

空间电荷限制电流法测量共混体系中空穴的迁移率*

於黄忠[†]

1) (华南理工大学物理系, 亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

2) (中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

(2011年5月8日收到; 2011年12月14日收到修改稿)

载流子迁移率测量是有机半导体材料与器件研究中的重要内容之一. 以聚噻吩为电子给体材料, C₆₀ 的衍生物为电子受体材料, 制备了一种单电荷传输器件. 用空间电荷限制电流法测出了不同溶剂形成的活性层及不同温度热处理后器件中空穴的迁移率. 结果表明: 器件中电荷的传输 J - V 曲线符合 Mott-Gurney 方程, 不同溶剂形成活性层中空穴具有不同的迁移率, 高沸点的溶剂 1, 2- 二氯苯形成的活性层具有较高的空穴迁移率, 热处理有利于器件中空穴迁移率的提高. 同时还进一步分析了空穴迁移率变化的原因.

关键词: 空间电荷限制电流, 迁移率, 聚合物

PACS: 72.40.+w, 72.80.Le, 73.50.Pz, 73.61.Wp

1 引言

聚合物材料由于具有轻便、廉价并具有良好的可加工性及柔软性等特点, 因而一直受到人们的关注^[1-6]. 近年来, 有机半导体材料广泛地应用于发光二极管、有机薄膜晶体管、有机太阳能电池等器件中^[7-14]. 有机器件的性能受多方面因素的影响, 其中有机半导体中载流子的传输能力是影响有机半导体器件性能的一个至关重要的因素. 衡量有机半导体材料载流子传输能力的主要参数是载流子迁移率 μ , 它直接反映了载流子在电场作用下的运动能力, 因此载流子迁移率的测量是有机半导体材料与器件研究中的重要内容之一.

共混体系是将给体材料与受体材料共混形成的体系. 由于共混体系增大了给体材料与受体材料的表面积, 增大了光生激子的分离, 从而提高了有机太阳能电池的性能^[1-14]. 本文采用空间电荷限制电流 (space-charge-limited current) 方法测出聚噻吩 (P3HT) 与 C₆₀ 的衍生物 (PCBM) 共混体系中空穴的迁移率, 比较了不同溶剂形成的活性层及不同温度热处理后太阳能电池中空穴迁移率的变化, 分

析了太阳能电池中迁移率变化的原因. 这些结果有助于进一步理解有机共混体系太阳能电池性能变化的原因.

2 实验

2.1 原料

实验选用的 P3HT 和 PCBM 购自美国 Aldrich 公司, 没有进一步的提纯. PCBM 是 C₆₀ 的衍生物, 是在 C₆₀ 的球形键上再接一长支链. 由于长支链的存在, 使得 PCBM 的溶解性比 C₆₀ 好, 也增加了 P3HT 与 PCBM 之间的互溶性, 易于形成良好的互穿网络结构, 它们的结构如图 1 所示.

2.2 膜和器件的制备及测试

2.2.1 溶液的准备

先将 P3HT 与 PCBM 都按 3% 的质量分数分别溶于 1, 2- 二氯苯溶剂和氯仿溶剂中, 常温下搅拌 8 h, 然后将溶解的 P3HT 与 PCBM 溶液按质量比 1 : 0.8 共混, 再将共混溶液搅拌若干小时.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176061)、亚热带建筑科学国家重点实验室基金 (批准号: 2010KB20)、中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室基金 (批准号: 0907K5) 和广东省大学生创新实验计划 (批准号: S1010561076) 资助课题.

