

# Laufzeitmessungen in Fluoren-Einkristallen

H. Eckhardt

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **32a**, 580–587 [1977]; eingegangen am 5. April 1977)

*Transit Time Measurements in Fluorene Single Crystals*

The hole drift mobility in single crystals of fluorene was determined by transit time measurements. At room temperature the mobility along the c-axis is  $(0,82 \pm 0,14) \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and in the ab-plane  $(0,72 \pm 0,1) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . In the temperature ranges  $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  and  $165 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$   $\mu_c$  and  $\mu_{ab}$  have been found to be  $\sim T^{-1,5}$  and  $\sim T^{-1,0}$ , respectively. In both cases the mobility reaches a constant value for low temperatures (100 K). In the range  $300 \text{ K} < T < 345 \text{ K}$   $\mu$  decreases very strongly with increasing temperature ( $\mu \sim T^{-5}$ ). Traps, especially deep and shallow surface traps, influence the pulse height and the pulse shape. From the change of the pulse shape with temperature a trap depth  $E_H = 0,4 \text{ eV}$  for shallow traps is determined.

Der Transport von Ladungsträgern in organischen Molekülkristallen wird in der Literatur durch ein Bänder- oder ein Hopping-Modell beschrieben<sup>1</sup>. Die beobachteten Beweglichkeitswerte liegen für Zimmertemperatur in der Größenordnung von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ . Sie zeigen in der Regel eine schwache Anisotropie, und die Temperaturabhängigkeit ist oft von der Form  $\mu \sim T^{-n}$  ( $0 < n < 2,3$ )<sup>2</sup>. Ein solcher Temperaturverlauf wird im allgemeinen im Sinne des Bändermodells interpretiert.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Bestimmung der Defektelektronenbeweglichkeit in Fluoren-Einkristallen in c-Richtung und in der ab-Ebene im Temperaturbereich  $100 \text{ K} < T < 345 \text{ K}$  nach der Methode von Kepler<sup>3</sup> und Le Blanc<sup>4</sup>. Die Form der beobachteten Stromsignale liefert weitere Informationen über Vorgänge beim Ladungsträgererzeugungsprozeß und beim Transport<sup>5</sup>. Die Meßergebnisse zeigen, daß bei der Erzeugung von Defektelektronen durch Exzitondissoziation an der Metallelektrode Oberflächenhaftstellen die Form und die Höhe der Photostromimpulse bestimmen.

## 1. Zur experimentellen Durchführung

Fluoren kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe  $D_{2h}^{12}$ ) mit 4 Molekülen/Einheitszelle<sup>6</sup>. Die Gitterkonstanten sind  $a = 9,49 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,72 \text{ \AA}$   $c = 18,97 \text{ \AA}$ .

Es ist heute bekannt, daß Fluoren in der Regel verunreinigt ist, in erster Linie mit Anthracen und Benz(f)indan. Die letztere Verunreinigung ist nur sehr schwer zu entfernen.

Teil von D 26 (Gießen).

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Eckhardt, I. Physik, Institut der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-6300 Gießen.

Die langwellige Absorptionskante des Kristalls liegt nach Literatur<sup>6</sup> und eigenen Messungen an den benutzten Kristallen bei 305 nm. Das Emissionsmaximum der prompten und verzögerten Fluorenkristallfluoreszenz zeigt sich bei Zimmertemperatur in der Nähe von 318 nm. In manchen unserer Kristalle überwiegt jedoch die Emission des Benz(f)-indan bei 330 nm.

Das Fluoren wurde synthetisch hergestellt nach einem Verfahren von Zimmermann<sup>7</sup>, anschließend über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, vakuumsublimiert und zonengereinigt (300 Zonendurchgänge). Aus diesem Material wurden Kristalle nach dem Bridgeman-Stockbarger-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Obwohl nach der Zonenreinigung im abgeschlossenen Zonenrohr eine Analyse mit der verzögerten Fluoreszenz nur das Fluorenfluoresenzspektrum zeigte, waren nach der Kristallzucht wieder Verunreinigungen nachweisbar. Diese beeinflußten die Beweglichkeit jedoch nicht. Im Vergleich zu früher untersuchten Anthracen- und 2,3-Dimethylnaphthalinkristallen<sup>8–10</sup> erwiesen sich die Fluorenkristalle als sehr spröde und schwer spaltbar. Deshalb wurden die  $0,2 – 0,5 \text{ mm}$  dicken Kristallplättchen durch Abschleifen parallel zur ab-Ebene oder parallel zur c-Richtung hergestellt. Die Ag-Elektroden wurden im Hochvakuum aufgedampft – mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck – unter besonderen Vorfällen. Auf die Elektroden wurden zwei vergoldete Messingringe mit Leitsilber aufgeklebt. (Nähere Einzelheiten zur Kristallhalterung siehe<sup>9</sup>.) Die Dicke der Kristallplättchen wurde mit einer Meßuhr bestimmt.

