, когда инжектированный заряд лишь незначительно превышает собственную плотность носителей заряда, и при высоких напряжениях, когда собственная плотность носителей целиком определяется геометрической емкостью кристалла, все омические контакты тождественны¹⁾. Омический контакт также определяется как контакт, который может обеспечить столько носителей, сколько «требует»

¹⁾ Подробное обсуждение омических контактов приводится в работе Абковица [3]. См. также разд. 6.3.1 настоящей книги.

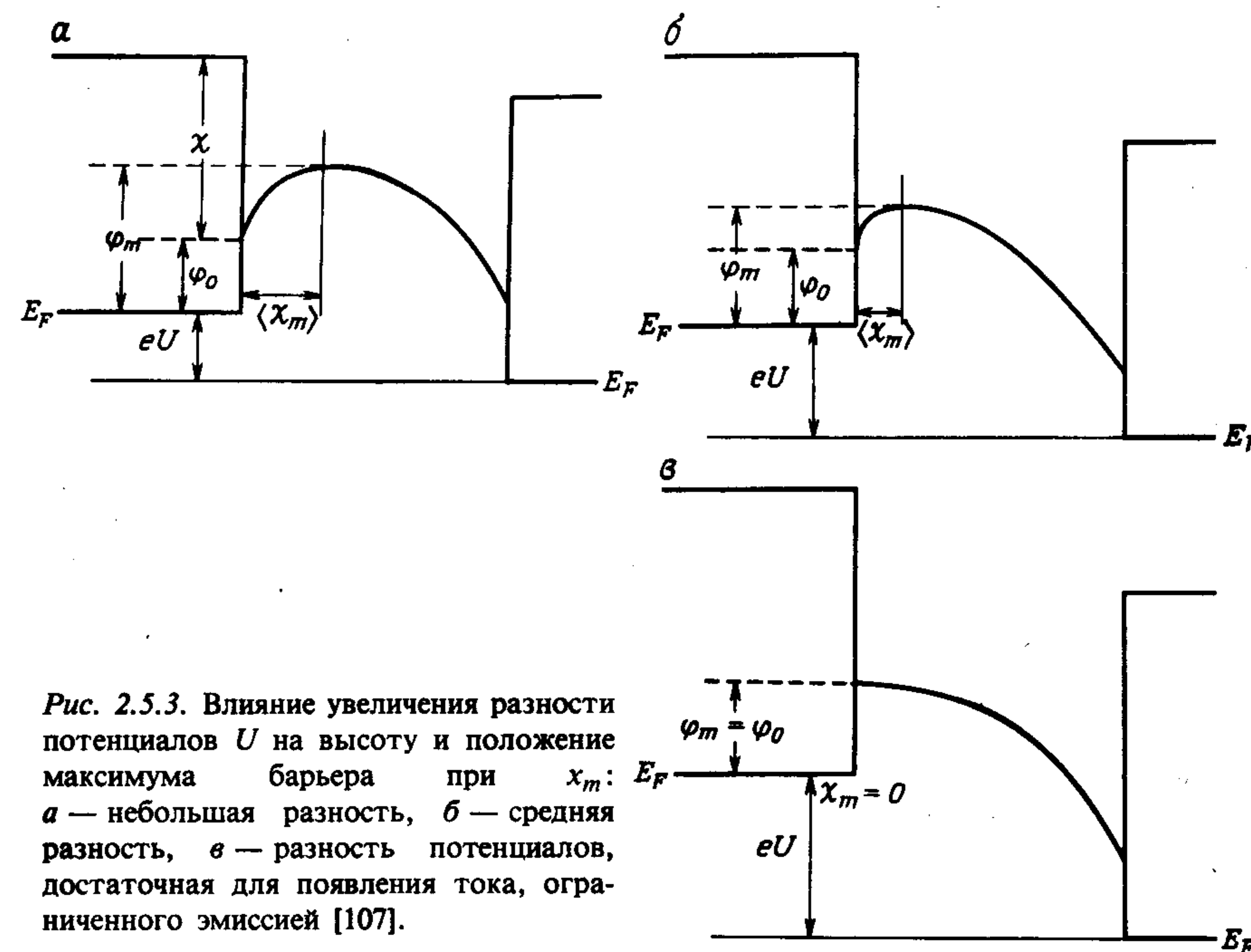


Рис. 2.5.3. Влияние увеличения разности потенциалов U на высоту и положение максимума барьера при x_m : *a* — небольшая разность, *б* — средняя разность, *в* — разность потенциалов, достаточная для появления тока, ограниченного эмиссией [107].

электрическое поле на нем. Следствием этого является то, что прохождение тока через диэлектрик не ограничено скоростью термоэлектронной эмиссии в диэлектрик. Такие контакты сохраняют свой характер только в ограниченном диапазоне напряженностей приложенного поля. При достаточно высоких напряженностях поля резервуар у контактов истощается (рис. 2.5.3, *в*) и ток ограничивается термоэлектронной эмиссией в диэлектрик. Для омического контакта прохождение тока будет ограничено образованием пространственного заряда внутри кристалла. Этот ток, называемый током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ), будет обсуждаться более подробно в гл. 2.7. Как указывают Мотт и Герни [275], если φ_0 падает ниже 1 эВ, термоэлектронная эмиссия из электрода в диэлектрик должна стать возможной уже при комнатной температуре. Это действительно имеет место, и экспериментально наблюдается инжекция как электронов, так и дырок в антрацен и другие органические кристаллы. У антрацена $E_g \approx 3,9$ эВ, $I_c \approx 5,8$ эВ и $\chi \approx 1,9$ эВ; работа выхода Φ_I для антрацена должна быть величиной порядка $\sim 3,9$ эВ. На рис. 2.5.4, *a* и *б* представлены высоты барьеров для инжекции соответственно электронов и дырок в антрацен из различных контактов¹⁾. Прямые линии изображают иде-

¹⁾ Многие из этих значений были определены с помощью фотоэмиссии из металлического контакта в кристалл антрацена. Измерение фотоэмиссии из контакта в антрацен может сильно осложняться одновременным фотоосвобождением носителей из ловушек в объеме кристалла. Этот процесс подробно рассмотрен в работе [255].

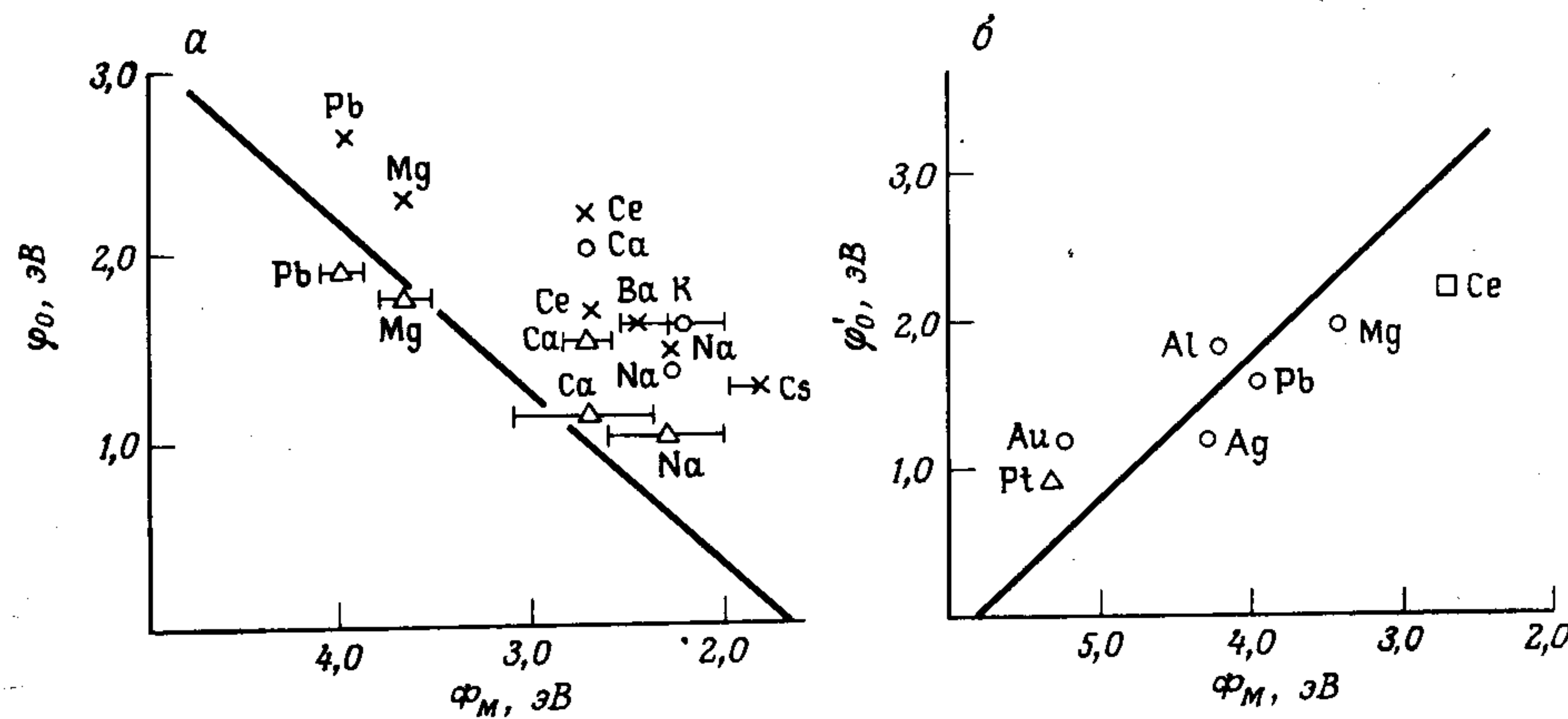


Рис. 2.5.4. а — Порог фотоинжекции электронов из различных металлов на низший (треугольники) и более высокий (крестики) энергетические уровни проводимости кристаллов антрацена как функция работы выхода металла Φ_M ; φ_0 — высота барьера; б — Порог фотоинжекции дырок из различных металлов в наивысшую валентную зону кристалла антрацена как функция работы выхода металла Φ_M . Инжекция электронов подчиняется зависимости $\varphi_0 = \Phi_M - \chi$, инжекция дырок — зависимости $\varphi'_0 = I_c - \Phi_M$ [62].

альное соотношение, которое должно было бы иметь место для инжекции электронов и дырок. Отрезок на оси Φ_M должен давать величину χ на рис. а и I_c на рис. б. Как видим, экспериментальные значения для Na, Ca, Mg и Pb удовлетворительно укладываются на прямую, давая величины χ , хорошо согласующиеся с данными табл. 2.4. Более точного совпадения вряд ли можно ожидать, поскольку поверхности электродов и диэлектрика, по-видимому, недостаточно чисты и должны иметь поверхностные состояния и двойные слои. Кроме того, значения работ выхода металлов точно не известны и могут меняться в зависимости от способа их получения. Так, в работе [220] показано, что темновой инжекционный ток дырок из золотого контакта в перилен сильно зависит от способа напыления золота. Авторы в условиях сверхвысокого вакуума ($\leq 10^{-6}$ мм.рт.ст) напыляли слой золота в одном случае быстро, в другом медленно. Инжекционный ток оказался при одинаковой напряженности поля в 200 раз сильнее в случае более быстро напыленной пленки золота. Если в качестве контакта использовался $10^{-2} N$ раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, то сила тока была еще на порядок выше. Результаты работы [220] иллюстрируются на рис. 2.5.5.

