电场诱导半导体聚合物中的负电容

Sougata Mandal[a] andReghu Menon*Department of Physics,*
Indian Institute of Science Bangalore 560012, India

采用精密电容电桥测量聚(3-己基噻吩)中电容和介电损耗随电场的变化。根据电流-电压和电容数据的拟合结果估算载流子迁移率和密度。电容在较低频率下变化显著，并在较高电场下减小。低频和高电场下的负电容是由偶极场与交流信号之间的负相位角引起的。通过拟合莫特-肖特基方程计算本征载流子密度，这与 $I-V$ 数据分析结果一致。在较高频率下，载流子无法跟随交流信号，其密度随之降低；平带电势则主要由于样品有序区域和非晶区域内的内建电势而增大。

arXiv:2303.00976v1 [physics.app-ph] 2 Mar 2023

I. 引言

电容随频率的变化是材料的重要介电性质之一，与极化率、充电、电学响应等有关。此外，它还能探测电荷存储和放电能力、畴和边界的作用，以及界面极化和体极化[1–3]。在半导体中，电容测量通常用于探究电极界面、陷阱以及电荷载流子弛豫过程的作用[4]。半导体聚合物的物理性质和电子性质在很大程度上取决于样品的化学加工条件。聚合物的复杂形貌取决于各种加工因素，并会影响其电子和光学性质，因为已知陷阱态、内建电势、均匀性、畴尺寸等会发生变化[5]。在半导体聚合物中，电容会因形貌、载流子密度、陷阱和电极界面等多种因素而变化；通过光照、掺杂和施加电场，可以详细探测这些变化[6,7]。区域规整聚(3-己基噻吩)[P3HT], 的带隙约为 2.2 eV，是晶体管、太阳能电池和光电探测器中广泛使用的半导体聚合物之一[8–13]。与直流研究不同，研究电容随频率和电场的变化能更深入地了解载流子响应[14]。研究并理解电场的影响十分重要，尤其是在半导体聚合物用于光伏、超级电容器、电池及其他电子器件等实际应用时。尽管已有关于 P3HT[15–19]中直流和交流电荷传输的研究报道，但针对高度有序样品的精确电容测量仍然缺乏。在直流偏压下进行四电极电容测量，是一种了解半导体聚合物电子性质并对其在不同频率下进行表征的良好技术。

在本研究中，我们证明四电极电容测量是一种非常灵敏的测量技术，能够轻松探测加工工艺和形貌对聚合物电子性质的影响。特别是，载流子密度、内建电势和界面极化效应等参数会随频率和电场而变化，是半导体聚合物的基本表征要素。我们采用高精度电容电桥，在不同频率（50 Hz 至 20 kHz）下测量 P3HT薄膜的电容和介电损耗。本研究主要关注电场如何改变载流子密度和迁移率，以及如何改变平带电势及其对电容的影响，从而深入了解样品的畴、陷阱和界面。

II. 实验与表征

本研究采用厚度约为 20 μm的经纯化P3HT（Rieke Metals, Inc.）溶液加工的自支撑薄膜。自支撑薄膜以氯苯为溶剂，通过在玻璃基底上滴涂制备。由于样品在极慢的干燥条件下制备，以增强薄膜的形貌有序性，因此氯苯的缓慢蒸发速率可确保样品的规整性和均匀性。我们观察到，这种情况出现在厚度为 $10-20$ μm 范围的样品中。采用Keithley源测量单元（SMU 2400）进行直流电流-电压（$I-V$）测量，以确定电荷传输机制。采用Andeen-Hagerling电容电桥（型号：AH 2700A）在并联模式配置下精确测量电容和介电损耗值。电容电桥以并联电容（C_P）和损耗 [的形式进行测量，其中损耗以电导表示， $G=1/R_P$， R_P 为与 C_P]并联连接的电阻。在带有碳漆接触电极且接触电阻较低的2 mm $\times$ 2 mm自支撑薄膜上，采用四电极几何结构进行电流和电容的电场依赖性测量。接触焊盘面积为0.78 cm^2。将细铜线（20μm）用碳漆连接到样品边缘，以便将电场施加到样品的整个体相。为测量电流和电容，将导线用碳漆粘接在样品上下表面的中央，从而测量来自所有不同形貌畴的电场响应

