

УДК 535.37; 537.31

А.В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ, А.П. КОХАНЕНКО, И.В. РОМАНОВ

**МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДРЕЙФОВОЙ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ИЗЛУЧАЮЩИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ¹**

Проводится сравнительный анализ методик измерения подвижности тонких излучающих плёнок на основе полимерных органических полупроводниковых материалов. Формулируются требования к конструкции и материалам образцов экспериментально исследуемых излучающих структур.

Ключевые слова: переходная электролюминесценция, время-пролётный метод, подвижность носителей заряда, органические полупроводники.

За последние десятилетия появилось множество электронных и оптоэлектронных устройств, работа которых основана на использовании полимерных органических полупроводниковых материалов. Небольшая стоимость и простота технологии изготовления таких электролюминесцентных устройств [1] позволили в короткие сроки создать плоские широкоформатные дисплеи. Однако низкая подвижность органических полупроводников ограничивает рабочие характеристики устройств на их основе [2]. Так, подвижность и излучательное время жизни носителей заряда, наряду с квантовой эффективностью являются важными факторами, ответственными за яркость светодиодных дисплеев на органических полупроводниках.

Перенос носителей заряда в органических полупроводниковых материалах является прыжковым, т.е. все состояния носителей заряда являются локализованными (за исключением делокализации π -электронов в пределах сегментов сопряжения в сопряжённых полимерах). Туннельный прыжок между сегментами различных цепей либо одной цепи является фактором ограничивающим быстроту процесса переноса носителей заряда. Переходы между локализованными состояниями осуществляются путём туннельных прыжков с участием фононов [3].

Существуют несколько экспериментальных методов исследования процессов переноса заряда в органических полупроводниковых материалах. Одним из самых надёжных методов определения подвижности носителей заряда является время-пролётный (ВП) метод. Он основан на регистрации фототока в материале при воздействии на материал импульсов света короткой длительности [4]. Важным преимуществом ВП-метода является возможность определения дрейфовой подвижности электронов и дырок за счёт изменения полярности приложенного напряжения на электродах в структуре.

На рис. 1 представлена схема измерения подвижности носителей заряда в органическом полупроводнике. Образец представляет собой трёхслойную структуру анод/активный слой/катод. Анод изготавливается из прозрачного в видимой области спектра проводящего материала слоя $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO). Катод не пропускает световое излучение и состоит из слоёв кальция и алюминия. Со стороны прозрачного контакта на образец подаются импульсы света длительностью несколько единиц наносекунд. Длину волны падающего на образец света необходимо выбирать вблизи максимума поглощения активного слоя. К образцу прикладывается напряжение смещения 2–40 В. Величина фототока снимается с резистора, включённого в электрическую цепь по схеме на рис. 1. На рис. 2 можно отметить три характерных участка кривой фототока: 1) быстрое нарастание, связанное с возникновением «пакета» заряда в активном слое при облучении светом (всплеск характеризует заряд ёмкости образованной контактами структуры); 2) появление горизонтального плато за счёт дрейфа «пакета» носителей заряда в активном слое под действием приложенного электрического поля F ; 3) медленный спад при уменьшении количества носителей заряда в «пакете» при достижении контакта.

Подвижность носителей заряда можно определить из выражения

$$\mu = \frac{d}{F \cdot t_{\text{tr}}}, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при поддержке Госзадания ГР № 01201256281.

где d – толщина активного слоя; F – напряжённость электрического поля; t_{tr} – время пролёта носителей заряда через образец.