[†] E-mail: hzhyu@scut.edu.cn

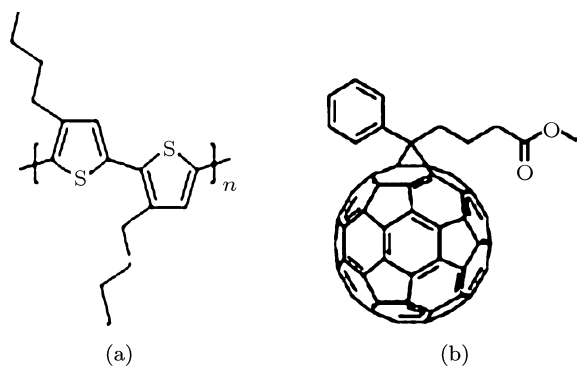


图1 P3HT 和 PCBM 的化学结构 (a) P3HT; (b) PCBM

2.2.2 高分子固体薄膜和太阳电池的制备及测试

在超净室中分别用去离子水、丙酮和自制洗液洗涤镀有氧化铟锡膜 (ITO) 的玻璃, 再用去离子水、异丙醇超声清洗 ITO 玻璃各 10 min, 放入烘箱在 80 °C 下烘干, 然后将 ITO 表面进行氧等离子体处理, 并在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS), 放入真空烘箱中在 80 °C 下烘干, 再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入充满氮气的手套箱中. 旋涂约 200 nm 厚的 P3HT 与 PCBM 共混活性层, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下蒸镀 60 nm 厚的 Au 电极, 器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Au. 将氯仿为溶剂制备的活性层所构成的太阳电池分成三批, 其中两批分别用 80 或 130 °C 的温度热处理 5 min. 采用美国 Keithley 公司生产的太阳电池的 J - V 特性测试仪, 测出无光照条件下器件的 J - V 曲线. 用美国 Tencor 公司生产的 Alpha-500 型表面轮廓测厚仪, 测出共混活性层的厚度.

3 测量原理

在有机半导体材料中, 分子内的原子通过共价键牢固地结合在一起, 而分子之间彼此都是封闭和独立的, 相互之间只是通过强度很弱的 Van der Waals 力相互作用. 因此, 有机半导体材料最低未占分子轨道 (LUMO) 和最高已占分子轨道 (HOMO) 波函数之间的交叠很小, 电子要从一个分子跃迁到另外一个分子, 必须隧穿过一个较大的势垒或者在声子能量的帮助下在局域态之间发生跳跃, 跳跃概率很小, 因此有机材料导电能力相对较弱. 而且, 由于有机半导体分子较大, 通常都是由分子无序地堆

积在一起而形成无定型薄膜, 载流子在半导体内运动时, 不时地受到分子的散射作用, 所以迁移率都很低 [8,15,16].

聚合物夹心层器件的结构一般为阳极/聚合物/阴极. 在阴极和阳极都与聚合物形成欧姆接触的前提下, 当两端加上外加电压时, 注入的电荷会在聚合物体系中传输. 聚合物在传输电荷过程中由于其迁移率很低, 故可导致注入载流子在体内大量积累, 形成空间电荷区. 这种具有电场屏蔽性质的空间电荷区使得载流子迁移的电流降低, 从而形成空间电荷限制电导 [17,18]. 在双注入型器件中, 如果两电极注入的电荷迁移率相差太大, 电荷传输不平衡, 就会在太阳电池中产生空间电荷限制. 在单电荷传输器件中, 如果注入电荷的速率远大于电荷在聚合物中电荷传输的速率, 那么注入的电荷就会在聚合物中积累, 产生空间电荷限制效应.

假设在半导体中无热-自由载流子以及无陷阱存在前提下, 电场在介质内遵循下列 Poisson 公式:

$$\left(\frac{\varepsilon}{q}\right) \frac{dE(x)}{dx} = p(x) \quad (1)$$

及电流密度公式

$$J = q\mu p(x)E(x), \quad (2)$$

式中, ε 是材料的介电常数, q 是基本电荷的电量, $E(x)$ 是电场强度, $p(x)$ 是电荷载流子密度, J 是电流密度, μ 是载流子迁移率. 由 (1), (2) 式可得

$$\frac{J}{\varepsilon\mu} = E(x) \frac{dE(x)}{dx}. \quad (3)$$

在稳态下, 电流为一常数. 利用边界条件 $E(x=0) = 0$, 对 (3) 式积分后可得

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2} x^{1/2}. \quad (4)$$

设样品的厚度为 d , 外加电压为 V_a , 可得

$$\begin{aligned} E(x) &= \frac{dV_a}{dx} \\ &= \left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2} x^{1/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

