

FOTOGENERACION DE PORTADORES DE CARGA EN TRANS-ESTILBENO

M. Tufiño Velázquez*, J.A. Díaz Góngora
y J. González Basurto.

Escuela Superior de Física y Matemáticas
Instituto Politécnico Nacional
México, D.F.

(recibido octubre 22, 1984; aceptado abril 18, 1985)

RESUMEN

La medición de las fotocorrientes que resultan de la excitación óptica de electrones atrapados, previamente inyectados, fue usada para estudiar los procesos excitónicos, así como las características de atrapamiento en monocristales de trans-estilbena. Los cristales bajo estudio mostraron contener, cuando menos, dos conjuntos discretos de trampas profundas, con densidades de aproximadamente $7 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ cada uno de ellos. La respuesta espectral de la eficiencia cuántica de las fotocorrientes reflejan la estructura vibracional de excitones triplete en el rango de energías 2.3 - 3.0 eV; lo cual indica que en este rango la liberación de electrones se efectúa a través de su interacción con excitones triplete fotogenerados. El espectro de la eficiencia cuántica de las fotocorrientes muestra también un pico muy pronunciado en 3.6 eV, el cual refleja la interacción de excitones singlete con los electrones atrapados. Se obtuvo el valor de los parámetros de interacción relacionados con la fotogeneración de electrones con excitones triplete.

† Trabajo apoyado parcialmente por COFAA-IPN.

* También en la Universidad Autónoma Metropolitana, Atzacapotalco.

ABSTRACT

Measurements of photocurrents arising from optical excitation of trapped electrons, previously injected, were used to study excitonic processes and trapping characteristics in trans-stilbene single crystal. The crystals under study were found to contain, at least, two discrete set of traps, each with densities of $\sim 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. The spectral photocurrent yield reveals the vibrational structure of triplet excitons in the range 2.3 - 3.0 eV; this indicates that in this range, electron de-trapping takes place from interaction with photogenerated triplet excitons. The spectral photocurrent yield also shows a pronounced peak at 3.6 eV, that reflects the interaction of singlet excitons with the trapped electrons. We report values for interaction parameters related to electron photogeneration by triplet excitons.

INTRODUCCION

En este trabajo hemos estudiado los procesos de fotogeneración de portadores de carga eléctrica, así como las características de atrapamiento en monocristales de trans-estilbeno, midiendo las fotocorrientes que surgen de la excitación óptica de electrones atrapados. Los monocristales de trans-estilbeno mostraron contener, cuando menos, dos conjuntos discretos de trampas profundas, con densidades de $\sim 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ cada uno de ellos. La respuesta espectral de la eficiencia cuántica de las fotocorrientes reflejan el espectro vibracional del excitón triplete en el rango de energías 2.3 - 3.0 eV, lo cual indica que en este rango la liberación de electrones se efectúa vía su interacción con excitones triplete fotogenerados. El espectro de las fotocorrientes muestra también un pico muy pronunciado en 3.6 eV, el cual revela la interacción de excitones singlete con los portadores atrapados. Se obtuvo el valor de los parámetros de interacción relacionados con la fotogeneración de electrones con excitones triplete.

PARTE EXPERIMENTAL

Los monocristales de trans-estilbeno usados en estos estudios fueron plateletas muy delgadas crecidas por sublimación (50 - 100 μ de espesor) así como cristales crecidos a partir del material fundido (0.4 - 0.6 mm de espesor). La superficie activa para ambos tipos de muestra

era paralela al plano (a,b) cristalino. Las muestras fueron colocadas en celdas tipo sandwich y fueron provistas de un contacto líquido-metálico consistente en una amalgama sodiomercurio, la cual se introducía en una cavidad en forma de L de la celda. Dicha amalgama mostró ser un eficiente inyector de electrones; el contacto frontal consistió de un vidrio conductor transparente en la región espectral estudiada ($0.35\mu - 0.6\mu$). El sistema óptico y el circuito de medición se muestra en la Fig. 1; las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente.

