

Małgorzata OBAROWSKA, Ryszard SIGNERSKI i Jan GODLEWSKI

Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Politechnika Gdańska, 80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12

Fotogeneracja nośników ładunku w obecności pułapek w warstwach organicznych

Wstęp

Proces fotogeneracji nośników ładunku był szczegółowo badany w kryształach i warstwach polikrystalicznych tworzonych przez cząsteczki poliacenów. Zwykle analiza mechanizmu rozdziału par nośników ładunku pomijała udział i rolę pułapkowania [1].

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań doświadczalnych fotoprądów w polikrystalicznych warstwach tetracenu (Tc) i pentacenu (Pc) zmierzonych w obecności kontaktów blokujących przy różnej polaryzacji oświetlanej elektrody. Celem analizy teoretycznej jest uzyskanie wzorów analitycznych opisujących fotoprądy generowane objętościowo w funkcji mierzalnych parametrów eksperymentalnych takich jak natężenie zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do elektrod (F) oraz strumień fotonów światła oświetlającego elektrody (I_0) przy założeniu aktywnej roli pułapek w układzie.

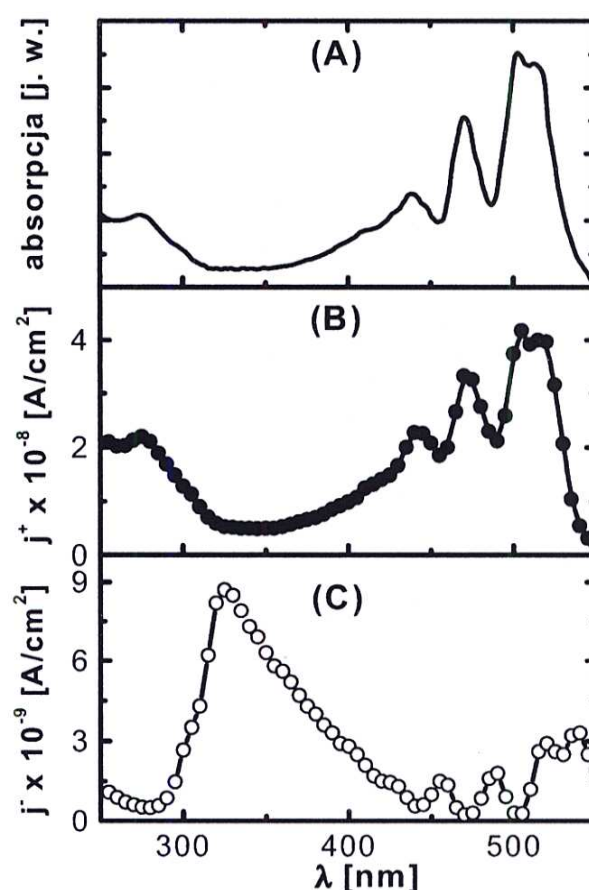
Wyniki doświadczalne

Próbki wytwarzano przez próżniowe naparowywanie na podłoże szklane (g) następujących warstw: aluminium (Al), warstw organicznych (Tc/Pc) i ponownie aluminium (Al). Elektrody (Al) były częściowo przezroczyste, aby umożliwić wnikanie światła do warstwy materiału molekularnego. Grubość badanych warstw tetracenu wynosiła około 1 μm , natomiast grubość warstw pentacenu około 300 nm.

Badania fotogeneracji par nośników ładunku w warstwach przeprowadzono oświetlając próbki światłem monochromatycznym z zakresu długości fali 250 – 550 nm. Przeprowadzone badania eksperymentalne dotyczyły pomiarów: charakterystyk spektralnych, zależności fotoprądu od strumienia fotonów światła oświetlającego, charakterystyk prądowo-napięciowych układów g/Al/Tc/Al oraz

g/Al/Pc/Al. Pomiary wykonano dla dwóch polaryzacji elektrody oświetlanej. Fotoprąd zmierzony w warunkach oświetlania światłem elektrody o polaryzacji dodatniej nazwano fotoprądem dodatnim i przyjęto oznaczać symbolem j^+ , natomiast fotoprąd rejestrowany w warunkach oświetlania elektrody spolaryzowanej ujemnie, fotoprądem ujemnym (j^-).

