

Ю. СКРИШЕВСЬКИЙ,¹ О. ВАХНІН,¹ Ю. ПИРЯТИНСЬКИЙ,¹
ШАЙМА АБД АЛЬ-БАКІ,² Г. ЗІТТЕР,² А. КАДАЩУК^{1,3}

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: kadash@iop.kiev.ua)

² Інститут фізики напівпровідників та твердого тіла, Університет Лінца ім. Йогана Кеплера
(A-4040 Лінц, Австрія)

³ Інститут оптоелектроніки м'яких речовин та Баварський інститут полімерів,
Університет Байройта
(Вул. Університетська 30, 95448 Байройт, Німеччина)

МОРФОЛОГІЧНО-ЗАЛЕЖНІ СТАНИ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ РУБРЕНУ, ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ЕПІТАКСІЇ З ГАРЯЧИМИ СТІНКАМИ

УДК 539

Наноструктури рубрену, вирошені методом епітаксії з гарячими стінками на підкладках зі слюди, досліджено за допомогою фотолюмінесцентної (ФЛ) спектроскопії та методом термостимульованої люмінесценції (ТСЛ). Різні морфології плівок, що були охарактеризовані методами оптичної й електронної мікроскопії, отримували шляхом варіювання умов осадження. Встановлено, що температурно-залежні ФЛ спектри істотно залежать від морфології шарів рубрену. Плівки, вирошені протягом короткого часу осадження, демонструють ФЛ спектри, в яких домінує випромінювання власних екситонів, зі слабким загасанням інтенсивності сигналу в умовах зростання температури. Натомість плівки, вирошені протягом довших часів осадження і в умовах вищих температур підкладки, виявляють додаткові випромінювальні стани, а їх інтенсивність ФЛ зазнає сильного температурного гасіння. Основними є такі результати цієї роботи: (i) у плівках рубрену, вирошених за умов тривалого часу осадження і підвищеної температури підкладки, формується специфічний структурно-зумовлений дефектний стан, який діє як окрема пастка для дірок з глибиною 0,23 eV, що визначено методом ТСЛ; цей дефект зумовлює появу широкої низькоенергетичної смуги випромінювання, що домінує в спектрах ФЛ за кімнатної температури; (ii) контрольоване окиснення кристалів рубрену демонструє, що пастка для дірок, виявлена методом ТСЛ, не пов'язана з киснем, а має походження від власного кристалічного дефекту; (iii) метод ТСЛ виявляє неперервний розподіл мілких локалізованих станів, подібний до хвостів зон, які виникають внаслідок власного енергетичного розупорядкування в матеріалі. Ці мілкі стани відповідають за низькотемпературні смуги ТСЛ поблизу температури 30 K і за зсув спектрів ФЛ у довгохвильовий бік спектра зі збільшенням часу затримки, яке спостерігається в часороздільних вимірюваннях ФЛ.

Ключові слова: рубрен, епітаксія з гарячими стінками, наноструктури, дефектний стан, морфологія плівки, енергетичне розупорядкування, термічно стимульована люмінесценція.

1. Вступ

Органічні напівпровідникові матеріали викликають зростаючий технологічний і фундаментальний інтерес завдяки визначним технологічним проривам, здійсненим молекулярною електронікою за останнє десятиліття. Рубрен – це дуже привабливий органічний напівпровідник, має багато перспективних властивостей, що робить його матеріалом вибору для створення монокристалічних

Цитування: Скришевський Ю., Вахнін О., Пирятинський Ю., Абд Аль-Бакі Шайма, Зіттер Г., Кадащук А. Морфологічно-залежні стани дефектів у кристалічних плівках рубрену, вирошених методом епітаксії з гарячими стінками. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 363 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

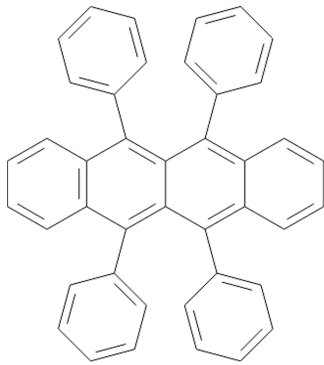


Схема 1

органічних польових транзисторів (ОПТ). Він демонструє найвищу зареєстровану рухливість носіїв заряду в монокристалічному ОПТ ($\sim 20 \text{ см}^2/\text{В}/\text{с}$) [1–3]. З іншого боку, виготовлення тонких плівок рубрену виявилось складним завданням. Незважаючи на значні зусилля, докладені для створення ОПТ на основі тонких плівок рубрену [4–6], найбільша рухливість, отримана на сьогодні у цих пристроях, становить $2,5 \text{ см}^2/\text{В}/\text{с}$ [6], що все ще значно менше, ніж у монокристалічному об'ємному матеріалі. Основна відмінність між об'ємним та тонкоплівковим матеріалами полягає в кристалічності. Тому основні зусилля спрямовані на покращення кристалічного порядку в шарах рубрену. Оскільки немає узгодженості між підкладкою та ґраткою, єдиною можливістю наблизитися до мети – отримання високопорядкованих структур – є використання оптимізованого режиму росту. Через слабкий міжмолекулярний зв'язок типу Ван-дер-Ваальса, доцільним може бути процес осадження, максимально наближений до термодинамічної рівноваги. Локальна динамічна рівновага на поверхні росту уможливує багаторазове зіткнення з нею молекул та їх повторне випаровування. Завдяки підвищеній поверхневій рухливості молекули рубрену можуть зайняти оптимальне положення на підкладці, утворюючи високопорядковану структуру, що може приводити до утворення шару підвищеної кристалічності. Методом вибору для забезпечення таких умов росту є епітаксія з гарячими стінками (Hot-Wall Epitaxy, HWE) [7–9].

Загальновізвано, що пастки носіїв заряду в органічних напівпровідникових матеріалах виявилися критично важливими для ефективної роботи

пристроїв. Наявність відносно глибоких локалізованих станів носіїв заряду може погіршити ефективність пристрою, оскільки пастки знижують рухливість носіїв, порушують розподіл поля та впливають на напругу керування в певних типах органічних оптоелектронних пристроїв. Тому інформація щодо природи та ідентичності станів пасток є критично важливою для створення передових органічних оптоелектронних пристроїв. В органічних матеріалах морфологія плівки відіграє фундаментальну роль у переносі носіїв заряду. Зараз існують докази того, що захоплення носіїв заряду є ключовою проблемою в цьому контексті, але точні зв'язки незрозумілі. Тому важливо також з'ясувати можливе походження дефектних станів у тонких плівках рубрену, вирощених методом HWE. У цій статті представлено результати дослідження температурно-залежних спектрів стаціонарної фотолюмінесценції (ФЛ) та ФЛ із часовим розділенням у плівках рубрену, вирощених методом HWE, а також захоплення носіїв заряду в цих плівках методом термостимульованої люмінесценції (ТСЛ).

