

CuI/Al 双层电极的有机场效应晶体管*

聂国政¹⁾³⁾ 彭俊彪^{1)2)†} 周仁龙³⁾

1) (华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

2) (华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

3) (湖南科技大学物理学院, 湘潭 411201)

(2011年2月22日收到; 2011年8月2日收到修改稿)

制备了 CuI/Al 为源极和漏电极的并五苯基场效应晶体管. 相对于纯金属 (Al, Au) 电极的晶体管, 所研制的晶体管的迁移率、阈值电压 V_T 、开关电流比 I_{on}/I_{off} 等参数都有明显改善. 研究发现, 在 Al 电极与并五苯半导体之间引入 CuI 作为空穴注入层, 能够明显降低 Al 电极与并五苯之间的空穴注入势垒. 紫外-可见光谱和 X 射线光电子能谱数据表明, 这种空穴注入势垒的降低源自并五苯和 Al 向 CuI 的电子转移.

关键词: 有机场效应晶体管, CuI/Al 双层源漏电极, 电子转移

PACS: 73.40. Qv, 73.40. Lq, 73.40. Cg

1. 引言

有机场效应晶体管 (OFET) 由于其在柔性、大面积以及低成本的电子器件上具有潜在应用^[1,2], 因而引起了人们的广泛关注. 近年来, 许多研究都致力于获得高性能的 OFET, 使它成为非晶硅薄膜晶体管及多晶硅薄膜晶体管的替代品^[3-5]. 在影响器件性能的诸多因素中, 金属源极和漏电极与有机半导体材料的接触显得十分重要.

对于 p 型 OFET, 广泛应用于器件源极和漏电极的金属 Au 具有良好的导电性、热稳定性和较高的功函数等特性, 因此能够保证 p 型 OFET 的高性能. 但是, Au 的高成本限制了其商业应用, 同时, Au 与有机有源层之间仍然存在较高的载流子注入势垒, 例如, Au/并五苯的空穴注入势垒为 0.8—1 eV^[6,7]. 为了获得更好的 OFET 性能, 需要进一步降低空穴载流子注入势垒, 改善源极和漏电极与有机半导体之间的接触. 为此, 研制低成本、高空穴载流子注入效率的源极和漏电极材料显得尤为必要.

CuO, WO₃, MoO₃ 等金属氧化物材料具有较好的稳定性和较高的功函数 (5—6 eV), 这些材料已被广

泛用来做空穴传输材料, 改善电极与有机半导体材料之间的接触^[8-10]. 另外, 文献 [11, 12] 分别用 FeCl₃ 和四氟四氰基 (tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 在源极和漏电极与并五苯有源层接触区域掺杂并五苯, 减少了 Au 电极与并五苯之间的空穴注入势垒, 进一步改善了 OFET 的电学性能. CuI 是一种电子受体材料^[13], 它具有较高的功函数 (5.4 eV)^[14]、良好的热稳定性、低熔点 (600 °C) 和低成本等特点, 相对于高熔点的 MoO₃ (800 °C) 和 WO₃ (1470 °C) 材料, CuI 薄膜更便于用真空蒸发方法制备. 因此, 用 CuI 修饰金属电极有可能会改善源极和漏电极的空穴注入, 提高 OFET 的电学性质. 目前, 有关这方面的研究作者尚未见报道.

本文研制了 CuI/Al 双层源极和漏电极的并五苯 OFET, 相对于纯金属 (Al, Au) 源极和漏电极的并五苯 OFET, 所研制的 OFET 的迁移率明显提高, 同时阈值电压明显降低.

2. 实验

用重掺杂 p 型 Si 作衬底, 在 p 型 Si 表面热氧化一层 150 nm 厚的 SiO₂ 薄膜. 在 OFET 器件中,

* 国家自然科学基金 (批准号: 60937001, 61036007)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930604, 2009CB623604)、国家高新技术研究发展计划 (批准号: 2008AA03A335) 和湖南省教育厅科研基金 (批准号: 90C404) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

