

有机半导体薄膜生长原位实时测量方法的研究

徐佳佳 胡春光 陈雪娇 张雷 傅星 胡小唐

Study on in-situ real-time measurement for thin film growth of organic semiconductors

Xu Jia-Jia Hu Chun-Guang Chen Xue-Jiao Zhang Lei Fu Xing Hu Xiao-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 230701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.230701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.230701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于粒子群算法的有机半导体NPB传输特性辨识

Identification for hole transporting properties of NPB based on particle swarm optimization algorithm

物理学报.2014, 63(2): 028105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028105>

全场彩虹技术测量喷雾浓度及粒径分布

Concentration and size measurements of sprays with global rainbow technique

物理学报.2013, 62(9): 090703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.090703>

发光层厚度对联苯乙烯衍生物蓝色有机发光器件性能的影响

Influence of active layer thickness on the performance of distyrylarylene derivative blue organic light-emitting device

物理学报.2012, 61(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.098101>

## 有机半导体薄膜生长原位实时测量方法的研究\*

徐佳佳<sup>1)2)</sup> 胡春光<sup>1)2)†</sup> 陈雪娇<sup>2)</sup> 张雷<sup>1)3)</sup> 傅星<sup>1)2)</sup> 胡小唐<sup>1)2)</sup>

1)(天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

2)(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

3)(山东大学控制科学与工程学院, 济南 250061)

(2015年6月5日收到; 2015年8月14日收到修改稿)

针对原位实时监测有机半导体薄膜生长情况的需求, 提出了差分反射光谱法与场效应晶体管法结合的光电联合测量方法, 设计研制了测量系统. 以并五苯有机分子为例, 通过自制底栅底接触式场效应管微结构, 实验测试了热蒸发法生长导电膜层过程中光电信号的演变与相互关联. 光谱信号显示, 并五苯以薄膜态结构进行生长, 光谱随生长进程变化显著. 实验数据与四相结构模型仿真结果的良好吻合, 表明因薄膜增厚引起干涉条件的改变是光谱变化的主因, 由此推算出薄膜生长速率为0.23 nm/min. 当薄膜等效厚度达到28 nm时, 场效应管的导电性显著增强, 标志着并五苯有效传输层的形成. 此后, 薄膜厚度持续增加, 但测试电流增长缓慢, 说明该结构进入电学特性饱和区. 光电联合法不仅有助于研究有机半导体薄膜的光谱信息、电学特性和薄膜结构之间的相互对应关系, 也为发展原位监测有机半导体薄膜制备过程, 探索最佳工艺提供了新的研究手段.

关键词: 有机半导体薄膜, 光电特性, 原位测量, 并五苯

PACS: 07.60.Hv, 81.05.Fb, 78.40.Me, 72.80.Le

DOI: 10.7498/aps.64.230701

## 1 引言

近年来, 有机半导体材料的研究和应用取得了飞速发展, 形成了跨物理、化学、材料学和电子学等多学科的交叉研究领域<sup>[1-3]</sup>. 特别是有机半导体薄膜器件, 由于材料特性、制备工艺和成本等方面具有与传统材料不同的新优势, 在微电子、光电、太阳能电池、通信等领域引起了持续地关注. 然而, 有机材料电荷传输机理和无机材料有很大的不同<sup>[4]</sup>, 常温下载流子迁移率远小于无机材料(如硅等)<sup>[5-7]</sup>. 提高有机薄膜场效应管的饱和电流、增大载流子迁移率、延长工作寿命是有机半导体器件实用化的关键. 随着研究的深入, 通过设计导电材料和绝缘衬底、优化导电沟道、增加修饰层和减

少表面缺陷/杂质等措施, 薄膜场效应晶体管的迁移率已从最初的 $10^{-6}$ — $10^{-5}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提升到 $10^2$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[8,9]</sup>, 有效导电层的最薄厚度已实现单分子层量级<sup>[10]</sup>. 胡文平等采用简单的溶液滴注法制备出单分子层到多分子层可调的有机晶体膜, 并实验证实了结构完美的晶体膜的电学特性不依赖于膜的厚度<sup>[11]</sup>. 这些成果充分说明, 有机薄膜的结构、膜厚、表面形貌以及膜层间的相互作用等是影响器件电学特性的重要因素<sup>[12-15]</sup>. 建立有机薄膜的原位实时检测手段, 不仅有助于生长机理的基础研究, 也有助于制备工艺的高效优化和生产过程的在线监控.

