

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ГЕНЕРАЦИИ
НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОПРОВОДНИКАХ

В.А.БЕНДЕРСКИЙ, Н.Н.УСОВ,
А.Г.ЛАВРУШКО

По существующим представлениям [1-3], генерация носителей тока в органических фотопроводниках в области длинноволновых полос поглощения является многоступенчатым процессом. Его первая стадия - синглет-синглетный переход в молекуле. Переход от молекулярного возбуждения к свободным носителям, по предположению Лайонса [4], происходит путем промежуточного образования связанного состояния электронно-дырочной пары - экситона переноса. При образовании носителей тока за счет ионизации примесных центров молекулярными экситонами, согласно развиваемым в работе [3] представлениям, образуется связанное состояние с одним из носителей, локализованным на дефекте. В работе [4] этот вывод подтвержден теоретически и показано, что прямые оптические переходы в эти промежуточные состояния, как и в свободные, в случае слабого межмолекулярного взаимодействия маловероятны.

Поскольку экситон переноса является нетоконесущей частицей, при указанном механизме генерации должна наб-

людаться задержка фототока, равная времени установления стационарной концентрации связанных состояний. Исходя из известных квантовых выходов и времен жизни молекулярных экситонов, эта задержка должна составлять 10^{-8} - 10^{-6} сек. и ее наблюдение служило бы прямым доказательством участия экситонов переноса в процессе генерации. В работах по двухквантовому внешнему фотоэффекту и фотопроводимости антрацена и тетрацена [5,6] приведены косвенные доводы в пользу указанной модели. Время жизни экситона переноса в антраcene отождествлено с наименьшим из времен задержанной флуоресценции $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ сек. Результаты этих работ, однако, можно объяснить наличием быстрых процессов прилипания или рекомбинации. Единственным прямым доказательством участия экситонов переноса в фотоэффекте служит, по-видимому, фотомагнитный эффект, обнаруженный в кристаллах антрацена и слоях тетрацена [7,8]. Однако он не позволяет сказать, образуются ли экситоны переноса в процессе генерации или в процессе бимолекулярной рекомбинации. По нашему мнению, только исследование кинетики начальных стадий фотоэффекта может решить этот вопрос. Ниже приведены результаты такого исследования кристаллов антрацена, сублимированных слоев фталоцианинов без металла и фталоцианинов магния.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

При исследовании быстрых стадий фотоэффекта в вы

сокоомных материалах, из-за наличия емкости образца (C_0) и большой величины измерительного сопротивления R_0 , необходимой для создания достаточной чувствительности, наблюдаемый сигнал (фотоотклик) является интегралом фототока i_φ [9, 10]:

$$V(t) = \frac{1}{C_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} \int_0^t i_\varphi(t') e^{\frac{t'}{\tau_0}} dt', \quad (1)$$

где $\tau_0 = R_0 C_0$. При $t \ll \tau_0$

$$V(t) \approx \frac{1}{C_0} \int_0^t i_\varphi(t') dt'. \quad (1a)$$

Для органических фотопроводников обычно $\tau_0 \gg 10^{-5}$ сек. и уравнение (1a) справедливо для процессов короче 10^{-6} сек.

Величина фотоотклика $V(t)$ определяется концентрацией образующихся носителей заряда и средней длиной их смещения к моменту времени t . Последнее достигает своего максимального значения ω_m

при $t \gg \tau_i$, где время жизни носителей τ_i связано с прилипанием или рекомбинацией ($\omega_m = \mu E \tau_i$,

μ - подвижность, E - напряженность поля). Анализ формы фотоотклика в условиях отсутствия ограничения тока объемным зарядом приводит к соотношению:

$$V(t) = e \alpha \frac{\mu V_0}{C_0 t^{\frac{1}{2}}} F(K, L) \int_0^t dt' \int_0^{t'} L(t'') f\left(\frac{t' - t''}{\tau_i}\right) dt'', \quad (2)$$

где l - толщина образца, $F(K, L)$ описывает зависимость фототока от коэффициента поглощения K , $L(t)$ - функция формы импульса света, $f\left(\frac{t' - t''}{\tau_i}\right)$ - функция реакции фототока,