2. Експериментальна частина

Вихідний матеріал рубрен (див. схему 1) був придбаний у фірми Aldrich (чистота понад 98%) та очищений трикратною сублимацією в умовах динамічного вакууму у 10^{-5} мбар. Шари рубрену наносили на свіжосколену $2M_1$ мусковітову слюду у стандартному реакторі HWE [9] методом випаровування, використовуючи джерело для випаровування рубрену з температурою $T_s = 235 \text{ }^\circ\text{C}$. Поверхнева рухливість молекул рубрену залежала від температури підкладки T_{sub} в діапазоні від $90 \text{ }^\circ\text{C}$ до $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Морфологію поверхні шарів рубрену досліджували за допомогою оптичної та сканувальної електронної мікроскопії (SEM).

Звичайну стаціонарну ФЛ (continuous-wave photoluminescence, cw-PL) вимірювали в діапазоні температур від $4,2 \text{ K}$ до 300 K за допомогою оптичного гелієвого криостата. Всі ФЛ спектри були скориговані на фонове випромінювання та інструментальну спектральну характеристику. Вимірювання ФЛ з часовим розділенням проводили за допомогою монохроматора (лінійна дисперсія $0,8 \text{ нм}/\text{мм}$) і системи реєстрації зі стробуванням сигналу і кроком $0,1 \text{ нс}$, що містила фотопомно-

жувач та стробоскопічний осцилограф. Для оптичного збудження на довжині хвилі 337,1 нм використовувався азотний лазер з тривалістю імпульсу 8 нс і частотою їх повторення 100 Гц. Випромінювання ФЛ реєструвалося під час лазерного імпульсу збудження: або на його передньому фронті (починаючи з $\sim 0,8$ нс після початку імпульсу), або на його задньому фронті після часу затримки t_{del} , що міг змінюватися, відносно початку лазерного імпульсу. Експериментальні деталі див., наприклад, у посиланні [10]. Плівки рубрену не виявляли помітної фотодеградації під час вимірювань.

ТСЛ – це явище люмінесцентного випромінювання після припинення збудження за умови зростання температури. Як правило, в методі ТСЛ пасткові стани спочатку заповнюються при фотогенерації носіїв заряду, зазвичай за низьких температур, щоб запобігти їх швидкому спустошенню. Захоплені носії заряду вивільняються шляхом нагрівання зразка за лінійним температурним законом, при цьому люмінесценція, що зумовлена випромінювальною рекомбінацією, реєструється як функція температури. Якщо існує розподіл енергії пасткових станів, сигнал ТСЛ є складною згортою внесків від різних пасток при різній енергії активації; в цьому випадку необхідно застосовувати метод фракційної ТСЛ, який базується на режимі нагрівання зразка, коли на загальне стале зростання температури накладається велика кількість її малих осциляцій [11, 12]. Таким чином, ТСЛ є корисним інструментом для визначення глибини пасток, навіть коли пастки не дуже добре розділені за енергією або розподілені безперервно, а також дозволяє аналізувати спектри пасток, навіть коли вони складні. На жаль, інтерпретація явищ ТСЛ в аморфних органічних матеріалах зі стрибковим переносом заряду не така проста, як у неорганічних кристалічних матеріалах, через наявність сильно локалізованих енергетично неупорядкованих станів, що формують гаусівський розподіл густини станів (density of states, DOS), і відсутність краю зони. Тому не є очевидним, які вузли відіграють роль пасток, а які є звичайними транспортними станами. Тому в роботах [13, 14] була запропонована стрибкова модель ТСЛ у неупорядкованих органічних матеріалах, яка описує більшість основних характеристик ТСЛ у цих матеріалах і дозволяє розрахувати розподіл DOS за даними ТСЛ.

Вимірювання ТСЛ проводилися за допомогою саморобного устаткування, що працює в інтервалі температур від 4,2 К до 350 К, з використанням гелієвого кріостата з контрольованою температурою. Після охолодження до 4,2 К зразки фотозбуджували, зазвичай протягом 1 хв., світлом ртутної лампи високого тиску потужністю 500 Вт з набором оптичних фільтрів для селекції відповідної лінії ртуті. Після фотозбудження ТСЛ детектували в режимі лічби фотонів за допомогою охолодженого фотопомножувача, змонтованого впритул до вікна кріостата. Вимірювання ТСЛ проводилися або за постійної швидкості нагрівання $\beta = 0,15$ К/с, або в режимі фракційного нагрівання. Деталі використаного методу ТСЛ були описані раніше в роботах [11–13].

3. Результати

3.1. Морфологія плівки рубрену

Для створення шарів рубрену методом HWE використовували два різні режими росту. У першому режимі використовувалася низька температура росту (90 °C) та короткий час осадження (15 хв), тоді як в іншому режимі використовувалася вища температура росту (120 °C) та довший час осадження (3 год). Типові мікрофотографії та SEM-зображення отриманих морфологій показані на рис. 1. У верхньому рядку показано оптичні, а у нижньому – SEM-мікрофотографії для обох режимів росту.

При низьких температурах росту та короткому часі осадження вся поверхня підкладинки була покрита сферолітними структурами, що перетиналися одна з одною. Збільшення за допомогою SEM показало наявність дрібних кристалітів діаметром 0,5–1 мкм з переважною орієнтацією вздовж радіального напрямку сферолітів. Першу появу внутрішньої структури можна було спостерігати в центрі сферолітів (темні плями на оптичних мікрофотографіях, рис. 1), проте основна частина шарів рубрену була представлена кристалічними острівцями (зернами). Цей тип зразків надалі називатиметься “острівцевими” структурами.