在有机半导体研究中, 常采用电学测试法与表面表征技术(如电子束、扫描探针显微镜)相结合的测量方法分析有机薄膜结构与电学特性的相互关

\* 国家自然科学基金(批准号: 61008028)、全国博士学位论文作者专项资金(批准号: 2011140)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 11-0366)和“111”引智计划(批准号: B07014)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cghu@tju.edu.cn

联,特别是导电性的产生和优化条件与薄膜结构的关系<sup>[16,17]</sup>. Fritz等则采用差分反射光谱法对多种有机薄膜的生长动力学进行了较为系统的研究,为原位测量技术的开发提出了很好的方向<sup>[18]</sup>.与其他表征技术相比,光谱法对表面同样具有高灵敏度.反射光谱的特征峰形状、位置、大小等反映了测试样品表面/界面的形貌、厚度、电子结构和能带间隙等属性.尽管测量精度常受制于光源、探测器等设备的影 响,无损伤、无特殊环境要求和测量便捷的优点使得光谱法特别适合于原位测量.光谱谱形的时间演变直接反映了有机薄膜的生长动力学和表面形貌的变化.因此,建立有机薄膜结构特征与光学信息的联系,同时与电学特性测量相互对应,将为研究薄膜属性提供丰富的信息,从而满足工业生产前制备工艺优化和生产中品质监控的需求.

本文基于有机场效应晶体管法<sup>[8]</sup>和差分反射光谱技术<sup>[18-20]</sup>,提出了原位实时光电测量方法并构建测试系统.结合底栅底接触式有机薄膜场效应管结构和真空热蒸发镀膜工艺,实验测试了并五苯有机分子(Pentacene, PEN)在SiO<sub>2</sub>/Si基底上的生长成膜过程.借助四相结构模型和原子力显微镜形貌测试,研究了薄膜结构与光谱信号和电学响应之间的联系,分析了薄膜导电特性的形成过程.

## 2 测量方法

### 2.1 光学测量方法

差分反射光谱术(Differential Reflectance Spectroscopy, DRS)是一种表征物质表面/界面结构和薄膜特性的光学测量技术<sup>[19]</sup>,具有灵敏度高、对样品损伤度小、测量速度快和测试装置结构简单、装配灵活的特点,可实时在线检测薄膜的表面光学特性的变化过程,广泛应用于半导体和新材料等领域超薄膜生长模式及其机理的研究中<sup>[18,20]</sup>.其测量原理十分直观,信号为初始时洁净衬底反射光强 $R_0$ 与薄膜覆盖的样品反射光强 $R_d$ 的差,再与初始反射光强 $R_0$ 的比值(图1).

由于光子能量、薄膜厚度、衬底光学特性和膜层结构等因素均影响反射光强,DRS的理论模型可表示如下:

$$\frac{\Delta R}{R}(E_i, d) = \frac{R(E_i, d) - R(E_i, 0)}{R(E_i, 0)} = f(E_i, d, n_f, k_f, n_s, k_s), \quad (1)$$

其中 $E_i$ 为单色光子能量, $d$ 为薄膜厚度, $n_f, k_f$ 分别为薄膜光学常数的实部和虚部, $n_s, k_s$ 分别为衬底光学常数的实部和虚部, $f$ 表示模型函数.当衬底和薄膜为多层复合膜结构时,(1)式虽然成立,但反射光强的构成较为复杂.特别是当衬底为两层或两层以上结构时,探测光束穿透多个膜层形成干涉,对最终的反射光强有明显地影响.一般情况下,为简化计算,仿真分析中常用三相(环境-薄膜-衬底)或四相(环境-薄膜-衬底1-衬底2)结构.由于本文采用Si/SiO<sub>2</sub>基底,后面的仿真分析将采用四相结构建立光学测试模型,以便更为准确地反映薄膜的生长情况.

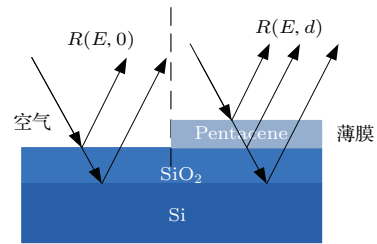


图1 (网刊彩色) DRS 测量原理图

Fig. 1. (color online) Principle scheme of DRS measurement.

### 2.2 电学测量方法

载流子的迁移率是反应有机半导体导电能力的重要参数,其测量方法较多,主要包括:空间电荷限制电流法、飞行时间法、霍尔效应法、声表面波法、有机场效应晶体管法(Organic Field Effect Transistor, OFET)等<sup>[16]</sup>.其中,有机场效应晶体管法允许在薄膜生长过程中监测有机膜的电学特性,特别适合于本文的实时在线测试需求.此外,该法基于场效应晶体管的输出特性曲线和转移特性曲线,是测量有机半导体载流子迁移率的通用方法.其中载流子的迁移率 $\mu$ 常由下式求得:

$$I_{ds} = \frac{W}{2L} \cdot \mu C (V_{gs} - V_t)^2, \quad (2)$$

式中, $I_{ds}$ 为源-漏极间的电流; $V_{gs}$ 为栅极电压; $V_t$ 为阈值电压; $C$ 为绝缘层单位面积上的电容; $L$ 和 $W$ 分别为沟道的长度和宽度.根据 $I_{ds}^{1/2}$ - $V_{gs}$ 曲线的斜率可获得场效应管的迁移率 $\mu$ ,即

$$\mu = \frac{2L}{WC} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} \right)^2. \quad (3)$$

受有机分子并五苯自身导电特性、制备条件和薄膜厚度等因素的限制,其源-漏极之间的导通电流大小常在nA— $\mu$ A级别.考虑到电学信号从真空

腔内传输到真空腔外的过程中易受到环境、腔体及其他电磁设备的干扰, 需设计高精度的电路测量系统, 减小噪声干扰, 以满足监测薄膜生长与电学信号之间细微对应关系的要求.

