

有机固体中载流子陷阱的表征¹⁾

钱人元 金祥凤

(中国科学院化学研究所)

有机固体包括有机分子晶体、非晶态有机固体、有机高聚物等。在有机固体中保持单个分子的特性,如吸收光谱;分子间的范德瓦耳斯相互作用能比较小,即使是单晶体,也容易产生结构次序和杂质、晶界等缺陷。这些缺陷使电子价带与导带间的禁区中出现局域能级,导带的载流子(电子)或价带的载流子(空穴)会被局域于这些杂质或缺陷的附近,出现电荷存储现象,影响稳态和瞬态电导下的载流子输运,导致暗导的非欧姆性、载流子迁移率的下降、光导衰减时间大于光激发载流子的寿命等。多年来,这些一直被固体的电导和光导研究者所重视^[1-6],并称这些局域能级为陷阱。载流子是电子时,从导带受陷于费米能级与导带之间的陷阱称为电子陷阱;载流子是空穴时,从价带受陷于价带与费米能级间的陷阱称为空穴陷阱。

以电子为例,陷阱俘获导带中的自由载流子的速率 r_1 , 正比于导带中的电子密度 n 和陷阱中空穴的密度 $N_t - n_t$ 。

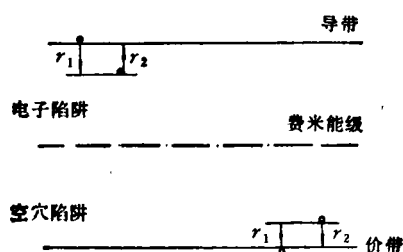


图1 有机固体中陷阱能级示意图

$$r_1 = r_2 n (N_t - n_t), \quad (1)$$

式中 N_t 是陷阱的密度, n_t 是被陷阱俘获的电子密度。载流子受陷几率 $r_1 = \nu S_n$, 以电子与陷阱的作用截面 S_n 表征, ν 是导带中电子的热运动速率。受陷电子由于热运动从陷阱中被释放

的速率为 r_2 , 它正比于受陷的电子密度 n_t 乘以陷阱能级 E_t 与导带底能级 E_c 间能量差的玻耳兹曼因子,

$$r_2 = r_2 n_t \exp\{-|E_t, E_c|/kT\}, \quad (2)$$

这里采用了 Rose^[2] 的写法, $|E_t, E_c|$ 表示 E_t 与 E_c 能量差的绝对值。在稳态时 $r_1 = r_2$, 同时在热平衡下,

$$\frac{n}{N_c} \cdot \frac{N_t - n_t}{n_t} = \exp\{-|E_t, E_c|/kT\}, \quad (3)$$

因此

$$r_2 = \nu S_n \cdot N_c \equiv \nu, \quad (4)$$

式中 N_c 是导带有效态密度。在文献中,常称 r_2 为受陷载流子的热释放频率因子 ν 。

陷阱的被占几率,即 n_t/N_t 由下式热平衡关系决定,

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{1}{1 + \exp\{|E_t, E_{F_0}|/kT\}}, \quad (5)$$

式中 E_{F_0} 是平衡费米能级。当存在电极注入或光注入载流子时,电子与空穴载流子的热平衡被破坏,但在极短时间内可导致新的平衡,(1)式和(2)式仍可以原有形式表达,只是在此情况下电子和空穴将有它们各自的费米能级 $E_F^{(n)}$ 和 $E_F^{(p)}$ 。

在空穴载流子情况下,以上各式仍成立,只须将 n 改成 p , S_n 改成 S_p , E_c 改成 E_v , N_c 改成 N_v 。

已经发展了一些表征陷阱的实验方法,可以得出陷阱能级深度 $|E_t, E_c|$, 陷阱密度 N_t 和载流子陷阱作用截面 S_n , 或相应的对空穴陷阱的参数。其中最主要的表征参数是陷阱深度,而且在大多数情况下 N_t 并非单一能级,而是有

1) 国家自然科学基金委员会资助课题。

一个能级分布 $N_c(E)$, 因而 $N_c(E)$ 分布函数形式是影响载流子输运性质的一个重要问题。下面简要介绍四种常用的表征陷阱的实验方法, 并举一些实例。

一、空间电荷限制下的伏-安特性

当电极与有机固体形成欧姆接触, 载流子能从电极自由注入固体时, 在固体表面层与电极接触处形成一个载流子贮槽, 层内载流子密度比体内导带的平衡载流子密度大得多。在外加电场 \mathcal{E} 下, 通过固体的电流密度 j 将出现从低场下电流与电场呈线性关系的欧姆电导区, 向高场下电流与电场呈超线性关系的电导区过渡, 此时电流受固体内空间电荷所限制, 因而称 j 为空间电荷限制电流 (SCLC)^[7,8]。

当有载流子(电子为例)注入时, 固体中电流密度 j , 电场 \mathcal{E} 与导带中载流子密度 n 应满足连续性方程和泊松方程, 假定物体均匀, 电场方向是 x 方向,

$$j = \mu c n \mathcal{E}(x), \quad (6)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = e n, \quad (7)$$

式中 μ 是载流子迁移率, ϵ 是固体的介电系数, ϵ_0 是真空电容率。解 $\mathcal{E}(x)$, 并对 x 从零到固体厚度 d 积分, 可得空间电荷限制下的伏-安特性,

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad (8)$$

称为 Child 定律。它与欧姆电导不同, 电流正比于 V^2 和 d^{-3} 。伏-安特性从欧姆区进入注入区的转折电压 V_x (图 2), 可定义为此时导带中平衡载流子所贡献的电流与注入电流相等时的电压, 即

$$e n_0 \mu \frac{V_x}{d} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V_x^2}{d^3},$$

