

FOTOSENSIBILIZACION DE MONOCRISTALES DE ANTRACENO*

Gerardo S. Contreras Puente[†], J.A. Diaz Góngora
y J. González Basurto

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

(recibido octubre 22, 1984; aceptado mayo 14, 1985)

RESUMEN

En este trabajo estudiamos la fotosensibilización de monocristales de antraceno por la inyección de hoyos desde una tinta orgánica; la tinta usada para la sensibilización fue rodamina-B. El aumento máximo de la fotorespuesta ocurre en el rango de longitudes de onda de 450 nm a 620 nm, el cual corresponde al espectro de absorción de la tinta. La dependencia de la fotorrespuesta sensibilizada respecto al campo eléctrico no indica la existencia de un campo eléctrico intrínseco en la interfase tinta-antraceno. La explicación de esta fotosensibilización puede darse en términos de un mecanismo de transferencia de carga, el cual involucra la difusión de un excitón desde la tinta hacia la interfase, seguida por el atrapamiento de un electrón por un estado de superficie, dejando así un hoyo libre en la banda de valencia del antraceno.

* Trabajo apoyado parcialmente por C.O.F.A.A.-I.P.N.

[†] Actualmente en el Max Plank Institute, Stuttgart, R.F.A.

ABSTRACT

Spectral dye photosensitization of anthracene single crystals by hole injection has been observed. The dye used for the sensitization was rhodamine B. The maximum enhanced photoresponse occurs in the wavelengths from 450 nm to 620 nm which corresponds to the dye absorption spectrum. The dependence of the sensitized photoresponse on the applied field does not indicate the existence of an intrinsic electric field at the dye-anthracene interface. A charge transfer mechanism which involves the diffusion of an exciton from the dye towards the interface, followed by the trapping of an electron by a surface state, and thus leaving a free hole in the valence band of the anthracene can explain the observed photosensitization.

INTRODUCCION

El uso de los materiales orgánicos en aplicaciones técnicas ha rebasado el campo de la especulación para convertirse en un hecho cada vez más común hoy en día. Los fotoconductores orgánicos, por mencionar un ejemplo, han sido usados en procesos xerográficos y su empleo ha resultado competitivo o complementario del uso de los materiales inorgánicos⁽¹⁾. Por otra parte, la fotosensibilización con tinta orgánica ha sido un proceso de gran utilidad tanto en el área de los materiales orgánicos como en la de los inorgánicos⁽²⁾.

En esta investigación estudiamos la fotosensibilización espectral de monocristales de antraceno, en el rango comprendido entre 430 y 650 nm, usando como sensibilizador un contacto de Rodamina-B.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- a) Los monocristales de antraceno utilizados para estos estudios se crecieron mediante el método de Bridgman y su purificación se llevó a cabo por refinación zonal; las muestras se obtuvieron clivando los cristales en el plano (a,b) y posteriormente se pulieron hasta obtener espesores que variaron desde 0.2 mm hasta 0.7 mm con un área de aproximadamente 1 cm². En algunos casos se realizó un ataque químico sobre las muestras

con benceno durante uno o dos minutos.

- b) El contacto de tinta se preparó disolviendo Rodamina-B en polvo en una solución de 50% de agua desmineralizada y 50% de alcohol etílico absoluto, la solución así preparada se depositó directamente sobre las muestras para formar el contacto.
- c) Las muestras, preparadas en la forma antes expuesta, se colocaron en celdas de tipo sandwich y las mediciones se llevaron a cabo en un vacío del orden de 10^{-6} torr.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las mediciones se llevaron a cabo en un sistema experimental como el que se muestra en la Fig. 1. Como sucede en los demás hidrocarburos aromáticos el antraceno es un aislador en lo obscuro⁽³⁾ pero aparecen en él fotocorrientes cuando se le ilumina con luz cuya longitud de onda sea $\lambda \leq 440$ nm. En la Fig. 2 podemos ver la curva (a), la cual corresponde al espectro de las fotocorrientes que se obtiene para un cristal de antraceno entre dos vidrios conductores. En esta misma figura, mostramos también el espectro de las fotocorrientes, curva (b), que se obtuvo con la misma muestra cuando se le depositó un contacto de tinta, rodamina B, en la superficie del electrodo posterior. El voltaje aplicado fue tal que hacía que el electrodo con tinta fuese positivo. Como puede observarse el espectro se modifica de tal manera que ahora aparecen fotocorrientes mucho mayores en la región de longitudes de onda comprendida en $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$. Como puede apreciarse en la Fig. 3, estas fotocorrientes que, debido a la polaridad aplicada, las hemos interpretado como corrientes de hoyos, no decaen con el tiempo de iluminación, lo cual desecha la posibilidad de que fuesen producidas por algún proceso de liberación de portadores atrapados en el cristal. Bajo la polaridad inversa no se observaron cambios apreciables de las fotocorrientes en esa región.