У випадку вищих температур підкладинки та тривалішого часу осадження поверхнева рухливість молекул рубрену посилювалася, що приводило до неповного покриття слюдяних підкладинок, що чітко видно в оптичний мікроскоп. Сфероліти складалися з домінуючої внутрішньої ча-

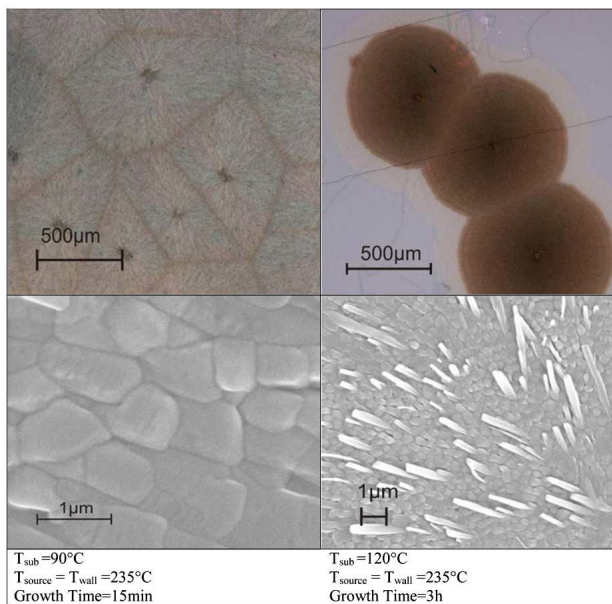


Рис. 1. Оптичні (верхній ряд) і СЕМ-зображення (нижній ряд) тонких плівок рубрену, вирощених методом НВЕ на підкладниках із слюди (001). Зразки вирощувалися за температури 90 °С протягом 15 хв (ліва колонка) та при 120 °С протягом 3 год (права колонка)

стини, оточеної зовнішнім кільцем, яке мало по суті таку ж структуру, як і низькотемпературні зразки. Однак у внутрішній частині переважали структури, подібні до вусиків, що чітко видно на знімках СЕМ. Поверх острівців, утворених на ранній стадії росту, утворювалися додаткові стовпчасті структури, що простягалися вздовж основного радіального напрямку сферолітів і були чітко орієнтовані поза межі шару, тому цей тип зразків у подальшому описі називається “вусатими” структурами.

3.2. Дослідження фотолумінесценції

Ми виявили, що ФЛ властивості плівок рубрену, вирощених методом НВЕ на слюдяній підкладці, суттєво залежать від морфології шару, яка визначається температурою осадження плівки та часом росту. Температурно-залежні спектри стаціонарної ФЛ (cw-PL) двох репрезентативних прикладів плівок рубрену зі структурами “острівці” та “вуса” (див. рис. 1) зображені на рис. 2, а та 2, b, відповідно. Спектри ФЛ вимірювалися за різних температур у діапазоні від 5 К до 290 К. Низькотемпературні ($T = 5$ К) спектри ФЛ обох зразків

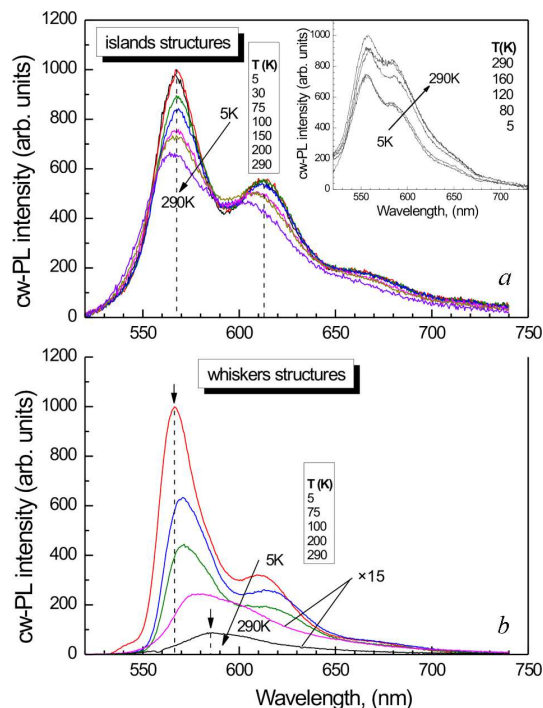


Рис. 2. Спектри стаціонарної ФЛ (cw-PL) плівок рубрену, вирощених методом НВЕ, виміряні за різних температур: структура “острівці” (а) і структура “вуса” (b). На вставці: спектри стаціонарної ФЛ рубрену, диспергованого в полістирольній плівці-носії

практично подібні до тих, що спостерігалися раніше в об’ємних монокристалах рубрену [15], і демонструють характерну тонку структуру, що складається з піку ФЛ на найкоротшій довжині хвилі 568 нм (2,18 eV), який у літературі традиційно пов’язують з 0–0 переходом синглетного екситона, за яким слідує вібронна прогресія з енергією коливання близько 0,16 eV [16]. Остання була інтерпретована [15, 16] як ознака екситонного походження випромінювання і вказує на спряження електронного переходу з міжкільцевою вуглець-вуглецевою позовжньою коливальною модою з енергією 1290 cm^{-1} .

Цікавим спостереженням цього дослідження є те, що температурно-залежні спектри ФЛ вищеписаних структур “острівці” і “вусів” суттєво відрізняються за вищих температур, а їх інтенсивність ФЛ має дуже різну залежність гасіння випромінювання з температурою. Спочатку розглянемо зразки з “острівці” рубрену. По-перше, профіль спектра ФЛ “острівці” залишається майже

незмінним з підвищенням температури (рис. 2, *a*), проте він демонструє помітний короткохвильовий зсув зі збільшенням температури, який більш виражений для переходу 0–1 з максимумом поблизу 614 нм (2,02 eV) у порівнянні з переходом 0–0, що найімовірніше відбувається через відсутність самопоглинання за більшої довжини хвилі. Подібний зсув у синю сторону досить типовий для температурно-залежних спектрів ФЛ неупорядкованих органічних твердотільних систем, таких як молекулярні стекла, осаджені з парової фази, або напівпровідникові полімерні плівки [17–19]. По-друге, загальна інтенсивність ФЛ плівок типу “острівців” демонструє вкрай незначне зменшення (<15%) зі збільшенням температури від 5 К до кімнатної (рис. 2, *a*) порівняно з кристалічними формами рубрену, що свідчить про слабкий ефект гасіння температури в цих плівках. Така поведінка різко контрастує з температурно-залежною ФЛ монокристалів рубрену, де зазвичай спостерігається сильне зменшення загальної інтенсивності ФЛ принаймні на три порядки з підвищенням температури до кімнатної [15]. Зауважимо, що в температурно-залежних спектрах ФЛ цього зразка не спостерігається додаткових ФЛ смуг (рис. 2, *a*).

Для порівняння також було виміряно температурно-залежні спектри ФЛ матрично-ізольованих молекул рубрену, диспергованих у нейтральному полістиролі. Результати показані на вставці на рис. 2, *a*. Подібні спектри були отримані раніше для рубрену в розведеному розчині [20, 21], який характеризується майже 100% квантовим виходом ФЛ. Вставка на рис. 2, *a* демонструє, що температурне гасіння ФЛ не є притаманною молекулярною властивістю цієї сполуки, оскільки інтенсивність ФЛ матрично-ізольованих молекул демонструє навіть незначне збільшення зі збільшенням температури від 5 К до 160 К.