Die Abb. 1 zeigt die benutzte Meßanordnung. Zur Ladungsträgererzeugung wurde ein Rubinlaser mit der Wellenlänge  $\lambda = 347,1 \text{ nm}$  (frequenzverdoppelt)



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

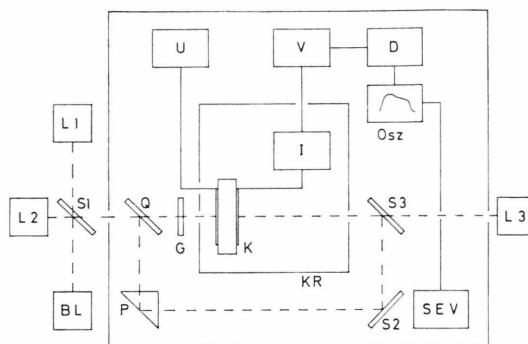


Abb. 1. Anordnung zur Laufzeitmessung.  $L_1 = N_2$ -Laser,  $L_2 =$  Rubinlaser,  $BL =$  Blitzlampe,  $S_1, S_2, S_3 =$  Al-Umlenkspiegel,  $Q =$  Quarzscheibe,  $P =$  Umlenaprismen,  $G =$  Graufilter,  $K =$  Kristall,  $I =$  Impedanzwandler (Sourcefolger oder Kathodenfolger),  $U =$  Netzgerät,  $V =$  Vorverstärker (Tektronix 1121 oder Keithley 105),  $KR =$  Kryostat,  $D =$  Verzögerungskabel,  $Osz =$  Oszilloskop (Tektronix 7704 + Kamera C 51),  $SEV =$  Photomultiplier,  $L_3 =$  He-Ne-Laser.

und einer Impulsleistung von  $3 \text{ MW/cm}^2$  (Pulsdauer 17 nsec), ein selbstgebauter  $N_2$ -Laser ( $\lambda = 337,1 \text{ nm}$ , Pulsdauer 5 nsec) mit etwa  $10 \text{ kW/cm}^2$  oder eine Blitzlampe verwendet.

Der Kristall, mit zwei halbdurchlässigen Silber-elektroden versehen, war auf den Kühlfinger eines Kryostaten befestigt. Die beim Ladungstransport im Kristall im Außenkreis auftretenden Stromimpulse wurden mit einem schnellen Impedanzwandler  $I$ , nachfolgendem Verstärker  $V$  (Keithley 105 Pulse Amplifier) und Oszillosgraphen (Tektronix 7704) registriert. Bei einem Arbeitswiderstand von  $2 \text{ k}\Omega$  liegt die RC-Zeit des Meßkreises unter 10 nsec. Bei geringeren Anforderungen an die Zeitauflösung wurde statt des Impedanzwandlers ein Kathodenfolger (Tektronix P 170 CF) mit Vorverstärker (Tektronix 1121) benutzt. Wegen des hohen Dampfdruckes des Fluoren wurden die Messungen unter einer  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

## 2. Die Defektelektronenbeweglichkeit

In der Regel wurde zur Ladungsträgererzeugung der Rubinlaser mit  $\lambda = 347,1 \text{ nm}$  benutzt. Diese Wellenlänge liegt oberhalb der langwelligen Absorptionskante. Es werden daher im langwelligen Auslauf durch Absorption des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs homogen im Kristall Singulettexzitonen erzeugt. Exzitonenreaktion mit den Elektroden<sup>11</sup> führt dann zu freien Ladungsträgern.

Unter den genannten Anregungsbedingungen lässt sich das Vorzeichen der Ladungsträger nicht eindeutig bestimmen. Die Form der Impulse ist nahezu rechteckförmig, die Höhe proportional der Anregungsintensität und die gemessene Laufzeit unabhängig von der Feldrichtung, wie zu erwarten, wenn Ladungsträger gleicher Art an beiden Grenzflächen gebildet werden. Die letztere Feststellung gilt für alle Temperaturbereiche. Das Vorzeichen der Ladungsträger wurde deshalb durch gesonderte Messungen mit der Blitzlampe bestimmt, deren Spektrum auch Wellenlängenanteile unterhalb 310 nm enthält, die in Oberflächennähe vollständig absorbiert werden. Die Impulsform zeigte dabei eine ausgeprägte Unsymmetrie gegenüber Richtungsänderung des elektrischen Feldes, die eindeutig für einen Ladungstransport ausschließlich durch Löcher sprach. Die Beweglichkeit für Elektronen konnte nicht bestimmt werden.

Ferner zeigten Experimente mit einer dünnen isolierenden Quarzscheibe zwischen belichteter Kristallseite und Deckelektrode, daß die driftenden Ladungsträger Defektelektronen sind. Bei Bestrahlung mit dem Rubinlaser und bei positiver Polung der rückwärtigen Elektrode wurden normale Stromimpulse mit deutlichem Transitknick registriert, bei positiver Polung der belichteten Vorderelektrode dagegen exponentiell abklingende Stromimpulse, die eine Größenordnung kleiner waren und deren Höhe quadratisch von der Intensität abhing. Sie sind anderen Ursprungs und kommen nach unserer Annahme zu stande durch Elektronen, die durch zwei Quantenprozesse aus der rückwärtigen Ag-Elektrode ausgelöst werden. Damit dürfte sichergestellt sein, daß die normalen Impulse durch Exzitonendissociation an der Oberfläche entstehen, wobei nur Defektelektronen (keine Elektronen) freigesetzt werden.