### 3 测量系统

为了实现有机薄膜生长过程中光电特性的原位实时监测, 结合上述光学和电学测量方法, 搭建了有机薄膜光电特性在线联合测量系统, 如图2所示.

#### 3.1 光学测量系统

根据DRS的测量原理, 本文设计的光学测试系统的硬件主要由光路结构、光谱仪和计算机组成, 软件由在线设备操作和数据采集与处理两个功能

模块组成. 其中, 为减少真空环境对仪器设计的研制, 除用于汇聚光束的物镜以及微调物镜位置的二维位移台置于真空腔的内部, 其余的光路结构都放置在真空腔的外部. 具体布局为: 宽光谱光源发出的光经过离轴抛物镜准直为平行光, 由分光板1反射, 通过石英窗口进入真空腔内, 经物镜汇聚照射到样品表面, 反射光束再经物镜、石英窗口、分光板1、分光板2和凹面反射镜汇聚到光谱仪上, 最终通过USB接口将数据传输至计算机, 软件模块完成数据的采集、处理、显示和存储<sup>[21]</sup>. 分光板1将部分光经透镜传输至校正光谱仪, 用于修正光源在长时间测试过程中的光强漂移, 进一步提高DRS的测量精度; 分光板2则将部分光经透镜传输至CCD相机, 用于观测探测光束在样品上的位置以及照明区域样品的表面情况.

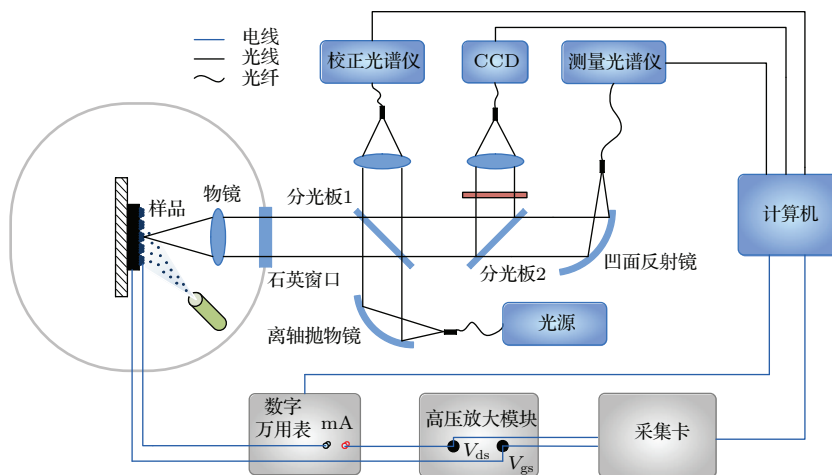


图2 (网刊彩色) 光电联合测试系统示意图

Fig. 2. (color online) Diagram for measuring the optical and electrical properties of the thin film.

#### 3.2 电学测量系统

针对有机薄膜生长过程中电学特性的测量需求, 设计了可实时、在线、高精度测量真空腔内薄膜电学特性的测量系统, 实现原位的电压施加和电流采集. 鉴于电子器件不适合在高真空环境下工作, 且为了保证真空度不受影响, 本文将主要电路置于真空腔外, 采用导线方式实现真空腔内样品电学特性的腔外测量.

根据上节分析可知, 通过测量有机场效应晶体管的特性曲线可得到相关的电学参数. 为获得较为完整的特性曲线, 这里提出一种数字采集卡、高压放大电路和数字电流计相结合的电路设计方案. 采

用线性直流电源给高压放大电路供电, 计算机通过采集卡输出模拟电压信号, 控制高压放大模块在场效应管结构极间(栅-源极和源-漏极)施加0—±60 V范围内可调的电压; 样品各极间的电流则由数字电流计进行精确测量, 再经串口通讯回传到计算机. 场效应管结构的电压施加和极间电流的测量由计算机实时操控.