其中平衡载流子密度 n_0 应满足

$$n_0 \approx N_c \exp\{-|E_c, E_{F_0}|/kT\},$$

可得

$$V_x = \frac{8}{9} \frac{e n_0}{\epsilon \epsilon_0} d^2, \quad (9)$$

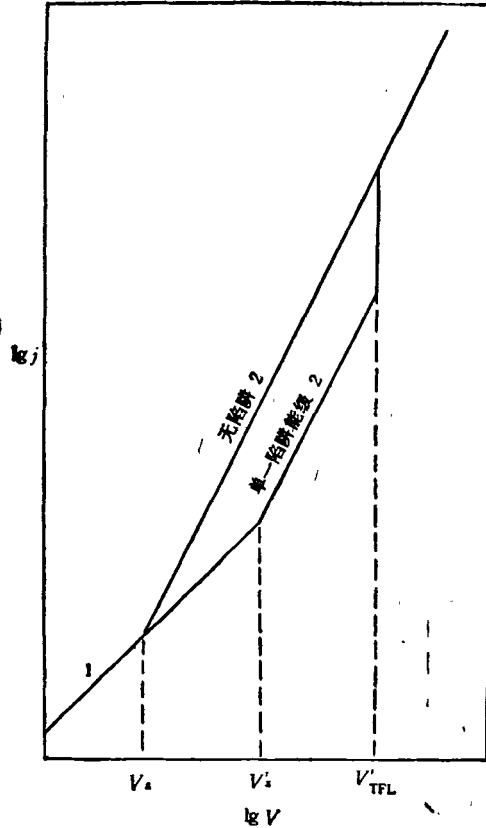


图 2 空间电荷限制电流下的伏-安特性(数字表示斜率)

转折电压 V_x 正比于 d^2 。到陷阱完全充满载流子后, 陷阱即失去作用, 回复到无陷阱的情况, 此转折电压称陷阱充满电压 V_{TFL} 。

但是有机固体中存在载流子陷阱, 如陷阱能级是单一的, 受陷阱载流子密度 n_t 满足(3)式。当 $n_t \ll N_t$ 时,

$$\frac{n}{n_t} \approx \frac{N_c}{N_t} \exp\{-|E_t, E_c|/kT\}, \quad (10)$$

可以定义一个参数 $\theta \equiv n/(n + n_t)$, 它是导带中载流子密度与注入载流子总密度的比值, 即单一能级陷阱时的注入电流与无陷阱时的注入电流比值。因此,

$$j'_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \theta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} = \theta \cdot j_{\text{SCLC}}, \quad (11)$$

$$V'_x = V_x/\theta,$$

也可写作

$$j'_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu' \frac{V^2}{d^3}, \quad \mu' = \theta \cdot \mu,$$

即载流子的有效迁移率比没有陷阱时迁移率大大地减小了,当 $n \ll n_i$ 时,

$$\theta \approx \frac{n}{n_i} \ll 1.$$

这很容易理解,因为导带中载流子在迁移中要受陷于陷阱,再从陷阱中热释放到导带,这样多次反复的过程,有效迁移速率自然变小了.

Campos^[9] 得到的萘单晶垂直 (*ab*) 面的电导伏-安特性符合于上述单一陷阱能级的情况,如图 3 所示. 从 θ 值的温度依赖性可以得到 $|E_t, E_c|$ 和 N_t 值,见表 1.

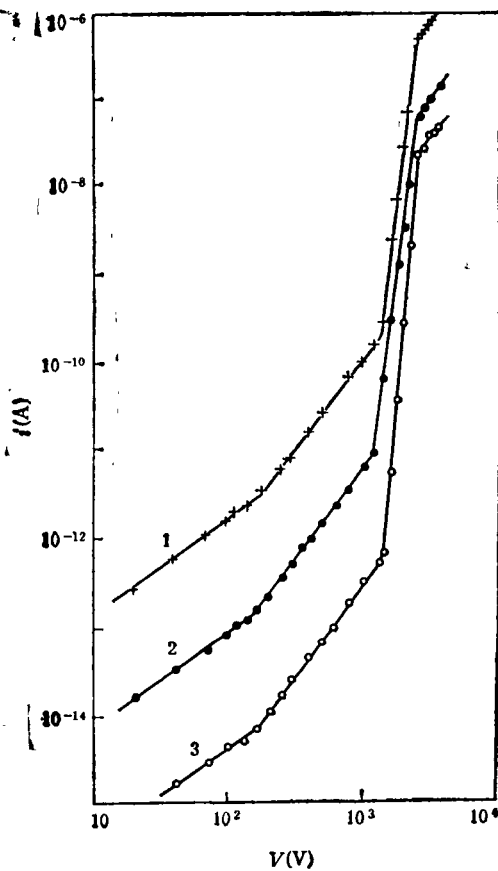


图 3 萘单晶在垂直 (*ab*) 面加电场时的伏-安特性^[9]
银糊-电子注入电极,1, 2, 3 分别在 313K, 281K, 243K 测定

绝大多数有机固体中载流子陷阱能级不是单一的. j_{SCLC} 将取决于陷阱能级分布 $N_t(E)$ 的形式. Rose^[10] 最先提出指数函数分布的陷阱能级,其单位能量区间的陷阱态密度

$$N_t(E) = \frac{H}{kT_0} \exp\{-|E, E_c|/kT_0\}, \quad (12)$$

表 1 对萘单晶用空间电荷控制电流伏-安特性时得到的电子陷阱参数^[9]

试样	$n_0(10^{-9}\text{m}^{-3})$	$N_t(10^{-23}\text{m}^{-3})$	$ E_t, E_c (\text{eV})$
1	1.1	0.45	0.65
2	3.9	3.1	0.62
3	2.7	1.6	0.60
4	0.82	1.5	0.62
5	0.93	40	0.68

$$S_a = 10^{-21}\text{m}^2, \nu = 10^9\text{s}^{-1}.$$

式中 H 和 T_0 是表征陷阱能级分布的两个参数. 对(12)式积分可知, H 表示陷阱的态密度总数. 在 0K 时, E_F 以下的能级均被载流子充满, E_F 以上的能级均空着,因此在室温下可得¹⁾

$$n_t = \frac{H}{kT_0} \int_{-\infty}^{E_F} \exp[(E - E_c)/kT_0] dE \\ = H \exp[(E_F - E_c)/kT_0],$$

