

В. Х. БРИКЕНШТЕЙН, В. А. БЕНДЕРСКИЙ

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЭФФЕКТА В СЛОЯХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 X 1969)

Как было показано ранее ⁽¹⁻⁵⁾ в кристаллах и слоях тщательно очищенных фталоцианинов генерация носителей тока происходит за счет термической диссоциации синглетных молекулярных возбуждений *. Квантовый выход фотоэффекта одинаков для электронов и дырок — весьма низок ($7 \pm 6 \cdot 10^{-5}$ при 290° К) и экспоненциально увеличивается с повышением температуры. При легировании слоев фталоцианинов акцепторами электронов (кислород, тетрацианэтилен, хлоранил и т. д.) происходит резкое очувствление, связанное с появлением нового механизма генерации носителей тока: распад синглетных экситонов на акцепторных центрах с образованием свободных дырок и захваченных электронов. Квантовый выход этого процесса

$$\alpha = \gamma \tau_s N_a / (1 + \gamma \tau_s N_a), \quad (1)$$

γ — константа скорости ионизации синглетных экситонов на акцепторных центрах, N_a — концентрация неионизованных акцепторных центров, τ_s — время жизни синглетных экситонов, достигает 30—40% при $N_a = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует значениям $\gamma = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ ($\tau_s = 10^{-9} \text{ сек.}$).

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить справедливость механизма фотоэффекта, имеющего место во фталоцианинах для слоев красителей различных классов. Для исследования применен метод измерения фотопроводимости в с.в.ч. полях ^(8, 9), позволяющий избежать влияния межкристаллических барьеров на наблюдаемые характеристики фотоэффекта, поскольку величина дрейфового смещения носителей тока за период поля значительно меньше размеров неоднородностей поликристаллических образцов. Параллельное исследование фотопроводимости трифенилметановых красителей в постоянном и с.в.ч. полях ⁽⁹⁾ показало, что в первом случае характеристики фототока определяются межкристаллическими барьерами, в которых происходит эффективное прилипание и рекомбинация носителей тока, фотопроводимость в постоянном электрическом поле можно удовлетворительно описать в барьерной модели, развитой для слоев сульфидных полупроводников ⁽¹⁰⁾. Напротив, в с.в.ч. полях при импульсном освещении удастся измерить фотопроводимость кристаллических областей, что и послужило причиной выбора метода в данной работе.

Слой, помещенные в резонатор ($\lambda = 3,2 \text{ см}$), освещались импульсами сильно поглощаемого света и регистрировалось изменение мнимой части диэлектрической постоянной, обусловленное образованием носителей то-

* В отличие от кристаллов антрацена, где энергия синглетных экситонов, по крайней мере, на 0,6 эв меньше ширины запрещенной зоны, во фталоцианинах указанная разность энергий составляет 0,15—0,20 эв (1,77 и 1,96 эв соответственно во фталоцианине без металла), что делает процесс термической диссоциации синглетных экситонов более вероятным, чем двухчастичные процессы генерации носителей тока ^(6, 7).

ка*. Когда длительность освещения (t_u) короче времени жизни носителей тока τ и $K^2 D t_u < 1$ (K — коэффициент поглощения света, D — коэффициент диффузии основных носителей тока), изменение добротности резонатора связано с произведением квантового выхода фотоэффекта на

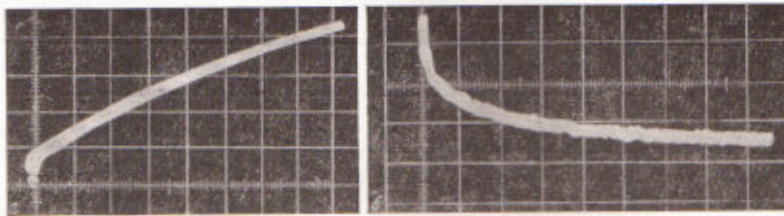


Рис. 1. Осциллограммы фотоотклика в с.в.ч. полях. *a* — начальный линейный участок нарастания (1 мсек/см), *б* — участок спада (0,5 мсек/см). Краситель — кристаллический фиолетовый, 290° К

подвижность носителей тока (μ) соотношением:

$$\alpha\mu = 2 \frac{\Delta Q}{Q_0^2} \varepsilon \varepsilon_0 \omega \frac{V_0}{ab} \frac{J_1^2(x_0) - J_0(x_0) J_2(x_0)}{J_1^2\left(\frac{x_0}{2}\right) \left(1 + \frac{h}{\pi b} \sin \frac{\pi b}{n}\right)} \cdot \frac{1}{e I_0 t} \quad (2)$$

