

文章编号:1007-2780(2014)06-1077-06

Tips-PEN 薄膜载流子迁移率的稳态 SCLC 与阻抗谱法测量的研究

景亚霓^{1*}, 滕支刚¹, 魏志芬²

(1. 江南大学 物联网工程学院, 江苏 无锡 214122;

2. 西安电力整流器有限责任公司, 陕西 西安 710077)

摘要:利用稳态 SCLC 法和阻抗谱法测量了由溶液工艺制备的 Tips-PEN 薄膜的空穴迁移率, 并对两种方法的测试结果进行比较和分析。测试样品是 p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag 构成的单载流子器件。稳态 SCLC 法测试的器件 Tips-PEN 厚度为 87 nm, 得到零场迁移率和场依赖因子分别为 $1.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $0.0024 (\text{cm/V})^{1/2}$; 阻抗谱法测试的器件 Tips-PEN 厚度为 827 nm, 得到零场迁移率和场依赖因子分别为 $1.219 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $0.00347 (\text{cm/V})^{1/2}$ 。稳态 SCLC 法得到的场依赖因子较小, 呈现较弱的场依赖关系, 其原因是为得到无陷阱模式下的稳态 SCLC 需要施加的电场远远高于阻抗谱测量时的电场, 以至于注入较高的载流子浓度。这一结果显示了在较高载流子浓度下迁移率与场的依赖变弱, 与理论模型和模拟预测的趋势一致。

关键词: Tips-Pentacene; 空间电荷限制电流; 阻抗谱; 迁移率

中图分类号: TN311+.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142906.1077

Tips-PEN thin film carrier mobility evaluated by steady-state SCLC and impedance spectroscopy

JING Ya-ni^{1*}, TENG Zhi-gang¹, WEI Zhi-fen²

(1. School of the Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Xi'an XD Power Rectifier Co.Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: The field-dependent hole mobility of Tips-PEN film prepared by solution-process was extracted with steady-state SCLC and impedance spectroscopy method, and the results of the two methods were compared and analyzed. The samples used in this study have a general structure of p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag, which is a single-carrier device. For Tips-PEN thickness of 87 nm devices, the zero field mobility and the field-dependent factors obtained with steady-state SCLC were $1.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and $0.0024 (\text{cm/V})^{1/2}$, respectively. For thickness of 827 nm device, the zero field mobility and field-dependent factors obtained with impedance spectroscopy were $1.219 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and $0.00347 (\text{cm/V})^{1/2}$, respectively. The smaller field-dependent factor obtained by steady-state SCLC shows that the mobility is weaker dependent on the field. This is due to much

收稿日期:2014-05-19; 修订日期:2014-06-27.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 60776056)

* 通信联系人, E-mail: jing2501@jiangnan.edu.cn

higher electric field applied in order to get steady-state free-trap SCLC than that in impedance spectroscopy and then higher carrier concentration is injected. The result shows that there is weaker electric field dependence of mobility in higher carrier concentration and is consistent with theoretical model and simulation.

Key words: Tips-Pentacene; space charge limited current; impedance spectroscopy; mobility

1 引言

最近,有机半导体材料在发光二极管、有机薄膜晶体管以及有机太阳能电池等领域取得了较大进展,愈来愈受到各国研究者的关注。我国研究者在 OLED 的新材料合成和载流子传输层对发光效率的影响等方面也进行了深入的研究^[1-2]。溶液法制备有机半导体薄膜具有价格低廉、适用于大面积柔性衬底等优点,是最有希望的有机电子器件工艺之一。然而,溶液法制备的有机半导体薄膜是无序结构,荷电载流子在分子或聚合物链的局域态中跳跃传输,导致了载流子迁移率强烈的依赖温度、电场强度和载流子浓度,这种依赖性主要取决于材料的态密度分布^[3-4]。迁移率是研究材料中荷电载流子输运过程以及器件电学特性等重要的输运参数。目前,各种方法已用于测量有机材料载流子迁移率,如渡越时间法^[5-6]、暗电流注入法^[7-8]、稳态空间电荷限制电流法(SCLC)以及阻抗谱法^[9]等。渡越时间法由于激光穿透到样品的一定深度,对于薄的样品将产生较大的测量误差,因此,样品厚度必须大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。阻抗谱法可以揭示载流子的动态特性并包含了材料的结构信息,如陷阱态等。Tips-Pentacene (Tips-PEN)是一种易溶于有机溶剂的小分子材料,由于兼备聚合物的低成本和小分子材料高迁移率的优势,是重要的小分子有机半导体材料之一^[10-12]。

