

研究简报

聚-N-乙烯基咔唑和2,4,7-三硝基-9-芴酮电荷转移复合物的稳定态光电导*

刘同明 万梅香 杨达林 钱人元

(中国科学院化学研究所)

聚-N-乙烯基咔唑(PVCz)和2,4,7-三硝基-9-芴酮(TNF)电荷转移复合物(CTC)是良好的有机光导体,已应用于静电复印^[1]和全息照相技术^[2]。该体系的载流子产生^[3]、载流子迁移^[4,10]及载流子复合^[5]等已进行过许多研究。而关于该体系的光导作用光谱仅有 Schaffert^[6]和 Lardon^[7]用表面电荷衰减法测量过,光敏范围扩展到可见光区。本文用夹心池和表面池测定了 PVCz:TNF = 1:0.5 克分子比的 CTC 薄膜的光导作用光谱以及波长、电场强度、电极极性对勒安指数 γ 的影响。光电流与光强之间关系一般用下式表示:

$$I_{ph} \propto I_B^\gamma$$

这里 I_{ph} 为光电流, I_B 为照射光强, γ 为勒安指数。由 $\lg I_{ph}$ 对 $\lg I_B$ 作图所得直线的斜率即为 γ 值。实验得到的 γ 值与辐射波长的关系如表 1 所示。可看出,当辐照光在 λ 为 500—700nm 间 γ 值变化很小;但当 $\lambda < 500\text{nm}$ 时随波长变短而减小。 γ 值与电场强度的关系如表 2 所示。当 $\lambda > 500\text{nm}$ 时 γ 值几乎与电场强度无关;但是 $\lambda < 500\text{nm}$ 时 γ 值随电场强度增加而增加。由上述 γ 值与辐射波长,电场强度的关系,我们推测在 $\lambda < 500\text{nm}$ 和 $\lambda > 500\text{nm}$ 光辐照的区域内可能具有不同的光生载流子产生过程。

为了进一步搞清这两个区域的光生载流子过程,我们做了夹心池和表面池的光导作用光谱以及电场强度、光照电极极性对光导作用光谱的影响,其结果见图 1。从图 1 可以看到当 $\lambda > 500\text{nm}$ 时光导作用光谱形状与见光的 SnO_2 电极的极性无关,而且夹心池与表面池的光导作用光谱形状相一致,表明光生载流子的产生过程是由体效应控制。同时光导作用光谱的峰值位于 590nm (2.1eV),这与 Weiser^[8]的吸收光谱的长波方向的吸收峰 57nm (2.17eV) 近似一致,而且峰值的位置与电场强度无关。这些结果说明这个区域的光生载流于是归固于 PVCz:TNF 的 CTC 吸收。在 $\lambda < 500\text{nm}$ 时当见光电极 SnO_2 为正时的光电流略大于 SnO_2 电极为负时的光电流。直至今对 PVCz:TNF 体系的短波区域内吸收光谱本质还未清楚^[8],但该体系中存在着大量未复合的 PVCz 和 TNF 分子^[9],它们肯定对短波吸收作出贡献。因此我们认为这个区域的光生载流子归因于未复合的 PVCz 和未复合的 TNF 分子。实验结果说明 PVCz 的光生空穴载流子的浓度大于 TNF 光生电子载流子浓度。因为按 Gill^[4]在 PVCz:TNF = 1:0.5 克分子时空穴和电子的迁

* 1981年12月24日收到。

移率大致相等。以这种克分子比例所组成的体系除生成 CTC 外还存在未复合的 PVCz 和 TNF 分子,并且前者浓度大于后者。所以在 $\lambda < 500\text{nm}$ 区域内可以预见当见光电极为正时 PVCz 分子的光生空穴载流子浓度大于见光电极为负时 TNF 分子的光生电子载流子浓度。这与实验结果完全吻合。

实 验 与 结 果

将 PVCz 和 TNF 按 1:0.5 克分子比 (PVCz 按单体计算) 溶于四氢呋喃中, 过滤待用。用浸涂法清洁、干燥、涂有 SnO_2 的导电玻璃基片上制备 PVCz:TNF 薄膜。然后在真空烘箱内加热至 $65-75^\circ\text{C}$, 干燥 4 小时。薄膜厚度用 6JA 型干涉显微镜 (上海光学仪器厂产) 测量。最后在 PVCz:TNF 薄膜上喷镀面积为 $4 \times 4\text{mm}^2$ 的铜电极, 就构成夹心池样品。表面池的电极间距为 $1.1 \times 10^{-2}\text{cm}$, 测量光导作用光谱的光源是从 GDM-1000 双光栅单色仪 (东德蔡司厂出品) 射到样品上。当辐射光 $\lambda \geq 600\text{nm}$ 时用 400W 溴钨灯作为单色仪光源, 用型号为 CB₁ 的滤波片, 每一个测量点 $\Delta\lambda = 20\text{\AA}$; 而当辐射光 $\lambda < 600\text{nm}$ 时以 500W 氙灯作为单色仪光源, 用型号为 QB-21 的滤波片, 每一个测量点 $\Delta\lambda = 40\text{\AA}$ 。光强用 HW-1 型红外接收器测量。以 $30\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的辐射照度来归一化作图。光电流是在光照 20 分钟之后读数。勒安特性测定是在单色仪光源进口处放置中性黑度片, 从低透过率开始测量, 每 4 小时测一点。

