

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО МЕХАНИЗМА ИНЖЕКЦИОННОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОЭФФЕКТА

Дьяченко Н. В., Черкасов Ю. А.

Донорно-акцепторный (Д-А) механизм инжекционной сенсibilизации фотоэффекта [1] предполагает использование для переноса носителей заряда через границу системы «инжекционный сенсibilизатор—фотопроводник» энергии донорно-акцепторного взаимодействия  $W_{\text{ДА}}$  молекул сенсibilизатора и фотопроводника на границе системы [2]. Энергия  $W_{\text{ДА}}$  зависит от потенциала ионизации молекул донора в твердом теле  $I_{\text{Д}}$ , сродства к электрону молекулы акцептора  $A_{\text{А}}$  и энергии возбуждающих фотонов  $\hbar\omega$  и может быть записана в виде

$$W_{\text{ДА}} \sim K_1 \hbar\omega + K_2 (A_{\text{А}} - I_{\text{Д}}). \quad (1)$$

Здесь  $K_1$  и  $K_2$  — постоянные коэффициенты. Эффективность переноса носителей заряда через границу (эффективность фотоинъекции)  $\eta_{\text{инж}}$  представляет собой число носителей заряда, перешедших через границу, по отношению к числу носителей, подошедших к границе, и зависит от  $W_{\text{ДА}}$ , т. е.

$$\eta_{\text{инж}} = f(W_{\text{ДА}}). \quad (2)$$

Наличие Д-А взаимодействия обычно можно выявить спектроскопическими методами по появлению новой полосы поглощения Д-А комплекса или возникновению сигнала ЭПР, обусловленного появлением неспаренных спинов. Однако при инжекционной сенсibilизации фотоэффекта полоса поглощения Д-А комплекса попадает в область поглощения сенсibilизатора и на его фоне не выявляется. Количество неспаренных спинов, возникающих на границе и могущих дать сигнал ЭПР, не превышает по оценке  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что находится на нижнем пределе чувствительности современных спектрометров ЭПР, и также не выявляется.

В данной работе рассмотрена возможность выявления Д-А взаимодействия при инжекционной сенсibilизации путем использования метода фотоэлектрической спектроскопии инжекционных токов. Метод основан на анализе экспериментальной зависимости  $\eta_{\text{инж}}$  от расчетной величины  $W_{\text{ДА}}$ , определяемой  $I_{\text{Д}}$ ,  $A_{\text{А}}$ ,  $\hbar\omega$ .

Исследования  $\eta_{\text{инж}}$  выполнены в электрофотографическом режиме [3] с применением метода «транспортного клина» [4]. Метод дает критерий полного собирания зарядов инжекционного тока и позволяет разделить зависимости от электрического поля  $\mathcal{E}$  основных элементарных процессов фотоинъекции  $\hat{\eta}$ : эффективности фотогенерации  $\eta(\mathcal{E})$ , эффективности переноса через границу  $\eta_{\text{инж}}(\mathcal{E})$ , переноса инжектированных носителей по транспортному слою  $T(\mathcal{E}, d)$

$$\hat{\eta}(\mathcal{E}, d) = \eta(\mathcal{E}) \eta_{\text{инж}}(\mathcal{E}) T(\mathcal{E}, d), \quad (3)$$

где  $d$  — толщина транспортного слоя. Метод основан на снижении  $d$  до величины  $d_{\text{крит}}$ , обеспечивающей полное собирание носителей [3]. При  $d < d_{\text{крит}}$   $\hat{\eta}(\mathcal{E}, d)$  перестает зависеть от  $d$ , при этом  $\hat{\eta}(\mathcal{E}, d)$  зависит от  $\mathcal{E}$  только за счет зависимости  $\eta(\mathcal{E})$  в фотогенерационном слое и перехода через границу  $\eta_{\text{инж}}(\mathcal{E})$ . Знание  $\eta(\mathcal{E})$  позволяет найти  $\eta_{\text{инж}}$  как функцию  $\mathcal{E}$ .

Исследования выполнены на модельной системе типа «фотогенерационный слой—транспортный слой», в которой фотогенерационный слой содержит акцепторные молекулы селена, а транспортный слой — донорные молекулы, диспергированные в полимерной матрице полистирола. Использовали три гомологических ряда доноров: карбазолы (1), бензопроизводные карбазолов (2), ароматические амины (3), имеющие различные потенциалы ионизации. Эффективность инъекции  $\eta_{\text{инж}}$  в системе Se—полистирол (без молекул донора) равна нулю, хотя перенос носителей по полистиролу имеет место [3]. Таким образом, нет

инъекции дырок из валентной зоны селена на уровень проводимости дырок полистирола.

Введение в полистирольную матрицу донорных молекул приводит к появлению эффективной фотоинъекции (рис. 1). Эффективность фотоинъекции возрастает при увеличении  $W_{ДА}$  путем снижения потенциала ионизации донора в соответствии с (4).

