

有机半导体研究中的导纳谱方法

唐超*, 刘威, 徐慧, 刘旭东, 黄维*

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

* 联系人, E-mail: wei-huang@njupt.edu.cn; iamctang@njupt.edu.cn

2011-04-02 收稿, 2011-07-26 接受

国家自然科学基金(20904023)和江苏省高校自然科学基金(10KJB430011)资助项目

摘要 随着有机电子学的发展, 导纳谱方法受到越来越多的关注. 本文在导纳谱原理的基础上, 总结了目前有机半导体研究中使用的几种导纳谱物理模型, 概述了导纳谱在研究载流子迁移率方面的应用, 并对导纳谱在定域态分布、负电容现象和其他一些应用研究进行了介绍.

关键词

有机半导体
导纳谱
载流子输运

20 世纪末期, 以有机半导体为基础的有机发光二极管(OLED)、有机太阳能电池(OPV)、有机薄膜晶体管(OFET)等新型半导体器件的突破性进展, 使得有机电子学成为一个新兴的前沿领域, 其进展也同时为生物电子学的研究提供了核心科学基础. 有机半导体的电性能是其诸多应用的根本所在, 因而作为强有力的电学测量手段, 导纳谱(admittance spectroscopy, AS)受到有机电子研究学者越来越多的重视. 本文将从如下三个方面来讨论导纳谱: 导纳谱的基本原理, 有机半导体载流子输运的导纳模型, 导纳谱在研究有机半导体的载流子迁移率、定域态和负电容等方面的应用.

1 导纳谱的基本原理

导纳谱是一种以小振幅正弦波为探测信号的波谱学方法. 当施加的交流电压的振幅 V_m 小于热电压 $V_T \equiv RT/F$ (25℃时约为 25 mV)时, 可避免对体系产生明显的影响, 也使得扰动与体系的响应之间可按线性关系处理, 同时它是频率域测量, 可以得到宽频率范围内(目前的商用导纳谱仪通常可以达到 mHz~MHz 的宽频范围)的导纳信息^[1]. 若对有机半导体施加一个小振幅的交流电压信号 $v(t) = V_m \sin(\omega t)$, 将产生一个电流信号 $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$ (其中 θ 为电流和电压信号之间的相位差), 导纳为输出电流和输入电

压之比, 即 $Y(\omega) = i_{ac}/V_{ac} = G + iB$, G 为电导, $B(B = \omega C, C$ 为电容)为电纳, $i = \sqrt{-1}$.

有机半导体的诸多电性能都是同电导和电容相关联的, 因而导纳谱在有机半导体的研究方面体现出极为重要的物理意义. 在具体的实验数据分析过程中, 导纳谱图常采用的形式有: 电导-频率($G-f$)^[2,3]、电容-频率($C-f$)^[2-4]、归一化电容-频率($C/C_{geo}-f$)^[2,3]、负微分电纳-频率($-\Delta B-f$)^[5,6]、电导/频率-频率($G/f-f$)^[7]等. 分析方法主要为基于基本数学物理方程的推导, 然后用实验数据对推导结果进行验证与修正, 在对实验数据拟合的过程中, 得出表征有机半导体的重要函数和变量.

导纳的倒数即阻抗($Z=1/Y=Z_1+iZ_2$), 相应的谱图即为阻抗谱, 在有机半导体中亦被广为应用, 例如有机发光二极管(OLED)^[8,9]、太阳能电池(OPV)^[10,11]、发光电化学电池(LEC)^[12]、有机存储器^[13]等. 阻抗谱多采用等效模拟电路^[11,14]来分析实验曲线, 即设计一些电学元件构成一个电路, 使得电路的阻抗谱与实验测得的阻抗谱相同, 这样便认为这一电路为该测试对象的等效电路, 于是用该电路对测试对象进行解释. 该方法具有简单和易于理解的优点, 在宏观上反映了材料的电学性质, 其缺点是有些等效元件的物理意义不明确, 且同一阻抗谱可用不同的等效电路来描述, 更为重要的是, 等效电路方法通常忽略了动

力学过程,因而对有机半导体的真实电动力学状态的探索相对不足.

2 有机半导体导纳谱的物理模型

载流子的传输是有机半导体研究的核心内容之一,也是导纳谱研究的主要内容.原则上,采用飞行时间(time of flight, TOF)技术可以获得电子和空穴的传输信息.但 TOF 对有机层的厚度通常要求在 1 μm 甚至几个 μm,这对有机半导体,尤其许多新材料而言,代价是很昂贵的,有时实验室合成技术甚至难以得到足够多的样品.另外 TOF 所需设备价格昂贵,操作复杂,所以该方法具有一定的难度.替代方法是利用空间电荷限制电流(space-charge limited currents, SCLC),当有机半导体器件的一个接触面注入了比热平衡状态下多得多的载流子时可以观察到 SCLC^[2,15,16]. SCLC 不仅决定了直流电流-电压特性,同时也反映出频率依赖(frequency dependent)的特征电学响应^[15],正是这种频率依赖特性使得导纳谱成为研究载流子动态传输特性的强有力工具.有机半导体中的载流子不仅包括电子和空穴,也包括了孤子、极化子等非线性元激发,但为简化研究,目前报道的导纳谱研究主要都考虑电子和空穴,得到的结果能够较好地同实验数据相吻合.

2.1 单载流子注入、无陷阱时的导纳模型

1999 年, Martens 等人^[2]最早通过导纳谱研究了 OC₁C₁₀-PPV 的空穴传输特性,他们将实验得到的导纳谱(图 1)和建立的理论方程进行拟合,得到了具体的载流子传输数值. SCLC 的描述是基于漂移电流方程^[17]和泊松方程:

$$J(t) = q\rho(x,t)\mu(t)E(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\rho(x,t) = (\varepsilon/q) \frac{\partial E(x,t)}{\partial x}, \quad (2)$$

其中 $E(x,t)$ 为电场强度, $\rho(x,t)$ 为时间依赖的载流子密度, μ 为载流子迁移率, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ (ε_r 为有机半导体介电系数, ε_0 为真空介电常数). 在直流电压上施加小振幅的交流信号后,相当于在电场强度、载流子密度和电流密度上叠加小信号的交流贡献,具体如下:

$$\begin{aligned} E(x,t) &= E_{dc}(x) + e(x,t), \\ \rho(x,t) &= \rho_{dc}(x) + \varphi(x,t), \\ J(t) &= J_{dc} + j(t), \end{aligned}$$

于是得到随时间变化的交流电流密度 $j(t)$ 为

$$j(t) = q\rho_{dc}\mu(t)e(x,t) + \varepsilon\mu(t)E_{dc} \frac{\partial e(x,t)}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial e(x,t)}{\partial t}. \quad (3)$$

通过傅里叶转换再求解方程,可以得出导纳($Y=j_{ac}/V_{ac}$)的表达式:

$$Y(\Omega) = \frac{\varepsilon A}{\tau_i d} \left(\frac{\Omega^3}{2i[\tilde{\mu}(\Omega)]^2 \{1 - \exp[-i\Omega/\tilde{\mu}(\Omega)]\}} + 2\tilde{\mu}(\Omega)\Omega - i\Omega^2 \right), \quad (4)$$

$$\tilde{\mu}(\Omega) = \frac{\mu(\Omega)}{\mu_{dc}} = 1 + M(i\omega\tau_i)^{1-\alpha}, \quad (5)$$

其中 $\Omega = \omega\tau_i$ 为归一化频率, $\tilde{\mu}(\Omega)$ ^[18] 为归一化的迁移率, M 和 α 为材料的色散参数(对于无陷阱的非色散传输, $M=0, \alpha=1$), τ_i 为稳态载流子迁移时间.

