

文章编号:1007-2780(2013)05-0810-05

渡越时间方法测量系统研究

康兰兰¹, 郭 兴¹, 王 蓉², 康智慧², 高锦岳²

(1. 河南建筑职业技术学院, 河南 郑州 450000, E-mail: kll2512@163.com;

2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130022)

摘 要: 载流子迁移率是半导体材料的一项重要参数, 而有机材料的载流子迁移率较低, 限制了一些传统方法的使用。文章建立了一套用于测量有机材料载流子迁移率的渡越时间(TOF)法实验系统, 着重介绍了实验系统中各元件的作用及要求, 实验关键技术参数等。该实验系统的主要特点是把激发光源同时作为外触发光源, 消除实验中杂散信号的干扰, 得到清晰的信号。同时利用实验系统对无机材料 Se, 有机共轭聚合物材料 MEH-PPV 的载流子迁移率进行测量, 结果表明: 该实验系统组建方便, 快捷, 可以较好用于测量有机材料低载流子迁移率, 具有一定的实用价值。

关 键 词: 渡越时间; 载流子迁移率; Se; MEH-PPV

中图分类号: TN383.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132805.0810

Measurement System of Time-of-Flight Method

KANG Lan-lan¹, GUO Xing¹, WANG Rong², KANG Zhi-hui², GAO Jin-yue²

(1. He'nan Technical College of Construction, Zhengzhou 450000, China, E-mail: kll2512@163.com;

2. Physics College, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: Carrier mobility is an important parameter for semiconductor materials, however, the low carrier mobility of the organic materials limits the applications of some conventional methods in these materials. In this paper, the time-of-flight (TOF) experiment system is developed to measure the carrier mobility of organic materials. The role and requirements of each component in the experiment system and the key technical parameters of the experiment are introduced. The main feature of the experiment system is that a laser is employed as an excitation light source at the same time as the external trigger mode, to eliminate the disturbance from stray signal and get a clear signal. The carrier mobilities of the inorganic material Se and the organic conjugated polymer material MEH-PPV were characterized by this experiment system, which confirmed it is rational and success. Experimental results show that our experiment system could be set up fast and conveniently in measuring the low carrier mobility of organic materials. It will be valuable for practical applications.

Key words: TOF; carrier mobility; Se; MEH-PPV

1 引 言

半导体材料的载流子迁移率是材料的固有属性, 是材料传递空穴或电子的能力, 对器件的发光

性能有着决定性的影响, 是半导体材料的重要参数。

目前测量载流子迁移率的方法很多, 如霍尔效应法、电压衰减法、外加电场极性反转法等。对

收稿日期: 2013-04-03; 修订日期: 2013-06-09

作者简介: 康兰兰(1981—), 女, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事光电方面教学工作。

于有机半导体材料,其载流子迁移率特别小,限制了传统方法的使用,常用的方法是渡越时间(TOF)方法^[1-2]。TOF方法理论计算比较简单,但是搭建一套简单可行的TOF实验装置,并且在实验中实现多种实验条件的匹配一直是难点,同时如何消除实验中的干扰信号,得到清晰的实验信号也一直是TOF方法寻求的目标。本文组建一套TOF实验系统,并对系统的组建方式进行讨论,组建中的一些小技巧也直接影响了实验信号的获得与实验结果的准确性。此套实验系统能够较好地用于低载流子迁移率的有机材料测量,为有机材料载流子的特性研究提供了重要的实验方法操作依据和参考价值。

2 实 验

2.1 实验系统的建立

由半导体理论可知,在光照下,材料由于吸收光子而产生光生载流子,在电场作用下,载流子会发生定向移动,其运动速度在很大程度上受到材料本身载流子迁移率 μ 的影响,而载流子迁移率 μ 与其在材料内部运动的时间 t 、位移 d 及电压 V (电场强度 E)满足如下的定量关系:

$$\mu = \frac{d}{Et} = \frac{d^2}{Vt} \quad (1)$$

这样,我们便可以通过电学方法测量材料的载流子迁移率,这便是TOF法测量载流子迁移率的基本原理。由此公式可计算出载流子迁移率 μ 。

根据TOF法测量载流子迁移率的基本原理,我们设计了一套测试系统,如图1所示。该系统主要通过测量载流子流过一定厚度的薄膜材料所用的时间 t (渡越时间),从而获得载流子迁移率的。