本文利用稳态 SCLC 法和阻抗谱测量了溶液法制备的 Tips-PEN 膜的载流子迁移率,得到了载流子迁移率与电场的关系,并对两种方法的测试结果进行了比较和讨论。

2 测试器件的制备与结构

本文 Tips-PEN 薄膜采用溶液法淀积在 p+硅衬底上,并利用喷墨印刷工艺制备了银电极。

用于测试的器件结构为 p+Si/PEDOT:PSS/Tips-PEN/Ag。Tips-PEN 和 PEDOT:PSS 购于 Aldrich 公司,制备有源层的溶液配比是 2% (质量分数)的 Tips-PEN、10% 的交联剂葵烷和苯甲醚溶剂混合。测试器件的制备工艺流程如下:

(1)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;(2)在硅衬底表面以 $2\text{ }000\text{ r/min}$ 旋涂 PEDOT:PSS,在温度为 403 K 的真空烘箱中烘干 15 min;(3)在 PEDOT:PSS 表面旋涂 Tips-PEN 溶液,在温度 383 K 的真空干燥箱中退火 20 h;(4)最后利用喷墨打印的方法制作直径为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 银浆电极,放入温度为 383 K 的真空干燥箱中处理 1 h,使银浆还原成银。

Tips-PEN 膜厚、MIS 器件 J - V 特性和阻抗谱分别由椭圆偏振仪、Agilent 4155C 半导体参数分析仪以及 Agilent 4294A 阻抗分析仪测量,测试均在室温大气环境下完成。

3 实验结果与分析

3.1 稳态 SCLC 法

在 MIS 器件中电流的流动可以是注入限制也可以形成空间电荷限制,主要取决于电极与传输层的接触特性。在器件有良好的欧姆接触的条件下且注入的载流子浓度远大于传输层中固有的自由载流子浓度,则电流为 SCLC 模式。测试器件的阳极采用了 PEDOT:PSSD 修饰,由于 PEDOT 的最高占据能级(HOMO)为 5.1 eV,与 Tips-PEN 的 HOMO 能级的 5.3 eV 的值相近^[13],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(LUMO)为 3.2 eV,与 Ag 电极功函数的差值为 1.1 eV,形成了能够有效阻挡电子的注入势垒,构成单载流子注入器件。

在忽略载流子的扩散并假定迁移率为常数以及无陷阱的条件下,SCLC 为:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{(V - V_{bi})^2}{L^3}, \tag{1}$$

其中: J 是电流密度, ϵ_0 和 ϵ 分别是真空介电常数和相对介电常数, μ 是迁移率, 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。

如前所述,溶液法制备 Tips-PEN 薄膜由于分子排列的无序性、结构缺陷和溶剂杂质的残留等必然会在带隙中形成载流子陷阱,如同其他无序有机半导体材料一样^[14],其迁移率与电场强度有关,即具有 Poole-Frenke 形式:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}), \tag{2}$$

式中: μ_0 是零电场迁移率, γ 为电场的依赖因子且与温度有关, E 是电场。若材料含有陷阱和迁移率为式(2)的情况下,SCLC 可以表示为^[15]:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \exp(0.891 \gamma \sqrt{E}) \frac{(V_a - V_{bi})^2}{L^3}, \tag{3}$$