Характеризуемая временем τ_i , α - квантовый выход фотоэффекта, V_0 - напряжение, приложение к образцу. Из (2) следует, что независимо от характера рекомбинации при $t < \tau_i$ нарастание $V(t)$ будет более медленным, чем интеграла интенсивности света

$$\varphi(t) = \int_0^t L(t') dt'. \quad (3)$$

Например, при линейном нарастании $L(t)$, $\varphi(t) \sim t^2$, а $V(t) \sim t^3$. Различие формы импульса $V(t)$ и интеграла интенсивности $\varphi(t)$ будет также наблюдаться при $t < \tau_i$, если в процессе генерации образуются промежуточные нетоконесущие состояния с временем жизни τ_i ($V(t) \sim t^2$, Δ). Совпадение форм этих сигналов возможно только, когда запаздывание в процессе генерации τ_i и время установления концентрационно-дрейфового равновесия (или начального прилипания) τ_i малы по сравнению с временным разрешением аппаратуры. Таким образом, исследование формы фотоотклика $V(t)$ при известном интеграле интенсивности света $\varphi(t)$ позволяет определить характеристики начальных стадий фотоэффекта в высокоомных материалах.

Возможен другой метод исследования начальных стадий. Согласно уравнению (2), максимальная величина фотоотклика $V(t)$ пропорциональна полному числу носителей заряда N , образованных возбуждающим импульсом света,

$$V_{\max} \sim N. \quad (4)$$

Используя для возбуждения импульсы разной длительности t_u , близкие к прямоугольным, по изменению максимальной величины фотоотклика V_{max} можно найти зависимость полного числа носителей заряда (N) от длительности импульса. Это справедливо независимо от того, какая доля образующихся носителей достигает тылового электрода. Поскольку значение V_{max} относится к одному и тому же моменту времени независимо от длительности импульса t_u , наличие прилипания в объеме не влияет на измеренную таким путем зависимость $N(t_u)$. Второй метод легко осуществить при бомбардировке прямоугольными импульсами низкоэнергетических (1-10 кэв) электронов. Его преимущество, по сравнению с первым методом, состоит в том, что он не требует высокого временного разрешения регистрирующей аппаратуры.

В работе применялись оба метода. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

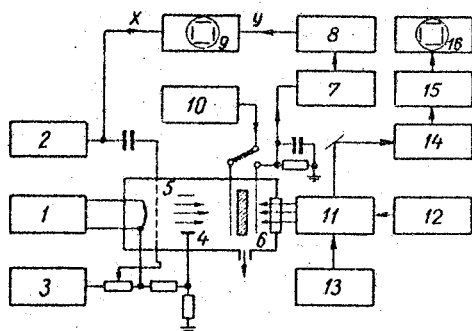


Рис. 1. Блок-схема установки.

1-блок накала прожектора, 2- генератор импульсов ГИ-4М, 3-блок питания электронного прожектора, 4- ячейка, 5-модулятор, 6- образец, 7-ка-
тодный повторитель, 8-усилитель УР-4, 9- осцил-
лограф С-1-15, 10- источник калиброванных нап-
ряжений, 11- импульсная лампа, 12-13-блоки пита-
ния импульсной лампы, 14- фотоумножитель ФЭУ-33,
15- усилитель УР-4, 16- осциллограф С-1-14.

В качестве источников света использовались импульс-
ные ксеноновые лампы с длительностями импульсов от 0,05
до 10 мксек. Короткие импульсы получены путем бесконден-

саторного разряда в лампе ИСН-5 через коммутирующий разрядник ВР-5. Форма светового импульса была близка к треугольной, максимальное число фотонов монохроматического света, падавших на образец за время вспышки 125 нсек, составляло $(1.3) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в интервале 380-700 нм при ширине полосы пропускания фильтров 8-12 нм. Источником электронов служила электронная пушка на 4 кВ с током луча $3 \cdot 10^{-5} \text{ а}$ и длительностью импульсов от $5 \cdot 10^{-8}$ до 10^{-5} сек. Сигнал от сэндвичевой ячейки подавался на каскадный катодный повторитель с входным сопротивлением $2 \cdot 10^6 \text{ ом}$ и временем нарастания 20 нсек. и регистрировался на осциллографе С-1-15. Для получения осциллограмм интенсивности света $\varphi(t)$ ячейка заменялась фотоумножителем с интегрирующей цепочкой на выходе. Форма импульса света $L(t)$ контролировалась другим временным фотоумножителем с нагрузкой 75 ом и осциллографом С-1-14.

