

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GABRIELE GIRO, PIER GIORGIO FUOCHI, SERGIO  
DELLONTE, ALBERTO BRECCIA

**Conducibilità elettrica di composti organici e  
biologici. Parte VI. Proprietà fotoconduttrici di  
selenoderivati organici: selenoxantone**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.4, p. 627–633.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1973\\_8\\_54\\_4\\_627\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_4_627_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di  
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le  
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



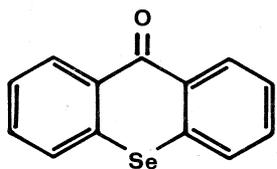
**Chimica.** — *Conducibilità elettrica di composti organici e biologici.* Parte VI. *Proprietà fotoconduttrici di selenoderivati organici: selenoxantone.* Nota di GABRIELE GIRO (\*), PIER GIORGIO FUOCHI (\*), SERGIO DELLONTE (\*) e ALBERTO BRECCIA (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — In this paper photoconductivity spectrum of Selenoxanthone thin layers is reported. Two different mechanisms are proposed to explain the data obtained in the case of surface or sandwich cell arrangement. It is shown that the photocurrent is due exclusively to positive carriers whose mobility has been also determined by using a transient technique.

#### INTRODUZIONE

Le sostanze organiche, quali idrocarburi aromatici, coloranti, polimeri, che presentano buone proprietà fotoconduttrici, effetti fotovoltai ed elettroluminescenti [1], sono state oggetto in questi ultimi anni di notevole interesse. Anche nei nostri Laboratori si studiano da tempo le proprietà elettriche e fotoconduttrici di sostanze organiche, non solo qualitativamente, ma anche quantitativamente, sia con tecniche stazionarie che transienti. Questi studi sono rivolti alla conoscenza del meccanismo di fotogenerazione, l'efficienza di generazione, il diverso contributo alla corrente degli elettroni e delle lacune e le proprietà che regolano il trasporto delle cariche all'interno delle sostanze stesse [2, 3, 4].

È nostro intento presentare con questa Nota, le proprietà fotoconduttrici, sia allo stato stazionario che transiente, di films di selenoxantone(I).



selenoxantone

I

L'interesse per questa sostanza, dovuto alla presenza del selenio, ottimo fotoconduttore, come eteroatomo in una molecola organica, si riallaccia agli studi delle proprietà conduttrici di alcuni selenoderivati organici simili rilevate già nel 1968 [5].

(\*) Laboratorio di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del Consiglio Nazionale delle Ricerche - Bologna.

(\*\*) Cattedra di Chimica Generale - Facoltà di Farmacia.

(\*\*\*) Nella seduta del 14 aprile 1973.

## PARTE SPERIMENTALE

Il selenoxantone(I), prodotto per sintesi [6], è stato ricristallizzato più volte da alcool etilico, ed infine sublimato. È stato quindi evaporato ( $10^{-5}$  mmHg) su lastre di quarzo allestite per misure di fotoconduttività sia di volume che di superficie. La cella a superficie, mostrata in fig. 1 A, era del tipo descritto in altro lavoro [4].

