

有机固体薄膜的交流电导

钱人元 金祥凤 周淑芹

(中国科学院化学研究所)

1979年9月26日收到

提 要

本文讨论了有机固体薄膜交流电导的频率依赖性,指出在较高频率下,电导正比于频率两次方的依赖性,是由于电极接触电阻和薄膜电容所引致的假象.作者建议了一种外加串联电阻法来求取电极接触电阻值,从而使电导和电容的频率依赖性实验数据得到改正.提出了表征有机固体薄膜交流电导特性的三个参数,即在极低频下的直流电导率 $\sigma_{d.c.}$ 值、在较高频区 $\sigma(f) \propto f^n$ 中的 n 值和 $\lg \sigma - \lg f$ 图上高频区直线与 $\sigma_{d.c.}$ 水平线的交点 f_x .对聚乙烯吡唑(PVK)-2,4,7-三硝基苄酮(TNF)(1:0.75)电荷转移复合物薄膜和酞菁铜(PcCu)蒸发膜进行实验测定的结果,得到

PVK-TNF(1:0.75): $\sigma_{d.c.} = 1.9 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $n = 0.96$, $f_x = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{Hz} (14^\circ\text{C})$;

PcCu: $\sigma_{d.c.} = 1.6 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $n = 1.2$, $f_x = 1 \cdot 10^5 \text{Hz} (17^\circ\text{C})$.

有机固体在不见光和交流电场下的导纳,包括电导和电容的频率依赖性,是一个十分有意义的问题.它的阐明将有助于对有机分子固体的电导机理和交流电场下极化响应的理解.现有的实验数据都说明有机固体薄膜的交流电导均随交流电场频率的增加而增加,在 10^6Hz 下的交流电导值往往比直流电导值要大好几个量级.如果在一定的频率范围内交流电导率 σ 可用

$$\sigma \propto f^n$$

来表达实验数据,则 α -酞菁铜(α -PcCu)粉末压片的 $n \approx 0.8$ ($10^5 < f < 10^9 \text{Hz}$)^[1];蒸发膜的 $n \approx 1.8$ ($10^5 < f < 10^7 \text{Hz}$)^[2,3];蒸发膜的 $n = 0.83$ ($10^3 < f < 10^6 \text{Hz}$), α 晶型和 β 晶型的 n 值相同,随温度升高而减小^[4]. β -酞菁氢(β -PcH₂)粉末压片的 $n \approx 1$ ($10^5 < f < 10^9 \text{Hz}$)^[5];二[对二氮(杂)萘-2,3-二硫醇]镍(NiQDT)粉末压片的 $n \approx 0.74$ ($10^6 < f < 10^{10} \text{Hz}$)^[1];聚乙烯吡唑-2,4,7-三硝基苄酮(PVK-TNF)电荷转移复合物(1:1)溶液制膜的 $n \approx 1.03$ ($10^2 < f < 10^5 \text{Hz}$)^[6].而且有些情况下在低频率高温时表现为活化电导,其表观活化能随频率的增高而减小;在高频低温时表现为电导的温度依赖性极小^[2,3].同时对许多非晶态绝缘体如As₂Se₃薄膜的交流电导的频率依赖性研究,得到在低频区 $0.5 < n < 1$,在较高频区很广的频率范围内 $n \approx 2$,且不依赖于温度^[7-9].随后Street等指出^[10-12]这种 $n = 2$ 的频率依赖性为假象,由于试样电容部分充电放电电流在电极接触电阻上的电能损耗,当试样电容大(介电常数大,厚度小)时尤为显著,在较低频率时即将出现.

有机绝缘固体的电导, 其真实的频率依赖性 $\sigma(f)$, 如图 1 所示. 在超低频区应与直流电导 $\sigma_{d.c.}$ 值相一致, 频率增加逐渐转变到高频区的 $\sigma(f) \propto f^n$ 依赖性, 这个频区一般相当宽, 可能直到微波频区. 高频区的 n 值和 $\lg \sigma - \lg f$ 图上高频区直线与 $\sigma_{d.c.}$ 水平线的交点 f_x , 随各种固体而异. 作为有机固体交流电导性能的特征参数 $\sigma_{d.c.}$, n , f_x 的数值应直接与导电机理有关.

