

文章编号: 0258-7025(2008)01-0111-04

聚合物光折变材料聚乙烯咔唑的陷阱态研究

王 暄 何丽娟 张文龙 雷清泉

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要 利用热激电流(TSC)技术测量了聚合物光折变材料聚乙烯咔唑(PVK)的退极化电流曲线,获得了热激弛豫过程的活化能。发现聚乙烯咔唑材料的热激退极化电流曲线共有两个峰,低温峰位于338 K,对应的活化能约0.6 eV,高温峰位于417 K,对应的活化能范围在0.53~1.00 eV,在0.77 eV处呈现最大值,陷阱密度极大值为 $5.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。同时证明了低温峰是源于偶极子退取向弛豫,高温峰则来自于陷阱中空穴的热释放。

关键词 材料;非线性光学;载流子陷阱;热激电流;聚乙烯咔唑

中图分类号 O 437 文献标识码 A

Study on Trap States in Photorefractive Polymer of Polyvinylcarbazole

Wang Xuan He Lijuan Zhang Wenlong Lei Qingquan

(Applied Science College, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

Abstract The measurement of thermally stimulated current (TSC) spectrum was completed in photorefractive polymer of polyvinylcarbazole (PVK). The active energy of the thermally stimulated relaxation process in PVK was obtained. The results show that there are two peaks in TSC spectrum of PVK, the low-temperature peak at 338 K has 0.6 eV active energy, while the high-temperature peak at 417 K has the active energy ranging from 0.53 to 1.00 eV, and the distribution was similar to Gauss law with a 0.77 eV maximum. The maximum of trap density is $5.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Meanwhile, it is proved that the low-temperature originates from the reorientation relaxation of carbazole group and the high-temperature peak originates from the thermo-release of holes in the trap states.

Key words materials; nonlinear optics; carrier traps; thermally stimulated current; polyvinylcarbazole

1 引 言

聚合物光折变材料由于其在光信息存储和处理方面的潜在应用引起越来越多人的关注^[1~3]。人们对有机聚合物光折变效应的研究无论在材料方面还是光折变效应的机制方面都已经取得了很大的进展^[4~6]。到目前为止对光折变聚合物中光敏剂、电荷输运剂和非线性电光分子的认识已经比较清楚,但是由于其结构与组成的复杂性,唯独对陷阱态及极化弛豫过程的研究还没有系统进行,陷阱机制及微观过程还不清楚,而陷阱对载流子的输运和存贮有着重要的影响,进一步决定着空间电荷场的形成,从而显著地影响着聚合物材料的光折变效应^[7~9]。对光折变材料中的载流子陷阱进行细致研究,得出陷阱态的相关参数,对进一步理解和研究聚合物光折变效应及材料性能具有重要的意义^[10,11]。

热激电流(TSC)法是一种利用宏观物理方法来研究介质内部微观特性的重要实验手段。近年来,热激电流方法在研究固体材料的陷阱和它所控制电荷的贮存及输运中作为重要的实验工具获得了广泛的应用,对于研究高聚物内偶极松弛、陷阱参数、空间电荷的贮存和输运以及聚合物结构松弛与转变、分子运动特征等,都是一种有效的方法。利用热激电流方法研究固体材料尤其是聚合物薄膜材料的陷阱和能级的分布等也具有简便、快捷等优点。聚乙烯咔唑(PVK)是一种光电导材料,利用聚乙烯咔唑可以构成一类重要的光折变材料,对聚乙烯咔唑中的陷阱态进行表征,是深入研究聚乙烯咔唑基光折变材料性质的基础。本文利用热激电流技术对聚乙烯咔唑中的载流子陷阱进行了研究。

