

聚丁二炔晶体中的光生载流子输运机理的探讨*

彭景翠

(湖南大学应用物理系 长沙 410082)

摘要 通过分析聚丁二炔(PDA'S)中的稳态和瞬态光电流衰减的光生载流子迁移率,提出了一个新的光生载流子输运模型。认为光电流衰减的初始快速(ps级)分量是由于广延带态中的“热”载流子,而较长时间(ns级)的分量是由于缺陷(如链端等)支配着输运,是其一维特性的结果。

关键词 光生载流子,稳态光电流,载流子迁移率,载流子输运,光电流衰减,瞬态光电流

聚丁二炔(PDA'S)晶体中的光生载流子输运特性与大多数的聚合物不同,主要体现在:(1)最低的电子激发是链上电子的激发,故光生载流子沿共轭链架运动,不会在悬挂侧基团之间跳跃;(2)沿链的最近邻C—C间距是0.12nm左右,而最近的链间距离是0.7nm左右^[1];沿链的电子-晶格耦合远大于相邻链间的耦合,使得这种材料可作为理想的一维光导体。

几年以前,Donovan和Wilson根据对PDA-TS光电流(利用10ns的激光脉冲所激发)的测量,得出结论^[2]:载流子沿准一维PDA-TS单链的运动显示出某些极有趣的、不寻常的特性:首先,在非常低的电场(约1Vcm⁻¹)下,荷电载流子的漂移速度出现饱和,其值为 $V_d = 2 \times 10^5 \text{cm s}^{-1}$,和声速相近;第二,在低场范围,载流子的迁移率约为 $2 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$,这是一个非常大的值。另一方面,Moses等人根据对PDA-TS在室温、ns级的范围,对瞬态光电流的测量,得出其迁移率约为 $5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 的结论^[3]。最近,Yang等人对PDA-TS中的载流子漂移速度进行了直接测量^[4],结果表明,电场在 $0.8-1.5 \times 10^4 \text{V cm}^{-1}$ 的范围,载流子的漂移速度约是 $5-6 \times 10^6 \text{cm s}^{-1}$,且与电场强度无关。

由上述可见,关于PDA-TS中,光生载流子的迁移率,不同的实验相差5个数量级,这个巨大的分歧,至今未得到满意的理论解释。这篇文章的目的在于通过分析PDA-TS中的迁移率来探讨其光生载流子的输运机理,因为目前关于PDA-TS中载流子运动的争论,主要集中在关于通常的迁移率的概念上。一种论点认为^[4]:在上述场强范围内,当漂移速度饱和时,由 $V_d = \mu F$ (V_d 是漂移速度, F 是外加电场)所定义的迁移率(μ)是没有意义的;然而,我们认为:通过分析不同场强和时间范围的迁移率 μ ,可以探讨PDA-TS中的光生载流子的输运机理。

PDA-TS 中光生载流子的迁移率及其产生和复合的机理

设 $n(t)$ 是时刻 t 的光生载流子密度,速率方程为:

* 1992-6-11收稿

$$\frac{dn(t)}{dt} = (\eta\phi)N_{ph}[1 - \exp(-\alpha\delta)] - n(t)/\tau - \beta n^2(t) \quad (1)$$

在低入射光流密度下,稳态光电流由上式解出为:

$$I_{st} = e(\eta\phi)\mu\tau N_{ph}[1 - \exp(-\alpha\delta)]F/d \quad (2)$$

其中 η 是产生一束缚的电子-空穴对的量子效率, ϕ 是电子(空穴)被热化 (thermalized) 后逃脱与空穴(电子)复合的几率, d —电极间距, N_{ph} —入射光子流密度, α —吸收系数, 是人射光子能量的函数, δ —样品厚度, μ —迁移率, F —外加电场, τ —线性复合载流子寿命, β —非线性复合系数.

Donovan 等人利用氮激光脉冲 $T_L = 10ns$, 测量沿链的光电流^[5], 利用下式计算峰值电流,

$$I_p = eN_{ph}(\eta\phi)T_L V_d/d, \quad T_L < \tau, \quad (3)$$

V_d 为漂移速度, 一旦条件 $\tau < T_L$ 达到, 则有:

$$I_p = eN_{ph}(\eta\phi)\tau V_d/d. \quad (3')$$

由方程(2)、(3)和(3'), 可得稳态时的迁移率,

$$\mu_{st} = \begin{cases} (I_p/I_{st})T_L V_d[\tau F(1 - \exp(-\alpha\delta))]^{-1}, & T_L < \tau, \\ (I_p/I_{st})V_d[F(1 - \exp(-\alpha\delta))]^{-1}, & T_L > \tau_0 \end{cases} \quad (4)$$

一般而言, 在光的照射下, 经过几个 PS 的时间, 光电流即达到稳态; 可适当控制实验条件, 使 $I_{st} = I_p$, 则可由(4)式算出 μ_{st} .