如图1所示,当激光入射到系统时首先被分

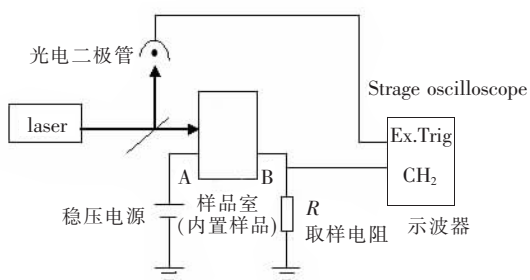


图1 TOF实验系统

Fig. 1 Experiment of TOF

成两束,一束照射在光电二极管上,用于触发示波器;另一束照射在样品上使得样品内部表面产生光生载流子。光生载流子在外加电场的作用下发生定向移动形成光电流。当光生载流子从样品的一端移动到另一端时,与电极处的载流子附合而消失,流过外电路的光电流随之消失,因此示波器采集的信号真实地反映出光电流随时间变化的信息。这样,根据光电流随时间的变化曲线(TOF曲线),即可确定光生载流子在薄膜内的渡越时间,从而根据公式(1)确定出样品的载流子迁移率。

实验中采用固体Nd-YAG激光器,其作用是提供一定频率的光信号,对样品产生光激发,使样品表面产生自由电荷。其输出光波长为1064 nm,采用倍频晶体后可以输出532 nm,355 nm波长的光,要根据所研究的材料选取对应的波长,选用的波长应与材料吸收谱线的峰值波长相匹配,使材料能够产生较多的光生载流子;实验中的稳压电源在样品两端加上电压,电压从0~200 V可调;被测样品本身构成测试电路的一部分,样品制成薄膜结构,两端分别镀上ITO电极(半透明)和Al电极(ITO阳极/材料薄膜/金属阴极),半透明是为了方便激励光的入射,样品阳极和电压源相连,阴极通过取样电阻和地相连,用TOF方法测量载流子迁移率时,样品厚度通常在1~10 μm ;实验中将样品置于真空样品室内,样品室含有透明窗口,利于激光的入射,且其内部温度可调;光电二极管接收入射光脉冲信号,其输出信号用作示波器的外触发;取样电阻阻值要远小于样品电阻(样品电阻一般为几百千欧姆或者更大),实验系统中取样电阻0~199 k Ω 可调,实验中得到的曲线实际是取样电阻两端的电压-时间曲线,由于取样电阻和样品串联,取样电阻上的曲线可以反映样品上的实验过程,在保证获得好的实验曲线基础上,电阻越小,测量结果越接近真实值;示波器用于提取取样电阻两端的电压信号,由于取样电阻两端的电压与光电流成正比,因此,示波器提取的电压信号能够真实反映光电流的信息,即样品内光生载流子的移动规律。实验中采用的示波器是Tektronix TDS 3032示波器。

2.2 TOF实验中需要满足的关键性条件

首先,选择激光脉宽足够短,满足 $T_p \ll t$ 。

图2是材料表面光生载流子产生、传输的原

理图。样品由于吸收激励光的能量而在距光照表面一定厚度 δ 内产生光生载流子,在外加电场的作用下,电子向阳极运动,空穴则向阴极移动,即形成所谓的光电流。 d 是样品的厚度,近似认为是光生载流子移动的距离,样品表面产生光生载流子的厚度相对样品的厚度必须足够小,即 $\delta \ll d$,这就要求激励源的脉宽足够短,同时,由于测量的是光生载流子的渡越时间 t ,只有激光的脉宽 T_p 远小于载流子的移动时间 t ($T_p \ll t$) 时,才能测出载流子流过材料后光电流的骤降过程。同时也要注意产生光生载流子的深度不能太小,以免光生载流子太接近材料表面而被表面存在的缺陷捕获,影响瞬态电流的产生。

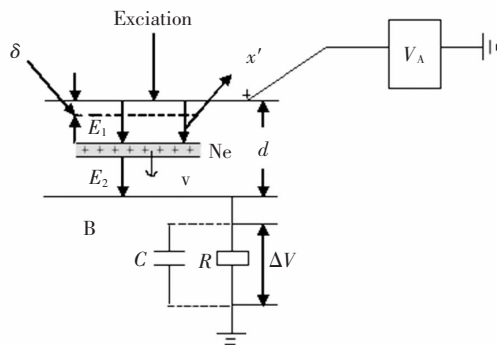


图 2 TOF 测量载流子迁移率的原理图^[3]