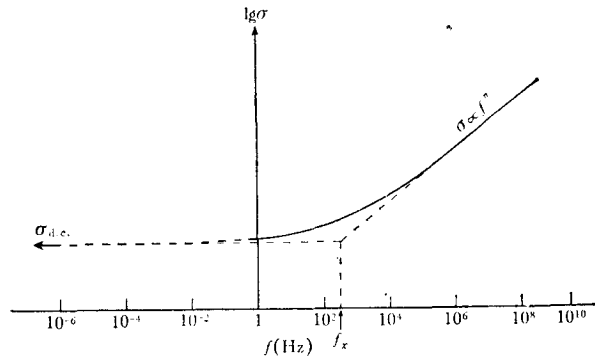


图 1 有机固体电导率的频率依赖性示意图

由于电极接触电阻对有机固体薄膜交流电导的频率依赖性测定有重要影响, 尤其对有机光导体的交流暗导和光导的测量, 因需透明电极, 电极接触电阻一般较高, 很难避免假象的出现. 因此本文中提出一种估计接触电阻值的实验方法, 从而对实验得到的数据进行改正, 得出有机固体所固有的交流电导和电容的频率依赖性.

对这样的问题可以进行等效电路分析, 有机固体所固有的交流导纳特性可用电阻 $R = 1/G$ (G 是电导) 和电容 C 的并联电路表征, 如图 2(a) 所示.

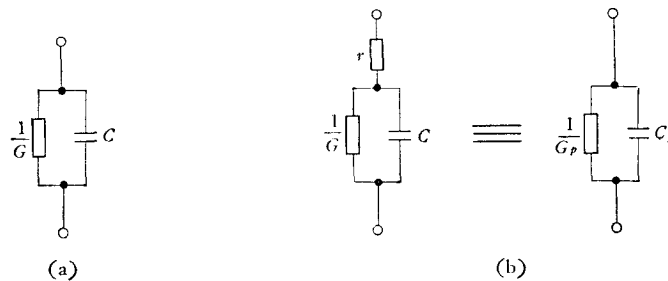


图 2 有机固体薄膜夹心池的等效电路

而在交流电桥上测量时因有电极接触电阻 r , 测得的是等效并联电阻 $R_p = 1/G_p$ 和等效并联电容 C_p , 如图 2(b) 所示. 实验可以得到 $G_p(\omega)$ 和 $C_p(\omega)$, $\omega = 2\pi f$, 问题是如何通过改正得出 $G(\omega)$ 和 $C(\omega)$. 从图 2(b) 的等效电路分析很容易得出

$$G_p = G \frac{(1 + rG) + \omega^2 C^2 r^2 / rG}{(1 + rG)^2 + \omega^2 C^2 r^2}, \quad (1)$$

$$C_p = C \frac{1}{(1 + rG)^2 + \omega^2 C^2 r^2}. \quad (2)$$

对有机固体来说, 一般都是绝缘体, G 值很小, $rG \ll 1$, 因此很清楚:

- 1) 当 $\omega^2 C^2 r^2 / rG \ll 1$ 时, $G_p = G$, $C_p = C$;

2) 当 $\omega^2 C^2 r^2 / rG \gg 1$ 而 $\omega^2 C^2 r^2 \ll 1$ 时, $G_p = \omega^2 C^2 r$, $C_p = C$;

3) 当 $\omega^2 C^2 r^2 \gg 1$ 时, $G_p = \frac{1}{r}$, $C_p = \frac{1}{\omega^2 C^2 r^2}$.

