

V₂O₅ 电极修饰对 C₆₀/Pentacene 双层异质结场效应晶体管性能的影响*

赵赓¹⁾ 程晓曼^{1)2)†} 田海军²⁾ 杜博群¹⁾ 梁晓宇²⁾ 吴峰¹⁾

1) (天津理工大学理学院, 天津 300384)

2) (天津理工大学材料物理研究所, 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

(2012年4月24日收到; 2012年5月12日收到修改稿)

制备了用过渡金属氧化物 V₂O₅ 修饰 Al 源、漏电极的 C₆₀/Pentacene 双层异质结有机场效应管. 该构型器件与未修饰器件相比, 呈现出典型的双极型晶体管传输特性. 电子迁移率和空穴迁移率分别达到 $8.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 阈值电压分别为 25 V 和 -25 V. 器件性能改善的原因主要是由于插入 V₂O₅ 修饰层后, 可以明显降低 Al 电极与 Pentacene 之间的接触势垒, 提高空穴的有效注入, 从而使电子和空穴的注入接近平衡. 研究表明, 采用 V₂O₅ 修饰电极方法, 是制备低成本、高性能的双极型有机场效应管并实现其商业应用的有效途径.

关键词: 有机场效应晶体管, 双极型, 异质结, 过渡金属氧化物

PACS: 85.30.Tv, 73.40.Lq, 72.80.Ga

1 引言

有机场效应晶体管 (OFET) 因其良好的柔韧性、制造工艺简单、适合低温、低成本和大面积集成及在电子信息领域的巨大应用潜力而受到广泛关注^[1-5]. 近年来单极型 OFET 已经发展到非晶硅器件的水平, 因而实际的应用研究被提到了日程. OFET 的重要应用领域之一是集成电路, 而构筑高效的有机集成电路, 高噪声容限、低功耗的互补电路是不可缺少的技术^[6,7]. 这就需要 OFET 在双极型的模式下工作, 即在单一器件中同时存在电子和空穴沟道. 因而双极型有机场效应晶体管 (AOFET) 成为有机电子器件领域的研究热点. 目前报道的 AOFET 器件结构主要分为单层双极性材料、混合体异质结和双层异质结三种. 其中, 双层异质结 AOFET 由于可以方便有效地将高迁移率的 P 型和 N 型材料结合于同一晶体管, 并且有利于提高膜的有序度, 是有望实现高性能 AOFET 的重

要途径.

对于构筑双层异质结 AOFET, 选择具有良好传输特性的半导体材料至关重要. 在众多的有机半导体材料中, Pentacene 和 C₆₀ 分别是现阶段性能最优秀的 P-沟道和 N-沟道材料. 目前基于 Pentacene 和 C₆₀ 的单极型场效应晶体管的空穴迁移率和电子迁移率已分别达到 $5.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[8,9]. 在此基础上, 由 Pentacene 和 C₆₀ 构成的双层异质结 AOFET 的研究也有了报道. Kuwahara 等^[10] 研制的 C₆₀/Pentacene AOFET 在真空条件下空穴与电子迁移率分别达到 $6.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. Hu 等^[11] 制备的 Pentacene/C₆₀ 的 AOFET, 在大气环境中空穴与电子迁移率分别可以达到 $2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 但阈值电压分别为 -2.3 V 和 66 V, 非常不对称, 特别是 N-沟道的阈值电压为 66 V, 相对较大. 总之, 虽然这些器件研究取得了很大的进展, 但与同种材

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076065) 和天津市自然科学基金项目 (批准号: 07JCYBJC12700) 资助的课题.