Debemos notar, como lo muestra la curva (c), que esta nueva respuesta espectral refleja con bastante fidelidad la forma del espectro de absorción de la tinta; el error experimental de las mediciones se indica por el ancho de la rendija que se incluye en la parte superior de la figu

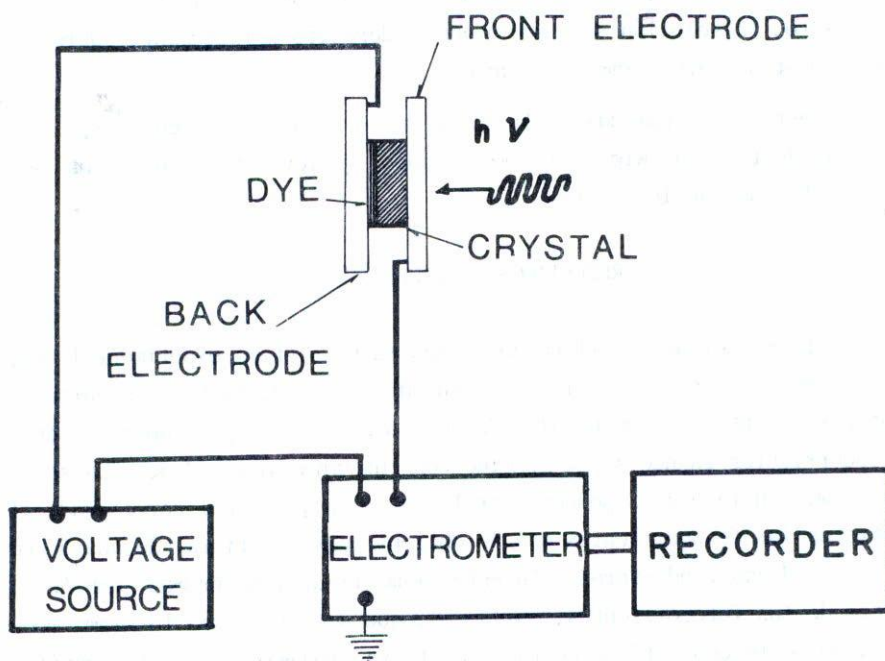


Fig. 1. Diagrama de bloques que muestra las conexiones entre los electrodos de la celda, el electrómetro y la fuente.

ra, de manera que podemos considerar que aunque la tinta no parece contribuir a los procesos de conducción en el cristal, sí extiende la respuesta espectral del mismo hacia la región visible del espectro. Hemos observado también que esta fotosensibilización espectral se ve drásticamente modificada por el estado de la superficie. La Fig. 4 muestra como una superficie que ha sido tratada químicamente, curva (a), inhibe la fotosensibilización mientras que las superficies que solamente han sido pulidas y las cuales no se han atacado químicamente, presentan el fenómeno citado, curva (b); de tal manera que, como se verá posteriormente, el mecanismo involucrado en la fotosensibilización debe tomar en cuenta el estado de la superficie de acuerdo con los resultados experimentales. De hecho, esto muestra que exis