另一方面, 根据瞬态光导实验, Moses 等人测得对于 $F = 3 \times 10^4 Vcm^{-1}$, 在 $t = 4ns$ 的光导 σ 为 $3 \times 10^{-3} scm^{-1[3]}$, 他们利用如下的联系瞬态光电流密度 $\dot{\gamma}_{tr}$ 和瞬态光导 σ 的公式

$$\dot{\gamma}_{tr} = \sigma F \quad (5)$$

$$\sigma = (\eta\phi)\mu_{tr}N_{ph} \quad (6)$$

算出其光生载流子的迁移率为 $5cm^2V^{-1}s^{-1}$, 所用参数为: $N_{ph} = 3 \times 10^{20}cm^{-3}$, $(\eta\phi) = 10^{-3[3]}$.

然而, 根据定义, 有:

$$\dot{\gamma}_{tr} = en(t)V_d \quad (7)$$

其中 $n(t)$ 是在时刻 t 的载流子密度, 求解方程(1), 可得:

$$n(t) = (\beta C \tau)^{-1}[1 - C^{-1}e^{-t/\tau}]e^{-t/\tau} \quad (8)$$

其中 C 是常数为:

$$C = 2[\tau^{-1} + \beta n(0)][2\beta n(0)]^{-1}, \quad (9)$$

其中 $n(0)$ 由初始条件确定; 光电流的尾部是 $3 \times 10^{-5}A$, V_d 约为 $1.8 \times 10^5 cm s^{-1}$, β 是双分子复合系数, 大约是 $10^{-4[3]}$, 一般而言, $(\eta\phi)$ 是 F 的函数(见下面的讨论); 对于初始的快速衰减和较长时间的衰减, τ 是不一样的, 对于前者, τ 取 $1ns$, 对于后者, τ 取 $40ns$ ^[5].

组合方程(5)到(9), 瞬态光电流中的光生载流子迁移率由下式给出:

$$\mu_{tr} = n(0)V_d[(\eta\phi)N_{ph}F(1 + \beta\tau n(0))]^{-1} \times [1 - \beta n(0)(\tau^{-1} + \beta n(0))^{-1}e^{-t/\tau}]e^{-t/\tau} \quad (10)$$

大家知道, 一个光子入射在 PDA 链上时, 将以几率 η 产生一个束缚的电子-空穴对,

它跟很强的激子吸收相竞争, 故 η 是很小的^[6]; 设 Coulomb 捕获半径为 $\gamma_c (=e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon kT))$, 电子和空穴分开的距离为 γ_{th} , 只有当 $\gamma_{th} > \gamma_c$ 时, 被热化(thermalization)的电子(或空穴), 才能对光电流作出贡献, 否则, 又会被复合。与其它的共聚物相比较, PDA'S 中的 γ_{th} 是大的, 故大多数电子-空穴对将被复合。理解这个过程的理论框架最初由 Onsager 所提出^[7]。Monte Carlo 模拟^[8]表明, PDA 单晶由很多具有反射端的有限一维链段所构成(平均链长约为 150nm); 而一维情况下的 Onsager 理论的出发点是对一条无限长链而言; 且该理论的出发点是假定光生载流子是定域的, 而在 PDA-TS 中, 共轭的 π 电子趋向于广延非定域, 虽然电子-空穴对能被 Coulomb 作用自定域, 但仍会出现一定程度的非定域; 再者, Onsager 理论只考虑电子(空穴)的动能为 0 的情形, 当 $h\nu > E_g$ (禁带宽度)时, 电子(空穴)会获得多余的能量 ΔE 。由上述分析可见, 在研究 PDA-TS 中的光生载流子的产生和复合时, 必须对 Onsager 理论进行修正。