### 4 场效应晶体管结构

由于采用热蒸发法制膜工艺, 以及在蒸镀过程中兼顾电学测量和光学测量的需求, 本文选用底栅底接触的电极结构(如图3(a)). 基底为N掺杂

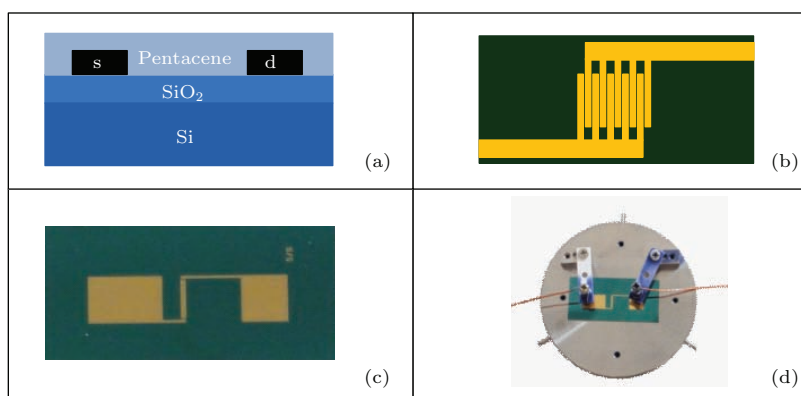


图3 (网刊彩色) 场效应管结构及实物图 (a) 底栅场效应管层状结构; (b) 源-漏电极间梳齿结构; (c) 场效应管结构实物图; (d) 样品夹持实物图

Fig. 3. (color online) Structure and images of the FET sample: (a) top layered FET structure; (b) combs between the source and the drain; (c) image of the FET sample; (d) holding stage for the FET sample.

硅(栅极), 热生长形成的SiO<sub>2</sub>作绝缘层, 厚度约为300 nm, 在其上再沉积300 nm的Au作为源、漏电极, 真空蒸镀法制备的并五苯薄膜作为半导体传输层. 为增加并五苯半导体薄膜与电极之间的接触面积, 增强导电信号, 源、漏电极之间的沟道设计为相互交错的梳齿状结构, 如图3(b)所示, 梳齿数为5个, 沟道的长、宽分别为20 μm, 4 mm. 样品实物图如图3(c)所示: 梳齿结构的电极分别延伸到左右两个大面积的矩形Au电极(金色), 梳齿结构与右侧电极之间是未镀Au膜的SiO<sub>2</sub>基底(深色). 上述结构设计便于光谱测试中探测光斑有效照射在单一基底上, 从而分别研究Au和SiO<sub>2</sub>表面形成并五苯薄膜的光学特性, 同时大面积的电极也便于样品夹持进行电学测试. 样品夹持装置如图3(d)所示.

### 5 实验与数据分析

为进行有机薄膜的光电联合测试, 本实验在有机薄膜生长过程中, 样品的源-漏极( $V_{ds}$ )和栅-源极( $V_{gs}$ )之间施加恒定电压( $V_{ds} = -20$  V,  $V_{gs} = -25$  V), 监测源-漏极间输出电流 $I_{ds}$ 的大小随其生长时间变化, 同时进行光学测量. 并五苯分子的加热温度为358 K, 场效应管样品的温度为室温, 真空度维持在 $5 \times 10^{-5}$  Pa, 薄膜生长15 h, 每隔10 min测一次源-漏极之间的电流; 探测光束照射在沟槽旁的SiO<sub>2</sub>表面(图3(c)), 获取实时反射光强谱后计算DRS信号, 采集间隔约为2 min.

图4(a)是整个生长过程中监测到的波长在300 nm到750 nm范围的DRS三维谱图. 提取实验的前10帧DRS谱图(图4(b)), 发现整个谱形从

第3帧开始沿波长方向振荡, 且幅值随采集次数逐渐增大. 经分析, 该现象与样品基底为Si/SiO<sub>2</sub>结构有关. 探测光束在穿透有机薄膜层和SiO<sub>2</sub>层过程中, 分别在SiO<sub>2</sub>/PEN和Si/SiO<sub>2</sub>界面形成两次反射, 反射的光束会合后形成干涉. 当PEN层不断增厚时, 光程差随之变化, 原有干涉条件被打破, 干涉条纹的峰位和幅值发生渐变, 所带来的反射光强谱沿波长方向的变化最终表现在DRS谱上. 但是,

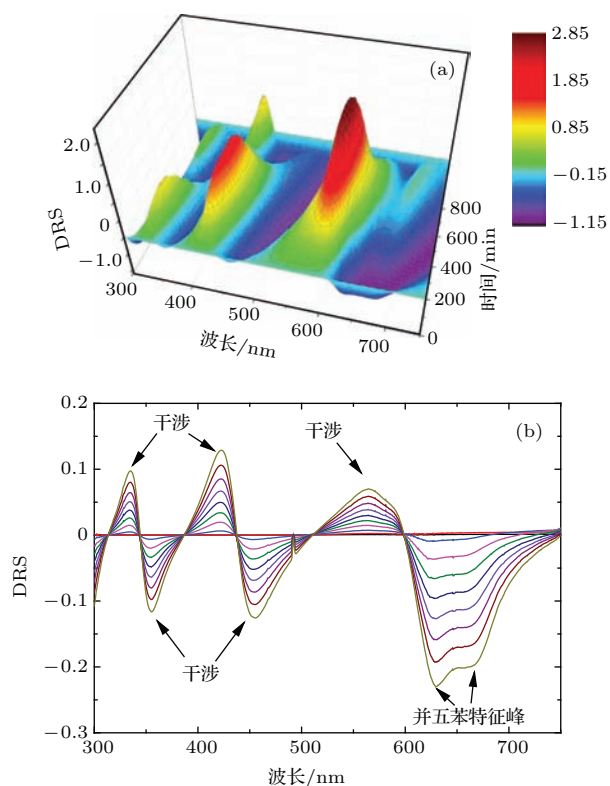


图4 (网刊彩色) DRS谱图 (a) 薄膜生长全过程的谱图; (b) 生长初期的10帧谱图

Fig. 4. (color online) DRS spectra: (a) all spectra during the thin film growth; (b) the first 10 spectra.

