

53
A52

Диссертация

46

Министерство высшего и среднего специального
образования Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. Петра Стучки

На правах рукописи

С.Б. Александров

**ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ С НИЗКОМОЛЕКУ-
ЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ БЛИЖНЕГО
УЛЬТРАФИОЛЕТА**

(Диссертация на русском языке)

Специальность 01.044, оптика

Авторизерат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

РИГА 1971

S35
A52

Работа выполнена в Физико-энергетическом институте
Академии наук Латвийской ССР.

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук А.И. БЕЛКИНД.

Официальные оппоненты:

Доктор физ.-мат. наук, профессор Ф.И. ВИЛЕСОВ,

Кандидат физ.-мат. наук И.Р. ЗАКИС.

Ведущее предприятие - Институт полупроводников
Академии наук СССР.

Автореферат разослан _____ 1971 г.

Защита диссертации состоится _____ 1971 г.

на заседании Ученого Совета физико-математического факультета
Ордена Трудового Красного Знамени Латвийского Государственного
университета имени П.Стучки, Рига, бульвар Райниса 19.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке -
Рига, бульвар Коммунартов 4.

Отзывы направлять: ЛГУ, Научная часть, бульвар Райниса 19.

Ученый секретарь Совета

И.А. Масленников



Низкомолекулярные органические полупроводники /НОП/ представляют обширный класс разнообразных соединений и проявляют ряд свойств, не встречающихся у неорганических материалов. Возрастающий интерес к органическим полупроводникам вызван большими перспективами их применения. Они могут служить эффективными преобразователями световой энергии, источниками лазерного излучения в широком спектральном диапазоне, детекторами излучений, сцинтилляторами и перспективны как сверхпроводники.

Основные результаты исследований НОП обобщены в трудах Бендерского, Блюменфельда, Вартаняна, Вилессова, Лавидова, Лайонса, Лоупа, Розенштейна, Теренина, Франкевича и др. В значительной мере выяснена структура оптических спектров, механизмы передачи энергии и люминесценции. Выявлены основные черты энергетической структуры простых НОП, процессов фотогенерации и роль дефектов в них. Однако, ряд вопросов физики НОП еще требуют своего решения. Среди них - механизмы зарождения и переноса свободных носителей заряда, природа и энергетическое положение дефектов, состояние поверхности и др.

Наибольшее распространение при исследовании НОП получили методы поглощения света, люминесценции, проводимости, фотопроводимости /ФП/, инъекции и др. Эффективным методом изучения твердых тел является измерение фотоэлектронной эмиссии /ФЭ/. Работы Аллена, Апкера, Борзяка, Гобели, Моргулиса, Спайсера, Тафта и др. впервые

открыли возможности ФЭ для глубокого изучения энергетической структуры неорганических твердых тел, процессов движения и рассеивания энергии электронами в них.

Немногочисленные работы, выполненные за последние десять лет Вилесовым, Инукучи, Лайонсом, Нельсоном и Поупом с сотр., показали целесообразность применения ФЭ и для изучения энергетической структуры НОП. Основные исследования проводились лишь в области вакуумного ультрафиолета, что ограничивало методические возможности ФЭ. Необходимость систематического исследования ФЭ с НОП в области ближнего ультрафиолета определила направление настоящей работы. Исследования ФЭ в припороговой области начаты лишь два года тому назад /Инукучи, Кернс и Поуп с сотр./.

Первой нашей задачей явилось исследование влияния состояния поверхности НОП на ФЭ. Изучались образцы как в условиях сверхвысокого вакуума, так и прогретие в кислороде. Результаты сравнивались с полученными на образцах, имевших контакт с воздухом или подвергавшихся некоторым физическим воздействиям.

Второй задачей явилось применение ФЭ для исследования глубоких дефектов в НОП. Основное внимание уделялось определению их энергетического положения и проверке гипотезы о "кислородной" природе некоторых акцепторных дефектов.

Решение поставленных задач должно было способствовать уточнению энергетической структуры изучавшихся НОП. Исследование влияния состояния поверхности на ФЭ помогло бы уточнить величины фотоэлектрической работы выхода и определить энергию

Ферми, а исследование ФЭ с дефектов - установить их энергетическое положение относительно уровня Ферми.

