

共轭聚合物中载流子迁移率的变温飞行时间检测

张雅婷^{1,3,4} 徐章程^{2,3} 姚建铨⁴

¹天津大学化工学院化学工程国家重点实验室, 天津 300072; ²天津工业大学电子信息与工程学院, 天津 300387
³南开大学泰达应用物理学院教育部弱光非线性光子学重点实验室, 天津 300457
⁴天津大学精密仪器与电子工程学院光电子信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

摘要 载流子迁移率是标定共轭聚合物光电器件性能的重要参数, 在数值上其大小远小于传统半导体材料, 所以常常用飞行时间方法来测量。利用自行搭建的变温飞行时间检测系统, 能够准确地测量聚合物中载流子的迁移率。从原理和实践上, 讨论了影响检测结果的限制因素和关键参数, 其中包括光生载流子数量、薄膜样品厚度、激发光脉冲宽度、检测外电路的响应时间、载流子在电介质中的弛豫时间和对放大器探测器频率的限制等。只有选取恰当的实验参数才能够获得准确可靠的检测结果。

关键词 测量; 飞行时间; 载流子迁移率; 共轭聚合物

中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0908005

Temperature Variable Time-of-Flight Measurement Technique Applied on Carrier Mobility in Conducting Polymer

Zhang Yating^{1,3,4} Xu Zhangcheng^{2,3} Yao Jianquan⁴

¹State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

²College of Electronics and Information Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

³Key Laboratory of Weaklight Non-Linear Photonics, Ministry of Education, TEDA Applied School, Nankai University, Tianjin 300457, China

⁴Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology, Ministry of Education, College of Precision Instrument & Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Carrier mobility is an important factor in conjugated polymer opto-electronic devices. Its value is much smaller than that of semiconductor material, so time-of-flight (TOF) is often used to measure it. By setting up a temperature variable TOF detection system, the carrier mobility in polymer can be accurately measured. In principle and practice, some of the key factors affecting the accuracy of test are discussed, including the limit in the number of optical generated carrier, film thickness, pulse width, the external circuit response time, carrier relaxation period in a dielectric, as well as frequency of amplifier and detector. The accurate and reliable results can be achieved only when experimental parameters are selected appropriately.

Key words measurement; time-of-flight; carrier mobility; conjugated polymer

OCIS codes 120.4820; 120.4570; 120.4630

1 引言

载流子迁移率是光电材料中最重要参数之一, 它决定了材料的电导率和器件处在外加电场下的响应时间, 是器件性能的重要参数^[1,2]。近年来,

共轭聚合材料加工出的光电器件如有机光电二极管、有机太阳能电池等, 因其易加工、柔性好等优点, 受到了广泛的关注^[3~6]。然而与无机半导体不同, 共轭聚合物中的载流子迁移率往往偏低, 为 $10^{-1} \sim$

收稿日期: 2012-03-12; 收到修改稿日期: 2012-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(60976090)和天津大学自主创新基金(11060302029)资助课题。

作者简介: 张雅婷(1983—), 女, 博士后, 主要从事半导体纳米晶光电子学方面的研究。E-mail: yating@tju.edu.cn

导师简介: 徐章程(1970—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料制备和光学仪器等方面的研究。

E-mail: zcxu@nankai.edu.cn(通信联系人)

$10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 霍尔效应远不如在半导体材料中那样显著^[7,8], 所以很难用相同的方法得到令人满意的结果。基于共轭聚合物自身特点, 光电响应强而迁移率低, 飞行时间(TOF)方法成为测量共轭聚合物中载流子迁移率的常用方法^[2,9,10]。

本文利用自行搭建的 TOF 检测装置, 测量了聚合物中随温度变化的载流子迁移率。检测结果会因为参量选取不当而偏差很大。在此, 详细讨论了 TOF 检测体系搭建过程中对检测准确度有影响的一些限制因素和重要参数的选取。希望对同样使用 TOF 方法测量载流子迁移率的研究者有一定的帮助和启示。