На рис. 2, *b* представлені температурно-залежні спектри ФЛ структур рубрену типу “вусів”, які демонструють зовсім іншу й складнішу поведінку. По-перше, загальна інтенсивність ФЛ цього зразка демонструє значне зменшення більш ніж на два порядки (рис. 2, *b*) зі збільшенням температури від 5 К до 290 К (спектри ФЛ при 200 К і 290 К на рис. 2, *b* помножені на коефіцієнт 15). Така поведінка досить сильно контрастує з ФЛ зразка з “острівцями”, а також з молекулярною ФЛ емісією рубрену, диспергованого в полістирольній плівці-

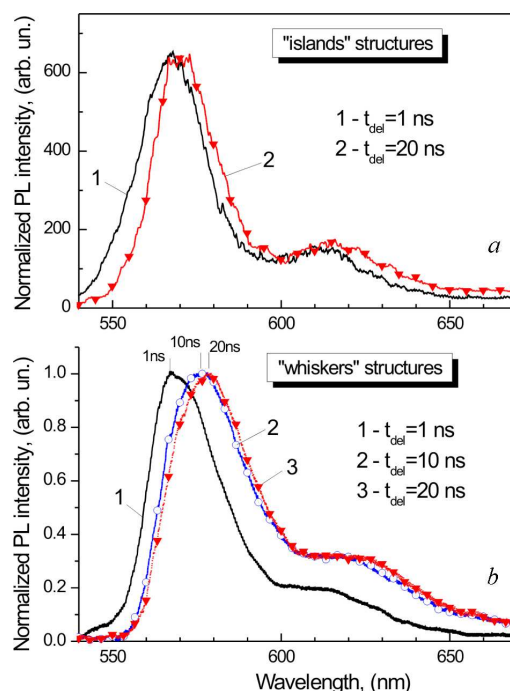


Рис. 3. Нормалізовані спектри ФЛ з часовим розділенням для плівок рубрену, виміряні в точці $T = 5$ К і з різними часами затримки $t_{\text{del}} = 1, 10$ та 20 нс після збудження: структура “острівці” (*a*) і структура “вуса” (*b*). Деталі див. у тексті

носії (див. вставку на рис. 2, *a*). Це свідчить про дуже ефективне гасіння екситонів, що відбувається в структурах “з вусами”, що в основному подібне до того, що традиційно спостерігалось раніше в об’ємних монокристалах рубрену. По-друге, профіль спектра цього зразка значно змінюється з температурою, і при вищих температурах у спектрах ФЛ з’являється додаткова низькоенергетична смуга емісії (рис. 2, *b*). Спектр ФЛ стає помітно ширшим коли $T \geq 200$ К, і нова широка смуга з піком при 585 нм (2,11 eV) чітко домінує в спектрі випромінювання за кімнатної температури.

На рис. 3, *a* і 3, *b* показано нормалізовані спектри ФЛ з часовим розділенням структур типу “острівці” і “вуса” відповідно, отримані при $T = 5$ К з різним часом затримки $t_{\text{del}} = 1, 10$ і 20 нс після збудження. Спектр миттєвої флуоресценції вимірювався на передньому фронті лазерного імпульса збудження, тому час затримки $t_{\text{del}} = 1$ нс означає, що швидка компонента флуоресценції вимірювалася під час дії імпульса лазерного збудження. Спектри ФЛ структур типу “вуса” демонстрували

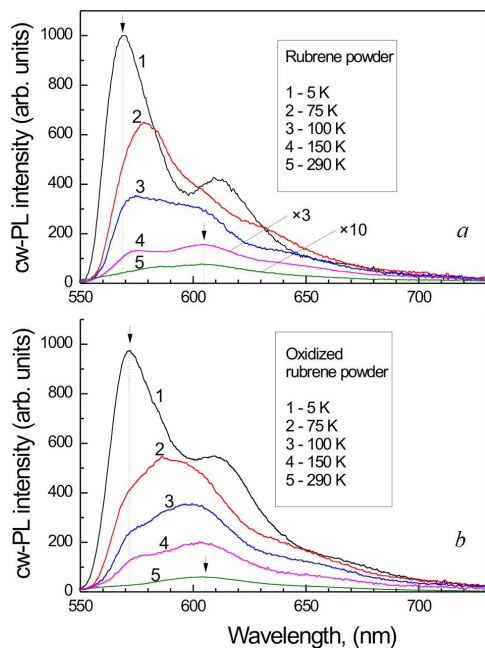


Рис. 4. Спектри стаціонарної ФЛ, виміряні за різних температур: чистий порошок (а) та термічно окиснений порошок (б) рубрену

чіткий довгохвильовий зсув приблизно на 10 нм при збільшенні часу затримки (рис. 3, *b*); такий самий зсув у червоному бік спектра спостерігався для смуги 0–1 з максимумом при 615 нм. Це спостереження свідчить про перехід екситонів у стани, розташовані нижче переходу 0–0, внаслідок їхньої міграції, і таким чином свідчить про наявність неглибоких станів у забороненій зоні спричинених енергетичним розупорядкуванням. Очікуваний час життя емісійної компоненти в інтервалі 565–610 нм становить близько 8 нс у точці $T = 5$ К, що узгоджується зі значенням, опублікованим для монокристалів рубрену [22]. Було виявлено, що червоне зміщення спектрів ФЛ зі збільшенням часу затримки значно слабше виражене в зразку з “острівцями” (рис. 3, *a*), що свідчить про менш ефективний перенос екситонів у низькорозташовані стани.

Для порівняння ми також виміряли спектри ФЛ чистого порошку рубрену, який використовувався як вихідний матеріал для вирощування плівок рубрену методом НВЕ. На рис. 4, *a* показано спектри ФЛ порошку рубрену, виміряні за кількох вибраних температур, а саме, $T = 5, 75, 100, 150$ і 290 К. Як видно з рис. 4, *a*, спектри ФЛ порошку значно

трансформуються зі збільшенням температури зі структури з гарним розділенням (у точці 5 К) до широкої неструктурованої смуги з піком у точці 605 нм (2,05 еВ), а інтенсивність ФЛ падає приблизно на два порядки в точці $T = 290$ К. Подібний ефект був зареєстрований для монокристалів рубрену [15]: в їх ФЛ спектрах за кімнатної температури також переважала широка смуга в точці 605 нм. Зауважимо, що це відрізняється від даних, представлених на рис. 2, *b*, а саме, спектри ФЛ зразка з “вусами” показують за кімнатної температури широку смугу з піком у точці 585 нм, що свідчить про інші випромінюючі центри у цих структурах рубрену.