Диссертация состоит из 5-ти глав. В первой главе приводится обзор результатов изучения НОП методом ФЭ. Основное внимание уделено выявлению энергетической структуры. Вторая глава посвящена методике эксперимента и объектам исследования. В третьей главе исследуется влияние состояния поверхности различных НОП на ФЭ. На примере тетрацена /Тц/ и фталопиридина магния /ФтМг/ - влияние кислорода на загиб энергетических зон /ЗЗЗ/ у свободной поверхности. В четвертой главе изучается ФЭ, связанная с ионизацией дефектов и определяется их энергетическое положение. На примере Тц и ФтМг исследуются "кислородные" дефекты. В пятой главе рассматривается применение ФЭ для построения энергетических диаграмм и обсуждается процесс фотоионизации в НОП.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследований явились Тц, ФтМг, тетратетрацен /ТТТ/ и пять новых НОП: поликетон трансбисиндониллен /ТББ/, инденовые сопряженные ассоциаты 3-амино-2-р-метокси-фенилинден(F_{19}), I-фениламино-2-фенилинден-I-он-3 (F_1), I-фениламино-2-фенилинден-I-тион-3 (S_1) и аутокомплекс N,N - диэтил-N'/2,4 динитробензил/ - р-фенилендиамин /АК-4/. Вещества очищались перекристаллизацией из растворов и сублимацией в высоком вакууме.

Измерения спектральных зависимостей квантового выхода /СЗКВ/ ФЭ и распределения фотоэлектронов по энергиям /РЭЭ/ в области 2,5 + 6,3 эв проводились на пленках толщиной 0,3 +

$\pm 1,0$ мкм, напылявшихся на металлические подложки в вакууме $10^{-5} \pm 10^{-8}$ тор. ФЭМГ напылялся в вакууме $\leq 10^{-5}$ тор при температуре 470°C / образцы I/ и в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ тор при температуре $440 \pm 5^\circ\text{C}$ / образцы II/. Спектры поглощения, отражения и энергия активации темновой проводимости измерялись на подобных плёнках, напыленных на стеклянные или кварцевые подложки.

ФЭ изучалась методом задерживающего поля в сферическом конденсаторе. Фотоэлектрическая работа выхода определялась по кубической экстраполяции квантового выхода ФЭ γ вблизи порога:

$$\gamma \sim (h\nu - E_{\text{ФЭ}})^3 \quad /1/$$

и по уравнению Эйнштейна для ФЭ:

$$E_{\text{ФЭ}} = h\nu - \epsilon_m, \quad /2/$$

где ϵ_m — максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов, вычислявшаяся при параболической экстраполяции концов вольтамперных характеристик /ВАХ/. Точность измерений при доверительной вероятности 95% составляла: $\Delta E_{\text{ФЭ}} \approx \Delta E_{\text{ФЭ}} = \pm 0,05$ эв.

ФЭ возбуждалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-7 через монохроматоры СФ-4, СПМ-1 или СПМ-2 и измерялась в стеклянных сферических конденсаторах с коллекторами из аквадага или

SnO_2 . Ток ФЭ регистрировался электрометрами ВЭ-5 и ЭД-05М с измерительным сопротивлением 10^{12} ом и всегда линейно зависел от интенсивности света. Число падавших на образец квантов света оценивалось при помощи красного люминога и ФЭУ-64. Отражение света от образцов не превышало 4,5% и не учитывалось в ра-

боте.

Вакуум до $5 \cdot 10^{-9}$ тор создавался в отпавляемом стеклянном приборе со сферическим конденсатором парортутными насосами, системой азотных ловушек, обезгаживанием при температуре 350°C , последующим отпавиванием от системы откачки и распылением в приборе титанового геттера. Измерения ФЭ с образцов ИОП, напылявшихся в этом же приборе в вакууме $5 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-7}$, происходили при давлении не превышавшем $5 \cdot 10^{-8}$ тор. В прибор можно было напускать сухой кислород, обрабатывать в его атмосфере образцы и проводить последующие измерения ФЭ в вакууме не хуже 10^{-7} тор.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОТОЭЛЕКТРОННУЮ ЭМИССИЮ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.