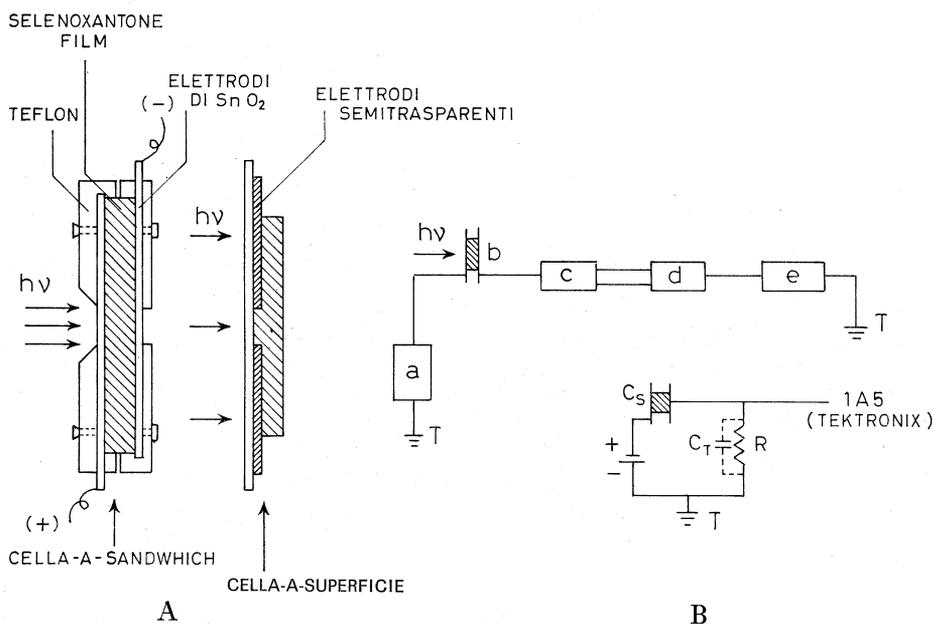


Fig. 1. - A) Celle adoperate per misure di fotoconduttività. B) Diagramma a blocchi del sistema usato per misure transienti: *a*) alimentatore, *b*) campione, *c*) cathode follower, *d*) amplificatore differenziale, *e*) oscilloscopio; circuito semplificato per misure integrate;  $C_s$  = capacità cella di misura;  $C_T$  = capacità totale (campione, cavi, ecc.);  $R$  = resistenza di misura.

La cella a « sandwich », sempre in fig. 1 A, era costituita da uno strato sottilissimo di selenoxantone evaporato su lastre di quarzo ottico rese conduttive con  $\text{SnO}_2$  (elettrodi trasparenti alle lunghezze d'onda di lavoro). Le lastre venivano quindi pressate insieme ed il contatto garantito mettendo il tutto in una morsa munita di un dispositivo riscaldante [7].

Tutte le misure sono state eseguite in ambiente inerte.

I dati di fotoconduttività al variare della lunghezza d'onda della luce incidente, sono stati registrati e corretti come da lavori precedenti [3].

Le proprietà di trasporto dei portatori di carica positivi (lacune) sono stati studiati per mezzo di una tecnica ad impulsi, con cella a « sandwich ». Un campo elettrico stazionario veniva mantenuto attraverso il campione mediante un generatore di tensione Keithley 246. L'elettrodo di raccolta

era collegato con un « cathode follower » con uscita differenziale avente una impedenza di ingresso di  $10\text{M}\Omega$  ed una resistenza di uscita di  $2 \cdot 10^2 \Omega$ . Il segnale di uscita del cathode follower veniva inviato in un amplificatore differenziale Tektronix 1A5 e quindi ad un oscillografo 454 sempre della Tektronix (fig. 1 B).

Per generare le cariche elettriche alla superficie del campione è stato usato un breve impulso di luce ottenuto con uno strobotac G.R. 1531A della durata di  $2 \pm 1 \mu\text{sec}$ .

La costante di tempo del circuito di misura (RC) era grande rispetto alla durata dell'evento da registrare (tempo di transito delle cariche) così che il circuito stesso agisse da integratore; il segnale osservato all'oscillografo era l'integrale rispetto al tempo della corrente generata. La costante di tempo calcolata risulta di  $10^{-3}$  sec.

Gli spessori dei campioni presi in esame variavano da 50 a  $150 \mu$ . Lo spettro di assorbimento ottico su di un campione di selenoxantone allo stato solido è stato rilevato usando uno spettrofotometro Perkin Elmer 356.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

a) *Fotoconducibilità stazionaria.* – Gli spettri di fotoconducibilità ottenuti sono mostrati in fig. 2.

La curva *b* riporta la variazione della fotocorrente in funzione della lunghezza d'onda nel caso di una cella a sandwich irradiando l'elettrodo positivo.

Come si può vedere, nell'intervallo di lunghezze d'onda prese in considerazione, lo spettro di fotoconducibilità ha un andamento simile allo spettro di assorbimento ottico allo stato solido (*a*). L'analogia fra i due spettri ci induce ad ipotizzare un meccanismo di generazione del tipo eccitone-superficie [8].

Mantenendo lo stesso dispositivo sperimentale, invertendo però la polarità dell'elettrodo illuminato, che in questo caso era negativo, non abbiamo ottenuto una variazione di conducibilità tale da far pensare ad un effetto dovuto alle cariche negative. Possiamo quindi affermare che nel nostro caso, le cariche positive sono le responsabili della fotoconducibilità nel selenoxantone.