Щоб з’ясувати роль окиснення і станів, пов’язаних з киснем, той самий зразок порошку рубрену був окиснений відпалюванням на повітрі за температури 100 °С протягом 14 год перед вимірюваннями, що аналогічно процедурі, описаній для термічного окиснення монокристалів рубрену [15]. На рис. 4, *b* зображено спектри ФЛ окисненого порошку рубрену, що вимірювалися за тих самих температур, що й на рис. 4, *a*. Порівняння рис. 4, *a* та 4, *b* свідчить про те, що смуга 605 нм відносно посилюється в окисненому зразку (зауважимо, що спектр ФЛ у точці 290 К на рис. 4, *a* був помножений на 10). Після такого окиснення нових смуг ФЛ не з’являється, що дає нам підстави вважати, що смуга в точці 605 нм, найімовірніше, походить від деяких центрів випромінювання, пов’язаних з киснем.

3.3. Термічно стимульована люмінесценція

Щоб глибше зрозуміти природу дефектних станів у плівках рубрену, вирощених методом НВЕ, ми провели дослідження ТСЛ, щоб з’ясувати, що домінує в захопленні носіїв заряду в цих плівках. На рис. 5, *a* представлено криві світіння ТСЛ після збудження світлом з довжиною хвилі 366 нм за температури 4,2 К тих самих структур з “острівцями” і “вусами” (криві 1 і 2 відповідно), люмінесцентні властивості яких обговорювалися вище. Різна інтенсивність ТСЛ у цих зразках, найімовірніше, пов’язана з різною товщиною їх плівки, що зазвичай спостерігалось раніше для інших плівок органічних напівпровідників. Як видно з рис. 5, *a*, всі досліджувані зразки демонструють сигнал ТСЛ за дуже низьких температур, де можна розрізнити

принаймні два піки, в точці ~ 20 К і ~ 40 К, за якими йде довгий хвіст, що не зникає до 150 К, і вони є характерними саме для захоплення заряду мілкими пастками. Результати, отримані для структур з “вусами” рубрену, чітко показують додаткову смугу ТСЛ у точці 110 К, яка відсутня в плівках з “острівцями” (рис. 5, *a*), і вона вказує на наявність помірно глибоких пасток носіїв заряду, створених у плівках з “вусами”. Оцінка енергії активації в максимумі піку ТСЛ у точці 110 К за допомогою фракційної ТСЛ дає середню енергію активації 0,23 еВ.

На рис. 5, *b* показано спектри ТСЛ порошку рубрену. Як видно з кривою 1 на рис. 5, *b*, чистий порошок має піки ТСЛ лише за низьких температур (інтенсивний максимум у точці 20 К і слабший у точці 32 К), за яким слідує довгий широкий хвіст, що не зникає до 130 К. У порошок рубрену не виявлено жодної видимої додаткової пастки у точці 110 К. На рис. 5, *b* також показано криву ТСЛ монокристала рубрену (крива 3), яка була виміряна за тих самих умов; несподівано, що було виявлено лише низькотемпературний пік ТСЛ з максимумом у точці 10 К, тоді як за вищих температур сигналу ТСЛ не було зареєстровано. Така низькотемпературна ТСЛ є дуже рідкісним явищем для молекулярних кристалів. Щоб перевірити, чи може помірно глибока пастка, як у структурах “вуса”, утворюватися під час фотоокиснення рубрену на повітрі, ми попередньо опромінили той самий зразок порошку протягом 7 год у навколишньому середовищі за кімнатної температури, а потім виміряли ТСЛ. Ця процедура фотоокиснення була точно такою ж, як описано у відповідному дослідженні дефектів, пов'язаних з киснем, у монокристалах рубрену, проведеному за допомогою методу струму, обмеженого просторовим зарядом (space-charge-limited-current, SCLC) [23]. Результат ТСЛ зображено кривою 2 на рис. 5, *b*; практично він не показує помітного утворення смуги ТСЛ у точці 110 К, а отримані криві перебувають у межах відтворюваності для порошку рубрену. Крім того, ми перевірили, що подібне фотоокиснення структур типу “вуса” не привело до будь-якого відносного посилення піка ТСЛ у точці 110 К.

4. Обговорення результатів

Наведені вище результати показують, що спектри ФЛ і ТСЛ плівок рубрену, вирощених ме-

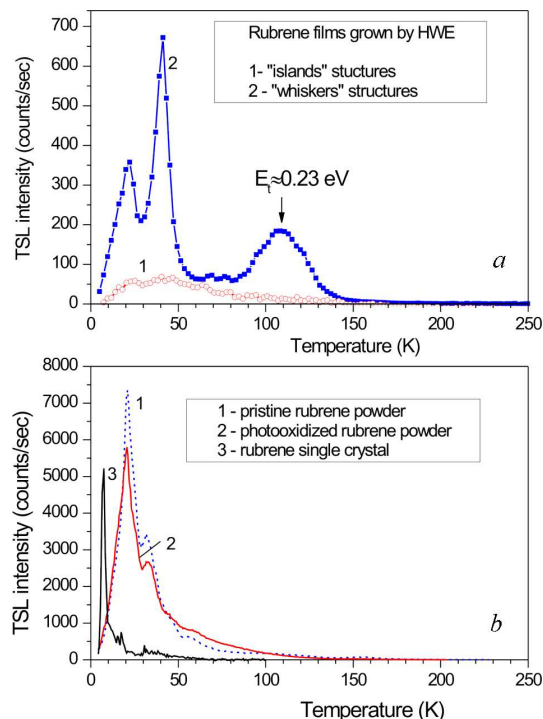


Рис. 5. Криві висвічування ТСЛ шарів рубрену із структурою типу “острівці” (1) і “вуса” (2) (*a*). Криві висвічування ТСЛ чистого порошку рубрену (1), того ж зразка порошку після попереднього опромінення ртутною лампою за кімнатної температури протягом 7 год на повітрі з метою фотоокиснення рубрену (2) і об’ємного монокристала рубрену (3) (*b*). ТСЛ збуджували світлом з довжиною хвилі 365 нм при температурі 4,2 К

тодом HWE, досить чутливі до морфології плівки. Розглянемо спочатку різницю в температурно-залежних спектрах ФЛ структур “острівці” і “вуса”. Як видно з рис. 2, ці зразки демонструють різну різницю щодо ефекту температурного гасіння загальної інтенсивності ФЛ. Порівняння з температурно-залежною ФЛ матрично-ізолюваних молекул рубрену, диспергованих в оптично нейтральній полістирольній плівці, чітко доводить, що сильне температурне гасіння ФЛ є результатом певних зовнішніх центрів гасіння, яких можуть досягати екситони під час їх дифузії. Як тільки дифузія екситонів припиняється в матрично-ізолюваних молекулах, гасіння ФЛ не спостерігається для рубрену, розведеного в полістирольній плівці (вставка на рис. 2, *a*). Спостережуване дуже слабке температурне гасіння в “острівцевих” структурах рубрену означає, що дифузія екси-

