

聚 N-乙基吡啶-2, 4, 7 三硝基-9-芴酮 电荷转移复合物薄膜的载流子迁移率

杨达林 万梅香 张镜文 钱人元

(中国科学院化学研究所)

1982 年 2 月 20 日收到

提 要

采用渡越时间法测量了 PVC_z-TNF 电荷转移复合物薄膜载流子的迁移率。观察到电子和空穴在输运过程中的差异: 电子的渡越时间是大致均一的, 空穴的渡越时间有一个分布, 在电场作用下迁移可用 Scher-Montroll 的理论处理; 并观察到在低电场下 ($E < 1.8 \times 10^4 \text{ V/cm}$) 迁移率为一恒定值。结合暗电导率的测量对该材料的非欧姆性电导的本质进行了讨论, 认为在强电下载流子迁移率和浓度都随电场增加而增大。

引 言

聚 N-乙基吡啶 (PVC_z)-2, 4, 7 三硝基-9-芴酮 (TNF) 电荷转移复合物是一种非晶态有机光电导材料, 已应用于静电复印和光导热塑全息照相等方面。Gill^[1] 曾测量 PVC_z-TNF (1:0.1—1) 薄膜的电子和空穴迁移率 μ , 在强电场条件下得到了 $\mu \propto \exp(\gamma E^{1/2})$ 的规律, 其中 E 是电场强度, γ 是与温度有关的参数。我们在暗电导研究中观察到电导率从欧姆区向非欧姆区的转变^[2,3], 为进一步了解这种高聚物电荷转移复合物薄膜电导非欧姆性的本质, 进行了迁移率电场依赖性的研究。

试 样 制 备

以涂有二氧化锡 (SnO₂) 透明导电层的玻璃为基片, 将 PVC_z 和 TNF 按 1:0.5 克分子比溶于四氢呋喃中, 用溶液浸涂法在 SnO₂ 上制备 PVC_z-TNF 非晶态薄膜, 在真空中加热至 65—70°C 烘干 4 小时, 以除去试样中残存的溶剂。用密度法测量薄膜厚度。最后在膜上真空蒸发一面积为 0.196 cm² 的 Au 电极。制成实验用的光电导夹心池。

实 验 方 法

迁移率测量装置如图 1 所示, 利用渡越时间法^[4]。波长为 3371 Å、脉冲宽度为 5 ns 的

氮分子激光器作为激发源,光透过 SnO_2 电极,在靠近 SnO_2 的试样表面薄层内被吸收,产生光生电子、空穴. 加在试样上的直流偏压由可调的直流电源供给,改变试样偏压的极性,光激发电子或空穴在已知电场作用下,从 SnO_2 顶电极向底电极 Au 渡越时,在外电路产生脉冲电流,流过取样电阻 R (R 值小于 $500\text{k}\Omega$). 当渡越时间 t_T 远大于测量电路的时间常数 $\tau = RC$ 时 (C 为试样电容与测量电路分布电容总和,约为 100pF),可由脉冲电流在示波器的波形确定渡越时间 t_T . 取样电阻上的电压信号经过输入阻抗为 $10\text{M}\Omega$,上升时间为 0.1ms 的直流放大器后,用示波器显示电流波形,或用日本理研 TCH-1000 瞬态模-数转换器存贮后,由 X-Y 记录仪描出渡越电流随时间的变化曲线. 试样温度保持在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$. 试样暗电流与渡越电流相比很小,在直流放大器的差动输入端已将暗电流补偿.

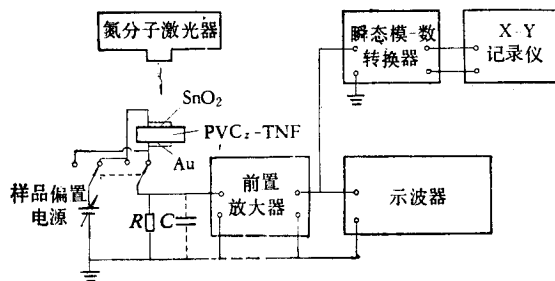


图 1

由 SnO_2 和 Au 电极间的距离,即试样厚度 d 和所加偏压 V 计算漂移电场 $E = V/d$,由脉冲电流波形求出该电场作用下载流子的渡越时间 t_T ,则载流子的漂移迁移率为

$$\mu = \frac{d^2}{t_T \cdot V}. \quad (1)$$

暗电导的测量是将同一个试样放入 IB801 型超级恒温槽内恒温 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$,试样所加电压由积层电池组提供,用日本武田理研的 TR-84M 静电计测出稳态的暗电流,测出试样的伏 (V)-安 (A) 特性,由试样厚度、电极面积计算电导率 σ .