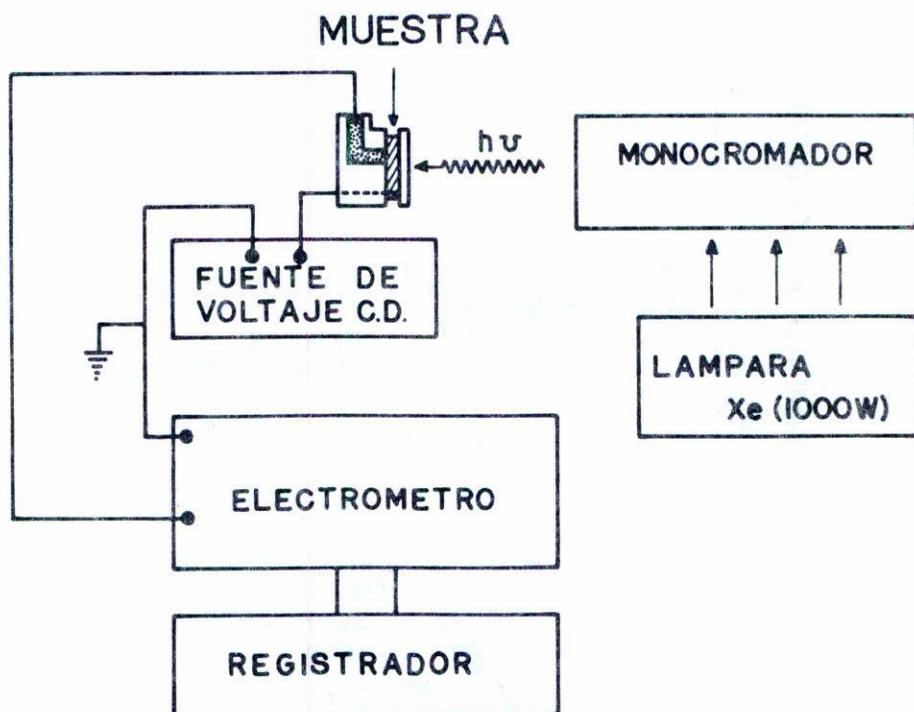


Fig. 1. Arreglo experimental que muestra el sistema de medición de las corrientes en el oscuro y de las fotocorrientes.

RESULTADOS

En la Fig. 2 se grafican las corrientes en el oscuro y las fotocorrientes directa e inversa en una escala log-log como funciones del voltaje directo (inyector). La curva (a) describe un comportamiento su-

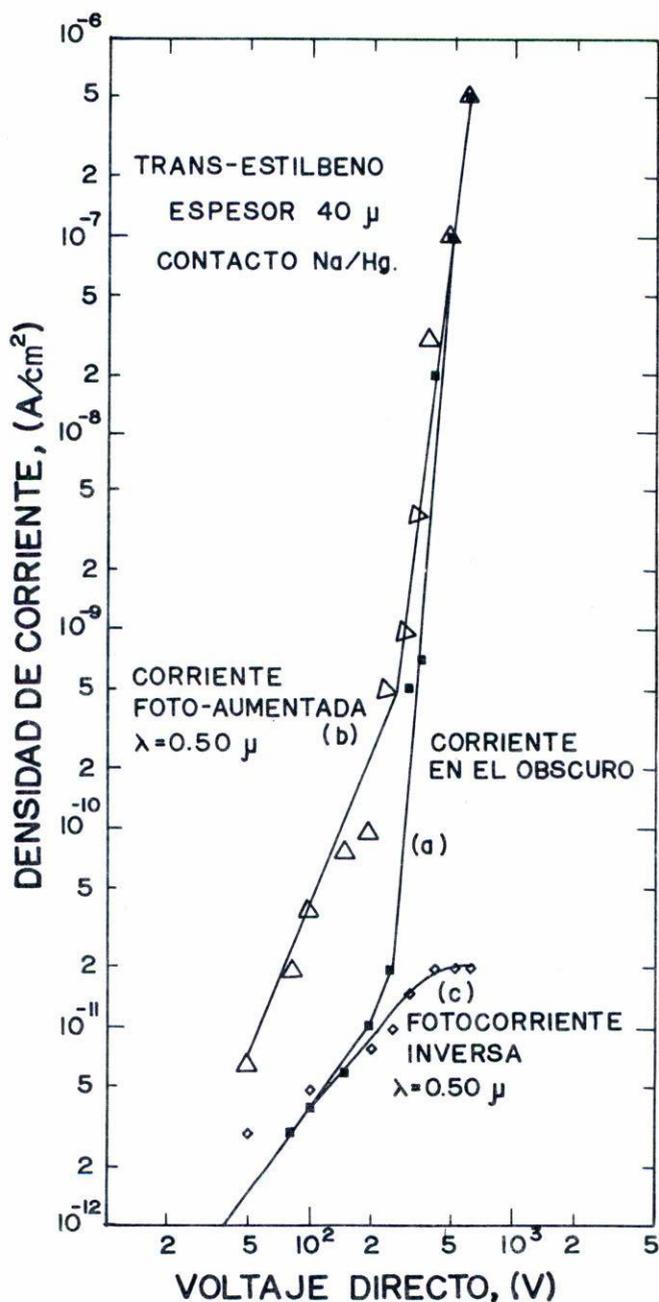


Fig. 2. Dependencia de las corrientes en el obscuro (curva (a)) y de las fotocorrientes directa (curva (b)) e inversa (curva (c)) respecto del voltaje directo, graficadas en una escala log-log. La intensidad de la luz ($\lambda = 0.5\mu$) fue de $\sim 5 \times 10^{14}$ fot/cm² seg.