где Q_0 — добротность резонатора до освещения, a , b — линейные размеры слоя, помещенного в пучность электрического поля резонатора, V_0 , h — объем и высота резонатора, J_n — функции Бесселя 1-го рода, $x_0 = 3,832$, I_0 — интенсивность света. Калибровка установки, определяющая связь ΔQ с выходным напряжением, проводилась по образцу кремния с известными характеристиками. Точность измерений абсолютных значений $\alpha\mu$ выше 100%. По спаду сигнала фотоотклика измерялись времена жизни носителей тока. Освещение производилось лампой ИСП-300 в режиме одиночных импульсов длительностью 15 мсек с фронтом нарастания 1 мсек. Для каждого красителя подбирался набор стеклянных светофильтров, вырезающий область спектра 50–100 мμ, отвечающую полосам длинноволнового поглощения. Число фотонов, падающее на образец за время освещения, изменялось от $2 \cdot 10^{15}$ до 10^{16} . Величина фотоотклика во всех случаях линейно зависела от интенсивности света.

Слои красителей получались из растворов (кроме слоев фталоцианинов магния, полученных сублимацией) и перед измерениями откачивались в течение нескольких часов при 60° С и давлении $5 \cdot 10^{-4}$ тор. Последующая обработка кислородом производилась напуском газа. Акцепторы вносились в раствор в количестве 10^{-3} — $2 \cdot 10^{-2}$ М по отношению к красителю, тренировка этих образцов в вакууме не производилась.

Типичные осциллограммы фотоотклика даны на рис. 1. За исключением слоев фталоцианинов, в которых форма фотоотклика $V(t)$ повторя-

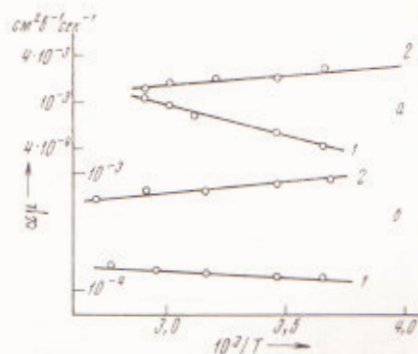


Рис. 2. Температурная зависимость $\alpha\mu$ в вакууме (1) и после обработки кислородом (2), *a* — малахитовый зеленый, *б* — родамин 6Ж

* Потери в резонаторе, возникающие при освещении, были достаточно велики (импульсная фотопроводимость слоев составляла 10^{-1} — 10^{-3} ом $^{-1}$.см $^{-1}$ в расчете на толщину слоя), чтобы можно было исключить вклад потерь, обусловленных образованием связанных зарядов.

ла форму импульса света, для остальных красителей наблюдался участок линейного нарастания $V(t)$, определяющий $\alpha\mu$, начальный наклон $V(t)$, определяющий $\alpha\mu$ в вакуумированных образцах экспоненциально возрастает с повышением температуры (рис. 2). Значения $\alpha\mu$, энергии активации и времена спада даны в табл. 1. Для вакуумированных слоев $\alpha\mu$ рав-

Таблица 1

Краситель	Вакуумированные слои			Слои, обработанные кислородом				
	$\alpha\mu \cdot 10^4$, см ² ·в ⁻¹ ·сек ⁻¹	ϵ_{α} , эВ	τ_1 , мсек	τ_2 , мсек	$\alpha\mu \cdot 10^3$, см ² ·в ⁻¹ ·сек ⁻¹	ϵ_{α} , эВ	τ_1 , мсек	τ_2 , мсек
Бриллиантовый зеленый	6,5	0,08	0,26	1,2	2,5	0	0,14	0,65
Малахитовый зе- леный	6,0	0,12	0,33	1,6	2,3	0	0,22	1,2
Кристаллический фиолетовый	2,6	0,09	0,34	2,2	4,5	0	0,25	1,2
Эозин натрия	<1	—	—	—	3,0	0	0,42	2,0
Родамин С	1,0	0,09	0,45	2,6	1,0	0	0,34	1,6
Родамин 6Ж	1,2	0,03	—	1,55	0,66	0	0,17	0,8
Пиронин Б	1,8	0,03	—	0,32	1,1	0	0,37	1,5

* $\alpha\mu$ возрастает с понижением температуры (см. рис. 2).

ны 10^{-4} — 10^{-3} см²·в⁻¹·сек⁻¹, энергии активации — около 0,1 эв. Под действием кислорода происходит увеличение $\alpha\mu$ в 4—20 раз, а энергия активации исчезает (рис. 2). Заметное очувствление слоев наблюдается также под действием акцепторов электронов, максимальное значение $\alpha\mu$ достигается при $N_a = 10^{19}$ см⁻³. Наибольшее увеличение $\alpha\mu$ (более чем в 300 раз) происходит в слоях эозина. Следует отметить, что в отличие от с.в.ч. фотопроводимости, в постоянном электрическом поле происходит резкое (в 10^3 — 10^4 раз) тушение фототока под действием кислорода, обусловленное уменьшением времени жизни основных носителей тока в области барьеров (9). Для слоев фталоцианина магния значение $\alpha\mu\tau$ в присутствии кислорода (кислород, поглощаемый в процессе получения слоев, не удаляется при указанной тренировке образцов в вакууме) равно $2,7 \cdot 10^{-8}$ см²/в ($\tau < 10^{-6}$ сек), что хорошо согласуется с измеренными ранее значениями α , μ ($0,1$ см²·в⁻¹·сек⁻¹ (3)) и $\tau \sim 10^{-7}$ сек. (4, 5)).

