

P47

**Andrzej RYBAK<sup>a</sup>, Jiří PFLEGER<sup>b</sup>, Jarosław JUNG<sup>a</sup>, Ireneusz GŁOWACKI<sup>a</sup>,  
Jacek ULAŃSKI<sup>a</sup>, Klaus MÜLLEN<sup>c</sup> i Yves GEERTS<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, Polska

<sup>b</sup> Academy of Sciences of Czech Republic, 162 06 Prague 6, Republika Czeska

<sup>c</sup> Max-Planck-Institut für Polymerforschung, D-55128 Mainz, Niemcy

<sup>d</sup> Université Libre de Bruxelles, 1050 Brussels, Belgia

## **Transport nośników ładunku w dyskotycznych ciekłych kryształach badany metodą pomiaru prześciowego fotoprądu skrośnego**

### **Wprowadzenie**

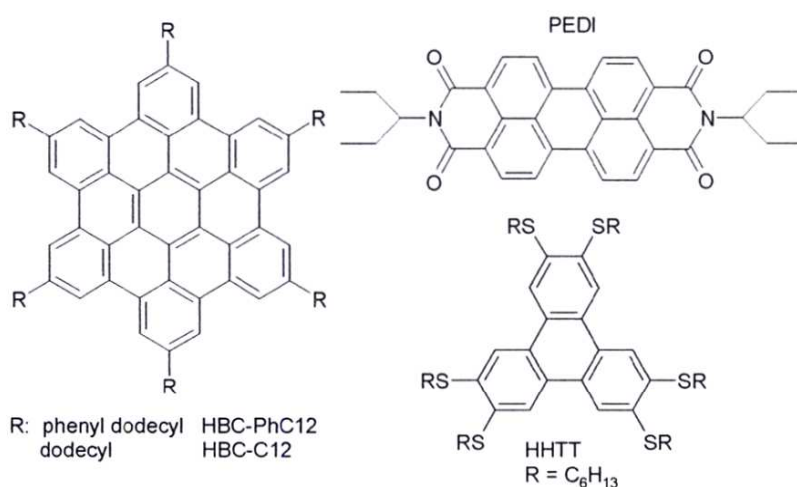
Dyskotyczne ciekłe kryształy (DCK) są ostatnio intensywnie badane ze względu na możliwość ich zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych (ogniwa fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne, tranzystory polowe) [1-2], ponieważ wykazują one szereg wyjątkowych właściwości, takich jak zdolność do samoorganizacji, duża ruchliwość nośników ładunku i anizotropia przewodnictwa [3-4]. Celem badań było scharakteryzowanie makroskopowego transportu oraz wyznaczenie znaku większościowych nośników ładunku w cienkich warstwach wybranych DCK i pochodnej perylenowej przy użyciu metody pomiaru prześciowego fotoprądu skrośnego (PFS).

DCK wykazują wysoką jednowymiarową ruchliwość nośników ładunku, ze względu na ich zdolność do tworzenia wysoce uporządkowanych jednowymiarowych struktur kolumnowych z nakładającymi się orbitalami  $\pi$ . W literaturze z ostatnich lat można znaleźć potwierdzenie występowania dużej ruchliwości nośników ładunku w DCK [4]. Pomiary te otrzymano przy użyciu radiolizy impulsowej, co pozwoliło na określenie jedynie mikroskopowej ruchliwości w obrębie kilku cząsteczek. Obszar ten wolny jest od defektów strukturalnych i chemicznych zanieczyszczeń. Pomiary takie nie odzwierciedlają zachowania się materiału w układach optoelektronicznych, gdzie odległości pomiędzy elektrodami są znacznie większe, a transport jest zakłócony poprzez defekty, które powodują utworzenie się pułapek lub centrów rekombinacyjnych. Ponadto