导带中载流子密度

$$n = N_c \exp[(E_F - E_c)/kT] \\ = N_c (n_t/H)^l, \quad l \equiv T_0/T, \quad (13)$$

因 $j = \mu e n \mathcal{E}$, 上式可写成

$$n_t = H^{-1/l} (j/e\mu N_c)^{1/l} \mathcal{E}^{-1/l},$$

通过与(8)式和(11)式相类似的推导,可得到指数分布陷阱情况下的

$$j_{\text{SCLC}}'' = N_c \mu e^{1-l} \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{H}\right)^l \left(\frac{l}{l+1}\right)^l \\ \cdot \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (14)$$

$$V_s'' = \frac{eH}{\epsilon \epsilon_0} \left(\frac{n_0}{N_c}\right)^{1/l} \left(\frac{l+1}{l}\right) \\ \cdot \left(\frac{l+1}{2l+1}\right)^{(l+1)/l} d^2, \quad (15)$$

在 SCLC 电导区,电流正比于 V^{l+1} , 即伏-安特性的 $\lg j - \lg V$ 线的斜率是 $(l+1)$, 电流反比于 d^{2l+1} , 欧姆区到注入区的转折电压 V_s'' 与 d^2

1) 精确的计算是

$$n_t = \frac{H}{kT_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[(E - E_c)/kT_0]}{1 + \exp[(E - E_F)/kT_0]} dE \\ = \frac{\pi/l}{\sin(\pi/l)} H \exp[(E_F - E_c)/kT_0] \xrightarrow{l \gg 1} \\ H \exp[(E_F - E_c)/kT_0].$$

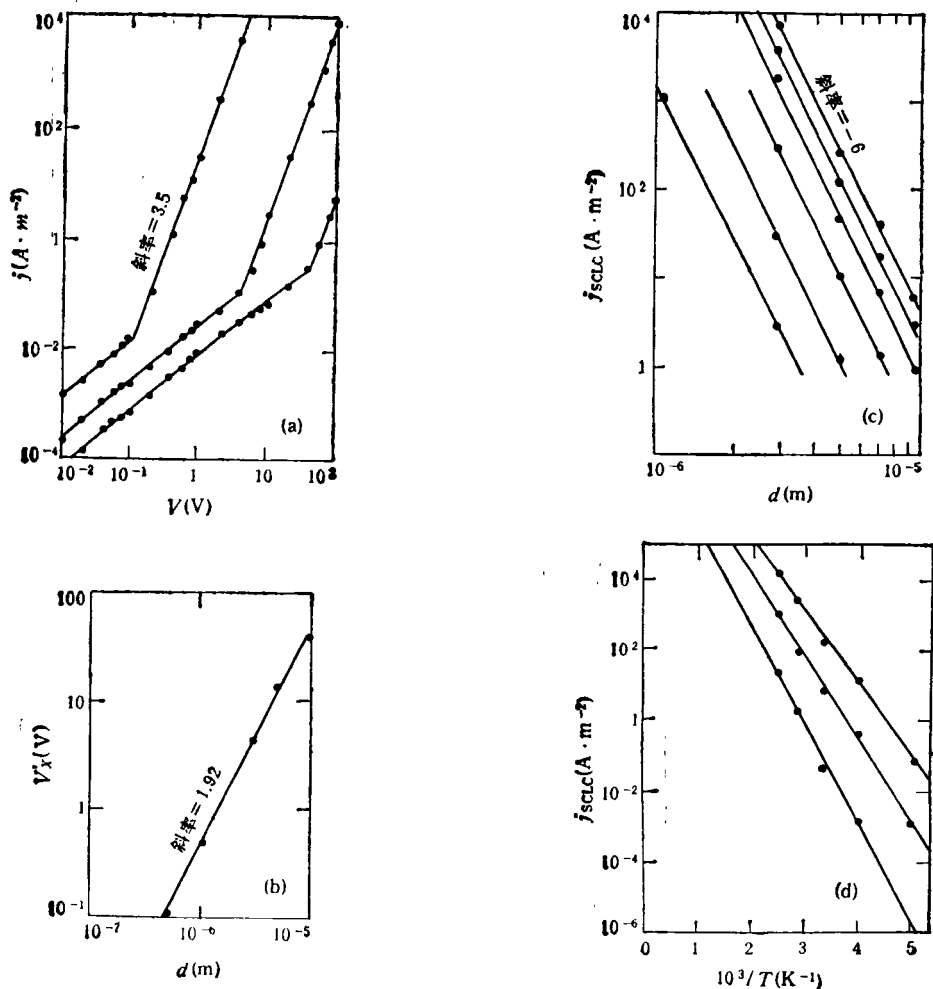


图4 酞菁铜蒸发膜的空间电荷限制电流特性^[12](金电极)

(a) 样品厚度分别为 0.5, 2.9, 9.5 μm 的伏-安特性曲线; (b) V_x 对样品厚度依赖性; (c) j_{sclc} 在不同外加电压下的厚度依赖性(外加电压分别为 10, 20, 40, 60, 80, 100V); (d) $\lg j_{sclc}$ 对 $1/T$ 作图(样品厚度为 5.15 μm, 外加电压分别为 10, 40, 100V)

成正比。从(14)式可知, $\lg j_{sclc}$ 对 $1/T$ 作图应是一直线^[11], 其斜率是 $T_0 \lg \frac{\epsilon \epsilon_0 V}{e H d^2}$, 由此可以计算出 H ; 其截距是 $\lg \left[e \mu N_c \left(\frac{V}{d} \right) \right]$, 由此可以计算出 μ 。如果试样的 T_0 值正好与伏-安特性测量的温度相同或相近, 这时 $l=1$, 这时就很难区别是单一陷阱能级还是指数分布陷阱能级, 只有通过 j_{sclc} 的温度依赖性才能够得到分辨^[11]。最接近于指数分布陷阱能级的实例是 Gould 研究的酞菁铜蒸发膜^[12], 得到 $T_0 = 750K$ ($l = 2.5$), $j_{sclc} \propto d^{-6}$, $V_x \propto d^{1.92}$ (如图4), 与