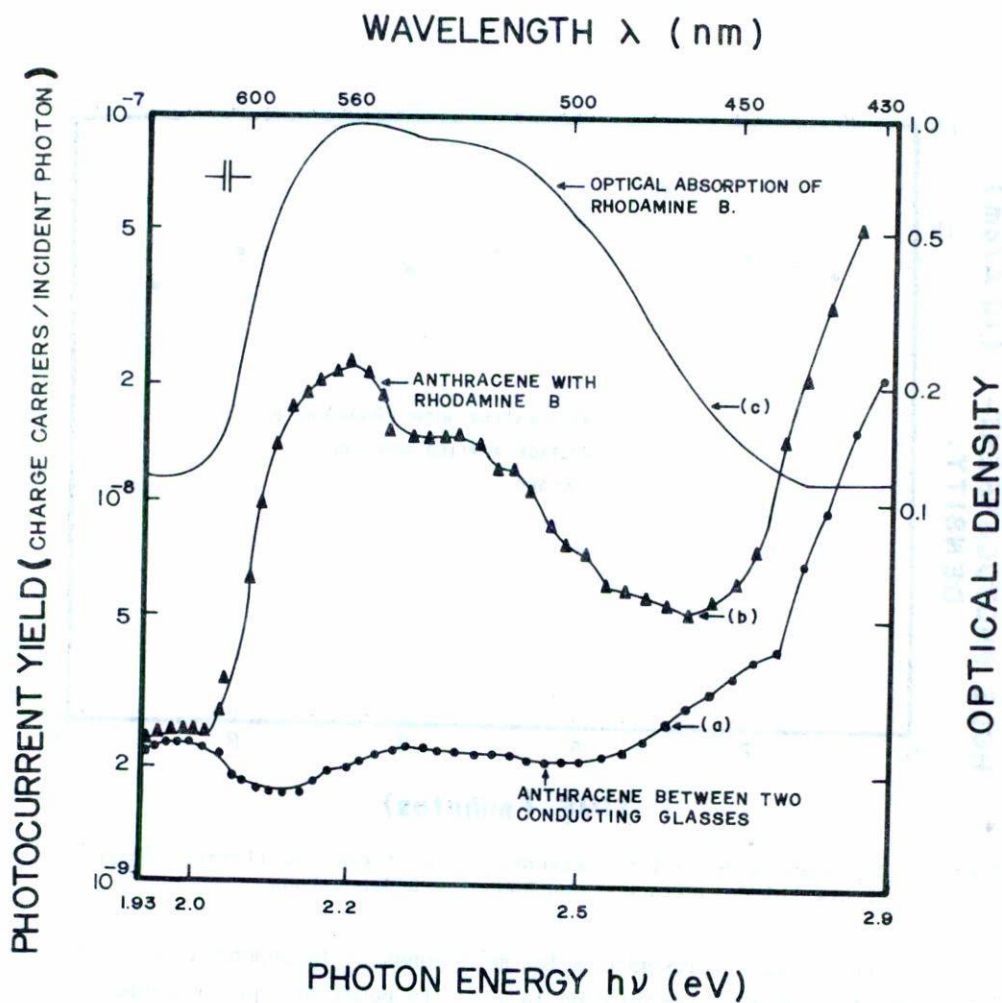


Fig. 2. Espectro de las fotocorrientes para un cristal de antraceno sin contacto de tinta (curva (a)) y con Rodamina-B depositada (curva (b)), así como el espectro de absorción de la tinta Rodamina-B (curva (c)).

te un campo amplio de estudio sobre los estados de superficie que actúan para modificar el fenómeno de fotosensibilización; campo que deberá ser objeto de investigación en trabajos posteriores.

