

УДК 535.377

©1995

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС
ТЕРМАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В КРИСТАЛЛЕ ФЕНАНТРЕНА**

Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадащук, Н.И. Остапенко

Институт физики АН Украины, Киев

(Поступила в Редакцию 4 июля 1994 г.)

Обнаружены сильные изменения интенсивности термolumинесценции кристалла фенантрена после термообработки ($T_{\text{tre}} \geq 330$ К) в окрестности температуры его фазового перехода. Исследования зависимости запасенной светосуммы от температуры термообработки кристалла, времени и температуры последующего отжига, а также энергии активации релаксации, возросшей после термообработки светосуммы позволили связать наблюдаемые эффекты с возникновением в образце электрического поля пироэлектрической природы. Установлено, что при очень низких температурах возбуждения термolumинесценции электрическое поле влияет на процесс термализации горячих носителей заряда, возникающих в кристалле в результате фотогенерации. Предложен механизм влияния электрического поля на величину запасенной образцом светосуммы, а также получена зависимость радиуса термализации горячих носителей от напряженности электрического поля.

Модели фотогенерации носителей заряда для органических молекулярных кристаллов (ОМК) [1,2] существенно отличаются от используемых для традиционных полупроводников, так как процесс фотогенерации в них проходит через образование промежуточных *CP*-состояний и для него можно выделить две основные стадии. Начальная стадия фотогенерации представляет собой рождение в результате внутреннего фотоэффекта горячего носителя заряда, который термализуется в кулоновском поле своего родительского иона на расстоянии радиуса термализации (r_{th}), образуя связанную кулоновским полем зарядовую пару (*CP*-состояние). Эта начальная стадия фотогенерации наиболее трудно доступна для исследований, так как традиционные методы фотопроводимости имеют дело в основном со второй стадией фотогенерации — диссоциацией *CP*-состояния в электрическом поле на свободные носители заряда, вероятность которой описывается в рамках модели Онзагера [3].

Радиус термализации, несмотря на трудности его прямого определения, является очень важной характеристикой процесса фотогенерации носителей заряда в ОМК. Вместе с тем данных о влиянии на его различных внешних факторов (электрических полей, температуры и т.д.) в литературе очень мало. Часто считают, что для ОМК [4], как

и для фотопроводящих полимеров [5], величина r_{th} не зависит от поля. Однако для кристаллов пентадиена [6] при аппроксимации эффективности стационарной фотопроводимости формулой Онзагера было показано, что величина r_{th} зависит от электрического поля при достаточно больших полях ($F \geq 10^6$ V/m). Для описания подобных зависимостей была предложена модифицированная модель Онзагера [3,6], учитывавшая зависимость $r_{th}(T)$.

Недавно посредством компьютерного моделирования процессов термализации носителей в ОМК [7] подтверждено, что влияние электрических полей существенно при достаточно больших r_{th} ($r_{th} \geq 5$ nm), и в сильных полях r_{th} может превышать критический кулоновский радиус. Возможна ситуация, когда дрейфовая скорость горячего носителя остается больше термической, т.е. носитель вообще не термализуется. Такой эффект наиболее вероятен при низких температурах и высоких напряженностях электрических полей. При увеличении температуры критическое значение электрического поля, при котором могут быть созданы горячие носители, повышается [8]. Действительно, при измерении подвижностей в кристаллах нафтилина и перилена наблюдалась горячие носители заряда в температурном интервале 4.2–30 K и в полях $F \geq 10^6$ V/m [9,10], а также в антрацене при комнатной температуре в полях $F \geq 3 \cdot 10^7$ V/m [11].