w jednowymiarowym układzie zapuławkowane ładunki znacznie utrudniają przepływ pozostałych nośników wzdłuż tej samej kolumny. Dotychczas ukazało się tylko kilka publikacji prezentujących bezpośrednie pomiary makroskopowej ruchliwości, takich jak metoda PFS (ang. Time-of-Flight), w których nośniki ładunku muszą przebyć cały dystans pomiędzy elektrodami [5-7]. Warstwy DCK zazwyczaj wykazują silnie dyspersyjny charakter transportu nośników ładunku. Ruchliwość nie może być wyznaczona z powodu braku w obserwowanym zaniku fotoprądu charakterystycznego punktu, który wskazuje „czas przelotu” nośników ładunku przez obszar międzyelektrodowy. Jednak nawet taki pomiar dostarcza nam informacji o charakterze i czasie życia większościowych nośników ładunku w badanym materiale.

## Materiały i przygotowanie próbek

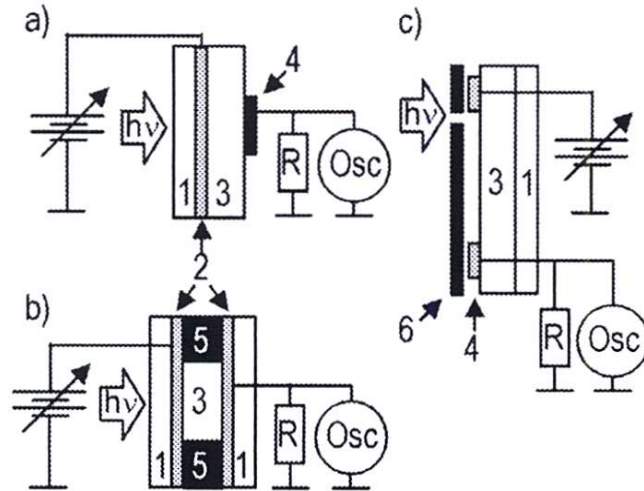
Obiektem badań były dyskotyczne ciekłe kryształy: pochodne heksabenzokorononów (HBC) [8], heksaheksylotrifenylen (HHTT) [9] oraz pochodna perylenowa PEDI (*SynTec*, Niemcy). HHTT wykazuje przejście do mezofazy ciekłokrystalicznej przy temperaturze  $T_{C \rightarrow LC} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , a przejście do cieczy izotropowej w  $T_I = 93 \text{ }^\circ\text{C}$  [5]. Dla HBC-C12 przejście do mezofazy zachodzi przy  $T_{C \rightarrow LC} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  [4]; HBC-PhC12 jest w mezofazie już w temperaturze pokojowej; PEDI jest materiałem krystalicznym bez mezofazy. Warstwy badanych materiałów otrzymano różnymi technikami: (i) wylewanie roztworów DCK na podłoże szklane z półprzezroczystą warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO), a następnie naparowanie próżniowe elektrody aluminiowej; (ii) próżniowa



Rys. 1. Struktury badanych cząsteczek

sublimacja DCK na przewodzące podłoże ITO i późniejsze naparowanie elektrody Al; (iii) wymuszenie orientacji homeotropowej poprzez ściskanie DCK pomiędzy szkiełkami ITO; (iv) układ powierzchniowy został użyty do próby scharakteryzowania transportu nośników ładunku równoległe do podłoża, podobnie jak to ma miejsce w tranzystorach polowych. W tym celu naparowano

dwie elektrody Al na powierzchni próbki w odległości 3mm (rys. 2c), następnie podczas pomiaru próbkę przykrywano, pozostawiając jedynie do oświetlenia wąski pasek (0.3 mm).