2 TOF 检测方法

吸收光子能量后受激发的载流子处于无规则的热运动中。在外加电场的的作用下, 载流子会做定向移动, 定向移动的速度称为漂移速度。移动方向和载流子类型可以由外加电场选择。在电场作用下, 载流子平均漂移速度 v 与电场 E 成正比:

$$v = \mu E, \quad (1)$$

式中 μ 为载流子的漂移迁移率, 简称迁移率, 表示单位电场下载流子的平均漂移速度, 单位是 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。在漂移过程中会有一部分载流子被散射或被缺陷态俘获, 最终只有一部分载流子能够到达对面电极, 同时在外电路中会有瞬时电流产生。

用来做 TOF 检测的样品通常为三明治结构, 即中间层为厚度约 $1\sim 100 \mu\text{m}$ 的有机工作介质薄膜, 两侧的电极分别为铟锡氧化物(ITO)和 Al。

实验中采用如图 1 所示的电路来测量。聚合物中的本征载流子是空穴。以测量空穴迁移率为例, U 为加在两电极板之间的电压, ITO 一侧加正极, Al 一侧加负极。测量电子迁移率时 U 反向。选择脉冲宽度适当的激光, 激光光束通过透明 ITO 电极, 在一个薄层内(约 100 nm)被聚合物吸收, 吸收的能量转化为激子(电子-空穴对)。激子在外电场作用下分离为电子和空穴, 分别向正、负电极方向运动。电子迅速在正极复合, 空穴则在电场力的作用下向负电极方向漂移, 平均漂移速度为 μE 。测量瞬态电流可以确定载流子从一极穿过厚度为 d 的介质漂移到另一极所用的平均时间 t_{tr} , 称为渡越时间。根据公式“速度=位移/时间”, 很容易计算出载流子迁移率 μ ^[10], 即

$$\mu = \frac{d}{t_{tr} E} = \frac{d^2}{t_{tr} U}, \quad (2)$$

等式右边的量均为可测量。在检测电路中串联一个电阻分压并将该电压直接输入示波器检测, 利用欧姆定律就可以得到检测回路中的瞬态电流。

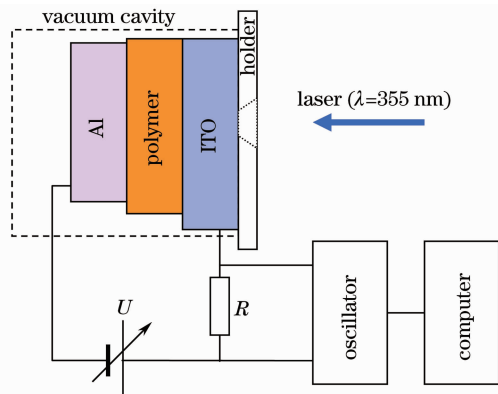


图 1 飞行时间检测装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of setup used in TOF measurement

3 分析与讨论

3.1 实验中的一些限制条件

3.1.1 光生载流子数量的限制

为保证载流子输运过程中电场强度均匀分布, 光生载流子的数量不能过大。光生电荷 Q 需要满足 $Q \ll CV$, 其中 C 为器件的有效电容。(2)式成立的必要条件是忽略漂移载流子之间的相互作用以及空间电荷效应。一般来说, Q 约为 $CV/100$ 时就能满足条件, 若器件的有效电容约为 10^{-9} F , 电压约为 10 V , 则产生的载流子数目约为 10^9 。

3.1.2 薄膜厚度的限制

在光照射薄膜表面后, 会在一个厚度为 d_e 的薄层中产生载流子。这个薄层的厚度只有满足 $d_e \ll d$ 的条件, 才能视载流子的穿越距离近似等于膜厚。对于吸收系数为 α 的材料, 载流子会在 $1/\alpha$ 厚度的薄层中产生。对聚合物而言, 这个厚度约为 100 nm , 要满足 d_e 约为 $d/100$ 的条件, 则用于 TOF 测量的样品的厚度约为 $10 \mu\text{m}$ 。这正是用于 TOF 的样品比一般光电(流)检测的样品要厚的原因所在。用均胶台旋涂的方法就很容易加工出微米厚的薄膜。