Fig. 2 Schematics of measuring carrier mobility by TOF

其次,激励光要足够弱,使产生的光生载流子远远小于电极上的电荷。

由于光生载流子的出现会在一定程度上影响样品内部电场分布,使载流子层在移动过程中与两电极间的电场强度发生改变,其大小与载流子的位置有关。如图 2 所示,当空穴层移动到 x' 处时,该电荷层引起与上、下两电极间内部电场强度发生变化,可表示为:

$$E_1(x') = E_A - \frac{4\pi Ne}{\epsilon A} \left(1 - \frac{x'}{d}\right)$$

$$E_2(x') = E_A + \frac{4\pi Ne}{\epsilon A} \frac{x'}{d}$$

式中, N 为光载流子的数量。只有满足: $4\pi Ne/\epsilon A \ll E_A$ 时,光生载流子引起的电场强度的变化才可忽略,薄膜内部电场可近似认为 $E_A = V_A/d$ 。因此,入射光强要足够弱,以确保光生载流子数量在一定的范围内,远远小于电极上的电荷。

最后,取样电阻阻值要远小于有机材料阻值。系统电路中取样电阻与样品串联,在实际测量过

程中,近似认为电源的电压全部加在样品上,由电路分析可知,只有满足取样电阻阻值远小于有机材料的阻值时,外加电压才可近似认为全部加在待测有机样品上。另外,取样电阻及线路都存在一定的电容,要保证实验的测量精度,得到稳定的 TOF 信号,就要选择合适的 RC , 即 $RC \ll t$, R 为取样电阻阻值, C 为样品电容,线路电容等分布电容之和。

3 结果与讨论

3.1 TOF 方法测量 Se 的渡越时间

本套测试系统主要用于有机材料的载流子迁移率测量,为验证系统的准确性,首先对载流子迁移率相对较大的无机材料 Se 进行测试,以期最终过渡到有机材料载流子迁移率的研究。

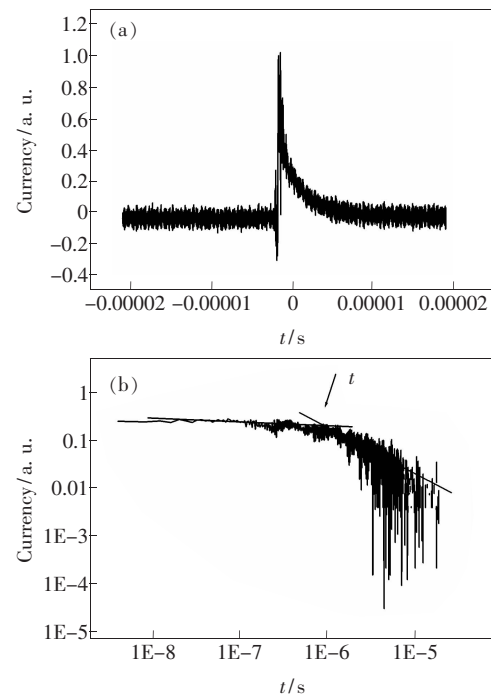


图 3 (a)Se 的 TOF 曲线;(b)用 Scherr-Montroll 方法^[4]处理后的 TOF 曲线。

Fig. 3 (a) TOF signal of Se; (b) TOF curve treated by Scherr-Montroll method.

图 3(a)是无机材料 Se 的 TOF 实验曲线,入射光脉冲波长 532 nm,可观察到在激光激发瞬间光电流迅速增加,而后产生一个尖峰,随着时间延长电流逐渐减小,表示光生载流子完成从正电极到负电极的移动过程。Se 的 TOF 曲线有一个很明显的尖峰,其后有一个长长的托尾,尖峰的出现

定义为有散射的情况。此情况下载流子的渡越时间不能从图中直接读得,要通过 Scherr-Montroll 方法对图形进行变换得图 3(b),传输的散射特性表现在光电流上即为光电流持续的减小,在图 3(b)中两段曲线上分别取切线,两切线交点处对应的时间即为渡越时间,该时间为 $t = 9.015 \times 10^{-7}$ s,表明在这一时刻足够多的电荷运动到相反的电极,引起了曲线斜率的突然变化,这种曲线是典型的散射曲线。实验中电压 $U = 90$ V, Se 膜厚度 $d = 5.5 \mu\text{m}$, 取样电阻 $R = 1.5 \text{ k}\Omega$, 计算得到 $\mu = 3.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$, 与报道数量级相符^[5-8]。TOF 方法对 Se 材料的研究是准确的,证实了实验系统的准确性。