在低频和高频区,方程(4)和(5)可以较好地拟合实验数据,而在 $\omega \sim \tau_i^{-1}$ 时,拟合有较大的误差. Martens 等人认为此误差来源于有机半导体的色散传输,色散传输不仅可以导致一个频率依赖的 μ , 还产生单个载流子迁移时间的分布,这样就使得在 $\omega \sim \tau_i^{-1}$ 时,方程预期和实验数据的结果不一致.为此他们引入载流子迁移时间分布函数 $P[\ln(\tau_i)]$, 使实验数据得到了准确拟合, $P[\ln(\tau_i)]$ 为

$$\begin{aligned} P[\ln(\tau_i)] &= 1/[\ln(\tau_h) - \ln(\tau_l)] \equiv 1/W, \tau_i \in [\tau_l, \tau_h], \\ P[\ln(\tau_i)] &= 0, \tau_i \notin [\tau_l, \tau_h]. \end{aligned} \quad (6)$$

他们用上述模型,拟合了 OC₁C₁₀-PPV 的导纳谱曲线,得到了 3 个重要的载流子传输动力学参数:最快的载流子迁移率 μ_f , 平均迁移率 μ_{dc} 和色散指数 α .

2.2 单载流子注入、指数陷阱分布下的导纳模型

通常得到的有机半导体的纯度总是不够的,存在杂质,因而应该考虑到陷阱态的影响. Brütting 等人^[3]研究了 Alq₃ 的电子传输特性,他们同时考虑了载流子迁移率的电场依赖性及陷阱态的分布.

在考虑陷阱态存在的情况下,(2)式变为

$$(\varepsilon/q) \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = n(x,t) + n_t(x,t), \quad (7)$$

n, n_t 分别为自由载流子、被陷阱态俘获的载流子密度. 漂移电流为

$$\begin{aligned} J &= j_{dc} + j_{ac} \\ &= q[n_{dc}(x) + n_{ac}(x, \omega)]\mu_{dc} [E_{dc}(x)]\mu(\omega) \times \\ &\quad [E_{dc}(x) + e(x, \omega)] + i\omega e(x, \omega). \end{aligned} \quad (8)$$

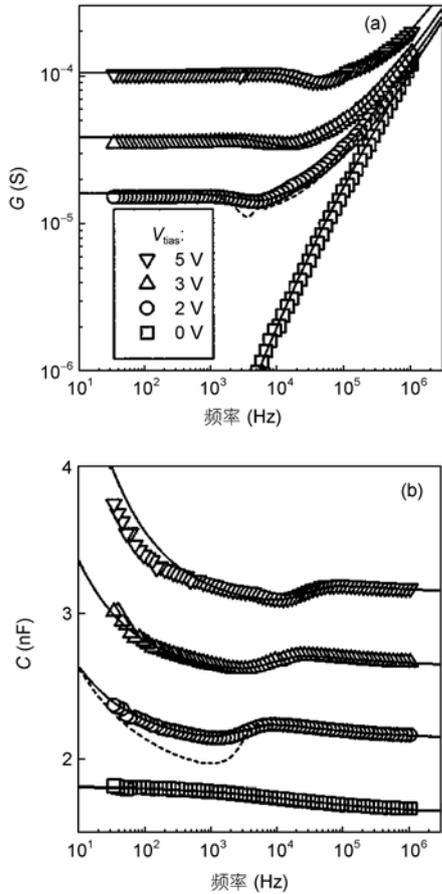


图1 器件 Au/PPV/Cu 的电导、电容图^[2]

Brütting 等人采用的动力学方程为

$$dn_t/dt = c_n(N_t - n_t) - e_n n_t^{[19]}, \quad (9)$$

取指数分布的陷阱态:

$$h(E) = \frac{N_t}{E_t} \exp(-E/E_t), \quad (10)$$

e_n, c_n 分别为载流子逃逸、俘获速率, N_t 为陷阱态总量.

在小信号近似下, 载流子密度的交流部分为

$$n_{t,ac} = n_{ac} \frac{k_b T / E_t}{i\omega\tau_{trap} + n_{dc}(x) / n_{t,dc}(x)}, \quad \tau_{trap} \text{ 为俘获时间, } E_t \text{ 为}$$

指数陷阱分布的深度. 交流电压为 $V_{ac} = \int_0^d E_{ac}(x) dx$,

(d 为器件厚度) 经过数值积分, 就可以得到实验上能观测的复数导纳 $Y = A \left(\frac{\partial V_{ac}}{\partial j_{ac}} \right)^{-1}$ (A 为器件面积).

与 Martens 等人^[2]将迁移时间分布函数 $P[\ln(\tau_t)]$ 取矩形分布不同, 他们采用了零场迁移率的高斯分布 $P[\ln(\mu_0)]$ 来拟合 Alq_3 的导纳曲线, 得到了迁移率

的高斯分布宽度. 色散传输的一个特征是瞬态光电流的一致性, 即在不同的电场强度下, $I(t)/I(\tau_{tr}) - t/\tau_{tr}$ 曲线具有相同的形状, 他们采用的归一化电容和交流电导对变形特征频率作图(图 2), 具有类似的情况.

2.3 态密度指数分布下的导纳模型

大部分的有机半导体器件为薄膜器件, 在薄膜器件中, 绝大部分有机半导体材料为无定形态. 因此, 载流子的传输是在能量无序的定域电子和空穴态中跳跃(即跳跃模型), 而能量的无序将导致载流子迁移率依赖于载流子密度. Matters 等人^[20]认为指数态密度下的载流子迁移率与密度存在如下关系: $\mu = an^b$, 式中 a 为材料、温度依赖的指数因子, n 为载流子密度, $b = T_0/T - 1$, T_0 为态密度宽度. Ramachandran 等人^[21]则建立了相应的导纳模型.