В случае инжекции дырок в антрацен следует ожидать, что величина барьера $\varphi'_0 = 0$ при $\Phi_M = I_c$ и $\varphi'_0 = 2$ эВ при $\Phi_M = 3,8$ эВ (как в случае инжекции электронов). Это соотношение показано на рис. 2.5.4, б наряду с экспериментальными данными. Разброс здесь также значителен, однако приблизительное соответствие проявляется достаточно ясно. Высоты барьеров определялись на основе измерений порога фотоэмиссии от контакта в

кристалл антрацена. Наилучшим электродом для инжекции электронов безусловно является натрий, а для инжекции дырок — платина. Еще лучшим инжектором для электронов является сплав NaK, жидкий при комнатной температуре. Из-за своей жидкой консистенции он более удобен в обращении, чем чистый натрий (или цезий), и может обеспечить более качественный контакт с поверхностью кристалла. Как показал Мель [262], как натрий, так и золото могут служить эффективными темновыми инжекторами, и эти электроды обеспечивают режим ТОПЗ. Детально этот вопрос будет рассмотрен в гл. 7. Как уже упоминалось, поведение электродов осложняется поверхностными реакциями. Так, например, натрий реагирует с антраценом с образованием антраценида натрия, который окрашен в темно-синий цвет и, во-видимому, является источником электронов, принимающих участие в проводимости. На кристалл антрацена обычно напыляется золотой электрод, и, как уже упоминалось, высота барьера для инжекции может иметь в этом случае различные значения. Следует также учитывать довольно высокие скорости атомов, ударяющихся о поверхность кристалла при напылении, что может привести к разрушению кристаллической структуры пограничной поверхности между кристаллом и металлом. Сказанное в еще большей мере относится к случаю, когда электрод наносится путем катодного распыления, поскольку здесь атомы металла ударяются о поверхность кристалла с энергиями порядка килоэлектронвольта. Авторы работ [74, 423] разработали оригинальный низкотемпературный электрогальванический способ нанесения металла. Этот способ достоин дальнейшего изучения, поскольку он, по-видимому, может обеспечить покрытие

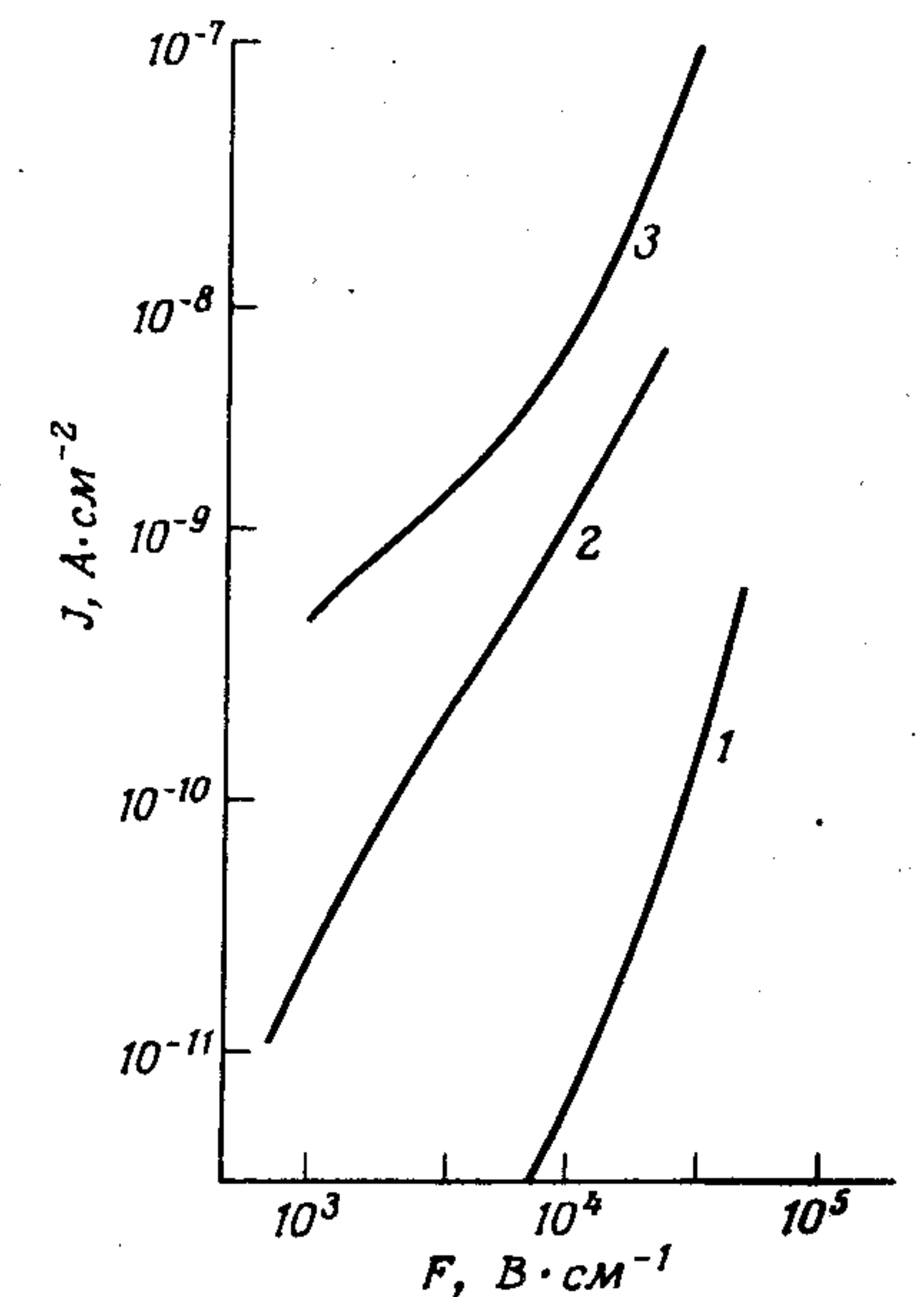


Рис. 2.5.5. Зависимости темнового инжекционного тока J от напряженности электрического поля F в перилене, демонстрирующие влияние скорости напыления золота на скорость инжекции дырок [219]. Кривая 1 соответствует более низкой скорости напыления (толщина кристалла 24,4 мкм); кривая 2 соответствует более высокой скорости напыления (толщина кристалла 30 мкм); кривая 3 — ток, ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ), полученный от $10^{-2} N$ раствора $[Fe(CN)_6]^{3-}/1N$ KCl в качестве контакта (толщина кристалла 20 мкм), по сравнению с током в режиме ТОПЗ, представленным кривой 2.

поверхности кристалла металлом без разрушения кристаллической поверхности.

Термоэлектронная эмиссия из металла в диэлектрик подчиняется той же зависимости, что и в случае эмиссии в вакуум, т.е. уравнению Ричардсона

$$J_{th} = A(1 - \sigma)T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right), \quad (2.5.1.03)$$

где J_{th} — максимальная плотность тока, которая может быть получена при инжекции через энергетический барьер φ_0 в отсутствие сильных полей; A — постоянная, равная $120 \text{ см}^{-2} \text{ К}^{-1}$ для случая, когда электродом служит металл, а изолятором — вакуум или другая система с широким континуумом проводящих состояний; T — абсолютная температура, а σ — коэффициент отражения электронов, пытающихся проникнуть в диэлектрик. Из-за влияния величины $(1 - \sigma)$ приходится искать вместо A другую постоянную, более подходящую для описания процесса инжекции в среду, имеющую ограниченную область энергий для эффективного приема электронов, как это имеет место в случае органических кристаллов типа полиаценов. В этих кристаллах действует эффективный механизм потери энергии электронов, так что легко может случиться, что электрон термализуется, не выходя из потенциальной ямы зеркального изображения электрода. В этом случае электрон не проникает в кристалл, а возвращается в инжектирующий электрод. Таким образом, кинетическая энергия инжектированного электрона должна быть достаточно большой для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер на поверхности, а также покрыть значительные потери энергии в столкновениях и в результате снизиться до теплового уровня в области за пределами действия силы зеркального изображения электрода. Процесс инжекции более подробно рассматривается в гл. 6.6.

Термоэлектронный ток J_{th} создает резервуар зарядов внутри диэлектрика, а инжектированные носители рекомбинируют с электродом с характеристической скоростью v_r . Если плотность свободных зарядов в приповерхностной области равна $n_f(0)$, то плотность тока рекомбинации равна

$$J_r \approx n_f(0)v_r e, \quad (2.5.1.04)$$

а измеренный ток равен $J = J_{th} - J_r$. В условиях термического равновесия $J = 0$. Отсюда следует, что $J_{th} = J_r$ при условии, что $n_f(0)$ является равновесным значением плотности носителей на контакте кристалл — электрод.

Скорость рекомбинации является важным параметром, описывающим вольт-амперную зависимость (см. разд. 2.5.16). В случае металлических электродов v_r имеет значение порядка $10^4 - 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (Ф. Виллиг, частное сообщение). Для электролитических электродов получаются весьма различные значения v_r , от совсем малых ($\sim 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) до величин, приближающихся к v_r металлов (см. разд. 2.5.1). В разд. 2.7.1 обсуждается расчет v_r из значения тока насыщения в случае электрода, содержащего ионы Ce^{4+} .

До сих пор мы рассматривали омические контакты. Однако контакт может быть и неомическим. Неомический контакт может быть *нейтральным* или *блокирующим* (запирающим). Контакт считается нейтральным,

