

文章编号:1007-2780(2014)02-0219-05

## 退火时间对溶液法制备 Tips-Pentacene 电流传输特性的影响

滕支刚, 冷华星, 张玲珑, 钟传杰\*

(江南大学 物联网工程学院 轻工过程先进控制教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**通过测量 p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag 器件的 J-V 特性,研究了退火时间对溶液法制备 Tips-PEN 薄膜电流传输特性的影响。实验结果表明,在退火时间为 2 h 和 5 h 的条件下,随偏置电压的增加,双对数 J-V 曲线存在斜率依次为 2, 大于 3 以及 2 的不同区域,而在退火时间达到 10 h 后,低电压下斜率为 2 的区域消失。根据空间电荷限制电流模型,分析了不同区域的电流传输机理,并提取了陷阱密度和空穴的迁移率。在退火时间为 10 h 时,材料有最低的陷阱密度  $5.70 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  和最大的空穴迁移率  $1.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ,其在低偏置下传输特征的改变表明与溶剂残留有关的单一能级陷阱极大减小。

**关键词:** Tips-Pentacene; 空间电荷限制电流; 退火时间; 溶剂残留

**中图分类号:** TN311<sup>+</sup>.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142902.0219

## Influence of annealing time on charge transport properties in solution-processed tips-pentacene

TENG Zhi-gang, LENG Hua-xing, ZHANG Ling-long, ZHONG Chuan-jie\*

(Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry, Ministry of Education,  
School of the Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The influence of annealing time on charge transport properties of solution-processed Tips-Pentacene was investigated by the measured J-V property of p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag. The results show that with the increasing bias voltage, the J-V curves of the devices annealed for 2 and 5 h in double-logarithmic scale exist different regions, where slopes are 2, larger than 3 and 2 successively, but the curve of the device annealed for more than 10 h doesn't have initial region with the slope equal to 2. Using Space Charge Limited Current model, charge transport mechanisms in different regions were analyzed, and the hole trap densities and mobilities were extracted. Annealed for more than 10 h, material has the lowest trap density of  $5.70 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  and the maximum hole mobility of  $1.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . Meanwhile, the transport mechanism of the material annealed for more than 10 h changing shows that the single trap density, relevant to solvent residues, deduces considerably.

**Key words:** Tips-Pentacene; space charge limited current; annealing time; solvent residues

收稿日期:2013-11-14; 修订日期:2013-12-24.

基金项目:国家自然科学基金(No. 60776056)

\* 通讯联系人, E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

## 1 引言

有机半导体材料凭借成本低、工艺简单、可实现大面积加工以及与柔性基底兼容等优点,在发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)以及有机太阳能电池(OSC)等领域具有极大的商业前景<sup>[1-6]</sup>。有机小分子材料并五苯具有良好的分子对称性和刚性,比较容易形成有序的薄膜,在 OTFT 应用中迁移率能够达到  $5.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[7]</sup>,但是由于其不溶于有机溶剂,需要使用真空沉积技术制备,限制了它的广泛应用。通过在并五苯分子中间苯环的 6 位和 13 位上接上“三异丙基硅基乙炔(TIPSA)”进行化学修饰,得到了它的衍生物 Tips-Pentacene(简称 Tips-PEN)。由于含有两个“三异丙基”团, Tips-PEN 在有机溶剂中的溶解性得到显著提高<sup>[8-9]</sup>。使用溶液法制备 Tips-PEN 薄膜虽然成本优势明显,但是溶剂挥发过程导致的分子排列的无序性、结构缺陷和溶剂杂质的残留也会影响材料的传输特性。

空间电荷限制电流法(Space Charge Limited Current, SCLC)广泛应用在有机材料的研究中,它只需要简单的三明治结构,通过空间电荷限制电流和电压的关系就能够得到材料的迁移率,陷阱态密度,陷阱特征温度等参数,具有简单易行的优点。本文使用这种 SCLC 法测量了溶液法制备的 Tips-PEN 薄膜的陷阱态密度和空穴迁移率等参数,比较了不同退火时间对 Tips-PEN 薄膜电流传输特性的影响。