† E-mail: chengxm@tjut.edu.cn

料单极型器件相比,性能还低很多,两种载流子的注入也不平衡,很大程度上限制了其实际应用.在影响 AOFET 器件性能的诸多因素中,金属源、漏极与有机材料之间的接触问题是制约其性能提高的一个重要原因.因此,选择合适的金属电极材料,降低接触势垒是 AOFET 研究工作中亟待解决的问题.目前大多数报道的 AOFET 中均采用金属 Au 作为对称源、漏电极. Au 虽然具有良好的导电性、热稳定性和较高的功函数等特性,但只适用空穴的注入,不利于电子的注入,以至于不能使两种载流子有效堆积共存形成 P-型和 N-型传输沟道.另外, Au 的高成本也限制了其商业应用.相对于 Au 来讲,金属 Al 具有低成本、良好的接触特性和较强耐腐蚀性的优点,被广泛应用于集成电路.但是由于 Al 的功函数太低,影响了空穴的有效注入.最近,有一些报道在单极型 OFET 器件中,用高功函数的过渡金属氧化物 (WO_3 , MoO_3 , V_2O_5) 修饰金属电极,有效改善了电极与有机半导体之间的接触,提高空穴的注入^[12-15].因而,把这种过渡金属氧化物材料修饰电极的方法引进制备低成本、高性能的 AOFET 是一种新的重要尝试.

本文报告了采用过渡金属氧化物 V_2O_5 修饰 Al 源、漏电极,制备底栅中间接触 C_{60} /Pentacene 双层异质结 AOFET.相对于未修饰的器件,该构型

器件呈现出典型的双极型晶体管传输特性,迁移率明显提高,达到近乎平衡的电子和空穴注入.

2 实验

基于 C_{60} /Pentacene 双层异质结底栅中间接触 AOFET 结构如图 1 所示.器件制备过程如下:预先清洗的图案化氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃作为栅极;浓度为 50 mg/mL 的 PMMA 旋涂在 ITO 上充当绝缘层,其厚度为 390 nm;旋涂好的基片在 Ar 保护气体下 120 °C 退火处理 2 h;接着,有源层 Pentacene (20 nm) 以约 0.1 Å/s 的速率通过真空蒸镀沉积在 PMMA 绝缘层上;然后,修饰层 V_2O_5 (10 nm) 和金属 Al (150 nm) 以 0.3 Å/s 的速率先后通过掩模板蒸镀在 Pentacene 薄膜上, V_2O_5 /Al 双层源、漏电极的长度和宽度分别为 80 μm 和 5 mm;最后, C_{60} (30 nm) 有源层以约 0.2 Å/s 的速率真空蒸镀沉积在金属 Al 电极以及 Pentacene 层上.蒸镀过程中,系统的真空度维持在 2×10^{-4} Pa 以下.所用真空镀膜设备为 Edwards Auto-500,膜厚及成膜速率由 FTM-V 型膜厚检测仪监控.器件的电学特性由两台 Keithley 2400 源测量仪和 Keithley 485 微电流计组成的测试系统测量.所有测量过程均在 Ar 气保护的室温环境下进行.

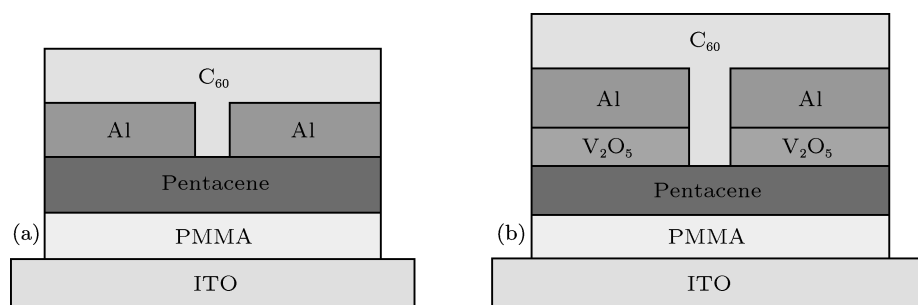


图 1 基于 C_{60} /Pentacene 双层异质结 AOFET 结构示意图 (a) 用 Al 作为源、漏电极; (b) 插入 V_2O_5 修饰 Al 源、漏电极