在第一频区实验得到真实的 $G(\omega)$ 和 $C(\omega)$, 而在第二频区实验得到的 $G_p(\omega) \propto \omega^2$, 是假象而不是真实的 $G(\omega)$, 但 $C(\omega)$ 仍然正确, 到第三频区, G_p 将不依赖于频率, C_p 将随 ω 的增大而急剧下降, 都是假象. 这也说明对有机固体的交流电导测量, 在高频区使用无接触测量(如微波电导测量)是必要的. 这里给出的满足第二、第三频区的条件比 Street 等^[10]给出的更宽些.

从(1)式和(2)式可以得到(见附录中 1.)

$$G = G_p \frac{(1 - rG_p) - \omega^2 C_p^2 r^2 / rG_p}{(1 - rG_p)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2}, \quad (3)$$

$$C = C_p \frac{1}{(1 - rG_p)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2}. \quad (4)$$

如果可以用实验方法得到电极接触电阻值 r , 就可以从 G_p , C_p 实验值计算真实的 G , C 值. 为了求取 r 值, 我们采用外加串联电阻法. 在未加串联电阻时, 电极接触电阻值为

r : 此时测得 G_p , C_p ;

当接入外加串联电阻 r_s 后, 电极接触电阻值为

$r + r_s$: 此时测得 G'_p , C'_p .

不难证明(见附录中 2.):

$$r = \frac{1 - \frac{\xi'}{\xi} - r_s G'_p (1 + \xi'^2)}{G'_p (1 + \xi'^2) - \frac{\xi'}{\xi} G_p (1 + \xi^2)}, \quad (5)$$

$$\xi = \frac{\omega C_p}{G_p}, \quad \xi' = \frac{\omega C'_p}{G'_p}.$$

原则上可以从 G_p , C_p , G'_p , C'_p 的实验值用(5)式计算 r 值, 但是目前 G_p , C_p , G'_p , C'_p 的实验精确度还不足以使用(5)式算出可靠的 r 值. 因此我们采用了下述对 r 值的近似估算法.

从(1)式和(2)式可知:

$$\frac{G'_p C_p}{G_p C'_p} = 1 + \frac{(G^2 + \omega^2 C^2) r_s}{G + (G^2 + \omega^2 C^2) r}, \quad (6)$$

令

$$y \equiv \frac{1}{\frac{G'_p C_p}{G_p C'_p} - 1}, \quad (7)$$

则

$$y = \frac{r}{r_s} + \frac{1}{r_s} \frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2}, \quad (8)$$

$$= \frac{r}{r_s} + \phi(f). \quad (8')$$

即实验值 y 由两部分组成, 一部分无频率依赖性, 即 r/r_s , 一部分是 $\phi(f)$, 有频率依赖性. 从 y 的定义可知, 当频率较低时, 电极接触电阻效应不显著, $\frac{G'_p}{G_p} \frac{C_p}{C'_p} \sim 1$, y 值将为极大且其精度将为极小. 在电极接触电阻效应重要的频区, y 值将随频率的增高而减小, 而且从(8)式可知, 在很高频率下 $\phi(f) \rightarrow 0$. 因此, 假定在电极接触电阻效应重要的频区可用

$$\phi(f) = bf^{-m} \quad (9)$$

来近似¹⁾, 式中 b , m 是参数, 则(8)式可写成

$$y(f) = \frac{r}{r_s} + bf^{-m}$$

或

$$\lg \left[y(f) - \frac{r}{r_s} \right] = \lg b - m \lg f. \quad (10)$$

很容易在程序计算器上从逐个选定的 r/r_s 值按(10)式找出线性回归最优时的 r/r_s , b , m 值. 由所得的 r 值代入(3)和(4)式, 即得到改正后的 $G(\omega)$ 和 $C(\omega)$. 作为初始的 r/r_s 尝试值, 可取电极接触电阻效应重要的频区内三个频率 f_1, f_2, f_3 , 满足 $f_1/f_2 = f_2/f_3$, 则从(8')式可得 $\frac{r}{r_s} = \frac{y_1 y_3 - y_2^2}{y_1 + y_3 - 2y_2}$, y_1, y_2, y_3 分别是 f_1, f_2, f_3 时的 y 值.