a)电子邮箱：soygatam@iisc.ac.in

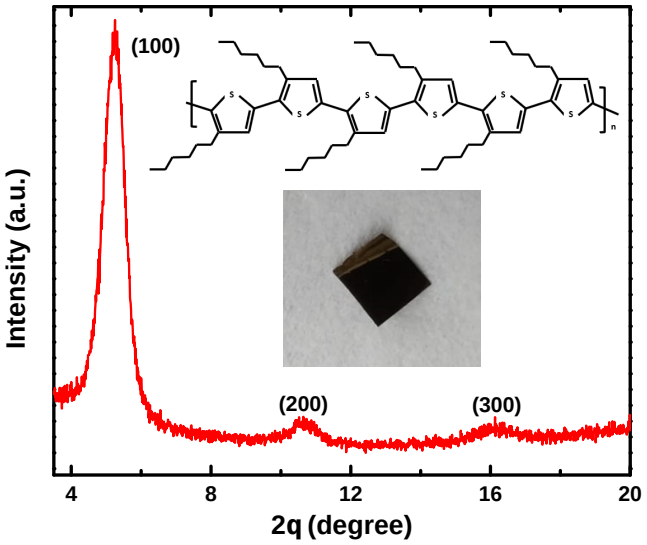


图1. 规整型 P3HT的X射线衍射（XRD）图谱。插图展示了P3HT链及自支撑薄膜的照片

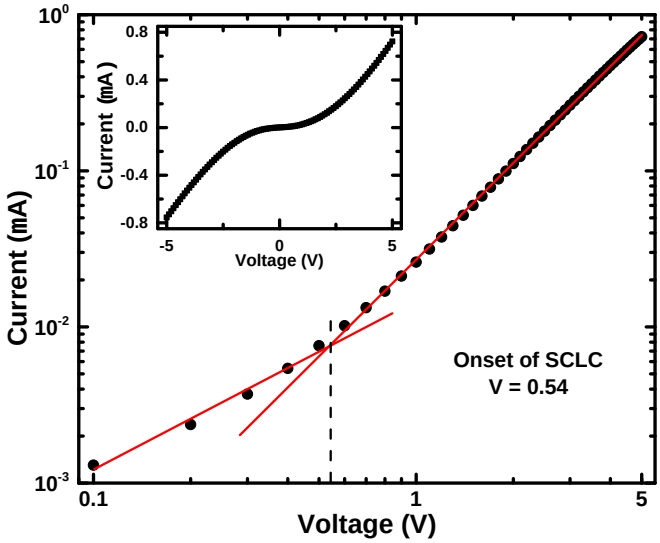


图 2.（在线彩色）采用双探针配置测得的规整型 P3HT 样品的 $I-V$ 特性对数坐标图，以及分别针对较低和较高电压区域拟合的欧姆定律和莫特-格尼空间电荷限制电流定律。插图显示了 $I-V$ 数据以及 $V=0.54$ 处空间电荷限制电流的起始。

样品体相内部。由于样品由有序畴和非晶畴组成，存在多个界面，并且各种陷阱态之间的可移动载流子较少，因此，这种电极配置非常适合探究非均匀形貌在电容中的作用，尤其适用于自支撑样品。测量技术的示意图显示在图3的插图中。

使用Rigaku SmartLab高分辨率X射线衍射仪（XRD）以掠入射角（GI angle $=0.5°$）模式（GIXRD）进行X射线衍射测量，以评估样品的质量。P3HT薄膜的掠入射X射线衍射图谱如图1所示。衍射图谱在 $2\theta=5.25°$处有一个尖锐峰，此外还分别在$10.64°$ 和$15.96°$ 处出现另外两个峰。这些峰分别归属于（100）、（200）和（300）晶面，表明由于噻吩环堆叠而形成了排列有序的区域；这与聚合物链规整结构中己基有序排列的预期相符[20–22]；因此，P3HT薄膜的质量和形貌有序性都非常好。