Исследования позитронной аннигиляции в кристалле фенантрена показали [12,13], что в нем возникают внутренние электрические поля пироэлектрической природы напряженностью, значительно превышающей 10^7 V/m в результате термообработки, представляющей собой нагрев этого кристалла в окрестности температур псевдосегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 345$ K [14]). Поле, тушащее позитронную аннигиляцию, появляется уже при нагреве до 320 K и возрастает с повышением температуры термообработки. Заметим, что локальные внутренние электрические поля пироэлектрической природы могут достигать очень больших значений $F \geq 10^8$ V/m [15,16]. В связи с этим мы считаем, что создание при помощи термообработки в кристаллах фенантрена сильных полей может привести к появлению интересных особенностей при фотогенерации носителей заряда, связанных с увеличением в электрическом поле величины r_{th} , особенно в области очень низких температур.

Фотоиндуцированная термостимулированная люминесценция (ФТСЛ) включает в себя процессы фотогенерации и захвата на ловушки носителей заряда при низких температурах, а также их освобождение и рекомбинацию при нагреве образца. Поэтому исследование влияния электрического поля на ФТСЛ органических систем может дать информацию как о начальной стадии фотогенерации носителей заряда, так и об их рекомбинации.

Ранее теоретически показано [17], что при возбуждении ФТСЛ кристалла фенантрена во внешнем электрическом поле интенсивность ее может сильно возрастать за счет увеличения вероятности запасения носителей заряда на ловушках. Это связывалось с термоактивированным разделением термализовавшихся носителей (при температуре фотовозбуждения ФТСЛ $T_{exc} = 103$ K) во внешнем электрическом поле до расстояния необходимого для запасения их на ловушках. При этом

предполагалось, что поле не влияет на процесс термализации носителей, т.е. r_{th} не зависит от поля.

В настоящей работе изучено влияние внутренних электрических полей, возникающих в результате термообработки кристаллов фенантрена, на их ФТСЛ при ее возбуждении в области низких температур ($T_{exc} = 4.2\text{--}90$ К). В результате установлено, что влияние поля при этих температурах возбуждения происходит преимущественно на начальном этапе фотогенерации (термализации горячих носителей заряда) и, следовательно, рост интенсивности ФТСЛ связан не с термоактивированным дрейфом термализованных носителей в поле, а с увеличением радиуса термализации горячих носителей с ростом напряженности электрического поля. Таким образом, движение носителей заряда в процессе их фотогенерации при низких температурах происходит в основном в виде горячих носителей, а из исследования влияния поля на ФТСЛ можно получить информацию о процессах термализации в этой области температур.

1. Методика эксперимента

Для исследований использовались монокристаллы фенантрена, выращенные методом Бриджмена, а также кристаллические порошки и пленки, выращенные сублимацией. Препараты фенантрена очищались зонной плавкой (свыше 100 зон) или перекристаллизацией из растворов.

Для возбуждения ФТСЛ образцы облучались в регулируемом оптическом гелиевом криостате светом ртутной лампы ДРШ-250-2 при температуре $T_{exc} = 4.2\text{--}90$ К в течение 10 min. Исследования дозовых зависимостей ФТСЛ показали, что при таких временах облучения запасенная светосумма достигала насыщения. Кривые ФТСЛ измерялись на автоматизированной установке при постоянной скорости нагрева 10 K/min. Сигнал ТСЛ регистрировался ФЭУ-79 в режиме счета фотонов.

Основной исследуемой в работе характеристикой ФТСЛ является запасенная светосумма (S), пропорциональная числу запасенных носителей на ловушках и вероятности их излучательной рекомбинации. S определялась по площади под кривой ФТСЛ.

Термообработка кристаллов проводилась следующим образом. Образец нагревался от комнатной температуры со скоростью 10 K/min до температуры термообработки (T_{tre}), а затем быстро охлаждался до температуры, при которой происходило возбуждение ФТСЛ.

2. Результаты измерений

На рис. 1 (кривая 1) приведена типичная кривая ФТСЛ в области $T = 4.2\text{--}300$ К исходного кристалла фенантрена, выращенного методом Бриджмена. Форма этой кривой зависит от химической чистоты препаратов, из которых выращивался кристалл, и подобна кривым, приведенным в [18, 19]. Нами установлено, что предварительная термообработка кристаллов фенантрена существенным образом влияет на форму и интенсивность кривых ФТСЛ. В частности, термообработка при $T_{tre} = 345$ К приводит к увеличению интенсивности ФТСЛ в 10–20 раз по сравнению с исходным кристаллом (кривая 2 на рис. 1).