3 结果与分析

图 2 为仅用 Al 作为源、漏电极的 C_{60} /Pentacene 异质结 AOFET 的输出特性曲线.由图 2(a) 可知,在施加正的栅压 V_G 和源漏电压 V_{DS} 下,呈现

出 N-沟道特性.当栅压 V_G 为 60 V 且源漏电压 V_{DS} 为 60 V 时,最大源漏输出电流 I_{DS} 为 5.39×10^{-6} A.而在施加负的栅压 V_G 和负的源漏电压 V_{DS} 下,只能观察到超线性电流变化的曲线,几乎未能呈现出 P-沟道特性,如图 2(b) 所示.

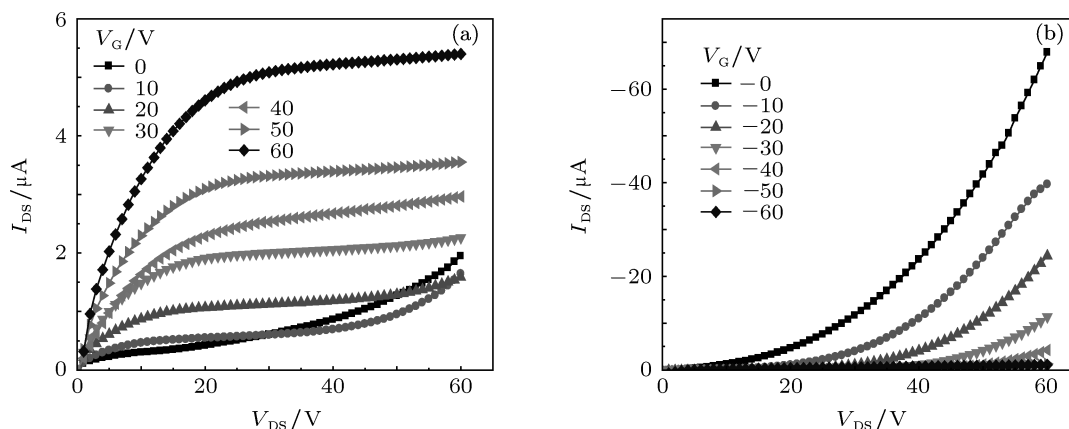


图2 用 Al 作为源、漏电极的 C₆₀/Pentacene AOFET 输出特性曲线 (a) N-沟道; (b) P-沟道

图 3 为用 V₂O₅ 插入层修饰 Al 源、漏电极的基于 C₆₀/Pentacene 的器件的输出特性曲线. 由图 3 可以看出, 器件呈现出明显的双极型电流传输特性, 并具有很好的电流对称性. 电子积累和空穴积累两种工作模式清楚地表现出来. 由图 3(a) 可看出, 当施加正的 V_G, 且当 V_G < 20 V 时, I_{DS} 随着 V_{DS} 的增加超线性地增加, 而这种超线性是典型的双极型晶体管出现的现象. 在低的 V_{DS} 下, 电子传输占据沟道的主导地位, 随着 V_{DS} 增加, 当漏极和栅极之

间的偏压超过阈值电压, 空穴开始从漏极注入, 器件形成双极型电流的输出. 随着 V_G 的增加, I_{DS} 逐渐减小, 当 V_G = 20 V 时达到最小值. 当 V_G > 20 V 时, 随着 V_G 的增加, I_{DS} 随之增大, 呈现出典型的 N-沟道饱和电流输出特性. 当 V_G = 60 V 时, N-沟道的最大输出电流 I_{DS} 达到 2.25 × 10⁻⁵ A. 与此相对应, 图 3(b) 中当施加负的 V_G 和负的 V_{DS}, 可以观察到 P-沟道类似的输出特性. 当 V_G = -60 V 时, P-沟道的最大输出电流 I_{DS} 达到 1.69 × 10⁻⁵ A.