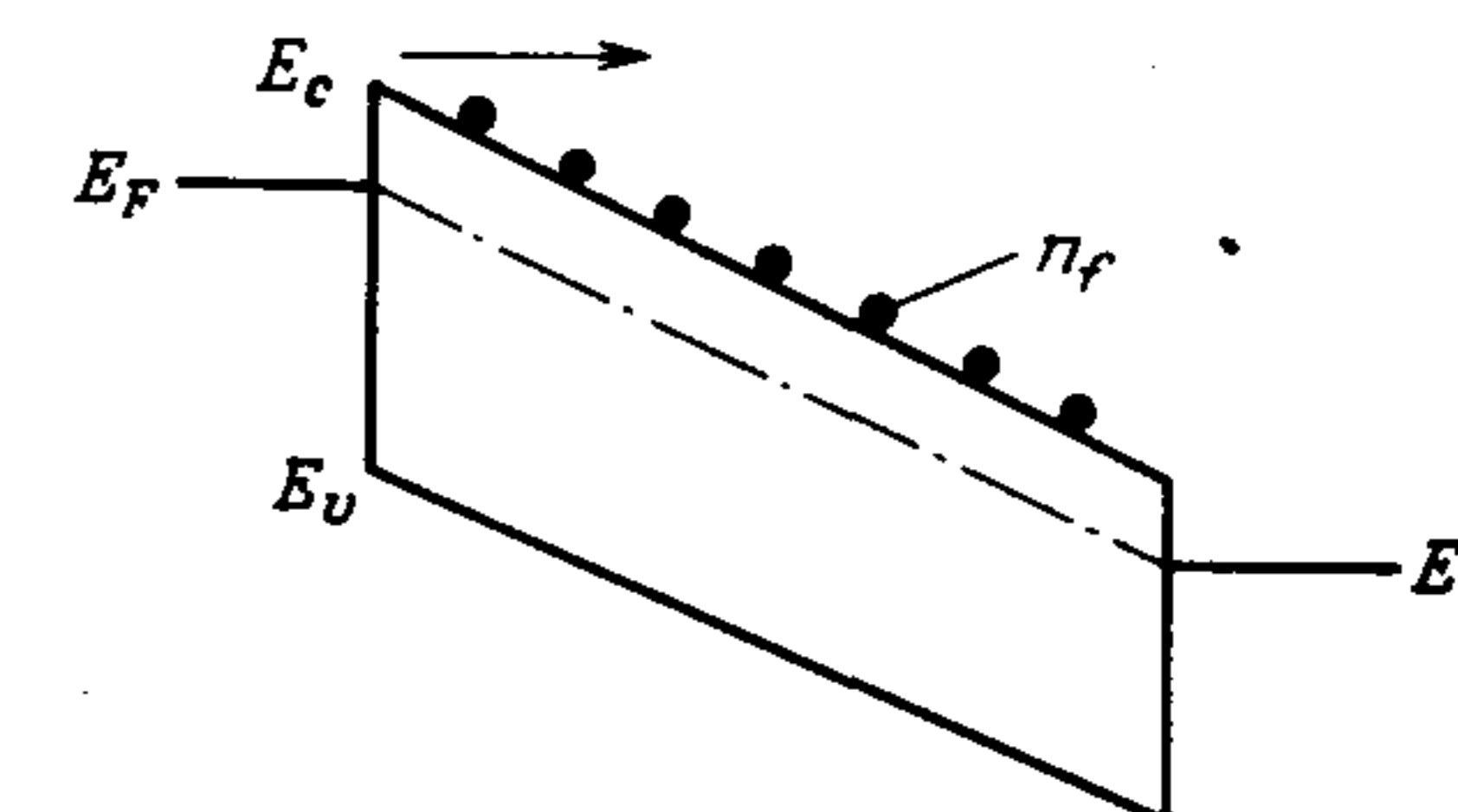


Рис. 2.5.6. Неосвещенные нейтральные контакты на двух концах диэлектрика при наличии электрического поля (n_f — свободные носители; стрелка указывает направление эмиссионного тока) [328, с. 153].

если энергетические зоны в диэлектрике остаются плоскими вплоть до точки контакта с электродом. Это имеет место при $\Phi_M = \Phi_I$ и условии, что диэлектрик не имеет дефектов и поверхностных состояний (см. рис. 2.5.1). Нейтральные контакты схематически показаны на рис. 2.5.6 для случая приложенного внешнего поля. На рис. 2.5.7 приводится зонная схема для запирающего контакта с энергетическим барьером φ_0 ; максимальный ток, который может быть получен, оценивается из выражения (2.5.1.03). Если контакт на диэлектрике инжектирует носители заряда одного знака, то он является запирающим для инжекции носителей противоположного знака.

б. Инжекция из электролитов и из кислот и оснований Льюиса. Исторически первыми контактами, инжектирующими носители в органические кристаллы, были электролиты, а именно I_2 , растворенный в водном растворе I^- , причем инжектируемым носителем была дырка [186]. Инжекция дырки из электролита в антрацен осуществлялась путем удаления электрона с поверхности кристалла антрацена. С химической точки зрения это является окислением антрацена, откуда следует, что сильные окислители должны быть также инжекторами дырок в антрацене. Это действительно подтвердилось, и, например, раствор Ce^{4+} оказался прекрасным инжектором дырок в темноте [310, 317].

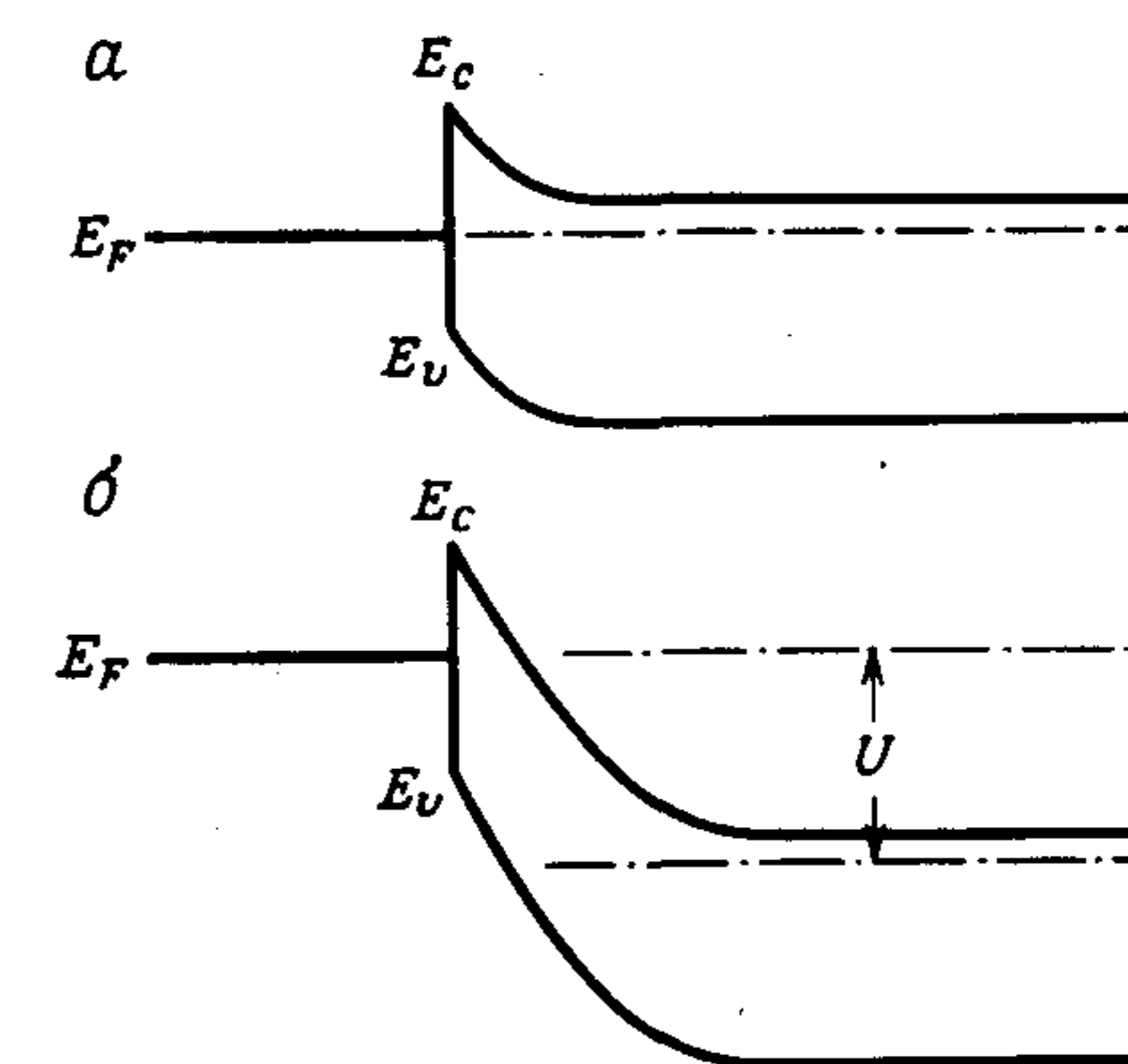
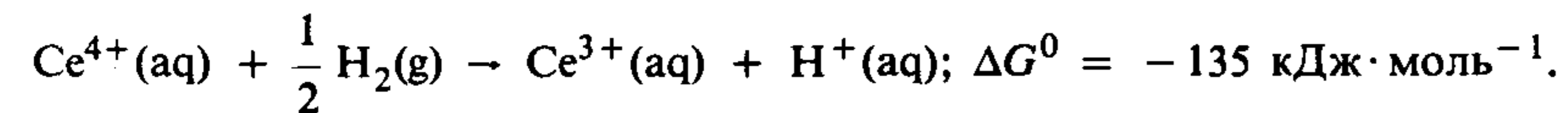
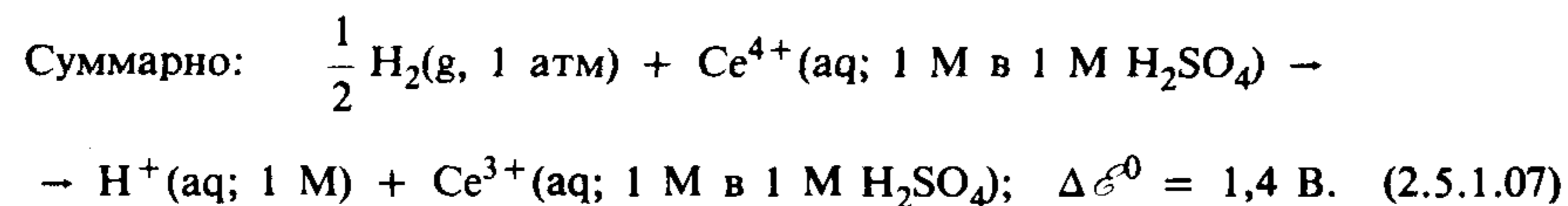
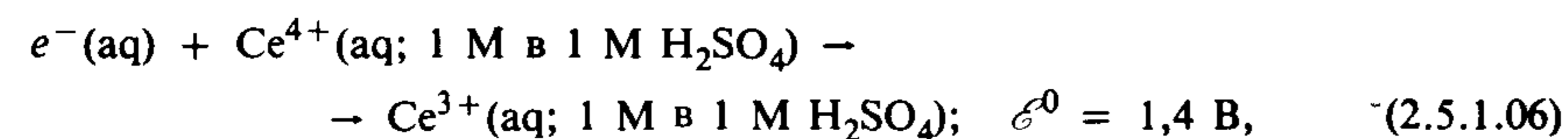
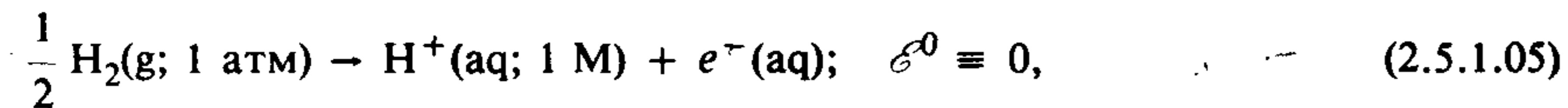


Рис. 2.5.7. Запирающий контакт: а — при нулевом напряжении; б — при конечном напряжении U в запирающем направлении; в этом случае электронам труднее выходить через контакт слева [328, с. 155].

Оценка возможности использования окислительно-восстановительных (редоксных)¹⁾ электролитических систем в качестве инжектирующих электродов может быть произведена по таблицам редоксных потенциалов. Такие таблицы обычно составлены в виде перечня потенциалов полуэлементов для какой-либо определенной химической реакции с условным определением нулевого потенциала для нормального водородного электрода (НВЭ). Примером может служить полная химическая реакция (здесь применяется принятая в США запись для свободной энергии Гиббса ΔG)²⁾



В этой реакции происходит восстановление иона $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ водородом $\text{H}_2(\text{g})$ с образованием ионов $\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ и $\text{H}^+(\text{aq})$. Все ионы присутствуют в их стандартных соотношениях при идеальной концентрации один моль на литр в серной кислоте. Газ находится при нормальном давлении в одну атмосферу. Верхний индекс в ΔG^0 указывает на стандартное состояние. Химическая реакция, приведенная выше, может быть осуществлена в электрохимической ячейке, в которой одно отделение, или полуячейка, содержит платиновый электрод, погруженный в идеальный одномолярный раствор ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} в одном моле серной кислоты, а второе отделение содержит при давлении в одну атмосферу обратимый водородный электрод, погруженный в раствор серной кислоты, в которой ионы $\text{H}^+(\text{aq})$ образуют идеальный одномолярный раствор. Потенциал такой ячейки равен 1,44 В [235], причем полуэлемент $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ является катодом в одномолярном растворе серной кислоты. Стандартные потенциалы полуэлементов обозначены \mathcal{E}^0 , и реакции в полуэлементах имеют следующий вид:



Это означает, что когда ион $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}; 1 \text{ М в } 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4)$ получает электрон от $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}; 1 \text{ атм})$, создавая $\text{H}^+(\text{aq}; 1 \text{ М})$, освобождается энергия 1,4 эВ.