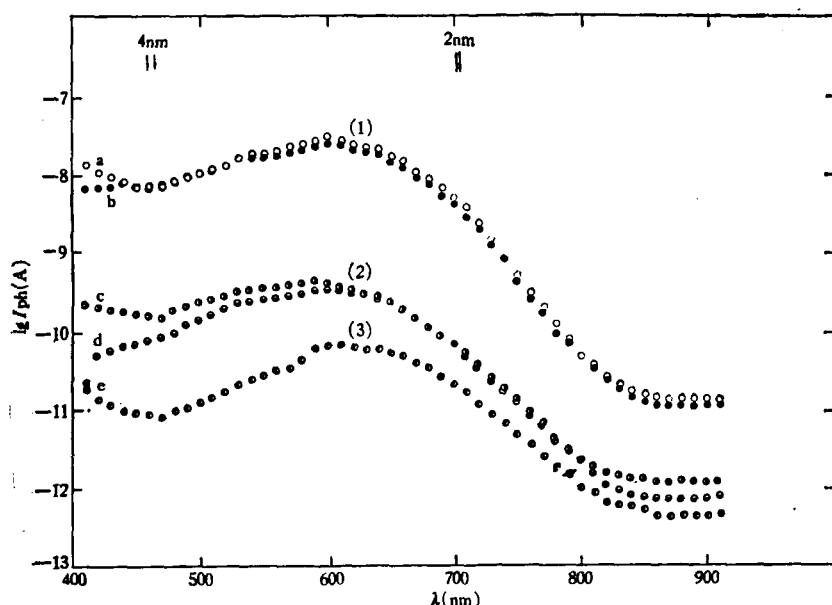


图 1 PVCz:TNF (1:0.5 克分子比) 薄膜的光导作用光谱

辐射强度: $30\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 测量温度: 18°C 。

- (1) 夹心池: 电场强度 $E = 3.78 \times 10^5 \text{ V/cm}$; 见光电极极性: a, SnO_2 为正极; b, SnO_2 为负极。
- (2) 夹心池: 电场强度 $E = 2.52 \times 10^4 \text{ V/cm}$; 见光电极极性: c, SnO_2 为正极; d, SnO_2 为负极。
- (3) 表面池: 电场强度 $E = 1.36 \times 10^4 \text{ V/cm}$; e, Cu 电极。

表 1 勒安指数 r 与辐射波长的关系*

λ (nm)	夹 心 池		表 面 池
	SnO ₂ (+)	SnO ₂ (-)	
400	0.23	<0.1	<0.1
450	0.42	0.47	
500	0.67	0.57	0.5
590	0.71	0.76	0.53
650	0.81	0.75	
700	0.70	0.63	0.56

* 在此表夹心池测量除 590nm 辐射使用了 $2.52 \times 10^4 \text{V/cm}$ 场强, 其它皆为 $6.67 \times 10^3 \text{V/cm}$; 表面池测量时场强为 $1.36 \times 10^4 \text{V/cm}$.

表 2 勒安指数 r 与电场强度的关系**

λ (nm)	$r, \text{SnO}_2(+)$		$r, \text{SnO}_2(-)$	
	$E = 6.7 \times 10^3 \text{V/cm}$	$E = 1.0 \times 10^4 \text{V/cm}$	$E = 6.7 \times 10^3 \text{V/cm}$	$E = 1.0 \times 10^4 \text{V/cm}$
450	0.42	0.67	0.47	0.69
500	0.67	0.73	0.57	0.72
590	0.71	0.75	0.76	0.78
650	0.81	0.81	0.75	0.75

** 590nm 测量时低电场强度为 $2.52 \times 10^4 \text{V/cm}$, 高电场强度为 $3.78 \times 10^3 \text{V/cm}$.

参 考 文 献

[1] Urbach, J. C. and Meir, R. W., *Appl. Opt.* **5**, 666 (1966).
 [2] 中国科学院化学研究所, 光塑组, 物理, **1974**(5), 264; 化学通报, **1977**(1), 22.
 [3] Melz, P. J., *J. Chem. Phys.*, **57**, 1694 (1972).
 [4] Gill, W. D., *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
 [5] Hughes, R. S., *J. Chem. Phys.*, **58**, 2212 (1973).
 [6] Schaffert, R. M., *IBM J. Res. Develop*, **15**(1), 75 (1971).
 [7] Lardon, M. Lell-Doller, E. and Weigl, J. W., *Mot. Cryst.*, **2**, 241 (1967).
 [8] Weiser, G., *Phys. Stat Sol.*, **A 18**, 347 (1973).
 [9] Weiser, G., *J. Appl. Phys.*, **43**, 5028 (1972).
 [10] 杨达林、万梅香、张镜文、钱人元, 待发表.

STEADY STATE PHOTOCONDUCTIVITY OF THE CHARGE TRANSFER COMPLEX OF POLY-N-VINYLCARBAZOLE AND 2,4,7-TRINITRO-9-FLUORENONE

Liu Tongming, Wan Meixiang, Yang Dalin and Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

This article reports the photoconductive spectra of poly-N-vinylcarbazole: 2, 4, 7-trinitro-9-fluorenone (1:0.5 molar ratio) charge transfer complex (CTC) obtained with sandwich and surface cells.

The effects of wavelength, field strength and polarity of the illuminated electrode on Lux-Ampere index γ are discussed. Two kinds of photocarrier generation are suggested. When $\lambda > 500$ nm, the photocarriers were generated by light absorption of the charge transfer complex; when $\lambda < 500$ nm, the photocarriers were produced by poly-N-vinylcarbazole and 2, 4, 7-trinitro-9-fluorenone free molecules present in the film.