3.1.3 激发光脉宽的限制

对于载流子在聚合物中的渡越时间 t_{tr} 而言, 激发光的脉宽 t_{ex} 需要满足 $t_{ex} \ll t_{tr}$ 。在实验中, 选用的脉冲激光波长为 355 nm , 脉宽为 10 ns , 由 Nd:YAG 脉冲激光器产生。

3.1.4 外电路响应时间的限制

与激发光脉宽要求相似, 在检测中, 外电路是与

一恒压源和电阻构成的串联回路。当器件在不产生光生载流子时,往往视其为电容,可以用等效电容 C 来表示。载流子漂移过程中,器件中的光电介质可视为普通介质,所以将外电路实际上等效成一个 RC 回路。那么外电路的响应时间 $\tau = RC$, 需要满足 $\tau \ll t_{tr}$, 实验中 RC 约为 $t_{tr}/100$ 就能满足要求。

3.1.5 载流子在电介质中的弛豫时间 τ_0 的限制

对载流子而言,一部分穿越薄膜到达对电极,另一部分则会在电介质中被消耗掉。被电介质消耗的载流子数目 N 正比于 $\exp(-t/\tau_0)$ 。在 TOF 检测中,希望到达对面电极的载流子能够保持一定数目,所以 $\tau_0 \gg t_{tr}$ 。对于有机高分子材料而言这一点很容易满足。

3.1.6 对放大器和探测器的响应频率的限制

若要对输出的电压(流)信号进行放大,则需将信号先输入放大器,而后再输入如示波器等探测器进行测量。这时要求放大器和示波器的响应频率 f 需要满足 $1/f \ll t_{tr}$ 。对于瞬态信号的放大应使用高频放大器,高频的区间选择由待测信号的衰减时间决定。在实验中,用 Agilent 54622A 型示波器,响应频率为 100 MHz。

3.2 变温实现方法

检测中对样品温度的控制用半导体恒温实验台来实现。恒温台水平放置,用导热性好的样品架将样品固定在恒温台上。样品架水平的一面与恒温台充分接触,竖直的一面与样品充分接触,并在样品受光一侧开一入射窗口,窗口大小与入射光斑大小相当。为避免环境对样品温度的干扰,测量过程中需要将样品封闭在一个开有石英窗口的小真空腔内。真空腔壁上的引线柱可以引入或引出信号。

为了保证 TOF 检测环境的稳定,应尽量减少样品的光氧化,每次测试时,都要将样品封在腔内抽成真空。每次曝光测量后,需要暗室处理 5 ~ 10 min 再做下次测量。

3.3 分压电阻的选择

分压电阻的选取对 TOF 检测的准确度至关重要。根据外电路响应时间的限制,对外电路衰减时间的要求,需要先估算出电阻的取值范围,再选择适合阻值的电阻联入电路。把光电材料部分视为有效介质后,设器件的等效电容为 C , 其大小由 $C = \epsilon \epsilon_0 S/d$ 决定,其中 ϵ 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, S 为器件的面积, d 为有效介质的厚度。在粗略的估算中, ϵ 约为 3, $\epsilon_0 = 8.82 \times 10^{-12}$ F/m, S 约为 0.8 cm^2 , d 约为 $10 \text{ }\mu\text{m}$, 所以 C 的大小为 $10^{-9} \sim$

10^{-10} F。聚合物中载流子的渡越时间 $t_{tr} = 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 则当 R 满足 $R = t_{tr}/(100C)$ 时, $R < 1 \text{ M}\Omega$ 。

从信号的强度上考虑, R 应在允许范围内尽可能大,因为检测信号是取自电阻两端的瞬态电压,若电阻太小,电压信号过低以至于不能准确分辨和提取有效信息,这也就大大降低了实验的精度。

