

VSC 电导测量方法的物理模型

万梅香 王 萍

(中国科学院化学研究所)

1985 年 2 月 28 日收到

提 要

对用于有机导体电导测量的电压端短路法 (VSC) 提出了一个三层的串-并联物理模型. 根据这个模型给出 VSC 器件的电导率和电导率-温度依赖性的数学表达式, 并对该方法的实质和制备 VSC 器件的技术关键进行了讨论.

在有机导体电导测量中, 电压端短路法^[1] VSC (voltage shorted compaction) 与普通的四探针法相比较, 其最大的优点是可以消除压片样品中的材料颗粒之间的接触电阻. 所以由 VSC 法所得到的电导率-温度依赖性可以定性地模拟单晶的电导率-温度依赖性. 这对于新合成的有机导体在得到单晶之前, 定性地了解这些材料的电导特性提供了极为方便的方法. 我们用该方法成功地观察到掺杂的聚乙炔^[2] (polyacetylene)、聚吡咯^[3] (polypyrrole) 和聚噻吩 (polythiophene) 薄膜的金属型的电导-温度依赖性. 同时, 用 VSC 方法研究高导的聚合物的电性质时观察到一些用普通四探针所不能观察到的现象. 例如由直接氧化和氧化后再还原而得到同样的室温电导率的聚吡咯薄膜的电导-温度依赖性有明显的区别, 前者在整个测量温度范围内呈现金属性, 而后者在 $T = 100\text{K}$ 时出现电导率极值^[3]. 又如电化学聚合和化学聚合而得到的聚噻吩薄膜的电导-温度依赖性也有明显差异.

这些现象促使我们对 VSC 法的物理本质进行了解. 因此, 本文将对 VSC 法提出一个三层的串-并联物理模型, 在该模型的基础上进行数学分析并对 VSC 法的实质及制备 VSC 器件的技术关键进行了讨论.

一、VSC 法的物理模型——三层的串-并联网路

VSC 法与普通四探针法的根本区别是在两电压探针之间靠近样品表面上涂上一层薄的银胶层(图 1), 其剖面结构(见图 2) 可以认为由 A , B 和 C 三层组成. A 层完全是银胶, B 层可以看作是有机导体的晶粒完全浸在导电的银胶中, 因而晶粒间的接触电阻几乎完全被银胶短路. 所以该层的电阻应看作有机导体的电阻与银胶电阻的串联; C 层是有机导体本身, 该层的电阻应为有机导体的电阻与晶粒间的接触电阻的串联值. 很清楚, VSC 器件的两电压探针之间的电阻应看成 A , B 和 C 层电阻的并联值. 这就是 VSC 法三层的串-并联的物理模型. 其数学表达式为

$$1/R_V = 1/R_A + 1/R_A + R_S + 1/R_S + R_C. \quad (1)$$

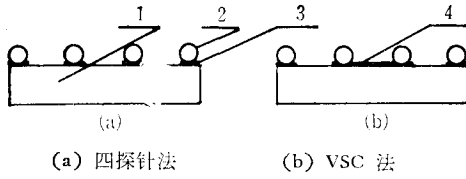


图1 正常四探针法和 VSC 法的结构示意图
1 为有机导体; 2 为金丝; 3, 4 为银胶

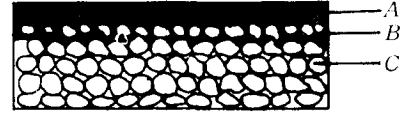


图2 VSC 器件两电压探针之间的剖面结构示意图
A 为银胶层; B 为浸润层; C 为有机导体层

这里的 R_V , R_A , R_S 和 R_C 分别为 VSC 器件、导电银胶、有机导体和晶粒间的接触电阻。若考虑在浸润层中有机导体和银胶的电阻与各自在该层中所占的体积分数有关, 那么 VSC 器件的电导率表示如下:

$$\sigma_V(T) = A\sigma_A(T) + \{B\sigma_A(T)\sigma_S(T)/[\sigma_S(T) \cdot \phi_A/\phi_S + \sigma_A(T)]\} + C\sigma_C(T)\sigma_S(T)/[\sigma_C(T) + \sigma_S(T)], \quad (2)$$