Были исследованы кристаллы антрацена с толщинами от 20 до 100 мк, полученные по методу, предложенному в работе [17]. Electroдами служили тонкие ($300\text{\AA}$) напыленные слои золота и (при возбуждении светом) контакты из 0,1 М раствора Na_2SO_4 . Слои фталоцианинов с толщиной от 0,5 до 6 мк получались сублимацией при давлении 10^{-6} тор. Electroдами служили полупрозрачные слои напыленного алюминия. Исходный антрацен очищался хроматографически с последующей зонной плавкой, фталоцианин - путем многократной вакуумной сублимации красителей, перекристаллизованных из хлорбензола.

Результаты измерений

А. Кристаллы антрацена.

В исследованных кристаллах подвижность дырок составляла $0,4-1,1 \text{ см}^2/\text{в. сек.}$, а электронов - $0,2-0,4 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$ Электронный ток был в 30-100 раз меньше дырочного. Радиационный выход дырок равнялся $(2\pm 2,5) \times 10^{-2}$ на 100 эв. Поскольку при работе с металлическими электродами насыщение дырочного тока в сильных полях не достигалось, это значение могло быть занижено. Зависимость фотоотклика $V_{\text{макс}}$ от длительности импульса t_u при возбуждении электронами 4 кэв дана на рис.2. Для 5 исследованных в этих опытах кристаллов в области

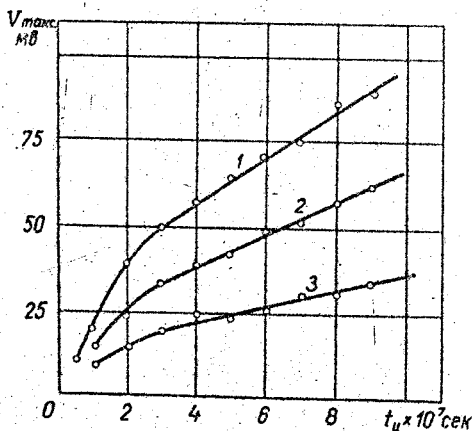


Рис.2. Зависимость максимального фотоотклика $V_{\text{макс}}$ от длительности импульса при бомбардировке кристалла антрацена электронами с энергией 4 кэв. Толщина кристалла - 60 мк; температура: 1-300°К, 2-270°К, 3-230°К.

$t_0 = (2,3) \cdot 10^{-7}$ сек наблюдается отчетливый излом, причем начальный участок имеет больший наклон, чем последующий, т.е. появление излома нельзя объяснить задержкой генерации. Температурная зависимость фотоотклика $V_{\max}$ на первом и втором участках характеризуется различными энергиями активации: $0,05 \pm 0,02$ эв до излома и $0,14 \pm 0,02$ эв после него. Такое же изменение энергии активации с ростом длительности импульса t_0 имеет место и при фотовозбуждении $0,06 \pm 0,02$ эв и $0,18 \pm 0,02$ эв при длительностях 10^{-7} и $2 \cdot 10^{-6}$ сек. соответственно. Квантовый выход фотоэффекта α при работе с металлическими электродами не превышает 10^{-3} . Однако при их замене жидкостными происходит значительное увеличение квантового выхода, отмечавшееся ранее [12]. В области длинноволнового максимума поглощения ($\lambda = 392$ нм) он равен в различных кристаллах $(5,20) \cdot 10^{-3}$. На кривых зависимости фотоотклика $V_{\max}$ от приложенного напряжения V_0 при жидкостных электродах появляется отчетливое насыщение (рис.3), отсутствующее в случае металлических электродов.

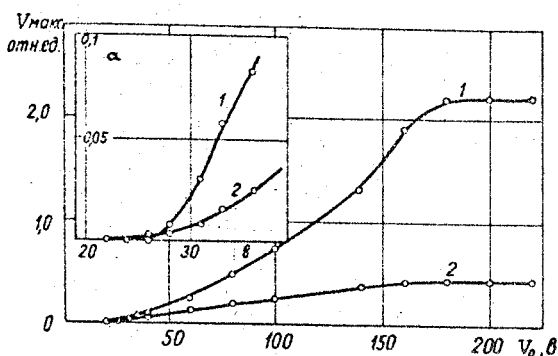


Рис. 3. Зависимость максимального фотоотклика $V_{\max}$ от приложенного напряжения V_0 для кристалла антрацена толщиной $l = 42$ мк при освещении импульсами света длительностью $t_a = 125$ нсек и длиной волны: 1 - 322 нм, 2 - 421 нм. a - начальные участки кривых 1 и 2.

