

# 聚丁二炔晶体中光电导的电场依赖性

陈小华 彭景翠 颜永红

(湖南大学应用物理系 长沙 410082)

**摘要** 以聚丁(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PDA-TS)为例,研究了光电导的电场依赖性.在分析了成对复合的Onsager模型的局限性之后,提出一个新的载流子被光产生的模型,并由此模型数值计算了稳态光电流与外加电场的关系,与实验结构符合得很好.

**PACC:** 7820, 7210, 7220, 8120S

## 1 引言

聚丁二炔(PDA-TS)是唯一能生长成大块单晶的理想有机半导体.由于链间距离较大,使得它成为良好的准一维物质.目前,对聚丁二炔的基态性质有了一个充分的了解后,人们已着眼于深入研究其电学和光学性质.

对聚丁二炔光电导已进行了一些实验和理论上的研究<sup>[1,2]</sup>,但对于光激发下载流子的产生、复合和输运特性,一直是人们争议的问题<sup>[1]</sup>.关于光生载流子的产生和复合,一直是由Onsager理论来描述的<sup>[2]</sup>.一维情况下,Onsager理论的出发点是对无限长链而言,且假定光生载流子是定域的,并把系统当作连续媒质处理,描述的是热激活的离化规律.但这个理论在解释低温和高电场下的光电导实验时遇到困难,出现明显的偏差. Donovan 和 Wilson<sup>[3]</sup>通过对PDA-TS脉冲光电流的温度依赖性的测量,提出一个修正模型,与4.2~100K范围的实验结果符合,Seiferheld等<sup>[4]</sup>测量了PDA-TS中稳态光电流与外加电场的关系,其结果是:在低场下( $E < 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ )沿链方向的光电流与外加电场呈线性关系,这与Onsager理论基本一致;当电场增至 $10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上时,线性关系变成近似平方关系,这里Onsager理论不能解释的.当然,这种高场下的平方关系,对于注入电极之间的空间电荷限制电流也可得到,但是,实验表明PDA-TS中垂直于PDA链方向的光电流与电场E始终是线性关系<sup>[5]</sup>;而且在同一条件下沿PDA链方向的暗电流比光电流小两个数量级,这说明光照下晶体内的载流子主要来源于光的激发,而不是从电极注入的.因此,高场下沿链方向的稳态光电流与外加电场的平方关系应该来自于光生载流子的产生和输运过程.对此行为,目前还缺乏有效的理论.本文的目的,就是从实验事实出发,在Onsager模型基础上,提出一个改进的

陈小华 男,1962年生,博士,从事材料物理的研究

彭景翠 男,1938年生,教授,从事材料物理的研究

1995年7月5日收到初稿,1996年1月11日收到修改稿

光生载流子产生与复合模型, 数值计算了不同外场  $E$  下的稳态光电流, 与实验结果符合。

## 2 PDA-TS 中光生载流子的产生与复合模型

光生载流子的产生机制最初由 Onsager 提出<sup>[2]</sup>, 他把载流子生成机制描述为一个两阶段过程: 首先形成距离仅为  $r_0$  的电子-空穴对, 接着这个离子对在电场的作用下避免了再复合成单分子而热解成载流子。若载流子以几率  $\varphi$  所激活, 经过时间  $\tau$  后, 遇到一个浅的势阱, 再经过等待时间  $\tau_b$ , 它从势阱中跳出进入带态, 最后它要么遇到一个深势阱, 要么到达电极而被最终地复合。按照这种理论, 在一维情况下, 电子-空穴对离化的概率为:

$$\varphi_{1D} = \frac{er_{th}^2}{r_c kT} E \exp(-r_c/r_{th}) \quad r_{th} < r_c, E < kT/er_c \quad (1)$$

其中  $r_{th}$  是电子-空穴对被热离化的距离;  $r_c = e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 kT)$  是 Coulomb 捕获半径,  $k$  是 Boltzmann 常数;  $E$  是外加电场,  $\epsilon(\epsilon_0)$  是介电常数;  $\varphi_{1D}$  描述的是扩散过程中热激活的离化概率。由(1)式可见, 在低场时, 电子-空穴对的离化几率随电场线性增加。