对 (5) 式积分, 可得

$$\begin{aligned} V_a &= \int_0^d \left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2} x^{1/2} dx \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right)^{1/2} d^{3/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

由 (6) 式可得 Mott-Gurney 方程

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V_a^2}{d^3} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V_a^2}{d^3}, \quad (7)$$

$$\mu = \frac{8d^3}{9\varepsilon_0\varepsilon_r} \left(\frac{\sqrt{J}}{V_a} \right)^2, \quad (8)$$

式中, ε_0 和 ε_r 分别为真空介电常数和聚合物相对介电常数, μ 为注入载流子的漂流迁移率.

4 数据分析

图 2 所示为不同溶剂制备的器件暗导 $J^{1/2}$ - V 关系, 横坐标的有效电压 V 为外加电压 V_a 减去器件内建电场电压 V_{bi} . 本器件采用的结构为 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Au, 在 ITO 与活性层中插入 PEDOT: PSS 层有利于空穴的注入, 高功函数金 Au (5.1 eV) 作电极阻挡了电子的注入, 如图 3 所示. 因此, 这种结构的器件为单空穴传输的器件. 无光照时, 在电极两端加上外加电压, 外部的空穴能够从 ITO 电极端注入到聚合物材料的价带中. 由于高分子材料的导电性差, 而且载流子注入的起始速率超过聚合物材料的传输速率, 载流子浓度大于聚合物材料的体浓度, 这时注入载流子在共混体系中形成空间电荷, 限制了电流的流动, 从而形成空间电荷限制电导. 从图 2 可知, 不同溶剂形成器件的 $J^{1/2}$ 与 V 呈线性关系, 符合 Mott-Gurney 方程, 故可从 Mott-Gurney 方程中得出共混体系活性层中空穴的迁移率. 图 2 中 1, 2-二氯苯和氯仿溶剂形成器件的 $J^{1/2}$ - V 关系中两条直线的斜率分别为 13.753 和 6.094, 聚合物的相对介电常数 $\varepsilon_r = 3$, 真空介电常数为 8.85×10^{-12} F/m, 活性层的厚度为 200 nm, 根据 $\mu = \frac{8d^3}{9\varepsilon_0\varepsilon_r} \left(\frac{\sqrt{J}}{V} \right)^2$ 计算得到 1, 2-二氯苯和氯仿两种溶剂制备的活性层中空穴传输的迁移率分别为 5.07×10^{-4} cm²/Vs 和 9.95×10^{-5} cm²/Vs.

P3HT 是一种优良的有机半导体材料, 从 P3HT 和 PCBM 的分子结构 (图 1) 可见, P3HT 有一个刚性的共轭聚合物主链及比较松散的侧链, 侧链的存在提高了 P3HT 的溶解性. P3HT 有非常明显的各向导电异性, 用这些分子甩成薄膜, 其薄膜只在分子主链一维方向上导电, 最基本的有效导电方式是载流子从一个主链传到另一主链上. 链与链之间的

一点空隙都会阻碍载流子传输, 要使聚合物薄膜有较高的迁移率必须克服聚合物分子的无序性. 要形成高的迁移率, 不仅需要主链一维方向性强, 而且还要使环平面的取向一致. 由于不同溶剂的沸点及性质不同, 采用不同的溶剂可以对共混体系产生不同的影响. 高沸点的溶剂使得共混体系活性层在干涸期间可以形成自组装现象, 有利于共混体系中聚合物有序排列. 而低沸点的溶剂挥发性大, 共混体系中聚合物不能及时地有序排列 [9,19-21]. 1, 2-二氯苯溶剂有较高的沸点 (130 °C), 而氯仿的沸点是 61 °C, 故用高沸点的 1, 2-二氯苯溶剂形成共混体系活性层膜具有较高的迁移率.

