

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:

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

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 фотопреобразователей энергии, 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

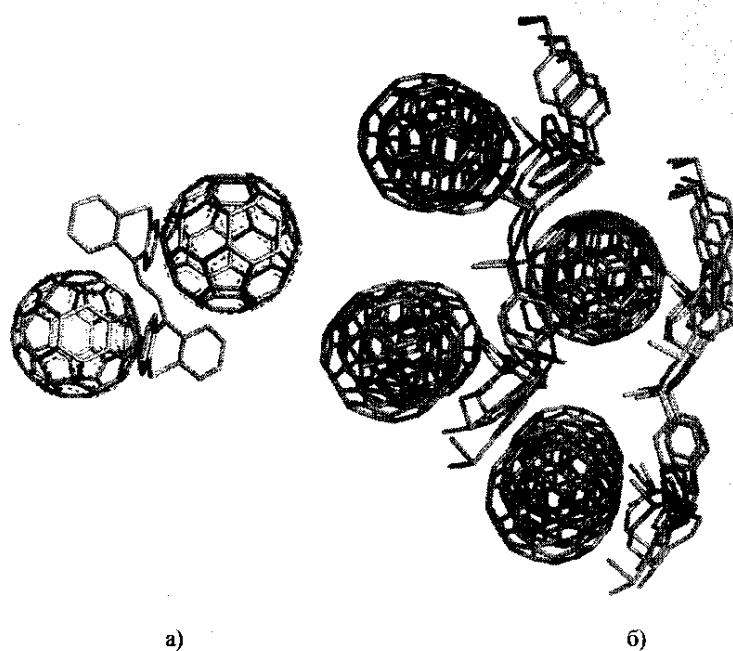


Рис. 1. Визуализация молекулярной структуры  $Bz_4VTPE-C_{60}$  (а) и кластера, состоящего из молекул  $LCV-C_{60}$  (б)

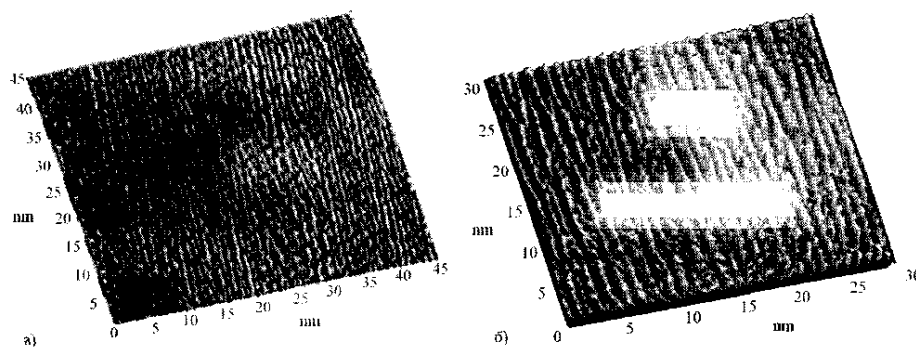


Рис. 2. АСМ образы молекулярных кристаллов  $Bz_4VTPE-C_{60}$  (а) и  $LCV-C_{60}$  (б)

SOLVER-SL в полуконтактную режиме. При этом сканировали плоскость, перпендикулярную росту (фуллереновому) слою.

На рис. 1а показана структура комплекса  $Bz_4VTPE-C_{60}$ , образованного за счет ван-дер-ваальсовых сил. Расчеты на основе метода РМЗ показывают, что устойчивым является состояние, когда две молекулы  $C_{60}$  связаны между собой донором  $Bz_4VTPE$ . За счет разворота фрагментов  $C_6SH_2$  донора к соответствующей молекулярной сфере акцептора одна молекула  $C_{60}$  одновременно принадлежит двум слоям  $Bz_4VTPE$ , которые находятся под определенным углом друг к другу. В результате должна образоваться слоистая структура. На основе РМЗ проведен расчет молекулярной структуры кластера  $LCV-C_{60}$  (рис. 1б). Видно, что донорно-акцепторный комплекс имеет слоистую структуру.

На рис. 2 приведен АСМ образ реальных структур  $Bz_4VTPE-C_{60}$  и  $LCV-C_{60}$ . Как видно из рис. 2, молекулярные комплексы обладают слоистой структурой, что подтверждает результаты моделирования молекулярных структур комплексов. Кроме того, полученные из моделирования ( $L_M$ ) и данных АСМ ( $L_A$ ) расстояния между центрами фуллереновых сфер, принадлежащих

различным слоям кристаллов, находятся в удовлетворительном согласии  $L_M = 0.978$  нм,  $L_A = 0.94 \pm 0.04$  нм для  $Bz_4VTPE-C_{60}$  и  $L_M = 1.227$  нм,  $L_A = 1.21 \pm 0.09$  нм для  $LCV-C_{60}$ .

В заключение отметим, что по результатам АСМ реальные кристаллы имеют много точечных и протяженных дефектов (рис. 2), которые формируют локальные уровни в запрещенной зоне и являются центрами захвата свободных носителей заряда в фуллеритах [2]. Вследствие этого при интерпретации электронных и транспортных свойств молекулярных кристаллов на основе фуллеренов необходимо учитывать дефектную структуру материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.arguslab.com>
2. Головин Ю.П., Лопатин Д.В., Николаев Р.К., Самодуров А.А., Столяров Р.А. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 9. С. 1723-1726.

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

Поступила в редакцию 16 октября 2006 г.