III. 结果与讨论

A. 电流-电压分析

在这个高质量的 P3HT 样品中，由于结构有序度非常高（XRD 数据证实了这一点），离域电子态的范围相当大。这使样品具有更好的半导体性质，即使在较厚的薄膜中也是如此。在我们的研究中，自支撑 P3HT 薄膜的低场 $I-V$ 特性呈线性，测得的样品的电导率为 $5.5\times10^{-6}S/cm$，对于半导体而言相当不错。图 2 显示了 P3HT 薄膜的 $I-V$特性对数图，插图显示了 $I-V$ 数据。接触的低电压 $I-V$ 呈线性，表明接触势垒较低，因此接触电阻的作用可以忽略。图中所示的高电压 $I-V$数据呈现非线性，这是由于有序畴、畴边界以及有序-无序界面区域内形成了空间电荷。实验数据采用欧姆定律和 Mott-Gurney 空间电荷限制传导（Mott-Gurney SCLC）定律进行拟合，分为两个不同区域，如图 2 所示。低电压区域（$0\,V$至 $0.54\,V$）主要由热生成自由载流子主导，并遵循欧姆定律 $[I=eAN\mu_pV/d,$，其中 e：电子电荷； A：接触面积； N：自由载流子密度； μ_p：载流子迁移率； V：外加电压； d：样品厚度]。在较高电压区域（$0.54\,V$至 $5\,V$），注入载流子形成空间电荷区，传输遵循 Mott-Gurney 空间电荷限制电流定律 $[I=9\epsilon\mu_pV^2/8d^3,$，其中 ϵ：介电常数][23–25]。通过令两个方程在 $V=0.54$ 处相等，计算得到载流子迁移率和载流子浓度，分别为 $\mu_p=7.40\times10^{-2}cm^2/V.s$ 和 $N=3.15\times10^{11}/cm^3$[26,27]。载流子密度、空间电荷形成及其随电场和频率变化的情况，将在电场依赖性分析部分进一步讨论。

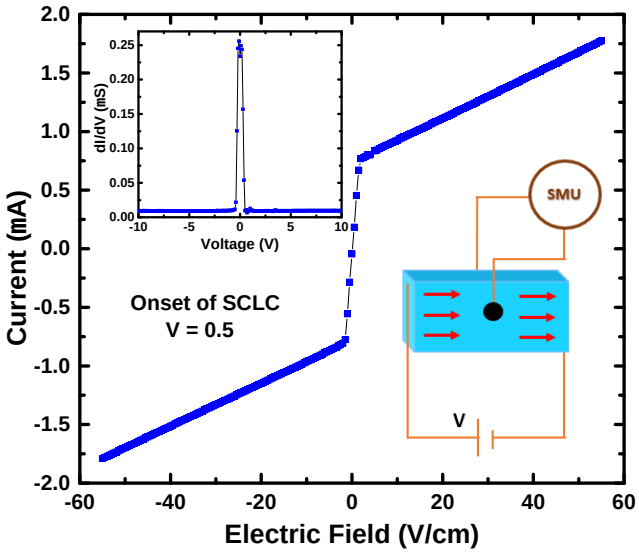


图 3.（网络版彩图）规整型 P3HT 样品的电流随电场的变化。插图展示了测量示意图以及电流对不同电压 (dI/dV) 的微分。图中显示，空间电荷限制电流的起始点为 $V = 0.5$

B. 电场依赖性分析

图 3 显示了这种四电极配置下电流随外加电场的变化。低电场下电流最初急剧增加，这是由热生成载流子导致的。较高电场下斜率发生变化，是因为注入载流子的速率增加，空间电荷开始形成。界面区域中的低迁移率和陷阱共同促进了空间电荷的形成。图 3 的插图旨在突出显示在 V =0.5 处从欧姆传导向空间电荷限制电流（SCLC）的转变起始。可通过dI/dV 的数值变化幅度对其进行量化。 dI/dV 的数值增加了 22 倍，这一增幅相当大，表明空间电荷限制电流占主导地位。该数值与双探针 $I-V$ 测量（$V = 0.54$）中观察到的空间电荷限制电流起始情况相当一致，如图 2所示。电流随外加电场增加，说明四电极配置非常适合研究半导体聚合物中形貌与电荷传输之间的关联。因此，在场依赖电容测量中也采用类似的四电极配置。由于电场施加于样品整个体相，沿厚度方向进行电容测量能够揭示载流子密度、平带电势等信息。由于场依赖电容测量更加灵敏，因此可以更详细地探究非均匀形貌在电荷传输中的作用，具体讨论如下。

