

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ  
ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА  
С ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМИ ИНЖЕКТИРУЮЩИМИ  
КОНТАКТАМИ**

*Р. И. Кухтин, А. Б. Именитов, Б. Т. Ложкин  
и Л. И. Богуславский*

Исследовались спектральные зависимости фотопроводимости монокристаллов антрацена с электролитическими инжектирующими контактами. Показано, что вид спектральной зависимости фотопроводимости определяется, с одной стороны, свойствами кристаллической фазы, а именно, соотношением между глубиной проникновения света и диффузионной длиной синглетных экситонов. С другой стороны, он определяется скоростью электрохимической реакции, потребляющей триплетные экситоны и инжектирующей заряд в монокристалл.

Известно, что состояние поверхности, а соответственно и материал контакта, сказывается на параметрах фототока в антрацене. В настоящей работе исследовались спектральные зависимости фотопроводимости монокристаллов антрацена от природы электролитических инжектирующих контактов в области сильного поглощения, где образуются синглетные экситоны.

Монокристаллы антрацена выращивались из газовой фазы из антрацена марки синтетический сцинтилляционный. Толщина кристаллов составляла 30–50 мкм. В качестве электролитического инжектирующего контакта была выбрана окислительно-восстановительная система иод-иодид. Специфика инъекции из этой системы изучена в работах [1–3]. Вольт-амперная кривая кристалла антрацена с инжектирующими электролитическими контактами имеет участок насыщения, обусловленный током обмена электрохимической реакции на фазовой границе [4]. Это означает, что самой медленной стадией в процессе переноса заряда через рассматриваемую систему является скорость реакции на фазовой границе. Все последующие результаты, обсуждаемые в настоящей работе, относятся именно к участку предельного тока. Более подробно методика эксперимента изложена в работе [1].

На рис. 1 представлена спектральная зависимость фотопроводимости для двух образцов антрацена в симметричной системе: 1 М NaCl—кристалл—1 М NaCl. Для сравнения штриховой линией нанесен спектр поглощения кристалла антрацена [5]. При таком составе электролитических контактов обнаружена корреляция спектральных зависимостей  $i^+$  (освещаемый электролитический контакт служил анодом) и  $i^-$  (освещаемый электролитический контакт служил катодом) фототоков со спектром оптического поглощения.<sup>1</sup>

При замене тылового раствора 1 М NaCl на  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $J_2$  в 1 М KJ спектральная зависимость  $i^+$  тока и его величина остаются неизмен-

<sup>1</sup> Согласно работе [5], это свидетельствует о чистоте использованных кристаллов.



ными, однако структура спектра  $i^-$  тока становится антикоррелирующей по отношению к спектру оптического поглощения (рис. 2).

Фототок через монокристалл антрацена определяется в основном двумя главными факторами или их комбинацией: скоростью генерации носителей тока на электродах и при наличии инжекции скоростью возбуждения носителей тока из ловушек в объеме кристалла. Поскольку все измерения проводились в режиме предельного тока, ограничение тока объемным зарядом отсутствует и фототок через монокристалл определяется только скоростью электрохимической реакции на фазовой границе. Относительный вклад в фототок вследствие объемного возбуждения носителей тока из ловушек мал, так как величина предельного тока не зависела от тол-

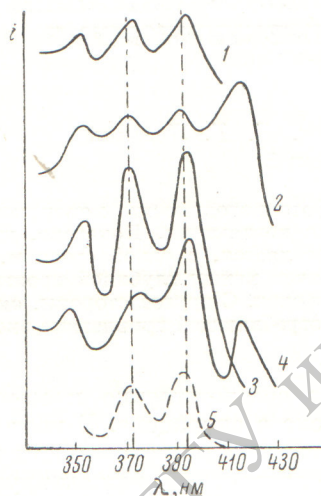


Рис. 1. Спектральные зависимости фототоков для двух образцов антрацена с симметричными электролитическими контактами (1 М раствор NaCl)

1 — анодный ( $i^+$ ) ток первого образца, 2 — катодный ( $i^-$ ) ток первого образца, 3 — анодный ток второго образца, 4 — катодный ток второго образца, 5 — коэффициент оптического поглощения. Величины фототоков даны в произвольных единицах.