收稿日期:2007-08-25; 收到修改稿日期:2007-12-10

基金项目:国家自然科学基金(20302001)和黑龙江省自然科学基金(E200720)资助项目。

作者简介:王 暄(1968—),男,黑龙江人,教授,主要从事电介质工程方面的研究工作。E-mail:topix@sina.com

2 实 验

2.1 样品的制备

先将 10 mg 聚乙烯吡唑溶于一定量的甲苯当中,在 353 K 下充分搅拌,制成聚乙烯吡唑溶液,利用多次旋涂的方法,在经过超声清洗的 ITO 玻璃上制成厚约 $10\ \mu\text{m}$,直径 30 mm 的薄膜样品,在 353 K 下,进一步将薄膜烘干 6 h,使溶剂充分挥发,再将另一块 ITO 玻璃覆盖在薄膜上作为另一电极。先将两个电极短路,在 373 K 条件下处理 24 h 充分释放薄膜中的残留电荷。然后对样品进行热激电流谱的测量。

2.2 实验装置

热激电流谱测量装置如图 1 所示。图中样品室是测量装置的关键部分,它包括电极、加热器、冷却系统和热电偶等部件,实验样品置于样品室内。加热器、冷却系统和热电偶用来控制和测量样品的温度,并实时将温度值传输到控制器中,以调节升温 and 降温速度。热激电流信号从电极引出,由测量系统采集后,将结果传入计算机,测量结果通过屏幕或打印机输出,从而获得实验曲线。

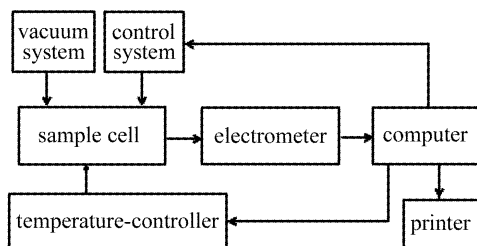


图 1 热激电流测量装置组成框图

Fig. 1 Block diagram of TSC measuring setup

2.3 测试过程

实验过程的时序关系可由图 2 描述,先将样品温度上升到 373 K,在该温度下,将图 2(a)中的开关置于位置 1,将 400 V 的直流电压施加到样品上,对样品极化 40 min。在保持极化电压的情况下,将样品迅速冷却到室温。撤去极化电压,并将开关置于位置 2,通过静电计对样品进行等温放电,当电流衰减到饱和值时,以 3 K/min 的速度对样品进行线性升温,同时记录加热过程中的放电电流,获得热激电流谱。

3 结果与讨论

测量结果如图 3 所示,图中在 338 K 和 417 K 分别出现两个电流峰,并且电流方向相反,说明这两个电流峰来自不同的机制。热激电流可以来源于偶

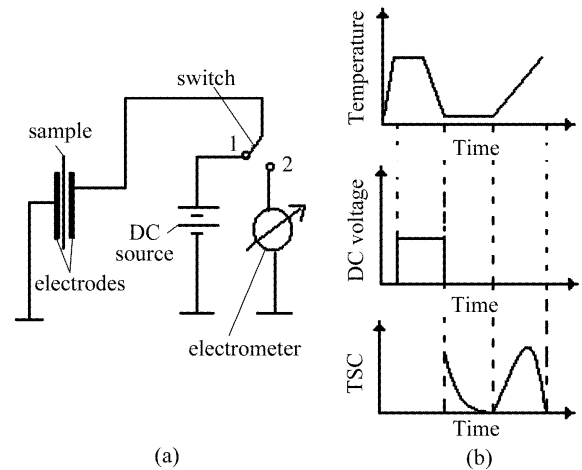


图 2 热激电流光谱测量实验过程示意图

(a) 电极组态图; (b) 热激电流实验流程示意图

Fig. 2 Experiment programs for measuring TSC spectrum. (a) configuration graph of electrode; (b) schematic flow diagram of TSC measuring