在依照上述电极配置制备的同一样品上进行电场依赖的电容测量。施加的直流电压在样品体相内产生电场，并通过沿垂直方向施加微弱交流电场来测量电容。恒定的直流电场使样品产生极化；随着施加的电场增强，极化也随之变化，而这一变化通过电容-频率测量进行探测。此外，交流电场的幅值保持很低，以确保工作在线性区；施加的直流电场则从低场逐渐升至高场。

这种半导体聚合物中的电容主要源于电荷在畴边界、陷阱和样品-电极界面的积累。在 P3HT 聚合物基体中，非晶区域与晶体区域并存（见图 1），由此产生界面极化，因此测得的电容不同于按几何尺寸计算的电容。几何电容 [C_{geo}] 定义为： $C_{geo} = \epsilon A/d$ ($\epsilon = k\epsilon_0$, k: 介电常数）。介电损耗主要源于样品内部的极化。当交变电磁场改变载流子的运动方向时，电荷运动会造成能量损耗。在 P3HT 中，电容和介电损耗取决于许多因素，例如结晶度、陷阱分布、样品-电极界面陷阱态、载流子密度和迁移率。

不同电场下电容和介电损耗随频率的变化如图 4(a, b) 所示。电场从 5 变化至 55 V/cm ，步进为 10 V/cm。在较低频率（50 Hz 至 2 kHz）下，电容显著减小；而在较高频率（2 kHz 至 20 kHz）下，变化较小。低频下电容随电场增大而减小，可用空间电荷效应解释。电容主要源于几何贡献和界面极化，其中前者不依赖于电场。计算得到的 C_{geo} 为 122.43 pF （考虑 $k = 3.7528$， $\epsilon = 3.75\epsilon_0$）；由于测量过程中薄膜厚度、接触面积和薄膜介电常数等几何电容相关参数保持不变，因此该值为常数。 C_i 主要是由畴边界和样品-电极界面处的电荷产生的电容，并且会随频率和外加电场而变化。界面极化主要源于有序区域与非晶区域共存，以及样品内部的界面；它是测得电容中的主导部分，并随外加电场而变化。样品-电极界面极化也会有所贡献，尤其是在高电场下。这些是电容的主要贡献。 R_P 是总电阻贡献，主要源于样品的极化（界面： R_i，体相： R）以及接触电阻（R_S）。使用电容电桥测得有效电容 [$C_P = C_{geo}C_i/(C_{geo} + C_i)$] 和以电导（$G = 1/R_P$）表示的介电损耗，如图 4(a, b) 插图所示。从图 4(a) 可以看出，在较低外加电场下，注入电荷载流子快速扩散，降低了局部