629 nm(1.97 eV)和673 nm(1.84 eV)处存在位置紧邻的双波谷,与干涉形成的波峰波谷的情况不同,这对应的是由Davydov能带分裂产生的并五苯薄膜典型的特征吸收峰,表明在生长开始不久, SiO<sub>2</sub> 基底上的并五苯分子已互相耦合形成晶体结构薄膜<sup>[16]</sup>. 随着膜厚的增加,干涉信号对DRS谱形的干扰愈加明显,光谱的谱形和幅值发生着规律演变,波峰、波谷的位置具有明显的红移现象. 上述光谱信息说明,DRS测量方法不仅对引起光强变化的表面/界面厚度具有很高的灵敏度,而且,薄膜吸收特性引起的光谱变化则反映出薄膜的内在结构和生长模式.

以Si/SiO<sub>2</sub>/PEN/空气的四相结构建立光学模型,结合(1)式,对并五苯薄膜的生长过程进行仿真. 仿真中,两种基底材料的光学系数参考文献<sup>[22]</sup>和<sup>[23]</sup>,并五苯基于参考文献<sup>[24]</sup>中295 K温度下薄膜相的光学系数. 选定629 nm和673 nm处DRS测量信号与仿真信号进行比较. 当SiO<sub>2</sub>层厚度设定为296 nm时,仿真数据随PEN薄膜厚度变化的曲线与实验数据重合较好(图5). 两种数据的可吻合性,证明了前面有关生长过程中DRS信号的变化主要是SiO<sub>2</sub>层形成的干涉信号的推断,也为推算生长速率和不同时刻PEN薄膜的等效厚度提供了新的方法. 从图5的数据可知,实验中薄膜的生长速率约为0.23 nm/min.

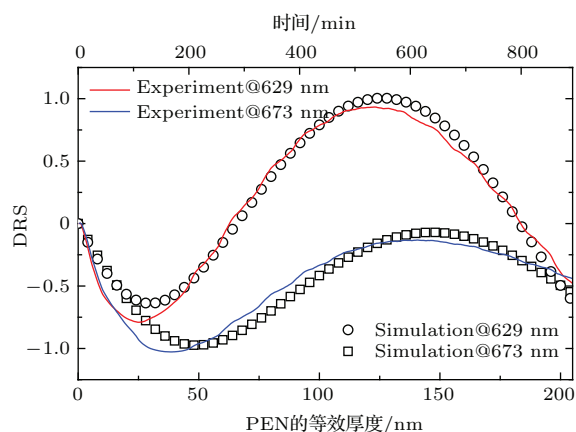


图5 (网刊彩色) 629 nm和673 nm处DRS测量信号与仿真信号的比较

Fig. 5. (color online) Comparison of the measured DRS signals and the computed signals at the wavelengths of 629 nm and 673 nm.

为研究有机半导体薄膜的光谱信息、电学特性和薄膜结构之间的相互对应关系,将源-漏极间的输出电流和DRS信号随薄膜生长过程的变化情况

进行对比分析. 如图6(a)所示,输出电流 $I_{ds}$ 在生长过程中分为两个阶段:快速增大的线性区和缓慢上升的饱和区,120 min处为两个区域的交接时刻. 根据图5可知,该交接时刻的薄膜等效厚度约28 nm,并五苯薄膜有效导电层基本形成. 与已报道的单层以上并五苯薄膜即具有导电特性的研究成果<sup>[9]</sup>相比,本实验器件的导电层形成时刻较晚,这是因为不同的制备条件,如衬底温度、衬底表面平整性、蒸发速率、并五苯纯净度、真空度以及界面/电极修饰等<sup>[25]</sup>,都是影响有机薄膜导电层形成的重要因素.

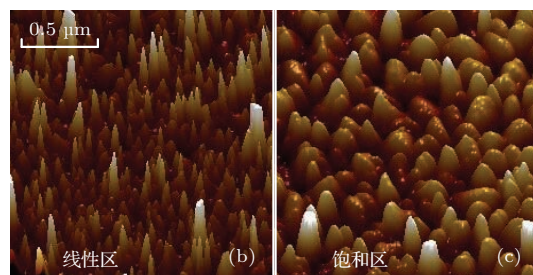
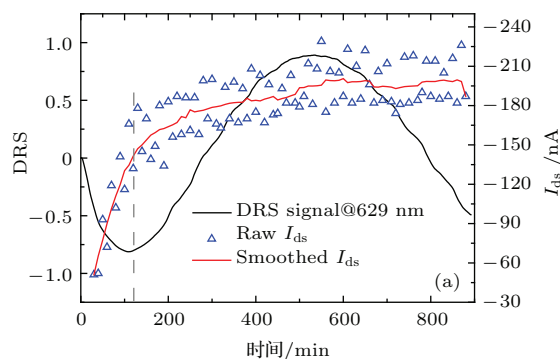


图6 (网刊彩色) 并五苯薄膜电学特性、DRS及表面形貌三者的关系 (a) 输出电流 $I_{ds}$ 和629 nm处DRS值随时间变化曲线; (b) 蒸镀2 h的薄膜AFM图; (c) 蒸镀15 h的薄膜AFM图

Fig. 6. (color online) The relationships among the electrical property, DRS and morphology of the Pentacene thin film: (a) Curves of the current of  $I_{ds}$  and the DRS signal at 629 nm vs. time; (b) AFM image of the PEN thin film after 2-hour deposition; (c) AFM image of the PEN thin film after 15-hour deposition.