Onsager 理论的适用范围是有限的, Siddqui 等人<sup>[5]</sup>通过对 PDA-TS 单晶稳态光电流对电场依赖关系的实验测量, 发现当外加电场从小于  $10^4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  到大于  $10^4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  时, 光电流与电场由线性关系变成近似平方关系, 这是 Onsager 理论所不能解释的。我们认为, 其原因主要是: ① Onsager 只考虑了扩散过程中热激活的离化规律, 忽略了电子(空穴)由于具有动能而引起的冲击(ballistic)(即经受散射)的热化。② Onsager 理论是针对一维无限长链的, 而实际上聚丁二炔的链长是有限的, 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。因此, 考虑到上述的理由后, 在计算光激发电子-空穴对的离化几率时, 必须包含三个因素: 首先是 Onsager 理论所描述的电子-空穴对沿链扩散过程中的热化, 这部分由(1)式表示。考虑到所有成对复合都是在  $r_{th} < r_c$  的范围内发生的, 而最小的  $r_{th}$  设为平均自由程  $s$ , 则  $r_{th}$  值应有一个延展, 即复合可能在  $r_{th}=s, 2s, \dots, ns$  处发生, 这样应该用  $\varphi_{1D}$  对  $n$  求和来代替  $\varphi_{1D}$ , 即:

$$\varphi_{1D} = \sum_n e^{-n} \varphi_{1D} \quad (r_{th} = ns) \quad (2)$$

其中  $e^{-n}$  是在  $r_{th}=ns$  处热激活的载流子的百分数。

其次是当  $hv > E_g$  (禁带宽度) 时, 电子(空穴)由于具有动能而引起冲击(ballistic)热化, 其热化几率为:

$$\varphi_b = \exp(-x_m/s) \quad (3)$$

其中  $x_m$  是逃脱库仑吸引的距离,  $S$  是平均自由程,  $x_m$  可写为:

$$x_m = \min\{r_c = e^2/(4\pi\epsilon\epsilon_0 kT), (e/4\pi\epsilon\epsilon_0 E)^{1/2}\} \quad (4)$$

这样, 在  $r_{th}$  内, 光激发的电子(空穴)被热化的几率应该是这两部分之和, 即  $\varphi_{1D} + \varphi_b$ 。

第三, 我们还要考虑到, 对一维系统来说, 链长有限, 离化后的载流子运动到链端, 既要往回扩展, 又会引起链间跃迁, 这两者之间的相互关系可用  $P_i$  表示:

$$P_i = K_E/(K_E + K_d) \quad (5)$$

其中  $K_E$  是场致离化速率常数;  $K_d$  是扩散速率常数。在各向异性媒质中,  $K_d \gg K_E$ , 一般认为  $K_d$  与  $E$  无关<sup>[6]</sup>, 故有  $P_i \approx E/E_0$ ,  $E_0$  是一常数。这样, 光激发下电子(空穴)总的离化概率可

表示为:

$$\varphi_{\text{esc}} = (\varphi_b + \varphi_{1D})P_i \quad (6)$$

为了与实验结果(如图1所示)进行比较,我们将利用上面的模型数值计算不同外场下的稳态光电流。根据文献<sup>[7]</sup>,忽略杂质的影响,在低光强下,稳态光电流可表示为:

$$I_{\text{ph}} = ed\eta\varphi_{\text{esc}}\mu\tau I[1 - \exp(-\alpha\delta)]E \quad (7)$$

其中  $\eta$  是产生一个电子-空穴对的量子效率;  $d$  是电极宽度;  $e$  是电子电荷;  $I$  是入射光强;  $\alpha$  是吸引系数;  $\delta$  是样品厚度;  $\mu$  是迁移率;  $\tau$  是载流子线性复合寿命。将(6)式代入(7)式,得:

$$I_{\text{ph}} = ed[\eta(\varphi_b + \varphi_{1D})E/E_0]\mu\tau I[1 - \exp(-\alpha\delta)] \quad (7')$$

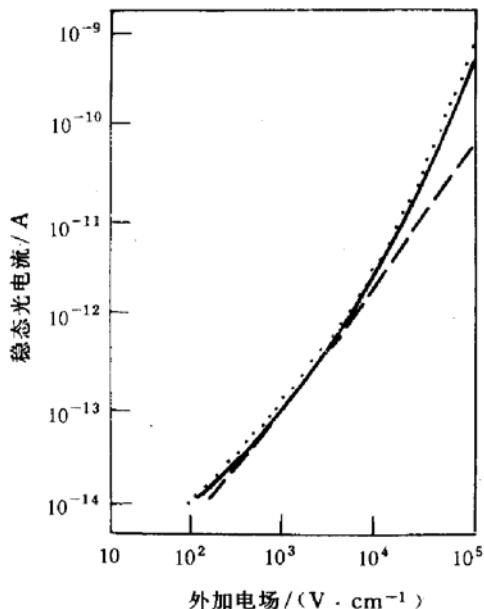


图1 稳态光电流与外加电场的关系

圆点线是实验测量结果<sup>[4]</sup>,虚线是一维 Onsager 理论的结果,

实线是本文的数值结果。

$T=295\text{K}$ , 光子能量  $\hbar\nu=3.1\text{eV}$ .