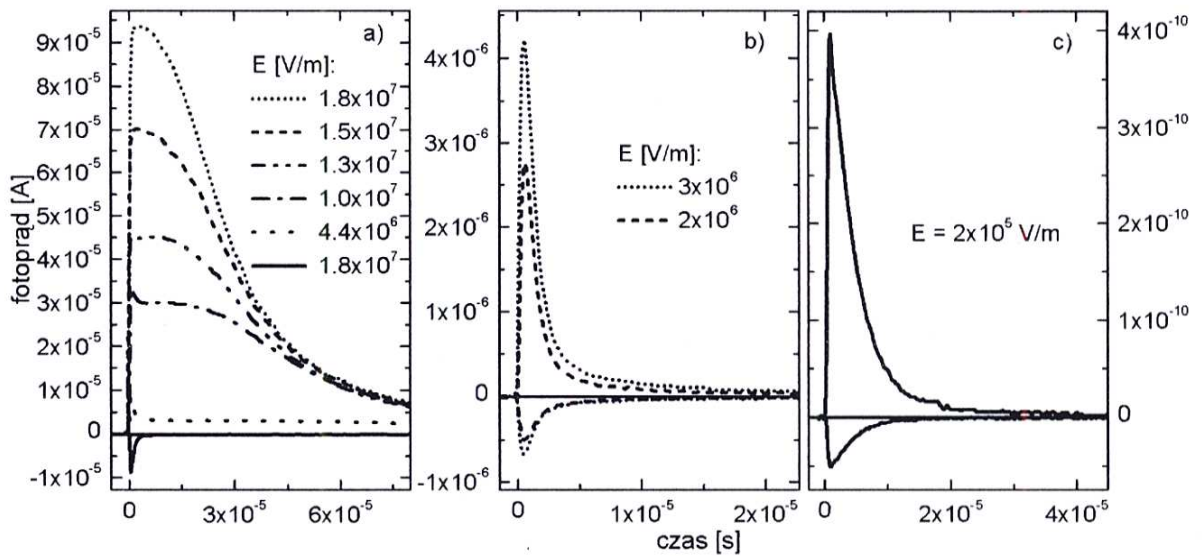
Rys. 2. Układy próbek: a) warstwowa naporowana; b) warstwowa ściskana; c) powierzchniowa; 1-szkło; 2-ITO; 3-DCK; 4- Al.; 5-dystans; 6-osłona

## Pomiar fotoprądu skrośnego

Pomiary PFS polegały na oświetleniu próbki poprzez półprzezroczystą elektrodę krótkim (5 ns) i silnie absorbowanym impulsem ( $\lambda_{\text{exc}} = 355/532$  nm) z lasera Nd:YAG, a następnie na obserwacji czasowej zależności fotoprądu płynącego poprzez próbkę. Pomiary przeprowadzono dla dwóch konfiguracji elektrod: „warstwowej”, w celu zbadania transportu skrośnego i „powierzchniowej”, w celu zbadania transportu wzdłuż powierzchni warstwy. Obserwacji przebiegów fotoprądu dokonywano na oscyloskopie cyfrowym Hewlett Packard 54510B (50  $\Omega$ ). Dla pomiarów o słabym sygnale i długich czasach używano dodatkowego wzmacniacza (50  $\Omega$ , 2  $\mu$ s czas narastania) [6]. Czas przelotu nośników ładunku przez próbkę  $t_T$  można wyznaczyć z przecięcia się stycznych na wykresie podwójnie logarytmicznym czasowej zależności fotoprądu. Ruchliwość otrzymujemy z zależności:  $\mu_{\text{TOF}} = d/t_T E$ , gdzie  $E = V/d$  jest przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym [5-7].