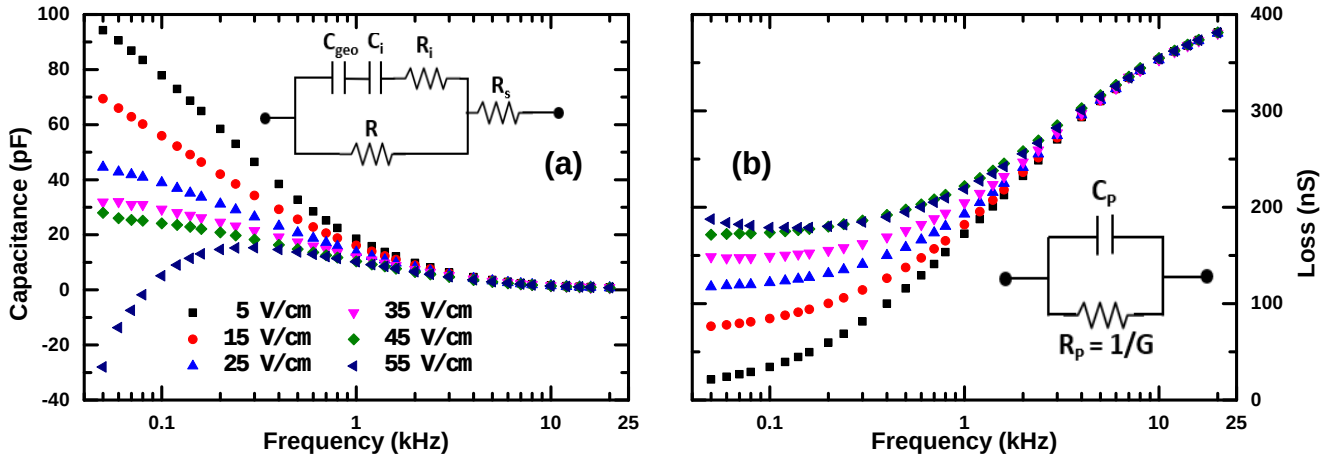


图 4.（在线彩色）规整型 P3HT 在不同频率下随电场变化的（a）电容和（b）介电损耗值。通过改变电场进行电容测量时，采用的示意图与图中插图所示相同。3；插图显示了图中（a）的等效模型 [。] 以及图中（b）的仪器测量模式 [。]

畴和畴边界内的局部载流子密度变化。因此，注入载流子引起的极化效应可以忽略，因为电容始终随外加电场增大而减小。随着电场值增大，电容值的降幅进一步增大，如图 4(a) 所示。在45 V/cm下，电容随频率的变化极小，这表明注入载流子导致的介电性质局部变化在较高电场下趋于饱和。将介电损耗以电导（$G = 1/R_P$）表示后，电导值随之增大。数据表明，介电损耗（电阻部分）随电场增大而增大（减小），这说明注入载流子正在扩散并促使电导增强，[见图 4(b)]. 随着电场进一步增大，低频下观察到负电容值（55 V/cm）。在高电场下，大量电荷载流子无法在整个样品中均匀扩散，因此会在畴、边界和电极界面区域形成空间电荷。在低频下，电荷载流子有足够的时间在畴和界面区域积聚，从而形成局部内建电势，改变电容测量中的小交流信号。界面极化产生的偶极子难以在低频下与小交流信号同步，因而偶极子电场与外加交流信号之间会出现负相位角[29]。这导致了观测到的负电容。在较高频率下，交流信号变化迅速，电荷载流子的积聚不再是主导因素，因此无法观察到负电容效应。测得的相应介电损耗（电导）随电场增大而增大，如图 4(b) 所示。随着注入电荷载流子随电场增加，样品电阻减小，从而使介电损耗（电导）。在较高的外加电场 (55 V/cm) 下，仍存在损耗值（电导： 186 nS或电阻：5.37 $M\Omega$，50 Hz），因为此时仍有非零极化，从而导致介电损耗。电容随电场变化的趋势相当平滑且规律，与模型一致；如下文所述，这进一步验证了该测量方法。

P3HT 中测得的电容可用莫特-肖特基方程描述[30,31]，，如方程1所示，

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon A^2 N}(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e}) \tag{1}$$

其中， C 是电势值为 V时测得的电容， V_{FB} 是平带电势， k_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度。$1/C^2$相对于 V 的关系图绘制了不同频率值下的数据，并使用莫特-肖特基方程进行线性拟合，如图5所示。可以观察到，随着频率增加，线性拟合的斜率和截距值均增大。根据拟合的斜率和截距值，可计算自由载流子密度和平带电势，分别由方程2和3给出：

$$N = \frac{2}{e\epsilon A^2} \times \frac{1}{(Slope)} \tag{2}$$

$$V_{FB} = -[\frac{Intercept}{Slope} + \frac{k_B T}{e}] \tag{3}$$

频率相关的自由载流子密度和平带电势如图所示。6。计算得到的自由载流子密度在 300 Hz 时为 2。55 $\times 10^{11}/cm^3$。该载流子密度与前文所述通过拟合 $I-V$ 数据得到的值几乎一致（见图2）。载流子密度会降低

