

МЕХАНИЗМЫ ПРОВОДИМОСТИ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Л.А.Блюменфельд, В.А.Бендерский

Хотя органические полупроводники редко являются правильными молекулярными кристаллами, однако в настоящее время нет оснований думать, что характер связей в этих твердых телах принципиально отличается от характера связей в молекулярных кристаллах: межмолекулярное взаимодействие мало по сравнению с энергией внутримолекулярных связей. Это означает, что физические и, в частности, электрические свойства этих материалов в значительной мере определяются энергетическими характеристиками их молекул. Поэтому феноменологическая теория органических полупроводников должна исходить из модели молекулярного кристалла. Ниже будет показано, что в эту схему можно включить эффекты, обусловленные примесными центрами.

На рис. 1 дано построение уровней молекулярного кристалла из уровней изолированной молекулы: основного E_0 , возбужденных E_1 и E_2 и основного уровня отрицательного иона E_i , отсчитанных от уровня свободного электрона. При этом E_0 равно I_0 - потенциалу ионизации молекулы, а E_i - ее сродству к электрону. Положение уровней возбуж-

енных состояний ${}^1\epsilon_0$ и ${}^3\epsilon_0$ определяется кулоновскими ($K_{12}^{(a)}$) и обменными (J_{12}°) интегралами

$${}^{1,3}\epsilon_0 = I_0 - A_0 - K_{12}^\circ \pm J_{12}^\circ \quad (1)$$

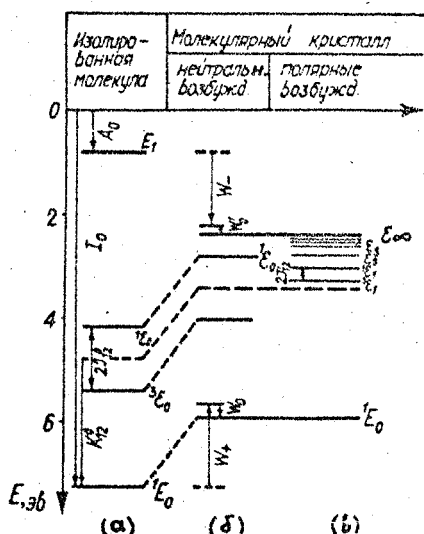


рис. 1. Построение энергетических уровней изолированной молекулы (а) и молекулярного кристалла (б).

1E_0 - уровень основного состояния, ${}^3\epsilon_0$ - низшего возбужденного триплетного состояния, ${}^1\epsilon_0$ - низшего возбужденного синглетного состояния, E_1 - уровень основного состояния отрицательного иона. Справа (б) показана полярная ветвь возбуждений ${}^3\epsilon_1, {}^1\epsilon_1, \dots, {}^3\epsilon_n, {}^1\epsilon_n$, сходящаяся к зоне проводимости (ϵ_∞). Масштаб энергии соответствует кристаллу антрацена.

При переходе к кристаллу появятся энергии поляризации кристалла положительным (ω_+) и отрицательным (ω_-) ионами, так что уровни E_0 , ϵ_0 и ϵ_0' поднимутся на величину ω_+ , а уровень E , опустится на величину ω_- . Кроме того, все уровни расщепятся в квазинепрерывные зоны, центры которых понизятся на энергию межмолекулярного взаимодействия: ω_0 и ω_0' для основного и возбужденного состояний. Уровень E , в кристалле превращается в зону проводимости, отстоящую от валентной зоны на

$$\epsilon_\infty = I_0 - A_0 - \omega_+ - \omega_- + \omega_0 - \omega_0'. \quad (2)$$

При слабом межмолекулярном взаимодействии вероятности прямых междузонных переходов малы. Это было показано для одномерной модели в работе [1] и объясняет тот экспериментальный факт, что длинноволновое поглощение молекулярных кристаллов связано только с молекулярными экситонами или примесными центрами, а уровни ϵ_∞ не проявляются в спектре. Следует, однако, иметь в виду, что кроме узкой зоны проводимости, отвечающей ϵ_∞ , в молекулярных кристаллах существует зона проводимости ϵ_∞' , лежащая выше ϵ_∞ на A_0 , в которой электроны проводимости не локализованы на молекулах и приближение сильной связи неприменимо:

$$\epsilon_\infty' = I_0 - \omega_+ - \omega_- + \omega_0 - \omega_0'. \quad (3)$$

В эту зону возможны прямые оптические переходы, так что в более коротковолновой части спектра возможен прямой фотоэффект [2].