perlineal para las corrientes en el obscuro, típico de corrientes limitadas por carga espacial CLCE. Dicha corriente puede aumentarse fotoexcitando electrones fuera de las trampas (curva (b)) al iluminar el cristal. Las fotocorrientes directas son CLCE fotoaumentadas y, el hecho de ser mayores que las corrientes en el obscuro, indica que aumenta la razón de la carga libre a la atrapada. La fotocorriente inversa correspondiente a un voltaje directo se obtuvo como sigue. Se aplica inicialmente el voltaje directo (en lo obscuro) durante unos minutos para permitir que una fracción de las trampas sea llenada por los electrones inyectados. Después se invierte la polaridad del voltaje y se mide la fotocorriente inicial que sigue a la iluminación de la muestra. El voltaje inverso se hace lo suficientemente grande para evitar el reatrapamiento de los electrones fotoexcitados. Se observa (curva (c)) que dicha corriente se satura para un voltaje inyector de ~ 300 volts. Este voltaje representa el límite de llenado de trampas para el cual la carga espacial inyectada es suficiente para llenar todas las trampas disponibles en el cristal. Aproximadamente el mismo valor es proporcionado por el aumento repentino de la corriente en el obscuro (curva (a)).

La variación de la fotocorriente inversa respecto del voltaje inverso se muestra en la Fig. 3. El voltaje directo inyector aplicado previamente fue de 500 volts, el cual es mayor que el voltaje límite de llenado de trampas para permitir la saturación de las mismas. Se observa que las fotocorrientes aumentan linealmente y se saturan para voltajes altos. El voltaje de transición V_c de linealidad a condiciones de saturación es de ~ 150 volts. Esto significa que para este voltaje la trayectoria libre media del electrón es comparable al espesor de la muestra; con este voltaje se obtiene un tiempo de atrapamiento de $\sim 0.1 \mu$ seg.

La respuesta espectral de las fotocorrientes se observa en la Fig. 4. Ambas curvas muestran la eficiencia cuántica espectral de las fotocorrientes saturadas en la polaridad inversa. Sin embargo, la curva inferior, curva (a), corresponde al caso en el cual el cristal se encuentra en estado virgen; esto es, sin inyección previa. Las fotocorrientes que surgen en este caso no involucran electrones inyectados. La curva superior, curva (b), representa a la eficiencia espectral de

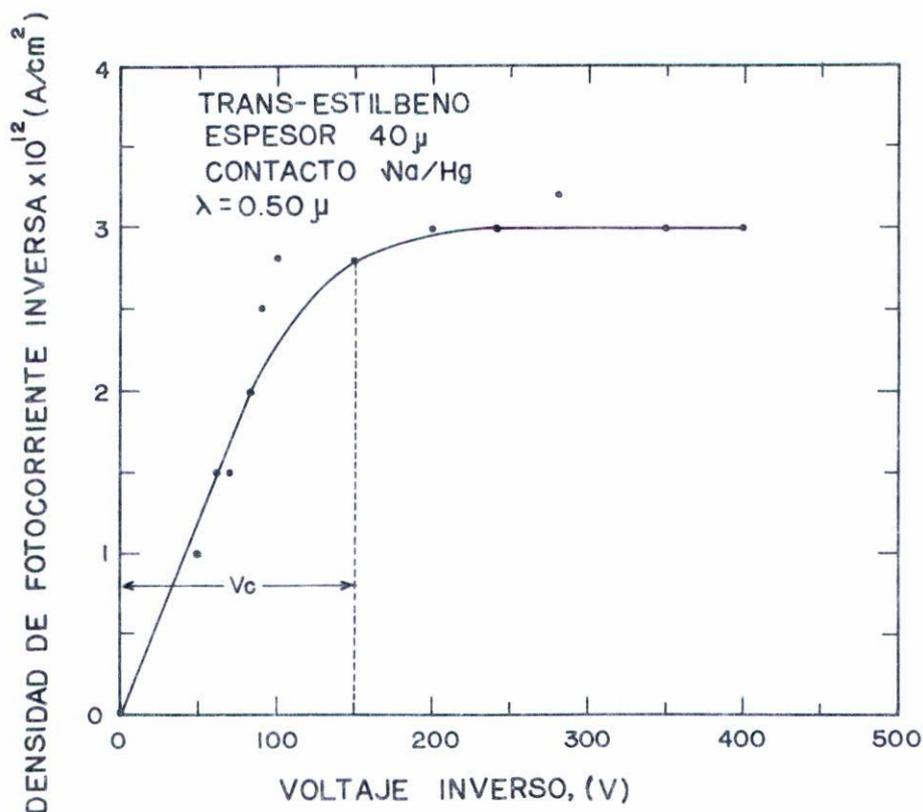


Fig. 3. Variación de la fotocorriente inversa respecto al voltaje inverso. Las condiciones de iluminación fueron las mismas de la Fig. 2. El voltaje directo inyector aplicado previo a las mediciones fue de 500 volts.