In fig. 2 c è mostrato l'andamento della fotocorrente con la lunghezza d'onda della luce incidente, nel caso di una cella a superficie. Come si può notare, lo spettro di fotoconducibilità ha un andamento diverso dallo spettro di assorbimento ottico (*a*): i massimi di fotocorrente sono spostati infatti verso lunghezze d'onda maggiori. Questo fenomeno, abbastanza comune per le sostanze organiche [9, 10], si potrebbe spiegare a nostro avviso col fatto che con radiazioni molto assorbite ( $\epsilon$  elevati), pur formandosi un notevole numero di portatori di carica liberi in vicinanza della superficie, si ha una elevata perdita degli stessi per ricombinazione e per il fatto che, in tale zona di generazione è massima la concentrazione dei centri di intrappolamento [1] (dislocazioni, impurezze, gas adsorbiti, etc.).

Con radiazioni poco assorbite invece (valori di  $\epsilon$  più bassi), a parità di intensità fotonica, la luce crea un numero di portatori di carica liberi uguale al caso precedente, distribuiti però uniformemente in una zona più ampia poiché la penetrazione della luce, in queste condizioni, è maggiore.

Di conseguenza, diminuendo la concentrazione dei portatori di carica liberi, da una parte si fa sentire di meno la perdita per ricombinazione, e dall'altra diminuisce la probabilità di intrappolamento a causa della minore

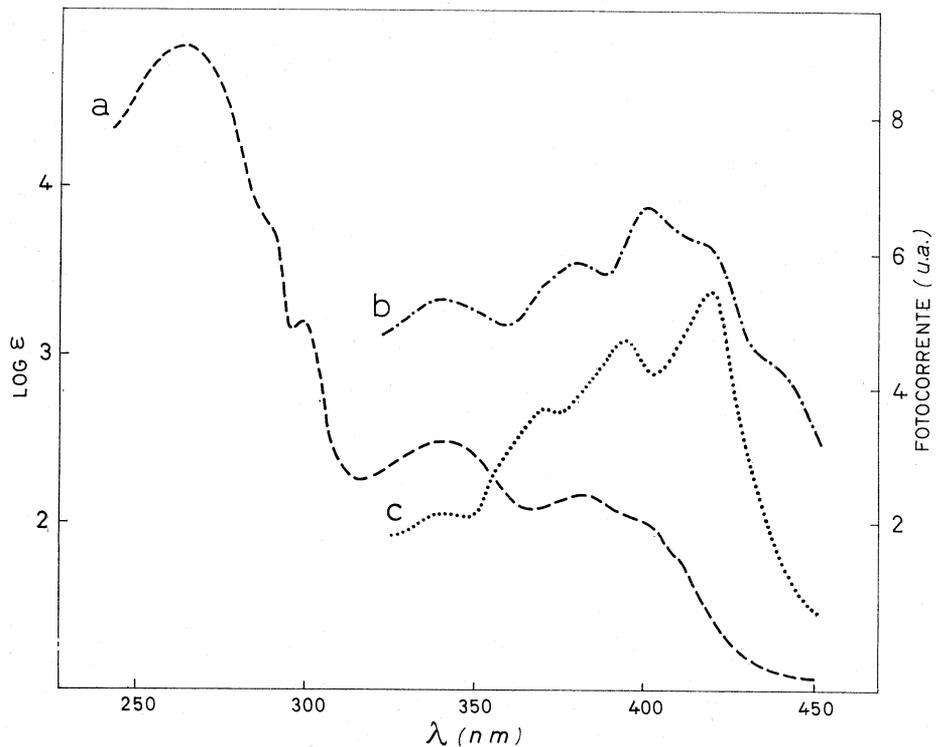


Fig. 2. - *a*) Spettro di assorbimento ottico di un campione di Selenoxantone(I) allo stato solido; *b*) Risposta spettrale della fotoconducibilità di films di (I) usando una cella a « sandwich »; *c*) Risposta spettrale della fotoconducibilità di films di (I) adoperando una cella a superficie.

concentrazione dei centri di intrappolamento all'interno della sostanza. Per confermare quanto sopra esposto e cioè che le lacune sono la causa della fotocorrente nei campioni da noi studiati di selenoxantone e che i fenomeni di intrappolamento condizionano le misure di fotocorrente, sono state eseguite misure di fotoconducibilità transiente.