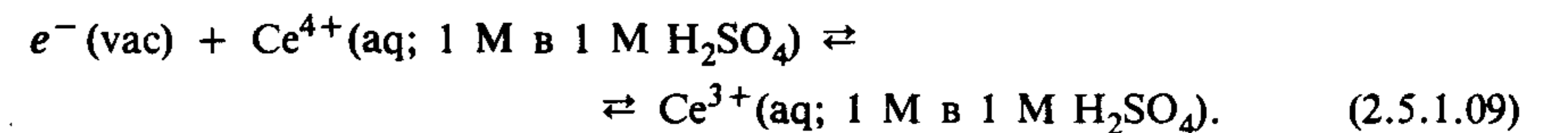
¹⁾ От англ. сокращения redox: reduction (восстановление) — oxidation (окисление). — Прим. ред.

²⁾ Здесь и далее для удобства записи оставлены английские сокращения g — газ (gas), aq — водная среда (aqua), s — твердое тело (solid). — Прим. ред.

Энергия, необходимая для удаления электрона из пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в водной среде и переноса его в бесконечность в вакууме, должна соответствовать работе выхода электрода, тем самым определяя его сродство к электрону, а значит, и уровень Ферми. Это может быть достигнуто, если известна энергия, необходимая для перевода электрона из водной в вакуумную фазу. Расчеты [295, 240] дают значение 4,5 эВ. Энергия перевода (в эВ) выражается следующим образом:

$$E^0 = -4,5 - E_{\text{H}}^0, \quad (2.5.1.08)$$

где E_{H}^0 — энергия реакции полуэлемента в электрохимической шкале НВЭ (реакция записана в виде процесса восстановления $e^-(\text{aq}) + \text{ox} \rightleftharpoons \text{red}$, где ox — окисленная, а red — восстановленная форма вещества), а E^0 — энергия в системе отсчета от вакуумного уровня. Энергия пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ при отсчете по отношению к вакууму равна $-4,5 - 1,4 = -5,9$ эВ. В этой же системе отсчета записываем реакцию электрода $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в полуэлементе следующим образом:



Поскольку 5,9 эВ затрачивается на удаление электрона из Ce^{3+} для создания Ce^{4+} , то, если эти 5,9 эВ подводятся к электрону для того, чтобы перевести его с уровня вакуума на уровень с энергией $-5,9$ эВ, он в состоянии перевести Ce^{4+} в Ce^{3+} без дальнейшего изменения энергии. Другими словами, $\Delta G = 0$ для реакции, приведенной в (2.5.1.09), если энергия электрона $e^-(\text{vac})$ лежит на 5,9 эВ ниже вакуумной нулевой точки отсчета. Однако, как указал Геришер [124], если поместить металлический электрод с уровнем Ферми при $-5,9$ эВ внутрь раствора $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, то быстро установится равновесие без каких-либо скачков потенциала на поверхности раздела металл — раствор. Поскольку условия равновесия требуют выравнивания уровней Ферми, этот уровень для раствора $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ также должен находиться на 5,9 эВ ниже вакуумного нулевого уровня. Изменение свободной энергии, связанной с переносом электрона с уровня Ферми на вакуумный уровень, обозначено ΔG_{vac}^0 . Геришер предложил весьма информативный энергетический цикл для определения энергетических уровней в электролитах (рис. 2.5.8), к описанию которого мы и переходим.

Редоксная система может быть представлена в общем виде состоящей из донора электронов D и акцептора электронов A^+ . В водном растворе донор и акцептор сольватированы в различной степени, поскольку их зарядовые состояния различны. Уровень энергии сольватированного донора представлен на рис. 2.5.8 как D_{SD} . Определим используемые обозначения. Как уже упоминалось, верхний индекс в ΔG^0 указывает на то, что все реагирующие вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях. В случае растворов — это идеальное состояние одномолярного раствора при давлении в одну атмосферу; в случае газов — это газ при нормальном давлении в одну атмосферу; для чистых твердых веществ — это устойчивое состояние при давлении также в одну атмосферу. Нижний ле-

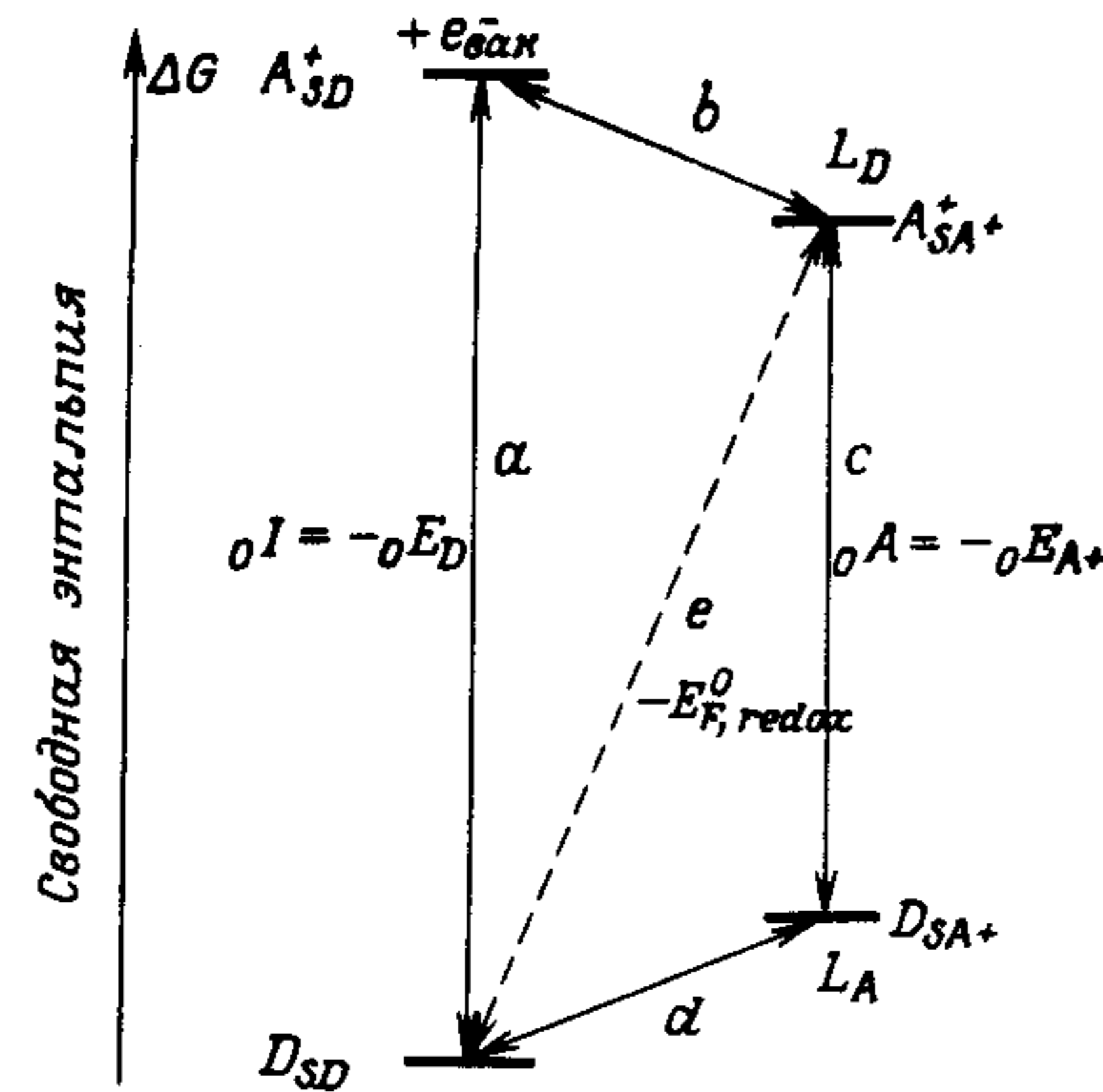


Рис. 2.5.8. Соотношения между свободными энергиями, определяющие положение электронных уровней в электролитах [124]. Обозначения пояснены в тексте. Следует отметить, что несмотря на то что энергетические соотношения фактически определяются изменениями энтальпии (см. разд. 2.3.6), здесь используется гиббсова функция свободной энергии ΔG , поскольку изменениями ΔS можно пренебречь.

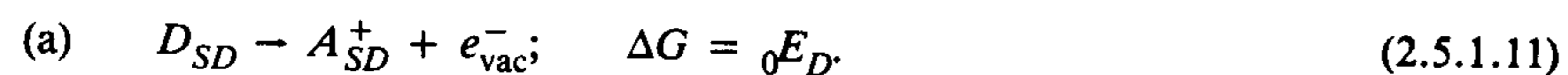
вый индекс (например, в 0I) обозначает франк-кондоновский переход на уровни энергии, которые обычно не являются теми термодинамическими уровнями, которые управляют редокс-потенциалами. Взаимосвязь между энергиями франк-кондоновских переходов и термодинамическими энергиями показана на рис. 2.5.8. (Между прочим, в полезном обзоре Герисера и Виллига [125] стандартное термодинамическое состояние обозначено Δ^0G вместо ΔG^0 , как это сделано в настоящей книге.)

Если действительные концентрации донора и акцептора не идеальные одномолярные, то изменения свободной энергии будут другими. Если, например, концентрация какой-либо компоненты, участвующей в данном процессе, равна C вместо 1 М и если стандартное изменение энергии в данном процессе равно E^0 , то фактическое изменение свободной энергии будет $E = E^0 + kT \ln(C_f/C_i)$, где C_f и C_i — соответственно конечная и начальная концентрации компонентов окислительно-восстановительного процесса. Строго говоря, следовало бы пользоваться не концентрациями, а активностями ионов. Корректирующие множители можно рассматривать как уже входящие в величину E . Если реакция изображается как восстановительный процесс, например в виде (2.5.1.09), то C_f — восстановленная форма, а C_i — окисленная форма. Если вместо энергии пользоваться потенциалами, то имеем

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{kT}{ne} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}, \quad (2.5.1.10)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции окисления — восстановления.

Изображенный на рис. 2.5.8 цикл проходит через следующие стадии:



Здесь сольватированный донор ионизуется путем вертикального перехода, создавая акцепторное состояние, окруженное сольватационной оболочкой,

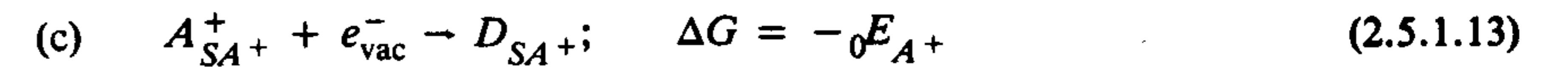
конфигурация которой соответствует основному состоянию донора. Электрон находится на нулевом вакуумном энергетическом уровне в бесконечности; изменение свободной энергии при этом равно 0E_D . Это, по существу, является изменением энтальпии (см. разд. 2.3.6), однако различия, связанные с изменениями энтропии, учитывать не будут. Изменение свободной энергии 0E_D идентично $-{}^0I$, т.е. вертикальной энергии ионизации донора, которую считаем положительной.