la fotocorriente inversa saturada que sigue a una inyección previa realizada con un voltaje de 500 volts; el error experimental involucrado en las mediciones ópticas puede observarse directamente del ancho de la rendija mostrado en la figura. Como puede observarse, las fotocorrientes obtenidas con inyección previa, curva (b), son aproximadamente de un orden de magnitud mayor que aquellas sin previa inyección, y tienen como característica sobresaliente una estructura pronunciada en el rango $2.2 \text{ eV} < h\nu < 2.7 \text{ eV}$, la cual está ausente en la curva (a). Esta estructura puede identificarse con el espectro vibracional del excitón tri

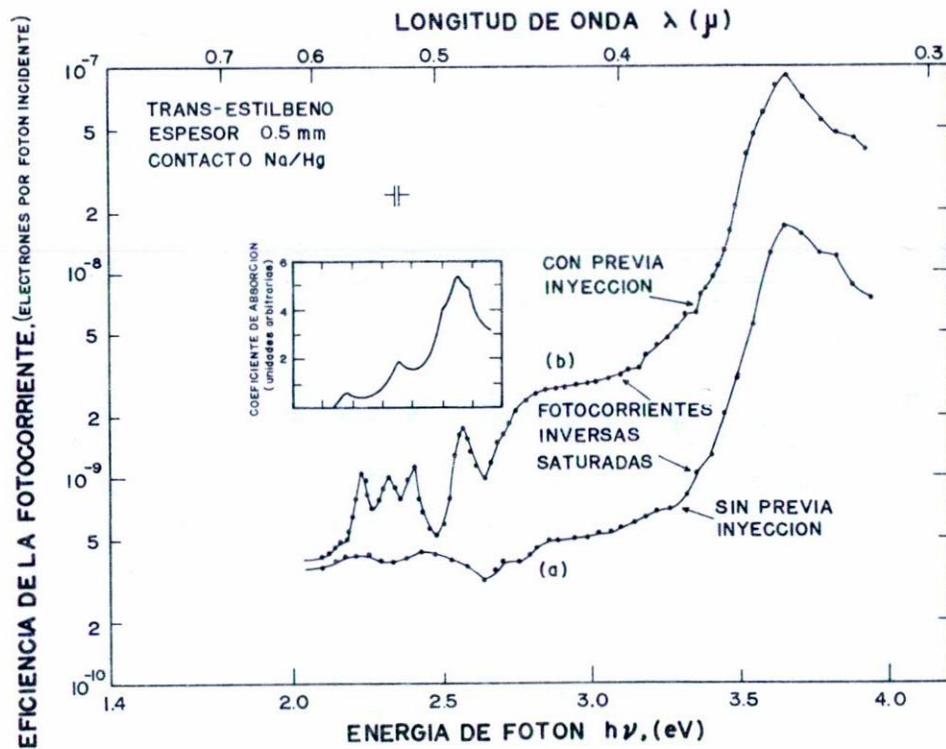


Fig. 4. Respuesta espectral de la eficiencia de la fotocorriente inversa saturada sin inyección (curva (a)) y con inyección (curva (b)) previa de electrones. El voltaje inyector aplicado previo a las mediciones fue de 500 volts. El espectro de excitación para la fluorescencia retardada obtenido por Aimé¹ y colaboradores⁽³⁾ se ha insertado en un recuadro.

plete para el trans-estilbeno⁽¹⁻³⁾. Hemos insertado en dicha figura un recuadro que muestra el espectro de absorción de este cristal, obtenido por Aimé y colaboradores⁽³⁾ a partir del espectro de excitación para la fluorescencia retardada. Observamos en nuestro trabajo un espectro más definido, el cual incluye otros picos que están ausentes en los resultados de Aimé, de los que se tenía evidencia a través de los trabajos de Dick y McClure⁽¹⁾ y Evans⁽²⁾, quienes obtuvieron la estructura antes mencionada para el trans-estilbeno en solución.