Die Laufzeitmessungen wurden im raumladungsfreien Bereich durchgeführt und die Beweglichkeiten aus der Laufzeit der Ladungsträger durch den Kristall in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bestimmt. Dafür gilt die Beziehung (s. Abb. 2)

$$\mu = \frac{d^2}{U} \cdot \frac{1}{t_0}$$

( $d =$  Kristalldicke,  $U =$  angelegte Spannung,  $t_0 =$  Transitzeit,  $\mu =$  Beweglichkeit).

Das Ergebnis für Zimmertemperatur an zehn verschiedenen Exemplaren ist in Tab. 1 zusammengestellt. Die Streuung der Meßwerte beruht in erster Linie auf der Ungenauigkeit in der Dickenbestim-

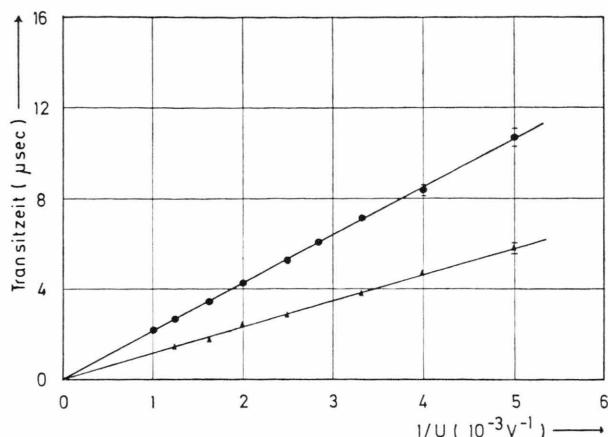


Abb. 2. Spannungsabhängigkeit der Transitzzeit  $T=300 \text{ K}$ ;  
 ● c (KI),  $d = 0,042 \text{ cm}$ ; ▲ ab (K 5),  $d = 0,028 \text{ cm}$ .

Tab. 1. Defektelektronenbeweglichkeiten bei Zimmertemperatur ( $25^\circ \text{C}$ ).

Kristall	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	Kristallrichtung
K 1	0,85	c
K 2	0,83	c
K 3	0,88	c
K 6	0,82	c Mittelwerte
K 7	0,70	c $\bar{\mu}_c = (0,82 \pm 0,14) \text{ cm}^2/\text{Vsec}$
K 8	0,83	c $\bar{\mu}_{ab} = (0,72 \pm 0,1) \text{ cm}^2/\text{Vsec}$
K 10	0,68	c
K 11	0,94	c
K 4	0,65	ab
K 5	0,70	ab
K 9	0,81	ab

mung. Entsprechend den vorangegangenen Erläuterungen war die Beweglichkeit unabhängig von der Polarität der angelegten Spannung. Die Werte für  $\mu$  in der ab-Ebene unterscheiden sich bei Zimmertemperatur innerhalb der Fehlergrenze nicht von den Werten in c-Richtung.

### 3. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit

Trotz experimenteller Schwierigkeiten, die ihre Ursache in den thermischen Spannungen zwischen Kristall und Elektrodenbelag hatten, gelang an einigen Kristallen eine Messung der Temperaturabhängigkeit im Bereich  $100 \text{ K} < T < 345 \text{ K}$ .

An mehreren Kristallen wurde dabei die Probe in Schritten von jeweils  $10 \text{ K}$  abgekühlt und bei feststehender Temperatur für verschiedene elektrische Feldstärken und Anregungsintensitäten in beiden Feldrichtungen gemessen. Unterhalb  $200 \text{ K}$  wurde

dabei der Stickstoff im Kryostaten abgepumpt und die Messung unter Hochvakuum durchgeführt. Die  $\text{N}_2$ -Atmosphäre war nachweislich ohne Einfluß auf die Beweglichkeitsmessung. In weiteren Fällen wurde, etwas vereinfacht, die Messung bei langsam sinkender Temperatur mit konstanter Spannung und Anregungsintensität vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abb. 3 in doppelt logarithmischer Darstellung für die Beweglichkeiten in der ab-Ebene und senkrecht dazu aufgezeichnet.

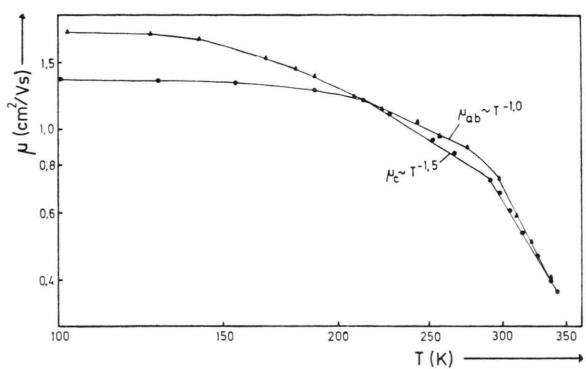


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit.  
 ● c (K 7); ▲ ab (K 9).