Влияние состояния поверхности на ФЭ изучено пока лишь у неорганических полупроводников. Результаты исследования настоящей работы показали, что характер этого влияния у ИОП принципиально такой же. Поэтому кратко рассмотрены результаты, полученные на неорганических полупроводниках / Аллен, Гобели, Киндиг, Пикус, Фишер/. Из работ Барба, Бесслера, Герлаха, Мени и др. следует, что ИОП имеют на поверхности глубокие донорные и акцепторные локальные состояния с плотностью $10^{11} \pm 10^{12} \text{ см}^{-2}$

Наши исследования показали, что все ИОП имели проводимость р-типа. Для поверхности таких полупроводников характерен ЗЗЗ вниз. Как известно /Аллен, Гобели, Фишер/, такой ЗЗЗ

является благоприятным случаем для изучения влияния состояния поверхности на ФЭ. ЗЭЗ вниз служил нам основной моделью. Однако необходимо было еще предположить по аналогии с неорганическими полупроводниками / Аллен и Гобели/, что электронное состояние кристалла не изменялось при изучавшихся физико-химических воздействиях на образцы.

ЗЭЗ вниз расширяет РЭЗ и уменьшает фотоэлектрические работы выхода $E_{фк}$ и $E_{фγ}$ причем $E_{фк}$ уменьшается значительно, чем $E_{фγ}$ и выполняется следующее соотношение:

$$E_{фк} < E_{фγ} \ll E_{ф} \quad , \quad /3/$$

где $E_{ф}$ — фотоэлектрическая работа выхода / истинная/. В случае плоских зон у поверхности выполняется равенство:

$$E_{фк} = E_{фγ} = E_{ф} \quad . \quad /4/$$

Полную глубину ЗЭЗ L можно оценить при грубом допущении, что ход потенциала в приповерхностной области линейен, из выражения:

$$L \approx \frac{\delta E}{\delta E_l} \quad /5/$$

где L — глубина выхода фотоэлектронов; δE — полная величина ЗЭЗ; δE_l — величина ЗЭЗ на глубине l .

Исследования ФЭ на пятнадцати образцах Тц, побывавших на воздухе и имевших одинаковые объемные свойства / уровень Ферми в объеме E_f был расположен на расстоянии $0,80 \pm 0,1$ эв от верхнего уровня валентной зоны/, выявили разброс значе-

ний $E_{фк}$ и $E_{фγ}$, достигавший 0,6 эв. Для этих образцов всегда выполнялось условие /3/. Такой разброс фотоэлектрических работ выхода позволил впервые заключить, что образцы Тц имели ЗЭЗ вниз. Это подтверждалось исследованиями ФЭ с Тц при подсветке $h\nu = 2,4$ эв/.

Соотношение /4/ для Тц было получено в условиях сверхвысокого вакуума, что позволило определить величину $E_{ф} = 5,40$ эв. Оценки величины ЗЭЗ вниз по разности $E_{fS} - E_f$, где E_{fS} — энергия Ферми на поверхности, показали, что $\delta E = 0,15 + 0,75$ эв. Максимальная величина $\delta E = 1$ эв обнаружена у Тц, обработанного тлеющим разрядом. Для исследованных образцов Тц всегда выполнялось следующее приближенное соотношение:

$$\delta E \approx 2\delta E_l \quad , \quad /6/$$

которое при подстановке в формулу /5/ дает:

$$L \approx 2l \quad . \quad /7/$$

Выражение /7/ показывает, что толщина приповерхностного барьера у Тц и других НОП / справедливость выражения /7/ проверена для ТТТ, ФцМг, ассоциата F_1 и др. / одного порядка с глубиной выхода фотоэлектронов l . Величина l для НОП составляет $100 + 300 \text{ \AA}$ / Марциновская, Поуп, Шехтман/ поэтому глубина ЗЭЗ не превышала 10^{-5} см.