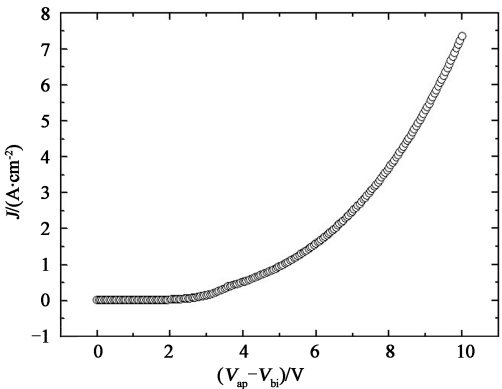
其中: $\theta = \frac{\rho_f}{\rho_f + \rho_t}$, ρ_f 和 ρ_t 分别是自由载流子密度和陷阱中载流子密度。显然,陷阱会导致电流密度减小。然而,在大注入下(强电场),自由载流子密度远大于陷阱中载流子密度,陷阱的影响就可以忽略,即强电场下的无陷阱模式。对式(3)两边取对数可得:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{9}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu_0}{L}\right) + 0.891 \gamma \sqrt{E}. \tag{4}$$

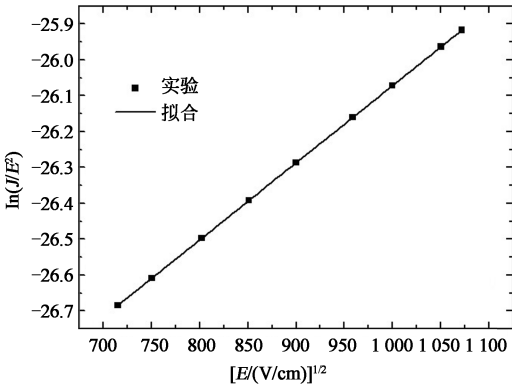
$\ln(J/E^2)$ 随 $E^{1/2}$ 的变化呈线性关系,根据实验数据拟合的直线斜率和在纵坐标的截距可以得到载流子零场迁移率 μ_0 和场依赖因子 γ 。

图 1 显示了 Tips-PEN 厚度为 87 nm 器件的 J - V 特性和拟合结果。由图 1(a) J - V 特性可以看出,在偏压大约为 4 V 时,特性曲线明显出现一个转折点,利用 I - V 双对数曲线能够对不同电场下载流子的传输特性进行讨论,分析表明在约 3~4 V 范围内,电流是陷阱限制模式^[16]。为了减小陷阱对迁移率测量的影响,对大于 4 V 范围内的数据进行拟合,结果如图 1(b) 所示。通过数据拟

合给出了场依赖因子和载流子零场迁移率分别为 $0.0024 \text{ (cm/V)}^{1/2}$ 、 $0.121 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。



(a) J - V 曲线
(a) J - V characteristic



(b) $\ln(J/E^2) - E^{1/2}$ 曲线
(b) $\ln(J/E^2) - E^{1/2}$ curves

图 1 Tips-PEN 厚度为 87 nm 的器件 J - V 特性和拟合结果

Fig. 1 J - V characteristic and fitting results of the device with 87 nm Tips-PEN

3.2 阻抗谱法

阻抗谱技术是研究载流子动态响应和固体材料中弛豫过程的有力手段。通过在稳态 SCLC 上施加一个小振幅正弦电压信号,注入额外的少量交变载流子,这部分载流子的再分布过程导致一个滞后于电压的交变电流,观察阻抗或导纳随信号频率的变化可获得材料中载流子的传输信息。

So 等人^[17]给出了小信号下的导纳为:

$$Y(\Omega) = \frac{\epsilon A}{\tau_{dc} d} \times \left(\frac{\Omega^3}{2i [0.75 \tilde{\mu}(\Omega)]^2 \{1 - \exp[-i4\Omega/3\tilde{\mu}(\Omega)]\} + 1.5 \tilde{\mu}(\Omega) \Omega - i\Omega^2} \right), \tag{5}$$

式中： $\Omega=\omega\tau_{dc}$ 是无量纲角频率， τ_{dc} 为载流子直流渡越时间。在无序材料中荷电载流子是跳跃传输，若在不同能量状态中相继跳跃的等待时间有很宽分布的情况下，即为耗散传输过程。考虑到这种耗散传输，交流迁移率与直流迁移率有如下关系：

$$\tilde{\mu}(\Omega)=\mu(\Omega)/\mu_{dc}=1+M\left(i\Omega\right)^{1-\alpha},\quad(6)$$