实验所用的有机固体薄膜是(1) PVK-TNF (1:0.75 克分子比) 从四氢喹啉-环己酮 (37:100g/g) 溶液滴在涂有 SnO_2 导电层的光学玻璃平面用旋转离心蒸发法制得厚 $4.7 \mu\text{m}$ 的薄膜, 再在膜上蒸涂铜电极制成夹心池进行测试; (2) α -PcCu 膜用真空蒸发法涂在蒸有铜电极的光学玻璃上, 再在膜上蒸涂铜电极制成夹心池. α -PcCu 的膜厚 $5.5 \mu\text{m}$. G_p 和 C_p 是用安藤(日本) TR-10C 交流阻抗电桥上测定的, 试样上所加交变电压为 $6V_{p-p}$.

PVK-TNF (1:0.75) 和 α -PcCu 膜的实验测定数据列于表 1 和表 2 中. 按(10)式计算的结果如表 3 所示. 得到 r 值后就可以从(3)和(4)式对 G_p, C_p 实验值进行改正得到试样的 G, C 值. 这些改正后的 G, C 值也列于表 1, 2 中. 很明显, SnO_2 透明电极的电极接触电阻比铜电极要高得多, 电极接触电阻效应的改正也大得多. 这两种薄膜的 $G(f)$ 和 $C(f)$ 频率依赖性如图 3, 图 4 所示. 从此可以得出表征这两种薄膜交流电导性能的两个参数 n, f_x 如下:

PVK-TNF(1:0.75), $n = 0.96$, $f_x = 6.1 \times 10^{-3} \text{Hz}$, $\sigma_{d.c.} = 1.9 \times 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, ($G_{d.c.} = 5.3 \times 10^{-14} \Omega^{-1}$).

α -PcCu, $n = 1.2$, $f_x = 1 \times 10^5 \text{Hz}$, $\sigma_{d.c.} = 1.6 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, ($G_{d.c.} = 2.64 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$).

得到的 PVK-TNF (1:0.75) 的 n 值与 Abkowitz 等^[6] 对 PVK-TNF (1:1) 的 $n = 1.05$

1) 在这频区 $\left(\frac{\omega C}{G}\right)^2 \gg 1$, (8') 式中的 $\phi(f) \doteq \frac{1}{r_s} \frac{G}{\omega^2 C^2}$, 一般 C 的频率依赖性不大, 因此(9)式的近似可用.

表 1 PVK-TNF(1:0.75) 薄膜的交流电导、电容测定实验数据(14°C, $r_s = 104.3\Omega$)

f (Hz)	G_p (Ω^{-1})	C_p (pF)	G'_p (Ω^{-1})	C'_p (pF)	γ	G (Ω^{-1})	C (pF)
30	2.31×10^{-10}	98.79	2.35×10^{-10}	98.96	—	$2.30_9 \times 10^{-10}$	98.79
60	4.42×10^{-10}	98.34	4.44×10^{-10}	98.41	—	$4.41_7 \times 10^{-10}$	98.34
110	7.97×10^{-10}	97.93	8.02×10^{-10}	97.97	—	7.96×10^{-10}	97.93
330	2.260×10^{-9}	97.15	2.274×10^{-9}	97.18	—	2.251×10^{-9}	97.15
$1 \cdot 10^3$	5.769×10^{-9}	96.30	5.799×10^{-9}	96.33	$2.4_2 \times 10^2$	6.689×10^{-9}	96.30
$3 \cdot 10^3$	2.062×10^{-8}	95.70	2.091×10^{-8}	95.77	75.0 ₆	1.990×10^{-8}	95.70
$10 \cdot 10^3$	7.199×10^{-8}	94.78	7.579×10^{-8}	94.88	19.35 ₁	6.422×10^{-8}	94.78
$30 \cdot 10^3$	2.454×10^{-7}	94.02	2.781×10^{-7}	94.11	7.56 ₆	1.766×10^{-7}	94.03
$100 \cdot 10^3$	1.315×10^{-6}	93.41	1.677×10^{-6}	93.45	3.64 ₀	5.605×10^{-7}	93.45
$300 \cdot 10^3$	8.017×10^{-6}	92.38	1.110×10^{-5}	92.15	2.57 ₇	1.365×10^{-6}	92.57
$1 \cdot 10^6$	7.570×10^{-5}	90.31	1.0778×10^{-4}	88.60	2.21 ₆	4.001×10^{-6}	91.91