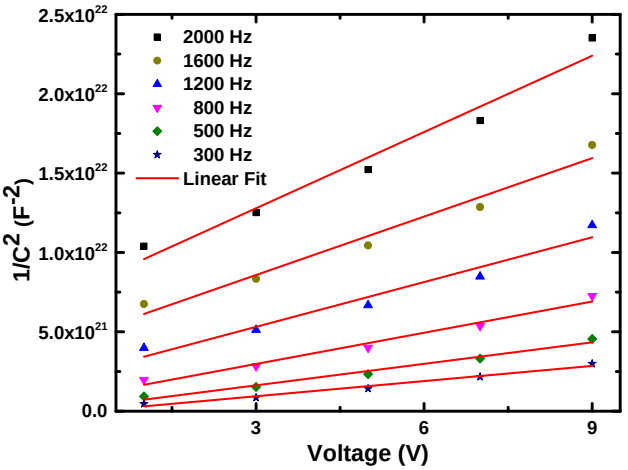


图 5.（在线彩色） $1/C^2$ 随电压变化的曲线，以及不同频率下的数据与莫特-肖特基方程的拟合。

至 5。$08\ \times 10^{10}/cm^3$ 在较高频率下，这是由于载流子被俘获。频率较高时，载流子无法在更短的时间尺度内完成去俘获，因此无法跟随交流信号，出现滞后。这表明频率越高，弛豫过程所需的时间越长，尤其是载流子密度因俘获而降低时。平带电势随频率升高而增加至 $5\ V$，如图6所示。所测系统具有对称性，因此直流平带电势为零；在我们的分析中，低频下的平带电势也几乎为零（在300 Hz时，$V_{FB} \approx 0$）；而在较高频率下则增至 $5V$。在低频下，注入载流子有充足的时间，因此能在整个样品中迅速扩散，导致有序区域与非晶区域之间的电势差较小，平带电势也较低，如图6所示。随着频率升高，相关时间尺度缩短，电荷载流子倾向于在有序与非晶界面区域积累。这会在样品内部形成内建电势差，并使平带电势增大，这一结果由莫特-肖特基图分析确定。此外，随着外加电场变化，电荷传输过程中涉及的俘获-去俘获过程也会促成这种内建电势；而该电势又取决于样品的纳米尺度形貌。

因此，电容随电场变化的规律，以及内建电势随频率变化的规律，可用于探测在不同条件下制备的样品中纳米形貌的变化及其在电荷传输中的作用。半导体聚合物中电场诱导负电容这一有趣的现象，也揭示了形貌在电荷传输中的作用。早期报告指出，在铁电场效应晶体管（FeFET）中观察到的负电容可用于非易失性存储器和闪存应用[32,33]。本研究

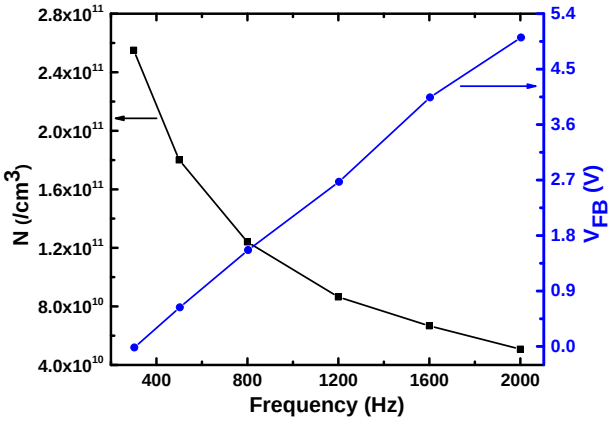


图 6.（在线彩色）载流子密度（左轴）和平带电势（右轴）随频率的变化。

表明，半导体聚合物中的电场诱导负电容，尤其是在较低频率和较高电场下，在基于负电容的器件中具有应用潜力。

IV. 结论

总之，通过对半导体聚合物 P3HT 进行电流-电压测量，计算了电荷载流子迁移率和浓度。本研究表明，测量电容随电场的变化能够全面表征半导体聚合物的电学特性，尤其是电容和介电损耗的变化。随着电场增强，电容值会降低，在较低频率范围内尤为明显。低频和高电场下出现的负电容，有助于深入了解空间电荷形成及陷阱在输运过程中的作用。莫特-肖特基模型分析表明，随着频率升高，自由载流子密度降低，而平带电势升高。这说明在较高频率下，电荷载流子对交流信号的响应较弱。不同频率下的莫特-肖特基分析可用于表征半导体聚合物及其器件的电学特性。