Кривые имеют S - образную форму, причем на начальном участке медленного роста $V_{\max} \sim L^{1/2}$, а в области насыщения $V_{\max}$ сказанное справедливо только при интенсивностях света ниже 10^{20} фотонов/см² сек, когда на освещаемом электроде не происходит образование виртуального анода. При больших L наблюдается переход в область токов, ограниченных пространственным зарядом, и фотоотклик $V_{\max}$ перестает зависеть от L . Форма кривых $V_{\max}(V_0)$ не меняется для

кристаллов толщиной 1-1,5 мм, насыщение достигается при $V_0 \gg 2,5$ кв. Начальный участок медленного нарастания становится больше, когда растет коэффициент поглощения, так что в малых полях спектр фотопроводимости $V_{\text{макс}}(\lambda)$ антибатен спектру поглощения, а в сильных - совпадает с ним. Этот эффект наблюдается и при стационарном освещении [13]. Форма зависимости фотоотклика $V_{\text{макс}}$ от напряжения V_0 и указанное изменение люксамперных зависимостей говорят о конкуренции между биомолекулярной рекомбинацией в поверхностном слое и разделением зарядов внешним полем. Это подтверждает исследование начальных участков фотоотклика. В этих экспериментах, благодаря высоким значениям квантового выхода фотоэффекта α , измерялись непосредственно импульсы тока на нагрузке 250 ом. В малых полях наблюдается задержка нарастания тока $j(t)$, исчезающая, однако, при $E_0 > 10^4$ в/см: в малых полях время нарастания тока заметно больше длительности t_u , а в более сильных - оба времени практически совпадают (рис. 4).

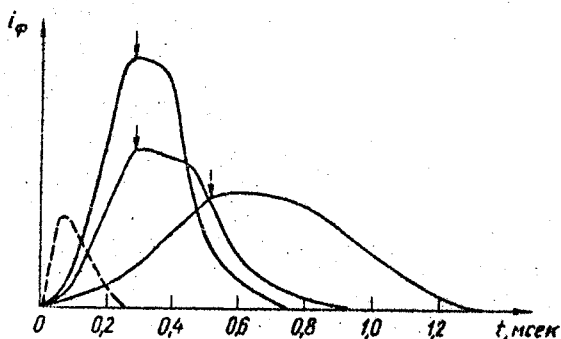


Рис. 4. Осциллограммы фототока в кристалле антрацена толщиной $l = 56$ мк при различных напряжениях. Слева дана форма импульса света. Стрелки иллюстрируют задержку генерации в слабых полях. $V_0 = 30$ в, 60 в, 100 в.

При $I_0 = 3 \cdot 10^{11}$ фотонов см^{-2} , длине волны $\lambda = 392$ нм время жизни носителей заряда τ_1 , найденное из величины запаздывания, равно $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ сек.

Эти данные имеют следующее объяснение. Когда внешнее поле меньше, чем поле двойного электрического слоя, образующегося при смещении дырок, диффузия смешивает заряды в пределах двойного слоя, и их смещение ограничено

временем рекомбинации [14]. В поверхностном слое устанавливается диффузионно-дрейфовое равновесие, а в объеме непрерывно, пока существуют носители тока в этом слое, поступает лишь небольшая доля образующихся дырок. При $E=0$ размеры слоя определяются диффузионной длиной смещения $Z \approx (D, \tau)^{1/2} = (6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ см. В слабых полях, когда дырки по-прежнему сосредоточены вблизи анода (доля рекомбинирующих больше, чем проходящих через кристалл), размеры двойного слоя определяются соотношениями [14, 15]:

$$L_0 = \frac{e m}{4 \pi j} \cdot \frac{V_0^2}{\ell^2}, \quad (5) \quad j = e m n \frac{V_0}{\ell^2}, \quad (6)$$

где n — число дырок, проходящих через кристалл в расчете на единицу площади:

$$n(V_0) = \alpha L \frac{V_{\max}(V_0)}{V_{\max}(\infty)}, \quad (7)$$

L — полное число фотонов за вспышку. Из (6) и (7) следует, что концентрации электронов и дырок в наших экспериментах составляли 10^{11} – 10^{13} см $^{-3}$. Для кристалла, в котором было определено время жизни носителей заряда τ , толщина двойного слоя $\ell_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ см, а концентрация $n = 8 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, откуда константа бимолекулярной рекомбинации $K_0 = \frac{1}{\tau n}$ равна $(1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ см 3 ·сек $^{-1}$, что хорошо совпадает с данными, приводимыми в работе [16].

Форма фотоотклика $V(t)$ не зависит от длины волны λ возбуждающего света. Спектральная зависимость для двух кристаллов дана на рис.5.