在单载流子注入、忽略陷阱存在的情况下, 他们通过解泊松方程和电流密度方程, 得到的具有一般意义的、指数态密度下的稳态电流为

$$J = a\varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{q} \right)^b \frac{(b+1)^{b+1} (2b+3)^{b+2} V^{b+2}}{(b+2)^{2b+3} L^{2b+3}}, \quad (11)$$

当 b 取 0 时, (11) 式即为 Mott-Gurney 公式.

施加小交流信号后, 得到的导纳为

$$Y(\Omega) = \text{Re} \left(\frac{1}{(2b+3)v(\Omega)} \right) A \frac{dj_{ac}}{dV} + i\omega \text{Im} \left(\frac{1}{\Omega v(\Omega)} \right) C_{geo}. \quad (12)$$

2.4 考虑界面态后的导纳模型

Garcia-Belmonte 等人^[22-24]对于单载流子注入模型, 加入了关于界面态分布的影响后, 假设界面态呈指数分布

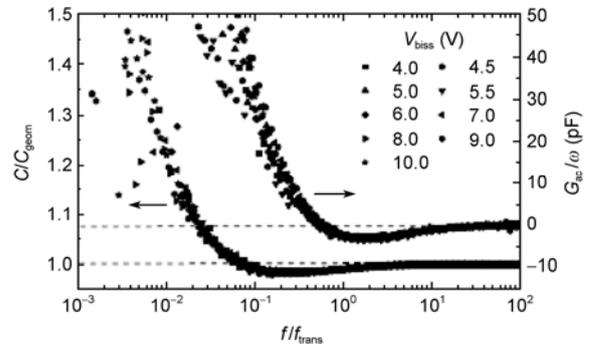


图2 Al/Alq₃/Ca 的归一化电容图^[3]

$$g(E_2^r - E_2) = \frac{N_1}{k_B T_0} \exp[-(E_2^r - E_2)/k_B T_0]. \quad (13)$$

与上述模型不同的是，他们是通过对接面态密度与载流子速率的积分来得到电流的交流部分，得出了如下形式的导纳：

$$Y = q \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(E_2^r - E_2) \left(\frac{\partial v_{12}}{\partial \theta}(E_2) \frac{\Delta \theta}{\Delta V}(E_2) + \frac{\partial v_{12}}{\partial V}(E_2) \right) dE_2, \quad (14)$$

(13), (14)式中各参数的含义见文献[23].

根据他们的模型，拟合 $I-V$ 实验曲线，可以得到单位体积内的 LUMO 中的态密度总量、界面能级态密度总量、体能级的高斯宽度等，他们用该模型解释了 Alq₃、NPB 的导纳曲线和电流曲线.

3 用导纳谱研究有机半导体的迁移率

3.1 由微分电纳谱得出载流子迁移率

在 SCLC 器件中， V_{ac} 可以探测到器件中已经存在的空间电荷和注入的新电荷，建立一个附加的空间电荷的时间尺度是用注入载流子的迁移时间 τ_r 来确定的. 当频率 $\omega < \tau_r^{-1}$ 时，附加的载流子将会产生一个附加电流，该附加电流在相位上落后于交流电场. 因为 $Y = j_{ac}/v_{ac}$ ，所以 Y 的相位降低就导致一个对电容的负的诱导贡献，在电容-频率图中可以看到低频区的电容值随频率增加而减小，形成特征曲线^[2]. 后来，Martens 等人^[5]引入了负微分电纳 ($-\Delta B = -\omega(C - C_{geo})$)，其中 $C_{geo} = \epsilon A/d$ 为器件的几何电容)，这个诱导贡献在负微分电纳图中显得更加清晰. 负微分电纳图会出现特征峰，该峰对应的频率就是载流子弛豫时间的倒数 τ_r^{-1} . 在他们的实验中，双注入型器件 ITO/OC₁C₁₀-PPV/Ca 出现了两个特征峰，而另一个空穴注入型器件只出现了一个峰(图3). 他们^[5,25]认为 τ_r 与材料的载流子迁移时间 τ 存在关联，给出的大致关系为 $\tau_r = 0.29 \tau$ ，0.29 源于器件中的非均匀电场. 他们由此关系式估算出的 OC₁C₁₀-PPV 迁移率与已报道的工作非常一致.

在此基础上，So 等人^[6]得到了类似于方程(4)的方程：

$$Y(\Omega) = \frac{\epsilon A}{\tau_{dc} d} \times \left(\frac{\Omega^3}{2i[0.75\tilde{\mu}(\Omega)]^2 \{1 - \exp[-i4\Omega/3\tilde{\mu}(\Omega)]\} + 1.5\tilde{\mu}(\Omega)\Omega - i\Omega^2} \right), \quad (15)$$

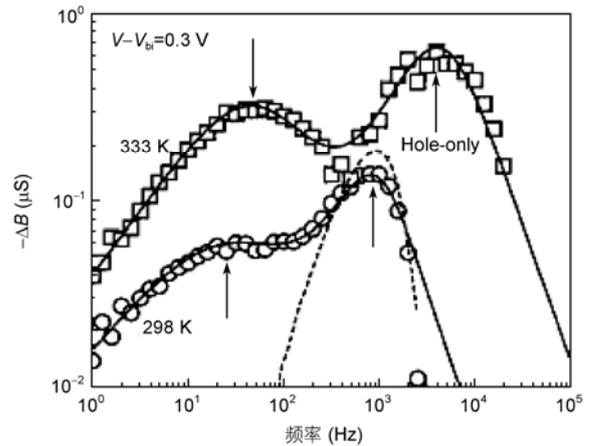


图3 ITO/OC₁C₁₀-PPV/Ca 的负微分电纳图^[5]

式中各字母的意义同方程(4). 他们用大量的 M , α , μ_{dc} 值，结合负微分电纳图，理论模拟得出了载流子弛豫时间 τ_r 与平均迁移时间 τ_{dc} 之间的关系：对非色散传输， $\tau_{dc} = 0.56 \tau_r$ ；对色散传输， $\tau_{dc} = (0.56 \pm 0.1) \tau_r$. 这样，就可以由负微分电纳图得到载流子弛豫时间 τ_r ，再由上述关系得到平均迁移时间 τ_{dc} ，然后根据公式 $\mu = d/\tau_{dc} V_{dc}$ 得到载流子迁移率. 他们用这个方法测定了空穴传输材料 m-MTDATA 的空穴迁移率，结果同 TOF 测试的结果一致(图4, 图5). 相对于 TOF，该方法不仅设备简单、操作方便，而且所需样品的量要少很多，待测器件的厚度只需满足 $d > 2 \times (0.56 \mu_{dc} V_{dc} / f_{max})^{1/2}$ 即可观察到完整的负微分电纳峰 (f_{max} 为仪器的最大测试频率). 这种模型较为简单，操作上较为方便，比如采用这种方法可方便得出不同温度退火后的 P3HT 的空穴迁移率^[26].