## 2 测试器件的制备

实验中使用溶液旋涂法制备 Tips-PEN 薄膜,使用喷墨印刷法制备了银电极,器件结构为 p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag。由于 PEDOT 的最高占据能级(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)为 5.1 eV,与 Tips-PEN 的 HOMO 能级的 5.3 eV 值相近<sup>[10]</sup>,因此 PEDOT:PSS 修饰电极有利于空穴的注入,形成空间电荷限制电流所需的欧姆接触。Tips-PEN 的最低未占据能级(Lowest Unoccupied Molecular Orbital LUMO, LUMO)为 3.2 eV,与 Ag 电极功函数的差值为 1.1 eV,较高的势垒能够有效阻碍电子的

注入,可形成单载流子注入器件。Tips-PEN 和 PEDOT:PSS 购于 Aldrich 公司,将质量分数为 1% 的 Tips-PEN、10% 的交联剂葵烷和苯甲醚溶剂混合,制成用于旋涂有源层的溶液。

样品的制备过程为:将重掺杂的 Si 片依次用去离子水、丙酮、酒精、去离子水超声清洗 20 min,烘干后用紫外线处理 30 min,然后在 Si 片表面以 2 000 r/min 旋涂 PEDOT:PSS,放入干燥箱在 403 K 下 15 min 烘干,接着在 PEDOT:PSS 表面以 1 000 r/min、30 s 的方式旋涂 Tips-PEN 溶液,在真空干燥箱中以 383 K 退火,退火时间分别为 2 h、5 h、10 h、15 h,得到厚度约 50 nm 的薄膜。最后使用喷墨打印的方法制作直径为 150  $\mu\text{m}$  银浆电极,放入干燥箱中以相同的温度 383 K 处理 1 h 使银浆还原成银。使用椭圆偏振分析仪测量膜厚,LeiCaDM4000M 光学显微镜校准和测量电极面积,Agilent 4155C 半导体参数分析仪在室温大气下测试器件的 J-V 特性。

## 3 实验结果与分析

实验中有源层溶剂苯甲醚的沸点是 428 K,选择过高的退火温度会造成溶剂剧烈挥发,薄膜分子没有足够的时间进行有序排列<sup>[11]</sup>,此外,由于 Tips-PEN 的相变温度是 397 K<sup>[12]</sup>,且有研究认为 Tips-PEN 在 403 K 退火时会出现中等大小的裂纹<sup>[13]</sup>,所以选择 383 K 退火既有利于分子的有序排列和材料的结晶,又不会因为裂纹的出现导致材料性能的下降。图 1 显示了不同退火时间下的 J-V 曲线,图中横坐标的有效电压 V 为外加电压  $V_a$  减去内建电势差  $V_{bi}$  后的值,  $V_{bi}$  则来源于 Ag 电极功函数(4.3 eV)和 PEDOT 的 HOMO(5.1 eV)能级的差值。从图中可以看出,相同电压下,退火 2 h 时电流密度最小,退火 10 h 时电流密度最大,退火 15 h 和退火 10 h 的电流密度-电压关系曲线基本无变化,(没有显示在图 1 中)。此外,在不同的偏置电压下,电流-电压曲线存在若干明显的拐点,这反映了电荷的传输过程的变化。为此,利用空间电荷限制电流法研究和分析其电流的传输过程。

图 2 中用符号曲线显示了图 1 给出的 J-V 数据的双对数图。从图 2(a)中能够观察到,退火 2 h 时,在低电压下,曲线拟合得到的斜率为 1,电

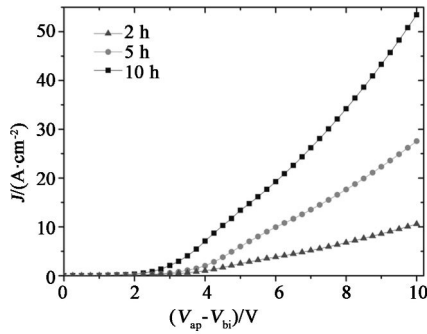


图1 有源层不同退火时间时器件的电流密度-电压曲线  
Fig. 1 Current density-voltage characteristics of the devices at different annealing time