理论相符。由此得出 $H = 3.8 \times 10^{23} (m^{-3})$, $\mu = 5.1 \times 10^{-7} (m^2 V^{-1} s^{-1})$ 。但是象这样好的符合是少见的, 其他作者对酞菁铜蒸发膜作的实验伏-安特性如图5^[13]和图6^[14]所示。图5为用脉冲法得到陷阱充满后的 Child 区。

上面的理论处理中假定 \mathcal{E} , n , n_i 在固体内的空间分布是均一的, 成为一维的简单情况, 同时忽略载流子在迁移过程中的扩散。最不合理的假定是陷阱能级符合指数函数分布, 它无任何合理的先天理由。更合乎自然的陷阱能级分布是在一定能级 E_0 附近的一个高斯型分布^[3,15],

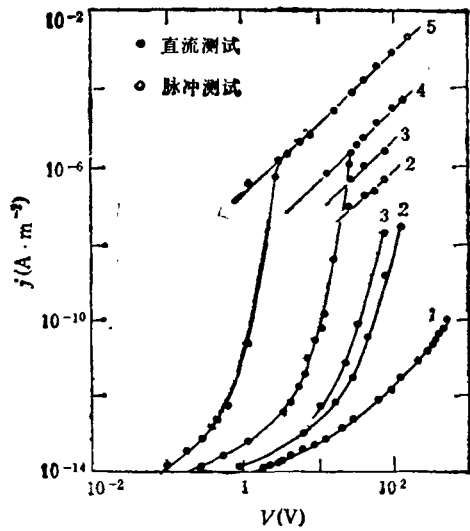


图5 酞菁铜蒸发膜的伏-安特性^[13](金电极, 1, 2, 3, 4, 5 曲线的试样厚度分别为 8, 2.23, 1.5, 0.8, 0.25 μm)

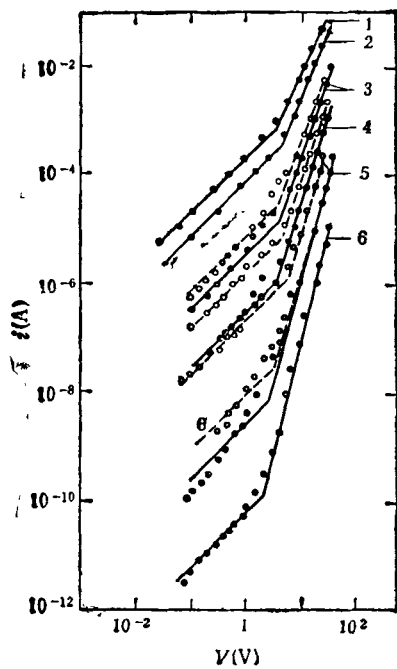


图6 酞菁铜蒸发膜的伏-安特性^[14](金-空穴注入电极, 实线和实心点为暗导, 虚线和空心点为光导, 1, 2, 3, 4, 5, 6 曲线的测定温度分别为 430, 402, 350, 300, 250, 210K, 陷阱填充区的直线斜率分别为 2.6, 2.7, 3.0, 3.2, 3.7, 4.0)

$$N_t(E) = \frac{\mathcal{G}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(E - E_0)^2}{\sigma^2}\right\}, \quad (16)$$

式中 \mathcal{G} 和 σ 是分布参数, σ 表征分布宽度, \mathcal{G} 是陷阱的态密度总数. 但是从这一 $N_t(E)$ 出发的理论运算很困难, 得不出 $j_{\text{SCLC}}(V)$ 的分析形式, 只能进行数值计算^[16]. 一个近似解^[17]是

$$j_{\text{SCLC}}''' \approx N_c \mu e^{1-\alpha} \left(\frac{eE_0}{\mathcal{G}}\right)^\alpha \cdot \exp(-E_0/kT) \frac{V^{\alpha+1}}{2^{\alpha+1}}, \quad (17)$$

$$\alpha = \left[\pi \left(\frac{\sigma}{4kT}\right)^2 + 1 \right]^{-1/2},$$

从 j_{SCLC}''' 的温度依赖性可以得出 E_0 , 从 $\lg j_{\text{SCLC}}''' - \lg V$ 线的斜率可以得出 σ . 如果 μ 已知, 可以计算 \mathcal{G} . 很明显, 当 $\sigma = 0$ 时, $\alpha = 1$, (17) 式还原到单一陷阱能级(11)式的 j_{SCLC} 形式, (17) 式的伏-安特性也和 (14) 式的伏-安特性相似, 电流对外加电压的依赖性和试样厚度的依赖性均与(14)式相同, 很难分辨陷阱能级是指数分布还是高斯分布, 只有在接近陷阱充满的电压范围[此时近似的(17)式已不适用]才能得到分辨^[18]. 高斯分布时 $\lg j - \lg V$ 特性出现斜率的突然增大, 而指数分布没有这一斜率的变化, 如图 7 所示.

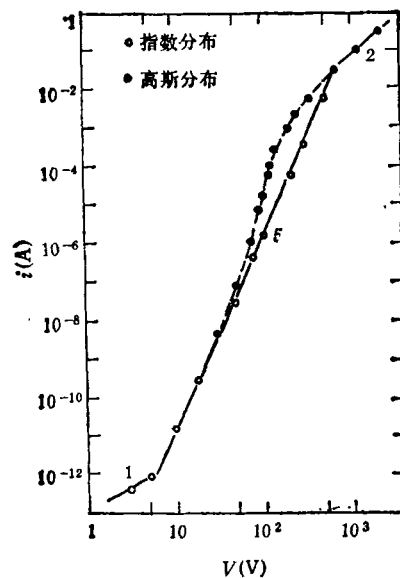


图7 指数分布和高斯分布的陷阱能级伏-安特性计算曲线^[12](数字表示斜率)