## Wyniki pomiarów i ich dyskusja

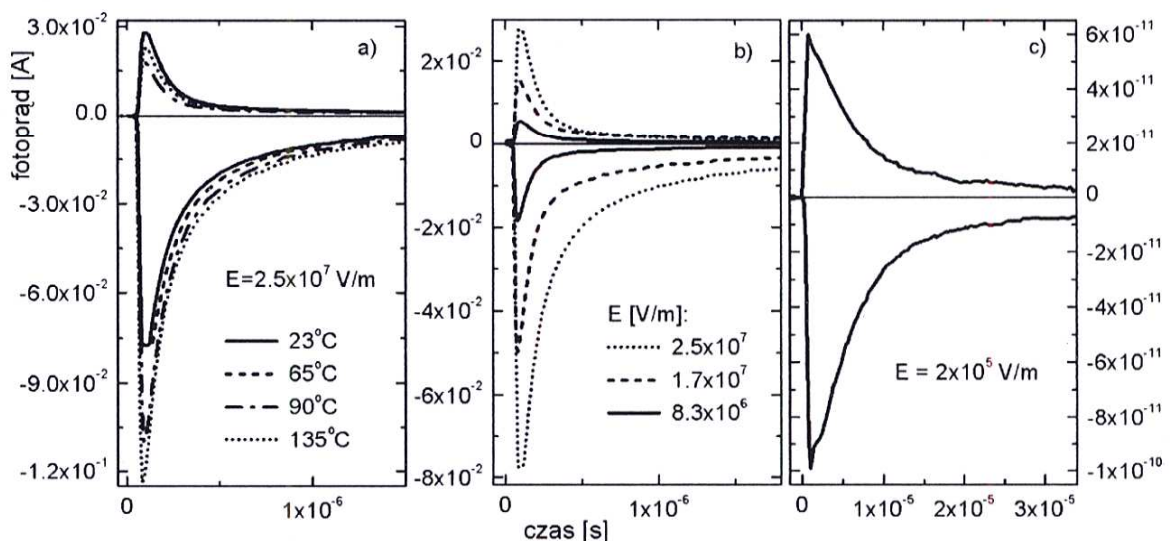
Rys. 3a przedstawia wyniki dla ściśniętej próbki HHTT, po schłodzeniu z fazy izotropowej do mezofazy. Można zaobserwować charakterystyczny „uskok fotoprądu”, wskazujący „czas przelotu”  $t_T$  (przebiegi w skali podwójnie logarytmicznej na rys. 7b). Przebiegi fotoprądowe były wystarczająco wolne (w zakresie 10 – 200  $\mu$ s), aby zastosować wzmacniacz, co pozwoliło na zwiększenie zakresu pomiarowego. W temperaturze pokojowej sygnał PFS wykazywał cha-



**Rys. 3.** Sygnały PFS dla próbek HHTT: a) ściskana ( $d = 23\mu\text{m}$ ,  $T = 78^\circ\text{C}$ ); b) wylewana ( $d = 3\mu\text{m}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ); c) powierzchniowa ( $d = 5\mu\text{m}$ , odległość pomiędzy elektrodami Al 3mm,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

rakter dyspersyjny, zgodnie ze wcześniejszymi wynikami przedstawionymi przez Adama i innych [5]. Pomiar dla próbki z naporowaną elektrodą Al oraz dla próbki z powierzchniowym układem elektrod dały sygnały wskazujące na silnie dyspersyjny charakter transportu (rys. 3b i 3c). Należy jednak zwrócić uwagę, że dla wszystkich przebadanych układów, występuje podobna asymetria sygnału w zależności od polaryzacji oświetlanej elektrody. W HHTT dziury posiadają większą ruchliwość, ponieważ dla dodatniej polaryzacji występuje silniejszy fotoprąd.

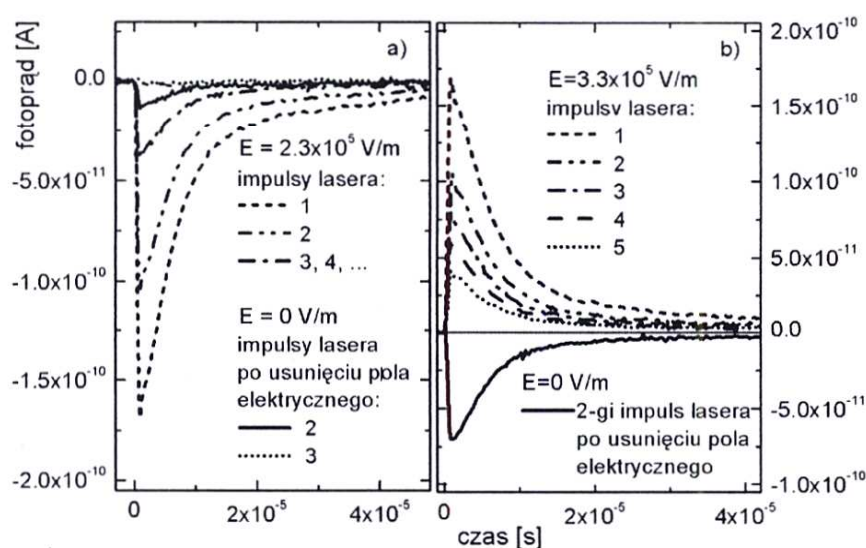
Pomiary fotoindukowanego zaniku potencjału powierzchniowego [10] pokazały, że w PEDI wydajność fotogeneracji jest znacznie wyższa niż w HBC, co wyjaśnia wysoką intensywność fotoprądu obserwowanego w pomiarach PFS. Pomimo tego pomiary dla PEDI przeprowadzone w szerokim zakresie temperatur (rys. 4a) i dla różnych natężeń pola (rys. 4b) ujawniają jedynie szybki