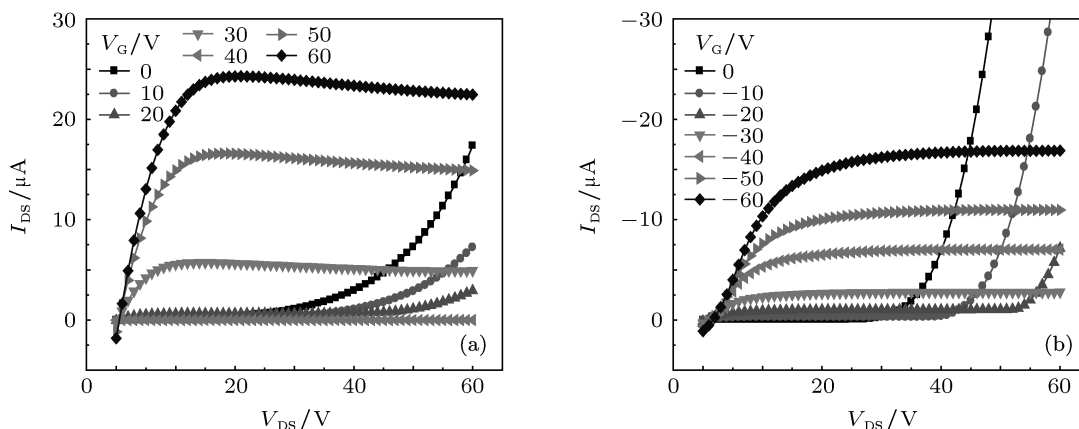


图3 用 V₂O₅/Al 作为源、漏电极的 C₆₀/Pentacene AOFET 输出特性曲线 (a) N-沟道; (b) P-沟道

图 4(a) 为插入 V₂O₅ 修饰层的 C₆₀/Pentacene AOFET 的 V_G 对 I_{DS}^{1/2} 转移特性曲线. 由图 4(a) 可见, 器件工作在 N-沟道和 P-沟道两种模式下, 但最大电子传输电流略高于最大空穴传输电流. 其两种沟道的阈值电压分别为 25 和 -25 V. 图 4(b) 为插入 V₂O₅ 修饰层的 C₆₀/Pentacene AOFET 的 V_G

对 log(I_{DS}) 转移特性曲线. 可以看出曲线呈现出典型的“V”形状, 电流最小值都位于所施加电压坐标轴的中间, 表明沟道中的电子注入密度和空穴注入密度近乎于平衡 [16]. 与此同时, 由 4(b) 可以得到两种载流子的电流开关比均为 10².

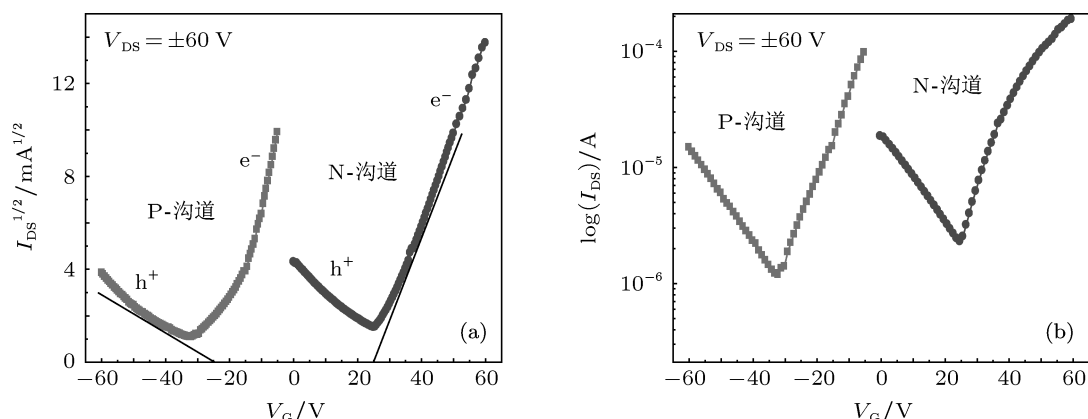


图4 插入 V_2O_5 修饰层的 $C_{60}/Pentacene$ AOFET 转移特性曲线 (a) V_G 对 $I_{DS}^{1/2}$; (b) V_G 对 $\log(I_{DS})$