Таблица 2

Характеристики слоев, обработанных акцепторами ($10^{-2} M$)

	Тетрацианэтилен			Хлоранил		
	$\alpha\mu \cdot 10^3$, см ² ·в ⁻¹ ·сек ⁻¹	τ_1 , мсек	τ_2 , мсек	$\alpha\mu \cdot 10^3$, см ² ·в ⁻¹ ·сек ⁻¹	τ_1 , мсек	τ_2 , ⁴ мсек
Кристаллический фиолетовый	1,0	0,23	1,7	1,0	0,07	0,7
Эозин натрия	0,7	0,52	1,4	0,5	—	—

Из данных табл. 2 видно, что акцепторы электронов приводят к появлению нового безактивационного процесса генерации носителей тока, эффективность которого выше, чем существующего в вакууме. Увеличение микроскопической (в пределах кристаллических областей) подвижности при внедрении в решетку красителя молекул акцептора представляется маловероятным, и можно сделать вывод, что, как и в слоях фталоцианинов, происходит увеличение квантового выхода фотоэффекта. Активационная зависимость $\alpha\mu(1/T)$ в вакууме, по-видимому, связана с энергией

активации квантового выхода. Для слоев бриллиантового зеленого последнее было доказано измерением спектров э.п.р. носителей тока, генерируемых светом (¹¹). Если по аналогии с фталоцианинами приписать этот активационный процесс термической диссоциации синглетных возбуждений с образованием носителей тока, то приведенные значения α равны разности ширины запрещенной зоны (Δ) и энергии синглетного возбуждения ϵ_s (в исследованных красителях 1,8—2,4 эв). В связи с этим становится понятным примерное (с точностью 0,1 эв) совпадение энергии активации (в расчете на $2kT$) темновой проводимости (при собственной проводимости $\epsilon_T = \Delta$) с краем молекулярного поглощения, отмеченное ранее (¹²).

Измеренные времена спада фотоотклика достаточно велики, что, возможно, связано либо с наличием мелких ловушек, либо более низкими подвижностями, чем в молекулярных кристаллах. Измеренные значения τ_1 и τ_2 практически не зависят от температуры, под действием акцепторов происходит заметное уменьшение инерционности спада (табл. 1). Подвижность носителей тока в органических фотопроводниках не превышает 0,1—1,0 см²·сек⁻¹·в⁻¹ (в слоях фталоцианинов и бриллиантового зеленого — 0,1 см²·сек⁻¹·в⁻¹). Приняв это значение для μ , можно найти примерное значение α для рассматриваемых процессов генерации: для вакуумированных слоев α составляет 10⁻⁴—10⁻², для слоев, обработанных акцепторами, 10⁻²—10⁻¹. Более высокий квантовый выход первого процесса по сравнению с фталоцианином можно объяснить меньшими значениями ϵ_α .

Проведенные измерения позволяют предположить, что рассмотренные механизмы образования носителей тока (термическая диссоциация синглетных возбуждений и их ионизация на акцепторных центрах) являются общими для широкого круга органических фотопроводников, чувствительных в видимой и ближней и.-к. области спектра.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Бендерский, Н. Н. Усов, ДАН, 167, 848 (1966). ² Н. Н. Усов, В. А. Бендерский, Физика и техн. полупроводников, 2, 699 (1968). ³ В. А. Бендерский, М. И. Федоров, Н. Н. Усов, ДАН, 183, 1117 (1968). ⁴ N. N. Usov, V. A. Benderskii, Phys. Stat. Solid, 37, № 1 (1970). ⁵ Н. Н. Усов, Автореф. кандидатской диссертации, МФТИ, М., 1969. ⁶ M. Silver, D. Ollness, Phys. Rev. Lett., 10, 42 (1963); C. L. Braun, Phys. Rev. Lett., 21, 215 (1968). ⁷ P. Avakian, R. E. Merrifield, Mol. crystals, 5, № 1, 37 (1968). ⁸ В. Х. Брикенштейн, Е. А. Соколов, В. А. Бендерский, Приборы и техн. эксп., № 4, 141 (1967). ⁹ В. Х. Брикенштейн, В. А. Лившиц, В. А. Бендерский, ЖФХ, 44 (1970) (в печати). ¹⁰ А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, М., 1966, стр. 150. ¹¹ В. А. Бендерский, Ю. А. Абрамов, Л. Н. Капранова, ДАН, 156, 897 (1964). ¹² Л. Д. Розенштейн, А. Т. Вартанян, ФТТ, 3, 317 (1961).