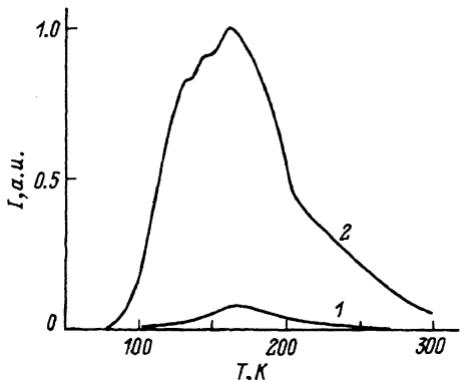


Рис. 1. Кривые ФТСЛ монокристалла фенантрена, выращенного методом Бриджмена, до (1) и после термообработки при $T_{tre} = 345$ К (2), измеренные при $T_{exc} = 4.2$ К.

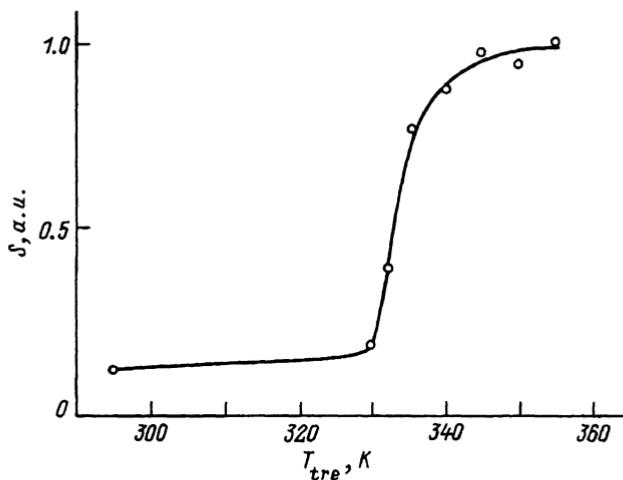


Рис. 2. Зависимость запасенной светосуммы кристалла фенантрена от температуры термообработки образца, измеренная при $T_{exc} = 4.2$ К.

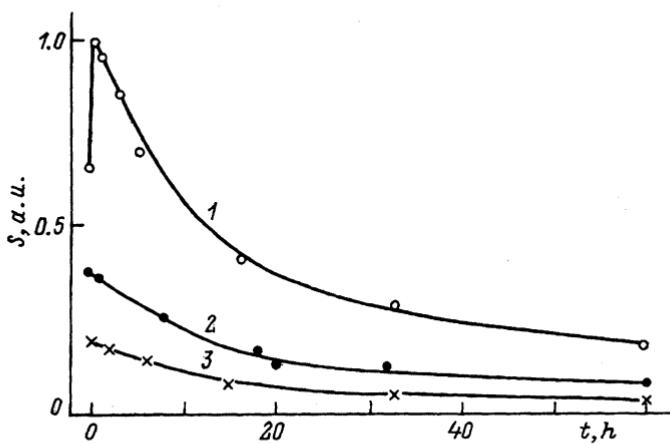


Рис. 3. Зависимость запасенной светосуммы кристалла фенантрена, подвергнутого термообработке при $T_{tre} = 350$ К, от времени отжига при $T_{ann} = 295$ К, измеренная при $T_{exc} = 4.2$ (1), 30 (2) и 90 К (3).