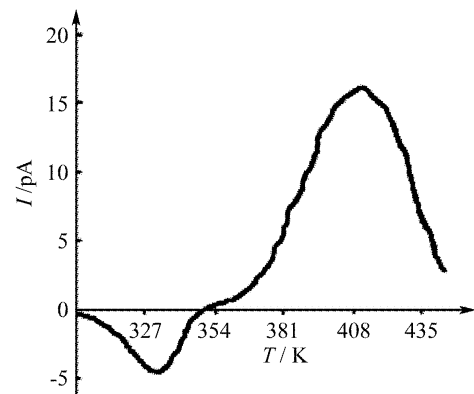


图 3 聚乙烯吡唑样品的热激电流谱图

Fig. 3 TSC spectrum of PVK

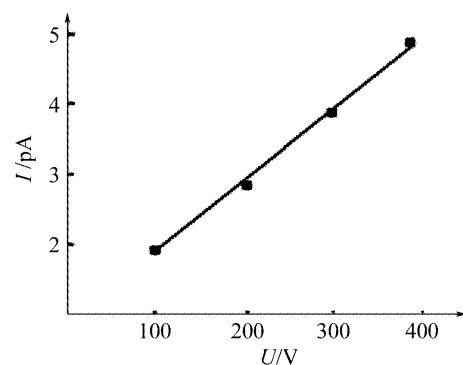


图 4 低温峰的峰值与极化电压的关系

Fig. 4 Relation between the low-temperature peak and the polarization voltage

极子的退取向,也可以来源于陷阱中电荷的释放。根据实验得到的电流峰的方向可以初步判断,低温峰来自于偶极子的退取向,而高温峰来自于陷阱中空穴的热释放,可以通过测量电流峰值与极化电压的关系来进一步确定电流峰的机制,如图 4 所示,可

以看到低温峰的峰值与极化电压呈线性关系,而高温峰呈非线性关系,进一步表明,低温峰来自于偶极子退取向,而高温峰来自于空穴的释放。

对于两种机制的热激电流可以分别表示为

$$J(T) = sP_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (1)$$

$$J(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (2)$$

(1)式表示偶极子的退取向电流而(2)式表示电荷释放电流,式中 s 为频率因子, E 为活化能(偶极子退取向能量或陷阱深度), β 为线性升温速率, T 为绝对温度, T_0 为起始温度, k 为玻尔兹曼常数, P_0 和 n_0 分别为初始极化强度和陷阱中初始载流子浓度。(1), (2)式是以德拜(Debye)弛豫和单一陷阱态为基础获得的,然而对于聚合物材料,由于其分子结构的复杂性,使得陷阱态并不是单一的,对热激电流的影响表现为电流峰的展宽。如果陷阱态的分布函数为 n_E , 陷阱深度的限度值分别为 E_1, E_2 , 那么热激电流可表示为

$$J(T) = s \int_{E_1}^{E_2} n_E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] dE. \quad (3)$$

对于具有陷阱态分布的热激电流谱本文作者发展了一种分解热激电流谱的方法^[12], 利用该方法对实验曲线进行了分解, 结果如图 5 所示。可以看到低温峰是一个单一弛豫过程, 其来源应该是咪唑基的退取向, 活化能为 0.6 eV, 频率因子为 $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 而高温峰是一系列子过程的叠加, 说明聚乙烯咪唑中具有准连续的陷阱态分布。如果认

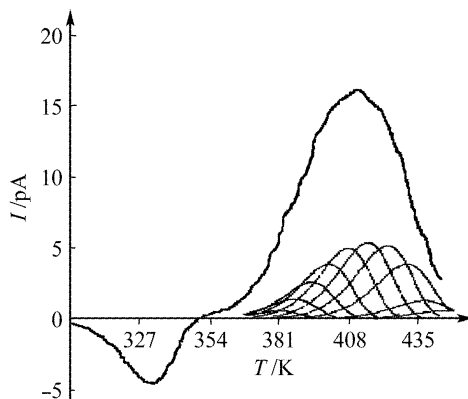


图 5 热激电流谱图分解曲线

Fig. 5 Decomposition of TSC spectrum curve

为初始时陷阱态均被空穴占据,那么可以由 n_0 得到陷阱密度按能量的分布规律如图 6, 可以看到聚乙烯咪唑中陷阱态能量范围为 0.53~1.00 eV, 其分布类似高斯规律, 在 0.77 eV 处具有极大值, 而陷阱密度为 $5.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。