二、热释电流的温度谱

热释电流法是先将有有机固体在低温 T_0 时通过光照或电场注入载流子使陷阱得到填充, 此时因温度低, 受陷载流子热释放速率接近于零, 然后将试样短路或加反向电压以等速升温, 观察升温过程中陷阱中受陷载流子的热释电流 (TSC)。对有机固体特别是极性高聚物, 当使用电场注入时还可能发生分子极化, 在升温时产生去极化电流。陷阱中的受陷载流子由于固体中分子的热运动而得到的能量, 被释放到导带, 从而可以观察到热释电流。在热释电流的温度谱上呈现一个热释电流峰, 出现这个热释电流峰的温度 T^* 与陷阱深度 $|E_t, E_c|$ 有关, 也随升温速率 β 而异。

释放到导带后的载流子如果不再被陷阱俘获, 此时,

$$i_{TSC} = -ed \frac{dn_t}{dt}, \quad (18)$$

由(2)式受陷载流子的热释放几率是

$$e_n = \nu \exp\{-|E_t, E_c|/kT\}, \quad (19)$$

则余留在陷阱中的受陷载流子密度是

$$\begin{aligned} n_t &= \exp\left(-\int_0^t \nu \exp\{-|E_t, E_c|/kT\} dt\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\nu}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\{-|E_t, E_c|/kT\} dT\right), \quad (20) \end{aligned}$$

由(2)式得

$$-\frac{dn_t}{dt} = n_t \cdot \nu \exp\{-|E_t, E_c|/kT\},$$

对单一陷阱能级,

$$\begin{aligned} i_{TSC} &= ed\nu \exp\{-|E_t, E_c|/kT\} \\ &\cdot \exp\left(-\frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\{-|E_t, E_c|/kT\} dT\right), \quad (21) \end{aligned}$$

i_{TSC} 出现峰值的温度 T^* 可从 $d \ln i_{TSC}/dT = 0$ 求得^[1], T^* 应满足下式:

$$\frac{kT^{*2}}{\beta|E_t, E_c|} \cdot \nu \exp\{-|E_t, E_c|/kT^*\} = 1$$

或

$$\ln \frac{T^{*2}}{\beta} - \frac{|E_t, E_c|}{kT^*} = \ln \frac{\nu k}{|E_t, E_c|}, \quad (22)$$

从几个升温速率下得到的 T^* , 以 $\ln(T^{*2}/\beta)$ 对 $1/T^*$ 作图, 所得直线的斜率可计算 E_t , 从截距可计算 ν , 由(4)式计算陷阱对载流子的俘获截面 S_a 。

Simmons 等^[19]进一步发展了热释电流理论, 并建议用足够高的电场下观察热释电流, 以避免热释载流子的再俘获, 处理了陷阱能级分布半宽大于 $2kT$ 情况下的热释电流近似解 (误差小于 2%),

$$i_{TSC} = 0.6ed\beta(|E_t, E_c|/T)n_t, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} |E_t, E_c| &= T \left(1.92 \times 10^{-4} \lg \frac{\nu}{\beta} \right. \\ &\quad \left. + 3.2 \times 10^{-4} \right) - 0.0155, \quad (24) \end{aligned}$$

所以, $i_{TSC}(T)$ 曲线可通过(24)式把 T 的标尺换算成 E 的标尺, 换算后得到的 $i_{TSC}(E)$ 曲线, 就能反映已被受陷载流子所占的陷阱的态密度, 亦即 $N_t(E)$ 。从 $i_{TSC}(T)$ 的峰值温度 T^* 的 β 值依赖性可计算 ν 。

在热释电流的实验中, 受陷的电子和空穴场将对热释电流作出贡献, 从热释电流峰不能分辨是电子陷阱还是空穴陷阱。如果使用的电极一个是电子或空穴注入电极, 另一个是阻挡或绝缘电极时, 就只有一种载流子充入陷阱, 这样可以分别研究电子陷阱和空穴陷阱的能级分布^[20,21]。使用 X 射线来注入载流子充满陷阱也是一个很有效的方法^[22]。

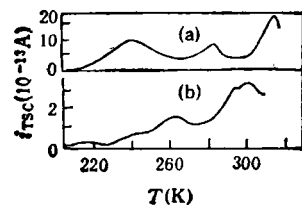


图8 蕙单晶的 TSC 曲线^[21](升温速率为 1.8K/min)
(a) 空穴陷阱; (b) 电子陷阱

对一种蕙单晶试样垂直 (001) 面的热释电流的实验结果见图 8^[21]。电子注入用 Na-K 液

态合金电极,空穴注入用 CuI-I_2 电极,升温速率 $1.8^\circ\text{C}/\text{min}$. 又如 β 酞菁铜单晶用金或银作空穴注入电极,另一电极是绝缘电极(聚酯薄膜),在 $100\text{--}150^\circ\text{C}$ 加 3000V 电压,然后冷却到室温,以不同升温速率得到的热释电流曲线如图 9 所示^[23],可看出 β 对 T^* 的影响.

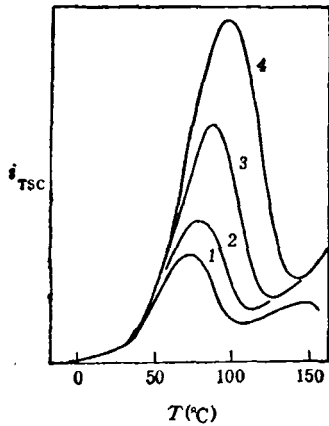


图 9 β 酞菁铜单晶的 TSC 曲线^[23](空穴陷阱,1, 2, 3, 4 曲线的升温速率分别为 $11.4, 16.2, 30.6, 49.8^\circ\text{C}/\text{min}$)

三、等温衰减电流的时间谱

与热释电流的实验相似,固体中的陷阱经光照或电极注入被载流子充满后,在恒温下观察热释电流随时间的衰减.陷阱浅的受陷载流子先释放,陷阱深的受陷载流子晚释放,所以电流衰减反映了陷阱能级的分布 $N_t(E)$. 在高场下,可忽略热释载流子的再俘获,此时等温衰减电流

$$j_{\text{IDC}} = -ed \frac{dn_t}{dt},$$

$$-\frac{dn_t}{dt} = \int_{E_{F_0}}^{E_c} N_t(E) \cdot f_0(E) e_n(E, t) \cdot \exp\left\{-\int_0^t e_n(E, t) dt\right\} dE,$$