式中： M 和 α 是耗散参数。

根据负微分电纳法 ($-\Delta B=-\omega(C-C_{geo})$) (其中 C_{geo} 是器件的几何电容， ω 是角频率)，伴随着载流子的松弛，在负微分电纳-频率图中呈现一个特征峰，So 等通过对大量 M 、 α 和 τ_{dc} 进行拟合，建立了 τ_{dc} 和 τ_r (峰值频率的倒数) 之间的如下关系，

在非耗散输运下： $\tau_{dc}=0.56\tau_r$ ；(7a)

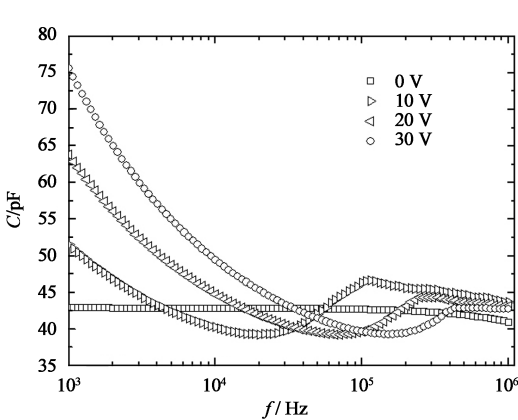
在耗散输运下： $\tau_{dc}=(0.56\pm0.1)\tau_r$ 。(7b)

在得到直流渡越时间 τ_{dc} 后，利用式(8)可得到迁移率：

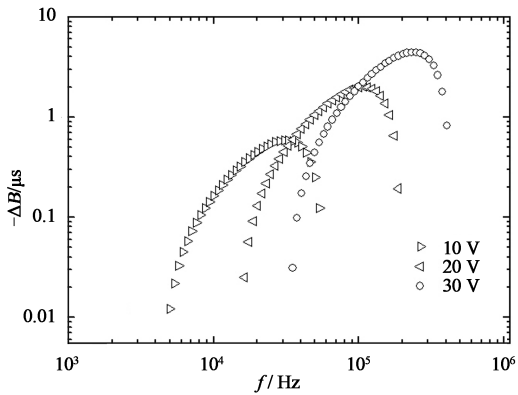
$$\mu_{dc}=\frac{L^2}{\tau_{dc}V}.\quad(8)$$

测试样品厚度的选择主要是考虑材料的介质极化响应时间和阻抗谱仪的频率范围。例如，测试频率最大为 MHz，载流子在样品中渡越时间的倒数必须小于这一频率。对于溶液法制备的 Tips-PEN 薄膜迁移率是 $10^{-4}\sim10^{-5}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 量级，根据公式(7)，若 $V=40\text{ V}$ 、 $\mu=10^{-4}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，则薄膜厚度要大于 600 nm。

图 2 显示了厚度为 827 nm 器件在不同偏压下的 C - f 和 $-\Delta B$ - f 测试结果。由图 2(a) 可以看出，零偏置电压下的电容在 $0\sim5\times10^5\text{ Hz}$ 范围内与频率无关，其值等于几何电容，而在频率大于 $5\times10^5\text{ Hz}$ 后稍稍减小，这与介质极化弛豫有关。随着偏置电压的增加，载流子注入到膜中，则电容与频率有关。在较低的频率下，电容值与几何电容 C_{geo} 相比有很大的增加，这是由于膜中陷阱对载流子的俘获与释放产生了附加的电容效应。随着频率的增加，陷阱对载流子的俘获和释放逐渐跟不上交流信号的变化，这部分对电容的贡献愈来愈小。在中间频率范围内，明显出现小于几何电容的极小值，这是由于注入的载流子在空间分布的松弛产生了滞后于电压的电流分量。在更高的频率下，载流子在空间分布的松弛时间远大于交流信号周期，相应的感抗分量也已消失。



(a) C - f 曲线
(a) C - f curves



(b) $-\Delta B$ - f 曲线
(b) $-\Delta B$ - f curves

图 2 不同电压下器件的 C - f 和 $-\Delta B$ - f
Fig. 2 C - f and $-\Delta B$ - f curves of the devices at different voltages