其中

$$A = d_1/(d_1 + d_0), \quad B = d_2/(d_1 + d_0) \cdot 1/\phi_S, \quad C = (d_0 - d_2)/(d_1 + d_0).$$

这里 $\sigma_V(T)$, $\sigma_A(T)$, $\sigma_S(T)$ 和 $\sigma_C(T)$ 分别表示 VSC 器件、银胶和有机导体及有机导体晶粒间的接触电导; d_1 , d_2 和 d_0 分别为银胶层、浸润层和样品的厚度; ϕ_A 和 ϕ_S 分别为银胶和有机导体在浸润层中所占的体积分数。显然, VSC 器件的电导率与温度的依赖性的数学表达式为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_V(T) = & \{A + B\sigma_S(T)/[\sigma_A(T) + \phi_A/\phi_S \cdot \sigma_S(T)]\} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_A(T) \\ & + \{[B\sigma_A(T)/(\sigma_A(T) + \phi_A/\phi_S \cdot \sigma_S(T))]\} \\ & + C\sigma_C(T)/[\sigma_S(T) + \sigma_C(T)]\} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_S(T) \\ & + \{C\sigma_S(T)/[\sigma_S(T) + \sigma_C(T)]\} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_C(T). \end{aligned} \quad (3)$$

二、几种特殊情况的讨论

(2) 和 (3) 式分别给出基于三层的串-并联物理模型的 VSC 器件的电导率和电导率-温度依赖性的数学表达式。为了更清楚地了解 VSC 法的物理模型的意义, 下面对一些特殊情况进行讨论:

1. 当 $\sigma_A(T) \gg \sigma_S(T) \gg \sigma_C(T)$ 和 $\phi_A \ll \phi_S$ 时, $[\sigma_A(T)/\sigma_S(T)] + \phi_A/\phi_S \approx \sigma_A(T)/\sigma_S(T)$ 和 $[\sigma_S(T)/\sigma_C(T)] + 1 \approx \sigma_S(T)/\sigma_C(T)$, 代入 (2) 式得到

$$\sigma_V(T) \approx A\sigma_A(T) + B\sigma_S(T) + C\sigma_C(T) \quad (4a)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial T} \sigma_V(T) \approx A \frac{\partial}{\partial T} \sigma_A(T) + B \frac{\partial}{\partial T} \sigma_S(T) + C \frac{\partial}{\partial T} \sigma_C(T). \quad (4b)$$

从 (4a) 和 (4b) 两式中看出: 在 $\sigma_A(T) \gg \sigma_S(T) \gg \sigma_C(T)$ 和 $\phi_A \ll \phi_S$ 时, VSC 器件的

电导率和电导率-温度依赖性为银胶、有机导体和有机导体晶粒间接触电导率的线性叠加,其叠加系数 A , B 和 C 与银胶层、浸润层和有机导体层本身的几何尺寸和物理状态有关.

2. 当 $d_1 = d_2 = 0$ 时,那么 $A = 0$ 和 $B = 0$,则(2)和(3)式变成

$$\sigma_v(T) = \sigma_i(T) = C\sigma_s(T)\sigma_c(T)/[\sigma_c(T) + \sigma_s(T)] \quad (5a)$$

和

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_v(T) &= \frac{\partial}{\partial T} \sigma_i(T) = \{\sigma_s^2(T)/[\sigma_s(T) + \sigma_c(T)]^2\} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_c(T) \\ &+ \{\sigma_c^2(T)/[\sigma_s(T) + \sigma_c(T)]^2\} \frac{\partial}{\partial T} \sigma_s(T). \end{aligned} \quad (5b)$$