тонів обмежена в таких зразках, найімовірніше, через досить невпорядковану природу таких плівок. Загальновідомо, що процеси дифузії можуть бути сильно обмежені у випадкових ґратках [24], тому довжина дифузії екситонів значно зменшується зі збільшенням невпорядкованості. З іншого боку, структури з “вусами” демонстрували сильне температурне гасіння ФЛ (на порядки величини), в основному подібне до того, що спостерігалось для масивних монокристалів рубрену [15]. Це може означати дуже різний ступінь кристалічного порядку в структурах “острівці” і “вуса”, що дійсно було підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями таких зразків [25], а саме, інтенсивні піки Бреґґа виявляються лише в останньому типі плівок, тоді як у перших не спостерігається значних дифракційних піків. Таким чином, ймовірність того, що екситон досягне деякого центру гасіння, стає достатньо малою в невпорядкованих структурах “острівців”. Ситуація протилежна у зразках рубрену з “вусами”, для яких кристалічні властивості були продемонстровані за допомогою рентгеноструктурного аналізу [25], тому дифузія екситонів у них полегшується. Таким чином, ми робимо висновок, що різна довжина дифузії екситонів у структурах “острівці” і “вуса” є основною причиною різного ефекту температурного гасіння в них. Дещо схоже явище добре відоме для триплетної екситонної емісії в органічних плівках, а саме, температурне гасіння фосфоресценції різко зменшується при переході від об’ємного матеріалу до розбавлених твердих розчинів.

Проте екситони все ще залишаються рухливими всередині структур з “острівцями” навіть за низької температури, про що свідчить спостережуване зміщення енергій переходу ФЛ у синю сторону зі збільшенням температури (рис. 2, *a*). Як вже згадувалося, невпорядковані органічні тверді речовини зазвичай демонструють зміщення спектрів ФЛ у синю сторону зі збільшенням температури. Таке явище було ретельно вивчено, як експериментально, так і теоретично [17, 18] у різних невпорядкованих органічних матеріалах і пояснено з точки зору температурно-залежної динаміки енергетичної релаксації екситонів у межах гаусівського розподілу густини станів (DOS). Вважається, що фотогенеровані екситони мігрують шляхом каскадних стрибків до станів з нижчою енергією. Цей процес надійно встановлений спостереженням так

званого ефекту “спектральної дифузії” в дослідженнях перехідної ФЛ у невпорядкованих органічних твердих тілах, і його також можна побачити для плівок рубрену на рис. 3. Порівняно з “острівцями” (рис. 3, *a*), більша спектральна дифузія, що спостерігається в структурах з “вусами” (рис. 3, *b*), узгоджується з уявленням про сильнішу дифузію екситонів у “вусах”. Енергетичну релаксацію екситонів до хвостових станів у межах функції розподілу густини станів може бути ефективно компенсовано термічною активацією, що дозволяє екситонам досягти динамічної рівноваги з ґраткою. Підвищення температури приводить до підвищення енергії динамічної рівноваги популяції екситонів, що пояснює синє зміщення спектрів ФЛ, оскільки екситони мають тенденцію займати енергетично вищі локалізовані стани. Іншими словами, спостережуване синє зміщення піків ФЛ в “острівцевих” структурах відображає термічно активовану популяцію локалізованих станів з вищою енергією і свідчить про наявність певного рівня енергетичного розупорядкування в цих матеріалах. З іншого боку, наявність енергетичного розупорядкування в цій плівці підтверджується спостереженням низькотемпературної смуги в спектрах ТСЛ (рис. 5, *a*, крива 1), яка зазвичай виникає внаслідок неглибокого захоплення носіїв заряду на хвостових станах власного розподілу густини станів (докладніше пояснення див. у посиланнях [11–14]).

Переходимо тепер до обговорення можливого походження додаткових смуг ФЛ, що спостерігаються в спектрах ФЛ структур рубрену типу “вуса” і виникають внаслідок специфічної пастки носіїв заряду (з середньою глибиною $E_t = 0,23$ eV), створеної в таких плівках. На відміну від “острівців”, як структури рубрену “вуса”, так і порошок рубрену чітко демонструють додаткові центри випромінювання в забороненій зоні, що стає добре помітним за вищих температур. Це однозначно вказує на наявність дефектних станів у цих матеріалах, які можуть захоплювати екситони за досить високої температури, оскільки дифузія екситонів є термічно активованим процесом і зростає з температурою. Дефекти також приводять до вищезгаданого ефекту гасіння ФЛ, оскільки вони зазвичай є погано випромінюючими центрами.

Дефекти в органічних матеріалах можна класифікувати [26, 27] як хімічного [28] (через наявність випадкових домішок або окиснювальних де-

фектів) або структурно-морфологічного походження. Структурні дефекти, які особливо важливі в хімічно досконалих матеріалах [27, 29], можуть виникати внаслідок специфічних молекулярних конфігурацій/розташувань, де міжмолекулярна взаємодія локально збільшується; таким чином створюються пастки як для нейтральних екситонів, так і для носіїв заряду [26, 27]. Добре відомо, що структурні дефекти в молекулярних кристалах можуть бути зумовлені дислокаціями, межами зерен тощо [26, 27]. Вони створюють стани у забороненій зоні, що спостерігаються у ФЛ [27, 30] і за допомогою спектроскопії захоплення заряду для носіїв заряду [27].

У спектрі ФЛ “вусів” за кімнатної температури домінує широка безструктурна смуга з піком у точці 585 нм (2,11 еВ), яка зміщена на 0,07 еВ нижче спостережуваної смуги екситонного переходу 0–0 у точці 568 нм (2,18 еВ) (рис. 2, *a*). Подібний електронний перехід також домінує в спектрі ФЛ порошку рубрену за кімнатної температури (рис. 4, *a*). Однак, відповідна додаткова смуга ФЛ дещо відрізняється: вона розташована в точці 605 нм. Вже було показано, що та сама смуга в точці 605 нм домінує у ФЛ монокристалів рубрену високої чистоти за кімнатної температури [15]. Це означає, що в структурах “вуса” і порошку рубрену (монокристал) домінують різні дефектні стани. Смуга 605 нм відносно посилюється при окисненні порошку рубрену (рис. 4, *b*), з чого слідує, що ця смуга, ймовірно, зумовлена станом, пов’язаним з киснем. Посилення смуги в точці 585 нм у окиснених зразках не виявлено, тому ми відносимо її до власних дефектів, найімовірніше, структурного походження, що є специфічним для плівок рубрену з “вусоподібною” морфологією, вирошчених методом HWE.