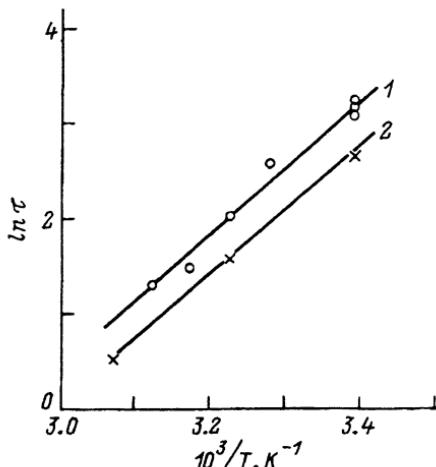


Рис. 4. Зависимость постоянной времени релаксации запасенной светосуммы от температуры отжига для монокристаллов фенантрена, выращенных из препаратов, очищенных перекристаллизацией из раствора (1) и зонной плавкой (2).

На рис. 2 приведена зависимость светосуммы кристалла фенантрена от температуры T_{tre} . Из этого рисунка видно, что S начинает возрастать в результате термообработки кристалла при $T_{\text{tre}} \geq 330$ К. Отметим, что в этом же температурном диапазоне проявляется тушающее действие на позитронную аннигиляцию возникающих в кристалле внутренних электрических полей [13].

Нами установлено, что возросшая в результате термообработки кристалла светосумма со временем отжига образца t релаксирует до значения S_0 , близкого к величине светосуммы, запасаемой кристаллом до проведения термообработки (рис. 3). Следует отметить, что если производить возбуждение ФТСЛ при 4.2 К, то зависимость $S(t)$ имеет вначале немонотонный характер (кривая 1 на рис. 3) и представляет собой кривую с максимумом при временах отжига $t_m = 0.2-2$ h в зависимости от образца (отжиг при комнатной температуре). При больших временах ($t > t_m$) зависимость $S(t)$ можно описать экспоненциальной функцией с постоянной времени релаксации τ

$$S(t) = S_0 + S_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad t > t_m, \quad (1)$$

где S_1 — константа. При этом τ не зависит от T_{exc} .

Значение τ уменьшается с ростом температуры отжига (T_{ann}) (рис. 4) и примерно соответствует временам релаксации внутреннего электрического поля, согласно данным работы [12] по тушению позитронной аннигиляции. Величина τ также зависит от степени очистки исходных препаратов фенантрена.

Характерно, что зависимость $\tau(T_{\text{ann}})$ имеет активационный характер, а определенная нами энергия активации составила $E_a = 0.60 \pm 0.08$ eV и не зависела от способа очистки исходных препаратов фенантрена (кривые 1 и 2 на рис. 4). Следует отметить, что релаксация внутренних электрических полей в фенантрене также носит активационный характер с энергией активации 0.6 eV [12,13], что совпадает с величиной, полученной в настоящей работе.

3. Обсуждение результатов

Из исследований по позитронной аннигиляции в кристаллах фенантрена известно, что в результате термообработки кристалла в окрестности температур фазового перехода в образце возникают сильные электрические поля [12,13]. Эти поля возникают при тех же режимах термообработки, при которых происходят изменения величины светосуммы, запасаемой кристаллом. Времена релаксации электрического поля и запасенной светосуммы совпадают. Величины энергий активации, измеренные по тушению позитронной аннигиляции и по релаксации запасенной светосуммы, также равны. Поэтому мы считаем, что все особенности поведения запасенной светосуммы кристалла фенантрена обусловлены внутренними электрическими полями, возникающими в результате его термообработки.

При дальнейшем рассмотрении предполагаем, что изменения запасенной светосуммы связаны с влиянием электрического поля, вместе с тем не происходит заметных изменений концентрации самих ловушек. Это подтверждается следующими фактами.

Величина S существенно зависит от T_{exc} (рис. 3), хотя концентрация ловушек при этом постоянна. Следовательно, S в основном определяется условиями фотогенерации носителей заряда.

Кривые ФТСЛ исходного кристалла фенантрена в основном обусловлены остаточными примесями в образце, поскольку зависят от степени чистоты исходных препаратов, и изменяются при легировании [20]. Воспроизводимость зависимостей $S(T_{\text{ann}}, t)$ для многих циклов термообработки и отжига образцов свидетельствует о том, что концентрация примесных ловушек носителей заряда в кристалле при отжиге не изменяется.