重掺杂的p型 Si 作为栅极, SiO₂ 作为栅绝缘层. Si(p⁺⁺)/SiO₂ 基片表面分别用丙酮、去离子水、异丙醇按顺序超声清洗,清洗用时均为 10 min,清洗后放在干燥箱内烘干备用. 将干净的 Si(p⁺⁺)/SiO₂ 基片放入真空蒸镀腔内,抽真空至 5×10^{-4} Pa, 50 nm 厚的并五苯以 0.05 nm/s 的速率真空蒸镀沉积在基片上. 最后, CuI 和金属 Al 以 0.05 nm/s 的速率先后通过掩模板蒸镀沉积在有源层并五苯薄膜上. CuI/Al 双层源极和漏电极的长度和宽度分别为 100 和 10000 μm, CuI 和金属 Al 薄膜的厚度分别为 10 和 50 nm. 制备的 OFET 结构如图 1 所示. 为了比较 OFET 性能,还分别制备了用 Al 和 Au 作为源极和漏电极的并五苯 OFET,这三种器件分别命名为器件 A、器件 B 和器件 C. 器件 A 是以 CuI/Al 为源极和漏电极的并五苯 OFET;器件 B 是以 Au 为源极和漏电极的并五苯 OFET;器件 C 是以 Al 为源极和漏电极的并五苯 OFET. 为了测试的需要,采用真空蒸镀法制备了以下 7 个薄膜样品:样品 A 是石英玻璃衬底/并五苯薄膜(100 nm),样品 B 是石英玻璃衬底/CuI 薄膜(100 nm),样品 C 是石英玻璃衬底/CuI(30 mol%) 掺杂的并五苯薄膜(CuI(30mol%) 掺杂的并五苯薄膜通过真空共蒸发 CuI 和并五苯制备),样品 D 是玻璃衬底/CuI 薄膜(100 nm),样品 E 是玻璃衬底/并五苯薄膜(100 nm)/CuI 薄膜(1 nm),样品 F 是玻璃衬底/Al 薄膜(100 nm),样品 G 是玻璃衬底/Al 薄膜(100 nm)/CuI 薄膜(1 nm). 所有使用的材料没有被进一步提纯. 膜厚和蒸发速率由石英晶振仪监控,采用 Agilent 4155C 型半导体参数测试仪测试器件的电学特性. 采用 HP 8453 型紫外-可见分光光度计测试薄膜样品的吸收光谱,采用 Axis Ultra DLD 型多功能光电子能谱仪测试薄膜样品的 X 射线光电子能谱.

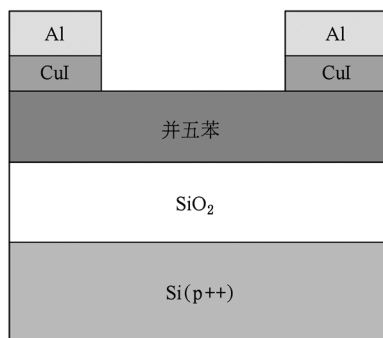


图 1 器件 A 结构示意图

3. 结果及分析

图 2 分别给出了器件 A、器件 B 和器件 C 在不同的栅极电压 V_G 下的漏极电流 I_D 与漏极电压 V_D 的关系. 结果表明,器件 A、器件 B 和器件 C 均是 p 沟道运行模式. 图 2 显示了明显的饱和曲线,在 $V_G = -40$ V 和 $V_D = -40$ V 条件下,器件 A 的饱和电流为 1.71×10^{-4} A(图 2(a)),超过了器件 B(9.91×10^{-5} A,图 2(b))和器件 C(1.48×10^{-5} A,图 2(c))在相同条件下的饱和电流值. Al 是低功耗函数金属材料,Al 电极与并五苯之间存在较大的空穴注入势垒,导致了器件 C 电流最小. CuI 与并五苯的接触,使得器件 A 的饱和电流优于器件 B 和器件 C 的饱和电流,这说明 CuI 的插入明显改善了金属电极与并五苯之间的接触特性.

图 3 所示为 $V_D = -30$ V 时三种器件的 I_D-V_G 和 $(-I_D)^{1/2}-V_G$ 的特性曲线. 当 OFET 在饱和区工作时, I_D 满足下列公式^[15]:

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{2L}(V_G - V_T)^2, \quad (1)$$

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. 150 nm 厚 SiO₂ 的 C_i 为 20 nF/cm². OFET 场效应迁移率可从(1)式得出,阈值电压 V_T 可以由图 4(b)中函数曲线的切线外推至 V_G 轴得到,开关电流比可以从图 4(a)得出. 据此可以得出器件 A 的场效应迁移率为 0.21 cm²/Vs, 阈值电压为 -9 V, 开关电流比为 1×10^5 ; 器件 B 的场效应迁移率为 0.12 cm²/Vs, 阈值电压为 -13.5 V, 开关电流比为 4.5×10^4 ; 器件 C 的场效应迁移率为 0.04 cm²/Vs, 阈值电压为 -21 V, 开关电流比为 8.8×10^3 . 由此可知,用 CuI/Al 作为器件的源极和漏电极,器件 A 的场效应迁移率、阈值电压、开关电流比得到了明显的改善,而且明显优于用纯 Au 作源极和漏电极的器件 B 和用 Al 作源极和漏电极的器件 C. 这个结果说明 CuI 对改善金属 Al 电极与并五苯的接触特性起了关键作用.