Im Gegensatz zu den herrschenden theoretischen Ansätzen ergibt sich im Bereich tiefer Temperaturen (unterhalb  $150 \text{ K}$  parallel zur c-Richtung, unterhalb  $200 \text{ K}$  parallel zur ab-Ebene) eine temperaturunabhängige Beweglichkeit und merkliche Anisotropie. Im Temperaturbereich  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  bzw.  $200 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  zeigen  $\mu_c$  und  $\mu_{ab}$  in der doppeltlogarithmischen Darstellung einen praktisch linearen Verlauf entsprechend einem Temperaturverhalten  $T^{-1.5}$  bzw.  $T^{-1.0}$ . Dieser Verlauf entspricht den Beobachtungen anderer Autoren am Anthracen und anderen organischen Molekülkristallen<sup>2</sup>. Auf der Grundlage des Bändermodells würde man eine ebensolche Abhängigkeit mit  $T^{-3/2}$  erwarten<sup>1</sup>.

Oberhalb  $300 \text{ K}$  fielen  $\mu_c$  und  $\mu_{ab}$  zunächst sehr stark mit steigender Temperatur ab ( $\mu \sim T^{-4}$  bis  $T^{-5}$ ). Ein anschließendes Abkühlen auf Zimmertemperatur ergab einen kleineren Wert für die Beweglichkeit. Wiederholtes Aufheizen oberhalb  $300 \text{ K}$  führte zu einer Verkleinerung des Exponenten  $n$  und zu einem deutlich niedrigeren Wert von  $\mu$  bei Zimmertemperatur. Der Temperaturverlauf von  $\mu_c$  für  $T < 300 \text{ K}$  war nun von der Form  $\mu_c \sim T^{-2.0}$ . Blieb die Probe mehrere Tage bei  $300 \text{ K}$  im Kryostaten,

so stellte sich wieder der ursprüngliche Beweglichkeitswert ein. Der Verlauf mit  $T^{-2,0}$  blieb jedoch erhalten. Ob dieses Verhalten auf eine Kristallstrukturänderung zurückzuführen ist, wie sie von Schwartz et al.<sup>13, 14</sup> am p-Dijodbenzol beobachtet wurde, kann mit den durchgeführten Experimenten nicht entschieden werden.

Die Konstanz von  $\mu_c$  und  $\mu_{ab}$  bei tiefen Temperaturen ist mit keiner der bisher vorliegenden theoretischen Vorstellungen im Einklang. Sie kann unseres Erachtens auch nicht mit dem Einfluß flacher Volumenhaftstellen erklärt werden, die die Beweglichkeit nach der Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_0}{1 + N_H/N_B \exp \{E_H/kT\}}$$

reduzieren würden<sup>12</sup>.

( $\mu_{\text{eff}}$  = effektive Beweglichkeit,  $\mu_0$  = mikroskopische Beweglichkeit,  $N_H$  = Zustandsdichte der Haftstellen,  $N_B$  = Zustandsdichte im Band,  $E_H$  = Haftstellentiefe.)

Mit physikalisch sinnvollen Werten von  $N_H/N_B$  und  $E_H$  läßt sich der beobachtete Verlauf bei tiefen Temperaturen mit dieser Beziehung nicht beschreiben. Eine temperaturunabhängige Beweglichkeit ist von anderen Autoren auch am Naphthalin und Anthracen für  $\mu_c$  beobachtet worden<sup>22</sup>.

#### 4. Informationen aus der Impulsform

Die Abweichungen von der idealen Rechteckform der Impulse enthalten wichtige Informationen über mikroskopische kinetische Prozesse<sup>5</sup>. Der Impulsanstieg sollte Aussagen über die Erzeugungskinetik machen, wenn Haftstelleneinfluß vernachlässigbar ist und die Pulsdauer des Anregungsblitzes und die RC-Zeit des Meßkreises genügend klein gemacht werden können. Nach Messungen von Heydersdorf<sup>15</sup> liegt die Exzitonenlebensdauer von Fluoren bei 10 nsec und ist damit etwa gleich der RC-Zeit und der Blitzdauer. Die gemessene Anklingzeit der Impulse in den Temperaturbereichen, wo Oberflächenhaftstellen den Impulsanstieg nicht beeinflussen, liegt in der gleichen Größenordnung. Eine Bestimmung der Exzitonenlebensdauern aus Abklingzeitmessungen ist damit nicht möglich. Sie liegt um oder unter 10 nsec.

Bei einer Erzeugung an der Metallelektrode müssen die Ladungsträger bei ihrer Wanderung zur Gegenelektrode zunächst durch eine Oberflächenhaftstellen laufen, die stark gestört ist und daher eine große Zahl von Haftstellen besitzt. Ein Einfluß die-

ser Oberflächenhaftstellen schicht auf die Impulsform und Impulshöhe ist zu erwarten.