*b) Fotoconducibilità transiente.* - Sono state eseguite misure sia illuminando l'elettrodo positivo che il negativo. Solo nel primo caso abbiamo ottenuto risultati favorevoli e questo fatto conferma le conclusioni cui si era giunti con le misure di fotoconducibilità stazionaria che individuavano nelle lacune la causa della fotoconducibilità.

La fig. 3 mostra la variazione, con il campo elettrico, del tempo di transito delle cariche positive di campioni di selenoxantone. Gli oscillogrammi mostrano chiaramente un arrotondamento. L'assenza di una variazione evidente nelle curve (mancanza di un angolo ben definito) al massimo della ampiezza del segnale di tensione, si può attribuire alla presenza di carica spaziale oppure ad un aumento nel tempo dello spessore del pacchetto di cariche generate dal flash (larghezza del fronte di portatori) dovuto sia alla diffusione che alla natura statistica dell'intrappolamento e successiva liberazione dalle trappole [12].

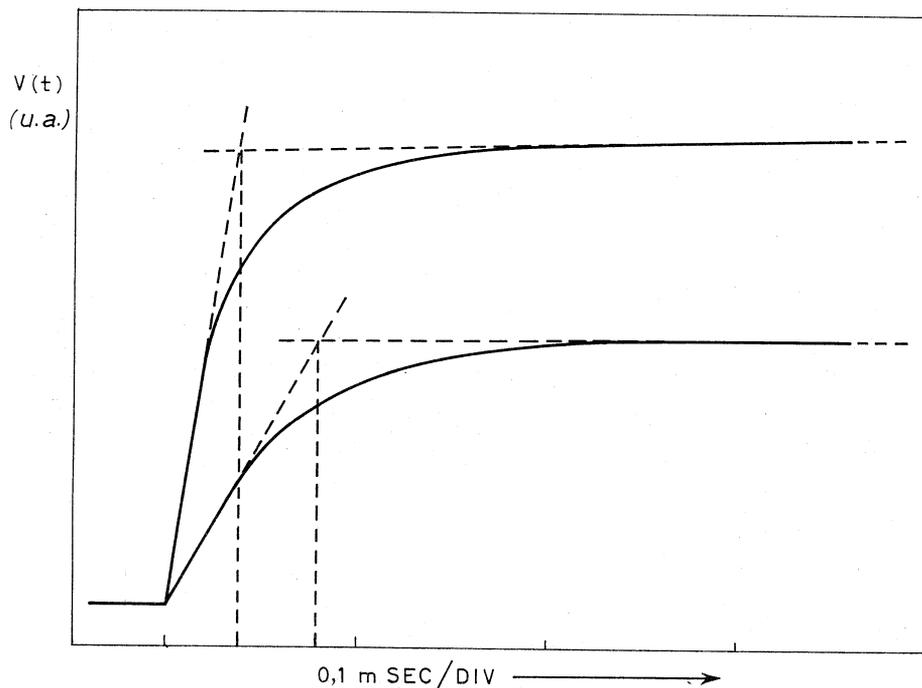


Fig. 3. - Variazione della fotocorrente in funzione del voltaggio applicato. Curva inferiore: 80 V, curva superiore: 160 V. Base dei tempi: 0,1 msec/m.

Ciò è ulteriormente confermato dall'aumento di corrente che si registra qualora si aumenti la tensione applicata al campione mantenendo costante sia l'intensità fotonica che la resistenza su cui si preleva il segnale.

Un'altra caratteristica dei campioni di selenoxantone è la riduzione del segnale quando questi vengono colpiti da tre-quattro impulsi successivi di luce (frequenza due lampi/sec.).

Questo fenomeno può essere spiegato sia ammettendo la presenza di una polarizzazione persistente, sia con un intervallo di tempo fra impulsi successivi non sufficientemente lungo da permettere una fuoriuscita completa dalle trappole, per cui ad ogni impulso successivo, i portatori si muovono sotto un campo elettrico più basso dovuto alla carica intrappolata accumulata durante gli impulsi precedenti [13].

Per evitare quanto detto sopra, prima di ogni misura vennero cortocircuitati i due elettrodi e si è illuminato il campione per due minuti ad una frequenza di 1000 impulsi per secondo. In questa maniera gli effetti notati sopra vengono annullati.