So 等人^[27,28]用 TOF 和导纳谱分别测试了 Rb,

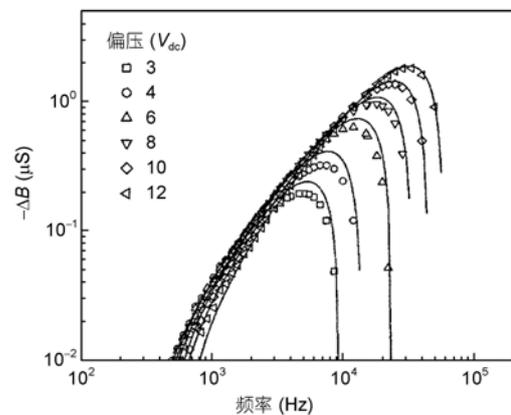


图4 ITO/m-MTDATA/Ag 的负微分电纳图^[6]

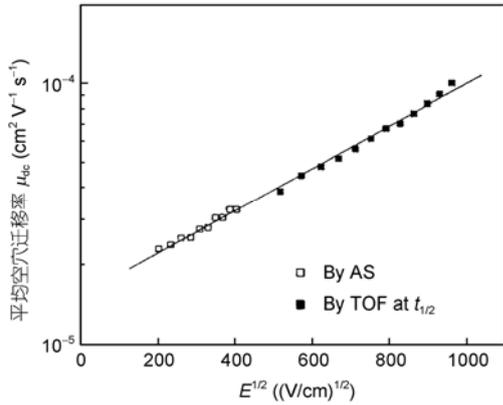


图5 *m*-MTDATA 的空穴迁移率^[6]

DCM1, CuPc 掺杂 NPB 的空穴迁移率(图 6), 四者的 HOMO 能级依次为 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 eV. 对于浅陷阱掺杂(NPB: Rb), TOF 与导纳谱测试结果非常一致; 由于载流子(NPB: DCM1)中的传输为色散传输, TOF

受到了一定程度的影响, 不过尚能从 $\log I - \log t$ 曲线得出载流子到达对电极的时间, 所得迁移率与导纳谱结果仍然一致; 但对于深陷阱掺杂(NPB: CuPc), 由于载流子传输高度色散, TOF 已不能测出其迁移率了, 而导纳谱依然能顺利测出. 另外, 用公式(4), (5)拟合导纳谱的数据, 还可以得到材料的色散参数 M , α 值, 因而可以根据其值来确定材料中载流子传输的色散性质. 综上, 他们认为, 在研究色散材料及深陷阱材料的载流子传输方面, 导纳谱技术优于 TOF 技术.

3.2 用导纳谱研究含空穴注入层器件的迁移率

对研究空穴传输性能而言, 上述方法需满足一个条件, 即有机层与阳极之间形成欧姆接触, 与阴极形成电子阻塞, 但一般的空穴传输材料的 HOMO 能级都比较高(通常大于 5.2 eV), 而金属阳极功函数一般低于 4.6 eV, 常用的 ITO 阳极的功函数一般低于

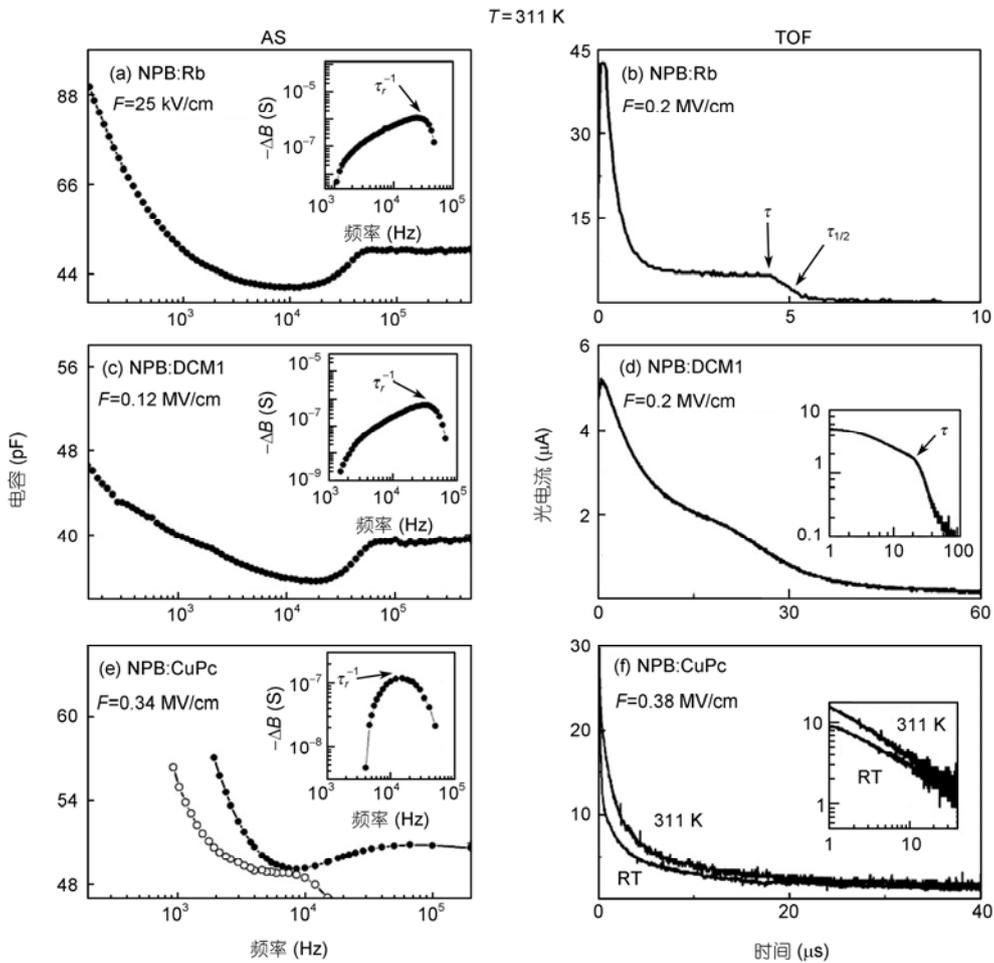


图6 AS 与 TOF 的比较^[27]

5.0 eV, 限制了该方法的应用. 于是, So 等人^[29]采用 PEDOT:PSS(HOMO=5.2 eV)作为器件的阳极材料, 得出的 m-MTDATA 和 NPB 的空穴迁移率同 TOF 测试的结果一致, 这样就扩大了导纳谱的应用范围.