AOFET 的场效应迁移率, 可以运用饱和区域内源漏电流 I_{DS} 公式得出:

$$I_{DS} = \frac{WC_i\mu}{2L}(V_{GS} - V_T)^2, \quad (1)$$

式中 W 和 L 分别为器件沟道的宽度和长度, C_i 是栅绝缘介质层的单位面积电容, μ 是场效应迁移率, V_T 是阈值电压. 由 (1) 式可计算

得到插入 V_2O_5 修饰层的 $C_{60}/Pentacene$ AOFET 的 N-沟道和 P-沟道器件的迁移率分别为 $8.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. 与未插入 V_2O_5 修饰层的器件相比, 两种载流子迁移率都有了显著的提高. 表 1 为分别用 Al 和 V_2O_5/Al 作为源、漏电极的 AOFET 器件性能参数.

表 1 用 Al 或 V_2O_5/Al 作为源、漏电极的 AOFET 器件性能参数

电极	工作模式	迁移率 / $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	阈值电压 / V	开关电流比
Al	N	1.1×10^{-2}	12.5	10^1
V_2O_5/Al	P	6.4×10^{-2}	-25	10^2
	N	8.6×10^{-2}	25	10^2

为了深入分析 V_2O_5 修饰层的作用, 考察了 V_2O_5 修饰层厚度与器件性能之间的关系. 分别制备了用 10, 15, 20 nm V_2O_5 修饰源漏电极的 $C_{60}/Pentacene$ 异质结 AOFET. 图 5 为器件 V_2O_5 层厚度与迁移率的关系曲线. 结果表明, 空穴迁移率随着 V_2O_5 的厚度先是增加然后又减小, 在 V_2O_5 厚度为 10 nm 时, 其空穴迁移率都达到最大, 为 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. 这是由于很薄的 V_2O_5 修饰层不足以阻挡 Al 原子向有源层的扩散, 偶极层依然存在, 导致空穴势垒较高, 其性能没有大变化. 随着厚度增大, V_2O_5 形成稳固的阻挡层, 有效降低了 Al 原子的扩散, 器件性能逐渐提高^[17]. 当 V_2O_5 厚度超过 10 nm 并继续增加, 由于 V_2O_5 本身的介电性, 这样相当于增加了一个不断变大的串联电阻,

从而造成器件性能又开始逐渐变差. 这一结果与我们前期报道的用 V_2O_5 修饰 Al 源、漏电极的单极型 $Pentacene$ -OFET 所得的结论是一致的^[18]. 另一方面, 由于采用中接触结构, C_{60} 有源层为底接触, V_2O_5 的厚度对其性能的影响不大, 其电子迁移率基本未变.

基于上述实验结果可以看出, 当没有 V_2O_5 修饰层时, 电子传输占据主导地位, 远大于空穴传输. 而当插入 V_2O_5 修饰层后, 空穴电流明显加强, 器件呈现出典型的 AOFET 电学性质. 由此可见, V_2O_5 对于器件的双极特性具有重要作用. 为了讨论 V_2O_5 电极修饰对器件性能提高的原因, 我们从以下两个方面分析. 第一个原因是插入 V_2O_5 修饰层后, 使器件有较好的能级匹配. V_2O_5 的价带正好