Unterhalb 300 K war die Impulsform unabhängig von der Lichtintensität und der elektrischen Feldstärke. Abbildung 4 zeigt einen typischen Stromimpuls. Den exponentiellen Abfall von einem Anfangsmaximum führen wir auf einen Ladungsträger-einfang in tiefe Volumenhaftstellen während des Transports zurück. Die Impulshöhe steigt linear mit der Anregungsintensität. Dies spricht gegen eine Beteiligung von Zwei-Quantenprozessen bei der Ladungsträgererzeugung.

##### a) Einfluß der elektrischen Feldstärke

Die maximale Impulshöhe steigt sehr stark mit der Feldstärke. In der doppelt logarithmischen Darstellung der Abb. 5 läßt sich eine Gerade mit der

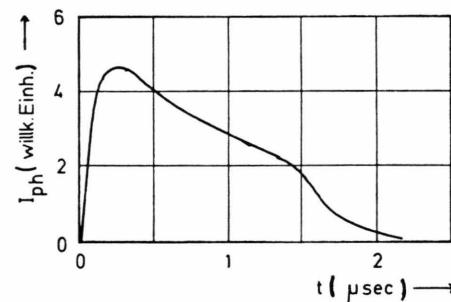


Abb. 4. Typischer Stromimpuls für tiefe Temperaturen. K 9,  $U = -800$  V,  $T = 243$  K.

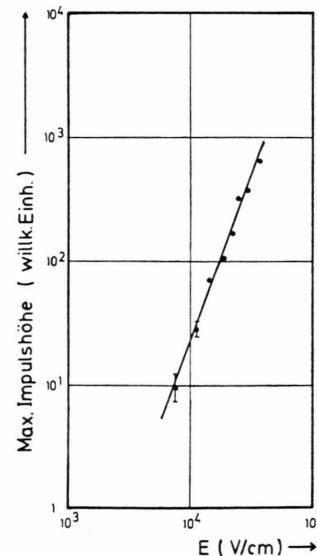


Abb. 5. Feldstärkeabhängigkeit des Impulsmaximums. K 7,  $T = 253$  K,  $m = 2,7$ .

Steigung 2,7 durch die Meßpunkte legen, d. h. der maximale Photostrom steigt mit  $j_{ph} \sim E^m$ . Die  $m$ -Werte liegen zwischen 1,7 und 3,8 für die verschiedenen Exemplare. Ein Polaritätswechsel ergab im allgemeinen auch eine andere Steigung  $m$ . Raumladungseinflüsse scheiden als Erklärung für diesen überlinearen Anstieg aus.

Wir machen den Einfluß der Oberflächenhaftstellenschicht, die die Ladungsträger nach der Erzeugung an der Elektrode durchdringen müssen, dafür verantwortlich. Ein Teil der Defektelektronen wird beim Durchlaufen dieser Schicht in tiefe Haftstellen eingefangen und gelangt nicht ins Kristallvolumen. Die Zahl dieser eingefangenen Ladungsträger hängt stark von der elektrischen Feldstärke ab<sup>10</sup>.

Flache Haftstellen in der Oberfläche machen sich oberhalb 300 K bemerkbar. In diesem Temperaturbereich ist die Impulsform nicht mehr unabhängig von der Feldstärke (Abbildung 6). Bei hohen Spannungen ist ein langsamer Impulsanstieg bis zur

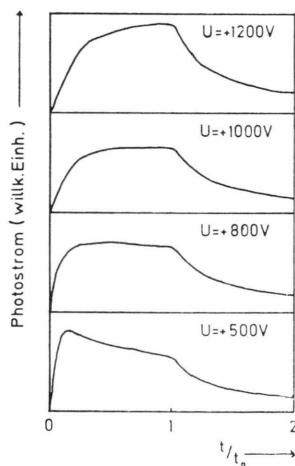


Abb. 6. Abhängigkeit der Impulsform von der elektrischen Feldstärke für hohe Temperaturen.  $K_9$ ,  $T = 300$  K. Die Zeitachse ist auf die Transitzeit  $t_0$  normiert.

Transitzeit erkennbar. Im einfachsten Fall werden die erzeugten Defektelektronen zunächst in Haftstellen, die ein diskretes Energieniveau in der Oberfläche besitzen, eingefangen. Aus diesen werden sie thermisch wieder befreit. Ein vorübergehender Einfang in Haftstellen ist gleichbedeutend einer zeitverzögerten Erzeugung. Dies führt zum beobachteten Anstieg bis zur Transitzeit. Die von Silver et al.<sup>16</sup> nach diesem einfachen Modell mit einer Monte-Carlo-Methode berechneten Impulsformen und ihre Span-

nungsabhängigkeit stimmen weitgehend mit unseren beobachteten Impulsen überein.

