

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoppa H., Sariciftci N.S. // Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1924.
2. Konarev D.V., Kovalevsky A.Yu., Litvinov A.L., Drihko N.V., Tarasov B.P., Coppens P., Lyubovskayan R.N. // J. of Solid State Chemistry, 2002. V. 168. P. 345.
3. Головин Ю.И., Лопатин Д.В., Николаев Р.К., Усрихин А.В., Усрихина М.А. // ФТГ. 2006. Т. 48. № 4. С. 761.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-96323).

Поступила в редакцию 16 октября 2006 г.

СПЕКТРЫ ЛОКАЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

© Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, А.А. Самодуров, Р.А. Столяров

Golovin Yu.I., Lopatin D.V., Samodurov A.A., Stolyarov R.A. Fullerene-based molecular complexes local levels spectra. Detection and research of local levels in the band-gap of fullerene-based complexes affecting their electric conductivity were carried out. Parameters of material causing its transport properties were experimentally defined too.

Известно, что оптические и электрические свойства полупроводников в сильнейшей степени зависят или целиком определяются дефектной структурой и обусловленной ею системой локальных уровней в запрещенной зоне. В молекулярных комплексах на базе фуллеренов исследовались физические свойства, сильно зависящих от концентрации и вида дефектов, представляющих особый интерес, поскольку данные параметры влияют на рабочие характеристики приборов и устройств, а в некоторых случаях даже определяют эти характеристики. Цель настоящей работы заключалась в обнаружении и исследовании локальных уровней в запрещенной зоне комплексов на основе фуллеренов, влияющих на их электрическую проводимость, а также в экспериментальном определении параметров материала, обуславливающих его транспортные свойства.

В работе исследовали спектры электронных ловушек в молекулярных комплексах на основе фуллерена $Cd-(Pt_2dtc)-DMP-C_{60}$ (1), $TVPDA-2C_{60}$ (2), CuS_4-C_{60} (3), $LCV-C_{60}-C_6H_5Cl$ (4), $Hg-(Pt_2dtc)-DMP-C_{60}$ (5), $TMPDA-C_{60}$ (6), выращенных в ИПХФ РАН.

Исследования показали, что спектры ТСТ в температурном диапазоне 300–850 К в целом для комплексов 1–6 различны (рис. 1). В зависимости от соотношения концентраций носителей заряда на мелких и глубоких центрах захвата, а также от соотношения времени (сечений) захвата и рекомбинации носителей заряда реализуются различные режимы термостимулированной проводимости. Как следует из теории термостимулированных токов, по виду кривых ТСТ можно судить о характере рекомбинации. Рассмотрим особенности температурных зависимостей ТСТ для 1–6.

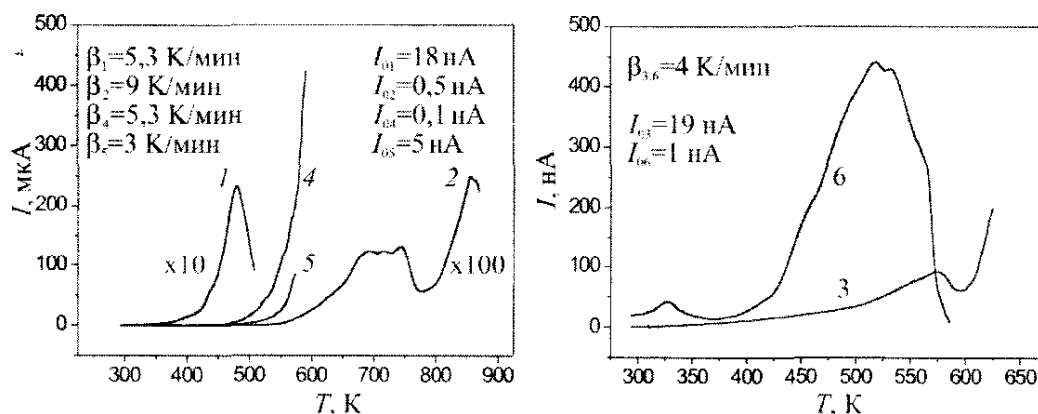


Рис. 1. Семейства температурных зависимостей термостимулированного тока проводимости фуллереносодержащих комплексов 1–6. β – скорость нагрева, I_0 – начальный ток

В комплексе **3** пик спектра ТСТ асимметричен и имеет один максимум при температуре, определяемой глубиной ловушек, сечением захвата и скоростью нагревания. Это свидетельствует о «мономолекулярном» режиме термостимулированной проводимости в этих кристаллах при данной температуре и показывает наличие в этих комплексах быстрых уровней захвата на данной глубине. Для осуществления такого режима необходимо, чтобы концентрация более глубоких центров захвата значительно превышала концентрацию центров, опустошающихся в интервале исследуемых температур, а время рекомбинации свободных электронов оставалось постоянной величиной.