Синглетные ($^1\epsilon_0$) и триплетные ($^3\epsilon_0$) молекулярные экситоны, как впервые было показано Я.И.Френкелем [2], представляют собой возбуждения отдельных молекул, мигрирующие в кристалле. С другой стороны, в неорганических полупроводниках экситоны — это связанные состояния электрона и дырки, из которых носитель с меньшей эффективной массой движется по водородоподобным орбитам относительно носителя другого знака. В силу больших значений диэлектрических постоянных радиусы орбит обычно составляют от нескольких единиц до десятков периодов решетки. Совершенно ясно, что в органических полупроводниках наряду с молекулярными экситонами должны появляться состояния такого же типа. Диэлектрические постоянные органических кристаллов меньше, чем неорганических, и образующиеся при этом заряды будут связаны сильным кулоновским взаимодействием. Наименьшей энергией будет обладать состояние с радиусом, равным периоду решетки, соответствующее переносу на ближайшие соседи. Образуется мультиполь с электроном или дыркой на центральной молекуле и противоположным зарядом, равномерно распределенным по орбитам эквивалентных ближайших соседей. Такое образование — экситон переноса, впервые постулированное Лайонсом [4], будет мигрировать в кристалле без изменения расстояния между зарядами. Кроме состояния с переносом электрона между соседними молекулами, возможен перенос на молекулы более далеких координационных

сфер. В пределе мы приближаемся к уровням свободных носителей $\mathcal{E}_\infty$. Образуется набор уровней (точнее, узких зон) связанных состояний ниже дна зоны проводимости (полярная ветвь возбуждений). Положение этих уровней определяет электрические и магнитные свойства идеального кристалла. Для рассматриваемого молекулярного кристалла из одинаковых молекул переход от нейтральных к полярным возбуждениям приводит к уменьшению полной энергии кулоновского взаимодействия:

$$K_{12}^{(0)} > K_{12}^{(1)} + W_- > K_{12}^{(2)} + W_- > \dots \quad (3)$$

Поэтому нижний полярный уровень должен лежать выше середины синглет-триплетного интервала:

$$\mathcal{E}_1 > \frac{1}{2} (\mathcal{E}_0 + {}^3\mathcal{E}_0). \quad (4)$$

Расположение уровня $\mathcal{E}_0$, лежащего выше уровня $\mathcal{E}_0$ на большую величину $\mathcal{F}_{11}^0$ (от 1 до 1,4 эв), в принципе произвольно по отношению к уровням полярных состояний, включая зону проводимости. Как показывают оценки [1,5] с учетом колебательной структуры полос поглощения межмолекулярных экситонов, зона проводимости $\mathcal{E}_\infty$ практически всегда лежит в области собственного поглощения однокомпонентных органических полупроводников, несмотря на различное происхождение этих уровней.

В донорно-акцепторных органических полупроводниках условие (4) не выполняется, так как при переносе электрона от донора к акцептору внигрывается дополнительная энер-

гия, равная разности их сродства к электрону. Поэтому в отличие от однокомпонентных кристаллов в донорно-акцепторных может реализоваться основное ионное состояние, а ширина запрещенной зоны может быть любой.

К л а с с и ф и к а ц и я о р г а н и ч е с к и х п о л у п р о в о д н и к о в

Полярные экситоны, как и нейтральные, могут быть синглетными и триплетными, причем ST - расщепление в этом случае мало, в связи с увеличением расстояния между электроном и дыркой (см.рис.1). В работе [6] мы рассмотрели изменение относительного расположения уровней E_0 , E_∞ , 3E , и 1E , при изменении энергетических свойств молекул и их упаковки в кристалле, что позволило выделить 4 группы органических полупроводников с различными свойствами (рис.2).