表 2 α -PcCu 薄膜的交流电导电容测定实验数据 (17°C, $r_s = 24.2\Omega$)

f (Hz)	G_p (Ω^{-1})	C_p (pF)	G'_p (Ω^{-1})	C'_p (pF)	γ	G (Ω^{-1})	C (pF)
30	3.118×10^{-7}	194.10	3.118×10^{-7}	194.10	—	3.118×10^{-7}	194.10
60	3.252×10^{-7}	144.65	3.252×10^{-7}	144.65	—	3.252×10^{-7}	144.65
110	3.403×10^{-7}	108.73	3.403×10^{-7}	108.73	—	3.403×10^{-7}	108.73
330	3.714×10^{-7}	71.69	3.714×10^{-7}	71.69	—	3.714×10^{-7}	71.69
$1 \cdot 10^3$	4.033×10^{-7}	58.34	4.033×10^{-7}	58.34	—	4.033×10^{-7}	58.34
$3 \cdot 10^3$	4.216×10^{-7}	53.02	4.343×10^{-7}	53.11	—	4.216×10^{-7}	53.02
$10 \cdot 10^3$	5.119×10^{-7}	50.52	5.182×10^{-7}	50.63	—	5.118×10^{-7}	50.52
$30 \cdot 10^3$	5.499×10^{-7}	49.54	6.548×10^{-7}	49.53,	$1.3_2 \cdot 10^2$	6.494×10^{-7}	49.54
$100 \cdot 10^3$	9.259×10^{-7}	48.83	9.541×10^{-7}	48.83,	32.9	9.210×10^{-7}	48.83
$300 \cdot 10^3$	1.504×10^{-6}	48.60	$1.715_5 \times 10^{-6}$	48.59,	7.10 ₄	1.460×10^{-6}	48.60
$1 \cdot 10^6$	3.408×10^{-6}	48.25	$5.650_5 \times 10^{-6}$	48.18	1.51 ₄	2.930×10^{-6}	48.25
$3 \cdot 10^6$	1.427×10^{-5}	47.38	2.912×10^{-5}	46.49	0.541 ₁	1.012×10^{-5}	47.39

表 3 从实验数据按(10)式计算的结果

样 品	$r_s(\Omega)$	$\frac{r}{r_s}$ 初始值	$\frac{r}{r_s}$ 最优值	b	m	$r(\Omega)$
PVK-TNF(1:0.75)	104.3	2.07	2.10	$4.613 \cdot 10^5$	1.098	219
α -PcCu	24.2	0.175	0.215	$1.190 \cdot 10^8$	1.322	5.2

极相近。得到的 α -PcCu 蒸发膜的 n 值显然比 Fendley 等^[1]对粉末压片所得的 $n = 0.8$ 要大,也比 Sakai 等^[4]对蒸发膜所得的 $n = 0.83$ 要大,但比 Виледи 等^[2,3]所得的 $n = 1.8$ 要小,后者很可能由于没有考虑电极接触电阻效应,已接近 $n = 2$ 的假象。