式中 $f_0(E) = [1 + e^{(E-E_F)/kT}]^{-1}$ 是陷阱填充载流子的几率. Simmons 等^[24]得出等温衰减电流的近似解

$$j_{\text{IDC}} \cdot t = \frac{edkT}{2} n_t(E), \quad (25)$$

物理

$$|E_t, E_c| = kT \ln(\nu t^*), \quad (26)$$

式中 t^* 是 $j_{\text{IDC}}(t)$ 曲线出现峰值时的 t 值. 在几个温度下观察 $j_{\text{IDC}}(t)$, 以 $\ln t^*$ 对 $1/T$ 作图, 所得直线的斜率是 $|E_t, E_c|/kT$, 截距是 $-\ln \nu$, 因此可以把 $\lg t$ 的标尺换算成 E 的标尺. 如果是单一陷阱能级, $j_{\text{IDC}} \cdot t$ 对 $\lg t$ 的图是一个不对称钟形曲线, 其半宽约 $3kT$. 由于 $j_{\text{IDC}} \cdot t \propto N_t(E)$, $\ln t^*$ 与 $|E_t, E_c|$ 有线性关系, 当陷阱能级分布半宽比 $3kT$ 大得多时, $j_{\text{IDC}} \cdot t$ 对 $\lg t$ 作的图直接反映陷阱能级的态密度分布 $N_t(E)$ 的形状.

与热释电流的温度谱相似, 在恒温下热释载流子均对 j_{IDC} 作贡献, 只有在注入一种载流子的实验情况下才能分辨电子陷阱或空穴陷阱. 热释电流和等温衰减电流的理论是统一的, 在给定 t_1 值时, 不同温度下的 $j_{\text{IDC}}(t_1, T)$ 值应该与 $j_{\text{TSC}}(T)$ 相对应, 实验结果证实了这一点^[21], 如图 10 所示.

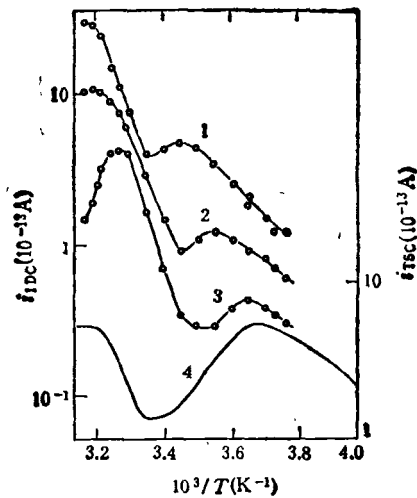


图 10 葱单晶的 $\lg j_{\text{IDC}}$ 与 $\lg j_{\text{TSC}}$ 对 $1/T$ 作图的比较^[21] CuI-I_2 电极, 曲线 1, 2, 3 分别为 $t = 20, 80, 250\text{s}$ 时的 j_{IDC} , 曲线 4 为 j_{TSC} ($\beta = 0.03\text{K/s}$)

对葱单晶, 用空穴注入电极 CuI-I_2 , 在垂直 (001) 面得到的等温衰减电流曲线如图 11 所示^[21], 并得到 $E_t = 0.63\text{eV}$, $\nu = 1.5 \times 10^9\text{s}^{-1}$. 对 α 酞菁铜蒸发膜 ITO 导电玻璃和铜电极得到的等温衰减电流曲线如图 12 所示^[25], 并得到 $E_t = 0.58\text{eV}$, $\nu = 1.7 \times 10^8\text{s}^{-1}$.

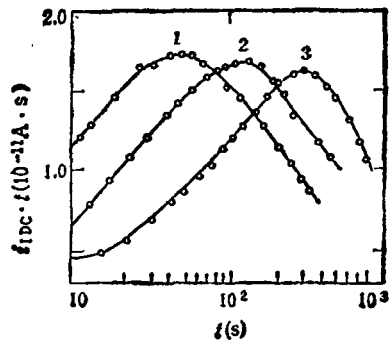


图 11 萘单晶的 IDC 曲线^[21] (CuI-I, 空穴注入电极, 曲线 1, 2, 3 的测定温度分别为 285, 278, 268K)

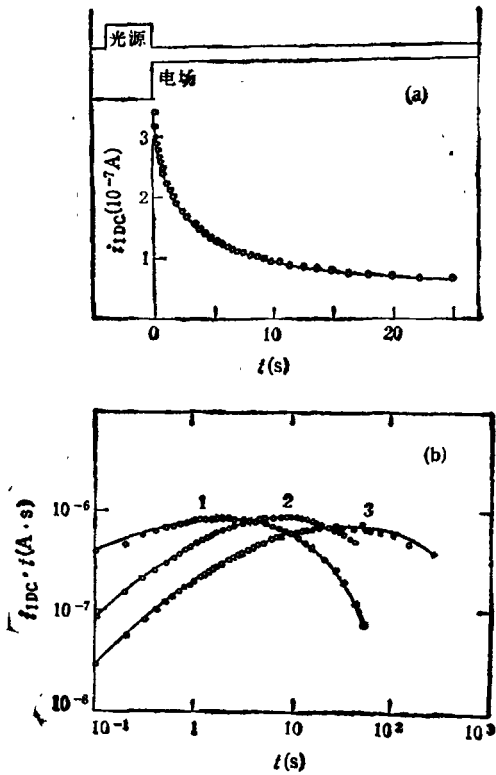


图 12 α 醌菁铜蒸发膜的 IDC 曲线^[22] (ITO 导电玻璃电极和铜电极)

(a) j_{IDC} 对 t 作图; (b) $\lg(j_{IDC} \cdot t)$ 对 $\lg t$ 作图 (曲线 1, 2, 3 的测定温度分别为 324, 313, 300K)