一般而言, 在计算光激发电子(空穴)的热化几率时, 必须考虑如下两个因素: 首先, 光生电子-空穴对会沿链扩散, 在扩散过程中引起热化, 这部分仍可用 Onsager 理论来描述: 根据该理论, 在一维情况下, 被热化的电子(空穴)逃脱与空穴(电子)复合的几率是:

$$\phi_{1D} = \frac{e\gamma_{th}^2 F}{\gamma_c kT} \exp(-\gamma_c/\gamma_{th}), \gamma_{th} < \gamma_c, F < kT/e\gamma_c \quad (11)$$

式中 e 是电子电荷, k 是 Boltzmann 常数, F 是外加电场, $\epsilon(\epsilon_0)$ 是介电(静介电)常数, 由(11)式可见, 在低场时, 逃脱复合的几率随电场 F 线性变化, 在没有外场时, 几率为 0。

当 $h\nu > E_g$ (禁带宽度)时, 电子(空穴)由于具有动能, 这会引起冲击(ballistic)(即不经受散射)地热化, 其热化几率可表示为:

$$\phi_b = A \exp(-\Delta U/\Delta E) \quad (12)$$

式中 ΔE 为电子(空穴)所获得的多余的能量, 当 $\Delta E = 0$ 时, $\phi_b \rightarrow 0$, A 是归一化因子, ΔU 为电子(空穴)在与它成对的空穴(电子)的 Coulomb 场中的势垒,

$$\Delta U = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon\gamma_{th}) - \beta F^{1/2} \quad (13)$$

其中 $\beta = 2(e^3/(4\pi\epsilon_0\epsilon))^{1/2}$, $\beta F^{1/2}$ 这一项是由于存在外场时所引起的势垒降低; 这样, 在 γ_{th} 之内, 光激发的电子(空穴)被热化的几率应是这两部分之和, 即 $\phi_b + \phi_{1D}$ 。

第二, 已被热化的电子(空穴)到达链端时, 可能要往回扩散, 也可能引起链间跳跃, 即会偏离沿链的方向, 这个因素可由如下定义的几率 P_i 来表示:

$$P_i = K_F/(K_F + K_d) \quad (14)$$

它反映了沿电场方向链间跳跃和链内往回扩散之间的相互关系, 其中 $K_F \sim F$ 是与外场加速热化有关的速率因子; K_d 测量两个电荷扩散碰撞的速率; 在各向异性媒质中, $K_d \gg K_F$, 一般认为 K_d 与 F 无关^[9], 故有 $P_i \simeq F/F_0$, F_0 是一个常数。

由上面的分析可见, (10)式中的 ϕ 应是

$$\phi_c = (\phi_b + \phi_{1D})P_i \quad (15)$$

故可将(10)式重写成:

$$\begin{aligned} \mu_{ts} = n(0)V_d [\eta P_i (\phi_b + \phi_{1D}) N_{ph} F (1 + \beta\tau n(0))]^{-1} \\ \times [1 - \beta n(0)(\tau^{-1} + \beta n(0))^{-1} e^{-\beta\tau}] e^{-\beta\tau} \end{aligned} \quad (16)$$

注意, 在数值计算时, 对(15)式进行了归一化处理。

结果和讨论

为了清楚地看出迁移率对外加电场的依赖关系, 首先必须知道电子(空穴)逃脱与空穴(电子)复合的几率对电场的依赖关系, 数值结果显示在图 1 中, ϕ_{1D} 是一维 Onsager 逃脱几率, ϕ_b 是冲击逃脱几率, ϕ_c 是本文所提出的模型的数值结果; F_0 是外场的收集

作用和往回扩散之间的作用的量度, 随外场 F 的不同而异, 这里当作调节参数; 根据 PDA 具有良好的结晶和链间距离较大 ($T \sim 0.8\text{nm}$) 的事实, 保持 F/F_0 在 0.2—0.5 之间。图 1 表明, 在 $F < 10^4\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, ϕ_c 与 ϕ_{1D} 相差近 3 个数量

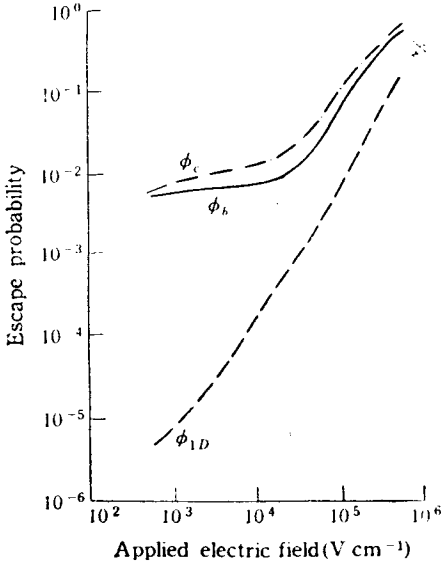


Fig. 1 The probability of escaping recombination of photo-generating carriers plotted against applied electric field ϕ_{1D} is the 1-D Onsager escape probability; ϕ_b is the ballistic escape probability; ϕ_c is the result of presented model in this paper. The parameters are $\epsilon = 6.75$, $T = 295\text{K}$