Не исключено, что при термообработке могут дополнительно возникать ловушки структурного происхождения (например, димеры, ваканции, дислокации и др.). Однако установлено, что кривые ФТСЛ механически измельченных при $T = 77$ К кристаллов фенантрена, для которых ожидается высокая концентрация структурных дефектов, не проявляют особенностей, характерных для термообработанных кристаллов. В связи с тем что наблюдаемые нами эффекты изменения S проявляются также при T_{exc} гораздо ниже температуры фазового перехода фенантрена, можно исключить роль дефектов, связанных с включениями метастабильной фазы.

Рассмотрим механизм возможного влияния электрического поля на формирование запасенной светосуммы в ОМК.

Фотогенерация носителей заряда в фенантрене является несобственной [18,19], причем измерениями термоэдс нами установлено, что основными носителями заряда являются дырки [20]. Следовательно, при фотогенерации образуется горячая дырка, которая термализуется внутри критического кулоновского радиуса r_c ($r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$, где ϵ и k — диэлектрическая постоянная и постоянная Больцмана соответственно), т.е. $r_{\text{th}} < r_c$ [2].

Для того чтобы избежать сразу же после окончания облучения начальной рекомбинации, которая является конкурирующим процессом для фотогенерации, образовавшаяся зарядовая пара должна иметь достаточно большой радиус между носителем, захваченным на ловушке,

и ионом. Предположим, что для зарядовых пар с радиусом меньше R_T начальная рекомбинация может происходить в результате обратного туннельного перехода, а пары с радиусом больше R_T сохраняются на ловушках на протяжении времени эксперимента. Именно эти зарядовые пары определяют величину S .

Очевидно, что электрическое поле увеличивает радиус зарядовых пар до величины, большей R_T , что приводит к их накоплению и увеличению S . В принципе влияние электрического поля возможно на каждом из двух этапов фотогенерации. Вместе с тем движение горячих носителей заряда во время их термализации и последующий термоактивационный дрейф термализованных носителей имеют противоположные температурные зависимости, что может служить критерием для разделения этих процессов.

В предложенной ранее модели [17] предполагалось, что зарядовые пары увеличивают свой радиус только после термализации, и разделение носителей при $T_{exc} = 103$ К рассматривалось в рамках модели Онзагера, которая предсказывает экспоненциальный рост S при увеличении T_{exc} . Однако вряд ли этот процесс имеет место для нашего случая при $T_{exc} = 4.2$ К, так как при этой температуре термоактивированное движение носителей мало вероятно. Действительно, нами установлено, что с ростом T_{exc} от 4.2 до 90 К величина S уменьшается примерно в шесть раз (кривые 1 и 3 на рис. 3), что противоречит вышеупомянутой модели, однако согласуется с предположением о том, что разделение носителей происходит в основном на этапе их термализации. Ранее нами экспериментально и теоретически исследовалось [21] влияние T_{exc} на интенсивность ФТСЛ. Было установлено, что эффект связан с влиянием температуры на процесс термализации горячих носителей заряда в ОМК, и показано, что r_{th} уменьшается при повышении температуры.

Таким образом, мы считаем, что в нашем случае электрическое поле влияет на ФТСЛ преимущественно на начальном этапе фотогенерации (термализации носителей), а увеличение S в поле связано с ростом r_{th} горячего носителя заряда и, следовательно, радиуса зарядных пар.

В рамках этой модели можно получить выражение для $r_{th}(F)$ при предположении экспоненциального распределения термализованных носителей по расстояниям [1, 21]. Учитывая, что при возбуждении ФТСЛ происходит также оптическое высвобождение носителей из ловушек, величину S в режиме насыщения можно записать [21]

$$S(F) = \frac{N_t}{b / \{a_0 \exp(-R_T/r_{th}(F))\} + 1}, \quad (2)$$

где N_t — концентрация ловушек в образце, $a_0 \exp(-R_T/r_{th})$ и b — вероятности захвата фотогенерированных носителей на ловушки и их оптического высвобождения соответственно.

