

光电导过程中陷阱的影响*

程 宁 崔一平 盛政明 钟 嫒 罗宗南 杨正名

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

摘 要 从理论上提出了光折变材料中光电导过程的陷阱作用机制, 给出了载流子的光激发、复合及俘获过程的动力学方程, 得到了陷阱作用下的光生量子效率的解析表达式。实验上, 对掺杂不同浓度的 $C_{60}(C_{70})$ 的 PVK 薄膜的光生载流子量子效率随光强的变化关系进行了测量, 得到了与理论预测相一致的结果。

关键词 光电导, 陷阱。

近年来, 国内外对有机聚合物光折变效应的研究不断深入^[1~3]。在光折变材料中, 光电导过程是材料必须具备的必要条件之一。材料的光电导特性将直接影响其光折变的动力学过程, 而材料中的载流子陷阱不仅影响其光电导特性, 而且对材料的存储寿命有着直接的影响。本文在理论和实验上研究载流子俘获中心(陷阱)对材料的光生载流子量子效率的影响。

1 理 论

如果不考虑陷阱的作用, 依据载流子的光激发和复合, 载流子的变化率为

$$\partial\rho/\partial t = S_D I (N_D - N_b) - \gamma_D \rho N_b \quad (1)$$

式中 ρ 为载流子数, S_D 为光激发常数, I 为光强, γ_D 为复合几率常数, N_D 为总的施主(受主)数, N_b 为电离的施主(受主)数, $S_D I (N_D - N_b)$ 为光激发速率, 而 $\gamma_D \rho N_b$ 为载流子的复合速率, 因为 ρ 与 N_b 成对产生、复合, 所以有

$$\rho = N_b \quad (2)$$

通常, 电离的施主密度远小于施主中心密度, 即 $N_b \ll N_D$, 则(1)式近似表示为

$$\partial\rho/\partial t = S_D I N_D - \gamma_D \rho^2 \quad (3)$$

在稳态时, $\partial\rho/\partial t = 0$ 。因此

$$\rho = (S_D I N_D / \gamma_D)^{1/2} \quad (4)$$

假设材料的光学密度为 A , 由于所用的实验薄膜仅为几个微米, 且光学密度比较小, 故忽略上式中光强 I 随空间的变化, 这样光电荷产生的量子效率为:

$$Q = \frac{\rho}{AI/h\nu} = \frac{h\nu}{A} \left(\frac{S_D N_D}{\gamma_D} \right)^{1/2} I^{-1/2} = Q_0 I^{-1/2} \quad (5)$$

式中

* 国家自然科学基金及国家教委留学回国人员基金资助项目。

收稿日期: 1995年6月24日; 收到修改稿日期: 1995年9月21日

$$Q_0 = (hv/A)(S_D N_D / \gamma_D)^{1/2}$$

可见,量子效率与光强的 $1/2$ 次方成反比。若材料中除了施主(受主) N_D 外,还存在着载流子陷阱,假设其密度为 M_T ,则它将俘获载流子。设俘获的载流子数密度为 M ,则载流子密度及 M 的速率方程为

$$\left. \begin{aligned} \partial \rho / \partial t &= S_D I (N_D - N_D^b) - \gamma_D \rho N_D^b - \partial M / \partial t \\ \partial M / \partial t &= - (S_T I + \beta) M + \gamma_T \rho (M_T - M) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中 $S_T I M$ 为光激发使得被俘获的载流子逸出陷阱的速率, S_T 为光激发常数, βM 为陷阱中载流子的热激发速率, β 为热激发常数, $\gamma_T \rho M_T$ 为陷阱对载流子的俘获率, γ_T 为复合速率常数。

由于陷阱的存在,载流子数为

$$\rho = N_D^b - M, \quad (7)$$

对于稳态情况有, $\partial \rho / \partial t = 0$, $\partial M / \partial t = 0$, 由(6)、(7)式解得:

$$\rho = \left\{ -\frac{q}{2} + \left[\left(\frac{q}{2} \right)^2 + \left(\frac{p}{3} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} + \left\{ -\frac{q}{2} - \left[\left(\frac{q}{2} \right)^2 + \left(\frac{p}{3} \right)^3 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} - \frac{a}{3}. \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} p &= -a^2/3 + b, & q &= (4/27)a^3 - ab/3 + c, \\ a &= (1/\gamma_D \gamma_T) [(S_T I + \beta) \gamma_D + S_D \gamma_T I + \gamma_D \gamma_T M_T], \\ b &= (1/\gamma_D \gamma_T) [(S_T I + \beta) S_D I - S_D \gamma_T I N_D + S_D \gamma_T I M_T], \\ c &= - (1/\gamma_D \gamma_T) [S_D I N_D (S_T I + \beta)]. \end{aligned}$$

