

文章编号: 1001-3806(2014)04-0445-04

弱电导材料中载流子迁移率的测量方法研究

刘强虎¹, 张紫浩¹, 刘志春², 张晓光¹

(1. 光电信息控制和安全技术重点实验室, 三河 065201; 2. 第二炮兵驻锦州地区专用保障装备军事代表室, 锦州 121000)

摘要: 为了精确测定弱电导材料中载流子迁移率, 采用渡越时间方法测量了8-羟基喹啉配合物(Alq_3)的载流子迁移率, 对渡越时间方法需要的实验条件进行了理论分析和实验验证, 讨论了激发光源的波长、单脉冲能量以及测量电路的积分时间常数的选取对材料载流子迁移率测量结果的影响。结果表明, 采用渡越时间方法测量弱电导半导体材料中载流子迁移率时, 只有严格选取合适的测量条件, 才可能获得准确、可靠的测试结果。此结论有助于对有机电致发光器件载流子迁移率进行精确测定。

关键词: 光电子学; 渡越时间法; 载流子; 迁移率; 弱电导**中图分类号:** O74 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.04.003

Study on measurement method of carrier mobility in weak photoconductive material

LIU Qianghu¹, ZHANG Zihao¹, LIU Zhichun², ZHANG Xiaoguang¹

(1. Laboratory of Electro-Optical Information Control and Security Technology, Sanhe 065201, China; 2. Specific Support Equipment Military Representative Office of Second Artillery Stationed in Jinzhou Region, Jinzhou 121000, China)

Abstract: In order to measure the carrier mobility of weak conductive material accurately, the charge carrier mobility of Alq_3 was measured with the method of time of flight (TOF). The experimental conditions of TOF were analyzed theoretically and verified experimentally. The effects of the wavelength of the excitation light source, the single pulse energy and the selection of integration time constant of circuit measurement on the material carrier mobility measurement results were discussed. The results show that TOF is a typical optical measurement method. But it is possible to obtain accurate and reliable test results when measuring the carrier mobility of weak conductive material by means of TOF only if selecting appropriate measurement conditions strictly. This conclusion is helpful for the accurate measurement of carrier mobility of organic electroluminescent device.

Key words: optoelectronics; time of flight method; charge carrier; mobility; weak photoconductor

引 言

目前, 有机小分子材料、金属配合物和高分子导电聚合物材料被广泛应用于电致变色、变温和电致发光器件中^[1], 有机薄膜器件基于有机薄膜电致发光、电致变色的原理, 借助化学功能材料将电能直接转化为光能、化学能, 具有体积小、功耗低、易加工、

易掺杂、颜色变化丰富的特点, 并且可制作在软基片上, 器件可弯曲和折叠(柔性), 极大地满足了频谱特性及发射率调控要求, 扩展了工程应用价值。

有机电致发光、变色器件目前多采用多层结构^[2], 为了提高效率, 必须使载流子平衡注入发光层或变色层, 这就要求详细了解材料中电子/空穴输运的动力学特性, 并对载流子迁移率进行精确测定, 以便于器件设计。而有机和聚合物材料都属于弱电导材料, 传统的以电磁为主测量手段已经不适合, 目前国内外研究者推崇的渡越时间(time of flight, TOF)法在计算的过程中最重要的是对渡越时间的精确测量^[3]。本文中介绍了TOF方法的原理, 测量了8-羟基喹啉配合物(Alq_3)的载流子迁移率, 讨论

基金项目: 光电信息控制和安全技术重点实验室基金资助项目(9140C150307120C1501)