图 2 给出了 3 个分压电阻测得的瞬态电压(彩图请见网络电子版)。其中红色曲线表示 $R = 510 \text{ k}\Omega$, 黑色和绿色曲线分别表示 $R = 56.5 \text{ k}\Omega$ 和 $R = 9.67 \text{ k}\Omega$ 时的情况,蓝色虚线给出双对数坐标下 Scher-Montroll 型瞬态电流的两段,其延长线的交点就是渡越时间 t_{tr} 。从中可以清楚地看到小电阻分压的两条曲线给出的渡越时间基本一致。需要注意的是,在 $R = 510 \text{ k}\Omega$ 的电阻测出的瞬态曲线中,电流平台已不明显,若选更大的电阻就找不到电流平台和渡越时间点 t_{tr} 了。原因就是当 RC 电路的衰减时间 τ 约等于或大于 t_{tr} 时,两段衰减叠加在一起,干扰了 t_{tr} 的观测。从信号强度和信噪比分析,当两个电阻都可以给定 t_{tr} 时,多选用阻值较大的。综上可得电阻选择的原则,在能够清晰地辨别出 t_{tr} 的情况下,阻值越大越好。

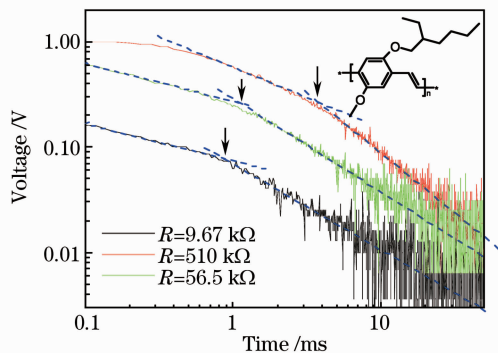


图 2 选用不同电阻测量的瞬态电压,其中 $U = 10 \text{ V}$, 测试温度 $T = 283 \text{ K}$, 介质材料为 MEH-PPV。插图中给出了其分子结构式

Fig. 2 Transient voltage of MEH-PPV sample detected under 3 resistances at $U = 10 \text{ V}$, $T = 283 \text{ K}$, the insert illustration gives the molecular structure of MEH-PPV

4 结果与讨论

聚合物中载流子的漂移分为两种类型,即与时间相关的分散漂移和与时间无关的非分散漂移^[11]。两种类型的漂移,最为显著的区别是在线性坐标下是否出现电流平台。对于分散漂移,线性坐标下没

有明显的电流平台,只有在双对数坐标下才能确定渡越时间 t_{tr} 。而对于非发射漂移,即使在线性坐标下电流平台依然显而易见。

实验中,用聚[2-甲氧基,5-(2-乙基-己氧基)-对苯乙炔](MEH-PPV)作为待测聚合物,其漂移类型程序呈发散型的特征。图3为MEH-PPV样品在双对数坐标下的瞬态电流,膜厚为 $2\ \mu\text{m}$,激发波长为 $355\ \text{nm}$,脉宽为 $10\ \text{ns}$,单脉冲电压为 $725\ \text{V}$,重复频率为 $10\ \text{Hz}$ 时的瞬态光生电流曲线,其中插图为线性坐标,大图为双对数坐标。从中能确定出电流平台和渡越时间;然而,在线性坐标下(如图3插图所示)则难以确定。

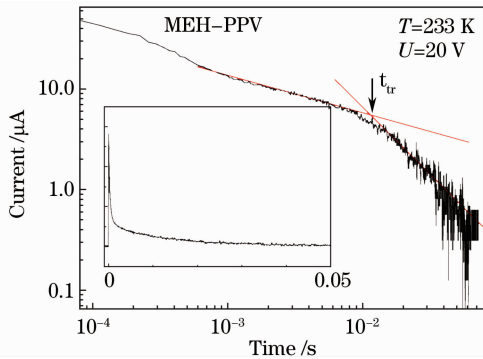


图3 MEH-PPV 薄膜在 $T=233\ \text{K}$, 电压 $U=20\ \text{V}$ 时的瞬态电流曲线

Fig. 3 Transient current curves of MEH-PPV at $T=233\ \text{K}$, $U=15\ \text{V}$