Малая толщина барьера у различных органических полупроводников позволила высказать предположение о повышенной / по сравнению с объемом/ плотности заряженных дефектов вблизи по-

верхности. Эта гипотеза подтвердилась нашими исследованиями ФЭ с дефектов / см. след. раздел/, а также результатами, полученными при измерениях эффекта поля / Барб и Вестгейт/, фотопроводимости / Бендерский и Усов/, люминесценции / Хан-Магомедова/, а также при исследовании движения носителей заряда, генерированных импульсами электронов / Богуславский, Ванников/.

Образцы НОП, приготовленные в условиях сверхвысокого вакуума, были более чистыми, чем образцы побывавшие на воздухе. На это указывало отсутствие ФЭ с дефектов / см. ниже/, более высокое положение уровня Ферми и почти плоские зоны у поверхности.

Прогрев Тц в кислороде в темноте всегда увеличивал фотоэлектрическую работу выхода $E_{фк}$ до значений $E_{фк} = E_{фг} = 5,40$ эВ. Уровень Ферми в объеме при этом не изменялся. Анализ энергетических диаграмм в этом случае показал, что кислород при адсорбции на поверхности "разгибал" зоны до плоских или даже несколько загнутых вверх.

Для образцов ФцМг П в условиях сверхвысокого вакуума получены следующие параметры / в эВ/: $E_{ф} = 4,85$; $E_{г} = 1,0$; $\delta E \approx 0$. Прогрев в кислороде в темноте приводил к несколько иному результату, поскольку при этом изменялись и объемные свойства образцов: уменьшалась величина $E_{фк}$, снижалась энергия Ферми до $E_{г} = 0,85$ эВ, а у поверхности возникал ЗЭЗ вниз величиной $\delta E \approx 0,1$ эВ. Причиной этому служило появление в объеме кислородных акцепторных дефектов / см. ниже/.

Таким образом, кислород изменял состояние поверхности Тц и ФцМг, которое оказывало существенное влияние на ФЭ. Это про-

являлось в изменении величины ЗЭЗ у свободной поверхности. ЗЭЗ у НОП тонкий и может быть связан с повышенной плотностью акцепторных дефектов в приповерхностном слое, толщина которого одного порядка с глубиной выхода фотоэлектронов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, СВЯЗАННОЙ С ДЕФЕКТАМИ.

ФЭ с НОП в некоторых случаях наблюдалась и при $h\nu \leq E_{ф}$. Анализ РЭЭ и СЗКВ позволил выделить при этих энергиях квантов две спектральные области, в которых проявляются механизмы ФЭ, связанные с дефектами: область I ($h\nu < E_{ф}$) и область II ($h\nu \approx E_{ф}$).

У НОП, пребывавших в контакте с воздухом, СЗКВ не спадали круто вблизи порога, а простирались в область I на $1,5 + 2$ эВ ниже.

В области I, как и в области III ($h\nu > E_{ф}$) выполнялся закон Эйнштейна /2/, а характер и поведение РЭЭ были примерно одинаковые. Это позволило связать ФЭ в области I с прямой фотоионизацией дефектов. Квантовый выход в областях I и III составлял $10^{-10} + 10^{-6}$ и $10^{-2} + 10^{-4}$ электрон/квант соответственно.

В области II ($\gamma = 10^{-7} + 10^{-4}$ электрон/квант) шириной $0,8 + 1,0$ эВ обнаруживается постоянный пик медленных электронов / $0,2 + 0,35$ эВ/ и постоянство максимальной кинетической энергии / $0,4 + 0,9$ эВ/. По аналогии с поведением РЭЭ у щелочно-галогидных кристаллов, позволившее Алкеру и Тафту

связать ФЭ в области II с ионизацией экситонами дефектов

/F - центров/, мы предположили, что и в НОП возможен экситонный механизм ФЭ. Доказательством экситонного механизма ФЭ в НОП, кроме постоянства пика в РЭЭ и ϵ_m , служило также появление этого пика при $h\nu \ll E_\phi$. Перечисленные механизмы обнаружены у большинства НОП. При этом характер ФЭ в области I сильно зависел от окружающих условий и внешних воздействий на образцы; в области II эта зависимость была менее выраженной.