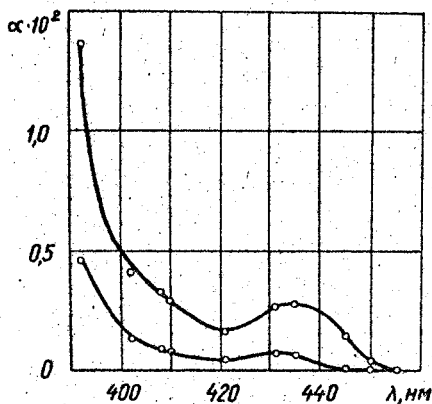


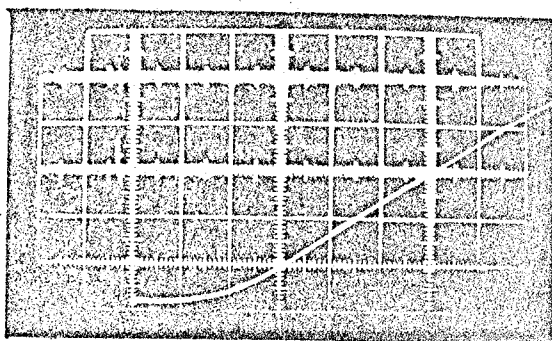
Рис.5. Спектральная зависимость квантового выхода в двух кристаллах антрацена.

В области края поглощения 390-410 нм квантовый выход падает симбатно с коэффициентом поглощения K , хотя при этом в кристалле поглощается весь свет (оптическая плотность больше 2,5). Отсюда следует, что в этой области спектра образование носителей тока происходит только при поглощении света в поверхностном слое, а доля объемной генерации мала. При длинах волн λ , больших 420 нм, указан-

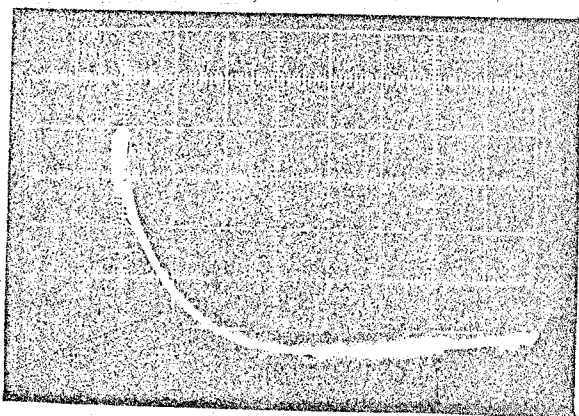
ная связь между квантовым выходом α и коэффициентом поглощения K нарушается. Хотя в этой области оптическая плотность кристаллов падает, в области 435 нм наблюдается максимум в спектре квантового выхода. Возможно, фотоэффект в этой области является примесным или обусловлен объемной генерацией. В настоящей работе этот вопрос не рассматривается.

Б. Слой фталоцианинов.

На кривых фотоотклика $V(t)$ можно выделить три участка: начальное нарастание за время импульса света t_1 (рис. 6а), последующее накопление заряда и спад фототока (рис. 6б).



а



б

Рис.6. Осциллограммы фотоотклика в слоях фталоцианина без металла, толщиной 1,5 мк при приложенном напряжении $V_0 = 25$ в; а) начальный участок - масштаб - 50 нсек/см; б) спад фототока - масштаб 10 мксек/см.

На начальном участке фотоотклик $V(t)$ и интеграл интенсивности света $\varphi(t)$ совпадают с точностью лучше 30 нсек. По значению фотоотклика $V(t)$ при $t < t_0$ произведение $\alpha \omega_m = (0.7 \pm 0.84) \cdot 10^{-7}$ см. Время нарастания фотоотклика составляет $(2 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ сек и говорит о наличии сильного прилипания в объеме. Анализ полученных кривых позволяет выделить время пролета без прилипания, отвечающее подвижности дырок $(0.5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ см²/в.сек и $(0.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$ см²/в.сек, и ряд участков, соответствующих временам прилипания от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ сек. и от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-5}$ сек. для фталоцианинов без металла и магния соответственно. Форма фотоотклика $V(t)$ не зависит от коэффициента поглощения K . При освещении анода сильнопоглощаемым светом V_{max} в 50-100 раз больше, чем при освещении катода. Для слабопоглощаемого света это отношение уменьшается. Хотя для света с длиной волны $\lambda = 510$ нм ($K = 1.9 \cdot 10^4$ см⁻¹) в слое фталоцианина без металла толщиной $l = 1$ мк поглощается 85% падающего света, V_{max} в 3-5 раз меньше, чем для $\lambda = 625$ нм ($K = 3.9 \cdot 10^5$ см⁻¹), т.е. толщина слоя генерации составляет $(2.3) \cdot 10^{-5}$ см. Такое же значение получено для слоев фталоцианина магния. Энергия активации фотоотклика V_{max} не зависит от полярности освещаемого электрода и ко-эффициента поглощения и равна 0.21 ± 0.04 и 0.12 ± 0.04 эв для фталоцианинов без металла и магния соответственно. Отсюда видно, что фототок через образец обусловлен только движением дырок, образующихся при поглощении света в при-