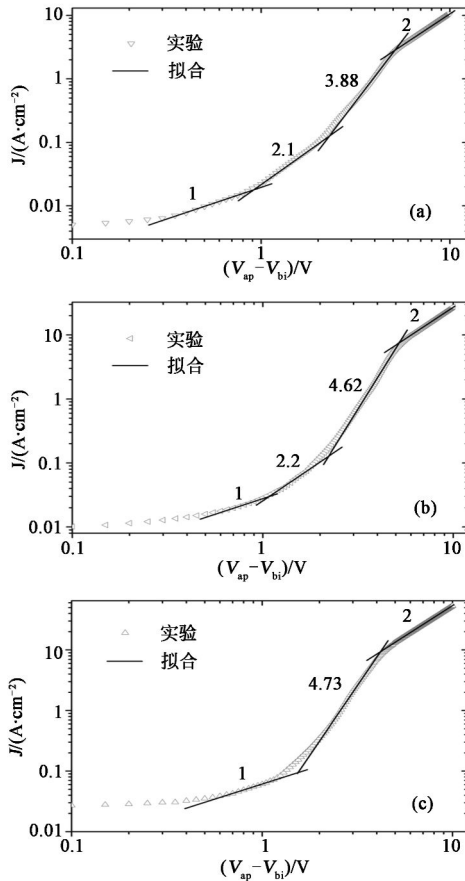


图2 不同退火时间下器件的  $\log J$ - $\log V$  的实验数据与拟合曲线。(a) 2 h; (b) 5 h; (c) 10 h.

Fig. 2 Experimental and fitted  $J$ - $V$  curves of the devices at different annealing time in double-logarithmic scale. (a) 2 h; (b) 5 h; (c) 10 h.

流密度线性的依赖于电压的区域即为欧姆区,此时电流密度表达式为<sup>[14]</sup>:

$$J = \epsilon \epsilon_0 \mu p_0 \frac{V - V_{bi}}{L}, \quad (1)$$

其中:  $J$  是电流密度,  $\epsilon_0$  和  $\epsilon$  分别是真空介电常数和相对介电常数,  $\mu$  是迁移率,  $p_0$  是平衡空穴浓度,  $V$  是外加电压,  $V_{bi}$  为电极功函数差导致的内建电势,  $L$  是有源层的膜厚。欧姆区的出现说明引入 PEDOT:PSS 空穴缓冲层后确实在界面形成了欧姆接触,而这种欧姆接触正是空间电荷限制电流法应用的前提。

图 2(a) 中,电压继续增大后,出现曲线拟合得到的斜率为 2.1 的区域,这时电荷传输进入陷阱限制区(trap limited region),这种电荷传输是出现单一能级的浅陷阱导致的,而这种陷阱通常是由杂质的存在引起的。在陷阱限制区,这种浅能级  $E_s$  位于准费米能级  $E_f$  之下,随着电压的增长,  $E_f$  随着注入载流子的增多朝着价带移动,在  $E_f$  下降到  $E_s$  之前,可以定义一个参数  $\theta = p/(p + p_t)$ ,  $p$  是价带中载流子密度,  $p_t$  是陷阱捕获的载流子浓度,那么电流密度表达式可以表示为<sup>[15]</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \theta \frac{(V - V_{bi})^2}{L^3}. \quad (2)$$

图 2(a) 中,电压继续增大,出现曲线拟合得到的斜率大于 2 的区域,这时传输进入陷阱填充限制区(trap-filled limited region, TFL),这种传输的出现说明能隙中存在连续分布的陷阱,这种陷阱通常是由分子的无序排列和薄膜的结构缺陷引起的。若假定连续分布的陷阱成指数分布,

$$p_t(E) = \frac{N_t}{kT_t} \exp\left\{\frac{E_v - E}{kT_t}\right\}, \quad (3)$$

则电流密度表达式为<sup>[16]</sup>,

$$J = N_v q \mu \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 r}{N_t q}\right)^r \frac{(2r+1)^{r+1}}{(r+1)^{2r+1}} \frac{(V - V_{bi})^{r+1}}{L^{2r+1}}, \quad (4)$$

其中:  $P_t(E)$  是陷阱的能态密度,  $N_t$  是陷阱态体密度,  $T_t$  是陷阱特征温度,  $E_v$  是 LUMO 能级,  $E$  是陷阱能级,  $k$  是波尔兹曼常数,  $N_v$  是有效态密度,  $T$  是开尔文温度,  $r = T_t/T$ 。

当电压继续增大,陷阱被注入的电荷填满后,出现曲线拟合得到的斜率等于 2 的区域,此时电荷传输进入无陷阱区(Trap-free region, TF),  $J$  和  $V$  的关系为 Mott-Gurney 方程<sup>[17]</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{(V - V_{bi})^2}{L^3}. \quad (5)$$