Глубина дискретного уровня дефектов E'_D относительно верхнего уровня валентной зоны может быть рассчитана из данных ФЭ как разность фотоэлектрических работ выхода для основного вещества и дефектов, например, $E'_D = E_{\phi,к} - E'_\phi$ при допущении, что глубина выхода одинакова в областях I и III. Если величина E'_D определяется по формуле $E'_D = E_\phi - E'_\phi$, то глубина выхода не ограничивает точность измерений.

Один или несколько дискретных уровней дефектов обнаружено в ассоциатах F_1, F_{49}, S_1 , поликетоне ТББ, Тц, ФцМг и автокомплексе АК-4 / табл. I/. В большинстве случаев дефекты были расположены выше уровня Ферми в объеме / см. табл. I/ и поэтому имели малое заполнение. Однако, токи ФЭ с таких дефектов были значительны $I > 10^{15} \text{ а}$ при числе падавших на образец фотонов примерно 10^{13} фотон / $\text{см}^2 \text{ сек}$ /. Эти данные показали, что плотность таких дефектов в слое примерно равной глубине выхода фотоэлектронов была повышена $I \gg 10^{16} \text{ см}^{-3}$ - предел чувствительности измерений/, что служило причиной появ-

ления тонких приповерхностных барьеров и ЗЗЗ вниз. Это подтверждено исследованиями двухквантовых процессов ФЭ в сочетании с люминесценцией /Поуп с сотр./

Полученные результаты подтверждают, таким образом, предположение, высказанное ранее при исследованиях на Тц.

В ТТТ выявлены акцепторные дефекты глубиной $E'_D \approx 0,45$ эв. Обстрел поверхности ТТТ электронами при температуре около 80°К заполнил другие дефекты, приближавшиеся по своему энергетическому положению к нижней зоне проводимости E'_C . Это позволило по измеренной величине $E'_\phi \approx 2,7 \text{ эв}$ / $E_\phi = 4,75$ эв/ грубо оценить электронное сродство $\chi \approx 2,7$ эв и ширину запрещенной зоны $\Delta E = E_\phi - \chi \approx 2,05$ эв. Наша оценка совпадает с данными Инукучи и сотр. / $\Delta E = 2,0$ эв/, полученными другими методами.

Гипотеза о "кислородной" природе акцепторных дефектов проверялась нами на ФцМг и Тц. Для этой цели ФцМг прогревался в кислороде в темноте, а Тц - при дополнительном освещении белым светом / температура прогрева составляла $110 + 160^\circ\text{C}$ /. Такие обработки создавали в Тц и во ФцМг акцепторные дефекты, расположенные на глубине $E'_D = 1,5$ эв и $0,6 \pm 0,1$ эв соответственно. Глубина "кислородных" дефектов в Тц совпадала в пределах ошибок эксперимента с глубиной ранее выявленных дефектов на образцах, имевших контакт с воздухом на свету. Появление "кислородных" дефектов сопровождалось характерным для возникновения акцепторных уровней снижением энергии Ферми E_F и формированием тонкого приповерхностного барьера,

вагибавшего зоны вниз. В области III квантовый выход ФЭ несколько уменьшался, что было обусловлено увеличением роли рассеивания фотоэлектронов на заряженных центрах.

Полученные на Тц и ФцМг результаты выявили большую роль "кислородных" дефектов в определении объемных и поверхностных явлений у НОП и показали тесную взаимосвязь ЗЭЗ вниз с глубокими акцепторными дефектами в объеме.

Образцы ФцМг I имели n - тип проводимости

$$/ E_f = 1,15 \text{ эв/ и содержали донорные дефекты на глубине } E'_D = 1,4 + 0,1 \text{ эв} / E_{фк} = 4,75, \quad E'_{фк} = 3,35 \text{ эв/}.$$

Прогрев ФцМг в кислороде снижал E_f до 0,95 эв, т.е. компенсировал проводимость n - типа до p - типа проводимости. Компенсация проводимости n - типа в аналогичных образцах ФцМг после прогрева в кислороде обнаружена ранее Бендерским и Усовым при измерениях проводимости.