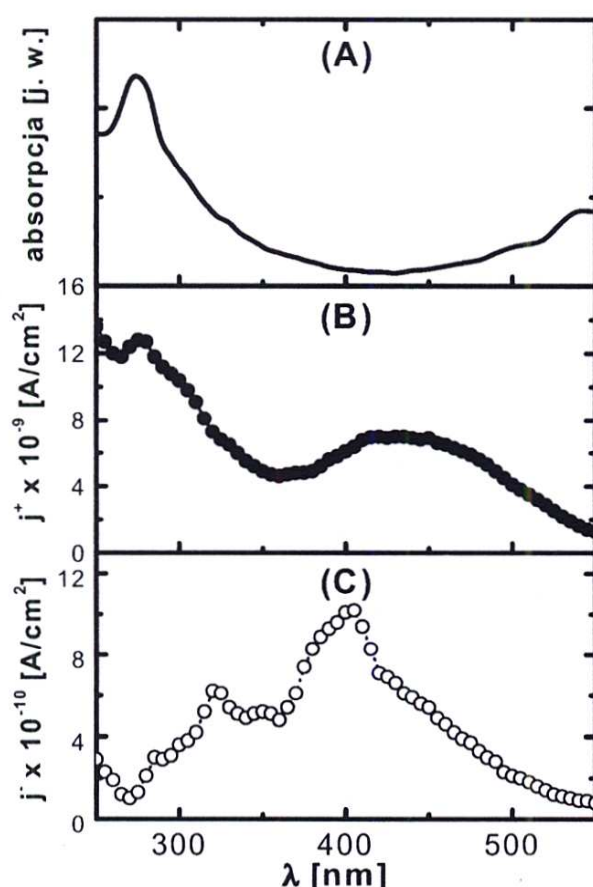
Otrzymana zależność $j^+(\lambda)$ dla warstwy tetracenu jest symbatyczna (wprost proporcjonalna) względem widma absorpcji w całym zakresie spektralnym w odróżnieniu od $j^-(\lambda)$, która wykazuje brak korelacji z kształtem widma absorpcji (rys. 1).



Rys. 1. Charakterystyki spektralne fotoprądów j^+ (B) i j^- (C). Widmo absorpcji kryształu tetracenu (A) [2]

$$F = 10^5 \text{ V/cm}, I_0 \approx 10^{13} \text{ fot/cm}^2$$

Charakterystyka spektralna $j^+(\lambda)$ uzyskana dla warstwy pentacenu (rys. 2) podąża za zmianami widma absorpcji jedynie w wąskim zakresie spektralnym w zakresie od 250 do około 360 nm. W dalszej części widma fotoprądu można wyróżnić maksimum dla długości fali światła bliskiej 430 nm. Odmienną strukturę wykazuje charakterystyka spektralna uzyskana dla fotoprądu j^- . W zakresie długości fali światła od 250 do 270 nm fotoprąd wykazuje tendencję malejącą, a w pobliżu $\lambda = 270$ nm osiąga wartość minimalną. W dalszej części spektralnej fotoprąd j^- osiąga dwa maksima w pobliżu długości fali $\lambda = 320$ i 405 nm.



Rys. 2. Charakterystyki spektralne fotoprądów j^+ (B) i j^- (C). Widmo absorpcji warstwy pentacenu (A) [3]

$$F = 10^5 \text{ V/cm}, I_0 \approx 10^{13} \text{ fot/cm}^2$$

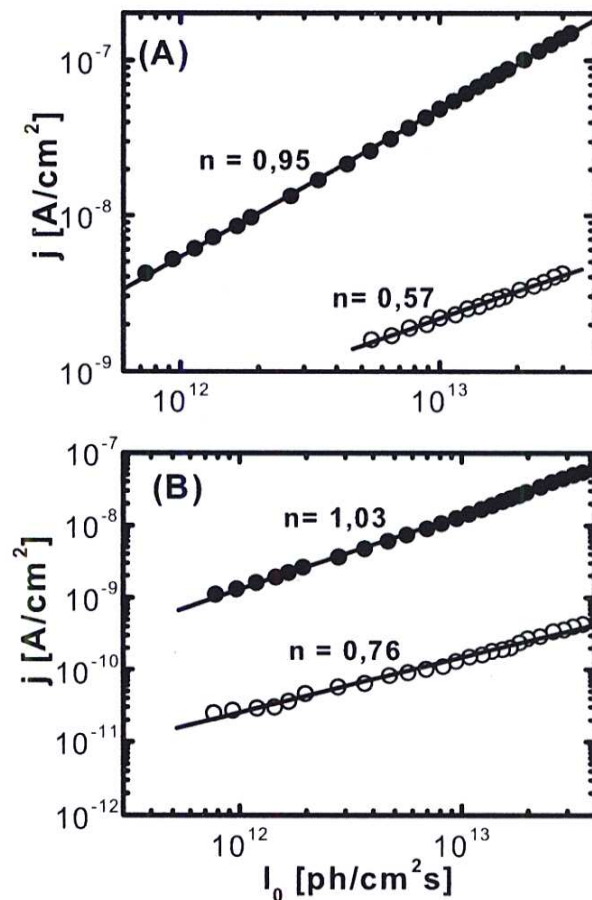
Należy zauważyć, że dla obydwu badanych układów rejestrowane wartości fotoprądu przy oświetlaniu elektrody spolaryzowanej dodatnio są średnio o rząd wielkości większe od uzyskiwanych dla fotoprądu przy oświetlaniu elektrody spolaryzowanej ujemnie ($j^+ \gg j^-$). Jedynie dla warstwy tetracenu, wartości fotoprądów uzyskiwane w przedziale długości fali od 300 do 400 nm, są do siebie zbliżone.