3.2 TOF 方法测量 MEH-PPV 的载流子迁移率

共轭聚合物材料在光发射二极管、场效应晶体管、太阳能电池等发面有着广泛的应用。

实验中使用的样品为 ITO/MEH-PPV 薄膜/AL 结构, 选用 Nd-YAG 激光器二倍频激发波长 532 nm, 重复频率 1 Hz, 脉宽 20 ns, 激光从 ITO 一侧照射样品, ITO 接正电极, AL 接负电极。

搭建实验系统初期采用信号自触发方式, 此时激发光源可能会产生随机噪声, 用示波器观察时噪声信号也同时存在, 影响观察。随后, 我们把作为激发光源的激光同时作为外触发光源, 此触发信号强度大, 可消除示波器上的噪声影响, 得到清晰的信号。

图 4(a) 是 MEH-PPV 的 TOF 曲线, 可以观察到也是散射的情况, 对于有机材料, 其载流子迁移率很低, 多数是有散射情况, 仍通过 Scherr-Montroll 方法对图形进行变换得图 4(b), 从图中读出载流子在薄膜内迁移时间为 $t = 4.08 \times 10^{-5}$ s, 本实验中 MEH-PPV 以四氢呋喃为溶剂, 浓度 20 mg/mL, 实验结果为: 外加电压 $U = 112$ V, 测得 MEH-PPV 成膜厚度 $d = 1 \mu\text{m}$, 渡越时间 $t = 4.08 \times 10^{-5}$ s, 求出载流子迁移率 $\mu = 2.19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

在随后的实验中也变换了温度, 观察不同温度对实验的影响, 发现随着温度的降低, TOF 曲线散射的越厉害。对于有机材料, 结构上属于短程有序, 跃迁机制为跳跃性传导。在讨论 TOF 曲线散射与非散射情况时, 通常采用 Borsenberger^[9] 和 Bassler^[10] 提出的 Gauss 无序模型。该模型提出薄膜中电荷传输过程中两个重要的衡量参数是能量无序参数和位置无序参数, 而且这两传输点

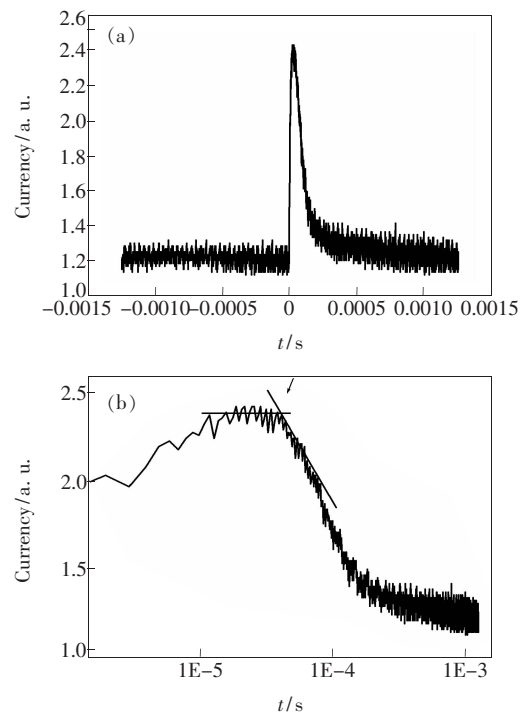


图 4 (a) MEH-PPV 的 TOF 曲线; (b) Scherr-Montroll 方法处理后的曲线。

Fig. 4 (a) TOF signal of MEH-PPV; (b) TOF curve treated by Scherr-Montroll method.

都是 Gauss 分布的, 光激发下产生的电荷在薄膜中移动之前先有一个能量释放过程, 先要达到一个平衡能, 而后再在外电场的作用下在薄膜中移动。当达到平衡能的时间短于迁移时间并且薄膜内部没有深缺陷存在时观察的曲线是无散射的情况, 既电流有部分平台; 反之, 曲线是有散射情况, TOF 信号只是表现出一个尖峰。当外界温度降低时, 对载流子提供的能量不足以使其快速达到平衡能, 故 TOF 曲线表现出一个尖峰, 并且温度越低, 散射越严重。甚至达到 Scherr-Montroll 方法也不可使用的结果。

4 结 论

建立一套 TOF 实验系统, 通过对两种材料 Se、MEH-PPV 的渡越时间测量与计算, 验证了我们建立的 TOF 系统测量有机聚合物载流子迁移率的可行性。实验系统搭建中关键的一点是把激发光源同时作为外触发方式以增大触发信号强度, 消除示波器上的噪声影响, 得到清晰的信号。此套实验系统组建方便、快捷, 能有效地对有机材料光电特性进行研究, 较好用于测量有机材料低载流子迁移率。