致谢

作者谨此感谢 Anindito Bose先生（Aimil有限公司）提供电容电桥（AH2700A型号）仪器。SM感谢印度科学技术部提供的INSPIRE奖学金。

参考文献

[1]E. J. Santos 和 E. Kaxiras，《石墨烯中有效介电常数的电场依赖性》，Nano letters 13，898–902（2013）。[2]C. Uluda˘g、E. Alveroglu、K. Ko¸c、Y. Karabul、M. Kılı¸c 和 Z. G. ¨Ozdemir，《用于储能应用的 p3ht/csa 复合材料的介电性质》，Physica B：凝聚态 626，413508 2022( )。[3]C. Mills、D. Taylor、A. Riul Jr 和 A. Lee，《共轭聚合物/电极界面处空间电荷的影响》，Journal of applied physics 91，5182–5189（2002）。[4]A. Kozyrev、M. Gaidukov、A. Gagarin、A. Altynnikov、V. Osad-chy、A. Tumarkin、P. K. Petrov 和 N. M. Alford，《铁电薄膜中空间电荷陷阱能级的评估》，Journal of Applied Physics 106，014108（2009）。[5]M. Chang、G. T. Lim、B. Park 和 E. Reichmanis，《溶液加工共轭聚合物薄膜中分子有序化、取向和电荷传输的控制》，Polymers 9（2017），10.3390/polym9060212。[6]J. Vollbrecht、N. Tokmoldin、B. Sun、V. V. Brus、S. Shoaee 和 D. Neher，《有机太阳能电池中载流子密度的测定：教程》，Journal of Applied Physics 131，221101（2022）。[7]E. Von Hauff，《新兴光伏器件的阻抗谱》，The Journal of Physical Chemistry C 123，11329–11346（2019）。[8]L. B¨urgi、H. Sirringhaus 和 R. Friend，《聚合物场效应晶体管的非接触式电势测量》，Applied Physics Letters 80，2913–2915（2002）。[9]C. K. Chan、L. J. Richter、B. Dinardo、C. Jaye、B. R. Conrad、H. W. Ro、D. S. Germack、D. A. Fischer、D. M. DeLongchamp 和 D. J. Gundlach，《高性能喷涂有机薄膜晶体管》，Applied Physics Letters 96，58（2010）。[10]L. B¨urgi、T. Richards、R. Friend 和 H. Sirringhaus，《深入研究聚合物场效应晶体管中的载流子注入》，Journal of Applied Physics 94，6129–6137（2003）。[11]C.-Y. Liu、Z. C. Holman 和 U. R. Kortshagen，《由 p3ht 和硅纳米晶制备的混合太阳能电池》，Nano letters 9，449–452（2009）。[12]A. Foertig、J. Rauh、V. Dyakonov 和 C. Deibel，《通过瞬态技术测定 p3ht: Pcbm 太阳能电池的肖克利方程参数》，Physical Review B 86，115302（2012）。[13]W. Wang、F. Zhang、L. Li、M. Gao 和 B. Hu，《通过调节 p3ht分子排列提高光倍增聚合物光电探测器的性能》，ACS Applied Materials & I nterfaces 7，22660–22668（2015）。[14]J. V. Li、A. M. Nardes、Z. Liang、S. E. Shaheen、B. A. Gregg 和 D. H. Levi，《利用电容技术同时测量有机半导体的载流子密度和迁移率》，Organic Electronics 12，1879–1885（2011）。[15]J. Cui、D. E. Mart´ınez-Tong、A. Sanz、T. A. Ezquerra、E. Rebollar 和 A. Nogales，《介电谱揭示的 p3ht/pc71bm 共混物中的弛豫和电导率》，Macromolecules 49，2709–2717（2016）。[16]J. Obrzut 和 K. A. Page，《聚(3-己基噻吩)中的电导率和弛豫》，Phys. Rev. B 80，195211（2009）。[17]S. Mandal 和 R. Menon，《未掺杂和掺杂区域规整聚（3-己基噻吩）中的阻抗测量》，Journal of Physics D: Applied Physics 53，215105（2020）。