Zmierzone dla układów g/Al/Tc/Al i g/Al/Pc/Al zależności fotoprądów dwóch znaków od strumienia fotonów padających na próbkę można opisać równaniem: $j^{+/-} \propto I_0^n$, przy czym wyznaczone wartości współczynnika nachylenia n są bliskie 1 dla fotoprądów j^+ , natomiast dla fotoprądów j^- są mniejsze od 1. Tendencja tego typu zależności jest utrzymana zarówno dla warstw tetracenu, jak i pentacenu (rys. 3).

Fotoprądy dwóch znaków

Proces generacji nośników ładunku zaburza w układzie stan równowagi, sprawiając, że koncentracje elektronów i dziur powstających w wyniku działania

czynników zewnętrznych są większe od generowanych termicznie. Powrót układu do stanu równowagi warunkują takie procesy, jak rekombinacja oraz ruch dyfuzyjny nośników ładunku w kierunku elektrod zbiorczych. Rekombinacja nośników ładunku może zachodzić bezpośrednio jak i pośrednio przy czynnym udziale pułapek nośników ładunku. Mechanizm bezpośredni zachodzi pomiędzy swobodnymi nośnikami ładunku, które w wyniku spotkania ulegają anihilacji. W procesie rekombinacji pośredniej swobodne nośniki ładunku jednego znaku są początkowo wychwytywane przez pułapki, a następnie ulegają rekombinacji z ładunkami przeciwnego znaku. Odpowiedni układ równań opisujący powyższe procesy został przedstawiony w publikacji [4].



Rys. 3. (A) Zależności fotoprądów j^+ i j^- od wartości strumienia fotonów I_0 światła o długości fali $\lambda = 280$ nm, otrzymane dla warstwy tetracenu. (B) Zależności fotoprądów j^+ i j^- od wartości strumienia fotonów światła oświetlającego elektrodę o długości fali $\lambda = 275$ nm otrzymane dla warstwy pentacenu. $F = 10^5$ V/cm

Analizując różne przypadki fizyczne stwierdzono, że rezultaty pomiarów doświadczalnych można opisać teoretycznie zakładając znaczną przewagę koncentracji pułapek dziurowych w układzie nad koncentracją pułapek elektronowych. Dla takiego przypadku zanik swobodnych elektronów zachodzi w wyniku rekombinacji pośredniej ze spułapkowanym ładunkiem dodatnim. Głównym procesem powodującym ubytek z układu swobodnych dziur jest ich ruch dyfuzyjny w kierunku elektrody zbiorczej. Rozwiązanie układu równań

w warunkach dominacji wymienionych powyżej procesów zaniku swobodnych nośników ładunku przy wykładniczym względem energii rozkładzie pułapek dla dziur, prowadzi do uzyskania wzorów analitycznych opisujących fotoprądy powstające przy dodatniej i ujemnej polaryzacji elektrody oświetlanej w funkcji natężenia światła I_0 i natężenia pola elektrycznego F w postaci:

$$j^+ = e\Omega(F)I_0(1 - \exp(-\kappa d)) \quad (1)$$

$$j^- = e\mu F\Omega(F)^{1/2} I_0^{1-(1/2\ell)} \left[\frac{N_{\text{eff}} \ell \sin(\pi/\ell) \kappa}{\alpha \pi H \exp(\kappa d)} \right]^{1/2} \left(\frac{A\kappa}{v} \right)^{1/2-(1/2\ell)} \quad (2)$$

gdzie d oznacza grubość warstwy molekularnej, e ładunek elementarny, κ oznacza liniowy współczynnik absorpcji światła, $\Omega(F)$ jest to wydajność generacji nośników ładunku, A jest wielkością określającą uwalnianie optyczne nośników spułapkowanych, v oznacza częstotliwościowy czynnik zderzeń, N_{eff} jest to efektywna gęstość stanów, natomiast ℓ jest parametrem wykładniczego rozkładu pułapek.