Die unterschiedlichen Steigungen  $m$  und die etwas verschiedenen Impulsformen bei entgegengesetzter Polarität der Spannung bedeuten in diesem Bild, daß sich die Oberflächenschichten an der Vorder- und Rückseite des Kristalls bezüglich ihrer Eigenschaften unterscheiden.

### b) Einfluß der Temperatur

Die Veränderung der Impulsform durch flache Oberflächenhaftstellen oberhalb 300 K läßt sich besonders gut in der Abb. 7 erkennen. Dort sind für einen Kristall ( $K_9$ ) die bei vier verschiedenen Temperaturen mit gleicher Intensität und Feldstärke gemessenen Impulse wiedergegeben. Mit steigender Temperatur tritt ein flacher Impulsanstieg bis zur Transitzeit  $t_0$  auf. Verbunden damit ist ein langer exponentiell abklingender Impulsverlauf für Zeiten  $t > t_0$ . Bei den höchsten erreichbaren Temperaturen tritt wieder die für tiefe Temperatur typische Form mit einem schnellen Abfall nach der Transitzeit hervor.

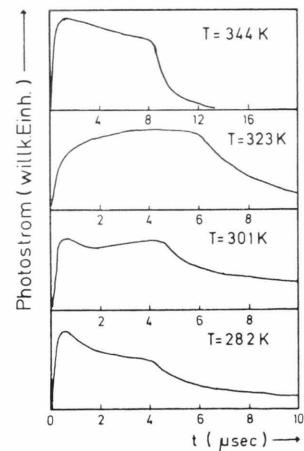


Abb. 7. Änderung der Impulsform mit der Temperatur.

Der Impulsanstieg bis  $t_0$  und der lange Abfall für  $t > t_0$  findet seine Erklärung in der Nachbefreiung der in flache Oberflächenfallen der Tiefe  $E_H$  eingefangenen Ladungsträger, die in diesem Temperaturbereich thermisch wiederbefreit werden. Diese Wiederbefreiungswahrscheinlichkeit ist gegeben durch:

$$W = v \cdot \exp \{ -E_H/kT \}. \quad (1)$$

Für Zeiten  $t > t_0$  liefern nur solche Ladungsträger einen Beitrag zum Strom, die verzögert freigegeben werden. Die mittlere Verteilzeit der Ladungsträger in den Haftstellen sei  $\tau$ ; dann klingt der Impuls für  $t > t_0$  mit  $e^{-t/\tau}$  ab. Abbildung 8 zeigt das Abklingen für eine Temperatur, normiert auf den Wert zur Transitzeit.  $1/\tau$  ist proportional der Wiederbefreiungswahrscheinlichkeit  $W$ . Bei 344 K (Abb. 7) ist  $\tau$  so klein, daß ein Einfang sich nicht auf die Impulse auswirkt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Verweilzeit exponentiell zu, so daß eine Nachlieferung aus Traps stattfindet. Bei noch tieferen Temperaturen erhalten die Haftstellen den Charakter tiefer Traps. Eine Nachbefreiung entfällt dann. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $1/\tau$  (Abb. 9) erhält man  $E_H$ . Die Werte für die verschiedenen Kristalle liegen zwischen  $0,25 \text{ eV} < E_H < 0,45 \text{ eV}$ .

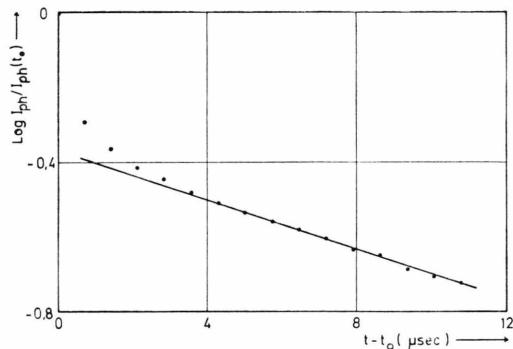


Abb. 8. Impulsabklingen nach der Transitzeit. K 11,  $t_0 = 3,6 \mu\text{sec}$ ,  $T = 308 \text{ K}$ ,  $U = -800 \text{ V}$ ,  $\tau = 12,3 \mu\text{sec}$ . Als Zeitnullpunkt wurde  $t_0$  gewählt.

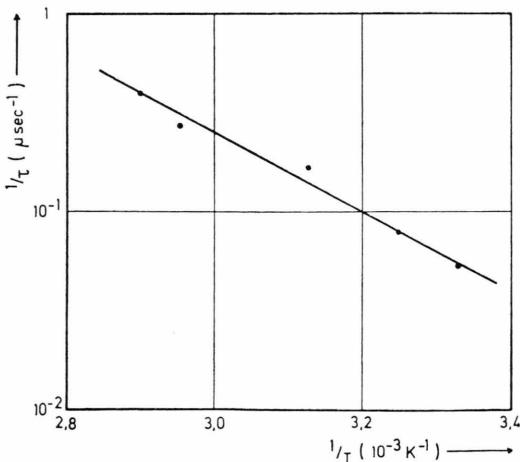


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Impulsabklingens. K 11,  $E_H = 0,4 \text{ eV}$ .