这些实验结果都说明 $N_t(E)$ 并不符合指数分布, 而更接近于高斯分布。实际上如果 $N_t(E)$ 符合高斯分布^[24], 应有

$$\ln(j_{IDC} \cdot t) = C_1 + C_2 \ln t + C_3 (\ln t)^2, \quad (27)$$

$$C_1 = \ln \frac{edkT}{2\sigma\sqrt{\pi}} \exp\{-(|E_0, E_c|$$

$$-kT \ln \nu)^2 / \sigma^2\},$$

$$C_2 = \frac{2kT}{\sigma^2} (|E_0, E_c| - kT \ln \nu),$$

$$C_3 = -(\sigma^{-1}kT)^2,$$

(27)式对聚苯乙炔膜(15%的氯仿溶液成膜)所得等温衰减电流时间谱有很好的拟合^[26], 得到两个 E_0 值分别为 0.48eV 和 0.55eV, 如图 13 所示。

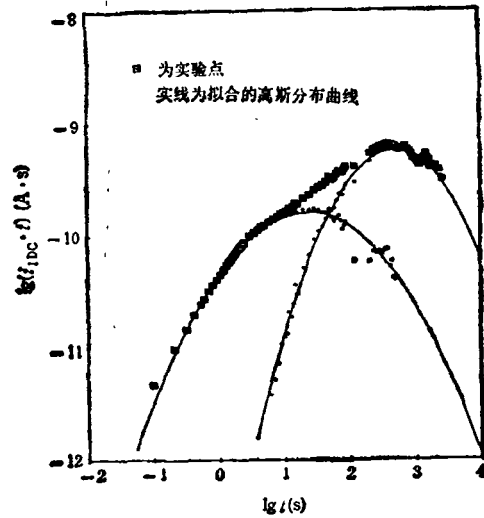


图 13 反式聚苯乙炔膜的 $\lg(j_{IDC} \cdot t)$ 对 $\lg t$ 作图 (269K, 外加电压为 5V, 膜厚为 5.5 μ m)

有机固体特别是高聚物导热很差, 等速升温实验不如恒温实验可靠, TSC 实验数据往往重复性不好, 因此, 等温衰减电流法应有较广泛应用的前景, 而且可以直接得出 $N_t(E)$ 的形状, 但是目前文献中还极少见。

四、光释电流的光子频率谱

受陷载流子的释放也可以通过光照下光子与受陷载流子的相互作用而实现, 可以观察到光释电流 (PSC)。Brodrigg 等发展了光释电流的理论处理方法^[27]和实验方法^[28], 并应用于有机固体中陷阱的研究。以上讨论的热释电流和等温衰减电流法, 必须依靠有机固体电导的能带理论来计算陷阱参数。对有些有机固体, 特别是非晶态或部分结晶高聚物, 能带理论是否适用, 很难估计, 理论处理方法也往往不是唯一

的。因此,用单色光来释放受陷载流子,从光子能量来得到陷阱能级更为直接可靠,不依赖于任何固体电子理论。有机固体的 E_p 大约在导带下 1—2eV,要释放在禁带内陷阱中的受陷载流子,光子的光谱范围应在可见到远红外区域。

实验也是在低温下受陷载流子没有热释放的情况下进行的,用光照或电场注入载流子,使其充满陷阱,然后在低温下用可变波长单色光(波数 $\bar{\nu}$)照射扫描,同时观察光释电流 $i_{PSC}(\bar{\nu})$ 。对导带较宽的固体陷阱能级,一般应与 $i_{PSC}(\bar{\nu})$ 的长波长阈值光子的能量相当;对导带窄的绝大多数有机固体来说, $i_{PSC}(\bar{\nu})$ 峰值时的 $\bar{\nu}^*$ 其光子能量为 $h\bar{\nu}^*c$, (c 是光速)相当于陷阱深度 $|E_t, E_c|$ 。要得到其它陷阱参数如 N_t 和 S_0 还需要进行单色光 $\bar{\nu}_t$ (光子能量足够释放受陷载流子)照射下的瞬态光电流响应 $i_{PSC}(t)$ 实验。在光释载流子无再俘获的情况下^[27,28],

$$i_{PSC}(t) = g\tau n_t(0)\mu c \mathcal{E} \{ \exp(-gt) - \exp(-t/\tau) \},$$

式中 g 是入射光子通量与光子-受陷载流子作用截面的乘积, τ 是导带中载流子的有效寿命, $n_t(0)$ 是 $t = 0$ 时受陷载流子密度, \mathcal{E} 是观察光释电流时所加的电场强度。此瞬态电流包括上升阶段和衰减阶段,前者一般很短暂, $i_{PSC}(t)$ 将通过一个峰值 $i_{PSC}^*(t^*)$, 所需时间 t^* 与入射光子通量有关。衰减阶段的电流密度

$$i_{PSC}(t) = g\tau n_t(0)\mu c \mathcal{E} \exp(-gt). \quad (28)$$

因此,以 $\ln i_{PSC}$ 对 t 作图可得一直线,其斜率是 $-g$, 其截距/斜率比值是 $\ln[\tau n_t(0)\mu c \mathcal{E}]$ 。由于在 $t = 0$ 时陷阱已充满载流子,所以 $n_t(0) = N_t$ 。如 μ, τ 值已用另外的实验取得,就可计算 N_t 。导带中载流子寿命,可在几个入射光通量下观察 t^* 对入射光通量依赖关系中得到, t^* 对 $\ln \frac{1}{g}$ 作图的直线斜率是 τ 。从入射光照不同时间 t_c 得到 $n_t(0)$, 再从 $N_t - n_t(0)$ 对 t_c 依赖关系中可以计算 S_0 。目前的理论的处理只适用于单一陷阱能级。要分辨电子陷阱和空穴陷阱, Mckeever 等^[29]在固体表面层用光注入载流子,