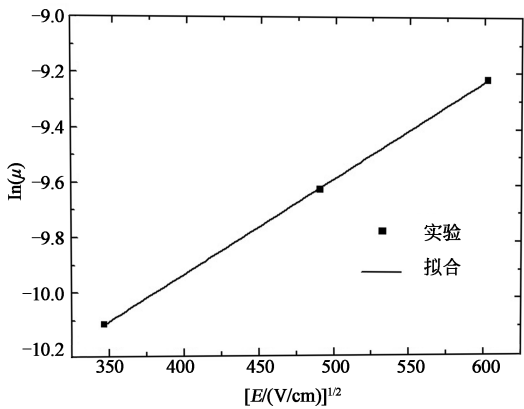


图 3 $\ln\mu$ - $\ln E^{1/2}$ 的关系曲线
Fig. 3 Curve of $\ln\mu$ - $\ln E^{1/2}$

由负微分电纳和频率的关系(图 2b)可以看出，当偏压增加时，负微分电纳峰值向高频移动，

如前所述,该峰值与 SCLC 下载流子在膜中的渡越时间 τ_{dc} 有关。在 30 V、20 V 和 10 V 偏压下, $-\Delta B$ 的峰值频率分别为 2.31×10^5 Hz、 1.072×10^5 Hz、 3.275×10^4 Hz。根据载流子渡越时间与峰值的关系式(7)和式(8),得到迁移率分别为 0.988×10^{-4} cm²/(V·s)、 0.665×10^{-4} cm²/(V·s)和 0.406×10^{-4} cm²/(V·s)。图 3 显示了迁移率与电场强度的关系,通过线性拟合得到场依赖因子和零场迁移率分别为 0.00347 (cm/V)^{1/2}、 1.219×10^{-5} cm²/(V·s)。

3.3 实验结果的比较与讨论

与稳态 SCLC 法测试较薄样品的结果相比,阻抗谱法测量的 826 nm 的 Tips-PEN 薄膜场依赖因子明显的大。Oliver 等对 1-NaphDATA 薄膜研究表明空穴迁移率的场依赖因子与薄膜厚度有关^[18]。最近,Wang 等对 Alq₃ 薄膜的研究证明了电子迁移率的场依赖因子也存在同样的现象,并从能量无序角度给出了解释^[19]。同时,从两个研究小组的数据也能观察到一些样品的场依赖因子随着电场强度的增加而减小的趋势(如 Wang 等大于 150 nm 样品)。总之,有机半导体薄膜材料载流子迁移率的场依赖因子受到薄膜厚度和施加电场强度的影响。为了 J - V 特性进入无陷阱模式,本文采用稳态 SCLC 法测试的电场强度远高于阻抗谱法,因此,注入的载流子浓度也远高于阻抗谱法。Roichman^[20]等对无序有机膜载流子迁移率与电场强度以及载流子浓度关系的计算和模拟表明,在较强的电场强度范围内,载流子迁移率对电场的依存性变弱,而且,在电场很强时,迁移率与电场的依存性愈来愈弱且趋向饱和值。随着载流子浓度的增加,迁移率增加。当浓度超过一定的值后,迁移率进入饱和区且与电场无关。从跳跃传输过程看,当电场强度很高时,载流子在起始的局域态和相邻局域态之间的势垒已经消

失,因此,再增加电场也不会影响跳跃过程。我们的结果与理论预测的趋势相吻合。对于稳态 SCLC 测试,如电场较弱,式(3)中 θ 与陷阱的填充状态有关,无法对其估算。因此,为了 J - V 特性进入到无陷阱模式,必须施加较强的电场,否则,陷阱将会对测试结果造成较大误差。需要指出的是尽管在强电场下稳态 SCLC 进入无陷阱模式,但是,对实际的迁移率也可能低估。阻抗谱应用于溶液法制备的 Tips-PEN 这类包含较高陷阱密度材料的情况下,陷阱效应产生的电容与载流子松弛产生的负电容效应也可能相叠加,从而使 C - f 特性的最大值向高频移动,迁移率可能会被高估。此外,膜厚度越薄,其特性受衬底的影响越大,偏离材料本征特性,而 827 nm 膜更接近于体材料。