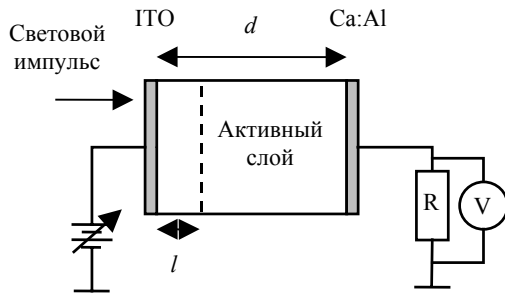


Рис. 1. Схема измерения подвижности носителя заряда времяпролётным методом

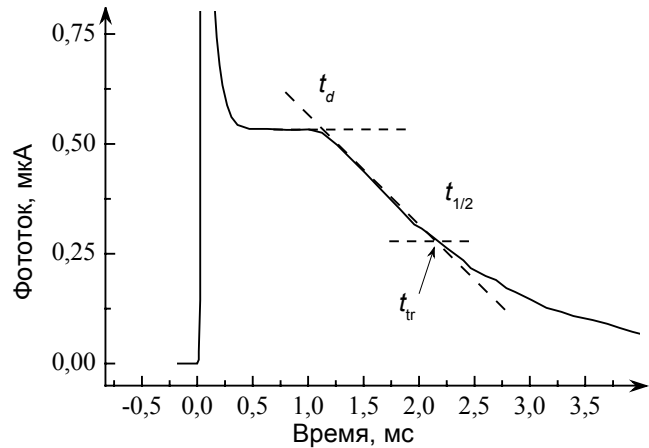


Рис. 2. Релаксация фототока для трёхслойной структуры на основе органического полупроводника [5]. Штриховые линии показывают способ определения времени задержки t_d и пролёта t_{tr}

Принят ряд методик определения величины времени пролёта t_{tr} носителей заряда [3–6]. В одном случае время задержки (t_d , рис. 2), соответствующее изменению кинетики тока, принимают за время пролёта (транзита) t_{tr} носителей заряда. В других работах время пролёта t_{tr} носителей заряда выбирается по уровню половины величины фототока на участке плато ($t_{1/2}$, рис. 2). Параметр дисперсии подвижности носителей заряда определяется выражением [3]

$$W = \frac{(t_{1/2} - t_d)}{t_{1/2}}. \quad (2)$$

Условие применимости времяпролётного метода для измерения дрейфовой подвижности носителей заряда: толщина полупроводника d много больше толщины слоя оптического поглощения l (рис. 1):

$$d \gg l \approx \alpha^{-1}(\lambda), \quad (3)$$

где α – коэффициент оптического поглощения на длине волны излучения λ . Для этого необходимо выбирать длину волны светового импульса λ вблизи максимума поглощения. Это позволит обеспечить максимальный градиент концентраций носителей заряда, что приводит к лучшему разрешению времени пролёта носителей заряда через толщу активного слоя. Расчет распределения интенсивности света в активном слое для различных значений коэффициента поглощения представлен на рис. 3.

Свет проходит через прозрачный контакт ITO (рис. 1) и генерирует электрон-дырочную пару в активном слое. Количество носителей заряда, генерируемых в слое пропорционально интенсивности света I в нём

$$n(x) \sim \eta \tau I(x) \sim I(x), \quad (4)$$

где η – квантовая эффективность; τ – время жизни носителей заряда. В начальный момент времени распределение концентрации носителей заряда $n(x)$ в активном слое прямо пропорционально интенсивности $I(x)$. Толщину слоя оптического поглощения l можно определить как расстояние x от контакта ITO, при котором происходит уменьшение интенсивности света в e раз (рис. 3).

Например, если в качестве активного слоя

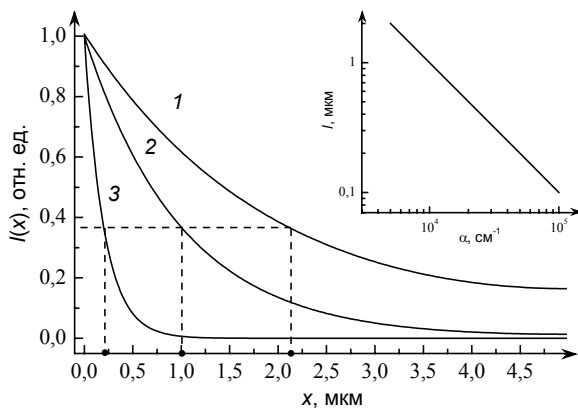


Рис. 3. Распределение интенсивности света в активном слое. Кр. 1, 2 и 3 соответствуют значению коэффициента поглощения α : $5 \cdot 10^3$, $1 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4$ см^{-1} . На вставке приведена зависимость толщины слоя оптического поглощения от коэффициента поглощения