后来, Johannes 等人^[30]由 *I-V* 曲线发现, 在阴极与有机物之间加入过渡金属氧化物 WO₃(6.4 eV)层可以有效地抑制电子注入, 且将 WO₃ 作为空穴注入层材料可以促进空穴注入. 因此, 他们在器件中引入 WO₃ 作空穴注入层和电子阻挡层, 并用导纳谱法测试了 TCTA 和 CBP(两者的 HOMO 能级分别为 5.9 和 6.3 eV)的空穴迁移率, 所得结果与已报道的 TOF 结果吻合. 另外, 他们采用 MoO₃ 也得到了同样的结果. 从而使得 HOMO 能级为 6.3 eV 的有机材料都能用此方法得出迁移率.

3.3 用阻抗虚部来测定迁移率

Mohapatra 等人^[31]用不同的 *M*, α 值对前面提到的公式(4)和(5)进行模拟(图7), 发现在由电容图中的特征弧线所确定的特征频率处, 在阻抗虚部图 (*Im*(*Z*)-*f*)中也出现了特征峰. 相对于负微分导纳在高色散传输情况下不能得到特征峰而言, 阻抗虚部图中的特征峰非常明显且稳定. 因而, 他们认为也可以利用阻抗虚部来测定有机半导体的迁移率, 并用该方法测定了 m-MTDATA 和 MEH-PPV 中的空穴迁移率, 经模拟, 他们发现弛豫时间 τ 与平均迁移时间 τ_{dc} 呈线性关系.

3.4 用导纳谱研究 MIS 结构的迁移率

Stallinga 等人^[32]提出了另外一种利用导纳谱来测量迁移率的方法. 他们的器件结构为金属-绝缘层-有机半导体(MIS)结构. 当有机层充满电荷能够导电

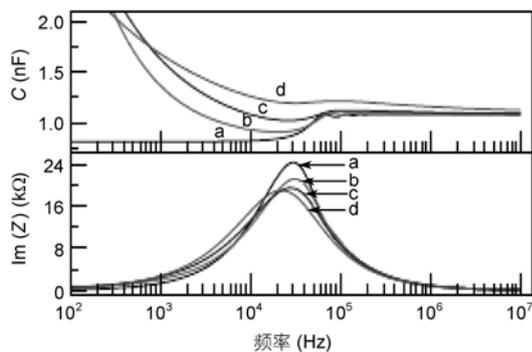


图7 不同 *M*, α 值下的 *C*, *Im*(*Z*)的对比图^[31]

时, 器件电容等于绝缘层的电容, 而电容要达到这个值, 电荷必须要有足够的时间以到达相应界面. 电荷到达界面的时间由载流子扩散决定, 例如, 对于空穴:

$$\tau = \frac{d_s^2}{D_p} = \frac{q}{kT} \frac{d_s^2}{\mu_p}$$

处采用 Einstein 关系式 $\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q}$. 上式定义了一个

$$\text{cut-off 频率: } f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\mu_p kT}{2\pi q d_s^2}$$

当频率低于该频率 f_c 时, 器件电容等于绝缘层电容; 当频率远高于 f_c 时, 电荷不能到达有机层, 器件电容等于几何电容; 当频率等于 f_c 时, 电容开始下降, 损耗(定义为 $L=G/\omega$, *G* 为电导)达最大值. 也就是说, 可以根据损耗到达最大值时的频率来确定载流子迁移率. 他们用该方法测定了 NiDT(器件为 Si/SiO₂/NiDT/Au)中的空穴和电子的迁移率(图8, 图9).

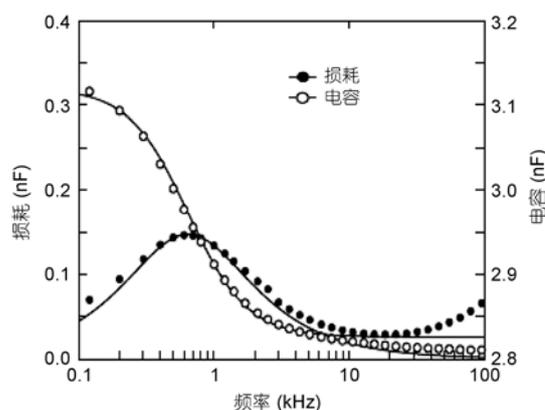


图8 NiDT 的损耗、电容对比图^[32]

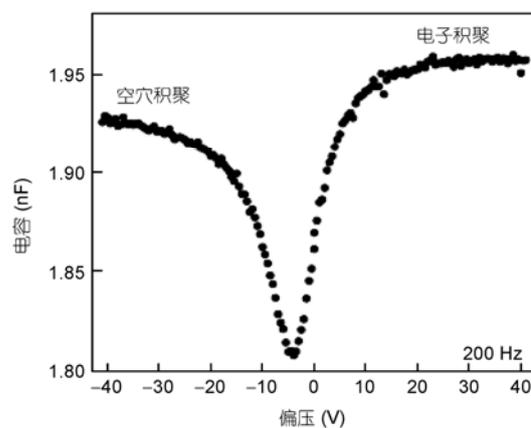


图9 NiDT 在低频下 *C-V* 图^[32]

4 用导纳谱研究 OLED 中的定域态分布

Naito 研究小组^[33]提出了一种用导纳谱研究 OLED 中定域态分布的方法, 其中发光材料为苝基发光聚合物材料中的定域态分布. 对于单载流子注入的有机半导体薄膜, 其阻抗可以用下式来描述^[34-36]:

$$Z=6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta}\right)^k (-i\Omega)^k, \quad (16)$$

式中 Γ 是 Euler gamma 函数, R_i 是二极管低频区的电阻增量, ψ, δ 是俘获参数, $\Omega=\omega t$.

低频时 ($2\pi f \ll 1$), 上式的第一项占主导^[37], 因此有阻抗 $Z=2R_i\psi/(1+\psi)$, 又因为 $Y=1/Z=G+i\omega C$, 所以有

$$G(\omega)=\frac{1}{2R_i\delta} \left[\frac{1+A}{(1+A)^2+B^2} + \delta \right], \quad (17)$$

$$C(\omega)=\frac{1}{2R_i\delta\omega} \frac{B}{(1+A)^2+B^2}, \quad (18)$$

上式中 $A=\int_{E_v}^{E_c} N_t(E)S_t v_{th} \gamma_t(E) / [\gamma_t(E)^2 + \omega^2] dE$,

$B=\omega \int_{E_v}^{E_c} N_t(E)S_t v_{th} / [\gamma_t(E)^2 + \omega^2] dE$, E_c, E_v 分别是导带、价带能级, S_t 是俘获截面面积, v_{th} 是电子热运动速度, γ_t 是释放几率.