作者简介: 刘强虎(1980-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为激光与物质相互作用。

E-mail: solarboy1980@163.com

收稿日期: 2013-07-29; 收到修改稿日期: 2013-09-28

了激发光源的波长、单脉冲能量以及测量电路的积分时间常数的选取对材料载流子迁移率测量结果的影响。

1 实 验

1.1 测试样品制备

用 TOF 方法测量材料的载流子迁移率,首先要制备该材料的测试样品。测试样品的制作过程分 4 个步骤,如图 1 所示。

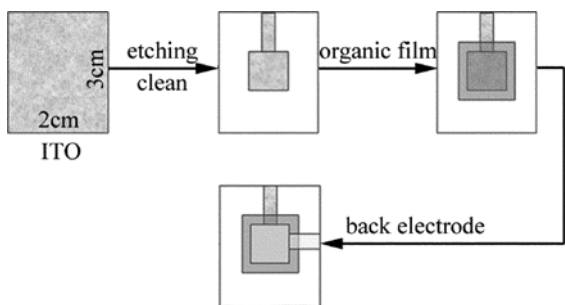


Fig. 1 Flowchart of test sample preparation

在真空蒸镀之前用铜片分别设计氧化锡铟 (indium-tin oxide, ITO) 层、有机层和金属层的模板,用质量分数为 0.38 的 HCl 溶液 + Zn 粉配成的溶液对 ITO 导电膜玻璃蚀刻后,用铜片制成的蒸镀有机膜的掩膜板蒸镀有机小分子材料和背电极。

实验中发现待测样品膜层的表面形貌受蒸发速率的影响,所以要控制蒸镀速率在 0.1nm/s 到 0.3nm/s 之间,以保证优良的膜层质量,蒸镀的测试样品的厚度从几百纳米到几个微米。金属电极的蒸镀与前面有机膜的蒸镀相类似。由于迁移率的测量对金属电极的表面形貌无过高要求,因此可以适当提高金属电极的蒸镀速率,一般金属电极(铝)的厚度在 200nm 到 300nm 左右。

1.2 渡越时间方法

实验时,为了提高被测样品内的光生载流子的量子产率,要选取波长处在有机材料的吸收区内的激发光源。对于 Alq₃ 来说,其吸收光谱如图 2 所示。

由图可见,该材料对波长在 450nm 以上的光基本上不吸收,在 350nm 和 410nm 波长之间有较大的吸收,所以选择中心波长 800nm 倍频后 400nm 的飞秒激光作为光源,然后用能量衰减片加扩束透镜的方法,把最后照射在 ITO 玻璃工作区域上的能量控制在微焦量级,尽可能保证弱光注入,同时还可以随时变化入射光脉冲能量的大小。探测仪器用数字存储示

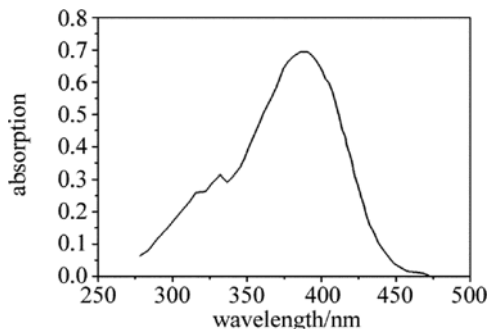


Fig. 2 Absorption spectrum of Alq₃

波器和 boxcar 同时检测和采集数据,稳压电源为 0V ~ 120V,取样电阻 R 为 Z × 21 型直流多值电阻箱。

实验布置图如图 3 所示,ITO 接电源负极,Al 接电源正极,电极间加电压 V ,于是样品中建立起稳定的电场 E_0 ,则:

$$E_0 = V/d \quad (1)$$

式中, d 是极间距离。

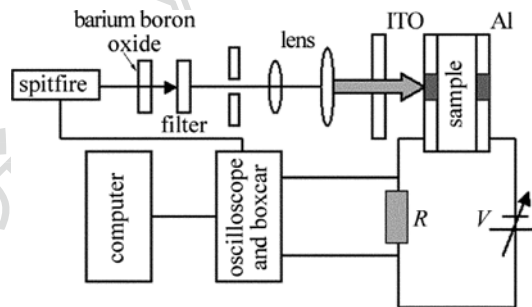


Fig. 3 Schematic of the experimental setup for TOF

此时,阴极和阳极上分别带有 $-Q$ 和 $+Q$ 的电荷,样品电阻远大于取样电阻 R 。当一个脉冲宽度小于载流子渡越时间的外激励光脉冲辐照到取样样品上时,光脉冲产生的载流子在外电场 E_0 作用下移动,当时间为 t 时到达 x 位置(取左电极处 $x=0$)。此时阴极上由于静电感应,其瞬时总电荷变为 $-Q + q_1$,阳极上的瞬时总电荷变为 $Q + q_2$,因此使样品中原来的电场发生了变化。由于外加电压未变,设电荷层左边的电场强度变为 E_1 ,右部电场强度变为 E_2 ,因而有:

$$E_1 \times x + E_2 \times (d - x) = E \times d \quad (2)$$

式中, E 为外加电场。根据高斯定理有:

$$-S \cdot \epsilon_0 \epsilon_r E = -Q \quad (3)$$

$$-S \cdot \epsilon_0 \epsilon_r E_1 = -(Q - q_1) \quad (4)$$

$$S \cdot \epsilon_0 \epsilon_r E_2 = Q + q_2 \quad (5)$$

式中, S 是载流子层即两电极间工作区域的面积, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数。由(1)式 ~ (5)式联合解得电极上的感应电荷和左右两部分的

电场强度为:

$$\begin{cases} q_1 = Ne\left(1 - \frac{x}{d}\right) \\ q_2 = Ne\frac{x}{d} \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} E_1 = E_0 - \frac{Ne}{\epsilon_0\epsilon_r S}\left(1 - \frac{x}{d}\right) \\ E_2 = E_0 - \frac{Ne}{\epsilon_0\epsilon_r S}\frac{x}{d} \end{cases} \quad (7)$$

式中, N 为被激励出的总载流子数, e 为电子电量。电极板上的电荷会由于载流子层的运动而发生再分布, 当载流子层由 0 处运动到 x 处时, 右电极上电荷量的总变化为:

$$\Delta Q = \epsilon_0\epsilon_r S \Delta E_2 = \frac{Nex}{d} \quad (8)$$

因而电阻两端电压增量为:

$$\Delta V(t) = \frac{Ne}{Cd}x = \frac{Nevt}{Cd} \quad (9)$$

式中, C 为电容; v 为载流子速率; t 为时间。

当测量电路的积分时间常数 $t_{RC} \ll T_{TOF}$ (T_{TOF} 为渡越时间), 则电荷在极板上的变化直接在取样电阻 R 上产生电流脉冲:

$$i = \frac{Nev}{d} \quad (10)$$

由电流脉冲宽度求得 T_{TOF} 后, 就可以由样品厚度 d 和外加电场 E 求出漂移迁移率:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d^2}{T_{TOF} V_s} \quad (11)$$

式中, V_s 为测试样品两端电压。有机半导体属于非晶态类型, 对载流子运动最主要的影响是深陷阱和浅陷阱, 它们会使载流子束缚多次, 载流子在渡越过程中会不断地损失, N 不再保持为常数, 这称为弥散输运^[4]。采用电流脉冲法测量渡越时间 T_{TOF} 时, 要求 $t_{RC} \ll T_{TOF}$, 外电路的 RC 响应时间越小, 所测得的载流子的渡越时间 T_{TOF} 就越准确。由此可见, TOF 的波形会受到外电路 RC 特性的影响。另外, 要使载流子产生的空间电荷场不能明显改变电极间的静电场分布, 光生载流子的数量就必须足够小, 即 $q_0 \ll CV$ (q_0 为注入电荷, V 为电压)。