выбран МЕН-PPV, то на длине волны 480 нм с коэффициентом поглощения равным $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [5], толщина слоя оптического поглощения l приблизительно равна 0,25 мкм. При такой величине l толщина активного слоя d должна быть не меньше 2,5 мкм. Если использовать вторую гармонику Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм), то величина l становится равна 0,42 мкм, а необходимая толщина активного слоя d будет не меньше 4,2 мкм.

Поэтому метод переходной электролюминесценции (ПЭЛ) может рассматриваться как основной метод изучения подвижности основных носителей заряда в плёнках субмикронной толщины, когда применения ВП-метода невозможно из-за большой по сравнению с толщиной плёнки глубины оптического поглощения. Основой ПЭЛ является анализ интенсивности переходной электролюминесценции органического светодиода при пропускании через него электрического тока.

Измерения подвижности методом переходной электролюминесценции проводятся по схеме, представленной на рис. 4.

Для получения точных значений о подвижности носителей заряда в активном слое светодиода желательно использовать трёхслойную структуру (анод/эmissiveнный слой/катод). На практике в такой структуре не всегда удаётся получить приемлемый для измерений уровень электролюминесценции, что приводит к трудности её регистрации в присутствии шумов измерительной схемы и фона. А значит, возрастает погрешность измерения подвижности заряда при малых значениях электрического поля, приложенного к контактам структуры. Введение транспортных слоёв позволяет увеличить световой поток органических светодиодов и уменьшить рабочие напряжения.

Определим необходимые условия, при которых введение транспортного слоя в состав светодиода не скажется на возможности определения подвижности и параметра дисперсии подвижности носителей заряда эmissiveнного слоя. Для исключения влияния запаздывания носителей заряда в транспортном $t_{tr,b}$ -слое на результаты измерений подвижностей заряда в эmissiveнном слое $t_{tr,a}$, следует выбирать материалы транспортных слоёв со значением подвижности носителей заряда в них много больше, чем подвижность носителей в эmissiveнном слое. Тогда временами пролёта носителей через транспортные слои можно пренебречь, т.е. $t_{tr} = t_{tr,a} + t_{tr,b} \approx t_{tr,a}$.

Кроме этого, на определение подвижности носителей заряда эmissiveнного слоя влияет распределение электрического поля по слоям. Рассмотрим структуру анод/транспортный слой/эmissiveнный слой/катод (рис. 4). Будем рассматривать один тип носителей (дырки). Через структуру пропускается импульсный ток i , при этом к контактам структуры прикладывается напряжение U . Для токов и падений напряжений в эmissiveнном (i_a и U_a) и транспортном (i_b и U_b) слоях в стационарном приближении справедливы выражения

$$i = i_a = i_b, \\ U = U_a + U_b = \frac{j_a d_a}{\sigma_a} + \frac{j_b d_b}{\sigma_b}, \quad (5)$$

где σ_a, σ_b – удельная проводимость эmissiveнного и транспортного слоёв; j_a, j_b – плотность тока в эmissiveнном и транспортном слоях; d_a, d_b – толщина эmissiveнного и транспортного слоёв. Выражение (1) для подвижности эmissiveнного слоя можно записать следующим образом:

$$\mu_a = \frac{d_a}{F_a \cdot t_{tr,a}}. \quad (6)$$

В выражении (5) проводимость транспортного слоя σ_b много больше проводимости эmissiveнного слоя σ_a , поэтому можно считать что всё прикладываемое к структуре напряжение падает в эmissiveнном слое $U \approx U_a$, т.е. $F(d_a + d_b) \approx F_a \cdot d_a$, где F_a, F – напряжённость электрического поля в эmissiveнном слое и в структуре в целом. Тогда выражение (6) для подвижности носителей заряда в эmissiveнном слое можно записать как