考虑简化情况,通常 $M \ll M_T$, $N_D^b \ll N_D$, 即忽略饱和因素,(6)式改写为

$$(\partial \rho / \partial t) = S_D I N_D - \gamma_D \rho N_D^b - \gamma_T \rho M_T + (S_T I + \beta) M \quad (9)$$

$$(\partial M / \partial t) = - (S_T I + \beta) M + \gamma_T \rho M_T \quad (10)$$

联立(7)、(9)、(10)式,可以解得稳态解为:

$$N_D^b = \left[\frac{\alpha_D (\alpha_T + \gamma_T M_T)}{\alpha_T \gamma_D} N_D \right]^{1/2}, \quad M = \frac{\gamma_T M_T}{\alpha_T + \gamma_T M_T} N_D^b, \quad \rho = \left[\frac{\alpha_T \alpha_D N_D}{(\alpha_T + \gamma_T M_T) \gamma_D} \right]^{1/2}, \quad (11)$$

其中

$$\alpha_D = S_D I, \quad \alpha_T = S_T I + \beta.$$

由于陷阱的存在,施主电离所产生的载流子有一部分被陷阱俘获,其量子效率为

$$Q = \rho \frac{hv}{AI} = \frac{hv}{A} \left[\frac{N_D}{\gamma_D} \frac{S_D (S_T I + \beta)}{S_T I + \beta + \gamma_T M_T} I \right]^{1/2} = Q_0 \left(\frac{S_T I + \beta}{S_T I + \beta + \gamma_T M_T} \right)^{1/2} I^{-1/2}. \quad (12)$$

由此可以看出,在有机聚合物光折变材料中,陷阱的存在使得光生量子效率随光强的变化不再是简单的 $Q \propto I^{-1/2}$ 关系。对比(12)式与(5)式可知,由于陷阱的存在,使得量子效率减小。为作进一步的讨论,考虑深陷阱和浅陷阱两种特殊情况:

1) 深陷阱情况:此时热激发常数 β 很小,故可以忽略,

$$Q = Q_0 [S_T / (S_T I + \gamma_T M_T)]^{1/2}$$

在这种情况下,光生量子效率随光强的变化关系将与所施加的电场有关。当电场较低时, $S_T I$ 项相当于甚至小于 $\gamma_T M_T$ 项,这时 Q 随 I 的下降速率将小于 $I^{-1/2}$ 的下降速率。而当电场较强时, S_T 迅速增大,这时 Q 与 I 的关系趋近于 $I^{-1/2}$ 。

2) 浅陷阱情况:在这种情况下,俘获有载流子的陷阱的再激发过程主要是热激发过程,

$$Q = Q_0[\beta/(\beta + \gamma_T M_T)I]^{1/2}$$

量子效率与 $I^{1/2}$ 成反比。这时的 Q 与 I 的关系与无陷阱时的关系类似，而相应的量子效率减小了 $[\beta/(\beta + \gamma_T M_T)]^{1/2}$ 倍。

2 实验及结果讨论

自从 Wang 发现了 C_{60} 掺杂的 PVK 薄膜的光电导现象以来^[4]，许多光折变有机聚合物体系均采用了 PVK- C_{60} 作为光导基质^[5, 6]，所以本文作者在实验上对 PVK- C_{60} (C_{70})薄膜的光生量子效率随光强的变化进行了详细的研究，以观察这种薄膜中自然形成的陷阱的情况。先将 C_{60} (C_{70})溶解于一氯化苯中，然后加入 PVK，充分溶解后，将胶状溶液用甩胶法在 ITO 玻璃上制成均匀薄膜，将试样置于烘箱中，在 100 °C 的温度下，烘烤 20 小时以使溶剂完全挥发。最后利用真空蒸发，在有机薄膜上蒸镀一层圆形银电极，试样结构如图 1 所示。

光电流的测定采用如图 2 所示的实验装置。实验所用激光波长为 632.8 nm。设在 λ 处样

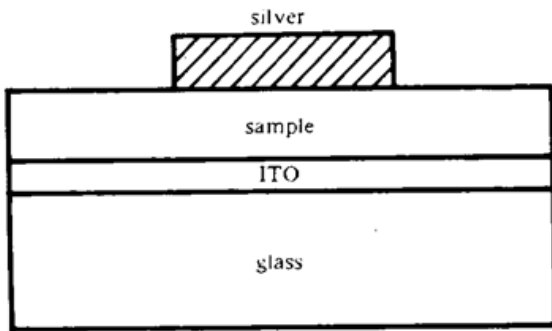


Fig. 1 Configuration of the film on ITO covered glass with a top silver electrode