Энергетическое положение донорных и "кислородных" акцепторных уровней во ФцМг, полученное нами методом ФЭ, совпало с глубиной этих дефектов, определенной Бендерским и Усовым другими методами. Такое совпадение служит хорошим обоснованием ФЭ как метода для определения энергетической глубины дефектов в НОП.

Возвратимся теперь к экситонному механизму ФЭ. Некоторые дополнительные доказательства, кроме рассмотренных выше, получены при анализе СЗКВ, спектров поглощения, спектральной зависимости числа медленных электронов с энергиями в интервале $0 + 0,2 \text{ эв}$ $N_i(h\nu)$ и при исследовании влияния подсветки $h\nu = 2,4 \text{ эв/}$ на квантовый выход Тц в области II.

Максимальная эффективность $[N_i(h\nu)]_{\max}$ совпадала с одним из высокоэнергетических пиков экситонного поглощения / у Тц - при $h\nu \approx 5,65 \text{ эв/}$, а порог экситонного механизма был ниже значения E_ϕ на $1 + 1,2 \text{ эв /!/.}$ Оценки показали, что энергия экситонов, взаимодействующих с дефектами при ФЭ, должна быть в Тц не ниже 4,6 эв. Подсветка увеличивала величину γ в области II на $5 + 10\%$. Анализ показал, что возрастание γ может быть связано с увеличением при подсветке плотности заряженных дефектов, с которыми взаимодействуют экситоны. Однако, полученных данных, по нашему, еще не хватает, для однозначной интерпретации экситонного механизма ФЭ в НОП. Постоянство пика в РЭЭ можно связать, например, с неоднородностью потенциала поверхности, которая должна, однако, при этом достигать значений порядка 1 эв.

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ, ФОТОИОНИЗАЦИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Полученные в настоящей работе результаты при исследовании НОП методом ФЭ позволили определить электронное сродство χ , ширину запрещенной зоны ΔE , фотовольтрическую работу выхода E_ϕ , положение дефектов E'_D , энергию Ферми в объеме E_f и на поверхности E_{fS} , величину ЗЭЗ δE и оценить толщину приповерхностного барьера для исследованных НОП / табл. I/.

Таблица I

Энергетические параметры различных ИОП /в эв./,
определенные методом ФЭ

Веще- ство	χ	ΔE	δE	E_{ϕ}	E'_D	E_F
Тц	2,44 ^x	2,95	(0,95)	5,40	1,50 ^{xxxx} ; 1,00	0,8 ; (1,10)
ТТТ	2,7	2,05	0,40	4,75	0,45	0,2
ФШМг	2,85	2,00 ^{xxx}	(0,30)	4,85	0,65 ^{xxxx} ; 1,40	1,15
ТББ	3,0	1,85	1,0	5,07	0,85	0,2
F ₄₉	-	-	-	5,25	2,00	0,95
F ₁	2,5	3,00	(0,5)	5,50	1,05 ; 2,20	0,80 ; (1,40)
S ₁	2,9	2,34	0,3	5,25 ^{xxx}	1,20	1,05
АК-4	3,2	2,45	0,2	5,65	1,05	1,00 ; (1,25)

^x измерено Геоцинтоним и Поупом; ^{xxx} измерено Усовым;
^{xxxx} отмечено значение $E_{\phi K}$; ^{xxxxx} кислородные дефекты.
В скобках указаны максимальные значения.

Величина χ для поликетона ТББ, ассоциатов F₁, S₁ и автокомплекса АК-4 определена по методике, развитой Нельсоном и Поупом с сотр. По этой методике одвиг СВКВ ФЭ в сторону больших энергий до совпадения с длинноволновым спадом СВКВ ФЭ дает величину электронного сродства.

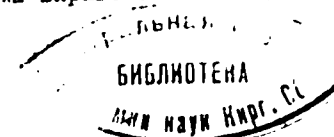
Измеренные параметры энергетической структуры позволили построить более точные и полные энергетические диаграммы для

ТТТ, Тц и ФШМг, а также впервые получить такие диаграммы для ассоциатов, поликетона и автокомплекса.

Проведенные исследования ФЭ и сравнение полученных результатов с известными данными по ФЭ позволяют сделать некоторые выводы относительно процесса фотоионизации в ИОП.