Отсутствие максимума на кривых ТСТ и неограниченный рост тока с увеличением температуры предполагает «бимолекулярную» рекомбинацию термостимулированной проводимости с условием слабого перезахвата (комплексы **2** при $T > 800$ К, **3** при $T > 600$ К, **4** и **5**). Данный режим реализуется в случае, когда концентрация более глубоких центров захвата носителей заряда пренебрежимо мала и время рекомбинации электрона с дыркой много меньше времени захвата свободных электронов на центр захвата с энергией W_i .

Пики кривых ТСТ **1** и **6** до $T = 375$ К имеют гладкую огибающую и практически симметричны относительно температуры максимума. Это обстоятельство говорит о термостимулированной проводимости при смешанной рекомбинации.

Глубина залегания уровня ловушек W_i , определенная по наклону начального участка пика термостимулированного тока, составила:

$$\begin{aligned} W_{i1}^{(1)} &= 0,44 \pm 0,01 \text{ эВ}, \\ W_{i1}^{(2)} &= 1,29 \pm 0,02 \text{ эВ и } W_{i2}^{(2)} = 1,38 \pm 0,01 \text{ эВ}, \\ W_{i1}^{(3)} &= 0,43 \pm 0,02 \text{ эВ и } W_{i2}^{(3)} = 1,29 \pm 0,02 \text{ эВ}, \\ W_{i1}^{(4)} &= 0,93 \pm 0,02 \text{ эВ}, \\ W_{i1}^{(5)} &= 0,43 \pm 0,02 \text{ эВ}, \\ W_{i1}^{(6)} &= 0,07 \pm 0,02 \text{ эВ и } W_{i2}^{(6)} = 0,43 \pm 0,02 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

В комплексах **2** при $T < 780$ К и **6** при $T > 400$ К наблюдалась плохо структурированная форма ТСТ с невыраженными пиками, что свидетельствует о размытом распределении электронных состояний по запрещенной зоне. Пики образуют характерный пакет с П-образной огибающей и затянутым низкотемпературным склоном. В координатах $\ln(I) - 1/kT$ этот склон изгибается так, что угол наклона (эффективное значение энергии термической активации) растет. Это указывает на «квазинепрерывность» энергетического распределения электрически активных дефектов с гауссовой формой распределения по энергии в запрещенной зоне.

В четырех комплексах (**1**, **3**, **5** и **6**) определены ловушки на глубине порядка 0,43 эВ от дна зоны проводимости. Это дает право предположить, что в этих кристаллах образуются центры захвата, обусловленные одним типом дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-96323).

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КОМПЛЕКСОВ $Bz_4BTPE-C_{60}$ И $LCV-C_{60}$

© Д.В. Лопатин, В.В. Коренков, Е.С. Чиркин

Lopatin D.V., Korenkov V.V., Chirkin E.S. Calculations of molecular structures of complexes $Bz_4BTPE-C_{60}$ and $LCV-C_{60}$. Donor-acceptor complexes $Bz_4BTPE-C_{60}$ and $LCV-C_{60}$ molecular structures calculations in framework of quantum-mechanical PM3 models were carried out. Calculations and AFM images revealed layered structure of these crystals.

Одним из перспективных материалов для электронно-оптических устройств, в том числе и фотопробирок, являются донорно-акцепторные комплексы фуллеренов с органическими донорами, имеющие слоистую структуру. В молекулярных соединениях такого типа возможен фотоиндуцированный перенос электронной плотности с донора на акцептор, приводящий к образованию разделенных зарядов с большим временем жизни за счет пространственной делокализации электрона на объемной молекуле C_{60} и последующему движению электрона по фуллереновому слою вследствие эффективного перекрывания молекулярных орбиталей соседних молекул. В случае ван-дер-ваальсовых комплексов существует проблема ротационной разупорядоченности молекул фуллерена, что затрудняет дифракционные исследования и снижает точность определения структур соединений данного класса. Цель настоящей работы – моделирование моле-

кулярной структуры комплексов $Bz_4BTPE-C_{60}$ и $LCV-C_{60}$ и сопоставление результатов моделирования с данными АСМ.

Молекулярные структуры рассчитаны полуэмпирическим методом Мартина – Плессера третьего порядка (PM3). В качестве исходных параметров использовали значения длин связей и углов между ними для фуллерена C_{60} и доноров Bz_4BTPE (tetrabenzo(1,2-bis[4H-thiopyran-4-ylidene]ethene)) и LCV (4, 4', 4''-methylidynetris (N,N-dimethylaniline)). Первоначальную расстановку атомов в молекулах донора и фуллерена C_{60} выполняли с помощью оригинального программного обеспечения. Промежуточные вычисления и визуализацию расчетов производили в программе ArgusLab [1]. Оптимизацию геометрии взаимного расположения молекул проводили из условия минимума свободной энергии. Атомно-силовые изображения реальных комплексов были получены на микроскопе