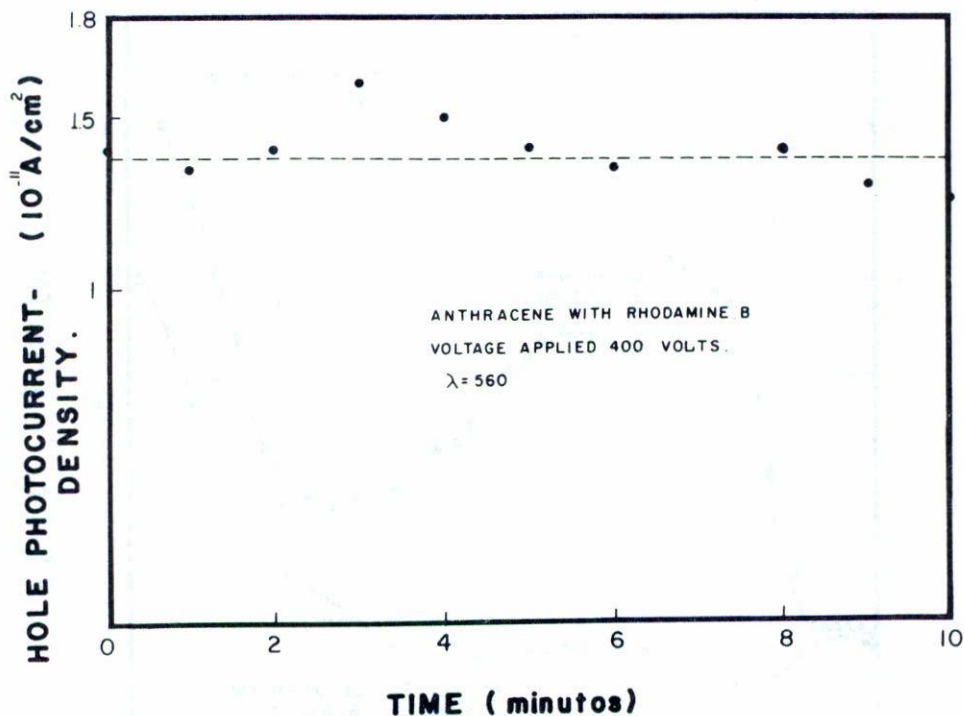


Fig. 3. Dependencia de la fotocorriente con el tiempo de iluminación para el cristal de antraceno con Rodamina-B depositada.

En la Fig. 5 presentamos las mediciones de la dependencia de las fotocorrientes con la intensidad de la luz. La pendiente que se obtiene, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, es 0.8. Aunque una dependencia sublineal puede explicarse por la cooperación de un grupo de centros de re combinación y por un conjunto de trampas exponencialmente distribuidas. No obstante hemos considerado que, debido a cualquier polarización presente, el error experimental involucrado es mayor para los puntos tomados con intensidades de luz altas, por lo que el valor de la pendiente tendería a aumentar hacia un valor $\gamma = 1$. Una dependencia lineal con la intensidad de luz es característica, en antraceno, de un proceso de un solo excitón. Existe evidencia experimental⁽³⁾ de que un proceso de esta clase involucra directamen