Por lo anterior, se deduce que en el rango de energías $2.2 \text{ eV} < h\nu < 2.7 \text{ eV}$, las fotocorrientes resultan principalmente de la interacción de los electrones atrapados con excitones triplete fotogenerados. Para energías de fotón más bajas ($h\nu < 2.2 \text{ eV}$), no hay generación de excitones triplete, por lo cual la liberación de electrones debe ocurrir mediante excitación óptica directa. Por otra parte, las fotocorrientes en el rango de altas energías ($h\nu < 2.7 \text{ eV}$) pueden originarse debido a la fotoexcitación directa de electrones atrapados y/o a la interacción de excitones singlete fotogenerados con los electrones atrapados.

La Fig. 5 muestra la dependencia de la fotocorriente inversa saturada respecto a la intensidad de la luz, graficada en la escala log-log. Las mediciones fueron realizadas para una energía de fotón de 2.23 eV , la cual corresponde a la energía del primer pico del triplete (ver Fig. 4). Se observa un comportamiento sublineal ($\gamma < 1$), el cual puede deberse a la contribución de trampas y centros de recombinación⁽⁴⁾.

Las Figs. 6 y 7 muestran el decaimiento temporal de la fotocorriente inversa saturada en una escala semilogarítmica para iluminación con luz de energías de fotón de 2.1 eV y 2.31 eV , respectivamente. En la primera se observa que sólo participa un primer conjunto de trampas, las cuales se vacían debido a la excitación óptica directa de los electrones atrapados, en virtud de que en este rango no hay excitones triplete fotogenerados ($h\nu < 2.2 \text{ eV}$). Como era de esperarse, la curva es una exponencial pura. En el segundo caso (Fig. 7) dos o más conjuntos de trampas parecen estar involucrados y, por esta razón, la curva no es una exponencial pura. La liberación de los electrones atrapados se efectúa tanto por fotoexcitación directa como a través de la interac-