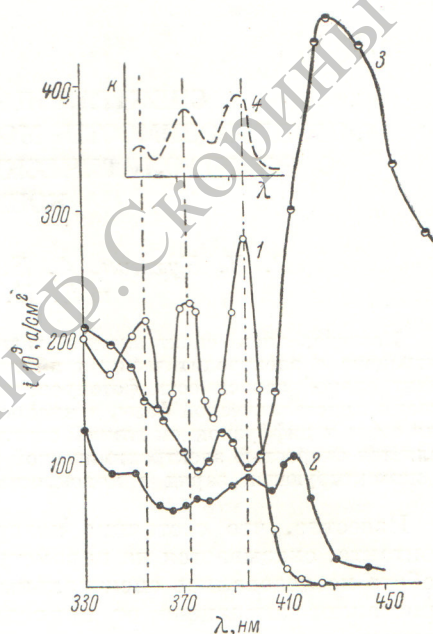


Рис. 2. Спектральные зависимости фототоков в антрацене с электролитическими инжектирующими контактами.

1 — анодный ток, не зависящий от природы тылового контакта, 2 — катодный ток в симметричной системе (1 М раствор NaCl), 3 — катодный ток в несимметричной системе (темновой контакт —  $2 \cdot 10^{-3}$  МЖ<sub>2</sub> в 1 МКЖ), 4 — коэффициент оптического поглощения.

щины кристалла. Выбор окислительно-восстановительной системы иод-йодид в качестве инжектирующего контакта позволил исключить из рассмотрения влияние поверхностных ловушек, обусловленных «биографическими» дефектами. Иод, адсорбируясь на поверхности антрацена, «ликвидирует» эти ловушки, что подтверждается квадратичной зависимостью тока от напряжения при измерениях токов ограниченных объемных зарядов. В других окислительно-восстановительных системах, например в  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , квадратичная зависимость не соблюдается [6].

При оптическом возбуждении антрацена в области сильного поглощения образуются синглетные экситоны, которые доходят только до освещаемой поверхности кристалла. При достижении поверхности кристалла они могут давать токовые состояния, вступая в реакцию с материалом контакта. Корреляция  $i^+$  фототока и спектра поглощения (рис. 1) свидетельствует о том, что именно процесс распада синглетных экситонов на передней поверхности определяет величину фототока и его спектральную зависимость [7]. Более точно этот вывод может быть получен из решения задачи о диффузии экситонов к границе раздела. Однако уже результаты, представленные на рис. 2, когда тыловой контакт влияет на спектр фото-



тока, не могут быть объяснены только процессами, связанными с диффузией синглетных экситонов к передней границе, так как толщина кристалла  $L$  много больше, чем их диффузионная длина  $l=4 \cdot 10^{-6}$  см [8]. Для объяснения влияния тылового контакта в принципе могут быть использованы две модели: модель реабсорбции света люминесценции и модель, учитывающая конверсию синглетных экситонов в долгоживущие триплетные, диффузионная длина которых соизмерима с толщиной кристалла ( $l_t=10^{-3}$  см [9]). Исползованные в работе методы не позволяют отдать предпочтение одному из этих механизмов, однако нами выбрана модель диффузии триплетных экситонов, в пользу которой, казалось бы, говорят данные, полученные в работах Франкевича с сотрудниками [10].

Диффузионное уравнение для триплетных экситонов имеет вид

$$D_t \frac{d^2 c_t^*}{dx^2} - \frac{c_t^*}{t} + \gamma c^*(x) = 0, \quad (1)$$

где  $D_t$ ,  $c_t^*$ ,  $t$  — коэффициент диффузии, концентрация и время жизни триплетных экситонов.