则有

$$\frac{\partial \omega B}{\partial \omega} = N_t(E_0) S_t v_{th} \frac{kT}{\omega}, \quad (19)$$

由(17), (18), (19)式可得定域态分布为

$$N(E_0)=\frac{2R_i\omega}{S_t v_{th} \delta kT} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{\omega^2 C(\omega)}{[2R_i\omega C(\omega)]^2 + [2R_i G(\omega) - 1]^2} \right\}, \quad (20)$$

另外,

$$E_c - E_0 = kT \ln(v/\omega). \quad (21)$$

将电导 $G(\omega)$ 和电容 $C(\omega)$ 代入(20)和(21)式, 就可以得到定域态分布(图 10).

5 用导纳谱研究有机半导体的负电容现象

人们发现一些器件在低频时存在一个对电容的负贡献, 在一定频率范围内它导致电容随频率的增大而降低^[2,4,38,39], 在强偏压下, 电容甚至会出现负值. 对这种负电容现象有几种解释, Gommans^[40], Schmeits^[41]等人认为是少数载流子的注入造成的. 而 Ehrenfreund 等人^[4,39]则用电子-空穴复合来解释这一

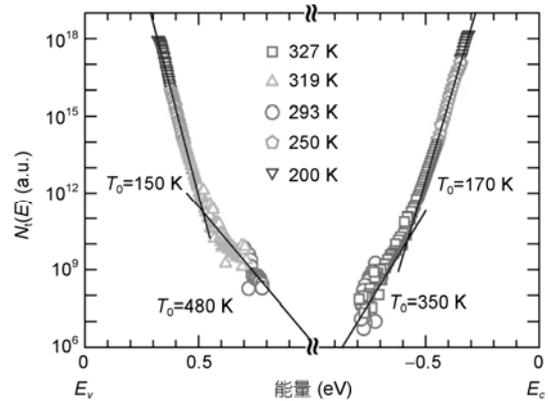


图 10 Green K 的定域态分布图^[33]

现象. 他们考察了器件(ITO/Baytron-PH/MDMO-PPV/LiF/Al)的电致发光图 EL、电子吸收图 EA、电容图 C, 发现负电容的产生与偶极注入的形成是同时发生的. 他们在系统总电容中引入一个复合电容相, 即 $C(\omega)=C_{sc}(\omega)+\Delta C_r(\omega)$, 结合前文中的方程(4), 使实验数据得以拟合(如图 11). 上式中 C_{sc} 为 SCLC 机制下的电容, $\Delta C_r(\omega)=-\chi C_g/(1+\omega^2\tau^2)$ 为复合电流模型下的电容. χ 是依赖于电子、空穴重叠体积和 τ 的无量纲参数.

另外, Ehrenfreund 等人^[4]注意到器件 ITO/P3HT:PCBM/Al 在低频区, 背光时也能观察到负电容现象, 但在光照下该负电容就随着光的强度增加而逐渐消失. 他们认为, 光照下, P3HT:PCBM 界面处的光生载流子增加了电子-空穴复合几率. 但是, Garcia-Belmonte 等人^[23,24]发现器件 Al/LiF/Alq₃/LiF/Al, ITO/ α -NPD/Ag 在低频区也存在负电容现象, 而理论上因为能级匹配问题, 这两种器件应该不会出现偶极注入的情况,

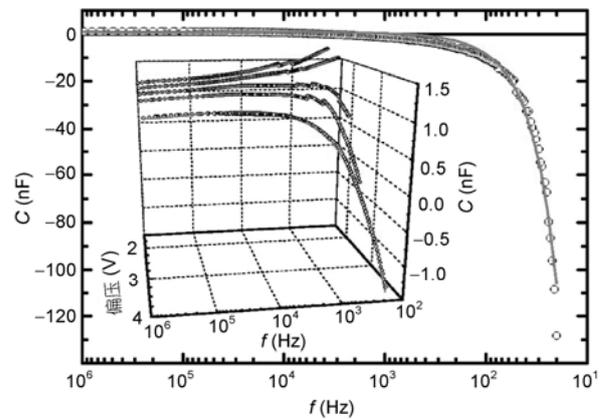


图 11 ITO/Baytron-PH/MDMO-PPV/LiF/Al 的 C-f 图^[39]

即不会发生电子-空穴复合, 他们认为是界面态造成了负电容现象, 并建立了包含界面态的导纳模型, 具体见方程(14).

6 其他应用

前述有机半导体导纳谱方法都是采用数学物理方程作为其数据处理的核心出发点, 从基本的数理方程出发, 通常可以全面得到有机半导体的各类电学信息, 尤其是动力学信息, 有时候方程的推导会显得比较繁琐, 因而也有人直接从导纳谱中得出电容或电导, 采用等效电路的方法来分析实验数据.

由于有机材料中的电子迁移率远小于空穴迁移率, 严重影响了发光层中的电子-空穴复合效率. 因而, 降低发光层中的空穴数或提高电子数成为了提高电子-空穴复合效率的最直接的途径. MADN 是一种高效蓝光主体材料, 具有双极性传输性. Ho 等人^[7,42]通过导纳谱发现, 以 MADN 作空穴传输层或以 CsF 掺杂的 MADN 为电子传输层有助于实现这一目标. 在 G/f - f 图中(图 12), 低频区的介电损耗峰反映器件空穴传输层的阻抗性质, 比较而言, MADN 层电阻比 NPB 层更高. 测定不同温度下的导纳谱, 根据 Arrhenius 公式, 由 G/f - f 图结合 $\ln(f)$ - $1000/T$ 图(图 13) 得出 MADN 和 NPB 的活化能分别为 0.665 和 0.238 eV, 这意味着相对于 NPB, MADN 与 ITO 之间有更高的势垒, 能有效地降低过剩空穴的注入, 从而提高了电子/空穴复合效率. 他们的结果显示, 相对于 NPB, 以 MADN 为空穴传输层的器件有更高的外量子效率和电流效率、更长的使用寿命. 对于 MADN 的电子

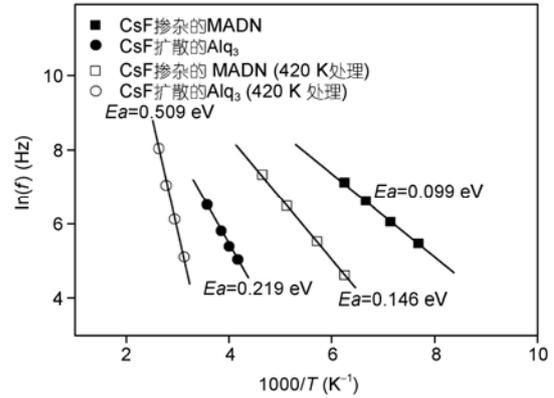


图 13 CsF 掺杂 Alq₃, MADN 的 $\ln(f)$ - $1000/T$ 图^[7]

传输性能方面, Ho 等人^[7]发现, 通过掺杂 CsF, 可极大地降低 MADN 的电阻和活化能, 从而增强电子注入.