Дані ФЛ добре корелюють з результатами ТСЛ, представленими на рис. 5, *a*, які чітко показують специфічну, помірно глибоку ($E_t = 0,23$ еВ) пастку для носіїв заряду, створену в структурах “вуса”. Як згадувалося в попередньому розділі, ТСЛ досліджуваних зразків показує два різні типи сигналів.

1. Низькотемпературний сигнал з двома близько розташованими піками в точках 20 К і 40 К, за якими довгий хвіст тягнеться до вищих температур; цей сигнал спостерігається в усіх досліджуваних зразках і властивий для тонких плівок рубрену (рис. 5). Він показує всі характерні прояви

хвостових станів у DOS, які зазвичай спостерігаються в неупорядкованих органічних напівпровідникових плівках, і демонструє, що хвостові стани у DOS можуть діяти як неглибокі пастки за дуже низької температури [10–13]. Цей висновок повністю узгоджується з результатами температурно-залежної спектроскопії зі струмом обмеженим просторовим зарядом (TD-SCLC spectroscopy) [23] для монокристалів рубрену, які показують існування експоненційного розподілу густини неглибоких пасток в межах 0,1 еВ від краю зони, що нагадує хвости зон. Цікаво, що для монокристалів рубрену ми виявили пік ТСЛ навіть за нижчої температури (~10 К), що, ймовірно, є найнижчою температурною смугою ТСЛ, яку коли-небудь спостерігали у молекулярних кристалах, і це явище потребує подальшого дослідження. Варто зазначити, що для кристалів рубрену повідомлялось про яскраво виражений пік за температури ~10 К під час вимірювання низькотемпературної теплопровідності [31], що було прийнято як доказ надзвичайно низької концентрації дефектів у таких кристалах.

2. Смуга ТСЛ, яка спостерігається в точці 110 К лише в структурах рубрену “вуса”, не спостерігається в порошку рубрену, що свідчить про те, що вона не зумовлена випадковою домішкою в матеріалі рубрену, а радше пов’язана зі структурою матеріалу. Смуга ТСЛ у точці 110 К не може бути зумовлена дефектами, пов’язаними з киснем, оскільки вона не генерується під час цілеспрямованого фотоокиснення порошку і кристалів рубрену. Варто зазначити, що чітко виражена об’ємна пастка для дірок, розташована на 0,27 еВ вище валентної зони, була зареєстрована для монокристалів рубрену за допомогою дослідження TD-SCLC [23]. Враховуючи дуже схожу глибину пастки, виявленої в наших дослідженнях ТСЛ рубрену з “вусами”, та той факт, що рубрен є органічним напівпровідником *p*-типу, ми віднесли пік ТСЛ у точці 110 К до пастки для дірок. Однак, на відміну від [23], ми не спостерігали генерацію цієї пастки для дірок у плівках або кристалах рубрену після аналогічної процедури фотоокиснення, як виконано в [23]. Це не дивно, оскільки фрагменти, пов’язані з киснем, зазвичай мають властивості акцентора електронів і, таким чином, очікується, що вони захоплюють електрони, а не дірки. Крім того, висока чутливість цієї пастки в точці 110 К (рис. 5) до структури твердої фази рубрену переконливо свідчить

про те, що пастка для дірок зумовлена саме структурним дефектом.

Нарешті, ми показали, що додаткова смуга ФЛ у точці 585 нм і пік ТСЛ у точці 110 К, найімовірніше, є проявами того самого структурного дефекту. Це підтверджується такими міркуваннями. По-перше, цей дефект з'являється в спектрах ФЛ і ТСЛ тих самих зразків ("вуса"), тоді як смуга ФЛ у точці 585 нм і пік ТСЛ у точці 110 К відсутні в інших плівках рубрену та порошку/монокристалах рубрену. По-друге, добре відомо, що дефект має структурне походження і повинен створювати пастку як для екситонів, так і для носіїв заряду через посилену електронну поляризацію в такому дефектному стані. Попередні теоретичні розрахунки [26, 27] показали, що пастка для носіїв заряду повинна бути приблизно в 3 рази глибшою, ніж екситонна пастка на тому ж структурному дефекті [26]. Можна припустити, що це дійсно стосується структур "вуса", вирощених методом НВЕ, де пастка заряду має глибину 0,23 еВ, а екситонна пастка зміщена на 0,07 еВ відносно екситонного переходу 0–0.

5. Висновки

Ми виявили, що плівки рубрену з "вусоподібною" морфологією, вирощені методом НВЕ, демонструють дефектний стан структурного походження, що створює як пастку для синглетних екситонів (смуга ФЛ при 585 нм), так і помірно глибоку пастку ($E_t = 0,23$ еВ) для дірок, яка відповідальна за пік ТСЛ при температурі 110 К. Цей дефектний стан особливо яскраво виражений у структурах з "вусами", вирощених методом НВЕ, і не спостерігається в плівках рубрену з "острівцеподібною" морфологією або в чистих порошках/кристалах рубрену. Для останніх, саме низькотемпературні піки ТСЛ за температури, близької до 30 К є характерними, що свідчить про існування розподілу неглибоких локалізованих станів, які нагадують хвости зон, однак виникають внаслідок власного розупорядкування у зразках. Крім того, ми виявили незвично мілку пастку для носіїв заряду в монокристалах рубрену, що приводить до появи піку ТСЛ у точці 10 К. Виявлено, що температурно-залежні спектри ФЛ плівок рубрену, вирощених методом НВЕ, суттєво залежать від морфології плівок рубрену. Власне екситонне випромінювання домінує в спектрах ФЛ структур "острівці" за всіх темпера-

тур, що використовувалися для вимірювань, і супроводжується лише слабким температурним гасінням ФЛ. Спектри ФЛ структур "вуса" значно змінюються з температурою, чітко виявляючи додаткові стани випромінювання у забороненій зоні за вищих температур, а інтенсивність їх ФЛ гаситься на кілька порядків зі збільшенням температури. Цей ефект пояснюється дуже різною дифузійністю екситонів у зразках двох різних типів, що зумовлено їх різним кристалічним порядком.