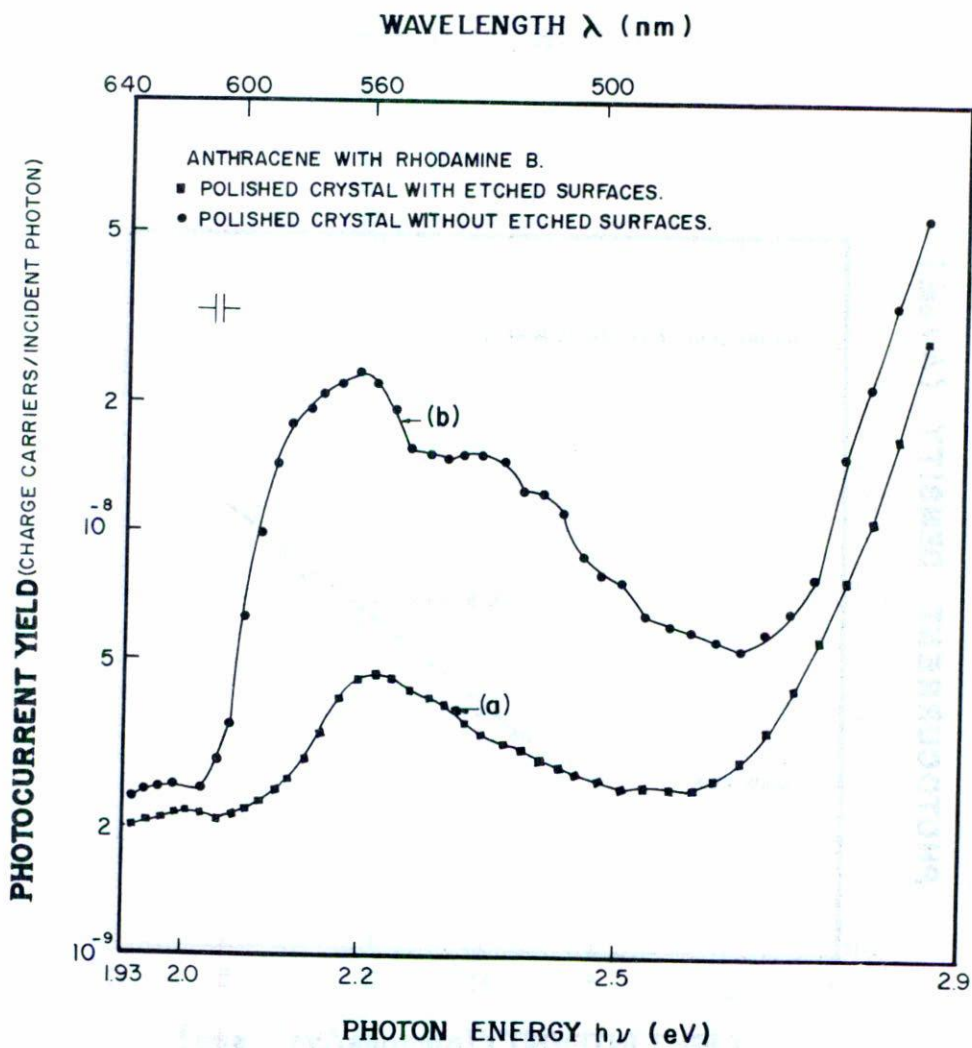


Fig. 4. Espectro de las fotocorrientes para dos cristales de antraceno con Rodamina-B depositada. Cristal tratado químicamente (curva (a)) y sin tratamiento químico (curva (b)).

te a la superficie del cristal. Un excitón interacciona con un estado de superficie para producir ya sea un hoyo o un electrón, de manera que, para un flujo dado de fotones, se crean números diferentes de hoyos y electrones lo cual podría explicar por qué la sensibilización de fotocorrientes de ho-

yo es mucho mayor que la que ocurre para electrones.