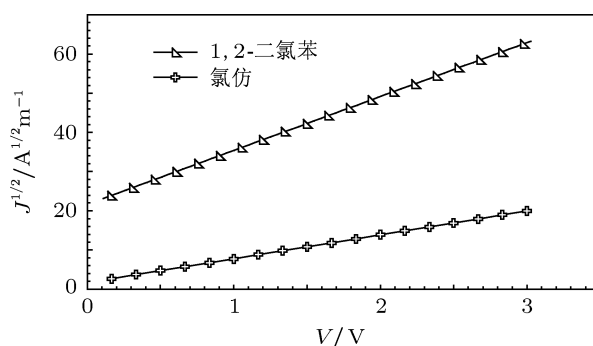


图 2 不同溶剂形成的单电荷传输 $J^{1/2}$ - V 关系

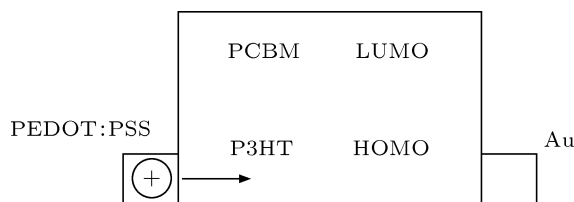


图 3 单电荷传输器件中电荷注入示意图

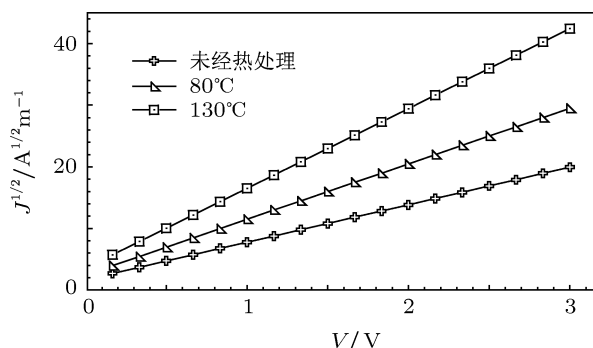


图 4 不同温度热处理得到的器件中单电荷传输 $J^{1/2}$ - V 关系

图 4 所示为不同温度热处理得到的器件中单电荷传输的暗导 $J^{1/2}$ - V 关系, 该器件采用的结构为 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Au, 所用溶剂为氯仿. 从图 4 可知, 不同温度热处理制备的器件 $J^{1/2}$ 与 V 呈线性关系, 也符合 Mott-Gurney 方

程, 图 4 中三条直线的斜率分别为 6.094, 9.013, 12.972. 把聚合物的相对介电常数 ϵ_r 、真空介电常数 ϵ_0 、活性层厚度 d 等常数代入 Mott-Gurney 方程 $\mu = \frac{8d^3}{9\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{\sqrt{J}}{V} \right)^2$, 可得出共混体系活性层中空穴的迁移率分别为 $9.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $2.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $4.51 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 由此可知, 热处理有利于共混体系中空穴迁移率的提高. 这是因为热处理使得 P3HT:PCBM 共混体系中 P3HT 有序排列, 分子共轭链长度增加, 从而提高其电荷的迁移率. 这也是热处理可提高 P3HT:PCBM 共混体

系太阳能电池能量转换效率的重要原因之一 [9,22-24].

5 结论

本文制备得到了不同溶剂形成活性层及不同温度热处理的单空穴传输器件, 测量了器件的 $J-V$ 特性, 并用 Mott-Gurney 方程计算了聚合物中空穴传输的迁移率. 测量结果表明, 器件中电荷的传输符合 Mott-Gurney 方程. 研究表明, 高沸点的溶剂 1, 2-二氯苯形成的活性层具有较高的空穴迁移率, 热处理可以提高共混体系中空穴的迁移率.