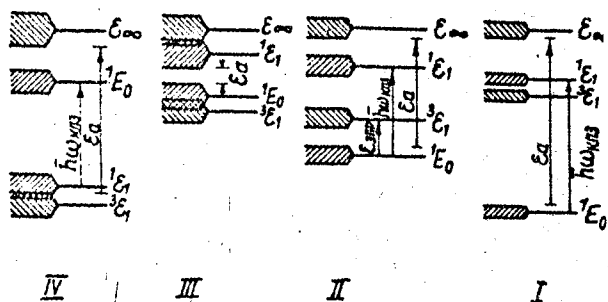


Рис.2. Схемы энергетических уровней в органических полупроводниках различных типов:

I- молекулярные кристаллы и кристаллы со слабым донорно-акцепторным взаимодействием;

II- кристаллы с увеличенным донорно-акцепторным взаимодействием;

III- кристаллы с сильным акцепторно-донорным взаимодействием;

IV - ионные органические соединения.

К первой группе относятся молекулярные кристаллы кристаллы со слабым донорно-акцепторным взаимодействием. Уровни поляриных состояний расположены достаточно высоко

основное состояние диамагнитно. Парамагнетизм может быть только примесным. Основным типом примесного парамагнитного центра является перенос заряда (не обязательно между соседями) в местах структурных нарушений NV или между молекулами основы и примеси с меньшим T_0 или большим A_0 . При высокой концентрации таких центров проводимость этих веществ становится примесной. Характерным свойством полупроводников первой группы является фотоэлектрическая чувствительность.

При увеличении донорно-акцепторного взаимодействия (группа II) мы сталкиваемся с новым эффектом. Уровень ¹⁶снижается настолько, что становится возможным наблюдение термовозбужденного парамагнетизма основного вещества.

Энергия активации проводимости всегда больше энергии термовозбуждения в магнитное состояние. В этих веществах наблюдаются уменьшенные межмолекулярные расстояния. Наряду с термовозбужденным парамагнетизмом основы и собственной проводимостью могут наблюдаться сигналы ЭПР примесных парамагнитных центров указанного выше типа, подчиняющиеся закону Кюри, и примесная проводимость, обусловленная термоионизацией этих центров. Поскольку уменьшение межмолекулярных расстояний облегчает перенос заряда NV , концентрация локальных парамагнитных центров, образованных структурными нарушениями за счет сближения молекул, возрастает. Поэтому эти материалы могут быть получены только в виде дефектных кристаллов. Подчеркнем, что высокие концентрации заряженных парамагнитных примесных центров являются прямым следствием понижения уровней полярных состояний.

При еще большем снижении этих уровней состояния ϵ_a и ϵ_o перепутаны (группа III). Энергии активации проводимости минимальны. При достаточно большом межмолекулярном взаимодействии возможно перекрытие зон, и ϵ_a может быть близка к нулю. Проводимость этих веществ максимальна, парамагнетизм обусловлен газом свободных электронов и не зависит от температуры. Когда ϵ_a, ϵ_o образуются ионные органические соединения с основным парамагнитным состоянием. Энергия активации проводимости вновь возрастает (группа IV).

К настоящему времени существует большое число примеров веществ всех перечисленных групп. В [6, 8] связь между проводимостью и парамагнетизмом в полупроводниках двух первых групп прослежена на примере слоев тетрацена, легированных различными количествами йода. При низких концентрациях акцепторной примеси наблюдаются симметричные сигналы ЭПР локальных центров с переносом заряда и примесная проводимость, контролирующая изменения их концентрации. При больших концентрациях добавки (область составов от I:0,1 до I:1) возникает термовозбужденный анизотропный сигнал ЭПР за счет переноса заряда от молекул основы, а энергия активации проводимости достигает минимального постоянного значения. Образуется донорно-акцепторный кристалл с собственной проводимостью. Примером наблюдения сигналов ЭПР свободных носителей является узкий фотоиндуцированный сигнал в слоях трифенилметановых красителей [9, 10]. Но-види-

тому, сигналы ЭПР в хорошо проводящих полимерах также обусловлены свободными носителями [11, 12].