通过对导电前后两个时刻(2 h和15 h)的薄膜结构进行AFM扫描(图6(b)和(c)),发现导电开始增强时刻的薄膜表面晶粒较小,形貌比较粗糙,以毛刺状为主;导电饱和后则形貌较为平坦,呈现为表面光滑、大小相近、分布均匀的颗粒聚集体. 进一步对2 h的薄膜结构进行分析. 如图7所示,与未镀膜区域相比,此时薄膜的有效传输层厚度在10 nm左右,最薄处约5 nm,而传输层之上薄膜形

貌呈延绵的山峰状, 不同区域峰高起伏较大, 一般在 20—40 nm 之间, 且峰形较尖锐. 若对该薄膜等效为均匀层状结构, 其等效厚度约 30 nm, 与根据图 5 预测的等效厚度有很好的—致性.

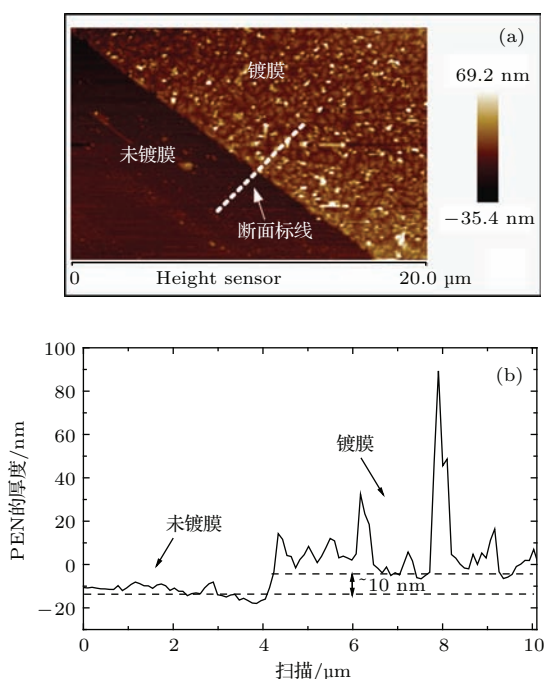


图 7 (网刊彩色) 蒸镀 2 h 的并五苯薄膜结构 (a) AFM 图; (b) 所选线段的高度图  
Fig. 7. (color online) Structure of the PEN film after a 2-hour deposition: (a) AFM image; (b) Plot of height for the selected line.

将 AFM 测试结果与光谱信号和电学信号相结合, 薄膜的生长过程可推测如下: 薄膜在形成导电层前, 首先在基底表面形成空间上互不连接的岛状结构; 随着沉积分子数量的不断增长, 岛状结构的尺寸在纵向和横向两个方面均持续扩张, 相邻岛状结构的间隔越来越小, 最终相互融合直至形成完整的覆盖层; 之后薄膜内部晶胞增大, 晶界减少, 促使源-漏极间的电流显著增加. 当导电层积累到一定厚度, 由于驱动电压的不变, 源-漏极间的电流趋于饱和, 不再随薄膜厚度快速增长. 以上分析清晰地说明, 光电联合测试有助于对导电层形成过程的理解, 有助于新设备、新制备工艺的快速优化, 有助于生产过程的在线监控.

最后, 本文对制备好的薄膜场效应管微结构进行了在线电学测试. 图 8 所示为输出特性曲线和  $V_{ds} = -30$  V 时的转移特性曲线. 由该图可知, 随着  $V_{ds}$  的值由 0 V 到 -40 V 逐渐变化, 场效应管的导电特性由截止到线性放大, 最后达到饱和,

且特性曲线上的饱和电流和线性斜率随着  $V_{gs}$  电压值的增大呈现增长趋势. 同时, 根据有机场效应晶体管法, 利用图 8 (b) 所示的转移特性曲线计算  $I_{ds}^{1/2}-V_{gs}$  曲线饱和区的斜率, 可获得该晶体管的阈值电压为 -20 V, 载流子迁移率是  $3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 两组曲线表明, 实验中制备的并五苯薄膜式场效应管微结构具备场效应管的基本电学性能. 当然, 该实验的载流子迁移率较低, 说明上述制备条件有进一步改进和优化的空间 [26].