**Rys. 4.** Sygnały PFS dla próbek PEDI: a) naporowana ( $d = 1.2\mu\text{m}$ ) dla różnych temperatur; b) ta sama próbka dla różnych pól elektrycznych ( $T = 23^\circ\text{C}$ ); c) powierzchniowa ( $d = 6\mu\text{m}$ , odległość pomiędzy elektrodami Al 3mm,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

zanik fotoprądu bez widocznego  $t_T$ , nawet w skali logarytmicznej (rys. 9a). Można sądzić, że przebieg fotoprądu w PEDI jest ograniczony rekombinacją i pułapkowaniem nośników ładunku. Asymetria fotoprądu jest odwrotna niż w HHTT, zatem elektrony w PEDI są bardziej ruchliwe niż dziury. Na rys. 4a fotoprąd wzrasta ze wzrostem temperatury, co można wytłumaczyć szybszym uwalnianiem nośników ładunku z pułapek. Powierzchniowy układ wykazuje transport dyspersyjny (rys. 4c).

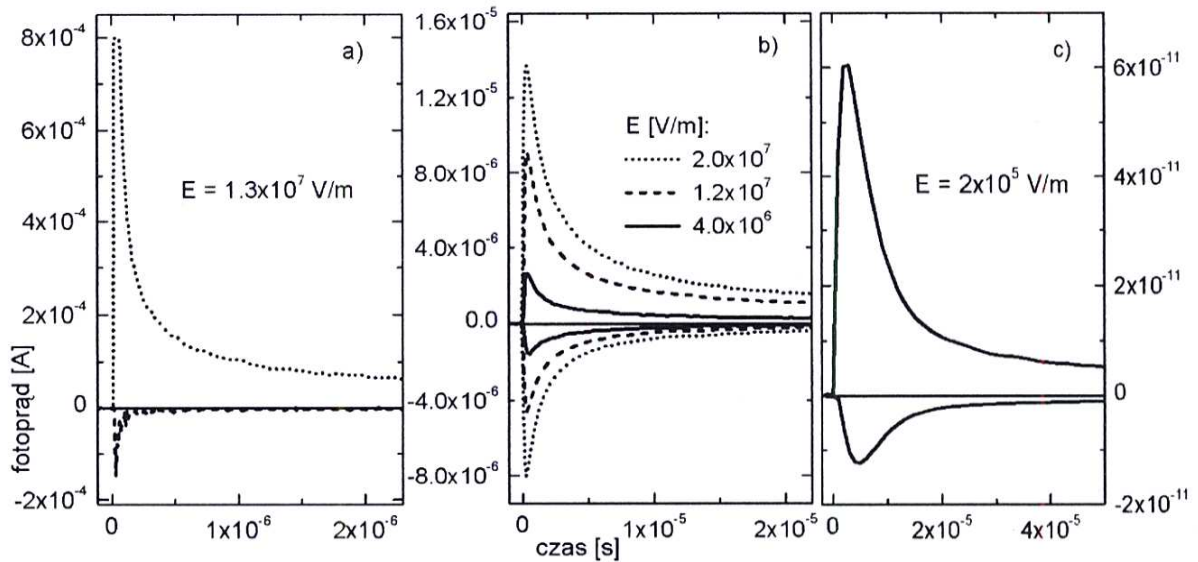
Gromadzenie się ładunku przestrzennego, utworzonego przez mniej ruchliwe dziury, zwiększa rekombinację wygenerowanych światłem elektronów. Można to zaobserwować wykonując serię pomiarów w próbce PEDI z powierzchniowym układem elektrod. Rys. 5 przedstawia serię pomiarów wykonanych w odstępach czasowych pomiędzy kolejnymi impulsami lasera równych 1s. Dla ujemnej polaryzacji oświetlanej elektrody spadek intensywności fotoprądu obserwowany jest tylko po pierwszych 3 – 4 impulsach, a kolejne sygnały wydają się już stałe. Z kolei dla dodatniej polaryzacji fotoprąd sukcesywnie maleje, aż do momentu zaniku. Po impulsie lasera bez pola zewnętrznego, obserwuje się przepływ prądu depolaryzacji, wywołanego ruchem ładunków we wbudowanym polu, utworzonym przez wcześniej zapułapkowane dziury. Analogiczny efekt obserwowano dla HBC-PhC12, lecz dla przeciwnej polaryzacji, co potwierdza, że ruchliwość dziur jest tam znacznie większa.