目前存在着争议: Donovan 等人从低场下漂移速度与电场无关的事实出发,推出  $\mu$  是  $20\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$  的结果<sup>[3]</sup>; Siddiqui 从电子-空穴对复合出发,得到的  $\mu$  为  $1\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ <sup>[7]</sup>,我们认为这两个结果都是极端情况。从定义出发,可以利用  $\mu=d/E\tau$  来确定  $\mu$ 。这样,稳态光电流与电场的关系体现在电子-空穴对的离化几率  $\varphi_{\text{esc}}$  上。因此,为了得到稳态光电流对电场  $E$  的依赖关系,必须仔细研究  $\varphi_{\text{esc}}$  对电场  $E$  的依赖关系。图2给出了 Onsager 模型和我们模型的数值结果。由图可见,Onsager 模型中的电子-空穴对离化几率  $\varphi_{1D}$  与电场呈近似线性关系,再经(7)式计算得到稳态光电流  $I_{\text{ph}}$  与电场  $E$  也是近似线性关系(如图1),这与低场下( $E < 10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )的实验结果一致,但在高场下( $E > 10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )却有偏差。图2中低场下  $\varphi_b$  比  $\varphi_{1D}$  大1个数量级左右,因此离化几率主要以  $\varphi_b$  为主。由(3)、(4)式知,低场下  $\varphi_b$  不随外场变化,因此总的电子-空穴对的离化几率与外场的关系就由  $P_i \approx E/E_0$  决定,即呈线性关系。这样由(7')式可得,  $I_{\text{ph}} \sim E$ 。

当  $E$  接近  $10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  时,  $\varphi_b$  与  $\varphi_{1D}$  相差不大,  $\varphi_{1D}$  不能忽略,由于此时  $\varphi_b$  仍与电场无关,故由(7')式知,  $I_{\text{ph}} \sim E^2$ ; 当到达  $E \approx 1.5 \times 10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\varphi_b$  开始出现指数行为,但当  $E$  进一步增加时,  $\varphi_b$  会偏离指数行为,这是因为 PDA-TS 中的载流子是

### 3 结果与讨论

在(7')式中,载流子的寿命  $\tau$  与散射机制有关,根据

光诱导的实验测量结果<sup>[8]</sup>,取  $\tau=1\text{ps}$ 。对于载流子的迁移

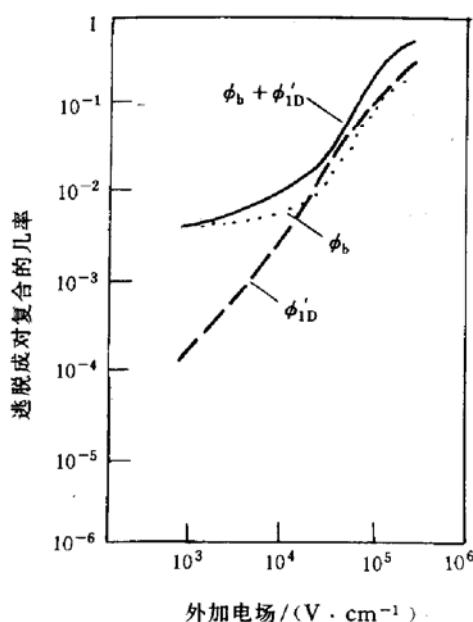


图2 光生载流子逃脱成对复合的几率与外加电场的关系

$T=295\text{K}$ , 光子能量

$\hbar\nu=3.1\text{eV}$ .

声学极化子,随着电场  $E$  的增加,其有效质量会逐渐减小,那么(3)式中的平均自由程  $S$  会增加, $x_m/S$  随  $E$  的加大而增加得很缓慢,因此(7')式中的  $I_{ph}$  与  $E$  的关系更接近于平方关系.这样,我们的模型就较好的解释了稳态光电流随外场  $E$  的变化规律.