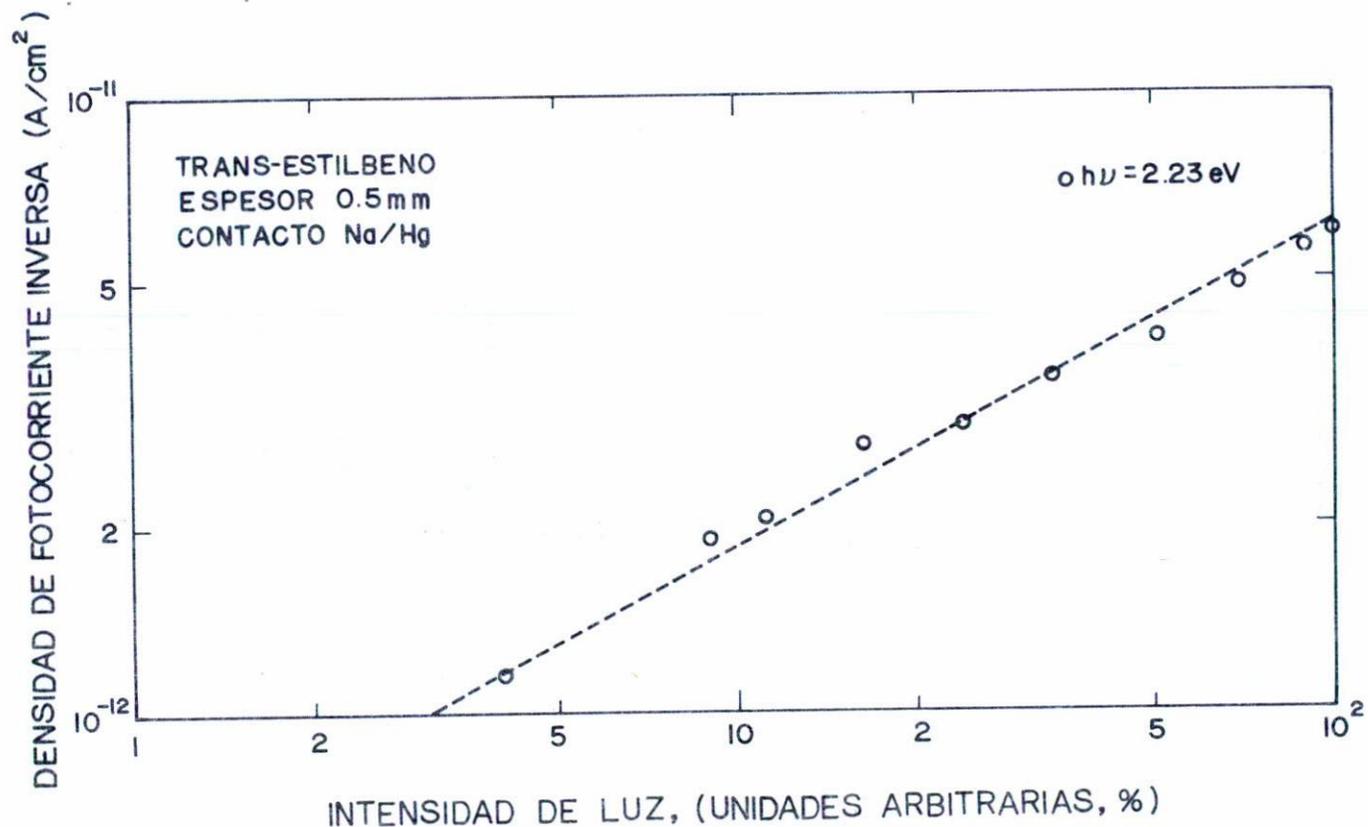


Fig. 5. Dependencia de la fotocorriente inversa respecto a la intensidad de la luz graficada en una escala log-log para una energía $h\nu = 2.23 \text{ eV}$ ($\lambda = 0.556 \mu$). La intensidad de la luz para máxima transmisión fue de $\sim 4.4 \times 10^{15} \text{ fot/cm}^2 \text{ seg}$. El voltaje inyector previo fue de 500 volts.

ción con excitones triplete fotogenerados. Las dos rectas punteadas representan la descomposición de la curva en dos exponenciales; cada una de ellas corresponde a un conjunto de trampas. El valor de los parámetros característicos de los dos conjuntos de trampas, los cuales se muestran en la Tabla I, se obtienen del análisis de las curvas de decaimiento de las Figs. 6 y 7. El valor del tiempo de vida de excitones triplete fue de ~ 5 mseg.

TABLA I

	<u>Primer Conjunto.</u>	<u>Segundo Conjunto.</u>
Profundidad (eV)	en $h\nu < 2.1$ eV	en 2.1 eV $h\nu < 2.2$ eV
Densidad (cm^{-3})	$\sim 7.15 \times 10^{10}$	$\sim 7.15 \times 10^{10}$
A_λ (cm^2)	$\sim 4.71 \times 10^{-18}$	$\sim 1.43 \times 10^{-18}$
	para 2.1 eV	para 2.31 eV
	$\sim 9.44 \times 10^{-18}$	
	para 2.31 eV	
R_t (cm^3/seg)	$\sim 1.11 \times 10^{-11}$	$\sim 1.97 \times 10^{-12}$
σ (cm^2)	$\sim 1.85 \times 10^{-15}$	$\sim 3.29 \times 10^{-16}$

A_λ : Sección transversal para la excitación óptica directa;
 R_t : Constante de interacción electrón atrapado-excitón triplete;
 σ : Sección transversal para la liberación de electrones a través de excitones triplete.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Hemos usado las trampas electrónicas que están presentes en los cristales de trans-estilbeno, como una herramienta para analizar algunos de los procesos de fotogeneración de portadores de carga en dichos cristales.

Una de las características esenciales de las fotocorrientes que surgen de la liberación de portadores de carga, es que decaen con el tiempo de iluminación (Figs. 6 y 7). Este decaimiento indica la existen