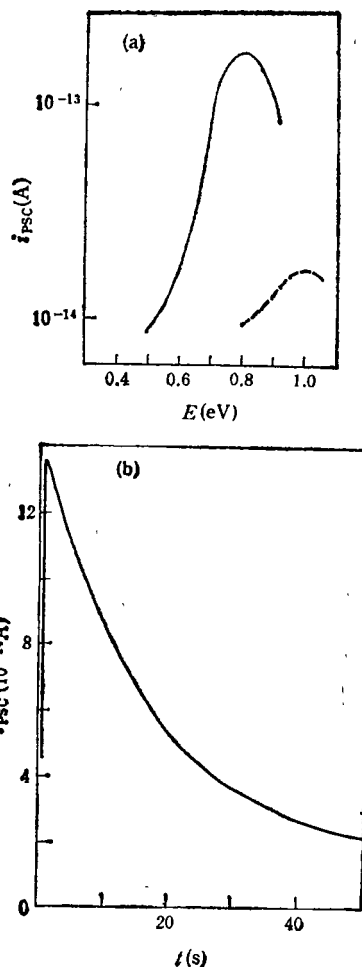


图 14 蕙单晶在垂直于(001)面方向的测试曲线
(a) PSC 曲线(实线——空穴陷阱,虚线——电子陷阱; (b) 对应空穴的瞬态光电流的响应曲线^[28])

同时加一个低电场使其中一种载流子扫入陷阱,这种方法对等温衰减电流的实验也应该有用。光释电流一般非常小,实验是比较困难的。

对蕙单晶在垂直(001)面方向用金电极得到的光释电流光子频率谱如图 14 所示^[28]。四种不同制备条件下得到的蕙单晶的陷阱参数见表 2。

一个有趣的结果是如试样无电子陷阱,通过形变使单晶产生位错后即出现电子陷阱而对空穴陷阱无影响,因此蕙单晶的电子陷阱很可能来源于位错,而空穴陷阱可能来源于杂质。

表 2 对蒺单晶用光释电流法得到的空穴和电子陷阱参数^[14]

试 样	区域熔融纯化		空 穴			电 子		
	次数	速率(mmh ⁻¹)	$\tau(\mu s)$	$N_t(m^{-3})$	$E_t(eV)$	$\tau(\mu s)$	$N_t(m^{-3})$	$E_t(eV)$
Eastman H 480	30—60	25	100	3.0×10^{16}	0.81	200	$\sim 10^{14}$	1.0
Kodak H 480	~80	20	300—100	1.8×10^{16}	0.81	20—500	2×10^{13}	0.89

* $S_p = (3.3-5.5) \times 10^{-16} m^2$, $\nu = 1.5 \times 10^{13} s^{-1}$.

- [1] R. H. Rube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, (1960).
- [2] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Wiley Intersciences, New York, (1963).
- [3] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Springer Verlag, Berlin, (1980).
- [4] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* —with particular reference to organic semiconductor, Pergamon Press, New York, (1981).
- [5] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1982).
- [6] M. Pope, 钱人元等, 有机晶体中的电子过程, 上海科学技术出版社, (1987).
- [7] M. A. Lampert, *Phys. Rev.*, **103**(1956), 1648.
- [8] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York and London, (1970).
- [9] M. Campos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **18**(1972), 105.
- [10] A. Rose, *Phys. Rev.*, **97**(1955), 1538.
- [11] R. D. Gould, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3353.
- [12] R. D. Gould, *Thin Solid Films*, **125**(1985), 63.
- [13] J. P. Fillard, *Ann. Phys. (Paris)*, **4**(1969), 617.
- [14] A. J. Sussman, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 2738.
- [15] H. P. D. Lanyon, *Phys. Rev.*, **130**(1963), 134.
- [16] J. S. Bonham, *Aust. J. Chem.*, **26**(1973), 927.
- [17] S. Nespurek, P. Smejtek, *Czech. J. Phys. B*, **22**(1972), 160.
- [18] S. Nespurek, *Czech. J. Phys. B*, **24**(1974), 660.
- [19] J. G. Simmons, G. W. Taylor, *Phys. Rev. B*, **5**(1972), 1619.
- [20] A. Samoc et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **36**(1976), 735.
- [21] A. Samoc et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **37**(1976), 271.
- [22] M. Ieda, *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-19**(1984), 162.
- [23] P. Devaux, M. Schott, *Phys. Stat. Sol.*, **20**(1967), 30.
- [24] J. G. Simmons, M. C. Tam, *Phys. Rev. B*, **7**(1973), 3706.
- [25] 钱人元、周淑琴、金祥凤, 应用科学学报, **5-1**(1987), 37.
- [26] 毛兵、金祥凤、钱人元等, 待发表.
- [27] J. D. Brodribb et al., *J. Phys. D*, **8**(1975), 856.
- [28] J. D. Brodribb et al., *J. Phys. D*, **9**(1976), 253.
- [29] S. W. S. Mckeever et al., *Proc. IEEE Conf. on Dielectric Materials*, Cambridge, (1975), 75.
- [30] J. D. Brodribb et al., *Proc. 2nd Int. Conf. on Electrets*, M. M. Perlman, Ed., *Electrochemical Society*, (1973), 177.

(上接第 323 页)

导体的秘密可能隐藏在 La_2CuO_{4-y} 中发生的各种结构转变, 磁转变和相转变之中。许多研究者认为 La_2CuO_{4-y} 最终有可能成为新氧化物超导体的典型。

(张宏、彭金林根据 *Physics Today* 1987 年第 9 期第 17—22 页编译)

- [1] J. Beille et al., *Sci. Ser. 2*, **304**(1987), 1097; K. Sekizawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L840; P. M. Grant et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2482; J. M. Tarascon et al., *Proc. Int. WRSP. Novel Mechanisms of Superconductivity*, Berkeley, Cal., Jun. (1987), 22—26, to be published.
- [2] T. A. Falten et al., to be published., B. Batlogg et

al., to be published; L. C. Bourne et al., to be published.

- [3] R. L. Greene et al., *Sol. State Commun.*, **63**(1987), 379; S. Uchida et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L445; D. C. Johnston et al., *Phys. Rev. B*, to be published.
- [4] V. B. Grande et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**(1977), 120; J. D. Jorgensen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1024.
- [5] D. Vaknin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987) 2802; S. Mitsuda et al., *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 822
- [6] T. Freltoft et al., *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 826; B. X. Yang et al., to be published in *J. Jpn. Phys. Soc.*
- [7] P. W. Anderson et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2790.