Rys. 5. Serie dla powierzchniowej próbki PEDI, polaryzacja: a) ujemna; b) dodatnia

Rys. 6 przedstawia przebiegi fotoprądu dla różnych próbek HBC-PhC12. We wszystkich przypadkach, nawet dla próbki ściskanej, kształt sygnału wskazuje na silnie dyspersyjny charakter transportu. Reprezentacja logarytmiczna (rys. 7a) także nie ujawnia charakterystycznego „uskoku fotoprądu”. Należy jednak zwrócić uwagę na znacznie większą intensywność fotoprądu dla próbki ściskanej, w porównaniu do wylewanej, mimo iż ta pierwsza ma większą grubość. Procedura ściskania wprowadziła częściowe uporządkowanie próbki, zwiększając przewodnictwo. Asymetria sygnałów dla HBC-PhC12 wskazuje, że

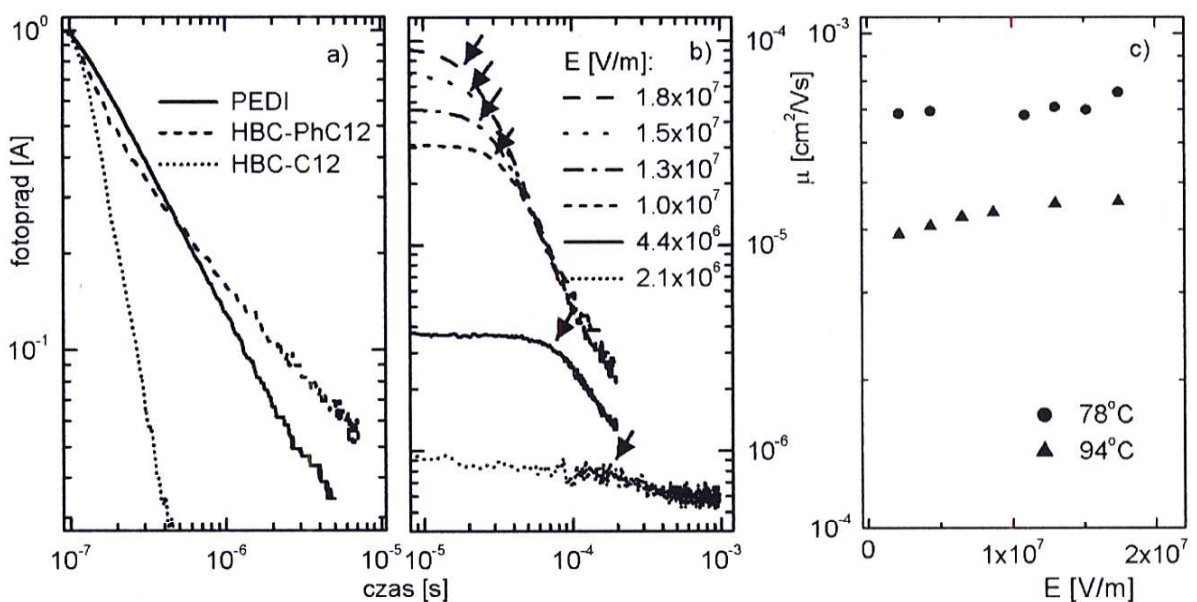
dziury mają tutaj większą ruchliwość niż elektrony. Podobną asymetrię sygnałów otrzymano dla próbek HBC-C12.