В веществах второй и третьей групп наблюдается еще один интересный эффект. Ввиду малости $\epsilon_0 - \epsilon$, концентрации ионных и нейтральных пар в процессе образования твердой фазы становятся сравнимыми, и энергетически более выгодным может стать одновременное образование нескольких фаз, отличающихся параметрами и составом донорно-акцепторных систем. Вместо отдельных примесных центров образуются неоднородные материалы с областями с различной проводимостью и различной концентрацией парамагнитных центров. Для полимеров с сопряженными связями это усугубляется эффектом локальной активации, обнаруженным А.А. Берлиным [13], согласно которому парамагнитные центры являются центрами образования сопряженных макромолекул в процессе полимеризации. Поэтому полимеры с сопряженными связями всегда пространственно неоднородны. Кроме ϵ_∞ , проводимость здесь определяется барьерами между областями с различной проводимостью. Хорошо проводящие фазы обычно относятся к группе III, так что наблюдаемые энергии активации связаны с барьерами, а концентрация носителей равна концентрации неспаренных электронов [12].

Таким образом, органические полупроводники включают в себя несколько групп материалов с весьма различными свойствами: I. Фотопроводники с шириной запрещенной зоны 1-3 эВ и низкой темновой проводимостью часто дос-

тупны в виде монокристаллов. При ширине запрещенной зоны — близкой к нижнему пределу, как правило, возникает примесный парамагнетизм.

2. Дефектные структуры с шириной запрещенной зоны 0,2–1 эВ, обладающие высокими концентрациями парамагнитных примесей. Эти вещества неоднородны и содержат области с различной проводимостью и различными магнитными свойствами.

3. Вещества с высокой собственной проводимостью, шириной запрещенной зоны, близкой к нулю, и парамагнетизмом электронного газа (например, ион-радикальные соли).

Отметим, что в кристаллах первой группы подвижности носителей составляют $0,1 + 10 \text{ см}^2/\text{сек}$, тогда как для остальных материалов эти значения на 2–3 порядка ниже. Возможной причиной этого является дефектность их структур.

Примесные парамагнитные центры

Согласно указанной концепции [6,7], основным механизмом образования примесных парамагнитных центров является межмолекулярный перенос электронов в местах структурных нарушений, так что наиболее вероятными примесными центрами в органических полупроводниках являются заряженные центры, образованные при разделении зарядов. В низкомолекулярных полупроводниках такие центры представляют собой комплексы с переносом заряда между соседями в структурном отношении. В сильно дефектных структурах, например, полимерах, оба заряда могут быть удалены друг от друга. В

этом случае трудно предположить полную идентичность линий ЭПР разноразряженных парамагнитных центров и, исходя из нашей модели, следовало бы ожидать, по меньшей мере двух различных сигналов. Тем не менее, до настоящего времени во всех случаях обнаруживались сигналы только одного типа — неоднородно-уширенные линии, насыщающиеся при уровнях микроволновой мощности 10^{-4} — 10^{-2} Вт. Мы предположили, что второй из сигналов не наблюдается из-за более сильного насыщения. В [14] проведено исследование спектров ЭПР полифенил-ацетиленов в диапазоне мощностей от $5 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ Вт. Наряду с линией ЭПР, наблюдавшейся в этих полимерах ранее, при мощностях ниже 10^{-5} Вт отчетливо проявляется вторая, более широкая линия ЭПР, для которой среднее время релаксации примерно в 50 раз больше, чем для узкой. Концентрации парамагнитных центров обоих типов совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Обработка полимера акцепторами электронов приводит к исчезновению широкого сигнала. Это означает, что широкая линия связана с отрицательно, а узкая — с положительно заряженными центрами.

Неоднородность распределения примесных парамагнитных центров в полимерных материалах исследована в [15] путем наблюдения сигналов резонансной дисперсии в различных условиях прохождения. Изменения формы и величины сигналов дисперсии при нарушении адиабатичности прохождения позволяет определить ширины отдельных компонент неоднородно-

уширенных линий и, тем самым, локальные концентрации в парамагнитных центрах. Из полученных данных следует, что в полимерах, как правило, содержится несколько типов парамагнитных центров, сосредоточенных в отдельных областях. Концентрации спинов в этих областях довольно постоянны ($10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$), хотя средняя наблюдаемая концентрация может изменяться от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} . Таким образом, увеличение средней концентрации связано лишь с ростом числа или размеров таких областей. При средней концентрации спинов выше $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ из совокупности накладывающихся линий выделен сигнал с $T_1 \approx T_2$, связанный со свободными носителями.