实验结果及讨论

由暗导测试结果,以 $\ln \sigma$ 对 $E^{1/2}$ 作图(图 2),表明无论 SnO_2 电极与电源正极相连还是与电源负极相连,得到的电导率电场依赖关系是一致的:在低电场下 ($E < 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$),电导率是一常数,电流电压关系服从欧姆定律;当电场 $E > 6.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ 时, $\ln \sigma$ 与 $E^{1/2}$ 成线性关系.但在相同的场强下, SnO_2 电极与电源正极相连的电导率 $\sigma(\text{SnO}_2+)$ 值要大于 SnO_2 电极与电源负极相连的电导率 $\sigma(\text{SnO}_2-)$ 值.这个差别我们认为可能是电极注入情况不同而引起的,虽然很难理解为什么 $\text{SnO}_2(+)$, Au(-) 时比 $\text{SnO}_2(-)$, Au(+) 时注入更多的载流子.

在迁移率测试中,电源正极接金电极时,得到电子渡越的瞬态电流,如图 3(a) 所示.

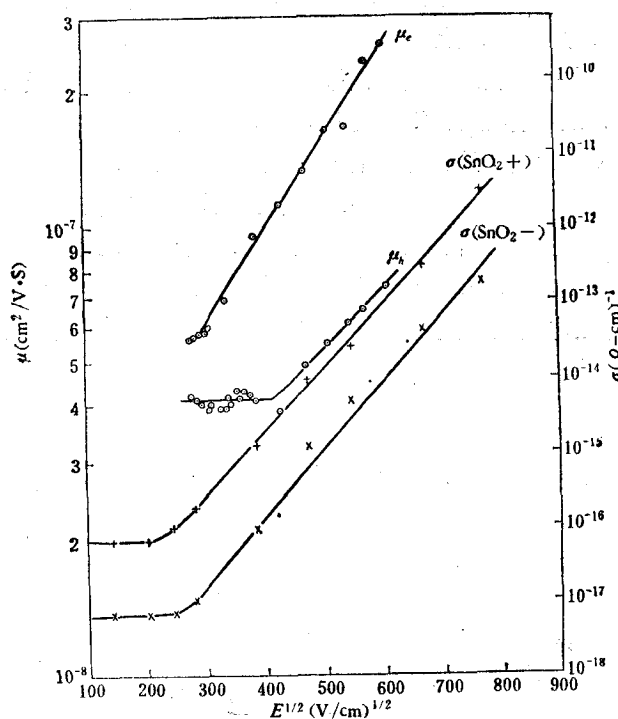


图2 PVC₂-TNF (1:0.5) 电导率、载流子漂移迁移率的电场依赖性
 $T = 40^\circ\text{C}$; $d = 6.1\mu\text{m}$; $S = 0.196\text{cm}^2$

电流波形出现明显的急剧下降,表示此时电子渡越过程基本完毕,由此计算电子的渡越时间 t_T , 用(1)式求出电子的漂移迁移率 $\mu_e(E)$.

当电源正极接 SnO_2 电极时,得到空穴渡越瞬态电流,如图 3(b) 所示. 电流波形上看不到用以确定 t_T 的转折点,但是这空穴渡越电流很好地满足 Scher-Montroll 关系^[5]:

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha)} & t < t_T, \\ t^{-(1+\alpha)} & t > t_T. \end{cases} \quad (2)$$

且 α 值与漂移电场 E 值无关. 在 $\ln I(t) - \ln t$ 图上可以画出斜率为 $-(1-\alpha)$, $-(1+\alpha)$ 的两条直线,斜率之和为 -2 ,其交点对应的的时间即渡越时间 t_T ,见图 4(a),由此计算空

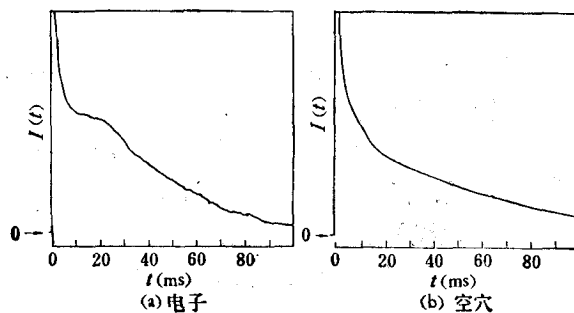


图 3

穴漂移迁移率 $\mu_h(E)$. 电子的渡越电流不满足(2)式, 见图 4(b). 用 t_T 和 $I(t_T)$ 分别对 t 和 $I(t)$ 归一化, 得到空穴渡越电流归一化后 $\ln \frac{I(t)}{I(t_T)} - \ln \frac{t}{t_T}$ 曲线如图 5.