由(5a)和(5b)式看出: 当无银胶层时, VSC 法完全退化为四探针法, 而且当 $\sigma_s(T) \gg \sigma_c(T)$ 时, (5a)和(5b)式变为

$$\sigma_v(T) = \sigma_i(T) \doteq C\sigma_c(T) \quad (5c)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial T} \sigma_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \sigma_i(T) \doteq \frac{\partial}{\partial T} \sigma_c(T), \quad (5d)$$

表明在 $\sigma_s(T) \gg \sigma_c(T)$ 时, 压片样品的四探针法所得到的电导-温度依赖性几乎完全由压片中晶粒间的接触的电导率-温度依赖性所控制. 这也就是压片四探针法所得到的电导率-温度依赖性不能完全反映材料的本征特性的原因.

3. $d_2 = 0$ 而 $d_1 \neq 0$ 时, 那么 $B = 0$ 但 $A \neq 0$ 和 $C \neq 0$; 在 $\sigma_A(T) \gg \sigma_s(T) \gg \sigma_c(T)$ 的条件下, 则(2)式为

$$\sigma_v(T) \doteq A\sigma_A(T) \quad (6a)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial T} \sigma_v(T) \doteq A \frac{\partial}{\partial T} \sigma_A(T). \quad (6b)$$

由(6a)和(6b)式清楚地看出: 当浸润层没有形成时并且在 $\sigma_A(T) \gg \sigma_s(T) \gg \sigma_c(T)$ 的条件下, VSC 器件的电导率和电导-温度依赖性完全由银胶的电导特性所决定. 事实上, VSC 器件可以看作一个分流器. 当恒定的电流通过 VSC 器件时, 在浸润层没有形成和满足 $\sigma_A(T) \gg \sigma_s(T) \gg \sigma_c(T)$ 的条件下, 意味着电流几乎完全从银胶通过. 显而易见, 浸润层是否形成是制备 VSC 器件的技术关键.

三、二层的串-并联物理模型是三层模型的特例

要使三层的串-并联物理模型退化为二层的串-并联物理模型, 则要求(2)式的第三项满足如下条件:

$$C\sigma_c(T) = 0. \quad (7a)$$

为了满足(7a)式的条件必须

$$d_2 = d_0, \quad \sigma_c(T) \rightarrow 0, \quad (7b)$$

其中 $d_2 = d_0$ 的条件意味着浸润层充满整样品的厚度, 这与 VSC 器件的实际情况相矛

盾,故该条件不能满足. 而 $\sigma_c(T) \rightarrow 0$ 意味着晶粒间的接触电阻很大时, 由于 VSC 器件的分流作用, 电流基本上从 A, B 层通过, 而 C 层可以忽略不计, 那么三层的物理模型就可以退化为二层的物理模型. 在实际的 VSC 器件中上述条件基本满足. 因此二层的串-并联物理模型能足够近似地表达 VSC 器件的电导特性, 其数学表达式为

$$\sigma_v(T) = A\sigma_A(T) + B\sigma_s(T) \quad (8a)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial T} \sigma_v(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \sigma_A(T) + B \frac{\partial}{\partial T} \sigma_s(T). \quad (8b)$$

由于 $\frac{\partial}{\partial T} \sigma_A(T)$ 值很小而且近于常数, 故从(8b)式清楚看出: VSC 器件的电导率-温度依赖性完全由样品的电导率-温度依赖性所决定. 这就是 VSC 法能够定性模拟单晶电导率-温度依赖性的实质.