- [1] Liu J C, Wang W L, Yu H Z, Wu Z L, Peng J B, Cao Y 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1403
- [2] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L 2010 *Adv. Mater.* **22** 1
- [3] He Y J, Chen H Y, Hou J H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1377
- [4] Wang Y, Hou Y B, Tang A W, Feng Z H, Feng B, Li Y, Teng F 2009 *Nanoscale Res. Lett.* **4** 674
- [5] Yu H Z, Peng J B 2008 *Org. Electron.* **9** 1022
- [6] Li Y F, Zou Y P 2008 *Adv. Mater.* **20** 2952
- [7] Sang G Y, Zou Y P, Huang Y, Zhao G J, Yang Y, Li Y F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 193302
- [8] Yu H Z, Wen Y X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038401 (in Chinese) [於黄忠, 温源鑫 2011 物理学报 **60** 038401]
- [9] Yu H Z, Zhou X M, Deng J Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077206 (in Chinese) [於黄忠, 周晓明, 邓俊裕 2011 物理学报 **60** 077206]
- [10] Zhou Y H, Yang Z F, Wu W C, Xia H J, Wen S P, Tian W J 2007 *Chin. Phys. B* **16** 2136
- [11] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, Qin L F, Li Y, Zhang L, Liu X J, Teng F, Wang Y S, Xia R D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038601
- [12] Peng B, Guo X, Cui C H, Zou Y P, Pan C Y, Li Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 243308
- [13] Sun Y M, Seo J H, Takacs C J, Seifert J, Heeger A J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1679
- [14] Yu H Z 2010 *Synth. Met.* **160** 2505
- [15] Blom P W M, Mihailetchi V D, Koster L J A, Markov D E 2007 *Adv. Mater.* **19** 1551
- [16] Zhang Y A, Blom P W M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 083303
- [17] Nicolai H T, Wetzelaer G A H, Kuik M, Kronemeijer A J, Boer B D, Blom P W M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 172107
- [18] Lenes M, Morana M, Brabec C J, Blom P W M 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1106
- [19] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143
- [20] Mihailetchi V D, Xie H X, Boer B D, Popescu L M, Hummelen J C, Blom P W M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 012107
- [21] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [22] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [23] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1411
- [24] Zhao Y, Xie Z Y, Qu Y, Geng Y H, Wang L X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 043504

Measurement of the hole mobility in the blend system by space charge limited current*

Yu Huang-Zhong[†]

1) (State Key Laboratory of Subtropical Building Science, Department of Physics,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2) (Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(Received 8 May 2011; revised manuscript received 14 December 2011)

Abstract

The measurement of carrier mobility in organic semiconductor material and device is one of important study contents. The hole-only devices based on the different solvent blends of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and [6, 6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) as acceptor are fabricated, the structures of the devices are all ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Au. The hole mobilities in the blend systems with different solvents and various annealing treatments are measured by the space charge limited current method. The results show that the J - V curves of charge transfer in the devices meet Mott-Gurney equation, the hole mobilities in the active layer with different solvents are different, the active layer formed with high boiling point solvent 1, 2-dichlorobenzene possesses higher hole mobility, heat treatment contributes to the improvement of the hole mobility in the devices. The reason of change of hole mobility is analyzed.

Keywords: space charge limited current, mobility, polymer

PACS: 72.40.+w, 72.80.Le, 73.50.Pz, 73.61.Wp

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176061), the Foundation of State Key Laboratory of Subtropical Building Science, China (Grant No. 2010KB20), the Foundation of Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 0907K5), and the Innovation Experimental Program for Undergraduate Students of Guangdong Province, China (Grant No. S1010561076).

[†] E-mail: hzhyu@scut.edu.cn