Стадия



связана с перестройкой длин связей и валентных углов молекул акцептора, а вместе с тем и растворителя вокруг акцептора. В результате освобождается энергия перестройки L_D , и акцептор оказывается в своей нормальной сольватационной оболочке.

Стадия

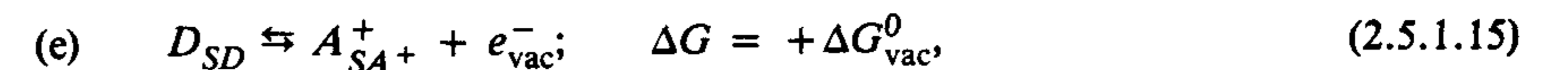


связана с возвращением вакуумного электрона к сольватированному акцептору, при этом он вертикально опускается в возбужденное состояние донора D_{SA}^+ , в котором молекулярная конфигурация и сопутствующий ей сольватационный слой соответствуют состоянию акцептора A^+ . Освобожденная энергия равна сродству акцептора к электрону 0E_A (ее иногда обозначают как 0A); 0E_A также считается положительной величиной.

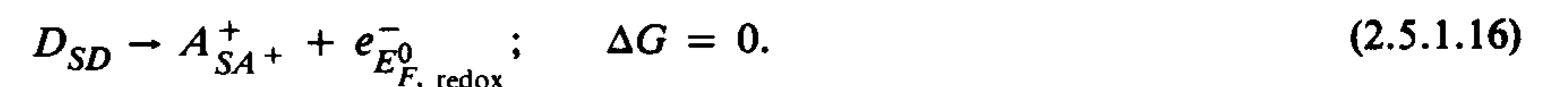
Конечная стадия



приводит к освобождению энергии перестройки L_A , выделяемой при возвращении сольватационной оболочки в состояние, соответствующее основному состоянию донора. Изменение свободной энтальпии реакции окисления — восстановления для истинных начальных и конечных состояний реагента и конечного продукта реакции (за исключением случая, когда электрон переходит не в воду, а в вакуум) равно



где $\Delta G_{\text{vac}}^0 = {}^0A + L_A$. Как уже упоминалось, при перемещении электрона из вакуума на энергетический уровень $-\Delta G_{\text{vac}}^0$ реакция (д) будет в состоянии равновесия; это описывается следующим образом:



Поэтому величина $-\Delta G_{\text{vac}}^0$ равна средней свободной энергии электронов в редоксном электролите, а также энергии Ферми $E_{F, \text{redox}}^0$.

Представленная на рис. 2.5.8 схема может быть изображена графически. При этом будут соблюдаться следующие условия для знаков: свободная энергия ΔG считается положительной в направлении вверх, величины 0E_D и ${}^0E_{A^+}$ измеряются от вакуумного уровня электрона и имеют отрицательный знак, а L_A и L_D являются положительными величинами. Тогда получается,

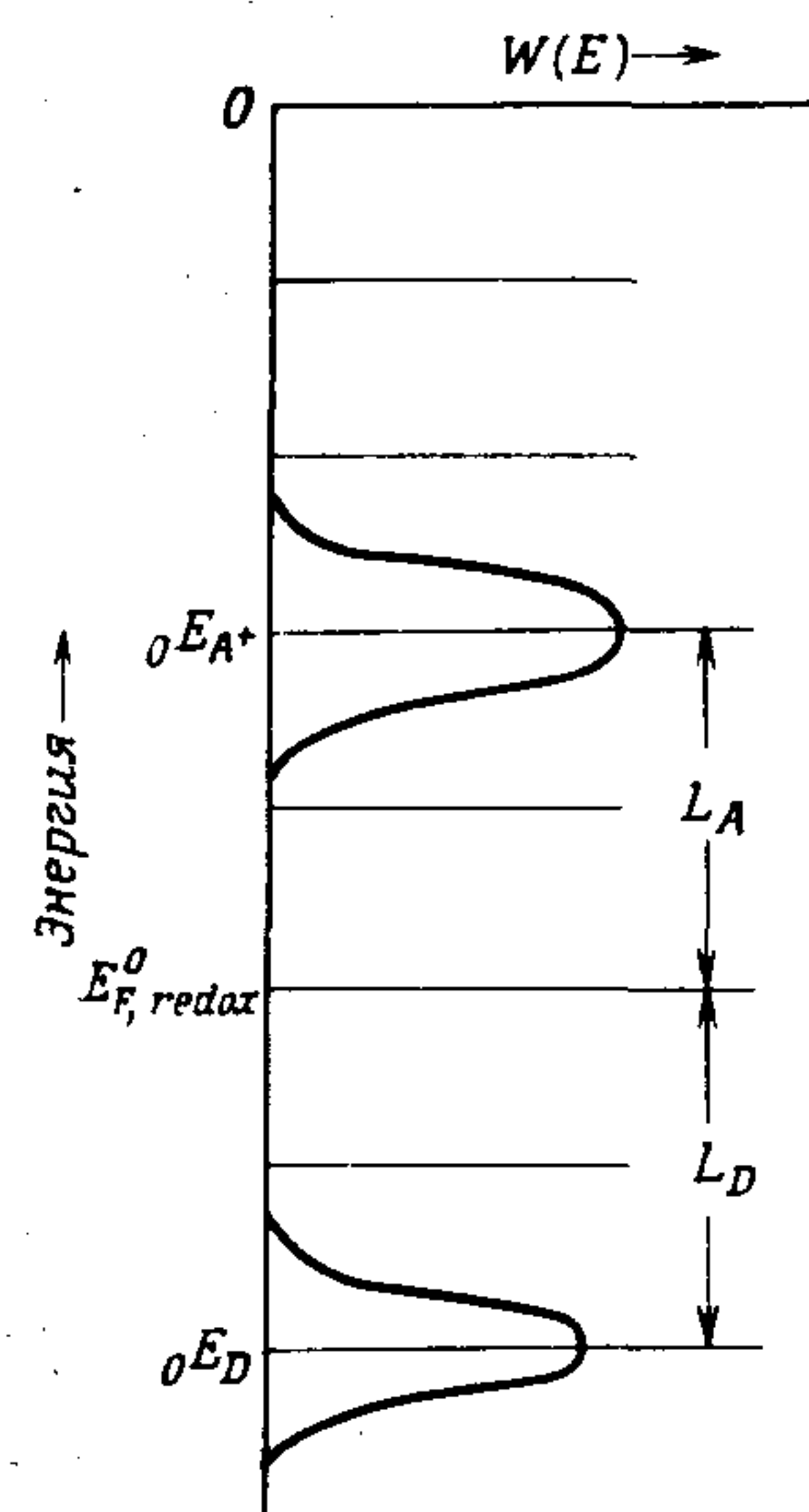


Рис. 2.5.9. Схематическое изображение энергетических уровней из рис. 2.5.8. Дисперсия энергии вокруг уровня наиболее вероятного значения энергии донора и акцептора (соответственно 0E_D и ${}^0E_{A^+}$) получается из выражения $W(E) = (4\pi L_D kT)^{-1/2} \exp[-(E - {}^0E)^2/L_D kT]$. Принимается, что энергия перестройки L_D одинакова для акцептора и донора. $E_{F, \text{redox}}^0$ — стандартная редокс-энергия, которая связана со стандартным (НВЭ) редокс-потенциалом U_{redox}^0 (в эВ) выражением $E_{F, \text{redox}}^0 = -4,5eU_{\text{redox}}^0$.

что

$$E_{F, \text{redox}}^0 = -\Delta G_{\text{vac}}^0 = {}^0E_D + L_D = {}^0E_{A^+} - L_A. \quad (2.5.1.17)$$

Это соотношение показано на рис. 2.5.9, на котором приводятся энергетические уровни редоксной системы. Плотность занятых уровней энергии в электролите пропорциональна концентрации доноров электронов (восстановленной форме реагента), а плотность свободных уровней пропорциональна концентрации акцепторов электронов (окисленной форме реагента). Энергии перестройки L_A и L_D могут быть значительными и лежать в пределах от 0,5 до 1,5 эВ. Барьер энергии перестройки возникает вследствие того, что электронный переход происходит в течение времени, которое мало по сравнению с временем, необходимым для поляризации растворителя. Согласно принципу Франка — Кондона для оптических переходов, ядерные координаты не изменяются во время перехода. Основной вклад в энергию перестройки вносит изменение ориентации диполей вследствие перемещения электрона с одного места на другое. Дополнительный вклад дает изменение длин связей и углов лигандов при удалении электрона или при присоединении его к иону или молекуле в растворе.

Следует еще добавить, что каждый энергетический уровень подвержен значительным флуктуациям, которые, хотя и имеют термическое происхождение, тем не менее превышают kT по величине. Это является следствием франк-кондоновской природы реакций переноса электрона, как показано в соответствии с теорией [257] на рис. 2.5.10. Начальная равновесная конфигурация реагента вместе с его сольватационной сферой изображена точкой ρ_i при соответствующем значении свободной энергии. Зависимость свободной энергии от ρ можно изобразить в виде параболы. Аналогичная

парабола может быть нарисована для продукта реакции, которому соответствует другое равновесное состояние ρ_f . Для изоэнергетического переноса электрона требуется, чтобы координата реакции изменилась и приняла какое-то промежуточное значение ρ^* , лежащее между ρ_i и ρ_f , как показано на рис. 2.5.10. В точке ρ^* параболы реагента и продукта реакции пересекаются, что указывает на вырождение между начальным электронным состоянием R_i и состоянием P . Промежуточное состояние ρ^* называется *переходным состоянием* или *комплексом*. В комплексе у точки ρ^* вырождение снимается энергией взаимодействия, и сплошные линии на рис. 2.5.10 дают конечные координаты реакции в точке ρ^* . Энергия максимума нижней кривой, т.е. ΔG^* , меньше, чем в точке пересечения, на величину энергии электронного взаимодействия, которую иногда называют *энергией резонанса*. Следует отметить, что термические флуктуации координаты реакции вызывают усиленные изменения эффективной энергии перестройки L_D . Парабола на рис. 2.5.10, показанная штрихпунктирной линией с центром при ρ_f , изображает конфигурацию продуктов без свободной энергии реакции φ_0 . Таким образом, вертикальный переход L_D является эффективной энергией перестройки и имеет постоянное значение для данной системы. Можно по-