对比电子、空穴渡越特性的差异, 可知空穴在试样中有渡越时间分布, 而电子输运过程中, 光激发电子的 t_T 大致均一, 可以预期这种试样电子和空穴的陷阱能级和载流子-陷阱相互作用有很大的不同.

在场强小于 $1.8 \times 10^5 \text{V/cm}$ 时, 空穴的渡越时间 t_T 与场强成反比, 即低电场下空穴迁移率为常数, 与 E 值无关. t_T 对试样所加电压的倒数 $1/V$ 作图, 得到一条过原点的直线 $t_T = K/V$, 空穴渡越时间 t_T-1/V 的关系见图 6, $K = 9.05 \text{V} \cdot \text{S}$, 由 K 值可算出 $E < 1.8 \times 10^5 \text{V/cm}$ 时 $\mu_h = 4.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$.

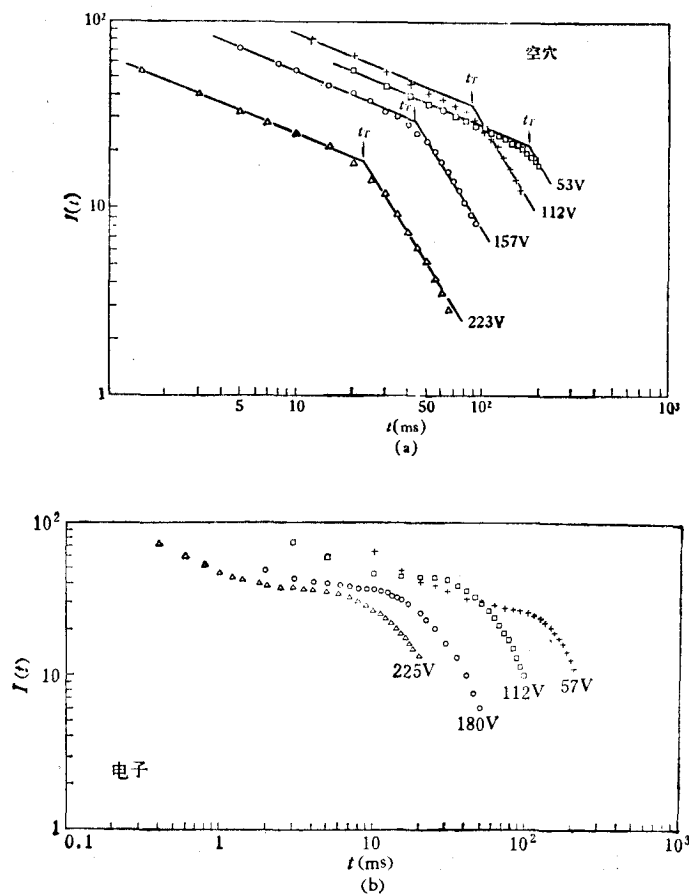


图 4

电子和空穴迁移率的电场依赖性实验结果如图 2 所示, 在强电场下, 电导非欧姆区载流子迁移率与电场关系服从 $\mu \propto \exp(\gamma E V^2)$, 电子的 $\gamma_e = 4.6 \times 10^{-3} (\text{V/cm})^{-\frac{1}{2}}$, 空穴的 $\gamma_h = 3.4 \times 10^{-3} (\text{V/cm})^{-\frac{1}{2}}$, 这可以用载流子输运过程的 Poole-Frenkel 效应解释^[6]. 同一电场下 $\mu_e(E)$ 大于 $\mu_h(E)$. Gill 的结果是 PVC_z-TNF 在 1:0.5 时 $\mu_e(E)$ 稍小于 $\mu_h(E)$, 与本工作所得结果有差异. 虽然薄膜组成相同, 实际上这种高聚物电荷转移复合物薄膜