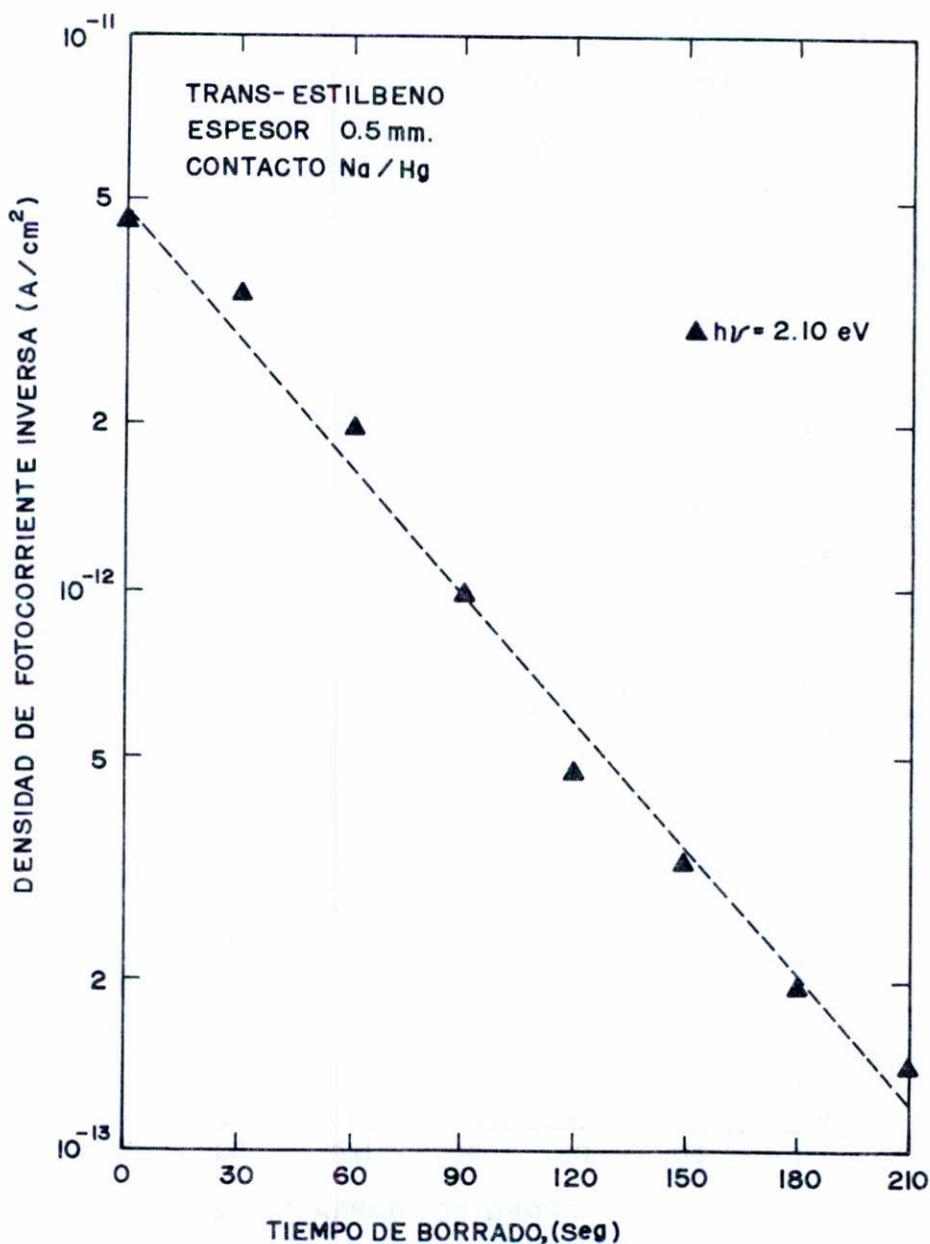


Fig. 6. Decaimiento temporal de la fotocorriente inversa graficado en una escala semilogarítmica para una energía $h\nu = 2.1 \text{ eV}$ ($\lambda = 0.59 \mu$). La intensidad de la luz fue de $\sim 4.3 \times 10^{15} \text{ fot/cm}^2 \text{ seg}$. El voltaje inyector previo fue de 500 volts.