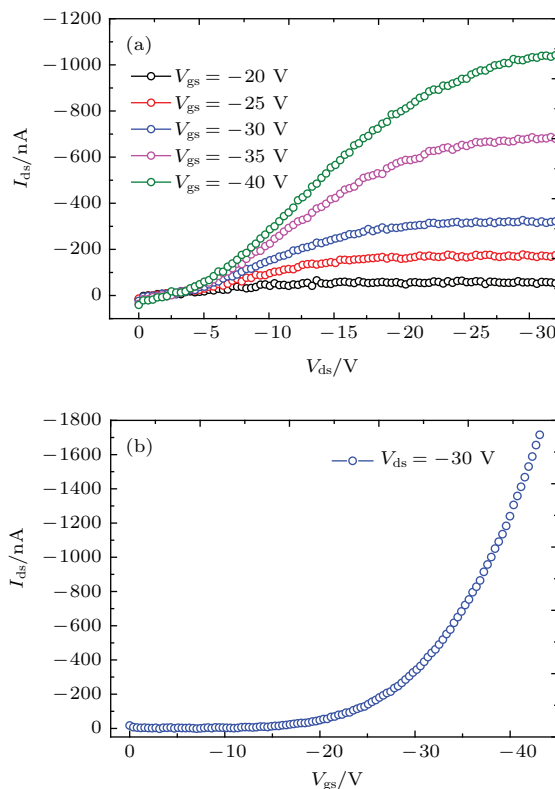


图 8 (网刊彩色) 并五苯薄膜场效应晶体管电学特性 (a) 输出特性曲线; (b) 转移特性曲线  
Fig. 8. (color online) The electrical properties of PEN thin film FET: (a) output characteristic; (b) transfer characteristic.

上述实验利用光电综合测试方法实时记录了薄膜结构, 特别是有效层厚度, 与器件电学特性之间的关联. 当然, 由于蒸镀速率相对测量速度较快, 实验中并五苯成膜初始阶段的光谱信息采集较为不足, 晶核形成前后的动力学特性未能在本次实验中很好地呈现出来. 有关并五苯超薄膜生长初期光谱特性的研究结果可详见参考文献 [19].

此外, 有机半导体薄膜厚度仅为单层或者少数几层的电子器件是今后研究的重要方向之一, 其膜层结构更容易受到基底和制备条件的影响, 电学特性因而拥有更多样的变化. 此时采用上述综合测试

方法, 对于研究有机半导体超薄膜器件的生长机理与工艺优化, 将更加具有意义.

## 6 结 论

基于有机薄膜光电特性实时在线监测技术的需求, 本文将有机薄膜电学特性在线实时测量技术与差分反射光谱测量技术结合, 提出了有机薄膜光电特性实时在线联合监测的测量系统, 实现了有机薄膜的原位实时监测, 全程记录了并五苯薄膜生长的光谱和电学信号的演变, 验证了该系统在线测量有机薄膜光电特性的实效性; 同时模型仿真和AFM形貌测试, 探讨了导电层形成的过程, 反映了制备条件对导电层的重要影响. 实验结果表明, 有机薄膜的结构、光谱信号和电学特性存在紧密的联系, 光电联合测试方法可实现对薄膜生长过程的完整、准确记录, 从而促进薄膜生长机理的研究, 为探究在线监测有机薄膜制备过程和工艺优化奠定了技术基础.

感谢奥地利林茨大学实验物理研究所 (Institute of Experimental Physics, Johannes Kelper University Linz) 孙立东副教授在薄膜制备、生长机理分析方面的指导和有益的讨论.