不同温度下,载流子的瞬态电流如图4所示,膜厚为 $2\ \mu\text{m}$,激发波长为 $355\ \text{nm}$,脉宽为 $10\ \text{ns}$,重复频率为 $1\ \text{Hz}$,单脉冲电压为 $730\ \text{V}$ 。根据每条曲线确定出的渡越时间 t_{tr} ,可以计算出不同温度下空穴的迁移率。在 $233\ \text{K}$, $273\ \text{K}$ 和 $313\ \text{K}$ 三个温度下,空穴的迁移率分别是 1.16×10^{-7} , 2.60×10^{-7} ,

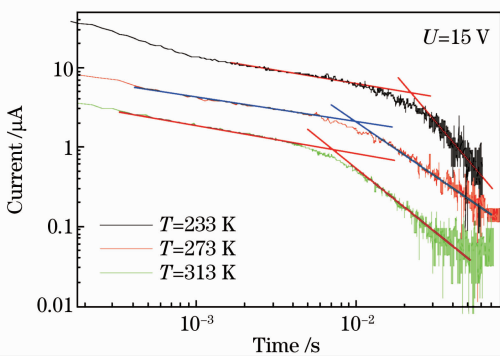


图4 $U=15\ \text{V}$ 时,MEH-PPV 样品在不同温度下的瞬态电流曲线

Fig. 4 Transient current curves of MEH-PPV at $U=15\ \text{V}$

$4.26 \times 10^{-7}\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

5 结 论

利用自行搭建的变温飞行时间检测系统,能够方便地测量出共轭聚合物和非晶等无序体系中的载流子迁移率。要得到准确可靠的结果,就要严格满足一些检测条件和要求。其中包括了对光生载流子数量、薄膜样品厚度、激发光脉冲宽度、检测外电路的响应时间、载流子在电介质中的弛豫时间和放大器探测器频率等的限制和要求。详细讨论了检测中分压电阻的选取和变温测量的实现。总之,只有根据待测材料恰当选取实验参数才能够获得准确可靠的测量结果。

参 考 文 献

- 1 W. Barford. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers[M]. Oxford: Clarendon Press, 2005
- 2 N. S. Sariciftci, N. Serdar. Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model[M]. Singapore and River Edge: World Scientific, 1997
- 3 K. H. Ong, S. L. Lim, H. S. Tan *et al.*. A versatile low bandgap polymer for air-stable, high-mobility field-effect transistors and efficient polymer solar cells[J]. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(11): 1409~1413
- 4 T. T. Xu, Q. Q. Qiao. Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells[J]. *Energy & Environ. Sci.*, 2011, **4**(8): 2700~2720
- 5 G. Li, V. Shrotriya, J. Huang *et al.*. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends[J]. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(11): 864~868
- 6 Provide organic opto-electric material with fast response [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2001, **425**(1): 53
用有机光电材料提供快速响应[J]. *激光与光电子学进展*, 2001, **425**(1): 53
- 7 Zhang Kefeng, Lin Xingchao, Zhang Liping *et al.*. Slight p-type HgCdTe and trapping mode photoconductive HgCdTe detectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, **48**(6): 060401
张可锋, 林杏潮, 张莉萍等. 弱 p 型碲镉汞材料和陷阱模式光导探测器[J]. *激光与光电子学进展*, 2011, **48**(6): 060401
- 8 Liu Juan, Li Su. Analysis of breakdown in GaAs photoconductive switch[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(12): 41~45
刘娟, 李苏. GaAs 光导开关暗态击穿原因分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(12): 41~45
- 9 E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch *et al.*. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(18): 120179~120181
- 10 Cui Yiping, Yang Zhengming, Wei Yu. Progress of the study on Photorefractivity in Polymers [J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **21**(5): 403~408
崔一平, 杨正名, 韦钰. 聚合物光折变的研究进展[J]. *中国激光*, 1994, **21**(5): 403~408
- 11 H. Bässler. Dispersive and non-dispersive transport processes in polymers[J]. *Chem. & Mater. Sci.*, 1989, **80**: 35~44