器件 A 性能的改善可以从 CuI 与并五苯和 Al 的界面接触方面进行研究和分析. 为了研究其接触特性,采用 HP 8453 型紫外-可见分光光度计测试样品 A、样品 B、样品 C 三个薄膜样品的吸收光谱. 图 4 所示为这三个薄膜样品的吸收光谱. 比较样品 B

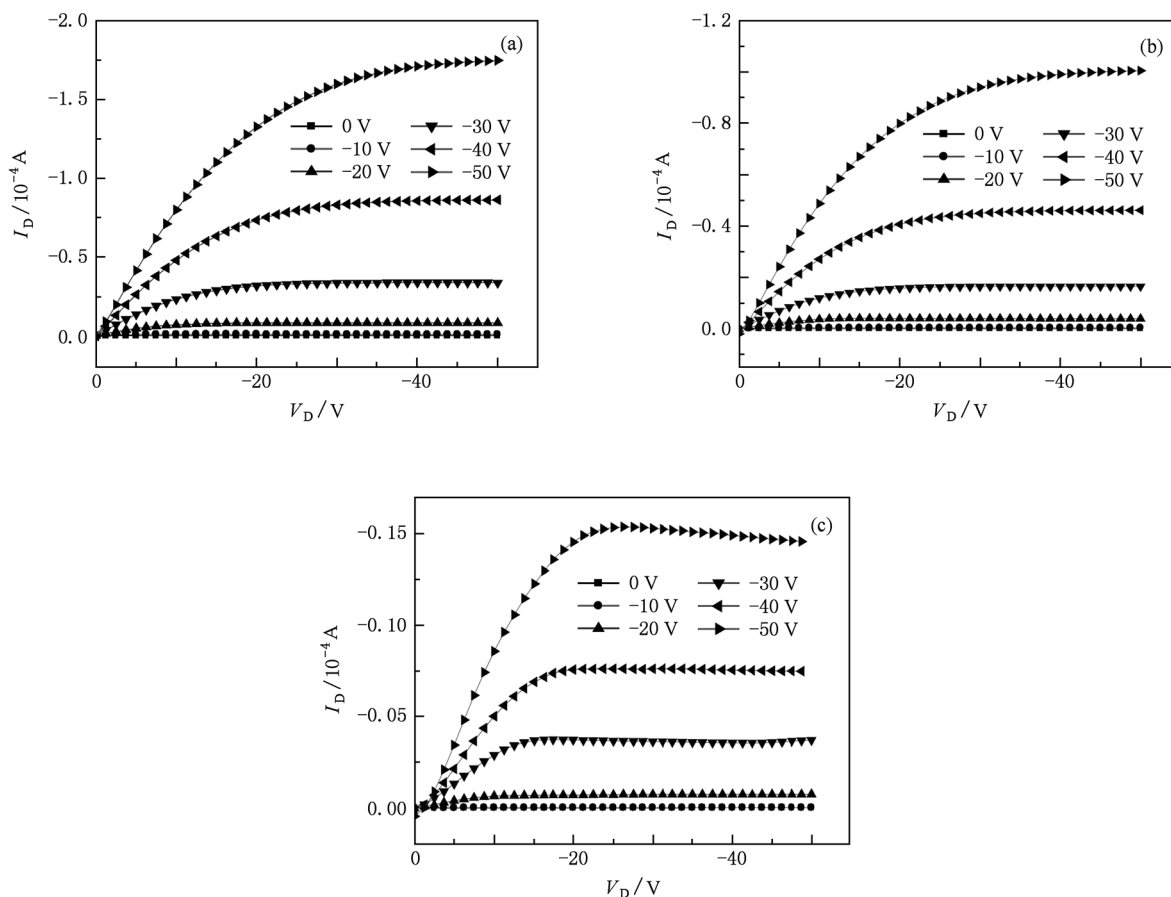


图2 $V_G = 0, -10, -20, -30, -40, -50 \text{ V}$ 时三种器件的输出特性曲线 (a) 器件 A, (b) 器件 B, (c) 器件 C