## 参考文献

- [1] Podzorov V, Pudalov V M, Gershenson M E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1739
- [2] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y Y, Filas R W, Bao Z, LaDuca A, Sarpeshkar R, Katz H E, Li W 2000 *Nature* **403** 521
- [3] Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, Matters M, Leeuw D M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 108
- [4] Yu P Y, Cardona M 1996 *Semiconductor Science and Technology* (Berlin: Springer Verlag) pp103-110
- [5] Karl N 2003 *Synth. Met.* **13** 133
- [6] Wu S K, Wang P F 2009 *Introduction to organic electronics* (Beijing: Chemical Industry Press) pp5-6 (in Chinese) [吴世康, 汪鹏飞 2009 有机电子学概论 (北京: 化学工业出版社) 第 5—6 页]
- [7] Yan D H, Wang H P, Du B X 2008 *Introduction to organic semiconductor heterojunction* (Beijing: Science Press) pp88-95 (in Chinese) [闫东航, 王海波, 杜宝勋 2008 有机半导体异质结导论 (北京: 科学出版社) 第 88—95 页]
- [8] Hu W P 2011 *Organic Field Effect Transistor* (Beijing: Science Press) pp181-188 (in Chinese) [胡文平 2011 有机场效应晶体管 (北京: 科学出版社) 第 181—188 页]
- [9] Li H Q, Yu J S, Huang W, Shi W, Huang J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 038505
- [10] Shehu A, Quiroga S D, D' Angelo P, Albonetti C, Borgatti F, Murgia M, Scorzoni A, Stoliar P, Biscarini F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 246602
- [11] Jiang L, Dong H L, Meng Q, Li H X, He M, Wei Z M, He Y D, Hu W P 2011 *Adv. Mater.* **23** 2059
- [12] J. H. Schon, Ch. Kloc 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3538
- [13] S. P. Park, S. S. Kim 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2872
- [14] Arian Shehu, Santiago D. Quiroga, Pasquale D' Angelo, Cristiano Albonetti, Francesco Borgatti, Mauro Murgia, Andrea Scorzoni, Pablo Stoliar, Fabio Biscarini 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 246602
- [15] Yang D, Zhang L, Yang S Y, Zou B S 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108503 (in Chinese) [杨丹, 张丽, 杨盛谊, 邹炳锁 2015 物理学报 **64** 108503]
- [16] Reese C, Bao Z N 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [17] Zhang D, Zhao K, Deng J C 2012 *J. Optoelectronics. Laser* **23** 2273 (in Chinese) [张达, 赵恺, 邓家春 2012 光电子. 激光 **23** 2273]
- [18] Forker R, Gruenewald M, Fritz T 2012 *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)* **108** 34
- [19] Zhang L 2014 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [张雷 2014 博士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [20] Borenszten Y 2005 *Phys. Stat. Sol.* **202** 1313
- [21] Yao Y, Hu C G, Xu Z Y, Zhang L, Fu X, Hu X T 2015 *Spectrosc. Spect. Anal.* **35** 1320 (in Chinese) [姚姚, 胡春光, 徐臻圆, 张雷, 傅星, 胡小唐 2015 光谱学与光谱分析 **35** 1320]
- [22] Philipp H R 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 1) (San Diego: Academic Press) pp719-763
- [23] Auslender M, Hava S 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Vol. 3) (San Diego: Academic Press) pp155-186
- [24] Faltermeier D, Gompf B, Dressel M, Tripathi A K, Pflaum J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 125416
- [25] Sun Q J, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Gao L Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017306
- [26] Qi Q, Yu A F, Jiang P, Jiang C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5096



# Study on in-situ real-time measurement for thin film growth of organic semiconductors\*

Xu Jia-Jia<sup>1)2)</sup> Hu Chun-Guang<sup>1)2)†</sup> Chen Xue-Jiao<sup>2)</sup> Zhang Lei<sup>1)3)</sup>  
Fu Xing<sup>1)2)</sup> Hu Xiao-Tang<sup>1)2)</sup>

1) (State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instrument, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (School of Precision Instruments and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

3) (School of Control Science and Technology, Shandong University, Jinan 250061, China)

( Received 5 June 2015; revised manuscript received 14 August 2015 )

## Abstract

We propose an approach for in-situ real-time measuring the optical and electric properties of a thin film in parallel during the process of growth. The method is developed based on two techniques: differential reflectance spectroscopy (DRS) and field effect transistor (FET) structure based electrical characteristics testing method. In order to demonstrate the performance of the method, FETs with a bottom-gate structure are manufactured and the pentacene organic thin film is deposited by vacuum thermal evaporation as a transport layer on the top of the transistor, i.e. the insulator substrate of SiO<sub>2</sub>. The optical and electrical properties of the organic thin film are in-situ investigated during its growth. As obtained from the optical spectra, the DRS signal moves up and down along the wavelength. Its fluctuation amplitude increases quickly and is very sensitive to the variation of the thickness of the top most film since the shutter of the molecular evaporation source is open. A good agreement between the experimental data and the computational results with a four-layer structure model of Si/SiO<sub>2</sub>/pentacene/air suggests that the DRS signal here is mainly due to the interference that exists in the multilayer interfaces. In addition, there are two characteristic peaks at 629 nm (1.97 eV) and 673 nm (1.84 eV) appearing occurs clearly in the DRS spectra at the initial stage of the growth. It means that the pentacene layer forms a thin film phase structure. Furthermore, the growth rate is evaluated to be 0.23 nm/min. When the effective thickness of the pentacene layer reaches 28 nm, calculated from the growth rate and the measured time, the conductivity of the organic FET becomes noticeable. It implies that an electrical conducting layer is already formed. After that, the thickness of the conducting layer continuously increases, while the current between the drain and the source increases slowly and turns to be saturated. After a 15-hour film growth, the sample has a threshold voltage of -20 V and the charge carrier mobility is  $3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . These data confirm that the sample is an FET although its electronic properties are not good enough. These results show that the proposed approach is a useful measurement tool to build the relationships among the data of the optical spectrum, the electrical property, and the structure of the thin films. Hence, it is valuable for both the explanation of the growth mechanism of the thin film in research and the optimization of its preparation process in industry.

**Keywords:** organic semiconductor thin film, optical and electrical properties, in-situ measurement, pentacene

**PACS:** 07.60.Hv, 81.05.Fb, 78.40.Me, 72.80.Le

**DOI:** 10.7498/aps.64.230701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61008028), the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (FANEDD) (Grant No. 201140), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. 11-0366), and the 111 Project, China (Grant No. B07014).

† Corresponding author. E-mail: [cghu@tju.edu.cn](mailto:cghu@tju.edu.cn)