

文章编号: 1001-3806(2005)03-0301-03

渡越时间方法测量聚合物材料的载流子迁移率

文尚胜, 彭俊彪, 曹 镛

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 介绍了渡越时间方法的测量原理, 讨论了激发光源的波长、单脉冲能量、脉冲宽度以及测量电路的积分时间常数、聚合物材料的光生载流子率、样品的制备、探测器的选取等测试条件对聚合物材料载流子迁移率测量结果的影响。实验表明, 利用渡越时间方法测量聚合物材料载流子迁移率, 只有严格选取合适的测量条件, 才可获得准确、可靠的测试结果。

关键词: 渡越时间; 载流子; 迁移率; 聚合物

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A

Measurement of the charge carrier mobility of polymer with the time-of-flight technique

WEN Shang-sheng, PENG Jun-biao, CAO Yong

(College of Material Science and Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640 China)

Abstract The measurement principle of the time-of-flight technique is described. The effects of excitation light wavelength, pulse energy, pulse width and circuit time constant *et al* on the carrier mobility are studied. The results indicate that choosing appropriate measuring parameters, the experimental results could be achieved quickly, exactly and reliably.

Key words time-of-flight (TOF); charge carrier mobility; polymer

引 言

聚合物电致发光是当今世界范围内的一个十分热门的研究领域。共轭聚合物及其衍生物作为电致发光材料, 已广泛应用于有机聚合物发光二极管 (PLED) 中^[1]。PLED 是电子、空穴注入复合型发光器件, 其电致发光效率与载流子的传输平衡, 亦即电子、空穴的迁移率的匹配有直接的关系。载流子的迁移率反映了载流子在电场作用下的运动能力, 直接关系到载流子的传输性能、复合状况、发光效率与器件高频性能等, 是半导体材料的重要参数。

载流子在相互碰撞以及同原子、分子的碰撞中, 在与杂质、缺陷相互作用中损失一部分能量, 同时又从外场获得一部分能量, 载流子迁移率就是这两种速度平衡的结果。由于聚合物材料属于非晶态有机半导体材料, 迁移率较低, 多为 $10^{-1} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}) \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 量级, 在有机分子晶体中难以观察到显著的霍尔效应, 因而霍尔效应方法不适用于聚合物材料。在实际测量迁移率时, 就要求对传统的测量方法作相

应的改进。目前, 测量有机半导体材料载流子迁移率最有效的方法是渡越时间 (TOF) 方法。

作者在研制聚合物发光二极管 (PLED) 过程中, 利用自己组装的渡越时间测试系统来测试材料载流子迁移率, 分析和研究了各种测量参数对载流子迁移率测试结果的影响, 以探索该方法最佳的测试参数设置的规律, 取得了较好的实验效果, 这对于研制高性能的聚合物发光二极管有重要的意义。

1 渡越时间方法

渡越时间方法主要是利用有机半导体材料的光导电性质, 通过测量样品的光生载流子在外加电场下穿越样品的时间, 根据迁移率与外电场、载流子漂移速度的关系来计算出材料的载流子迁移率。渡越时间测试系统的试验装置如图 1 所示。

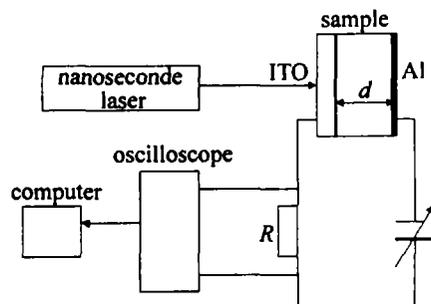


Fig 1 Schematic of the experimental setup for TOF

作者简介: 文尚胜 (1964-), 男, 博士, 副教授, 现从事光电子技术研究工作。

E-mail: shshwen@scut.edu.cn

收稿日期: 2004-03-31; 收到修改稿日期: 2004-05-08

具体来说,就是在夹心式结构(ITO电极/有机半导体薄膜/A电极)的样品上加适当直流电压,假定在ITO电极上加正电压;选择适当脉冲宽度、波长的脉冲激光,通过透明(或半透明)电极激励样品产生电子空穴对薄层。电子在电极附近被界面陷阱所湮灭,空穴薄层则在外加电场的作用下向负电极方向作漂移运动。设薄层在运动过程中状况保持不变,则其运动速度为 μE (E 为外加电场)。如假定样品中只有有限的陷阱,且陷阱密度均匀,则电量损失与载流子寿命 τ 有关。此时与样品相连通的回路将因载流子的运动形成感应电流,且随载流子的运动而发生相应的变化。在空穴薄层经历时间 t_t (该时间被称之为渡越时间)、刚穿过样品到达对面电极的时刻,电路的取样电阻上的电压将随瞬态电流值产生明显变化。由“瞬态电流-时间的关系实验曲线”即可确定渡越时间 t_t ;再根据下列表达式^[2]便可求出迁移率 μ 值:
$$\mu = d^2 / V t_t \quad (1)$$
 式中, d 为样品厚度, V 为电压, t_t 为渡越时间。皆为实验可测量的物理量。