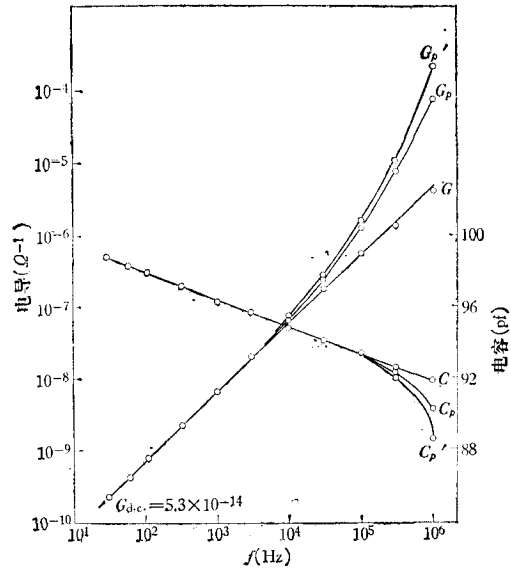


图3 PVK-TNF(1:0.75) 在 14°C 时交流电导、电容在改正前后的频率依赖性

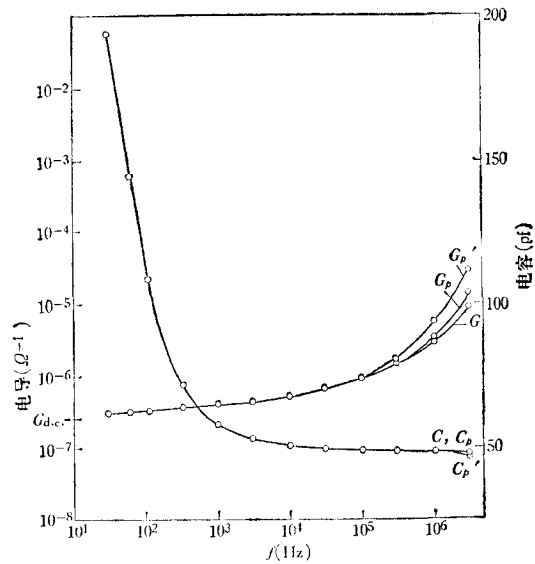


图4 α -PcCu 在 17°C 时交流电导、电容在改正前后的频率依赖性

实验所用试样由蔡中孚同志制备,在此表示感谢。

附 录

1. 正文中(3)和(4)式的推导:

$$G_p = \frac{(1 + rG)G + \omega^2 C^2 r}{(1 + rG)^2 + \omega^2 C^2 r^2} \quad (1)$$

$$C_p = \frac{C}{(1 + rG)^2 + \omega^2 C^2 r^2} \quad (2)$$

从(1)式,

$$\omega^2 C^2 r = \frac{1+rG}{1-rG_p} [(1+rG)G_p - G], \quad (11)$$

从(2)式,

$$\omega^2 C^2 r^2 = \frac{C}{C_p} - (1+rG)^2, \quad (12)$$

(12)式除以(11)式:

$$r = \frac{\left[\frac{C}{C_p} - (1+rG)^2 \right] (1-rG_p)}{(1+rG)[(1+rG)G_p - G]},$$

得

$$\frac{C}{C_p} = \frac{1+rG}{1-rG_p}. \quad (13)$$

与(2)式相等:

$$\begin{aligned} \frac{1+rG}{1-rG_p} &= (1+rG)^2 + \omega^2 C^2 r^2 \\ &= (1+rG)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2 \cdot \left(\frac{1+rG}{1-rG_p} \right)^2 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{1-rG_p} = (1+rG) \left\{ 1 + \frac{\omega^2 C_p^2 r^2}{(1-rG_p)^2} \right\}$$

$$1+rG = \frac{1-rG_p}{(1-rG_p)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2}. \quad (14)$$

$$\frac{G}{G_p} = \frac{(1-rG_p) - \omega^2 C_p^2 \frac{r}{G_p}}{(1-rG_p)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2}. \quad (3)$$

从(13)和(14)式得

$$\frac{C}{C_p} = \frac{1}{(1-rG_p)^2 + \omega^2 C_p^2 r^2}. \quad (4)$$

2. 正文中(5)式的推导:

令

$$\frac{\omega C_p}{G_p} = \xi, \quad \frac{\omega C'_p}{G'_p} = \xi', \quad r' = r + r_s,$$

则

$$\begin{aligned} \frac{G'_p}{G_p} \cdot \frac{C_p}{C'_p} &= \frac{\xi}{\xi'} = \frac{(1-rG_p) - \omega^2 C_p^2 \frac{r}{G_p}}{(1-r'G'_p) - \omega^2 C_p'^2 \frac{r'}{G'_p}} \\ &= \frac{1-rG_p(1+\xi^2)}{1-rG'_p(1+\xi'^2) - r_s G'_p(1+\xi'^2)}. \end{aligned}$$

解 r 得

$$\begin{aligned} r &= \frac{1 - \frac{\xi}{\xi'} [1 - r_s G'_p (1 + \xi'^2)]}{G_p (1 + \xi^2) - \frac{\xi}{\xi'} G'_p (1 + \xi'^2)} \\ &= \frac{1 - \frac{\xi'}{\xi} - r_s G'_p (1 + \xi'^2)}{G'_p (1 + \xi'^2) - \frac{\xi'}{\xi} G_p (1 + \xi^2)}. \quad (5) \end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] J. J. Fendley, A. K. Jonscher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**(1973), 1213.
 [2] Ю. А. Видади, Л. Д. Розенштейн, *Электрохимия*, **3**, (1967), 1241.
 [3] Ю. А. Видади, Л. Д. Розенштейн, Е. А. Чесняков, *Физ. твд. тел.* **11**, (1969), 219.
 [4] Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Yokouchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**(1974), 1886.
 [5] C. M. Huggins, A. H. Sharbaugh, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 393.
 [6] M. Abkowitz, A. I. Lakatos, H. Scher, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 1813.
 [7] E. A. Davis, R. F. Shaw, *J. Non-Cryst. Solids*, **2**(1970), 406.
 [8] A. E. Owen, *Glass Ind.*, **48**(1967), 632; 695.
 [9] M. Kitao, F. Araki, S. Yamada, *Phys. Stat. Sol.* **37**(1970), K119.
 [10] R. A. Street, G. Davis, A. D. Yoffe, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**(1971), 276.
 [11] A. I. Lakatos, M. Abkowitz, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 1791.
 [12] M. Abkowitz, D. F. Blosscy and A. I. Lakatos, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3400.

A. C. CONDUCTANCE OF ORGANIC SOLID THIN FILMS

QIAN REN-YUAN JIN XIANG-FENG ZHOU SHU-QIN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The frequency dependence of A.C. conductance of organic solid thin films have been discussed. It is pointed out that the dependence of conductance on the square of frequency is an artifact due to the electrode contact resistance and the capacity of the film. In this paper a method of an added external resistance is proposed to evaluate the electrode contact resistance and thereby the experimentally measured frequency dependences of conductance and capacity of the film could be corrected for the effect of electrode contact resistance. In order to characterize the A.C. conductance of organic solid thin films three parameters are suggested. That is, the D.C. specific conductance $\sigma_{d.c.}$ at extremely low frequencies, the exponent n in the expression $\sigma(f) \propto f^n$ for the region of higher frequencies and the value of f_x at which the straight line on the $\lg\sigma$ - $\lg f$ plot intersects the horizontal line $\sigma = \sigma_{d.c.}$. For a solution cast film of polyvinylcarbazole (PVK)-2,4,7-trinitrofluorenone (TNF) (1:0.75) charge transfer complex and an evaporated film of copper phthalocyanine (PcCu) the following results were obtained:

PVK-TNF (1:0.75): $\sigma_{d.c.} = 1.9 \cdot 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $n = 0.96$, $f_x = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{Hz}$ at 14°C ,
 PcCu: $\sigma_{d.c.} = 1.6 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $n = 1.2$, $f_x = 1 \cdot 10^5 \text{Hz}$ at 17°C .