Reis 等人^[43]首次将 Walter 模型和 Cohen 模型应用到有机半导体中. 他们通过测定不同温度下 ITO/CuPc/Al 和 ITO/ZnPc/Al 的导纳谱(图 14), 再由 Arrhenius 公式得出活化能和缺陷的热发射速率因子, 然后根据 Walter 模型, 得出了缺陷态密度 $N(E_{\omega}) = \frac{V_{bi}}{ewkT} \frac{d(C/S)}{d(\ln \omega)}$ (图 15), 式中 V_{bi} 为内建电势, e 为元电荷, w 为空间电荷区宽度, k 为波尔兹曼常数, T 为温度.

Koopmans 研究小组^[44,45]结合电容-频率图研究了有机半导体的磁电阻, 并注意到了磁阻正负性的改变与负电容现象存在关联, 结合前面关于负电容的偶极注入解释, 他们认为磁阻符号的变化是载流子由单极注入变为偶极注入的结果. Jung 等人^[46]研究了以并五苯为半导体层的 OFET 的导纳谱, 并用一个

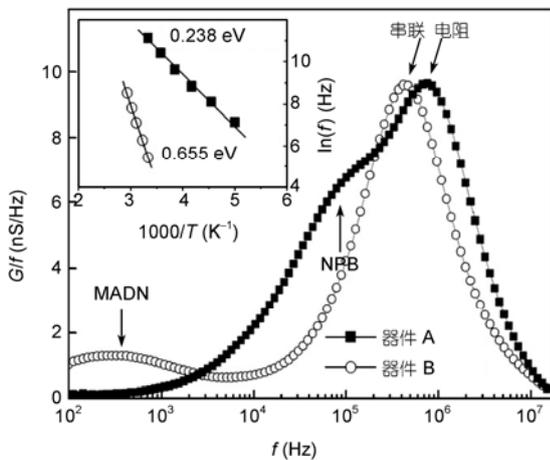


图 12 MADN 和 NPB 的 G/f 图^[42]

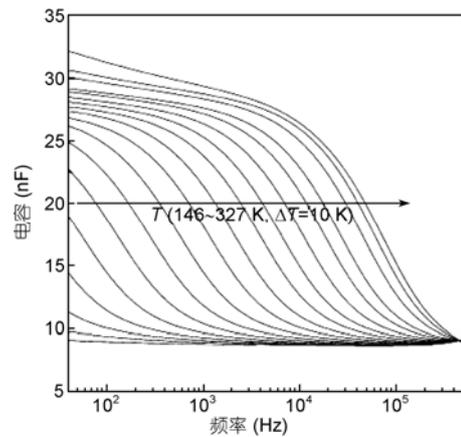


图 14 ITO/ZnPc/Al 的电容图^[43]

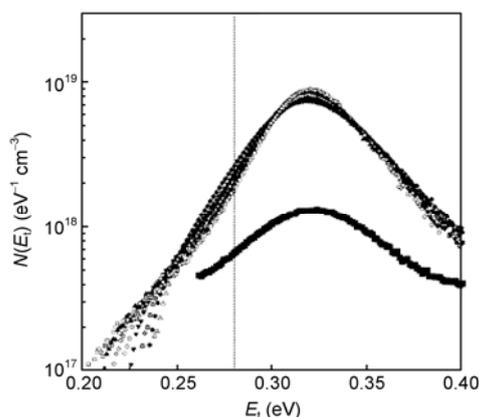


图 15 CuPc, ZnPc 的缺陷态分布^[43]

网络状的 $R-C$ 等效电路对器件中的电荷响应进行了解释. Kar^[47], Türüt 等人^[48]采用等效电路的形式, 研究了硅/有机物的界面性质, Clément 等人^[49]则提出了一种小信号等效电路来解释硅基有机分子器件的分子弛豫和界面弛豫.

7 结论与展望

从上述的研究进展可以看出, 导纳谱方法能够

有效探测到有机半导体的内在物理特征. 通过对基本数学物理方程的推导, 可以得到不同情况下、包含不同物理内涵的导纳模型. 在不同的导纳模型下, 结合实验曲线, 可以对所研究对象的载流子动力学、态密度等微观状态进行阐释. 从测试角度看, 通过对导纳谱的分析、拟合, 不仅可以得出平均载流子迁移率、迁移率分布、定域态分布等动力学特征, 还能得到材料的散射指数等信息.

然而, 目前采用导纳谱研究的对象还非常有限, 基本上限于几个常用的有机半导体材料, 这些材料的结构差别极大, 不同的研究组之间也没有进行协同研究, 当然也就无法建立较为完善的有机半导体导纳谱学理论, 这使导纳谱这一强有力的电学测试手段在有机半导体研究中尚未能得到广泛应用. 有机半导体易于通过分子工程手段进行设计合成, 从而得到系列分子结构类似的半导体材料, 根据材料的结构因素, 适当地调整边界条件、初值条件和数理方程, 进而修正实验方法, 在分子结构、理论方程和实验方法 3 个方面进行系统的比较研究, 才有可能建立系统的有机半导体导纳谱学理论, 而这正是我们研究组正在开展的工作.

参考文献

- 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 科学出版社, 2002. 1-5
- Martens H C F, Brom H B, Blom P W M. Frequency-dependent electrical response of holes in poly(p-phenylene vinylene). *Phys Rev B*, 1999, 60: R8489-R8492
- Berleb S, Brütting W. Dispersive electron transport in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq(3)) probed by impedance spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 286601
- Lungenschmied C, Ehrenfreund E, Sariciftci N S. Negative capacitance and its photo-inhibition in organic bulk heterojunction devices. *Org Electron*, 2009, 10: 115-118
- Martens H C F, Huijberts J N, Blom P W M. Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1852-1854
- Tsang S W, So S K, Xu J B. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials. *J Appl Phys*, 2006, 99: 013706
- Hsieh M T, Ho M H, Lin K H, et al. Study of electric characteristics and diffusion effects of 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene doped with cesium fluoride by admittance spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 133310
- Meier M, Karg S, Riess W. Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene. 2. Impedance spectroscopy. *J Appl Phys*, 1997, 82: 1961-1966
- Kim S H, Lim S C, Lee J H, et al. Conduction mechanism of organic semiconductor AlQ(3): Impedance spectroscopy analysis. *Curr Appl Phys*, 2005, 5: 35-37
- Mora-Sero I, Bisquert J, Fabregat-Santiago F, et al. Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells. *Nano Lett*, 2006, 6: 640-650
- Kuwabara T, Kawahara Y, Yamaguchi T, et al. Characterization of inverted-type organic solar cells with a ZnO layer as the electron collection electrode by ac impedance spectroscopy. *ACS Appl Mater Inter*, 2009, 1: 2107-2110