数值计算所用参数如下,入射光强  $I$  为  $12.5\mu\text{J}/\text{pulse}$ ,电极间距  $d$  为  $3.3\text{mm}$ ,吸收光子的厚度  $\delta$  随入射光子的能量  $h\nu$  而变化,取  $h\nu=3.1\text{eV}$  时, $\delta=\mu\text{m}$  量子效率  $\eta$  的估算,根据瞬态光电流和光诱导的测量结构<sup>[7]</sup>,保持  $\eta$  在  $10^{-3}\sim 10^{-6}$  之间. $E_0$  是外加电场的收集作用和往回扩散之间的作用的量度,随外场  $E$  的不同而异,这里当作调节常数;根据 PDA-TS 具有良好的结晶和链间距离较大( $0.8\sim 0.8\text{nm}$ )的事实,保持  $E/E_0$  在  $0.2\sim 0.5$  之间.介电常数取  $\epsilon_0=4$ , $\epsilon=6.75$ .取  $G=295\text{K}$  时平均自由程  $s=1.6\text{nm}$ .吸收系数  $\alpha$  采用文献[9]的结果.采用上述参数,对(7')式进行数值计算,结果在图1中用实线表示,与实验符合得还是相当好的.

为了进一步理解 PDA-TS 中稳态光电流随电场的变化规律,有必要考察一下载流子的输运过程. PDA-TS 由于其良好的一维性而使其载流子的输运显示出不寻常的特性. Movaghfar 等人研究表明<sup>[1]</sup>,在一维系统中,载流子漂移速度  $v_d$  与外场  $E$  的线性关系不再保持,因为在这种情况下,是载流子在势阱中的等待时间  $\tau_b$  而不是到达势垒的时间控制着输运. Donovan 和 Wilson 首先在  $1.6\times 10^3\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  的电场范围内观察到 PDA-TS 中载流子沿链的漂移速度  $v_d$  对电场  $E$  是饱和的<sup>[10]</sup>;后来的研究表明<sup>[11]</sup>,在  $E\geqslant 2\times 10^4\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  时,趋于  $v_d\sim E$ .这可以简单解释如下:在存在陷阱、缺陷和势垒的一维系统中,电场对输运有两个相互制约的影响:一方面它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——缺陷速度加快.在电场不太高时,这两个相互制约的因素处于平衡,使得载流子的漂移速度出现场饱和;在高场时,由于 PDA-TS 的缺陷浓度很低,第一个影响将占主要作用,且作为载流子的声学极化子其有效质量减小到  $2\sim 3m_e$ ( $m_e$  为电子质量),故  $E$  对  $v_d$  的响应接近于电子的行为,即  $v_d\sim E$ .这样根据光电流定义  $I\sim e\Delta n v_d$ .( $\Delta n$  是光生载流子浓度),因为  $\Delta n\sim E$ ,故由上面的分析,就可得到稳态光电流  $I_{th}$  在低场下关于  $E$  是线性关系,在高场下关于  $E$  是平方关系的结果.

## 参 考 文 献

- [1] B. Movaghfar, D. W. Murray, K. J. Donovan and E. G. Wilson, *J. Phys.*, 1984, **C17**:1247
- [2] B. Ries, G. Schonlerr, H. Hassler and M. Silver, *Phil. Mag.*, 1983, **B48**:83
- [3] K. J. Donovan and E. G. Wilson, *J. Phys.*, 1986, **C19**:L357.
- [4] U. Seiferheld, B. Ries and H. Bassler, *J. Phys.*, 1983, **C16**:5189.
- [5] A. S. Siddiqui, *J. Phys.*, 1983, **C17**:683.
- [6] T. B. Blum, H. Bassler, *Chem. Phys.*, 1988, **123**:431.
- [7] A. S. Siddiqui, *J. Phys.*, 1980, **C13**:L147.
- [8] J. Orenstein, S. Etemad and G. L. Bader, *J. Phys.*, 1984, **C17**:L297.
- [9] Peng Jingcui, *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:6720.
- [10] K. J. Donovan and E. G. Wilson, *Phil. Mag.*, 1981, **B44**:9.
- [11] T. Blum and H. Bassler, in *ACS Symposium series*, Vol. 337, *Crystallographically Ordered Polymer*, ed. Sandman, D. J. (American Chemical Society, Washington, 1987), P. 218.

## Field-Dependence of Photoconductivity in Polydiacetylene Crystals

Chen Xiaohua, Peng Jingcui and Yan Yonghong

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

Received 5 July 1995, revised manuscript received 11 January 1996

**Abstract** Dependent characterization of photoconductivity on applied electric field in poly(bis(p-toluene sulphonate)ester of 2,4-hexadiyne-1,6-diol)(PDA-TS) is investigated. After analyzing the limitations of the Onsager theory of geminate recombination, a new model of photocarrier generation is presented. The dependence of stationary photocurrent on applied electric field is calculated numerically by using this model, and the results are compared with experimental data.

**PACC:** 7820, 7210, 7220, 8120S