2 分析与讨论

2.1 样品的制备与激励光波长的选择

渡越时间方法是光电测量。被测样品本身构成测试回路的一部分,样品一般制作成两侧带电极的夹心式结构。同时为了在脉冲激光的激励下,有效地在样品中产生光生载流子,两个电极中必须至少有一个是透明或半透明的,以方便激励光的入射。

被测试的材料必须有较高的光生载流子能力。对不同的聚合物高分子材料,通过选择激励光的波长,使之处在有机材料的吸收区内,以使被测样品尽可能产生更高的载流子。聚合物光电材料,一般都具有较高的光生载流子能力,样品厚度在 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 选择的激光波长在 $320\text{nm} \sim 580\text{nm}$ 波段范围内。笔者采用纳秒Nd:YAG激光器和光学参量振荡器(OPO)构成脉冲激励光源,可在所需的波段范围内方便地选取激励光的波长。

2.2 选择激励光的脉宽

从渡越时间测量载流子迁移率的原理可以看出,该测量是一种间接测量方法。样品厚度是其中一个直接可测物理量。近似地将样品的厚度当作载流子的漂移距离。载流子薄层越厚(厚度为 δ),则这种近似造成的误差越大。要确保产生的载流子薄层足够薄,即满足条件: $\delta \leq d$ 就要求激励光脉冲足够短,即光脉冲宽度 $t_p \leq t_t$ 。渡越时间一般约为几微秒到几十微秒,激光脉冲的脉宽一般选择为 $0.3\text{ns} \sim 30\text{ns}$ 最常用的选为 3ns 。

2.3 选择激励光的单脉冲能量

渡越时间方法测量载流子迁移率的原理,要求载流子在样品内漂移期间,外加电压在样品内形成的电场(大小一般为 10^5V/cm 量级)要均匀一致。既要保证能在样品内激励出较多的载流子,又要严格控制激励光为弱注入,使样品内部因光激励产生的载流子的电荷量远小于电极板上的电荷量,以避免在样品内部产生空间积累电荷,影响样品内部电场的均匀分布,从而增加测量结果的误差。一般地,以光生载流子电荷量约为电极板上电量($Q = CV$, C 为薄膜样品的分布电容, V 为外加电压)的5%为宜。激励光的单脉冲能量范围约为几十微焦到几个毫焦。

2.4 选取测量电路的积分时间常数

整个测试电路其实是一个RC回路。为了得到清晰、稳定的瞬态电流-时间关系,保证测量精度,要适当选择取样电阻值 R ,满足测试电路的积分时间常数 $RC \leq t_t$ 。一般样品的分布电容约为几百皮法,取样电阻量程约为 $1\Omega \sim 10^6\Omega$, RC 约为 10^{-7}s 量级。

2.5 有机材料需有较高的光生载流子产生率

采用渡越时间测量迁移率的有机材料的吸收系数应较大,一般地,材料的吸收系数应有 10^5cm^{-1} 量级左右,在距样品光照表面10%深度内(一般在 100nm 以内)能吸收激励光子的90%以上。这样可减少测量的原理性误差。

2.6 选取 $t_t \leq \tau$

有机高分子样品内的各种缺陷分布的无序以及对载流子的捕获、再捕获的作用,使得载流子在样品内作弥散传输。光注入引起的电荷包不再是对称分布,电流随时间逐渐减少。另外,处于激发态的载流子,其浓度分布还受寿命的严重影响,也将随时间而减少。为保证在 t_t 内测量结果不受陷阱的严重影响,载流子在样品内的渡越时间要满足远小于载流子寿命的条件,即 $t_t \leq \tau$ 。

2.7 选取探测器

从图1可以看出,样品中瞬态光生电流通过测试回路,取样电阻上的电压降值与瞬态电流成正比。采用高频率的数字示波器可探测出该电压降值随时间的变化关系。由于试验中光生载流子渡越时间、电路的积分时间、载流子寿命等时间量大小在微秒、毫秒量级。示波器的响应速度必须足够快。在试验中,根据样品的厚度、取样电阻的大小,选取合适的输入阻抗,示波器的频率一般选为 500MHz 左右。