在实验中, 常以 $\sigma(T)/\sigma(RT)$ 对温度 T 作图来描述有机导体的电导率-温度依赖性, 则(8a)和(8b)式可改变为

$$\beta_v(T) = \beta_A(T) + D\beta_s(T), \quad (9a)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) + D \frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T), \quad (9b)$$

其中

$$\beta_v(T) = \sigma_v(T)/\sigma_v(RT), \quad \beta_A(T) = \sigma_A(T)/\sigma_A(RT), \quad \beta_s(T) = \sigma_s(T)/\sigma_s(RT),$$

$$D = (B/A) \cdot \sigma_s(RT)/\sigma_A(RT) = (d_2/d_1) \cdot \phi_s^{-1} \cdot \sigma_s(RT)/\sigma_A(RT).$$

由(9a)和(9b)式看出: $\beta_v(T)$ - T 曲线可以近似地看成 $\beta_A(T)$ - T 曲线与 $\beta_s(T)$ - T 曲线的线性叠加, 其叠加程度由 D 因子决定. 因此, 在不同的温度下所得到的 $[\beta_v(T) - \beta_A(T)]$ 的值反映了样品的电导率与温度的依赖性, 但其绝对值放大了 D 倍. 事实上, $\beta_A(T)$ - T 曲线为常数, 而且值很小. 因此, $\beta_v(T)$ - T 曲线相对于 $\beta_A(T)$ - T 曲线的偏离完全由 D 因子决定. 从 D 因子的定义不难看出: 当浸润层的厚度 (d_2) 越大, 有机导体的室温电导率越高, 而银胶层的厚度越小和有机导体晶粒在浸润层中的体积分数越低, 那么 VSC 法越灵敏, 成功的几率就越大.

四、不同类型的 $\beta_v(T)$ - T 曲线的物理意义

在实验中, 一般能观察到四种不同类型的 $\beta_v(T)$ - T 曲线 (见图 3). 下面就这四种情况进行分析.

1. $\beta_v(T)$ - T 曲线与 $\beta_A(T)$ - T 曲线完全重合 在上述条件下意味着(9b)式中右端的第二项必须满足

$$D \frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) = 0. \quad (10a)$$

为满足(10a)式必须

$$D = d_2/d_1 \cdot \phi_s^{-1} \cdot \sigma_s(RT)/\sigma_A(RT) = 0 \quad (10b)$$

或

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) = 0. \quad (10c)$$

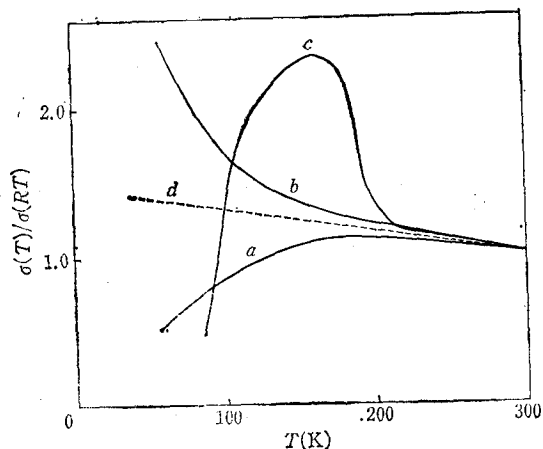


图3 实验中所观察到的四种 $\beta_v(T)-T$ 曲线

- a 为 $\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) > 0$, 半导体性;
 b 为 $\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) < 0$, 金属性;
 c 为 $\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T)|_{T=T_c} = 0$, 呈电导极值;
 d 为银胶曲线

从(10b)和(10c)式看出: 当浸润层没有形成($d_2=0$), 有机导体的室温电导率很低 ($\sigma_s(RT)/\sigma_A(RT) \rightarrow 0$) 或样品的电导率不随温度变化 ($\frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) = 0$) 时, 则会观察到 $\beta_v(T)-T$ 曲线与银胶的 $\beta_A(T)-T$ 曲线完全重合的现象.

$$2. \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) < 0, \text{ 那么(9b)式满足}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) &= \frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) \\ &+ D \frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) < 0. \end{aligned} \quad (11a)$$

由于 $\frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) = -\alpha$, 其中负号表示电导率随温度的降低而增加, 即呈金属性. 因此, 由(11a)式可以得到