图 2 中值得注意的是退火 2 h 和 5 h 的曲线在低压时都存在陷阱限制传输引起的斜率约为 2 的区域,而退火 10 h 的曲线中没有出现,这种情况说明退火 10 h 使得产生陷阱限制传输的单一浅能级陷阱减少甚至消失<sup>[18]</sup>。从退火时间能够对材料产生的影响来推测,浅能级陷阱可能是由薄膜中残留溶剂引起的。当退火时间达到 10 h 时,溶剂极大减少,与其相比,连续分布的陷阱对载流子的捕获开始起主要作用,传输直接从欧姆区进入陷阱填充限制区。

根据不同电压范围内的空间电荷限制电流,能够获得与有机半导体材料电流传输相关的载流子迁移率和陷阱态密度等重要参数。在无陷阱区,公式(5)中只有迁移率  $\mu$  是未知量,把其他已知量和 Tips-PEN 相对介电常数  $\epsilon=4$ <sup>[19]</sup> 代入,就能计算迁移率的值。无陷阱区多组数据计算得到的迁移率的数值差距不大,平均值为表 1 中所列的数据。我们使用平均迁移率的数值和公式(5)对实验数据进行拟合,图 2 中高压时斜率为 2 的直线代表了拟合的结果,发现公式拟合的直线与曲线拟合的直线基本重合,Poole-Frenke 效应引起的斜率偏离 2 的现象没有出现<sup>[20]</sup>,这可能与材料的厚度较薄,迁移率对电场依赖较弱有关<sup>[21]</sup>。

表 1 计算得到的 3 种器件的迁移率,陷阱特征温度和陷阱体密度

Tab. 1 Calculated mobility, characteristic trap temperature and the total density of hole trap of the devices annealed at different time

| 器件   | $\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s})$ | $T_t/\text{K}$ | $N_t/\text{cm}^{-3}$  |
|------|---------------------------------------------------|----------------|-----------------------|
| 2 h  | $3.34 \times 10^{-5}$                             | 864            | $1.28 \times 10^{19}$ |
| 5 h  | $8.65 \times 10^{-5}$                             | 1 086          | $7.42 \times 10^{18}$ |
| 10 h | $1.68 \times 10^{-4}$                             | 1 119          | $5.70 \times 10^{18}$ |

在 TFL 区,通过曲线拟合能够得到曲线斜率,从而得到公式(4)中的  $r$ ,退火 2 h、5 h 和 10 h 的  $r$  值分别为 2.88、3.62 和 3.73。通过  $r=T_t/T$ ,得到了表 1 所列指数分布陷阱态的特征温度  $T_t$ 。由图 2 可观察到,从 TFL 向 TF 区转变时明显存在一个转变电压,得到的退火 2 h、5 h 和 10 h

时的转变电压依次为 5.2、5.15 V 和 4 V。此转变电压可以通过联立公式(4)和公式(5)给出:

$$V_{t-c} = \left( \frac{qL^2}{\epsilon\epsilon_0} \right) \left[ \frac{9}{8} \left( \frac{r+1}{2r+1} \right)^{r+1} \left( \frac{r+1}{r} \right)^r \frac{N_t^r}{N_v} \right]^{\frac{1}{r-1}}, \quad (6)$$

将  $V_{t-c}$ 、 $r$ 、 $L$ 、 $q$ 、 $\epsilon=4$ 、 $N_v=2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ <sup>[18]</sup> 代入,就能得到表 1 所列指数分布陷阱态的体密度  $N_t$ 。使用得到的  $N_t$ 、 $r$ ,场独立  $\mu$  的值和公式(4)对 TFL 区的实验数据进行拟合,TFL 区的直线代表了拟合的结果,发现公式拟合的直线和曲线拟合的直线基本重合,这说明通过转折电压计算的陷阱态体密度是一个有效的数值。

表 1 的结果表明,退火时间的延长使迁移率增大和陷阱态减少,退火时间 10 h 时, $\mu$  达到最大值  $1.68 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,  $N_t$  达到最小值  $5.70 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。迁移率的增大和连续分布陷阱的减少说明分子排列的无序性得到了改善,薄膜的结晶特性得到了提高。同时发现,随着退火时间延长,虽然  $N_t$  的值开始减小,但  $T_t$  的值开始变大,而  $T_t$  值的变大会导致指数分布陷阱的分布变得更加平缓。当施加相同的电压时,平缓的分布使得捕获载流子的陷阱占总陷阱的比例增大,而这也是退火 10 h 时,连续分布的陷阱对载流子的捕获起主要作用的一个因素。