электродных областях. Асимметрия вольтамперных кривых стационарного фототока и фотоотклика V_{max} (рис. 7а, б) показывает, что на обоих электродах возникают заборные слои, причем высота барьера со стороны подложки и эффективность генерации на этом барьере выше, чем для электрода, напы-

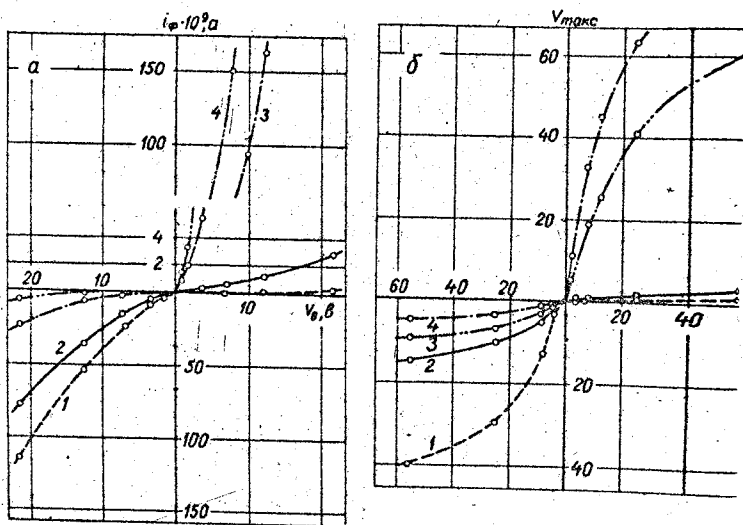


Рис. 7. Вольтамперные кривые стационарного фототока (а) и V_{max} (б) в слоях фталоцианина без металла при освещении верхнего (1, 2) и нижнего (3, 4) электродов светом с различными коэффициентами поглощения; 1, 4 — $\lambda = 3,9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 625 \text{ нм}$; 2, 3 — $K = 1,9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 510 \text{ нм}$. Положительным напряжениям соответствует "+" на электроде со стороны подложки.

инного на слой фталоцианина*. Наличие контактных барьеров проявляется в том, что время спада фототока, определяемое емкостью образца (т.е. дифференциальной емкостью барьеров), зависит от напряжения (рис.8).

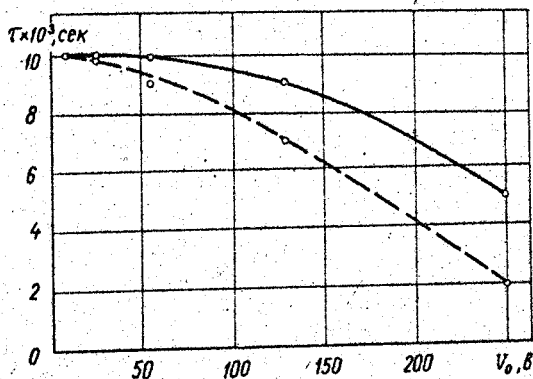


Рис.8. Зависимость времени спада фототока τ_0 от приложенного напряжения V_0 при измерительном сопротивлении $R_0 = 10^7$ ом ($\tau_0 = R_0 C_0$, где C_0 — емкость образца); — анод на электроде со стороны подложки. — — — анод на "верхнем" электроде.

* / Различная величина барьеров в различных образцах и на разных контактах одного и того же образца (аналогичное явление уже наблюдалось в слоях тетрацена [17]), вероятно, связана с условиями получения слоев, и сейчас трудно что-либо сказать о ее причинах.