- 12 Li Y F, Gao J, Yu G, et al. Ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: A comparative study. *Chem Phys Lett*, 1998, 287: 83–88
- 13 Bandyopadhyay A, Pal A J. Memory-switching phenomenon in acceptor-rich organic molecules: Impedance spectroscopic studies. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6084–6088
- 14 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用. 北京: 国防工业出版社, 2001. 27–31
- 15 Shao J, Wright G T. Characteristics of the space-charge-limited dielectric diode at very high frequencies. *Solid State Electron*, 1961, 3: 291–303
- 16 Pope M, Swenberg C E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford: Oxford University Press, 1999
- 17 Lampert M A, Mark P. *Current Injection in Solids*. New York: Academic Press, 1970. 114
- 18 Böttger H, Bryksin V V. *Hopping Conduction in Solids*. Berlin: Akademie-Verlag, 1985. 224
- 19 Blood P, Orton J W. *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. London: Academic Press, 1992
- 20 Vissenberg M, Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys Rev B*, 1998, 57: 12964–12967
- 21 Ramachandran B, Huizing H G A, Coehoorn R. Charge transport in metal/semiconductor/metal devices based on organic semiconductors with an exponential density of states. *Phys Rev B*, 2006, 73: 233306
- 22 Garcia-Belmonte G, Bolink H J, Bisquert J. Capacitance-voltage characteristics of organic light-emitting diodes varying the cathode metal: Implications for interfacial states. *Phys Rev B*, 2007, 75: 085316
- 23 Garcia-Belmonte G, Bisquert J, Bueno P R, et al. Impedance of carrier injection at the metal-organic interface mediated by surface states in electron-only tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq(3)) thin layers. *Chem Phys Lett*, 2008, 455: 242–248
- 24 Garcia-Belmonte G, Bisquert J, Bueno P R, et al. Kinetics of interface state-limited hole injection in alpha-naphthylphenylbiphenyl diamine (alpha-NPD) thin layers. *Synthetic Met*, 2009, 159: 480–486
- 25 Hulea I N, Brom H B, Brunner K, et al. The charge mobility in polymer LEDs—The low frequency impedance method. *Synthetic Met*, 2003, 135: 5–6
- 26 尹丽琴, 彭俊彪. 聚合物 P3HT 在不同退火温度下的空穴传输特性. *物理学报*, 2009, 58: 3456–3460
- 27 Tsung K K, So S K. Advantages of admittance spectroscopy over time-of-flight technique for studying dispersive charge transport in an organic semiconductor. *J Appl Phys*, 2009, 106: 083710
- 28 Tong K L, Tsang S W, Tsung K K, et al. Hole transport in molecularly doped naphthyl diamine. *J Appl Phys*, 2007, 102: 093705
- 29 Tsang S W, Tse S C, Tong K L, et al. PEDOT: PSS polymeric conducting anode for admittance spectroscopy. *Org Electron*, 2006, 7: 474–479
- 30 Hoping M, Schildknecht C, Gargouri H, et al. Transition metal oxides as charge injecting layer for admittance spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 213306
- 31 Tripathi D C, Tripathi A K, Mohapatra Y N. Mobility determination using frequency dependence of imaginary part of impedance ($\text{Im } Z$) for organic and polymeric thin films. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 033304
- 32 Stallinga P, Benvenho A R V, Smits E C P, et al. Determining carrier mobility with a metal-insulator-semiconductor structure. *Org Electron*, 2008, 9: 735–739
- 33 Okachi T, Nagase T, Kobayashi T, et al. Determination of localized-state distributions in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 043301
- 34 Gommans H H P, Kemerink M, Andersson G G, et al. Charge transport and trapping in Cs-doped poly(dialkoxy-p-phenylene vinylene) light-emitting diodes. *Phys Rev B*, 2004, 69: 155216
- 35 Okachi T, Nagase T, Kobayashi T, et al. Determination of charge-carrier mobility in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy in presence of localized states. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47: 8965–8972
- 36 Dascalu D. Small-signal theory of space-charge-limited diodes. *Int J Electron*, 1966, 21: 183–200
- 37 Dascalu D. Trapping and transit-time effects in high-frequency operation of space-charge-limited dielectric diodes: Frequency characteristics. *Solid State Electron*, 1968, 11: 491–499
- 38 Nguyen N D, Schmeits M, Loeb H P. Determination of charge-carrier transport in organic devices by admittance spectroscopy: Application to hole mobility in alpha-NPD. *Phys Rev B*, 2007, 75: 075307
- 39 Ehrenfreund E, Lungenschmied C, Dennler G, et al. Negative capacitance in organic semiconductor devices: Bipolar injection and charge recombination mechanism. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 012112
- 40 Gommans H H P, Kemerink M, Janssen R A J. Negative capacitances in low-mobility solids. *Phys Rev B*, 2005, 72: 235204
- 41 Schmeits M. Electron and hole mobility determination in organic layers by analysis of admittance spectroscopy. *J Appl Phys*, 2007, 101: 084508

-
- 42 Ho M H, Hsieh M T, Lin K H, et al. Study of efficient and stable organic light-emitting diodes with 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl) anthracene as hole-transport material by admittance spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 023306
 - 43 Reis F T, Mencaraglia D, Saad S O, et al. Characterization of ITO/CuPc/Al and ITO/ZnPc/Al structures using optical and capacitance spectroscopy. *Synthetic Met*, 2003, 138: 33–37
 - 44 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 257201
 - 45 Wagemans W, Janssen P, van der Heijden E H M, et al. Frequency dependence of organic magnetoresistance. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 123301
 - 46 Jung K D, Lee C A, Park D W, et al. Admittance measurements on OFET channel and its modeling with R-C network. *Ieee Electr Device L*, 2007, 28: 204–206
 - 47 Kar S. Study of silicon-organic interfaces by admittance spectroscopy. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 3961–3967
 - 48 Cakar M, Türüt A, Onganer Y. The conductance- and capacitance-frequency characteristics of the rectifying junctions formed by sublimation of organic pyronine-B on *p*-type silicon. *J Solid State Chem*, 2002, 168: 169–174
 - 49 Clement N, Pleutin S, Guerin D, et al. Relaxation dynamics in covalently bonded organic monolayers on silicon. *Phys Rev B*, 2010, 82: 035404
-

Admittance spectra method in research of organic semiconductors

TANG Chao, LIU Wei, XU Hui, LIU XuDong & HUANG Wei

Key Lab for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPT), Nanjing 210003, China

With the rapid improvement of organic electronics, the admittance spectra method has become more focused. In this paper, based on the theory of admittance spectra, several admittance spectra physical models for research of organic semiconductors have been summarized. The application of admittance spectra in the research of carrier transference has been reviewed. Additionally, using admittance spectra for research of localized-state distribution, negative capacitance phenomena and other applications have been briefly described.

organic semiconductors, admittance spectra, carrier transport

doi: 10.1360/972011-618