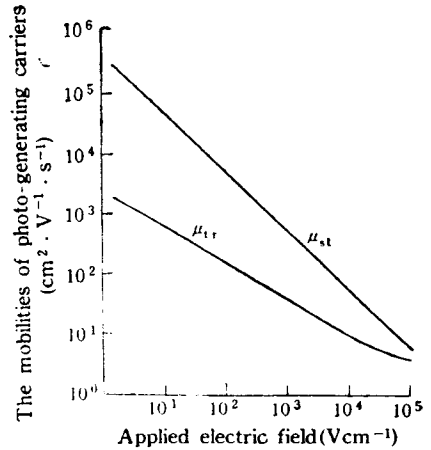


Fig. 2 The stationary and transient mobilities μ_{st} and μ_{tr} of photo-generating carriers plotted against applied electric field, taking $\tau = 4\text{ns}$ for μ_{tr}

级, 只有在高场时, 两者相差不大, 因此, ϕ_{1D} 可看成高场下的近似。

图 2 给出了稳态和瞬态光生载流子迁移率 μ_{st} 和 μ_{tr} 对外加电场的依赖关系。由图可见, 我们的数值结果与有关的实验基本吻合; 如 Donovan 和 Wilson 测量低场下稳态的载流子迁移率为 $2 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[2], Moses 等人测量在 $F = 10^4 \text{Vcm}^{-1}$ 下瞬态的载流子迁移率约为 $5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[3], 理论值与实验值十分接近, 这两个小组测得的迁移率的如此巨大的差别, 反映稳态和瞬态下载流子复合和输运有着不同的机制, 这点在下面还要详细讨论。

Donovan 等人发现: 低场下的光电流衰减由最初的快速 (ps 级) 指数分量和较长时间 (ns 级) 幂次分量 $t^{-\alpha}$ ($\alpha \sim 0.8$ 到 0.95, 依样品而异) 所组成^[2]; 大家知道, $t^{-\alpha}$ 形式的光电流衰减已在非晶态系统中发现。在导带之下, 载流子有着指数陷阱分布。这样的衰减规律也能从指数或高斯尾部中的跳跃 (hopping) 输运而得到, 也能从非常低的格点密度的纯空间无序而得到^[9]。然而, PDA-TS 是一种完整的晶体, 缺陷浓度大约是 10^{-5} , 这

意味着大约每 1.0^5nm 长的链段上存在一个缺陷^[10], 这个浓度比满足 $t^{-\alpha}$ 形式的衰减所需要的缺陷浓度相差约 2 个数量级; 因此我们建议, 缺陷的来源最大的可能是由链端引起的, 因为 PDA-TS 的平均链长估计是 ≈ 300 个单胞, 即等于 150.0nm ^[11]. 如果把(8)式按时间 t 展开, 也可得到光电流的 $t^{-\alpha}$ 衰减形式, 由此可见, 载流子运动是缺陷控制的。

在稳态, 载流子的产生和复合处于平衡, 对于存在陷阱、缺陷和势垒的一维系统, 外加电场对于输运有两个相互制约的影响: 一方面电场使载流子的漂移速度加快, 另一方面也使得它们到达强散射中心—缺陷的速度加快, 正是这两个相互制约的因素, 使得载流子的漂移速度从低场 ($\sim 1 \text{Vcm}^{-1}$) 到高场 ($\sim 1.5 \times 10^3 \text{Vcm}^{-1}$) 的范围内处于饱和。

对于瞬态光电流, 情况则复杂得多: 首先, 载流子的复合机制很难准确确定, 由于捕获能级的存在, 对于低于单电子能隙的人射光子能量, 也观察到显著的光导的存在^[12]; 第二, 瞬态光电流的精确测量受到测量系统时间分辨率的限制。