4 结 论

利用稳态 SCLC 法和阻抗谱法测量了由溶液工艺制备的 Tips-PEN 薄膜的空穴迁移率并对两种方法的测试结果进行了比较和分析。实验结果表明两种方法得到的零场迁移率是一致的,而稳态 SCLC 法得到的场依赖因子较小,呈现相对弱的场依赖关系,造成这一现象的原因是由于无陷阱模式下稳态 SCLC 测量所施加的电场远远高于阻抗谱测量时的电场,以至于注入的载流子浓度较高,在高载流子浓度下迁移率与电场依赖性变弱,这两种方法测试结果的差异与理论预测的趋势相吻合。此外,我们的结果也初步证明,对较高陷阱密度的有机半导体材料,利用稳态 SCLC 法和阻抗谱法也能够提取比较可靠的载流子迁移率。同时,通过适当的模型拟合 C - f 数据,可以提取材料中的陷阱参数,获得更加丰富的载流子输运信息。

参 考 文 献:

- [1] 赵亚云, 刘志鹏, 赵秀华, 等. 两种新型茚衍生物的合成、晶体结构及光谱性能[J]. 发光学报, 2014, 35(2): 156-164.
Zhao Y Y, Liu Z P, Zhao X H, *et al.* Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of two fluorene-based derivatives [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2014, 35(2): 156-164. (in Chinese)
- [2] 袁桃利, 张方辉, 张微, 等. 空穴传输层对有机电致发光器件性能的影响[J]. 发光学报, 2013, 34(11): 157-161.

- Yuan T L, Zhang F H, Zhang W, *et al.* The electroluminescent performance of OLED based on different hole transport layer [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(11): 157-161. (in Chinese)
- [3] Bässler H. Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study [J]. *Physica Status Solidi (B)*, 1993, 175(1): 15-56.
- [4] Vissenberg M, Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(20): 12964(1-13).
- [5] Lebedev E, Ditttrich T, Petrova-Koch V, *et al.* Charge carrier mobility in poly (p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(18): 2686-2688.
- [6] Campbell A J, Bradley D D C, Antoniadis H. dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current integration time-of-flight method [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(14): 2133-2135.
- [7] Abkowitz M, Facci J S, Rehm J. Direct evaluation of contact injection efficiency into small molecule based transport layers: Influence of extrinsic factors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(5): 2670-2676.
- [8] Poplavskyy D, Nelson J. Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 93(1): 341-346.
- [9] Martens H C F, Brom H B, Blom P W M. Frequency-dependent electrical response of holes in poly(p-phenylene vinylene) [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(12): R8489-R8492.
- [10] 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: 063514(1-3).
- [11] 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.
- [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] 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: 143311(1-3).
- [14] Blom P W M, Dejong M J M, Vanmunster 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.
- [15] Murgatroyd P N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1970, 3(2): 151.
- [16] 滕支刚, 冷华星, 张玲珑, 等. 退火时间对溶液法制备 Tips-Pentacene 电流传输特性的影响 [J]. *液晶与显示*, 2014, 29(2): 219-223.
- Teng Z G, Leng H X, Zhang L L, *et al.* Influence of annealing time on charge transport properties in solution-processed tipd-pentacene [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(2): 219-223. (in Chinese)
- [17] Tsang S W, So S K, Xu J B. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(1): 013706(1-7).
- [18] Oliver J W, Ralf K, Arvid H. Hole mobility of 1-NaphDATA [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(4): 043709.
- [19] Wang Y P, Chen J S, Dong L S, *et al.* Determination of electron mobility in tris(8-hydroxy-quinolino) aluminum by admittance spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(11): 113703.
- [20] Roichman Y, Tessler N. Charge transport in conjugated polymers: The influence of charge concentration [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135: 443-444.

作者简介: 景亚霓 (1961—), 女, 陕西西安人, 硕士, 主要从事有机器件的测试等方面的研究。E-mail: jing2501@jiangnan.edu.cn