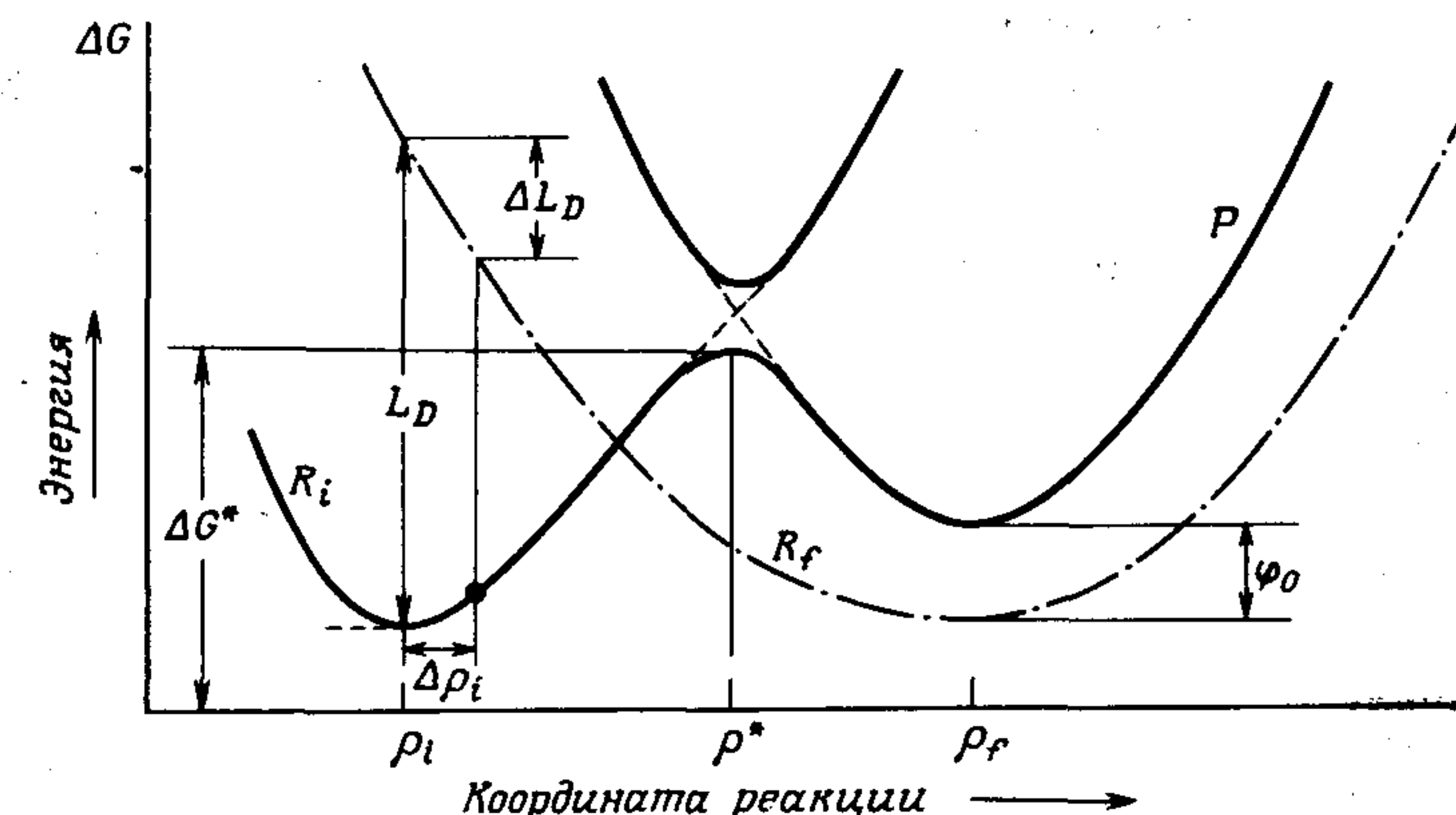


Рис. 2.5.10. Схема реакции переноса электрона от донора (реагент R_i) на акцептор (продукт P). Парабола с центром ρ_i описывает распределение поляризации вокруг донора перед возбуждением. Парабола с центром ρ_f представляет равновесное распределение энергии для продукта. Чтобы обеспечить изоэнергетический перенос электрона в результате флуктуации энергии поляризации, координаты реагента должны достичь координаты промежуточной конфигурации ρ^* переходного состояния, находящейся между ρ_i и ρ_f (точки пересечения парабол). Штрихпунктирная кривая представляет энергию-продукта реакции; она сдвинута по вертикали, чтобы учесть энергию φ_0 . Определение ΔG^* дано в тексте. Франк-кондоновская энергия перехода L_D является энергией перестройки. $\Delta\rho_i$ и ΔL_D представляют соответственно термические флуктуации энергии поляризации и соответствующую энергию перестройки. φ_0 — энергетический барьер между верхним краем валентной зоны и уровнем Ферми на границе раздела между кристаллом и электролитом при одинаковых концентрациях восстановленной и окисленной форм донорно-акцепторной системы.

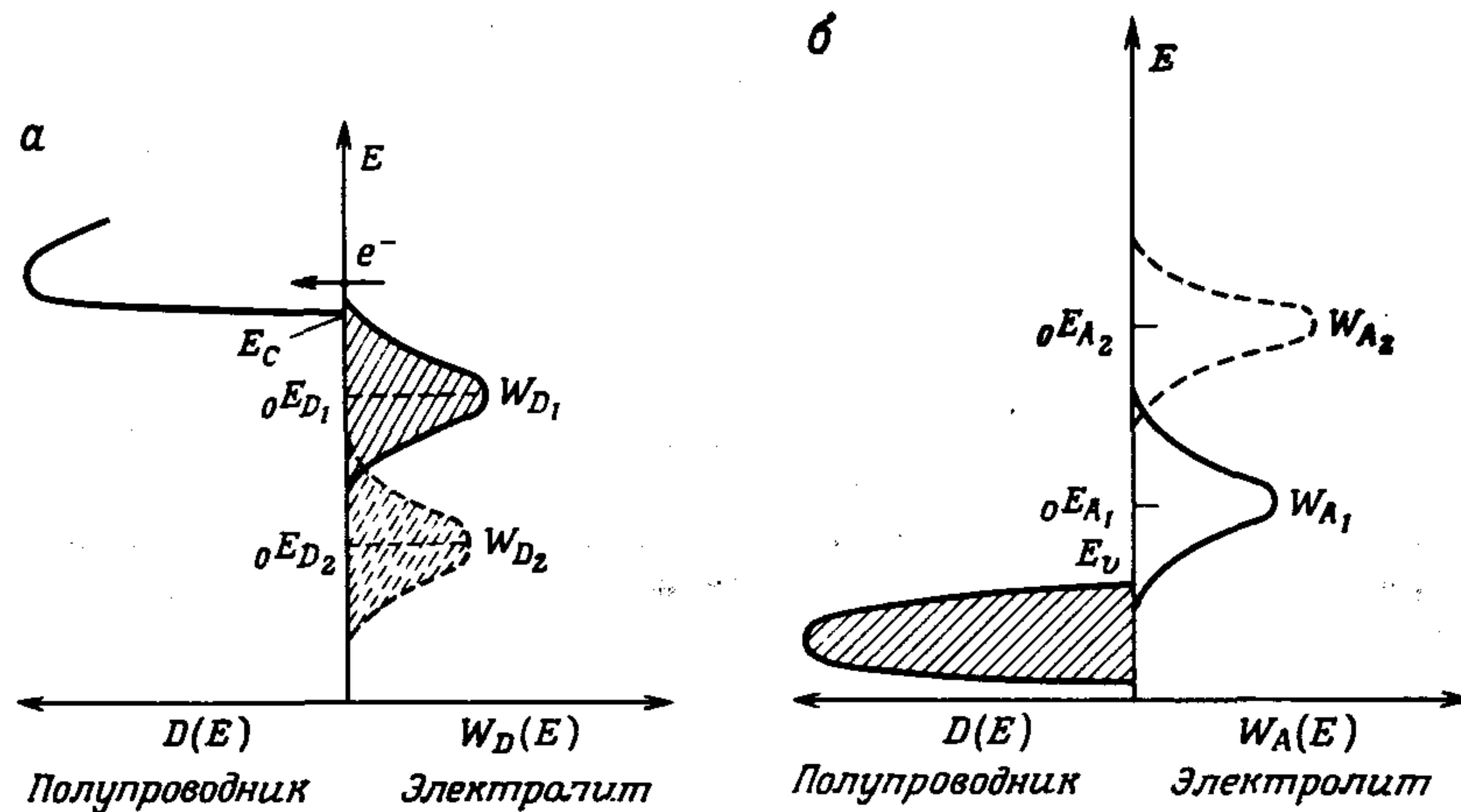


Рис. 2.5.11. Характеристические энергетические соотношения: а — между зоной проводимости полупроводника и электронными энергетическими уровнями донора (донор при $0E_{D1}$ инжектирует, а при $0E_{D2}$ не инжектирует электрон); б — между валентной зоной полупроводника и электронными энергетическими уровнями акцептора (акцептор при $0E_{A1}$ инжектирует, а при $0E_{A2}$ не инжектирует дырку) [124]. Обозначения пояснены в тексте.

казать, что функция распределения для франк-кондоновских уровней энергии молекулы имеет гауссов характер [125] с полушириной на полувысоту $\Delta E_{1/2} = 3,35(kTL_{\text{перестр}})^{1/2}$. Из-за численного множителя и корневой функции полуширина значительно превышает kT .

Если редоксная система вступает в контакт с диэлектриком, то в зависимости от относительных положений донорного и акцепторного уровней создается возможность для перехода электронов от донора в зону проводимости или из валентной зоны к акцептору. Рис. 2.5.11,а иллюстрирует условия, при которых возможна инжекция электронов. Так, например, донор D_2 находится слишком далеко от E_c , чтобы играть заметную роль в инжекции электронов, в то время как донор на уровне $0E_{D1}$ инжектирует электроны вследствие перекрывания хвостовой части его энергетического распределения с зоной проводимости. Уровень Ферми редоксной пары, соответствующей этому донору, находится над уровнем $0E_{D2}$ (ср. с рис. 2.5.9). На рис. 2.5.11,б показана аналогичная ситуация для двух акцепторов A_1 и A_2 . Уровень Ферми в этом случае лежит ниже $0E_{A2}$ или $0E_{A1}$. Эта энергетическая диаграмма хорошо иллюстрирует сенсбилизацию полупроводников красителями, поскольку краситель часто представляет собой редоксную систему. Если состояние окисления красителя может поддерживаться раствором и внешними электродами, то через систему может идти стационарный ток (см. разд. 2.5.2).

Предполагая, что кривые с минимумами при ρ_i и ρ_f на рис. 2.5.10 представляют собой параболы с одинаковой кривизной, и считая, что

$\Delta G = \Delta G^*$ в точке ρ^* , можно показать, что

$$\Delta G^* = \frac{L_D}{4} (1 + \varphi_0/L_D)^2,$$

где $L_D = 1/2p(\Delta\rho)^2$, $\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$, а p — постоянная параболы. Далее, согласно теории переходного состояния Маркуса [257], скорость прохождения через барьер в точке ρ^* равна $Z \exp(-\Delta G^*/kT)$, где ΔG^* определено выше, а Z — частотный фактор. Максимальный электронный ток, который может пройти через ρ^* , таким образом, пропорционален $\exp(-\Delta G^*/kT)$ и, следовательно, пропорционален также $\exp[-(L_D/4kT)(1 + \varphi_0/L_D)^2]$. При $\varphi_0/L_D \gg 1$ и в ситуации, изображенной на рис. 2.5.11, вероятность переноса электрона J_C пропорциональна выражению

$$J_C \sim \exp \left[-\frac{(E_c - 0E_{D1})^2}{4L_D kT} \right], \quad (2.5.1.18)$$

или, в соответствии с определением величины $W(E)$, данным на рис. 2.5.9, пропорциональна плотности редоксных состояний при E_c . Плотность состояний в зоне проводимости обозначена через $D(E)$ (см. рис. 2.5.11).