Nonostante l'arrotondamento delle curve ottenute, è possibile ugualmente risalire al tempo di transito prolungando le due porzioni lineari della curva. Il punto d'incontro delle due rette dà il valore desiderato [11].

Il valore della mobilità delle lacune si calcola dalla formula:

$$u_+ = \frac{d^2}{VT_{tr}}$$

dove  $d$  è lo spessore del campione,  $V$  la tensione applicata e  $T_{tr}$  il tempo che si legge direttamente dagli oscillogrammi.

Il valore da noi ottenuto per le lacune è di  $0,036 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ; esso è in buon accordo con i valori di mobilità di altre sostanze organiche allo stato amorfo ottenuti da altri Autori [1, 14].

Inoltre bisogna tenere presente che la mobilità dei portatori di carica è influenzata notevolmente dalla distribuzione in energia delle trappole e dal numero delle stesse. Infatti il valore che noi abbiamo calcolato per la mobilità, è un valore di « mobilità di deriva ». Tale valore deriva da dati ottenuti tramite misure del tempo di transito delle cariche che, naturalmente, tiene conto del tempo che ciascun portatore di carica spende nelle trappole (tempo di intrappolamento) così che la velocità vera, durante tutto il tragitto dalla zona di generazione all'elettrodo di raccolta, sarà minore della velocità microscopica (cioè in assenza di trappole).

## CONCLUSIONI

Le misure di fotoconducibilità in stato stazionario mostrano le buone proprietà fotoconduttrici del Selenoxantone.

Dall'andamento della fotocorrente in funzione della lunghezza d'onda eccitatrice si può ipotizzare il possibile meccanismo di generazione dei portatori di carica sia nel caso della cella a sandwich che a superficie.

Le misure transienti mettono in evidenza che solo le lacune sono responsabili della fotoconducibilità osservata, poiché probabilmente l'intrappolamento diminuisce il tempo di vita delle cariche negative abbassandolo ad un punto tale da rendere impossibile misurarne il tempo di transito, nelle condizioni sperimentali qui adottate.

Il basso valore della mobilità delle lacune, pur entrando nella norma, è stato interpretato come dipendente soprattutto dal forte intrappolamento sia superficiale che di corpo caratteristico di tutti i campioni qui studiati.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano per le interessanti ed utili discussioni durante lo svolgimento del presente lavoro.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. GUTMANN e L. E. LYONS, *Organic Semiconductors*, John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1967.
- [2] P. G. DI MARCO, F. BOLLETTA, S. EMMI e G. GIRO, *La chimica e l'industria*, 53, 571 (1971).
- [3] G. GIRO e P. G. DI MARCO, « *Atti Acc. Naz. Lincei* », 51, 371 (1971).
- [4] P. G. DI MARCO e G. GIRO, dati da pubblicare.
- [5] A. BRECCIA, S. DELONTE, P. G. FUOCHI e G. NUCIFORA, *Radiation Chemistry*, Vol. II, « *Adv. Chem. Series* », 82, Washington, D. C. 1968, p. 541.
- [6] R. LESSER e R. WEISS, « *Berichte der Deutschen Chem. Ges.* », 47, 2510 (1914).
- [7] D. NORTHROP e O. SIMPSON, « *Proc. Roy. Soc.* », 243, 124 (1956); 244, 377 (1958).
- [8] O. H. LE BLANC JR., *Physics and Chemistry of Organic Solid State*, D. R. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger Eds., Vol. III, Interscience, N. Y. 1965.
- [9] J. KOMMANDEUR e W. G. SCHNEIDER, « *J. Chem. Phys.* », 28, 582 (1958).
- [10] L. E. LYONS e J. C. MACKIE, « *J. Chem. Soc.* », 3661 (1957).
- [11] A. R. ADAMS e W. E. SPEAR, « *J. Phys. Chem. Solids* », 25, 1113 (1964).
- [12] M. A. LAMPERT e P. MARK, *Current Injection in Solids*, Edited by H. G. Booker and N. De Claris, Academic Press, N. Y.-London 1970.
- [13] A. MANY, M. SIMHONY, S. Z. WEISZ e Y. TEUCHER, « *J. Phys. Chem. Solids* », 25, 721 (1964).
- [14] M. KRYSZEWSKI e A. LIPINSKI, from « 4th Molecular Crystal Symposium », Enschede, July 9 december 1968.