1. V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers, M.E. Gershenson. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).
2. M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa. High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182117 (2007).
3. J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, Y. Iwasa. In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007).
4. Se-W. Park, S.H. Jeong, J.-M. Choi, J.M. Hwang, J.H. Kim, S. Im. Rubrene polycrystalline transistor channel achieved through in situ vacuum annealing. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 033506 (2007).
5. M. Nothhaft, J. Pflaum. Thermally and seed-layer induced crystallization in rubrene thin films. *Phys. Status Solidi B* **245**, 788 (2008).
6. C.H. Hsu, J. Deng, C.R. Staddon, P.H. Beton. Growth front nucleation of rubrene thin films for high mobility organic transistors. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 193505 (2007).
7. T. Nguyen, T.N. Manh, H. Sitter, D. Stifter. Preparation of pristine and Ba-doped C60 films by hot-wall epitaxy. *J. Cryst. Growth* **174**, 828 (1997).
8. A. Andreev, G. Matt, C.J. Brabec, H. Sitter, D. Badt, H. Seyringer, N.S. Sariciftci. Highly anisotropically self-assembled structures of para-sexiphenyl grown by hot-wall epitaxy. *Adv. Mater.* **12**, 629 (2000).
9. H. Sitter. Silicon Forever! Really?. In: *Organic Nanostructures for Next Generation Devices*. Edited by K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn, H. Sitter (Springer-Verlag, 2008), p. 327–334.
10. A. Kadashchuk, A. Andreev, H. Sitter, N.S. Sariciftci, Y. Skryshevski, Y. Piryatinski, I. Blonsky, D. Meissner. Aggregate states and energetic disorder in highly ordered nanostructures of para-sexiphenyl grown by hot wall epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 970 (2004).
11. A. Kadashchuk, D.S. Weiss, P.M. Borsenberger, S. Nešpùrek, N. Ostapenko, V. Zaika. The origin of thermally stimulated luminescence in neat and molecularly doped charge transport polymer systems. *Chem. Phys.* **247**, 307 (1999).

12. A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, Yu. Piryatinski, A. Vakhnin, E.V. Emelianova, V.I. Arkhipov, H. Bäessler, J. Shinar. Thermally stimulated photoluminescence in poly(2,5-dioctoxy p-phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.* **91**, 5016 (2002).
13. A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, N. Ostapenko, E.V. Emelianova, V.I. Arkhipov, H. Bäessler. Thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials. *Phys. Rev. B* **63**, 115205 (2001).
14. V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, A. Kadashchuk, H. Bäessler. Hopping model of thermally stimulated photoluminescence in disordered organic materials. *Chem. Phys.* **266**, 97 (2001).
15. O. Mitrofanov, D.V. Lang, C. Kloc, J.M. Wikberg, T. Siegrist, W.-Y. So, M.A. Sergent, A.P. Ramirez. Oxygen-related band gap state in single crystal rubrene. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166601 (2006).
16. M. Kytka, L. Gisslen, A. Gerlach, U. Heinemeyer, J. Kovač, R. Scholz, F. Schreiber. Optical spectra obtained from amorphous films of rubrene: Evidence for predominance of twisted isomer. *J. Chem. Phys.* **130**, 214507 (2009).
17. H. Bäessler. Exciton and charge carrier transport in random organic solids. In: *Disordered Effect on Relaxational Processes* (Springer-Verlag, 1994), pp. 485–507.
18. H. Bäessler, B. Schweitzer. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. *Acc. Chem. Res.* **32**, 173 (1999).
19. S. Guha, J.D. Rice, Y.T. Yau, C.M. Martin, M. Chandrasekhar, H.R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf. Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation. *Phys. Rev. B* **67**, 125204 (2003).
20. W.A. Yee, V.A. Kuzmin, D.S. Kliger, G.S. Hammond, A.J. Twarowski. Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5104 (1979).
21. M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi. Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **86**, 1680 (1999).
22. O. S.J. Strickler, R.A. Berg. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. *J. Chem. Phys.* **37**, 814 (1962).
23. C. Krellner, S. Haas, C. Goldmann, K.P. Pernstich, D.J. Gundlach, B. Batlogg. Density of bulk trap states in organic semiconductor crystals: Discrete levels induced by oxygen in rubrene. *Phys. Rev. B* **75**, 245115 (2007).
24. P.W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
25. T. Djuric, H.-G. Flesch, M. Koini, Sh.M. Abd Al-Baqi, H. Sitter, R. Resel. Structural properties of rubrene thin films grown on mica. In: *Interface Controlled Organic Thin Films*. Edited by H.-G. Rubahn, H. Sitter, G. Horowitz, K. Al-Shamery (Springer, 2009), p. 49–52.
26. E.A. Silinsh. *Organic Molecular Crystals. Their Electronic States* (Springer, 1980).
27. M. Pope, C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
28. K.H. Probst, N. Karl. Energy levels of electron and hole traps in the band gap of doped anthracene crystals. *Phys. Status Solidi A* **27**, 499 (1975).
29. H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **401**, 685 (1999).
30. V.A. Lisovenko, M.T. Shpak, B.G. Antonjuk. Edge dislocations – emission centres in deformed anthracene single crystals. *Chem. Phys. Lett.* **42**, 339 (1976).
31. Y. Okada, M. Uno, J. Takeya. Low-temperature thermal conductivity of rubrene single crystals: quantitative estimation of defect density in bulk and film crystals. *MRS Proceedings* **1154**, B10-59 (2009).

Одержано 30.12.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, Yu. Piryatinski, Shaima M. Abd Al-Baqi, H. Sitter, A. Kadashchuk

MORPHOLOGY-DEPENDENT DEFECT STATES IN RUBRENE CRYSTALLINE FILMS GROWN BY HOT-WALL EPITAXY

Rubrene nanostructures grown on mica substrates by Hot-Wall Epitaxy were investigated using photoluminescence (PL) and thermally stimulated luminescence (TSL) spectroscopy. Different film morphologies, characterized by optical and electron microscopy, were obtained by varying the deposition conditions. Temperature-dependent PL spectra are found to depend substantially on the morphology of the rubrene layers. Films grown with short deposition times exhibit PL spectra dominated by intrinsic exciton emission, with only weak quenching with increasing temperature. In contrast, films grown at longer deposition times and higher substrate temperatures display additional emissive species, and their PL intensity shows a strong temperature quenching. The main results of this study are as follows: (i) A specific structure-related defect state is created in rubrene films grown at extended deposition times and elevated substrate temperatures, acting as a distinct hole trap with the depth $E_t = 0.23$ eV, as measured by TSL. This defect gives rise to a broad, low-energy emission band that dominates the room-temperature PL spectra; (ii) deliberate oxidation of rubrene crystals demonstrates that the hole trap observed in TSL is not oxygen-related but originates from an intrinsic crystalline defect; (iii) TSL reveals a continuous distribution of shallow localized states, reminiscent of band-tail states, arising from intrinsic energetic disorder in the material. These shallow states are responsible for the very low temperature TSL features near 30 K and for the red shift of the PL spectra with increasing delay time observed in time-resolved PL measurements.

Keywords: rubrene, hot-wall epitaxy, nanostructures, defect state, film morphology, energetic disorder, thermally stimulated luminescence.