Уравнение (1) решается совместно с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} D_t \left( \frac{dc_t^*}{dx} \right)_{x=0} &= S_{t0} c_{t0}^*(0), \\ -D_t \left( \frac{dc_t^*}{dx} \right)_{x=L} &= S_{tL} c_t^*(L), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где  $S_{t0}$  и  $S_{tL}$  — скорости распада экситонов на обеих границах раздела; в общем случае  $S_t$  складывается из тушения экситонов на контакте со скоростью  $S_t^0$  и из скорости их распада с образованием токовых состояний —  $k_{12} c_x$ :  $S_t = S_t^0 + k_{12} c_x$ . Член  $\gamma c^*(x)$  в уравнении (1) учитывает объемную генерацию триплетных экситонов, и, следовательно, для решения задачи (1), (2) необходимо знать концентрацию синглетных экситонов в любой точке кристалла. Для этого решается вспомогательная задача о распределении синглетных экситонов

$$D \frac{d^2 c^*}{dx^2} - \frac{c^*}{\tau} + k I_0 e^{-kx} = 0 \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} c^*(x) &= 0, \quad x \rightarrow \infty, \\ D \left( \frac{dc^*}{dx} \right)_{x=0} &= S c^*(0), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где  $D$ ,  $\tau$ ,  $S$  — коэффициенты диффузии, время жизни и концентрация синглетных экситонов;  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $k$  — коэффициент оптического поглощения. Величина  $S$  имеет тот же физический смысл, что и в уравнении (2). Выражение для концентрации синглетных экситонов имеет вид

$$c^*(x) = \frac{k I_0 l^2}{D (k^2 l^2 - 1)} [Q(k) e^{-x/l} - e^{-kx}], \quad (5)$$

где

$$Q(k) = \frac{S + kD}{S + (D/l)}, \quad (6)$$

а  $l = \sqrt{D/\tau}$  — диффузионная длина синглетных экситонов. Предполагая  $S \gg k$ ,  $D$ ,  $D/l$  и разлагая  $Q(k)$  по степеням малости, формулу (5) можно представить в виде

$$c^*(0) = \frac{k I_0 l}{S (kl + 1)}. \quad (7)$$



Решая (1) с граничными условиями (2) и учитывая, что  $c^*(x)$  определяется формулой (5), можно получить выражение для концентрации триплетных экситонов на тыловом контакте

$$c_i^*(L) = \frac{2\gamma k I_0 l^2 \left[ Q(k) l^2 \left( S_{i0} + \frac{D_i}{l} \right) - \frac{1}{k^2} (S_{i0} + k D_i) \right]}{D l_t (k^2 l^2 - 1) \left[ \left( S_{i0} + \frac{D_i}{l_t} \right) \left( S_{iL} + \frac{D_i}{l_t} \right) e^{L/l_t} - \left( S_{i0} - \frac{D_i}{l_t} \right) \left( S_{iL} - \frac{D_i}{l_t} \right) e^{-L/l_t} \right]}. \quad (8)$$

Выражение (8) можно упростить в предположении  $S_{i0}, S_{iL} \gg D_i/l_t$ . Это означает, что скорость распада триплетных экситонов на поверхности много больше, чем в объеме кристалла. Согласно оценки соотношения между  $S_{i0}$  и  $D_i/l$ ,  $k D_i$  в первом приближении определяются неравенствами  $S_{i0} \ll D_i/l$ ,  $k D_i$  и выражение для концентрации триплетных экситонов на тыловом контакте имеет вид

$$c_i^*(L) = \frac{2\gamma I_0 l^2 D_i}{D l_t S_{i0} S_{iL} (e^{L/l_t} - e^{-L/l_t}) (kl + 1)}. \quad (9)$$

В общем случае выражение для тока, текущего через кристалл антрацена, должно учитывать реакции, протекающие на обеих границах раздела, и содержать контакты скорости прямой и обратной электрохимических реакций  $k_1^\pm$ ,  $k_2^\pm$ , концентрацию «активных» компонентов  $c_{1x}^\pm$ ,  $c_{2x}^\pm$  и концентрацию экситонов  $c^*$ ,  $c_i^*$

$$i^\pm = e k_1^\pm c_{1x}^\pm + e k_2^\pm c_{2x}^\pm e^{-L_p^0/L}. \quad (10)$$

Первый член в уравнении (10) соответствует вкладу в процесс образования носителей реакции на передней освещаемой границе раздела, второй — вкладу реакции на тыловой поверхности. Множитель  $e^{-L_p^0/L}$  во втором слагаемом уравнения (10) отражает тот факт, что токи записаны в плоскости  $x=0$ , а источник действует в плоскости  $x=L$  и, следовательно, ослабляется кристаллом.  $L_p^0$  — диффузионная длина носителей, инжектируемых тыловым контактом. Подставляя (7) и (9) в (10), получаем

$$i^\pm = e k_1^\pm c_{1x}^\pm \frac{k I_0 l}{S (kl + 1)} + e k_2^\pm c_{2x}^\pm e^{-L_p^0/L} \frac{2\gamma I_0 l^2 D_i}{D l_t S_{i0} S_{iL} (e^{L/l_t} - e^{-L/l_t}) (kl + 1)}. \quad (11)$$