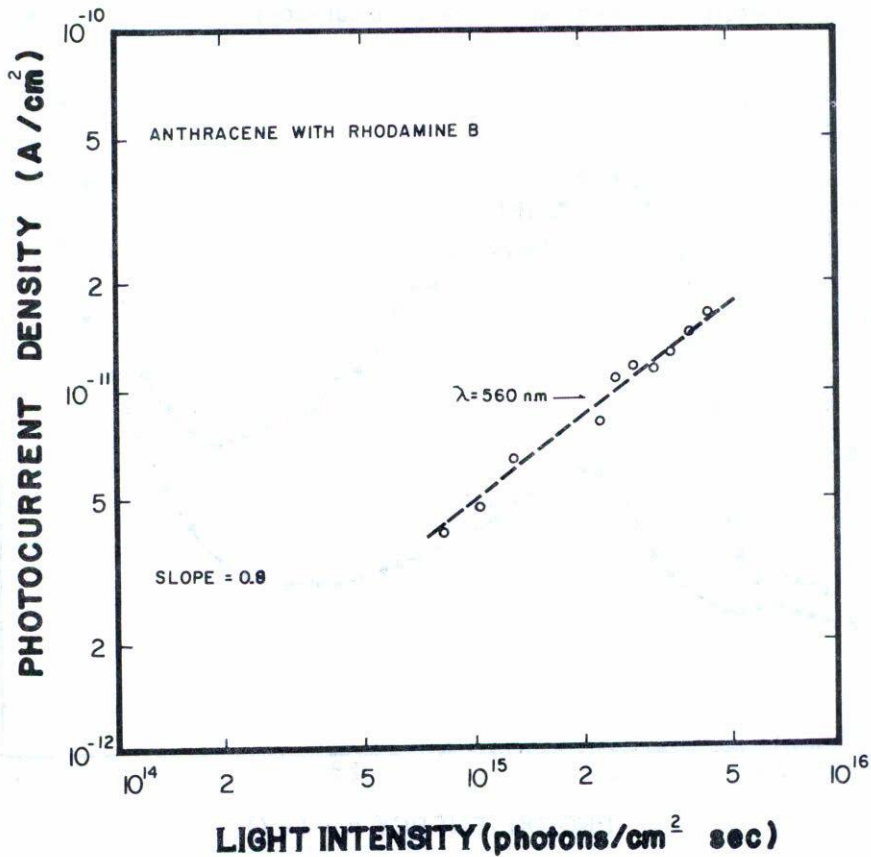


Fig. 5. Dependencia de la fotocorriente respecto a la intensidad de la luz, para el cristal de antraceno con Rodamina-B depositada.

La Fig. 6 muestra las características fotocorriente-voltaje. La ausencia de fotocorriente para voltaje cero indica que no existe un campo eléctrico intrínseco en la interfase tinta-antraceno.

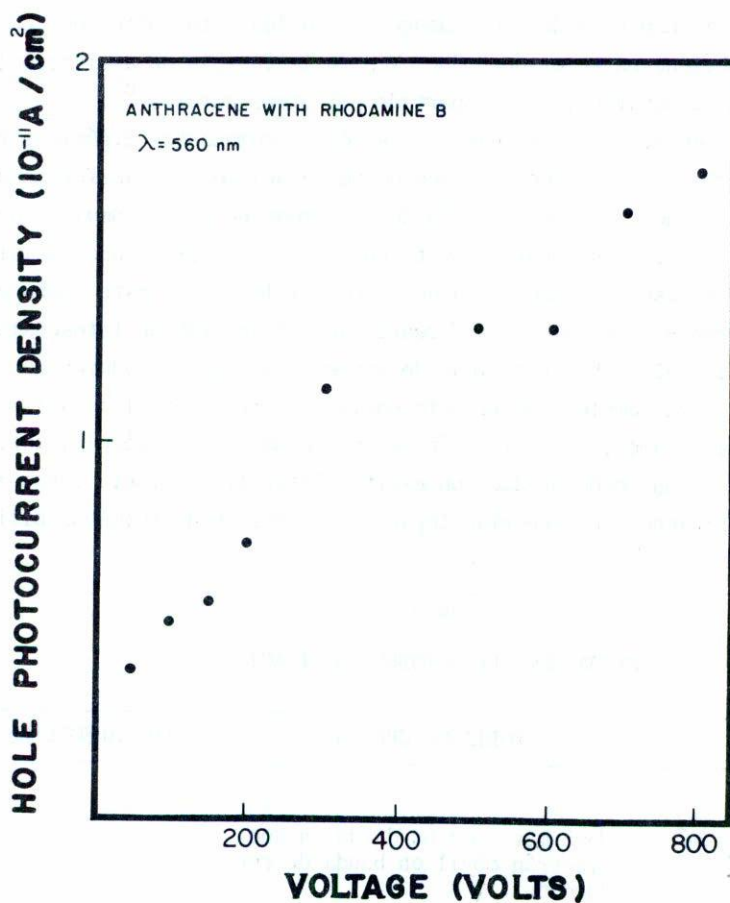


Fig. 6. Dependencia de la fotocorriente respecto al voltaje, para el cristal de antraceno con Rodamina-B depositada.