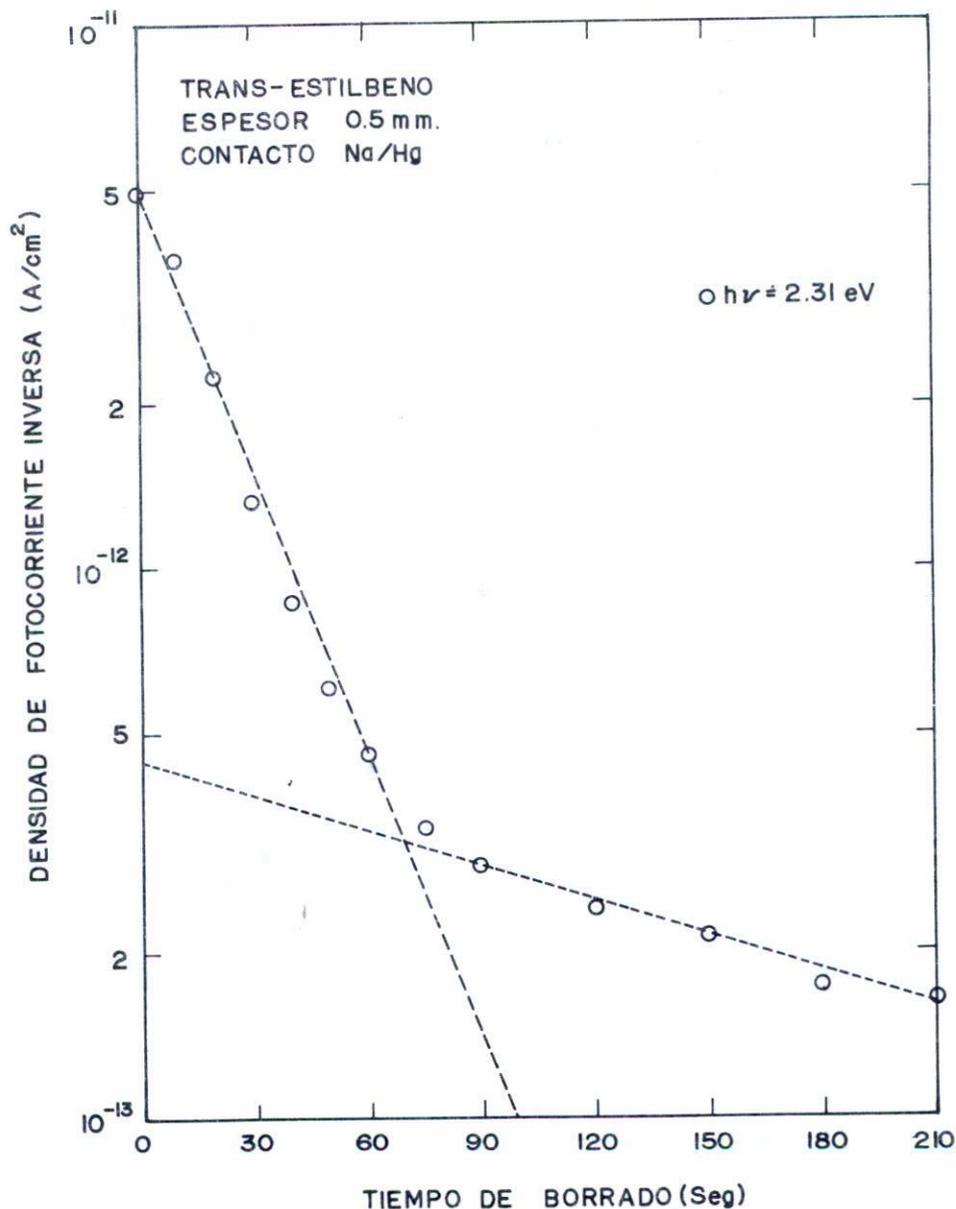


Fig. 7. Decaimiento temporal de la fotocorriente inversa graficado en una escala semilogarítmica para una energía $h\nu = 2.31 \text{ eV}$ ($\lambda = 0.534 \mu$). La intensidad de la luz fue de $\sim 4.4 \times 10^{15} \text{ fot/cm}^2\text{seg}$. El voltaje inyector previo fue de 500 volts.

cia de cuando menos dos conjuntos de trampas para electrones en nuestros cristales, los cuales de acuerdo a la evidencia experimental obtenida, se encuentran uno de ellos a energías menores de 2.1 eV y el otro en el rango comprendido entre 2.1 y 2.2 eV. El análisis de las curvas de decaimiento indica que las densidades de trampas de ambos conjuntos es de $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, resultado que contrasta con el valor $N_t \simeq 8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, obtenido a partir de las características corriente-voltaje (Fig. 2), y que es la densidad total de trampas para electrones disponibles en el cristal. Esta diferencia indica que *sólo parte* de estas trampas son responsables de las fotocorrientes inversas que se observan en nuestros cristales.

La curva que muestra la eficiencia espectral de las fotocorrientes (Fig. 4) refleja claramente la estructura vibracional del excitón triplete en el rango $2.2 \text{ eV} < h\nu < 2.7 \text{ eV}$. Por lo anterior, se desprende que la situación en el trans-estilbeno es similar a la del antraceno⁽⁵⁾ y pireno⁽⁶⁾, donde, en el rango del triplete, la liberación de electrones atrapados se debe esencialmente a la interacción de los mismos con excitones triplete fotogenerados. El hecho de que en los resultados de Aimé y colaboradores no aparezca un espectro completo y detallado, puede deberse a la baja sensibilidad del método empleado, ya que la fluorescencia en trans-estilbeno es muy baja ($Y = 5 \times 10^{-2}$).

Finalmente, el comportamiento sublineal de la fotocorriente inversa respecto a la intensidad de la luz observado por nosotros, pudiera no reflejar la situación real, ya que los valores reportados para las fotocorrientes se refieren al valor inicial de las mismas. Si la liberación de los electrones ocurriese en un tiempo menor al tiempo de respuesta de nuestro sistema, el valor obtenido sería sólo una fracción del valor real. Como este efecto se hace más pronunciado para intensidades de luz alta, los resultados obtenidos mostrarían una curva de fotocorriente vs. intensidad de luz con una pendiente menor a la verdadera. Es necesario realizar más trabajo en esta dirección con el objeto de estudiar el comportamiento aludido.

REFERENCIAS

1. R.H. Dyck and D.S. McClure, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2326
2. D.F. Evans, *J. Chem. Soc.* (1957) 1351.
3. J.P. Aimé, V. Ern, J.L. Fave, and M. Schott, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 48 (1978) 169.
4. H. Meier, "Organic Semiconductors", Vol. 2 de *Monographs in Modern Chemistry*, editado por H.F. Ebel, Verlag Chemie (1964), p. 318, y referencias citadas en él.
5. A. Many, J. Levinson, and I. Teucher, *Molecular Crystals*, 5 (1968) 273.
6. J. González Basurto, Z. Burshtein, and J. Levinson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 31 (1975) 131.