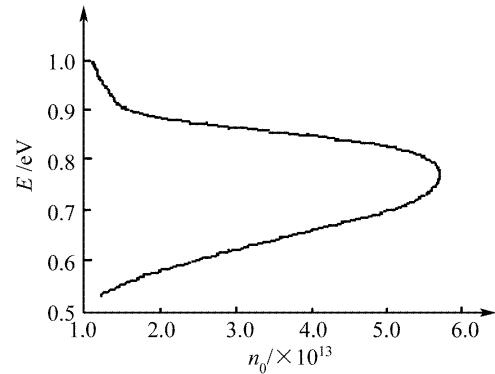


图 6 陷阱分布曲线

Fig. 6 Trap states distribution curve

4 结 论

1) 聚乙烯咪唑热激电流谱具有两个峰, 低温峰位于 338 K, 高温峰位于 417 K。

2) 低温峰来自咪唑基的退取向弛豫, 这是一个德拜过程, 活化能为 0.6 eV, 频率因子为 $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

3) 高温峰来自于陷阱中空穴的热释放, 陷阱的分布来自于聚乙烯咪唑复杂的分子构象, 属于结构型陷阱, 其能量范围为 0.53~1.00 eV, 陷阱的分布类似高斯分布规律, 在 0.77 eV 处呈现最大值, 陷阱密度极大值为 $5.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。这些数据是关于聚乙烯咪唑材料极化弛豫过程和载流子陷阱态的基本参数, 可以为聚乙烯咪唑光折变材料性质的深入研究, 提供重要参考。

参 考 文 献

- Zhong Weiping. Three-dimensional storage in a photorefractive polymer [J]. *Optical Communication Technology*, 2006, **30** (11): 58~61
钟卫平. 光折变三维信息存储器[J]. *光通信技术*, 2006, **30** (11): 58~61
- Liu Simin, Guo Ru, Xu Jingjun. Photorefractive Nonlinear Optics and Application [M]. Beijing: Science Press, 2004. 106~117
刘思敏, 郭 儒, 许京军. 光折变非线性光学及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 106~117
- Liu Jianjing, Hao Wei, Liu Kai et al.. Application of photorefractive polymer in electrooptics [J]. *Journal of Applied Optics*, 2006, **27**(3): 239~241
刘建静, 郝 伟, 刘 楷等. 光折变聚合物材料在光电子技术中的应用[J]. *应用光学*, 2006, **27**(3): 239~241
- Gyeong Bok Jung, Kayoko Honda, Toshiki Mutai et al..

- Structural design of nonlinear optical chromophores for high-performance photorefractive polymers [J]. *Jnp. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(5A):2699~2704
- 5 Huang Mao-mao, Chen Zhi-Jian, Shi Jun *et al.*. All-optical photorefractive effect in carbazole-based azo-side group polymer [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(9):2468~2471
- 6 Dong Liangwei, Ma Lihong, Wang Hui. Self-bending effect of spatial soliton in photorefractive medium [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8):1485~1489
董亮伟,马利红,王 辉. 光折变介质中空间光孤子自弯曲现象研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(8):1485~1489
- 7 Oksana Ostroverkhova, Andrew Stickrath, Kenneth D. Singer. Electric field-induced second harmonic generation studies of chromophore orientational dynamics in photorefractive polymer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(12):9481~9486
- 8 Won-Sun Kim, Jong-Woo Lee, Jung-Ki Park. Enhancement of the recording stability of a photorefractive polymer composite by the introduction of a trapping layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(15):3045~3047
- 9 Liu Hui, Yuan Baohong. Influence of photocharge properties on space-charge field in photorefractive polymers [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(8):1036~1040
刘 辉,袁保红. 光折变聚合物中载流子特性对空间电荷场的影响[J]. *光子学报*, 2001, **30**(8):1036~1040
- 10 Xiao Guohong. Analysis of bandgap structure of one-dimensional ultrasonic photonic crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10):1562~1564
肖国宏. 一维超声光子晶体禁带结构分析[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10):1562~1564
- 11 G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink *et al.*. Control of charge trapping in a photorefractive polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(9):1038~1040
- 12 Yong Fan, Xuan Wang, Weiguo Zhang *et al.*. Improvement upon our previous method for auto-separating thermally stimulated current curves [J]. *Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32**(7):2809~2813