**Rys. 6.** Sygnały PFS dla HBC-PhC12: a) ściskana ( $d = 15 \mu\text{m}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ); b) wylewana ( $d = 3 \mu\text{m}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ); c) powierzchniowa ( $d = 5 \mu\text{m}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## Wnioski końcowe

W nieorientowanych warstwach DCK zaobserwowano dyspersyjny charakter transportu wynikający z silnego pułapkowania i rekombinacji wygenerowanych światłem par nośników ładunku. Dla próbek HHTT typu



**Rys. 7.** Znormalizowane przebiegi fotoprądu dla ściskanych próbek w reprezentacji podwójnie logarytmicznej: a) PEDI i HBC; b) HHTT (strzałki wskazują „czasy przelotu”); c) zależność ruchliwości od pola elektrycznego dla HHTT w różnych fazach

„warstwowego”, w których wymuszono homeotropową orientację cząsteczek, uzyskano sygnał PFS typowy dla transportu niedispersyjnego, co pozwoliło na wyznaczenie ruchliwości nośników ładunku. Wyznaczono zależność ruchliwości nośników ładunku od natężenia pola elektrycznego. Pomiar PFS w różnych

temperaturach wykazały wpływ przemian fazowych na wartość ruchliwości nośników.

Asymetria przebiegów fotoprądu dla polaryzacji dodatniej i ujemnej, zarówno dla próbek wykazujących dyspersyjny, jak i niedyspersyjny charakter transportu, pozwoliła na określenie znaku bardziej ruchliwych nośników ładunku w badanych materiałach. I tak dla HBC i HHTT są to dziury, a dla PEDI elektrony.

Praca finansowana przez Komisję Europejską, projekt DISCEL (G5RD-CT-200-00321), oraz projekt współpracy dwustronnej (6/2004/CZ). A.R. dziękuje IUPAC (2002-047-1-400) za umożliwienie badań w IMC w Pradze.

## Literatura

1. Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R.H. i MacKenzie, J.D., *Sci.*, **293**, 1119 (2001).
2. O'Neill, M. i Kelly, S.M., *Adv. Mater.*, **15**, 1135 (2003).
3. Simpson, Ch.D., Wu, J., Watson, M.D. i Müllen, K., *J. Mater. Chem.*, **14**, 494 (2004).
4. van de Craats, A.M., Warman, J.M., Fechtenkötter, A., Brand, J.D., Harbison, M.A. i Müllen, K., *Adv. Mater.*, **11**, 1469 (1999).
5. Adam, D., Schuhmacher, P., Simmerer, J., Häussling, L., Siemensmeyer, K., Etzbach, K.H., Ringsdorf, H. i Haarer, D., *Nature*, **371**, 141 (1994).
6. Nešpůrek, S., Pflieger, J., Brynda, E., Kminek, I., Kadashchuk, A., Vakhnin, A. i Sworakowski, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. **355**, 191 (2001).
7. Borsenberger, P.M. i Weiss, D.S., *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, (New York - Marcel Dekker Inc. 1993).
8. Fechtenkötter, A., Tchegotareva, N. i Müllen, K., *Tetrahedron*, **57** 3769 (2001).
9. Kohne, B., Poules, W. i Praefke, K., *Chem. Ztg.*, **108**, 113 (1984).
10. Miskiewicz, P., Rybak, A., Jung, J., Glowacki, I., Ulanski, J., Geerts, Y., Watson, M. i Müllen, K., *Synth. Met.*, **137**, 905 (2003).