Фотовозбуждение Д-А комплекса на границе осуществляют освещением ее через транспортный слой светом, сильно поглощаемым в инъекционном сенсibilизаторе. Для исследованных систем 90 % всей энергии поглощается на границе и на расстоянии 0.1 мкм вблизи нее. Для исключения фотовозбуждения границы освещение проводят со стороны инъекционного сенсibilизатора, так что вся энергия поглощается в нем, не достигая границы. При исключении фотовозбуждения границы темновой перенос заряда от Д к А отсутствует или же осуще-

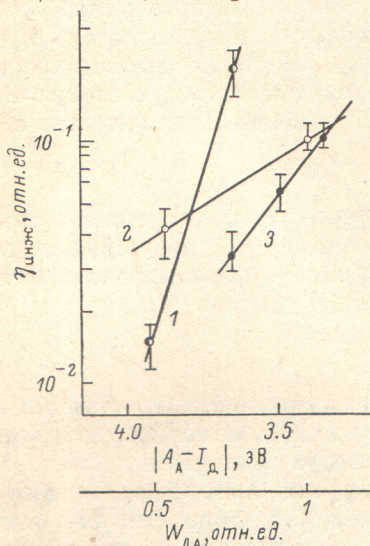


Рис. 1. Зависимость эффективности  $\eta_{инж}$  от энергии  $W_{ДА}$ .

Варьирование  $W_{ДА}$  осуществлено изменением потенциала ионизации доноров  $I_D$ : 1 — карбазолы, 2 — бензопроизводные карбазолов, 3 — ароматические амины при постоянной величине сродства к электрону акцептора  $A_A$  (селена) и  $\hbar\omega = \text{const}$ .

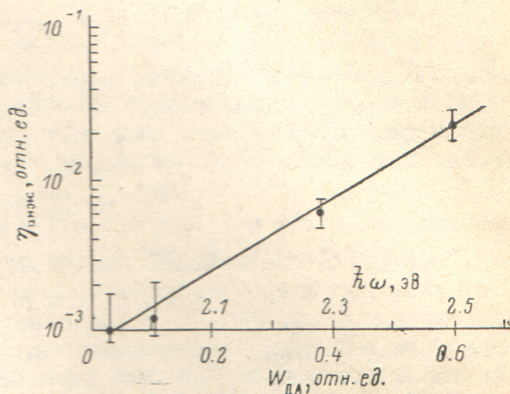


Рис. 2. Зависимость эффективности  $\eta_{инж}$  от энергии  $W_{ДА}$ .

Варьирование  $W_{ДА}$  осуществлено изменением энергии фотонов  $\hbar\omega$ , возбуждающих границу, при  $(A_A - I_D) = \text{const}$ . Акцептор — Se + Te, донор — винилкарбазол.

ствляется частично или полностью. При отсутствии либо частичном темновом переносе заряда от Д к А фотовозбуждение границы светом с энергией  $\hbar\omega$  может приводить к фотопереносу заряда вплоть до полного и увеличению  $W_{ДА}$ . Увеличение обусловлено возрастанием дипольного момента и поляризацией Д-А комплекса на границе. Таким образом, эффект должен проявляться для слабых темновых Д-А комплексов и отсутствовать для сильных с максимально возможным темновым переносом заряда. Действительно, эффект отсутствует для акцепторных молекул Se, имеющих большое сродство к электрону, и появляется при снижении сродства к электрону А. Снижение осуществлено добавлением в Se молекул Te (7 мас %), имеющих более низкий потенциал ионизации и соответственно меньшее сродство к электрону. Д-А комплекс с таким акцептором имеет меньшую величину  $W_{ДА}$  в темноте по сравнению с селеном. Соответственно величина инъекционного тока снижается на 300 %. Фотовозбуждение Д-А комплекса Se + Te — винилкарбазол приводит к увеличению  $\eta_{инж}$  относительно его величины при неосвещенной границе (рис. 2).  $\eta_{инж}$  возрастает при увеличении энергии фотона. Возрастание начинается при некоторой пороговой величине  $\hbar\omega = 1.9$  эВ и при 2.5 эВ составляет 300 %, т. е. достигает предельной величины для сильного Д-А комплекса. В соответствии с данными, приведенными на рис. 1 и 2, выражение (2) может быть записано в виде

$$\ln \eta_{инж} = KW_{ДА}, \quad (4)$$

где  $K$  — постоянная, не зависящая от вида донора из данного гомологического ряда.

Обнаруженное увеличение эффективности инъекции при фотовозбуждении Д-А комплексов молекул на границе раздела позволит усиливать скрытое изображение в фотографических процессах, основанных на электрофотографическом эффекте при использовании инъекционных сенсibilизаторов с пониженным потенциалом ионизации и соответственно с расширенной областью спектральной чувствительности.

#### Литература

- [1] Cherkasov Yu. A., Vugov P. A., Lopatko A. D. — In: Proc. Intern. Congr. of photog. Sci. — Rochester Inst. of Techn., 1978, p. 254.
- [2] Дьяченко Н. В., Черкасов Ю. А. — В кн.: Стеклообразные полупроводники: Тез. докл. I Всесоюз. конф. Л., 1985, с. 92—93.
- [3] Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М., 1980, с. 47, 49, 134.
- [4] Дьяченко Н. В., Черкасов Ю. А. — ЖНиПФиК, 1985, т. 36, с. 390—392.

Поступило в Редакцию 12 декабря 1985 г.

---