Z równania (1) wynika, że fotoprąd dodatni zależy od natężenia pola elektrycznego oraz natężenia światła oświetlającego elektrodę spolaryzowaną dodatnio, co możemy zapisać w skróconej formie w postaci:

$$j^+ \propto \Omega(F) \quad \text{oraz} \quad j^+ \propto I_0 \quad (3)$$

Jest to zgodne z modelem Onsagera dla opisu fotogeneracji nośników ładunku [1].

Z otrzymanego wzoru (2) wynika, że fotoprąd ujemny spełnia relację:

$$j^- \propto F\Omega(F)^{1/2} \quad \text{oraz} \quad j^- \propto I_0^{1-(1/2\ell)} \quad (4)$$

Podsumowanie i wnioski

Rezultaty badań doświadczalnych oraz wartości optycznej przerwy energetycznej w tetracenie i pentacenie wskazują, że głównym procesem odpowiedzialnym za powstawanie nośników ładunku w układzie jest fotogeneracja objętościowa. Zgodnie z klasycznym opisem wynikającym z teorii Onsagera, wartości i charakterystyki fotoprądów mierzonych przy polaryzacji ujemnej i dodatniej elektrody oświetlanej powinny być jednakowe. Równocześnie przewidywana zależność fotoprądów od natężenia światła powinna być liniowa. Rezultaty przeprowadzonych badań doświadczalnych wskazują na mniejsze wartości fotoprądów j^- mierzonych w tym zakresie długości fali światła od fotoprądów j^+ . Ponadto wyznaczona eksperymentalnie zależność fotoprądu j^- od strumienia fotonów padającego światła (I_0) jest podliniowa. W celu wyjaśnienia różnic pomiędzy przewidywaniami klasycznego opisu fotoprądów generowanych w objętości warstwy oraz rezultatami badań doświadczalnych odwołam się do naj-

ważniejszych rezultatów teoretycznych rozważań przedstawionych w poprzednim rozdziale. Szczególną uwagę poświęcimy wyjaśnieniu podliniowej zależności fotoprądu ujemnego od natężenia światła.

Procesem, który zmniejsza populację generowanych nośników ładunku w układach idealnych jest rekombinacja objętościowa oraz elektrodowa. Obecność rekombinacji objętościowej w układzie prowadzi do pierwiastkowej zależności fotoprądu od strumienia fotonów światła oświetlającego warstwę w postaci: $j \propto I_0^{1/2}$, natomiast, jeżeli zanik nośników swobodnych zachodzi w wyniku rekombinacji elektrodowej, zależność ta jest liniowa. Badane układy molekularne zawierają szereg pułapek nośników ładunku. Przedstawiony model teoretyczny zakłada przewagę w warstwach molekularnych pułapek dziurowych i silną rekombinację dziur ze swobodnymi elektronami. Proces ten prowadzi do zmniejszenia populacji swobodnych elektronów i powoduje, że rejestrowane wartości gęstości fotoprądu j^- są mniejsze od wartości fotoprądów j^+ . Równocześnie, przyjęcie w rozważaniach teoretycznych wykładniczego rozkładu pułapek względem energii dla dziur prowadzi do podliniowej zależności fotoprądu j^- od strumienia fotonów, zgodnie ze wzorem: $j^- \propto I_0^{1-(1/2\ell)}$. Otrzymana na podstawie teoretycznych rozważań analogiczna zależność dla fotoprądu dodatniego jest liniowa, ponieważ populacja swobodnych dziur nie jest zmniejszana poprzez rekombinację objętościową. Przewidywane na podstawie teoretycznych rozważań zależności fotoprądów j^+ i j^- od strumienia fotonów pozostają w dobrej zgodności z wynikami badań doświadczalnych.

Literatura

1. Pope M. and Swenberg C.E., *Electronic Processes in Organic Crystals*, (Clarendon Press, New York 1999).
2. Geacintov N., Pope M., Kallmann H., *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 2639.
3. Jentzsch T., Juepner H.J., Brzezinka K.-W., Lau A., *Thin Solid Films*, **315** (1998) 273.
4. Obarowska M., Signerski R., Godlewski J., *Molec. Phys. Rep.*, **39** (2004).