Уравнение Эйнштейна /2/ справедливо в широкой спектральной области / Вилесов и Заглубский, Шехтман/. В этой области 6,3 эв $< h\nu < 20$ эв / происходит сохранение формы самого быстрого пика / сокращенно - СФБП / в РЭЭ. СФБП означает / Вилесов, Спайсер/, что вероятность передачи части энергии поглощенного кванта света при фотоионизации локализованной дырке / иону/ и окружающей решетке не зависит от энергии этого кванта. Иными словами, форма распределения зарождающихся в объеме быстрых фотоэлектронов не зависит от энергии поглощенного кванта света.

Наши эксперименты обнаружили отклонение от закона Эйнштейна, происходящее в узкой / 0,5 + 0,8 эв/ припороговой области, там, где выполняется кубическая экстраполяция квантового выхода /1/. Это можно объяснить тем, что в РЭЭ происходит СФБП до энергии квантов $h\nu = E_{\phi}$ и вблизи порога на фотоэмиссию оказывает существенное влияние пороговая функция $T_{\phi 3}(E) \sim E^{0,5+1}$ / Герлах, Инукучи, Шехтман/. Учет функции $T_{\phi 3}(E)$ в этом случае, как показал анализ, позволяет доказать эквивалентность уравнений /1/ и /2/ для вычисления фотоэлектрической работы выхода при плоских зонах у поверхности, т.е. справедливость равенства /4/, что и наблюдалось нами на опыте. Таким образом, мы вправе заключить, что СФБП происхо-



дит до энергий квантов света $h\nu = E_{\phi}$.

Эксперименты выявили совпадение длинноволновых спадов СЗКВ ФЭ и ФП у поликетона ТББ, ассоциатов F_1 , S_1 и автокомплекса АК-4 / как и у Поупа с сотр. на Тц и антрацена/. Анализ показал, что такое совпадение СЗКВ / при сдвиге СЗКВ ФП в сторону больших квантов на величину χ почти целиком охватывает область выполнения уравнения /1/, т.е. область наибольшего влияния функции $T_{\phi 3}(E)$ на ФЭ. Поэтому СЗКВ ФП в припороговой области может быть связана с тем, что ФП, как и ФЭ, определяется таким же независимым от энергии поглощенного кванта света распределением зарождающихся электронов по энергиям и некоторой пороговой функцией $T_{\phi n}(E')$ функция $T_{\phi n}(E')$ в этом случае может выражать, например, вероятность преодоления электроном потенциального барьера, образованного кулоновским взаимодействием дырки и электрона при фотоионизации. Такой барьер, возникающий при разделении зарядов в фотогенерации рассмотрен во многих работах / Бендерский, Бламенфельд, Кеплер, Лайонс и др./

Вышесказанное позволяет предположить, что вероятность передачи части энергии поглощенного кванта света при фотоионизации верхнего заполненного уровня локализованной дырке / нону/ и окружающей решетке не зависит от энергии кванта вплоть до энергии соответствующей нижней зоне проводимости $h\nu \geq E'_c$.

Результаты опытов показали, что СЗКВ ФЭ и ФП совпадают и в области, где ФЭ обусловлена прямой фотоионизацией дефек-

тов. Это указывает на большую роль фотоионизации дефектов в определении формы СЗКВ. Из экспериментальных данных также следует, что при соотношении энергии квантов света $h\nu$ для области II и $h\nu - E'_D$ для области I формы РЭЭ в этих областях совпадают в пределах ошибок опытов. Такое совпадение форм РЭЭ может указывать, что при фотоионизации дефектов, также как и при фотоионизации молекул основного вещества, энергия поглощенного кванта света перераспределяется / в этом случае / между электроном, ионизованном дефектом и окружающей решеткой. При этом вероятность передачи энергии ионизованному дефекту и окружающей решетке также не зависит от энергии квантов света.

В ы в о д ы

1. Создана установка с рабочим вакуумом $5 \cdot 10^{-8} + 5 \cdot 10^{-9}$ тор и проведены систематические исследования фотоэмиссии в области ближнего ультрафиолета на тетрацене, фталощанине магния, тетратитотетрацене и ряде новых соединений.