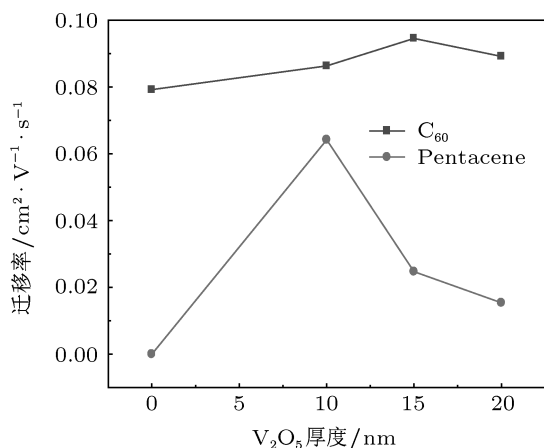


图 5 插入不同厚度 V₂O₅ 修饰层的 C₆₀/Pentacene AOFET 迁移率变化曲线

位于 Al 的功函数和 Pentacene 的 HOMO 能级之间, 对空穴注入起到了缓冲的作用, 降低了空穴势垒. 为此, 我们绘制了 C₆₀/Al/V₂O₅/Pentacene 界面能级示意图, 如图 6 所示. C₆₀ 的 LUMO 能级为 4.5 eV^[19], Al 的功函数为 4.3 eV^[20], V₂O₅ 的导带和价带分别为 2.5 eV 和 4.7 eV^[21], Pentacene 的 HOMO 能级为 5.0 eV^[22]. 其中在 C₆₀ 与 Al 的接触界面, C₆₀ 的 LUMO 能级和 Al 功函数之间的能级差仅为 0.2 eV, 非常有利于电子的注入. 另一方面, 如果 Al 电极与 Pentacene 直接接触时, Al 的功函数与 Pentacene 的 HOMO 能级之间的能级差是 0.7 eV, 注入势垒较大. 而当插入 V₂O₅ 修饰层后, V₂O₅ 是一个很好的缓冲层, Pentacene 的 HOMO 能级和 V₂O₅ 的价带之间的能级差为 0.3 eV, 减少了接触电阻, 也有利于空穴注入. 从而使器件性能提高, 呈现出双极型特性. 第二个原因是插入 V₂O₅ 修饰层后, 可以阻挡 Al 原子对 Pentacene 层的渗透和损伤, 起到保护有源层的作用. Al 电极直接蒸

镀在 Pentacene 层时, 由于蒸发温度较高, 会对 Pentacene 表面造成损伤, 导致界面结构缺陷增加接触电阻增大. 而 V₂O₅ 是一个介电材料, 作为修饰层可以减小界面偶极层效应, 从而减小接触电阻, 增加空穴注入, 提高器件性能.

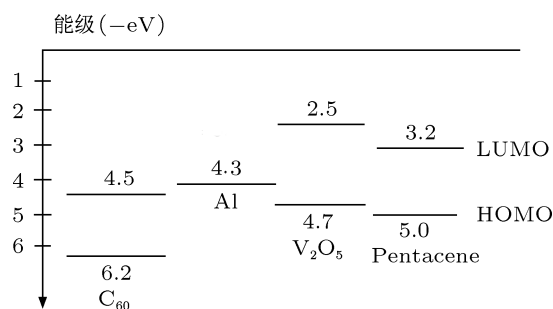


图 6 C₆₀/Al/V₂O₅/Pentacene 界面能级示意图

4 结论

制备了底栅中间接触结构 C₆₀/Pentacene 双层异质结, 并用 V₂O₅ 修饰 Al 源、漏电极 AOFET. 该构型器件表现出了典型的双极型传输特性, 电子迁移率和空穴迁移率分别达到 $8.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 阈值电压分别为 25 V 和 -25 V. 分析了器件性能提高的原因, 主要归因于 V₂O₅ 修饰层可以明显降低 Al 电极与 Pentacene 之间的接触势垒, 提高空穴的有效注入, 从而使空穴和电子的注入接近平衡. 由此可见, 采用 V₂O₅ 修饰 Al 源、漏电极, 底栅中间构型的 AOFET 是提高器件性能、降低制备成本、实现其商业应用的一种有效方法.