При малых напряжениях V_0 емкость образца C_0 равна последовательно соединенным емкостям обоих барьеров, а при больших - емкости барьера, включенного в запертом направлении, которая уменьшается с ростом поля, благодаря увеличению размеров барьера [18]. Из зависимости $C_0(V_0)$ и значений контактной фотоэд. при освещении сильнопоглощающим светом можно оценить параметры барьеров. При распределении захваченных электронов, близком к равномерному, толщины барьеров (при $V_0 = 0$) равны $(1.3) \cdot 10^{-5}$ см, плотности электронов - $10^{15} - 10^{16}$ см $^{-3}$. В сильных полях наблюдается уменьшение заряда, собираемого на тыловом электроде ($q = V_{max} C_0$), показанное на рис. 9.

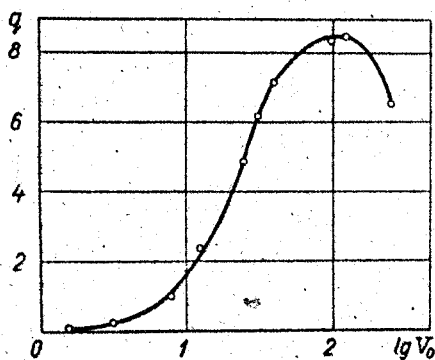


Рис. 9. Зависимость заряда q дырок, собираемых на тыловом электроде от приложенного напряжения V_0 .

По-видимому, в области барьера, за счет высокой концентрации неосновных носителей, происходит эффективная рекомбинация дырок, генерируемых светом. Хотя с ростом поля скорость дрейфа дырок увеличивается, одновременно возрастает толщина барьера (основные носители втягиваются в объем). Если концентрация электронов уменьшается с удалением от поверхности, толщина барьера растет пропорционально V_0^b с $b > 0,5$, так что время его пролета $\left(\frac{d^2}{\mu V_0}\right)$ увеличивается с ростом V_0 , вероятность рекомбинации увеличивается, что и приводит к уменьшению φ . Наличие заряда неосновных носителей в поверхностном слое фталоцианинов отмечалось нами ранее [19]. На осциллограммах спада фототока имеется участок, отвечающий току обратной полярности (рис. 6), когда часть дырок после высвобождения из ловушек движется против внешнего поля, восстанавливая диффузионное равновесие, и рекомбинирует с электронами, сосредоточенными вблизи анода. Таким образом, даже в сильных полях, благодаря контактному барьеру, в слоях фталоцианинов не удастся создать условия разделения зарядов, исключаящие рекомбинацию. Поэтому наблюдаемый квантовый выход (средние значения - $2,8 \cdot 10^{-3}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ для фталоцианинов без металла и магния соответственно) значительно меньше истинного. Этот вывод согласуется с полученным ранее [19]. Когда слои фталоцианинов обрабатывались акцепторами электронов, которые экстрагируют электроны из поверхностного слоя и, тем самым, уменьшают ско-

рость рекомбинации, квантовый выход α возрастал до 0,1. Если принять это значение за истинный квантовый выход, то доля дырок, поступающих в объем, в настоящих экспериментах не превышала 3% от числа образующихся. Начальный учток фотоотклика $V(t)$ связан со смещением всех дырок, и, исходя из найденного значения $d\omega m$, начальное смещение рекомбинации составляет примерно 10^{-6} см, а время смещения $3 \cdot 10^{-10}$ сек. Константа скорости рекомбинации ($3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$ см³ сек.⁻¹), найденная из плотности электронов области барьера, как и для антрацена, хорошо согласуется с сечением кулоновского захвата.

Обсуждение результатов

Если исключить междузонные переходы (по крайней мере в антраcene при длинах волн $\lambda > 360$ нм это справедливо, исходя из положения зоны проводимости [47]), при этом, что при поглощении света образуются только синглетные молекулярные экситоны, то при малых временах освещения, использованных нами, генерация носителей тока может происходить либо при синглет-синглетной аннигиляции [20], либо при распаде экситонов на примесных центрах вблизи поверхности [4-3]. Несмотря на то, что пиковые интенсивности света равны $10^{19} + 10^{20}$ см⁻²сек⁻¹ и, следовательно, концентрации синглетных экситонов в поверхностном слое были весьма велики ($N_s = 10^{15} - 10^{16}$ см⁻³), зависимость фотоотклика $V_{\text{макс}}$ от L при наличии рекомбинации ($\sim L^{1/2}$

и без нее ($\sim L$) ясно показывает, что процесс генерации является одноквантовым. Между тем, по условиям эксперимента, исходя из теоретических предсказаний [20, 21], процесс генерации должен был быть двухквантовым. Поскольку высокие значения N_5 могут быть созданы только вблизи поверхности, отсюда можно сделать вывод, что синглетная аннигиляция имеет значительно меньшую эффективность, чем распад экситонов на примесях, и наблюдаемый обычно фотоэффект при освещении сильнопоглощаемым светом обусловлен последним процессом. Двухэкситонная генерация, вероятно, возможна только в объеме чистых кристаллов, где, однако, можно создать высокие концентрации только долгоживущих триплетных экситонов при длительном освещении. Таким образом, мы приходим к естественному разделению процессов генерации на быстрый, одноквантовый, поверхностный, связанный с распадом синглетных экситонов, и медленный, двухквантовый, объемный за счет триплетных экситонов.