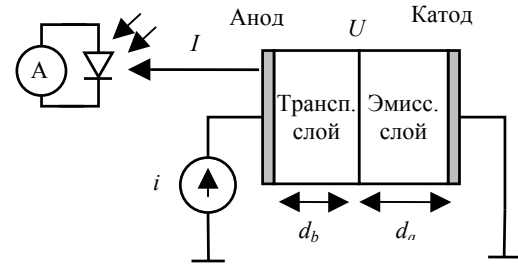


Рис. 4. Схема измерения подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции

$$\mu_a = \frac{d_a(d_a + d_b)}{U \cdot t_{tr}}, \quad (7)$$

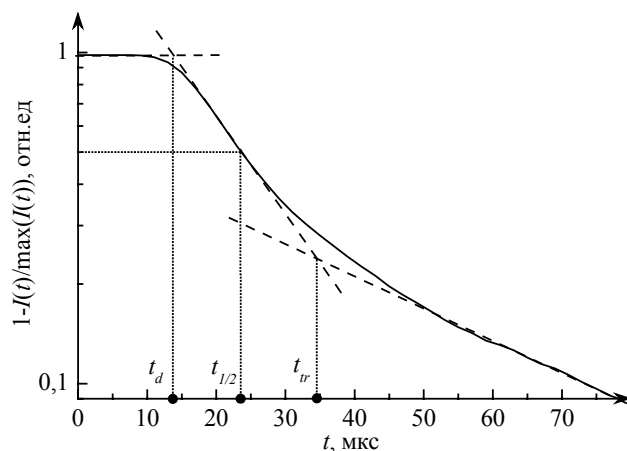


Рис. 5. Релаксационная кривая нормированной интенсивности переходной электролюминесценции. Штриховые и пунктирные линии показывают способ определения времени задержки t_d и пролёта t_{tr} . $I(t)$ – интенсивность электролюминесценции

эмиссионном слое структуры типа анод/транспортный слой/эмиссионный слой/катод при условии значительного превышения подвижности и удельной проводимости транспортного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brow A.R., et al. // *Nature*. – 1990. – V. 347. – P. 539.
2. Redecker M., Bradley D.D.C., Inbasekaran M., et al. // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11. – No 3. – P. 241.
3. Никитенко В.Р., Тютнев А.П. // *ФТП*. – 2007. – Т. 41. – Вып. 9. – С. 1118–1125.
4. Borsenberger P.M. and Weiss D.S. *Organic Photoreceptors for Xerography*. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 768 p.
5. Shi Q.M., Hou Y.B., Lu J., et al. // *Chin. Phys. Lett.* – 2006. – V. 23. – No. 4. – P. 950.
6. Тамеев А.Р., Никитенко В.Р., Лыпенко Д.А., Ванников А.В. // *ФТП*. – 2009. – Т. 51. – Вып. 9. – С. 1840–1845.
7. Pinner D.J., Friend R.H., and Tessler N. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – No. 9. – P. 5116.
8. Nikitenko V.R. and Seggern H. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 103708.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: drsuvar@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.13.

Войцеховский Александр Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой;
Кокханенко Андрей Павлович, д.ф.-м.н., профессор;
Романов Илья Владимирович, к.ф.-м.н., мл. науч. сотр.

A.V. VOITSEKHOVSKII, A.P. KOKHANENKO, I.V. ROMANOV

METHODS OF CHARGE CARRIERS DRIFT MOBILITY MEASUREMENT IN EMITTING STRUCTURES BASED ON POLYMER ORGANIC SEMICONDUCTING MATERIALS

In this work comparative analysis of drift mobility measurement methods in thin emitting films based on organic polymer semiconducting materials is carried out. Requirements to construction and materials of experimentally treated emitting samples are formulated.

Keywords: transient electroluminescence, the time-of-flight method, the mobility of the charge carriers, organic semiconductors.