Para voltajes mayores a 300 V la fotocorriente tiende a saturación; este voltaje puede interpretarse como el necesario para que los portadores escapen a la recombinación en la superficie, es decir, $s = \mu(V_{\text{sat}}/L)$. Usando el valor⁽⁴⁾ $\mu = 0.37 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, obtenemos una estimación de $\sim 10^4 \text{ cm/s}$ para

la velocidad de recombinación de hoyos en la superficie.

El crecimiento de las fotocorrientes para voltajes mayores al de saturación, se debe a un efecto de campo, ya que en antraceno la generación de portadores se lleva a cabo por medio de un proceso de recombinación genética⁽⁵⁾. Empleando un modelo de Onsager y con los datos obtenidos de la Fig. 7, se obtiene un valor de 0.306 eV para la energía de activación; valor que está de acuerdo con el reportado por otros autores⁽⁶⁾.

El fenómeno de fotosensibilización en compuestos orgánicos ha sido generalmente explicado en términos de un mecanismo de transferencia de carga, lo cual incluye la aceptación de la formación de un complejo de transferencia de carga. Sin embargo, hasta hoy no ha sido explicado satisfactoriamente el proceso de disociación de dicho complejo. En este trabajo nosotros consideramos un mecanismo diferente para el proceso de fotosensibilización, bajo el cual no hay necesidad de suponer que los portadores de carga se originan en un complejo de transferencia de carga. En el mecanismo que nosotros consideramos, la excitación reside en una sola molécula; esto es, la absorción de un fotón produce un excitón Frenkel. La Tabla I nos muestra las transiciones que tendrían lugar en el proceso de fotosensibilización.

TABLA I
MECANISMOS DE FOTOSENSIBILIZACION

MECANISMO	PORTADOR CREADO	LUZ ABSORBIDA POR:
a) $D \xrightarrow{h\nu} D^*$ $D^* + A \rightarrow \begin{cases} e^+ \\ e^- \end{cases}$	Hoyo móvil en banda de valencia Electrón móvil en banda de conducción	D
b) $A \xrightarrow{h\nu} A^*$ $A^* + D \rightarrow \begin{cases} e^- \\ e^+ \end{cases}$	Electrón en banda de conducción Hoyo móvil en banda de valencia	A

donde:

D: Molécula de la tinta;

D*: Molécula de la tinta en estado excitado;