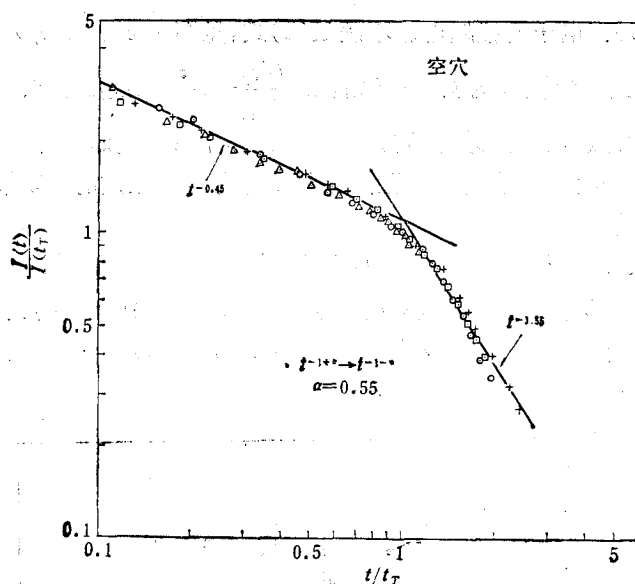


图 5

+ 为 223V; □ 为 157V; △ 为 53V

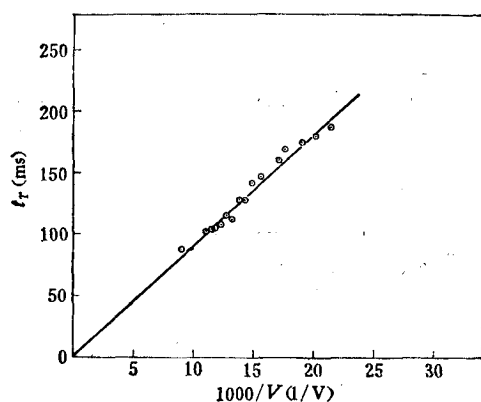


图 6

的固体状态由于制备过程的不同,可以有很大差别. Gill 并没在低电场下观察,我们的实验结果得到 $E < 1.8 \times 10^5 \text{V/cm}$ 时, μ_h 是不依赖于电场的定值 $4.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 而电子迁移率要在更低的电场下方能达到定值,在本实验的场强值以下,从暗导的场强依赖性可以估计 μ_e 应在 $E < 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ 时已达恒定值.

由图 2 可知,在非欧姆电导区与 $\ln \mu - E^{1/2}$ 关系相比, $\ln \sigma$ 对 $E^{1/2}$ 的依赖关系更为强烈, $\ln \sigma \propto E^{1/2}$ 的比例系数为 $2.0 \times 10^{-2} (\text{V/cm})^{-1/2}$, 比 r_h 和 r_e 约大一个数量级. 电导率表达式 $\sigma = n e \mu_e^* + p e \mu_h^*$ 中, μ_e^* , μ_h^* 分别是电子和空穴的电导迁移率,因为陷阱的作用,所测的漂移迁移率 μ_e , μ_h 应分别小于 μ_e^* 和 μ_h^* , 由于强电场对陷阱的影响,漂移迁移率应比电导迁移率有更强的电场依赖性. 综上所述,可推知载流子浓度 n 和 p 随电场

强度的增加而增大。

对蔡中孚、英新芳同志在试样制备中所做的工作表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 5033.
- [2] 陈尚贤、万梅香、英新芳、钱人元, 科学通报, **26**(1981), 22.
- [3] 钱人元、万梅香、英新芳、陈尚贤, 科学通报, **17** (1982), 1049.
- [4] W. E. Spear, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**(1969), 197.
- [5] H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B*, **12**(1975), 2455.
- [6] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 647.

DRIFT MOBILITIES OF CARRIERS IN AMORPHOUS FILMS OF PVCz-TNF CHARGE-TRANSFER COMPLEXES

YANG DA-LIN WAN MEI-XIANG ZHANG JING-WEN QIAN REN-YUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The drift mobilities of carriers in amorphous charge-transfer complexes of PVCz-TNF were obtained by Time-of-Flight. Differences in the transport characteristics between electrons and holes were observed. The transient current trace of electrons has a knee by which the transit time can be determined, but the current trace of holes is featureless indicating that t_r is dispersive. The transient current of holes can be analysed by Scher-Montroll theory. At low electrical field μ_h is independent of the field. Combining the results of dark conductivity measurements, we conclude that the non-ohmic conductivity at high field is contributed by the field-dependent mobilities and carrier concentrations that are both increasing with the field strength.