Электрическое поле, возникающее в кристалле после термообработки, будет максимальным сразу же после охлаждения образца, и закон релаксации поля при отжиге кристалла имеет вид [16]

$$F(t) = F_{max} \exp(-t/\tau). \quad (3)$$

Из выражения (2), используя эмпирически установленную зависимость $S(t)$, описываемую формулой (1), можно получить выражение

для зависимости r_{th} от величины электрического поля

$$r_{th}(F) = \frac{A}{\ln \left(\frac{B}{S_0 + S_1 F/F_{max}} - 1 \right) + C}, \quad (4)$$

где А, В и С — параметры.

Как видно из выражения (4), r_{th} возрастает с увеличением электрического поля, что в соответствии с (2) будет приводить к увеличению концентрации запасенных на ловушках зарядовых пар с расстояниями в паре, превышающими R_T . При этом предполагаем, что R_T не зависит от напряженности электрического поля.

Рассмотрим поведение светосуммы для $T_{exc} = 4.2$ К при малых временах отжига, когда на зависимости $S(t)$ наблюдается максимум (кривая 1 на рис. 3). Неожиданным на первый взгляд является тот факт, что максимум $S(t)$ не соответствует максимальному значению напряженности электрического поля в кристалле, которое, согласно (3), достигается сразу же после термообработки. Учитывая, что электрическое поле присутствует в образце также во время освобождения носителей из ловушек, мы предполагаем, что такое поведение $S(t)$ при максимальных полях связано с уменьшением вероятности рекомбинации зарядовых пар (которая для этих систем имеет геминальный характер [18,19]) при более высоких температурах наблюдения ФТСЛ.

Рассмотрим условия, когда это становится вероятным. Возможна ситуация, когда в достаточно больших полях радиус термализации возрастает настолько, что выполняется условие $r_{th} \geq R_T$. При этом дальнейший рост электрического поля уже не будет приводить к увеличению концентрации локализованных зарядовых пар, хотя их радиус будет увеличиваться. Это приведет, согласно (2), к выходу на насыщение зависимости $S(F)$ с ростом поля. Следует подчеркнуть, что при еще большем увеличении напряженности электрического поля радиус зарядовых пар может стать настолько большим, что при достаточно высоких температурах регистрации ФТСЛ вместо рекомбинации будет происходить диссоциация этих пар на свободные носители, вероятность которой (согласно модели Онзагера) экспоненциально зависит от расстояния между носителями в паре [3]. Заметим, что вероятность бимолекулярной рекомбинации по сравнению с геминальной рекомбинацией очень мала и ею можно пренебречь [18,22].

Тушащее действие электрического поля на геминальную рекомбинацию носителей заряда, приводящее к уменьшению S , хорошо известно и служит подтверждением геминального характера рекомбинационной люминесценции [18,22]. Заметим, что этот эффект аналогичен эффекту тушения эксиплексной флуоресценции в электрическом поле [23]. Уменьшение интенсивности ФТСЛ фенантрена во внешнем электрическом поле, которое прикладывалось к образцу после окончания возбуждения, наблюдалось экспериментально [18] в полях $F > 2 \cdot 10^6$ В/м и при $F = 10^7$ В/м интенсивность уменьшалась примерно в два раза. Таким образом, можно объяснить существование оптимальной величины электрического поля, при которой число рекомбинирующих геминальных пар максимально, что приводит к появлению максимума на зависимости $S(t)$ (кривая 1 на рис. 3).