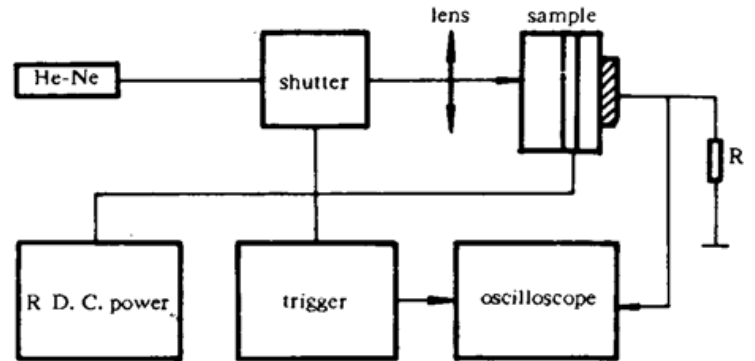


Fig. 2 Experimental arrangement for photoconduction measurement

品的光学密度为 A ，则由光电流密度 J 和入射光强 I_0 可以求得其光生载流子量子效率为

$$Q = (1/2A) (J/e) (h\nu/I_0)$$

其中 h 为普朗克常数， ν 为光的频率，而 e 为电子的电荷量。式中的因子 2 是由于垂直入射的光经银电极反射再次通过介质的缘故。对掺杂浓度为 3% 的 PVK- $C_{60/70}$ ($C_{60} : C_{70}$ 为 85 : 15) 薄膜试样的光生量子效率进行了测试。所有的实验均在 $T = 285$ K 下进行。其实验结果如图 3 所示。实验中对不同电场强度下光生载流子量子效率随光强的变化关系进行了测量计算，结果表明其量子效率随着光强的增加而降低，但是其随光强的衰减速率依赖于施加的电场强度，电场强度越大其衰减速率越大。用关系式

$$Q \propto I^n$$

来拟合实验结果，所得拟合结果(见图 4 中的 n 值)表明随着电场强度的增加，指数 n 不断减小，并向 $-1/2$ 趋近。这与前面理论预言的深陷阱的情况相一致。在有陷阱存在时，随着电场的增强，俘获到载流子的陷阱再次光激发的几率就增加，这就相当于陷阱的影响降低，从而使得量子效率随光强的变化关系向无陷阱情况趋近。

同时也对 PVK 掺不同浓度的 C_{60} 或 C_{70} 的薄膜进行了同样的实验研究，其结果完全与 PVK- $C_{60/70}$ 的情况类似。从实验结果和理论分析可以推断，在 PVK- $C_{60/70}$ 光电导薄膜中，即使不掺入载流子俘获中心，其中仍然存在自然形成的载流子陷阱。这种陷阱的形成可能与制膜

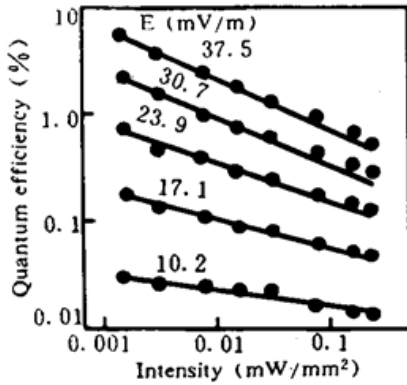


Fig. 3 Light intensity dependence of the photoinduced charge carrier generation quantum efficiency

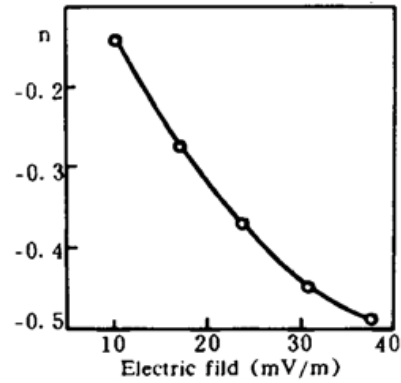


Fig. 4 The electric field dependence of the n value in the relation $Q \propto I^n$

过程中形成的缺陷以及其它杂质的存在相关。更详细的讨论有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twoeg *et al.*, Observation of the photorefractive effect in a polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(14): 1846~1849
- [2] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott *et al.*, C_{60} sensitization of a photorefractive polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(25): 2967~2969
- [3] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon *et al.*, A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature*, 1994, **371**: 497~499
- [4] Y. Wang, Photoconductivity of fullerene doped polymers. *Nature*, 1992, **356**: 585~587
- [5] Y. Zhang, Y. P. Cui, P. N. Prasad, Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **46**(15): 9900~9902
- [6] M. E. Orczyk, J. Zieba, P. N. Prasad, Fast photorefractive effect in PVK : C_{60} : DEANST polymer composite. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(35): 8699~8704

Influence of a Trap on Photoconduction

Cheng Ning Cui Yiping Shen Zhengming Zhong Yuan

Luo Zongnan Yang Zhengming

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(Received 24 June 1995; revised 21 September 1995)

Abstract The mechanism of trap effect in the process of photoconductivity of photorefractive materials is proposed in this paper. The kinetic equations of carrier's light stimulating, recombination, and trapping is presented, and the theoretical expression of the quantum efficiency of photogeneration with trapping effect is obtained. In experiment, the dependence of the quantum efficiency of PVK thin film doped C_{60} (C_{70}) of different concentration has been measured, and the result is good agreement with the proposed theory.

Key words photoconduction, trap