在瞬态光电流实验中, 低电场下光电流由一个最初的快速 (ps 级) 分量和一个较长时间 (ns 级) 的慢速分量所组成。图 3 表明, 这两种不同的衰减分量对应于两种不同的衰减机制。简单的指数形式对于最初的衰减速率仅给出一个近似值; 我们认为光电流中的最初快速峰主要是由于广延带态中的载流子是“热”的, 因为在 Moses 等人的实验中^[3], 所用的激光光子能量是 2.9 和 2.58eV , $h\nu > E_g (2.4 \text{eV})$, 所产生的电子(空穴)得到多余的能量,

$$\Delta E = h\nu - E_g + e/4\pi\epsilon\gamma_{th} \quad (17)$$

其中 ϵ 是介电常数, 等于 6.75 , ΔE 是受激的电子(空穴)的动能, 动能越大, 则电子(空穴)逃脱空穴(电子)的 Coulomb 吸引而对光电流作出贡献的几率也越大, 在弛豫过程(ps 级)中, 这个多余的能量将很快以发射光子或声子的形式而被耗散。当然, 在最初的衰减中可能涉及成对复合, 因为在 PDA-TS 中存在束缚激子, 在我们的模型中, 成对复合的作用包括在对 $(\eta\phi)$ 的计算中。

一旦光生载流子被产生, 它们将在自由的链段上运动, 直到链端才被停住, 我们把链端当作缺陷处理, 正是这些链端缺陷支配着较长时间 (ns 级) 的光电流衰减尾部的输运。在链端缺陷的影响下, 较长时间的光电流衰减服从 $t^{-\alpha}$ 规律, 漂移速度对电场 F 的依赖关系服从亚线性关系 $\sim F^{1-\alpha} (\alpha \sim 0.85-0.9)$; 这样, 当 $\alpha \rightarrow 1$ 时, 有效的漂移速度便出现饱和^[4]。这个不寻常的传导现象是由于在一维系统的输运中, 线性响应理论遭到破坏, 这个普遍的结论, 对于研究一维输运问题, 有着深远的意义。

参 考 文 献

[1] Movaghar B, Murray D W, Donovan K J, et al. J Phys, 1984, C17: 1247

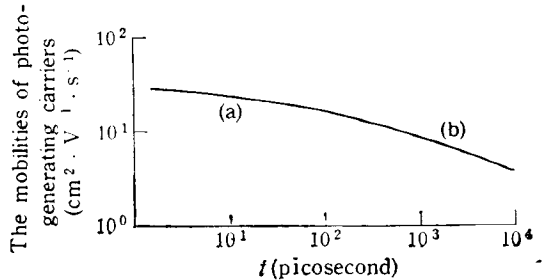


Fig. 3 The transient mobility μ_{tr} of photogenerated carriers in different periodicities: (a) in ps periodic, (b) in ns periodic, the applied electric field $F = 3 \times 10^4 (\text{Vcm}^{-1})$

- [2] Donovan K J, Wilson E G. *Phill Mag*, 1981, **B44**: 9
[3] Moses D, Sinclair M, Heeger A J. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 2710
[4] Yang Y, Lee J Y, Miller P, et al. *Solid State Commun.*, 1991, **77**: 763
[5] Blum T B, Bäessler H. *Chem. Phys*, 1988, **123**: 431
[6] Peng Jingcui. *Acta Physica Sinica*, (in Chinese), 1992, **41**(6): 1019
[7] Onsager L. *Phys Rev*, 1938, **54**: 554
[8] Ries B, Schonherr G, Bäessler H, et al. *Phill Mag*, 1984, **B49**: 27
[9] Movarghar B, Grunewald M, Pohlmann B, et al. *J Statist. Phys*, 1983, **30**: 315
[10] Peng Jingcui. *Chinese Journal of Semiconductor*, (in Chinese), 1991, **121**: 519
[11] Braunschler F, Bäessler H. *Chem Phys*, 1985, **93**: 307
[12] Peng Jingcui. *Science in China*, 1991, **A34**: 61

PHOTOCARRIERS TRANSPORT MECHANISM IN POLYDIACETYLENE CRYSTALS

PENG Jingcui

(Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Through analyzing photocarrier mobilities in stationary and transient photocurrent decay in polydiacetylene-(bis-p-toluene sulfonate), PDA-TS, a new photocarrier transport model is presented. The fast (picosecond) initial component of photocurrent decay is due to hot carriers in extended band states, and the longer-time (nanosecond) component of photocurrent decay is defects (chain end) dominated transport and due to its one-D character.

Key words Photo-generating carrier, Stationary photocurrent, Carrier mobility, Carrier transport, Photocurrent decay, Transient photocurrent