С целью проверки сделанного предположения проведены эксперименты в условиях, при которых термализация горячих носителей затруднена. Известно, что с ростом температуры T_{exc} величина r_{th} уменьшается [7,8], поэтому требуются электрические поля большей напряженности, чтобы r_{th} достигло значения R_T . В связи с этим следует ожидать, что с ростом T_{exc} зависимость $S(F)$ будет достигать насыщения при более сильных полях, чем при $T_{\text{exc}} = 4.2$ К. В этом случае максимум на зависимости $S(t)$ должен достигаться при меньших временах отжига кристалла (т.е. при больших полях), или для условий нашего эксперимента не наблюдаться вообще. Действительно, такое поведение $S(t)$ при $T_{\text{exc}} > 4.2$ К наблюдалось в нашем эксперименте (кривые 2 и 3 на рис. 3). Как видно из этого рисунка, при $T_{\text{exc}} = 30$ и 90 К максимум на зависимости $S(t)$ отсутствует.

В заключение отметим, что сильные электрические поля, возникающие в кристалле фенантрена после термообработки и позволяющие изучать полевые эффекты на процессы термализации носителей при их фотогенерации, могут использоваться также для исследования влияния электрического поля на энергетический спектр центров захвата носителей и вероятность выхода носителей из ловушек.

Список литературы

- [1] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М. (1985), Т. 2, 464 с.
- [2] Силинш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации. Рига (1988), 329 с.
- [3] Pai D.M., Enck R.C. Phys. Rev. **B11**, 12, 1172 (1975).
- [4] Chance R.R., Braun C.L. J. Chem. Phys. **64**, 9, 3573 (1976).
- [5] Melz P. J. Chem. Phys. **57**, 4, 1694 (1972).
- [6] Silinsh E.A., Kolesnikov V.A., Muzikante I.J. Balode D.R. Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 379 (1982).
- [7] Silinsh E.A., Jurgis A.J. Chem. Phys. **94**, 1-2, 77. (1985).
- [8] Silinsh E.A., Jurgis A.J., Shlinta G.A. J. Mol. Electronics. **3**, 123 (1987).
- [9] Warta W., Karl N. Phys. Rev. **B32**, 2, 1172 (1985).
- [10] Karl N. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **171**, 157 (1989).
- [11] Bitterling K., Willing F. // Phys. Rev. **B35**, 7973 (1987).
- [12] Goworek T., Gorniak W., Wasiewicz R., Wawryszcuk J., Rybka C. Chem. Phys. Lett. **120**, 2, 223-226 (1985).
- [13] Gorniak W., Goworek T., Rybka C. Chem. Phys. Lett. **187**, 5, 537 (1991).
- [14] Kroupa J., Fousek J., Ivanov N.R., Brezina B., Pavel M., Fouskova A., Lhotska V., Petricek V., Cisarova I. // Solid State Commun. **66**, 10, 1003 (1988).
- [15] Kalinowski J., Dreger Z. Phys. Rev. **B36**, 15, 7840 (1987).
- [16] Rosenblum B., Braunlich P., Carrico J.P. Appl. Phys. Lett. **25**, 1, 17 (1974).
- [17] Dreger Z., Kalinowski J. Mat. Sci. **13**, 1-2, 51 (1987).
- [18] Kalinowski J., Dreger Z. // J. Lumin **42**, 3, 155 (1988).
- [19] Dreger Z., Kalinowski J., Davoli I., Stizza S., Feliziani S. Phys. Stat. Sol. (b) **149**, 1, 363 (1988).
- [20] Скрышевский Ю.А., Кадашук А.К., Остапенко Н.И., Подгорный Ю.С., Сугаков В.И. ФТТ **33**, 9, 2561 (1991).
- [21] Кадашук А.К., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А., Шпак М.Т., Силинш Э.А., Шлихта Г.А. ФТТ **32**, 5, 1312 (1990).
- [22] Glowaski I., Ulanski J., Jaszk J.K., Kryszewski M. // Mat. Sci. **13**, 1-2, 83 (1987).
- [23] Yokoyama M., Endo Y., Matsubara A., Mikawa H. J. Chem. Phys. **75**, 6, 3006 (1981).