[18]O. Oklobia、S. Komilian 和 T. Sadat-Shafai，“阻抗谱与电容–电压测量分析：电荷载流子寿命的影响及体异质结 P3HT:PCBM 太阳能电池中垂直相分离的映射”，Organic Electronics **61**，276–281（2018）。[19]S. Grecu、M. Bronner、A. Opitz 和 W. Br¨utting，“聚合物金属–绝缘体–半导体二极管的表征”，Synthetic Metals **146**，359–363（2004）。[20]Y. Kim、S. Cook、S. M. Tuladhar、S. A. Choulis、J. Nelson、J. R. Durrant、D. D. C. Bradley、M. Giles、I. McCulloch、C.-S. Ha 和 M. Ree，“区域规整性对自组织共轭聚合物薄膜及高效聚噻吩:富勒烯太阳能电池的显著影响”，Nature Materials**5**，197–203（2006）。[21]T. Erb、U. Zhokhavets、G. Gobsch、S. Raleva、B. St¨uhn、P. Schilinsky、C. Waldauf 和 C. Brabec，“有机太阳能电池用聚合物/富勒烯复合薄膜的结构与光学性质之间的相关性”，Advanced Functional Materials **15**，1193 1196–。[22]M. Winokur、D. Spiegel、Y. Kim、S. Hotta 和 A. Heeger，“聚(3-己基噻吩)热致变色转变的结构与吸收研究”，Synthetic Metals **28**，419–426（1989）。[23]N. F. Mott 和 R. W. Gurney，*Electronic processes in ionic crystals* 1948（Clarendon Press，）。[24]R. W. Gurney *et al.*，*Electronic Processes in Ionic Crystals*（纽约：Dover 1964.，1964）。[25]K. C. Kao，“固体中的电荷传输，特别是有机半导体”，International series in the science of the Solid State（1981）。[26] M. A. Lampert 和 P. Mark，*Current injection in solids*（Academic press，1970）。[27]A. Roy、S. Mandal 和 R. Menon，“掺杂聚(3,4-乙烯二氧噻吩)器件中的 Lampert 三角形形成与弛豫行为”，Journal of Applied Physics **129**，195501（2021）。[28]C. Wang、Z. Zhang、S. Pjice、R. Li、M. Fukuto、L. Zhu 和 G. Sauve，“通过极性亚砜基和磺酰基进行侧链修饰制备高介电常数半导电聚(3-烷基噻吩)”，Macromolecules **51**，9368–9381（2018）。[29]M. Guan、L. Niu、Y. Zhang、X. Liu、Y. Li 和 Y. Zeng，“通过瞬态电流响应分析研究有机发光二极管中的空间电荷与负电容效应”，RSC advances **7**，50598 50602 2017–（）。[30]C. F. Windisch Jr 和 G. J. Exarhos，“氧化锌薄膜的 Mott–Schottky分析”，Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **18**，1677–1680（2000）。[31]W. T. Choi 和 A. J. Bard，“有机光电化学电池中半导电聚合物聚(3-己基噻吩)（P3HT）的掺杂”，The Journal of Physical Chemistry C **124**，3439–3447（2020）。[32]Y. Peng、G. Han、W. Xiao、J. Wu、Y. Liu、J. Zhang 和 Y. Hao，“用于负电容器件和非易失性存储器应用的纳米晶嵌入绝缘体（NEI）铁电场效应晶体管”，Nanoscale Research Letters **14**，1–9（2019）。[33]T. Kim、G. Kim、Y. K. Lee、D. H. Ko、J. Hwang、S. Lee、H. Shin、Y. Jeong、S.-O. Jung 和 S. Jeon，“闪存中负电容行为在高密度、节能存内计算应用方面的潜力”，Advanced Functional Materials，2208525（2022）。

.