Der Einfang in die postulierten Oberflächenhaftstellen sollte sich auch auf die Impulshöhe zur Transitzeit bei verschiedenen Temperaturen auswirken. Von den primär erzeugten Ladungsträgern  $n_0$  wird der Bruchteil  $\beta \cdot n_0$  eingefangen. Die Zahl der effektiv freien Ladungsträger wird dadurch zeitabhängig und folgt der Beziehung

$$n_F(t) = n_0 (1 - \beta e^{-Wt}).$$

Am Ende der Laufzeit  $t_0$  beträgt ihre Zahl (unter Vernachlässigung eines Einfangs in tiefen Volumenhaftstellen)

$$n_F(t_0) = n_0 (1 - \beta e^{-Wt_0}).$$

Dieser Wert  $n_F(t_0)$  steigt bei konstantem  $n_0$  von  $n_0(1 - \beta)$  bei tiefen Temperaturen bis auf praktisch  $n_0$  (bei großem  $W$ ) bei hohen Temperaturen an. Im Übergangsbereich  $0,1 < e^{-Wt_0} < 0,9$  ergibt sich in der Darstellung  $\ln n_F$  über  $1/T$  annähernd ein linearer Verlauf. Die Neigung beim Wert  $e^{-Wt_0} = 0,5$  ist

$$\frac{0,5}{1 - 0,5} (-\ln 0,5) E/K$$

und hängt von  $E$  und  $\beta$  ab.

Die Messungen ergaben tatsächlich über einen relativ großen Temperaturbereich einen fast linearen Anstieg der Impulshöhe  $j(T)$  (zur Zeit  $t_0$ ) mit  $1/T$  in der halblogarithmischen Darstellung (siehe Abb. 10 als Beispiel). Dieser Kurve kann nur eine ganz grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie  $E$  entnommen werden, da der Faktor weitgehend unbekannt ist. Die Schätzungen führen aber auf  $E$ -Werte, die um etwa einen Faktor zwei über dem aus der

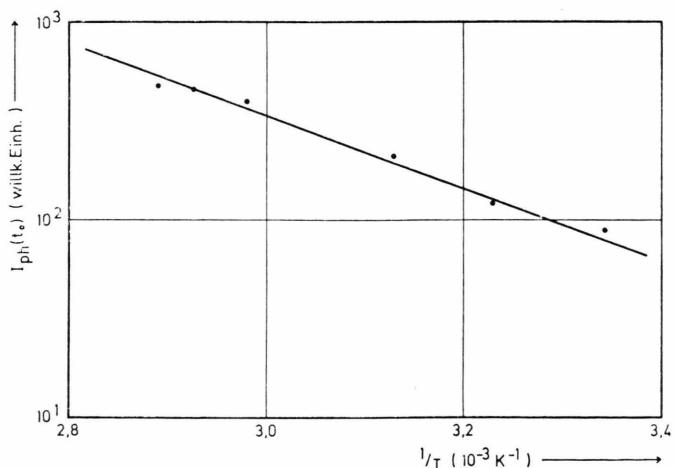


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Impulshöhe zur Transitzeit für  $T > 300 \text{ K}$ , K 11.

exponentiellen Komponente für  $t > t_0$  bestimmten Werte liegen. Außerdem bereitet die Beobachtung, daß der Verlauf von  $j(T)$  ( $j$  gemessen zur Zeit  $t_0$ ) mit wiederholtem Aufheizen sich in der Neigung und im Absolutwert ändert, einer quantitativen Auswertung zum gegenwärtigen Zeitpunkt erhebliche Schwierigkeiten. Die experimentellen Befunde weisen darauf hin, daß darüber hinaus auch die Werte von  $n_0$  nicht reversiblen Temperaturänderungen unterliegen.

Unterhalb 300 K zeigt die Impulshöhe als Funktion von  $1/T$  (hier wird die Impulshöhe im Maximum aufgetragen) bei unveränderter Impulsform ebenfalls einen exponentiellen Verlauf (Abbildung 11). Aus der Neigung kann eine Aktivierungsener-

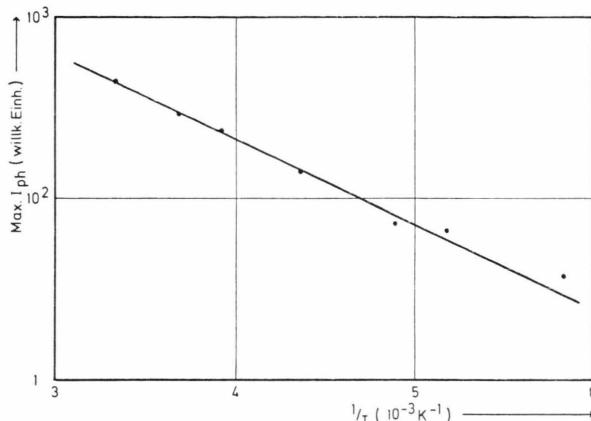


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der maximalen Impulshöhe für  $T < 300$  K. K 11, Aktivierungsenergie  $E = 0,1$  eV.