[1] Ohmori Y, Muro K, Onoda M, Yoshinoi K 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 207
 [2] Liu P, Wu Y L, Li Y N, Zhu S P 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4554
 [3] Hu Y C, Dong G F, Wang L D, Liang Y, Qiu Y 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 723
 [4] Di C A, Yu G, Liu Y Q, Guo Y L, Wang Y, Wu W P, Zhu D B 2008 *Adv. Mater.* **20** 1286
 [5] Nie G Z, Peng J B, Zhou R L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127304 (in Chinese) [聂国政, 彭俊彪, 周仁龙 2011 物理学报 **60** 127304]
 [6] Meijer E J, DeLeeuw D M, Setayesh S 2003 *Nature Mater.* **2** 678
 [7] Tada K, Harada H, Yoshino K 1996 *J. Appl. Phys.* **35** L944

[8] Lee S, Koo B, Shin J, Lee E, Park H, Kim H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 162109
 [9] Zhang X H, Kippelen B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 133305
 [10] Kuwahara E, Kubozono Y, Hosokawa T, Nagano T, Masunari K, Fujiwara A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4765
 [11] Hu Y, Tsubasa K, Hidenori O 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 023305
 [12] Li J, Zhang X W, Zhang L, Haq K, Jiang X Y, Zhu W Q, Zhang Z L 2009 *Semicond. Sci. Technol.* **24** 115012
 [13] Liu X Q, Zhang T, Wang L J, Li M Y, Feng C G, Ma D G 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 758
 [14] Li S H, Xu Z, Ma L, Chu C W, Yang Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91**

- 083507
- [15] Chu C W, Li S H, Chen C W, Shrotriya V, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 193508
- [16] Generali G, Capelli R, Toffanin S, Facchetti A, Michele M 2010 *Microelectronics Reliabilit.* **50** 1861
- [17] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, Seki K 1999 *Adv. Mater.* **11** 605
- [18] Zhao G, Cheng X M, Tian H J, Du B Q, Liang X Y 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 127203
- [19] Hong Z R, Huang Z H, Zeng X T 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 62
- [20] Yi M, Yu S, Feng C, Zhang T, Ma D, Meruvia M S, Hümmelgen I A 2007 *Organic Electronics* **8** 311
- [21] Li S H, Xu Z, Yang G, Ma L, Yang Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 213301
- [22] Lin Y J, Li Y C, Wen T C, Huang L M, Chen Y K, Yeh H J, Wang Y H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043305

The influence of modified electrodes by V₂O₅ film on the performance of ambipolar organic field-effect transistors based on C₆₀/Pentacene*

Zhao Geng¹⁾ Cheng Xiao-Man^{1)2)†} Tian Hai-Jun²⁾ Du Bo-Qun¹⁾
Liang Xiao-Yu²⁾ Wu Feng¹⁾

¹⁾ (School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

²⁾ (Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Key Laboratory of Display Material and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Photoelectric Materials and Device, Tianjin 300384, China)

(Received 24 April 2012; revised manuscript received 12 May 2012)

Abstract

C₆₀/Pentacene-based ambipolar organic heterostructure field-effect transistors (AOFETs) with Al source-drain (S/D) electrodes modified by inserting a transition metal oxide (V₂O₅) layer are fabricated. Compared with the device without V₂O₅ modified layer, the modified device shows good ambipolar characteristics with a hole mobility of $8.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ and an electron mobility of $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, and threshold voltages of 25 and -25 V, respectively. These performance improvements are ascribed to the presence of V₂O₅ layer at the Pentacene/Al interface which significantly reduces the source/drain contact resistance, increases the holes injection and makes electronic and hole injection close to balance. This result indicates that modified electrodes by V₂O₅ film is an effective approach to fabricating low cost and high performance AOFETs for realizing commercial applications.

Keywords: organic field-effect transistors, ambipolar, heterostructure, a transition metal oxide

PACS: 85.30.Tv, 73.40.Lq, 72.80.Ga

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61076065), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 07JCYBJC12700).

† E-mail: chengxm@tjut.edu.cn