Если тыловой контакт является слабо инжектирующим (рис. 1), то его вклад в ток при любой полярности приложенного напряжения, очевидно, мал. Это означает, что вторым членом в (11) можно пренебречь и

$$i^\pm = e k_1^\pm c_{1x}^\pm \frac{k I_0 l}{S (kl + 1)}. \quad (12)$$

Из анализа (12) следует, что при условии  $kl \ll 1$  должна наблюдаться корреляция  $i^\pm$  токов со спектром поглощения антрацена (рис. 1). Условие  $kl \ll 1$  означает, что распределение экситонов по толщине образца определяется глубиной проникновения света  $l_n = 1/k$ , т. е. передней поверхности достигает тем больше экситонов, чем больше  $k$ . Если же  $kl \gg 1$ , то распределение экситонов обусловлено их диффузионной длиной и не зависит от  $k$ . Поэтому их доставка к передней поверхности не зависит от спектра поглощения. Для антрацена  $kl \sim 2 \cdot 10^{-1}$  [8] и, следовательно, должен реализоваться первый случай.

Если же тыловой контакт эффективно инжектирует дырки, то для  $i^-$  тока наблюдаются антикорреляции со спектром поглощения антрацена. Это означает, что второй член в уравнении (11) много больше первого. Таким образом, в этом случае  $i^-$  ток определяется реакцией  $I^0 + A_i^* \rightarrow I^- + p$  и выражение для тока имеет вид

$$i^- = e k_2^+ c_{2x}^+ e^{-L_p/L} \frac{2\gamma I_0 l^2 D_i}{D l_t S_{i0} S_{iL} (e^{L/l_t} - e^{-L/l_t})} \frac{1}{(kl + 1)}. \quad (13)$$

При указанных выше соотношениях между  $k$  и  $l$  это выражение дает антикорреляцию  $i^-$  тока со спектром поглощения антрацена.

Что касается выражения для  $i^+$  тока в этом случае, то из-за того, что  $L^0 \ll h_p$ , оно ничем не будет отличаться от формулы (12). Полученные экспериментальные результаты удовлетворительно описываются моделью диффузии триплетных экситонов. Вопрос о роли реабсорбции света люминесценции не затронут, поскольку постановка эксперимента не позволяет различить оба возможных механизма.

Таким образом, вид спектральной зависимости фотопроводимости антрацена с электролитическими контактами определяется, с одной стороны, свойствами кристаллической фазы — соотношением между коэффициентом поглощения света и диффузионной длиной синглетных экситонов. С другой стороны, спектр фотопроводимости определяется природой электролитических контактов — он зависит от скорости электрохимической реакции, потребляющей триплетные экситоны и инжектирующий заряд в монокристалл.

#### Литература

- [1] Б. Т. Ложкин, Л. И. Богуславский. *Электрохимия*, 5, 196, 1969.
- [2] Б. Т. Ложкин, Л. И. Богуславский. *Электрохимия*, 6, 423, 1970.
- [3] Л. И. Богуславский, Б. Т. Ложкин. *Электрохимия*, 8, № 9, 1972.
- [4] В. А. Мямлин, Б. Т. Ложкин. *Электрохимия*, 5, 1129, 1969.
- [5] H. Vause, H. N. Ruf. *Phys. stat. sol.*, 32, A35, 1969.
- [6] А. Б. Именитов, Б. Т. Ложкин, Л. И. Богуславский. *Электрохимия*, 9, 1973.
- [7] L. E. Lyons. *J. Chem. Phys.*, 23, 220, 1965.
- [8] B. I. Mulder. *Philips Res. Repts.*, 21, 283, 1966.
- [9] V. Ern, P. Avakian, R. E. Merrifield. *Phys. Rev.*, 862, 1966.
- [10] Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик. *ЖЭТФ*, 52, 1189, 1967.

Поступило в Редакцию 12 октября 1971 г.