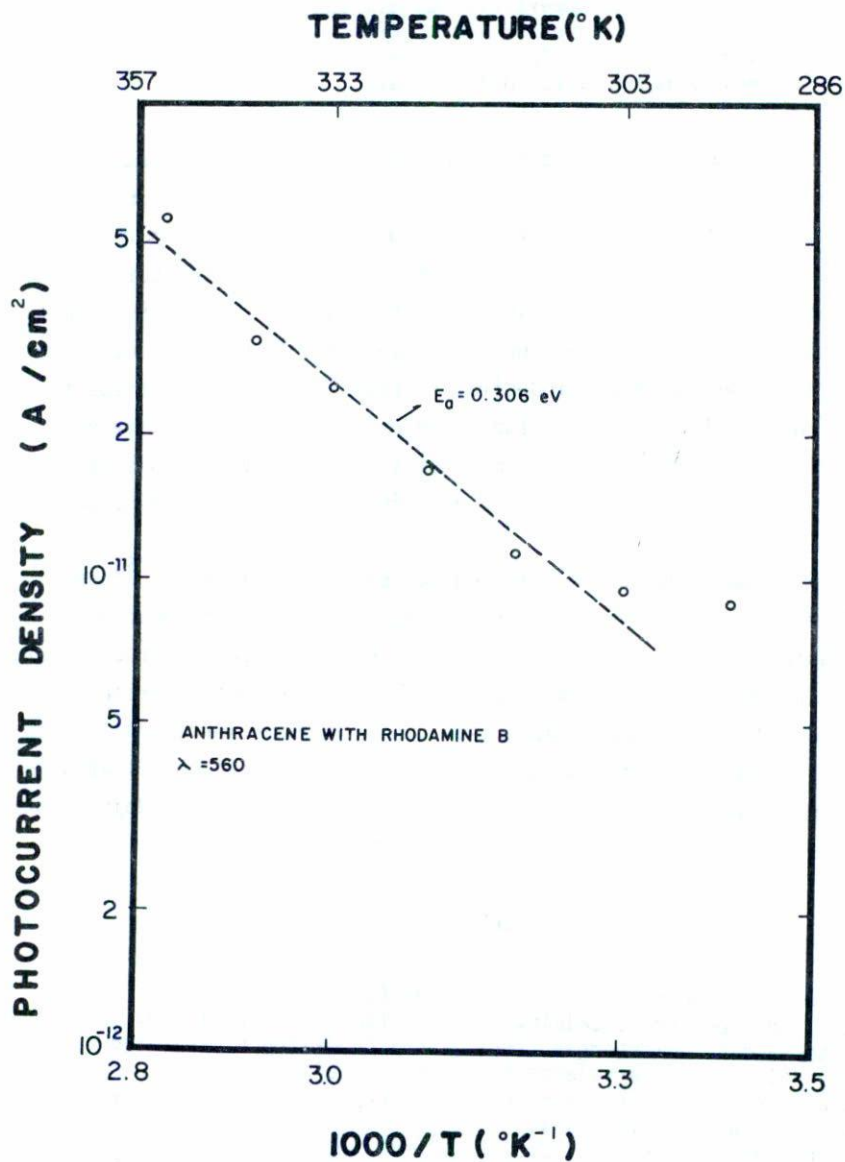


Fig. 7. Dependencia de la fotocorriente respecto de la temperatura, para el cristal de antraceno con Rodamina-B depositada.

- A: Molécula de la superficie del cristal;
 A*: Molécula de la superficie del cristal en estado excitado;
 $h\nu$: Energía de absorción de la tinta;
 $h\nu'$: Energía de absorción del cristal.

La formación del excitón puede tener lugar en la molécula de la tinta (D*) o en la del cristal (A*). Nuestros resultados indican, Fig. 2, que las fotocorrientes sensibilizadas ocurren en el rango $450 \text{ nm} \lesssim \lambda \lesssim 620 \text{ nm}$. En esta región la absorción de un fotón por una molécula de tinta produce una transición singlete-singlete⁽⁷⁾: $S_0 \rightarrow S_1$, mientras que la absorción de un fotón por una molécula del antraceno, en el mismo rango de longitudes de onda, producirá una transición singlete-triplete: $S_0 \rightarrow T_1$. En virtud de que esta transición es prohibida en primera aproximación ($\alpha \sim 10^{-4}$) para antraceno, la probabilidad de que ocurra este último proceso es muy baja, por lo que el excitón se debe formar principalmente en la tinta.

El rango medio de la difusión del excitón de la tinta⁽⁸⁾ es $\bar{T}_{\text{ex}} \sim 10^{-4} \text{ cm}$ y su ionización puede explicarse nuevamente por medio de un modelo de Onsager. Así que, de acuerdo con la polaridad de la fotocorriente sensibilizada obtenida en nuestros resultados, Fig. 6, esta corriente es de bida a hoyos, de manera que el mecanismo que proponemos involucra la difusión de un excitón de la tinta hacia la interfase, seguida por el atrapamiento de un electrón en un estado de superficie del cristal y dejando atrás un hoyo móvil en la banda de valencia del antraceno.

REFERENCIAS

1. I. Chen and J. Mort, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 1138.
2. Mark T. Spitler and M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 5193.
3. M. Labes and A. Weissberger, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III, Interscience Publishers (1967).
4. R.G. Kepler, in *Organic Semiconductor Conference*, J.J. Brophy, Ed. McMillan, New York, (1962) 1.
5. R. Change and C.L. Braun, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 2269.
6. F. Gutmann and L.E. Lyons, *Organic Semiconductors*, J. Wiley- N.Y. (1967) 378.
7. A.T. Vartanyan and L.D. Rozenshtein, *Soviet Physics-Solid State*, **3** (1961) 520.
8. K.W. Benz and H.C. Wolf, *Z. Naturforsch.* **19a** (1964) 181.