## 4 结 论

使用可溶性的并五苯衍生物 Tips-PEN 作为有源层,使用 PEDOT:PSS 修饰阳极,喷墨打印制备 Ag 电极,得到用于 SCLC 研究所需的空穴传输器件。在 383 K 的温度下对有源层退火 2 h、5 h 和 10 h。使用空间电荷限制电流法研究了空穴传输器件在不同退火时间下的电流传输特性,发现退火时间越长,残留的溶剂越少,薄膜中分子排列无序和结构缺陷引起的陷阱态密度越小,迁移率越高。当退火达到 10 h 后,退火时间对材料的影响减弱。以上研究表明,使用高沸点的溶剂,在合适的退火时间下,才能得到迁移率较高,杂质较少的 Tips-PEN 有源层。

## 参 考 文 献:

- [1] Montero J M, Bisquert J. Interpretation of trap-limited mobility in space-charge limited current in organic layers with exponential density of traps [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043705(1-6).
- [2] Lee K, Weis M, Manaka T, *et al.* Multiple-trapping in pentacene field-effect transistors with a nanoparticles self-assembled monolayer [J]. *AIP advances*, 2012, 2(2): 022128(1-8).
- [3] Huby N, Hirsch L, Wantz G, *et al.* Injection and transport processes in organic light emitting diodes based on a silole derivative [J]. *Journal of applied physics*, 2006, 99(8): 084907(1-6).
- [4] 冯魏良, 黄培. 柔性显示衬底的研究及进展[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(5): 599-607.  
Feng W L, Huang P. Advances in flexible displays substrates [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5): 599-607. (in Chinese)
- [5] 陈世琴, 陈梦捷, 邱龙臻. 石墨烯电极有机薄膜晶体管研究[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(5): 595-598.  
Chen S Q, Chen M J, Qiu L Z. Organic thin-film transistor based on graphene electrode [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5): 595-598. (in Chinese)
- [6] 王丽娟, 张伟, 秦海涛, 等. 溶液加工条件对聚合物体相异质结太阳能电池性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2013, 28(4): 521-526.  
Wang L J, Zhang W, Qing H T, *et al.* Influence of solution-processed conditions on polymer bulk heterojunction solar cell performance [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 521-526. (in Chinese)
- [7] Lee S, Koo B, Shin J, *et al.* Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 162109(1-3).
- [8] Park S K, Jackson T N, Anthony J E, *et al.* High mobility solution processed 6, 13-bis (triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(6): 063514(1-3).
- [9] Lee S H, Choi M H, Han S H, *et al.* High-performance thin-film transistor with 6, 13-bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene by inkjet printing [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(5): 721-726.
- [10] Hong J P, Park A Y, Lee S, *et al.* Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(14): 143311(1-3).
- [11] Chen J, Anthony J, Martin D C. Thermally induced solid-state phase transition of bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16397-16403.
- [12] Lloyd M T, Mayer A C, Tayi A S, *et al.* Photovoltaic cells from a soluble pentacene derivative [J]. *Organic Electronics*, 2006, 7(5): 243-248.
- [13] Choi K N, Kim K S, Chung K S, *et al.* Solvent effect on the electrical properties of triisopropylsilylethynyl (TIPS) pentacene organic thin-film transistors [J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2009, 9(3): 489-493.
- [14] Mark P, Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(1): 205-215.
- [15] Nicolai H T, Mandoc M M, Blom P W M. Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus Gaussian trap distribution [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(19): 195204(1-5).
- [16] Nguyen T P. Defects in organic electronic devices [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2008, 205(1): 162-166.
- [17] Blom P W M, De Jong M J M, Vleggaar J J M. Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(23): 3308-3310.
- [18] Gupta D, Jeon N, Yoo S. Modeling the electrical characteristics of TIPS-pentacene thin-film transistors: Effect of contact barrier, field-dependent mobility, and traps [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(6): 1026-1031.
- [19] Blom P W M, De Jong M J M, Van Munster M G. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly (p-phenylene vinylene) [J]. *Physical Review B*, 1997, 55(2): R656-R659.
- [20] Shang D S, Wang Q, Chen L D, *et al.* Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/Pt heterostructures [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(24): 245427(1-7).
- [21] Muhammad A R K. Injection and transport mechanism in organic light-emitting diodes [D]. Shanghai: Shang Hai University, 2009.

作者简介:滕支刚(1989—),男,江苏南京人,硕士研究生,主要从事有机器件的研究。E-mail: tengzhigang2013@gmail.com