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) < 0, \quad (11b)$$

并且

$$\left| \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) \right| > \left| \frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) \right|. \quad (11c)$$

所以由(11b)和(11c)式清楚看出, VSC 器件的 $\beta_v(T)-T$ 曲线在银胶曲线的上方而且表现金属特性时, 则样品的 $\beta_s(T)-T$ 曲线亦呈金属特性.

$$3. \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) > 0, \text{ 那么(9b)式满足}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) + D \frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) > 0. \quad (12a)$$

同样 $\frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) = -\alpha$, 则

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) > 0, \quad (12b)$$

并且

$$\left| \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) \right| > \left| \frac{\partial}{\partial T} \beta_A(T) \right|. \quad (12c)$$

由(12b)和(12c)式表明: 如果 $\beta_v(T)-T$ 曲线呈半导体特性, 那么 $\beta_s(T)-T$ 曲线亦呈半导体特性, 而且 $\beta_v(T)-T$ 曲线位于 $\beta_A(T)-T$ 曲线的下面.

$$4. \frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) \Big|_{T=T_c} = 0, \text{ 在这种情况下, 表明 } \beta_v(T)-T \text{ 曲线满足如下方程:}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) < 0 \quad T > T_c, \quad (13a)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) > 0 \quad T < T_c, \quad (13b)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \beta_v(T) = 0 \quad T = T_c. \quad (13c)$$

按上述的讨论不难看出,当 $T > T_c$ 时样品的电导-温度的依赖性呈金属特性;而 $T < T_c$ 时呈半导体特性. 而由(13c)式得到

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \beta_s(T) \right|_{T=T_c} = a/D, \quad (13d)$$

这说明 $T = T_c$ 时,样品的电导率随温度的变化是银胶的电导率随温度变化的 $1/D$ 倍. 从上面的分析可以看出,当 VSC 器件的电导-温度依赖性呈金属-半导体相变时,则样品也具有同样的性质. 但在相变点所对应的峰值无实际的物理意义,因为它与 VSC 器件的制备条件有关.

五、结 论

1. 由于在 VSC 器件中的浸润层中的有机导体晶粒间的接触电阻完全被银胶短路了. 所以, VSC 法能成功地模拟单晶的电导-温度依赖性. 而保证浸润层的形成是制备 VSC 器件的技术关键.

2. 二层的串-并联的物理模型能够近似地描述 VSC 法的电导率和电导率-温度依赖性. 根据这个模型表明 VSC 器件的电导-温度依赖性完全由样品的电导-温度依赖性所决定. 而且银胶层的厚度越小,而浸润层的厚度和样品的室温电导率越大,则 VSC 法越灵敏.

3. 在新的有机导体得到单晶之前, VSC 法提供了一个简便可靠的定性测量电导-温度依赖性的方法,而且能给出四探针法所不能观察到的一些信息. 但是,该方法仅是定性的方法,因而进一步完善它有待今后的研究.

作者感谢钱人元先生对该工作的直接指导和有益讨论.

参 考 文 献

- [1] L. B. Coleman, *Rev. Sci. Instrum.*, **49** (1978), 58.
- [2] Wan Meixiang, Wang Ping, Cao Yong and Qian Ren-yuan, *Solid State Commun.*, **47**(1983), 759.
- [3] 王萍、万梅香、毕先同、姚幼新、钱人元, *物理学报*, **33**(1984), 1771.

THE PHYSICAL MODEL OF METHOD OF VOLTAGE SHORTED COMPACTION (VSC) FOR CONDUCTIVITY MEASUREMENT

WAN MEI-XIANG WANG PING

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A three layer series-parallel model of the Voltage Shorted Compaction (VSC) method for conductivity measurement of organic conductor was proposed. According to this model, the mathematical expressions of conductivity and temperature dependence of conductivity of VSC device was obtained as well as the intrinsic properties of VSC measurement. Furthermore, the technical point for preparation of VSC device was discussed.