На рис. 2.5.11 между краем зоны E_c и наиболее вероятным энергетическим уровнем донора D_1 при $0E_{D1}$ находится широкая энергетическая щель. Эта щель не является единственным фактором, ограничивающим максимальный ток, который можно извлечь из электролитического редоксного электрода. В редоксной системе предельный ток может также определяться скоростью диффузии редоксных ионов к поверхности кристалла. Токи, ограниченные диффузией, и токи, ограниченные скоростью переноса электронов, можно отличить друг от друга с помощью измерений их временной зависимости, начиная с пренебрежимо малой концентрации редоксных ионов, могущих служить центрами рекомбинации. Если скорость обмена электронами выше, чем скорость диффузии, то сначала ток будет значительен до тех пор, пока локальная концентрация редоксных ионов исчерпается, после чего ток уменьшается до величины, определяемой скоростью диффузии. Если же скорость диффузии выше, чем скорость электронного обмена, ток останется постоянным в наблюдаемом интервале времени, достигнув своего максимально возможного значения, допустимого при отсутствии лимитирующих процессов в объеме диэлектрика, таких, как, например, накопление пространственного заряда (см. разд. 2.7.1).

Для достижения максимальной скорости электронного (или дырочного) обмена следует предотвратить рекомбинацию инжектированных носителей с окисленными (или восстановленными) ионами, которые могут присутствовать в приконтактной области. Это было осуществлено Виллигом и др. [422], которые разработали метод капельного электролитного переключателя. В этом методе электролитический контакт реализуется таким образом, что капли электролита падают между проводом, находящемся уже при насыщающем потенциале, и поверхностью кристалла. При таких условиях прореагировавшие редоксные ионы не успевают стать центрами ре-

комбинации для инжектированного заряда. Можно показать [421], что после более быстрого образования контакта между раствором зарядообразующих редоксных ионов и поверхностью органического диэлектрика и при насыщающем значении приложенного напряжения имеем

$$J(t) = ev_{\text{redox}} C_{\text{redox}} \exp(v_{\text{redox}}^2 t / D_{\text{redox}}) \operatorname{erfc}(v_{\text{redox}} \sqrt{t/D_{\text{redox}}}), \quad (2.5.1.19)$$

где $J(t) = J_{\text{sat}} = eC_{\text{redox}}(D_{\text{redox}}/\pi t)^{1/2}$, когда $v_{\text{redox}} \gg D_{\text{redox}}/t$ для всех значений t , и $J_{\text{sat}} = ek_{\text{redox}}C_{\text{redox}}$, когда $k_{\text{redox}} \ll (D_{\text{redox}}/t)^{1/2}$. Здесь J_{sat} — максимальный ток, который может протекать, C_{redox} — концентрация ионов, инжектирующих носители. Время, необходимое для образования контакта, когда капля электролита падает на поверхность кристалла, составляет несколько миллисекунд. Это и определяет предел временного разрешения при измерении тока. Если временное разрешение составляет, например, $t = 1$ мс, то при типичном значении $D_{\text{redox}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для раствора ионов получаем при $v_{\text{redox}} > 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, что максимальный ток будет ограничен ионной диффузией в электролите независимо от энергетического расстояния между E_c (к примеру) и E_D , как показано на рис. 2.5.11,а. Такой ток насыщения, ограниченный диффузией, наблюдается в случае кристалла антрацена с системой редоксной инжекции дырок, состоящей из $\text{Ce}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ [421]. Используя 10^{-2} N раствор $\text{Ce}^{4+}/\text{conc}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, была получена максимальная плотность тока $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Поскольку коэффициент диффузии пропорционален $1/\eta$, где η — вязкость серной кислоты, можно менять концентрацию последней и таким образом изменять механизм насыщения тока от ограничения скоростью диффузии редоксных ионов до ограничения скоростью переноса электронов. Это было проделано, и при концентрации $3,7 \text{ N}$ H_2SO_4 наблюдалось переключение. В концентрированной серной кислоте имеем $D(\text{Ce}^{4+}) = 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а в 2 N H_2SO_4 получаем $D(\text{Ce}^{4+}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Предположим, что скорость переноса электронов равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда для того, чтобы измерить истинный ток, ограниченный скоростью переноса электрона, потребовалось бы измерять силу тока, как следует из уравнения (2.5.19), за несколько пикосекунд. Для более низких скоростей электронного переноса можно измерять k_{ox} , используя метод, предложенный Виллигом и др. [422].

Контакт между электродом $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и антраценом представляет особый интерес в связи с особенностью диаграммы энергетических уровней, показанной на рис. 2.5.12, где использовалось более обоснованное значение $E_F^0 = 5,96 \text{ эВ}$ для пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [241]. Для удобства энергетические уровни в электролитах иногда изображаются в виде узких линий, однако следует иметь в виду, что существует распределение значений энергии вокруг наиболее вероятного среднего значения. Наиболее интересный вывод, который может быть сделан на основе диаграммы (рис. 2.5.12), это наличие вырождения на контакте между раствором $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в $7,5 \text{ M}$ H_2SO_4 и антраценом. Тем не менее Ломан и Мель [242] показали, что скорость инжекции дырок, измеренная методом импульсного напряжения, ограничена

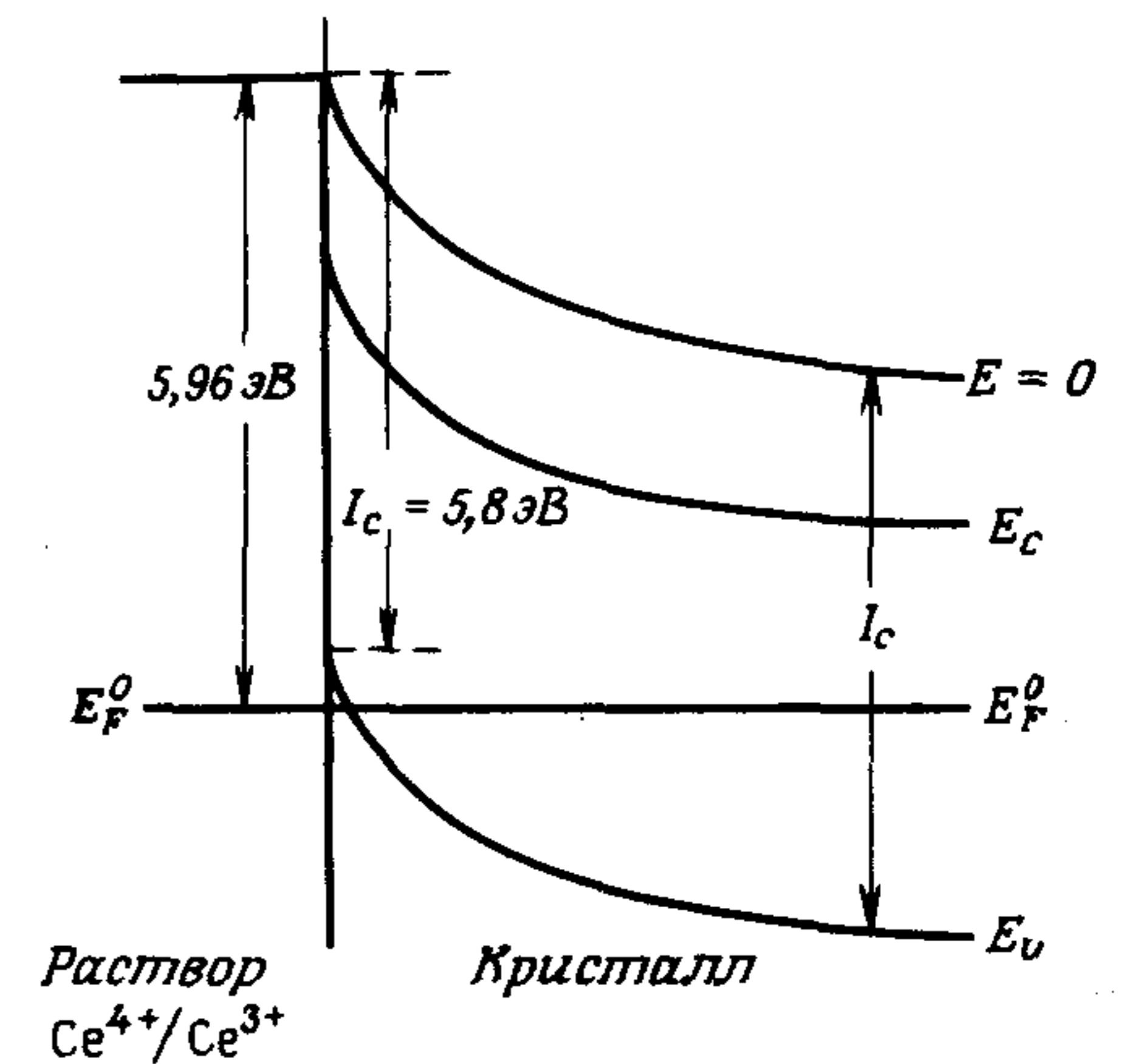


Рис. 2.5.12. Энергетические уровни электролитического электрода $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в контакте с кристаллом антрацена. Для антрацена $I_c = 5,8 \text{ эВ}$, $A_c = \chi = 1,9 \text{ эВ}$, $E_F^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) \approx 6 \text{ эВ}$.

диффузией иона Ce^{4+} . Наивысшая измеренная авторами плотность тока не превышала $2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Поскольку ток насыщения в условиях ограничения тока скоростью электронного обмена, равен $J_s = eC_{\text{ox}}v_{\text{ox}}$, то $J_s > 2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и $v_{\text{ox}} > 0,2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Электрод из $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в сильноокислом растворе ($\sim 7,5 \text{ M}$) является превосходным инжектором дырок для антрацена и других органических кристаллов с более низкой работой выхода. К сожалению, однако, химическая деструкция кристаллической поверхности конкурирует с инжекцией дырок, так что эксперименты следует проводить быстро [263]. В стационарных условиях влияние захвата носителей в антрацене и накопление продуктов окисления на поверхности антрацена серьезно лимитирует ток, однако в любом случае можно осуществлять режим ТОПЗ; контакт между электродом $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и антраценом является омическим. Можно также инжектировать дырки в кристалл нафталина, применяя систему электродов $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ в $7,5 \text{ N}$ HNO_3 . Этот электрод имеет стандартный редокс-потенциал $1,98 \text{ эВ}$, дающий энергию ионизации для иона $\text{Ag}^+(\text{aq})$, равную $6,5 \text{ эВ}$ при удалении электрона в вакуум. Диаграмма энергетических уровней для данного электрода в контакте с кристаллом нафталина приводится на рис. 2.5.13; высота барьера для инжекции дырок равна $\sim 0,5 \text{ эВ}$, и в кристалле нафталина с этими электродами можно создать условие темнового ТОПЗ [243].