На основании полученных данных можно сделать некоторые выводы о механизме поверхностного фотоэффекта. Отсутствие запаздывания фотоотклика показывает, что процесс диссоциации молекулярных экситонов на примесных центрах не имеет промежуточных стадий с временем жизни больше $3 \cdot 10^{-8}$ сек. Безинерционность фотоэффекта обусловлена высокой скоростью рекомбинации. В поликристаллических слоях и при использовании металлических электродов, последняя еще увеличивается, благодаря появлению контактных

барьеров на поверхности. Это справедливо и для генерации носителей тока при бомбардировке электронами. Излом на кривых зависимости фотоотклика $V_{\max}$ от длительности импульса света $t_{\text{и}}$, приведенных на рис. 2, говорит о наличии рекомбинации в поверхностном слое со временем $(2 \dots 3)$ сек. Различная температурная зависимость $V_{\max}$ до и после излома, возможно, связана с промежуточным, термически ионизируемым состоянием, образующимся в процессе рекомбинации.

Большая константа рекомбинации, порядка $10^{-6} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ приводит к тому, что условия правильных измерений квантовых выходов, особенно в случае контактных барьеров, оказываются трудно выполнимыми, и получаемые значения квантового выхода α занижены. Возможно, это обстоятельство является причиной того, что квантовый выход в органических фотопроводниках является столь низким.

В ы в о д ы

1. Основным механизмом фотоэффекта в области длинноволновых полос поглощения является одноквантовый распад молекулярных экситонов на примесных центрах в поверхностном слое.

2. Процесс генерации не содержит промежуточных неконесущих состояний с временем жизни больше $3 \cdot 10^{-8}$ сек.

3. В поверхностном слое происходит эффективная рекомбинация с константой скорости $10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Наличие запорных контактов вызывает значительное уменьшение наблюдаемого квантового выхода фотозффекта.

Л и т е р а т у р а

- I. L.E. Lyons. J. Chem. Soc., 5001 (1957).
2. А.Н.Теренин. Радиотехника и электроника, I, II27 (1956).
3. В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд. ДАН СССР, I44, 843 (1962).
4. В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд, Д.А.Попов. ЖСХ, 2, 370.
5. M. Pope, J. Burgos, J. Giachino. J. Chem. Phys., 43, 3367 (1965).
6. M. Pope, J. Burgos. Molec. Crystals., 1, 395 (1966).
7. Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. ЖЭТФ, письма в редакцию, I, № 6, 33 (1965); ФТТ, 8 (1966), 855.
8. Е.Л.Франкевич. ЖЭТФ, 50, 1226 (1966).
9. F.C. Brown. Phys. Rev., 97, 355 (1955).
10. R. Raman, L. Azarrago, S.P. McGlynn. J. Chem. Phys., 41, 2516 (1964).
- II. H.P. Kallmann, M. Pope. Rev. Sci. Instr., 30, 44 (1959).
12. В.А.Бендерский, Т.С.Руденко. Электрохимия, 3, 705 (1967).

13. L.E.Lyons, J.C.Mackie. J. Chem. Soc., 5186 (1960).
14. R.H.Tredgold. Space Charge conduction in Solids, Elsevier, N.Y., 1966, ch.6.
15. А.И.Бурштейн. ФТТ, 5, 1264 (1963).
16. W.Helfrich, W.G.Schneider. J. Chem. Phys., 44, 2902 (1966).
17. Е.Л.Франкевич, Е.И.Балабанов. Phys. Stat. Solidi, 14, 523 (1966).
18. Л.С.Берман. Нелинейная полупроводниковая структура. ФМ, 1963, гл. I.
19. В.А.Бендерский, Н.Н.Усов. ДАН СССР, 167, 848 (1966).
20. M.Silver, S.Z.Weisz, J.S.Kim, R.C.Jarnagin. J.Chem.Phys., 39, 3163 (1963).
21. D.R.Kearns. J. Chem. Phys., 40, 1452 (1964).