Фотопроводимость органических полупроводников

В большинстве экспериментальных работ по фотоэффекту в органических полупроводниках генерация носителей тока производится в тонком ($10^{-5} - 10^{-3} \text{ см}$) слое у освещаемой поверхности, так что характеристики этого процесса должны быть тесно связаны с состоянием поверхности. Кроме того, для многих материалов (например, тетрацена [15], фталоцианинов [16] и др.) в области контакта образуется барьер с повышенной плотностью неосновных носителей. Возникает при освещении монополярная фотопроводимость объясняется тем, что неосновные носители захватываются в слое генерации, и в этом слое резко увеличивается скорость рекомбинации.

нации. Эти две причины (неоднородное освещение и высокая плотность неосновных носителей в области генерации) определяют основные характеристики органических фотопроводников.

Как уже говорилось, прямые оптические переходы между зонами в этих материалах маловероятны, и первым актом в возникновении тока является образование нетоконесущих молекулярных экситонов. Последующие стадии связаны с превращением молекулярных экситонов в носители тока по одному из следующих механизмов:

1. распад экситонов на структурных нарушениях (центрах распада), сосредоточенных, в основном, вблизи поверхности (т.е. ионизация этих центров за счет энергии экситонов);
2. распад экситонов при их взаимодействии с колебаниями;
3. экситон-экситонное взаимодействие.

Первый процесс, впервые предложенный А.Н. Терениным [17], а затем рассмотренный нами [7], согласуется с известным экспериментальным фактом о дезактивации молекулярных синглетных экситонов на поверхности, приводящей к тушению флуоресценции.

Второй процесс, по-видимому, возможен при энергиях экситонов, близких к ϵ_{∞} . Судя по результатам расчета [19], он должен проявляться при поглощении света в области более высоколежащих экситонных уровней. В настоящее время нет экспериментальных данных по этому вопросу. Двух-

экситонные ($S-S$, $S-T$, $T-T$) механизмы генерации эффективны при высоких концентрациях соответствующих экситонов. В случае синглетных экситонов, имеющих собственное время жизни порядка 10^{-8} сек, последние можно создать лишь при освещении сильнопоглощаемым светом, т.е. в поверхностном слое. При этом двухэкситонный процесс конкурирует с одноквантовой генерацией по первому механизму. По данным [18], даже при интенсивностях света $10^{19}-10^{20}$ тонов/см².сек ($K = 2 \cdot 10^4$ см⁻¹) в кристаллах антрацена эффективность одноквантового процесса значительно выше, чем двухквантового. В поликристаллических материалах относительная доля $S-S$ аннигиляции, естественно, еще меньше. Поэтому фотоэффект в области длинноволновых полос основного поглощения обусловлен только первым из перечисленных процессов. Двухквантовые процессы играют основную роль при объемной генерации в чистых кристаллах. В объеме, однако, создавать высокие концентрации S + экситонов нельзя, ввиду высоких коэффициентов поглощения и малой длины их свободного пробега. Поэтому объемная генерация должна быть связана, как это и наблюдалось в работах [20, 21], с триплет-триплетным взаимодействием, а ее инерционность определяется временем жизни T - экситонов ($10^{-2} - 10^{-4}$ сек). По существу, имеются два основных механизма генерации - поверхностный связанный с распадом синглетных экситонов, и объемный, обусловленный двухквантовой аннигиляцией триплетов, причем объемный процесс обладает значительной инерционностью.

Эффективность первого процесса определяется концентрацией свободных центров распада, коэффициентом диффузии экситонов и скоростью рекомбинации в поверхностном слое. Как показано в работе [22], в слоях фталоцианинов неосновные носители (электроны), оставаясь на центрах распада, снижают эффективность дальнейшей генерации. Кроме того, уменьшение наблюдаемого квантового выхода происходит за счет быстрой рекомбинации в слое генерации вблизи контакта. Последнее, вероятно, является основной и довольно общей причиной низких значений квантовых выходов в органических фотопроводниках.