Температурная зависимость темновой инжекции дырок в антрацен при помощи редоксной пары может быть использована для определения энергии сольватационной перестройки L . Такой эксперимент был проведен Сво-раковским [381] и основан на следующем выражении (см. обсуждение, приводящее к уравнению (2.5.18)) для плотности дырочного тока насыщения J_p^0 в редоксной системе [141]:

$$J_p^0 = ev_{\text{eff}} C_{\text{ox}} \exp \left[-\frac{L_D}{4kT} \left(1 + \frac{\varphi_0}{L_D} \right)^2 \right], \quad \varphi_0 = I_c - E_{\text{redox}}^0, \quad (2.5.1.20)$$

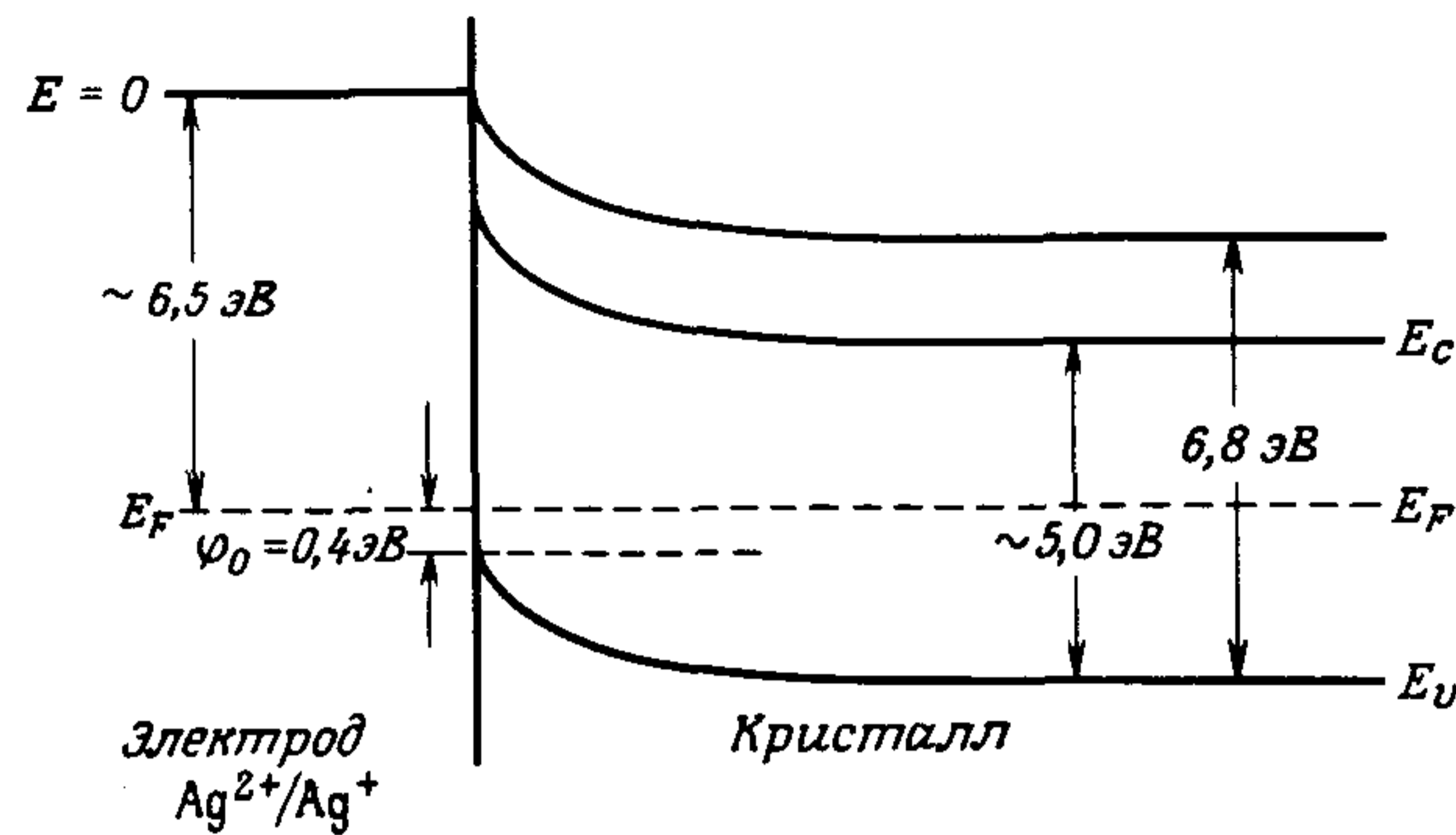


Рис. 2.5.13. Диаграмма энергетических уровней электрода $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ в контакте с кристаллом нафталина. φ_0 — барьер для инжекции дырок.

где v_{eff} — эффективная скорость столкновений, слабо зависящая от температуры; C_{ox} — концентрация окисленной формы редоксной системы; L_D — энергия перестройки; φ_0 — энергетический барьер между потолком валентной зоны и уровнем Ферми на поверхности раздела кристалл — электролит (см. рис. 2.5.13) при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм редоксной системы. Отметим, что потенциал φ_0 определен таким образом, чтобы он был независим от концентрации (за исключением случая изменений коэффициента активности ионов, который зависит от концентрации, электрического поля и других внешних условий). Легко видеть, что предэкспоненциальный множитель в уравнении (2.5.1.20) равен максимальной плотности тока, которую можно извлечь из электрода. Если φ_0 мало, энергия активации плотности тока является энергией перестройки L_D . Если $L_D \rightarrow 0$, то мы приближаемся к максимальной плотности тока. Однако если $\varphi_0 \leq 0$, то выражение (2.5.1.20) неприменимо, поскольку оно основано на бoльцмановской статистике, а для данной вырожденной системы более подходит статистика Ферми — Дирака.

Как уже было показано, для инжекции дырок справедлива зависимость $\varphi_0 = I_c - \chi_e$, где I_c — энергия ионизации кристалла, а χ_e — сродство к электрону (или работа выхода) редоксной системы. Плотность тока насыщения J_p^0 измеряется при условии сравнимой концентрации окисленной и восстановленной форм редоксной пары. Как следует из выражения (2.5.1.20), из наклона графика зависимости J_p^0 от $1/T$ можно определить L_D при известном значении φ_0 . Результаты Свораковского представлены на рис. 2.5.14. Мы будем обсуждать лишь данные по *n*-терфенилу, поскольку инжекционные токи в этом веществе не ограничиваются скоростью диффузии редоксных ионов на поверхность кристалла. Последующий анализ был предложен Виллигом (частное сообщение). Для оценки величины φ_0 необходимо знать положение валентной зоны *n*-терфенила у поверхности раздела с водой. Предполагая, что величина I_c для кристаллического *n*-терфенила, согласно [354], равна 6,2 эВ, можно считать, что энергия ионизации у по-

верхности раздела с водой будет на 0,3 — 0,4 эВ ниже вследствие повышенного значения энергии поляризации [419]; следовательно, получаем значение $I_c = 5,8 - 5,9$ эВ. При 298 К стандартная (НВЭ) редоксная энергия системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в растворе 3 М H_2SO_4 равна 1,44 эВ, что, согласно выражению (2.5.1.08), соответствует абсолютному положению уровня энергии 5,94 эВ. Таким образом, величина φ_0 , которая является разницей между уровнем валентной зоны у поверхности раздела и стандартным редокс-потенциалом системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ у поверхности раздела (см., например, рис. 2.5.12), очень мала, и в выражении (2.5.1.20) ею можно пренебречь. В предположении о независимости стандартного редокс-потенциала системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ от температуры данные Свораковского на рис. 2.5.14 дают наклон зависимости J_p^0 от обратной температуры, из которого получаем $L_D \approx 3$ эВ. Это значение находится в согласии с данными Виллига и Шерера [419]. Такая энергия перестройки весьма высока, что, по-видимому, является результатом изменений в числе лигандов, связанных с центральным металлическим атомом. Известно, что ион Ce^{4+} более склонен к образованию комплексов, чем ион Ce^{3+} [274].

Темновая инжекция электронов в антрацен при помощи электролитических контактов не так легко осуществима из-за отсутствия сильных ионных восстановительных агентов. Самый сильный восстанавливающий агент, еще достаточно устойчивый в водных системах, имеет $\mathcal{E}^0 = -0,8$ эВ по отношению к НВЭ [267]. Это, как следует из уравнения (2.5.1.08), определяет положение уровня Ферми такого электрода на расстоянии $-3,7$ эВ по отношению к нулевому вакуумному уровню, т.е.

$$E_{\text{vac}}^0 = 0,8 - 4,5 = -3,7 \text{ эВ.} \quad (2.5.1.21)$$

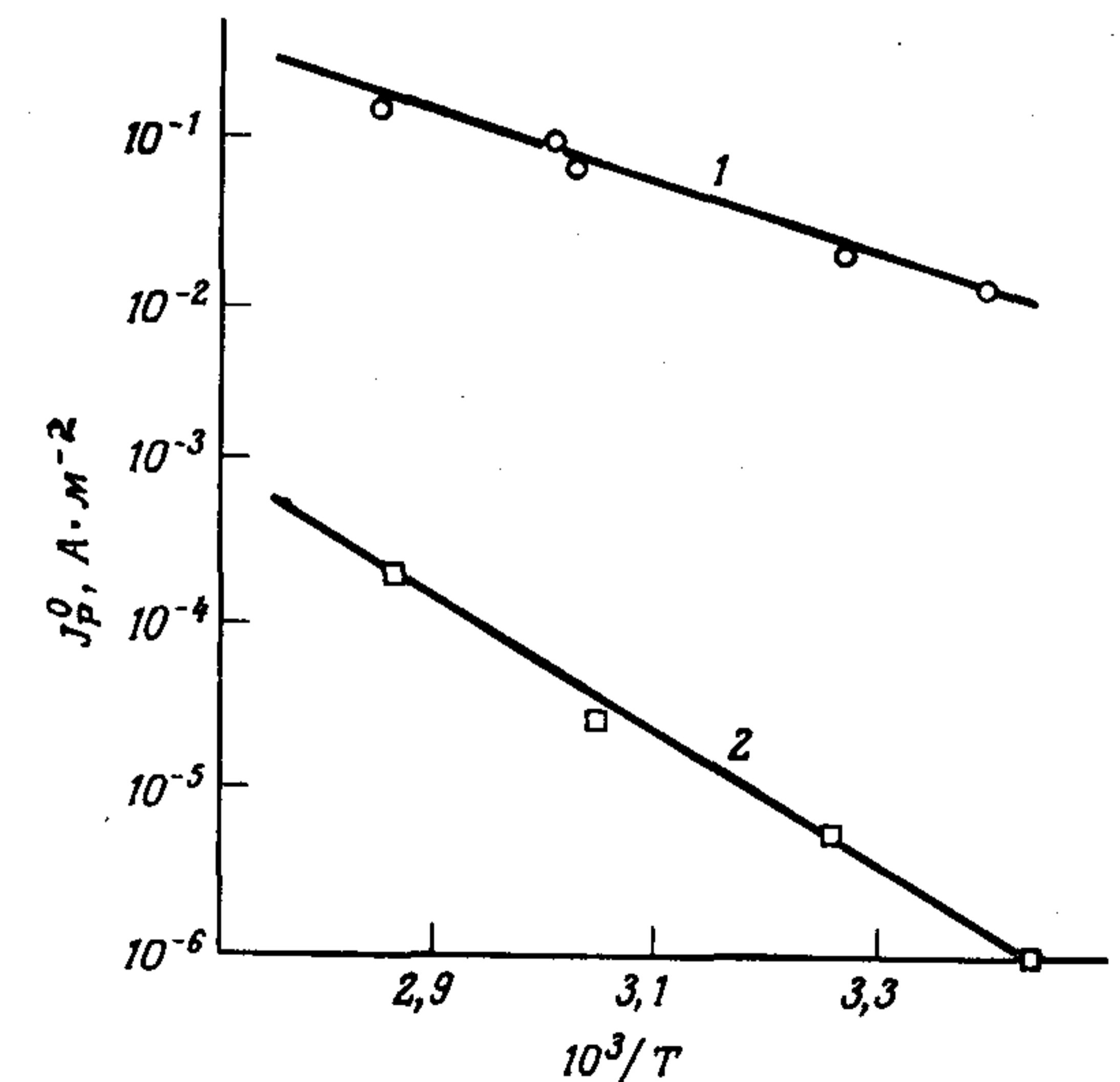


Рис. 2.5.14. Температурная зависимость плотности тока насыщения J_p^0 в кристаллах антрацена (1) и *n*-терфенила (2) в контакте с водным инжeksiрующим электродом $\text{Ce}^+/\text{Ce}^{3+}$ [381].