3 实例

poly(9,9-dioctylfluorene)(PFO)是有很强吸引力

的蓝光共轭聚合物光电材料。其化学结构式如图 2 所示^[3]。

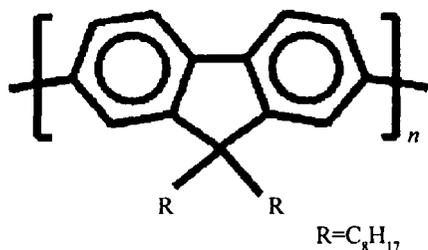


Fig 2 Molecular structure of PFO

PFO样品的结构为: ITO/PFO(3 μ m)/Al(30nm)。利用纳秒 Nd:YAG 激光器的三倍频输出, 选取 3ns 脉宽、单脉冲能量为 100 μ J、重复频率为 1Hz、波长 355nm 的激光作为激励光, 从半透明的 Al 电极对样品进行激励; 取样电阻为 $4 \times 10^3 \Omega$; 在室温、样品中的电场为 $1.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 下来进行测试。通过选取 500MHz 的高频率数字示波器的输入阻抗, 调整到合适的响应速度, 来接受取样电阻上的电压降-时间的瞬时关系。这里要注意, 每测量一次后, 应将样品短路且放置于暗处几分钟, 再接着做下一次测试。多次测量并适时调整测量参数, 用计算机对所测实验数据进行分析、作图, 可得到 TOF 方法的典型实验曲线, 如图 3、图 4 所示。

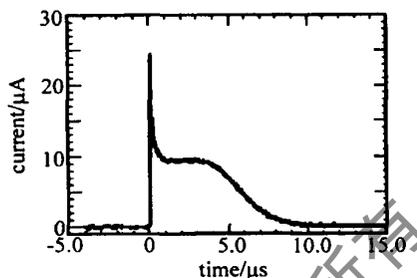


Fig 3 Photocurrent transient of PFO in a linear plot

从图 4 可以清楚地看出, 样品中的光生载流子瞬态电流, 开始时刻有些波动, 之后经历一个相对较长的平台值过程, 在某一时刻电流值急剧降低至 0。分析光生载流子的漂移过程可知, 该电流急剧变化的时刻即为载流子漂移到对面电极、离开样品的时刻。作

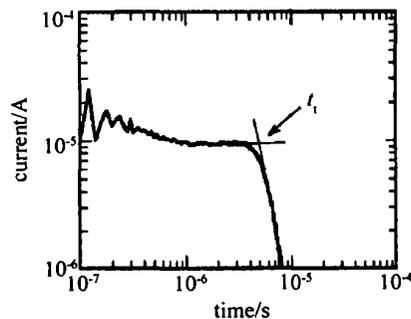


Fig 4 Photocurrent transient of PFO in a double logarithmic plot

这一转折点前、后曲线的渐近线的交点, 其对应的时间即为载流子的渡越时间 (4.8 μ s), 再根据外加电场值、样品的厚度, 即可求出该 PFO 材料的空穴迁移率为 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

由于影响有机材料迁移率的主要因素有: (1) 基质聚合物的极性; (2) 掺杂剂的电偶极矩; (3) 掺杂剂的浓度; (4) 材料结构的无序性; (5) 样品温度; (6) 外加电场; 通过渡越时间方法不仅可以测量有机材料的迁移率, 而且还可以研究材料与载流子传输性质相关的许多结构特性。

4 结 论

渡越时间方法可以测量有机高分子材料的低迁移率, 但实验条件比较苛刻。只有较好地选择实验测量条件: 如选用合适波长的、窄脉宽的弱激励注入; 产生载流子薄层远小于样品厚度; 要选用合适的电阻、电容等条件, 才能减小产生误差的因素, 获得准确的载流子迁移率。

参 考 文 献

- [1] LEBEDEV E, DITTRICH T. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time of flight technique [J]. *A P L*, 1997, 71: 2686
- [2] CAMPBELL IH, SMITH DL. Consistent time of flight mobility measurements and polymer light emitting diode current-voltage characteristics [J]. *A P L*, 1999, 74: 2809
- [3] REDECKER M, BRADLEY D D C. Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene [J]. *A P L*, 1998, 73: 1565

(上接第 296 页)

5 结 论

利用不对称分数傅里叶变换计算全息实现了输入图像的编码和解码。通过计算机模拟再现获得了满意的实验结果。可以看到, 只有在记录系统和再现系统的分数傅里叶变换级次完全匹配时, 方可再现出原始图像信息。这些特点使其在防伪力度提高的同时, 实际应用也更为方便, 因而用于图像信息加密时, 具有很高的安全性。

参 考 文 献

- [1] FENG Y I, DING J P, ZHOU J *et al*. Self focusing matched filter produced by computer generated hologram [J]. *Opt Commun*, 2000, 184: 89~93.
- [2] 郭永康, 黄奇中, 杜惊雷 *et al*. 分数傅里叶变换全息图及其防伪中的应用 [J]. *光学学报*, 1999, 19(6): 821~825
- [3] MENDLOVIC D, OZAKTAS H M. Fourier transforms and their optical implementation [J]. *JO SA*, 1993, A10(9): 1875~1881
- [4] DORSCH R G, LOHMANN A W, BITRAN Y *et al*. Chip filtering in the fractional Fourier domain [J]. *Appl Opt*, 1994, 33(32): 7599~7602
- [5] MENDLOVIC D, OZAKTAS H M, LOHMANN A W. Fractional correlation [J]. *Appl Opt*, 1995, 34(2): 303~309.