gie von 0,1 eV abgelesen werden. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um eine Aktivierungsenergie im Ladungsträgererzeugungsprozeß handelt, die zu einer Temperaturabhängigkeit der primär freigesetzten Ladungsträgerzahl  $n_0$  führt. Die Bildkraft treibt die nach Dissoziation injizierten Ladungsträger nach Erreichen eines mittleren Thermalisierungsabstandes  $a$  zur Oberfläche zurück (siehe Kallmann und Pope<sup>17</sup> und Michel-Beyerle et al.<sup>18</sup>). Die vollständige Lösung von der Oberfläche gelingt nur unter Mithilfe einer thermischen Energie, die

dem Bild-Potential am Thermalisierungsabstand entspricht. Mit der gemessenen Aktivierungsenergie von 0,1 eV und dem Bildpotential

$$V = e/16 \pi \epsilon \epsilon_0 a$$

erhält man einen Thermalisierungsabstand  $a$  (mit  $\epsilon = 3$ ) von 12 Å, ein Wert, der durchaus im Sinne dieser Interpretation liegt.

Die hier gegebene Erklärung der Veränderungen von Kurvenformen und Kurvenhöhe mit der Temperatur ist eine Arbeitshypothese, die zu ihrer Bestätigung weiterer Messungen bedarf.

Der exponentielle Impulsabfall bis zur Transitzeit bei tiefen Temperaturen wurde eingangs einem Ladungsträgereinfang in Volumenhaftstellen während des Transports zugeschrieben und gibt die Lebensdauer im Band wieder. Sie ist mit der Konzentration der Volumenhaftstellen, ihrem Einfangsquerschnitt und der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger verbunden durch

$$T_B^{-1} = N_H v_{th} S.$$

Ein typischer Wert für  $T_B$  ist 0,56  $\mu$ sec. Das machte es auch notwendig, mit relativ dünnen Kristallen zu arbeiten, um die Transitzeit in diese Größenordnung zu bringen. Aus der gemessenen Lebensdauer  $T_B = 0,56 \mu$ sec ergibt sich mit einer thermischen Geschwindigkeit von  $1 \cdot 10^6$  cm/sec und einem Wirkungsquerschnitt von  $S = 3 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> (geometrischer Molekülquerschnitt) die Konzentration der tiefen Volumenhaftstellen zu  $N_H = 6 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>, das entspricht einem relativen Anteil von  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mol/mol.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Schmillen bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskripts, Herrn Prof. Dr. A. Scharmann für sein fortdauerndes Interesse und Herrn Dr. W. W. Falter für seine wertvollen Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Herrn Dipl.-Phys. W. Meuser danke ich für die Bereitstellung der Kristalle und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> S. D. Druger, in *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 2, Chap. 7, Ed. J. B. Birks, John Wiley, New York 1975.

<sup>2</sup> H. Meier, *Organic Semiconductor*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

<sup>3</sup> R. G. Kepler, *Phys. Rev.* **119**, 1226 [1960].

<sup>4</sup> O. H. LeBlanc Jr., *J. Chem. Phys.* **33**, 626 [1960].

<sup>5</sup> N. Karl, *Adv. Sol. State Phys.* **14**, 261 [1974].

<sup>6</sup> A. Bree u. R. Zwarish, *J. Chem. Phys.* **51**, 3 [1969].

<sup>7</sup> H. Zimmermann, MPI, Heidelberg, private Mitteilung.

<sup>8</sup> W. W. Falter, Diplomarbeit, Gießen 1967. — A. Schmillen u. W. W. Falter, *Z. Physik* **218**, 401 [1969].

<sup>9</sup> W. W. Falter, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1315 [1975].

<sup>10</sup> W. W. Falter, Z. Naturforsch. **31a**, 251 [1976].  
<sup>11</sup> H. Killesreiter u. H. Baessler, Chem. Phys. Let. **11**, (Nr. 4) 411 [1971]; Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 7 [1972].  
<sup>12</sup> W. Shockley u. W. T. Read Jr., Phys. Rev. **87**, 835 [1952].  
<sup>13</sup> L. M. Schwartz, H. G. Ingersoll u. J. F. Hornig, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **2**, 379 [1969].  
<sup>14</sup> L. J. Soltzberg, B. M. Ash u. P. C. McKay, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 283 [1973].  
<sup>15</sup> C. P. Heydersdorf, Dissertation, Gießen 1973. — Mol. Cryst. Liq. Cryst. **27**, 141 [1974].  
<sup>16</sup> M. Silver, K. S. Dy u. I. L. Huang, Phys. Rev. Let. **27**, Nr. 1, p. 21 [1971]; J. Non-Cryst. Sol. **8—10**, 737 [1972].  
<sup>17</sup> H. Kallmann u. M. Pope, J. Chem. Phys. **36**, 2482 [1962].  
<sup>18</sup> M. E. Michel-Beyerle, W. Harengel, R. Haberkorn u. J. Kinder, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **25**, 323 [1974].