2. Исследован загиб энергетических зон у свободной поверхности. Изучавшиеся соединения обладали проводимостью

p - типа и имели загиб зон вниз. Величина загиба зон / $0,1 + 1,0$ эв/ в значительной мере зависела от физико-химических воздействий на поверхность. Толщина приповерхностного барьера одного порядка с глубиной выхода фотоэлектронов / около 10^{-5} см/ и обусловлена повышенной плотностью заряженных дефектов

вблизи поверхности. Плоские зоны обнаружены лишь в условиях сверхвысокого вакуума, что позволило определить значения истинных фотоэлектрических работ выхода.

3. Кислород, адсорбируясь на поверхности тетрацена в темноте "разгибал" зоны до плоских или даже несколько загнутых вверх.

4. Исследованы глубокие дефекты. У всех соединений выявлены один или несколько дискретных уровней дефектов и определено их энергетическое положение относительно верхнего уровня валентной зоны и уровня Ферми.

5. Кислород создавал в тетраcene /прогрев при освещении белым светом/ и во фталоцианине магния /прогрев в темноте/ акцепторные дефекты, расположенные на расстоянии $1,5$ и $0,6 \pm 0,1$ эв от верхнего уровня валентной зоны соответственно. Повышенная плотность "кислородных" дефектов вблизи поверхности может быть связана с диффузией кислорода и постепенным окислением молекул основного вещества.

6. Во фталоцианине магния обнаружен уровень донорных дефектов на расстоянии $1,4 \pm 0,1$ эв от верхнего уровня валентной зоны. Эти дефекты обуславливали ρ -тип проводимости. Легирование кислородом компенсировало проводимость ρ -типа вплоть до появления проводимости p -типа.

7. Определена величина электронного сродства и ширина запрещенной зоны для шести исследованных соединений. Построены более полные и уточненные энергетические диаграммы для тетрацена, фталоцианина магния и тетраэтиотетрацена и впервые - для пяти новых соединений.

8. Показана эквивалентность формулы кубической экстраполяции спектральной зависимости квантового выхода и уравнения Эйнштейна при параболической экстраполяции концов вольтамперных характеристик для вычисления фотоэлектрической работы выхода при плоских зонах у поверхности.

9. Получен ряд экспериментальных данных, которые очевидно указывают, что во всей области, где происходит прямая фотоприонизация в исследованных соединениях, вероятность передачи части энергии поглощенного кванта света локализованной структуре /или дефекту/ и окружающей решетке не зависит от энергии этого кванта.

Материалы диссертации опубликованы в работах [1-8] и доложены на совещаниях по фотоэлектрическим /Рига, 1968/ и поверхностным /Киев, 1969/ явлениям в органических полупроводниках, на совещании по экситонам в молекулярных кристаллах /Киев, 1970/, на XI Всесоюзной конференции по эллипционной электронике /Ташкент, 1970/ и представлены на III Всесоюзную конференцию по органическим полупроводникам /Киев, 1971/.

1. Александров С.Б., Белкинд А.И., Каск А.А., Фрейманис Я.Ф.-Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 5, 52, 1967.

2. Белкинд А.И., Александров С.Б.-Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 4, 15, 1969.

3. Александров С.Б., Белкинд А.И.-Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 1, 59, 1970.

4. Александров С.Б., Белкинд А.И.-Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 4, 77, 1970.

5. Александров С.Б., Александров В.В.- Белкинд А.И.- Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 6, 24, 1970.

6. Белкинд А.И., Александров С.Б. - ЖФХ, 44, 12, 3075, 1970.

7. Белкинд А.И., Александров С.Б.-Изв.АН СССР, серия физ., 35, 2, 319, 1971, (апрель).

8. Белкинд А.И., Александров С.Б.-Изв.АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук, 2, 37, 1971 (май).

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Подписано к печати 22.10.1971 г. Зах. №880. ЯТ15552. Т. 200.
Ф/б 00X00. Физ. п. т. 1,7. Уч. и л. 1,3. Б е с п л а т н о.

Фотопринт ЛГУим. П.Стучки. Рига, бульв. Райниса, 10.