Сравним значение квантовых выходов в кристаллах антрацена и слоях фталоцианинов [18]. В антрацене в сильных электрических полях удается создать разделение зарядов, исключающее рекомбинацию в поверхностном слое. Квантовый выход, однако, мал, так как центры распада экситонов сосредоточены только вблизи поверхности, в слое, толщина которого мала по сравнению со слоем поглощения ($\frac{1}{K}$). В слоях фталоцианинов, напротив, коэффициент поглощения и концентрации центров распада велики, однако квантовый выход ограничен рекомбинацией в области приконтактного барьера, которую нельзя исключить увеличением электрического поля, так как толщина барьера при этом также увеличивается. Если учесть, что концентрация заряженных примесных центров растет с увеличением поляризуемости (и следовательно, коэффициента поглощения), то одно из этих двух

ограничений всегда будет лимитировать квантовый выход, и нужны специальные меры для уменьшения скорости поверхностной рекомбинации. Авторам [22] при обработке поверхности слоев фталоцианинов акцепторами электронов, удалось удалить из поверхностного слоя захваченный заряд неосновных носителей, что обеспечило увеличение квантового выхода до 10%. Даже в кристаллах антрацена, используя в качестве жидкостных контактов кислые растворы, за счет электрохимических реакций, уменьшающих концентрацию электронов в поверхностном слое, можно заметно увеличить квантовый выход [23]. По-видимому, поиск методов очистки поверхностного слоя органических фотопроводников от заряда неосновных носителей является основной проблемой при создании эффективных органических фотоэлементов.

Л и т е р а т у р а

1. В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд, Д.А.Иоцов. ЖСХ, 7, 370 (1966).
2. J.J.Ewing, D.R.Kearns. J. Chem. Phys., 44, 3139 (1966).
3. Н.И.Френкель. Phys. Rev., 37, 17 (1931).
4. L.E.Lyons. J. Chem. Soc., 5001 (1957).
5. L.E.Lyons. Physics and chemistry of organic solid state, N.I., 1963, ch.13.
6. Л.А.Блюменфельд, В.А.Бендерский, П.А.Стунжас. ЖСХ, 7, 686 (1966).
7. В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд. ДАН СССР, 144, 843 (1962).
8. П.А.Стунжас, В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд. ЖСХ, 8, 445 (1967).
9. В.А.Бендерский, Б.Я.Коган, Ю.Ю.Абрамов, Л.Е.Капанова. ДАН СССР, 156, 897 (1964).
10. Л.С.Любченко, Л.А.Блюменфельд. Электрохимия, 3, 208 (1966).
11. А.Д.Гришина. Электронный парамагнитный резонанс в органических полупроводниках на основе полиэтилена. Автореф. канд. дисс., М., 1965.
12. Р.М.Власова. Исследования электрических свойств некоторых полимеров с сопряженными связями. Автореф. канд. дисс., М., 1966.
13. А.А.Берлин. Хим. пром., № II (1965).

14. В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд, А.И.Приступа. В М С, A9,
I7I (1967).
15. Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. Phys. stat. Solidi, 14,
523 (1966).
16. В.А.Бендерский, Н.Н.Усов, А.Г.Лаврушко. Наст.соорник,
стр.30.
17. А.Н.Теренин. Радиотехника и электроника, I, II27 (1956).
18. Л.А.Блюменфельд, В.А.Бендерский, Л.С.Любченко. ЖСХ, 8,
№ 5 (1967).
19. D.R.Kearns. J.Chem. Phys., 40, 1452 (1964).
20. K.Nakagawa, W.G.Schneider. J. Chem. Phys., 39, 1346
(1963).
21. J.N.Sharp, W.G.Schneider. J. Chem. Phys., 41, 3657
(1964).
22. В.А.Бендерский, Н.Н.Усов. ДАН СССР, I67, 848 (1966).
23. В.А.Бендерский, Т.С.Руденко. Электрохимия, 3, 705 (1967)