2 数据处理及结果分析

2.1 Scher-Montroll 模型

Scher-Montroll 模型的原理就是用统计学的理论来研究弥散输运中载流子的迁移率问题^[5]。后

来广泛适用于描述聚合物体系和非晶体中的弥散输运现象。当不存在弥散输运问题时, 它的弛豫时间和跳跃时间都遵循着一个指数分布, 载流子在跳跃点之间跳跃的移动速率是常数。而弥散输运中载流子移动速率随机变化, 所以 TOF 光电流信号会出现一个长长的尾巴^[6]。SCHER 和 MONTROLL 采用弛豫时间幂指数分布函数来描述这种无序的影响, 其分布函数为 $\Psi(t) \approx t^{-(1+\alpha)}$, 其中, 参量 α 表征无序程度, $\alpha \in [0, \infty)$ 。由分布函数可见: α 的值越小, 弥散输运的程度就越高^[7]。Scher-Montroll 模型的一个最重要假设是, 瞬态光电流会遵循幂指数的形式衰减:

$$i(t) = \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & (t < T_{TOF}) \\ t^{-(1+\alpha)}, & (t > T_{TOF}) \end{cases} \quad (12)$$

式中, T_{TOF} 表示渡越时间, 此即为幂指数定律^[8]。根据此式, 采用对数坐标变换电流和时间坐标轴, 就可以得到载流子的渡越时间。

2.2 影响载流子渡越时间测量的因素分析

由前面的分析可知, 外电路的 RC 特性对载流子渡越时间的测量影响很大。当取样电阻 R 较大时, 无法满足 RC 响应时间远远小于 T_{TOF} 的要求, 从而无法得到真实的渡越时间值; 当取样电阻 R 足够小时, 此时信号微弱, 信噪比很小, 也无法得到精确的渡越时间值。为了尽可能提高渡越时间测量精度, 用 boxcar 提高信噪比后, 以 Alq_3 为例, 在室温、样品中电场为 4×10^5 V/cm 时, 改变取样电阻值大小, 得到 TOF 信号如图 4 所示。

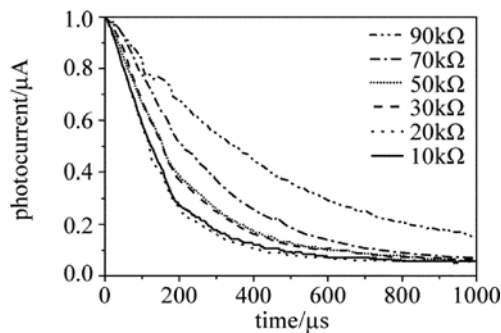


Fig. 4 Photocurrent transient change with different sampling resistance

经过 Scher-Montroll 模型处理后, 从图 5 可以更加直观地看到渡越时间随取样电阻值的变化关系。求出渡越时间随取样电阻值的变化, 如图 6 所示。由图 6 可知, 测试样品的电容是固定的, 取样电阻值越小, 通过它所测得的载流子的渡越时间就越准确, 由此可见, 当信号太微弱时, boxcar 对噪声中的信号

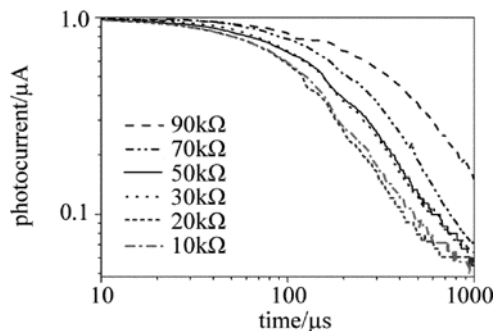


Fig. 5 Log-log plot of photocurrent change with different sampling resistance

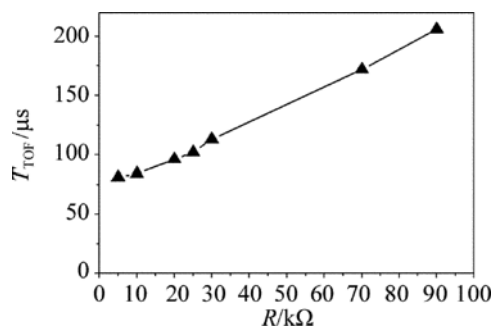


Fig. 6 Change of drifting time vs. sampling resistance

进行恢复,减小取样电阻阻值能保证实验条件和测量精度。

同时,要满足光生载流子的数量必须足够小,首先固定外取样电阻值和外加电压,通过能量衰减片改变脉冲光单脉冲能量的大小,对 Alq₃ 进行一系列测量,并用 Scher-Montroll 模型对所测得光电流曲线进行处理得到载流子渡越时间,如图 7 所示。

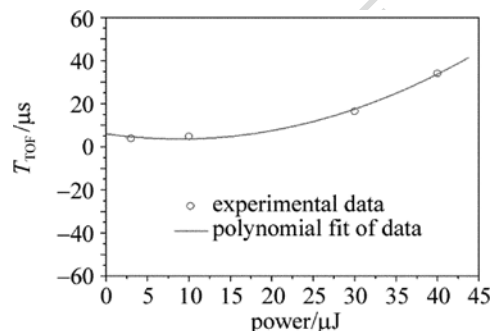


Fig. 7 Change of drifting time with laser pulse power

从实验结果也能看出,TOF 方法测量的一个基本要求是光生载流子层要控制在非常薄的范围内,如果能量过大,则产生的载流子层过厚,将会导致样品的体激发,而非薄层激发,这样会影响测量的精度。在同一波长激光激励下的不同有机发光二极管

材料,其光生载流子率差别很大,反应到能量注入上也会很大的不同。因此,在实验中,为了尽可能保证测量的精度,应该对光脉冲能量的大小做严格限制,反映到渡越时间上,它的值也就越稳定,最后求得在 293K,电场强度为 $4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 的条件下 Alq₃ 的电子迁移率 $\mu = 1.23 \times 10^6 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

3 结 论

制备了 Alq₃ 的 TOF 测试样品器件,分析了渡越时间法需要的实验条件,在实验中着重解决了以下问题:(1) 激发光源的影响。为了提高被测样品内的光生载流子的量子产率,必须选取波长处在有机材料的吸收区内的激发光源,并且严格控制激励光为弱注入,避免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,从而影响测量结果。(2) 外电路的 RC 特性对载流子渡越时间的测量影响很大。当取样电阻 R 较大时,无法满足 RC 响应时间远远小于 T_{TOF} 的要求,就无法得到真实的渡越时间值;当取样电阻 R 足够小时,此时信号微弱,利用微弱信号探测仪器把从信号从噪声中提取出来,提高信噪比可以保证测量的精度,反映到渡越时间上,它的值也就越稳定。

参 考 文 献

- [1] SCOTT J C, PAUTMEIER L T, SCHEIN L B. Mean mobilities of charge carriers in disordered media[J]. Physical Review, 1992, B46(13): 8603-8606.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [3] WEI ZH Q, YANG Q X, SUN G J, et al. Photoelectric method of carrier mobility measuring[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2001, 12(9): 930-933 (in Chinese).
- [4] JUSKA G, GENEVICIUS K, ARLAUSKAS K, et al. Charge transport at low electric fields in π -conjugated polymers[J]. Physical Review, 2002, B65(23): 233208.
- [5] HUANG Ch H, LI F Y, HUANG Y Y. Optoelectronic materials ultrathin films[M]. Beijing: Peking University Press, 2001: 238-298 (in Chinese).
- [6] WU F, TIAN W J, ZHANG Z M, et al. Organic electroluminescent device based on balanced carriers injection and transportation [J]. Thin Solid Films, 2000, 363(1/2): 214-217.
- [7] BASSLER H. Hopping conduction in polymers[J]. International Journal of Modern Physics, 2003, 8(7): 847-854.
- [8] FORERO S, NGUYEN P H, BRÜTTING W, et al. Charge carrier transport in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting devices[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999(8): 1769-1776.