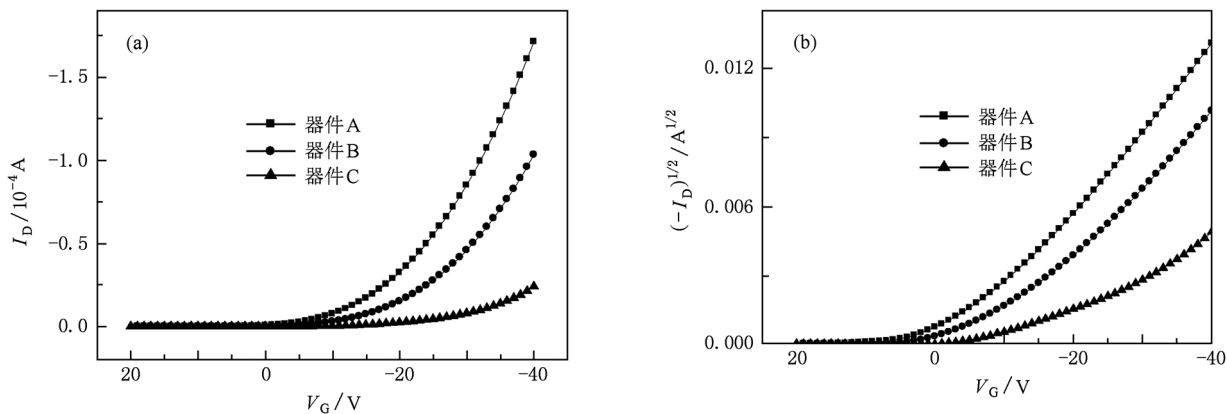


图3 $V_D = -30 \text{ V}$ 时三种器件的转移特性曲线 (a) $I_D - V_G$, (b) $(-I_D)^{1/2} - V_G$

和样品 C 两个薄膜样品的吸收光谱, 样品 C 的吸收光谱在 348 和 1000 nm 波长处出现了两个附加峰. 附加峰的出现说明电子从并五苯的最高占据分子轨道能级上转移到了高功函数的 CuI, 形成电荷转移复合物. 文献 [13, 16] 报道了类似的结果. 因此, CuI 可以通过掺杂接触从并五苯的最高占据分子轨

道能级上接受电子, 从而在并五苯中留下空穴.

为了研究 CuI 与并五苯和 Al 的界面接触, 采用 Axis Ultra DLD 型多功能光电子能谱仪测试了样品 D、样品 E、样品 F、样品 G 四个薄膜样品的 X 射线光电子能谱. 图 5(a) 所示为样品 D 和样品 E 的光电子能谱. 通过观察样品 D 和样品 E 的光电子能谱

的 Cu 2p 峰发现,相对于样品 D 的 Cu 2p 峰,样品 E 的 Cu 2p 峰明显地向高结合能端移动,因为带负电荷的原子具有更高的电子结合能^[17],这种移动说明电子从并五苯转移到了 CuI. 吸收光谱和光电子能谱数据同样表明,在并五苯与 CuI 的接触界面处,并五苯与 CuI 发生扩散掺杂而形成电荷转移复合体,电子从并五苯转移到 CuI. 另外,从样品 F 和样品 G 的光电子能谱(图 5(b))可以看出,相对于样品 F 的 Al 2p 峰,样品 G 的 Al 2p 峰向低结合能端移动. 这个结果说明此时电子从 Al 转移到了 CuI.

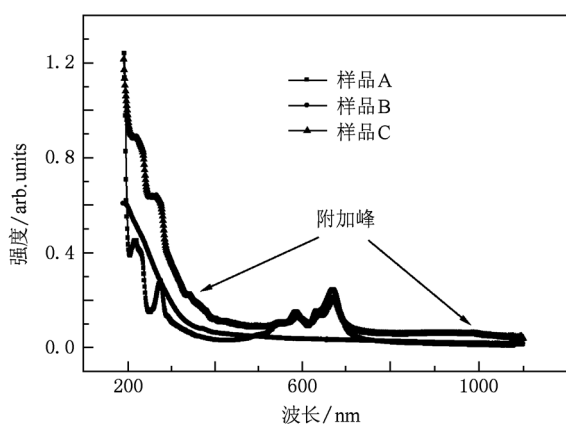


图4 样品 A、样品 B、样品 C 三个薄膜样品的吸收光谱

Koch 等^[18,19]指出,当金属与有机半导体材料之间插入一层电子受体材料,电子从金属电极转移到了电子受体时,相当于电子受体修饰的金属电极的功函数得到了显著的提高. 综合紫外-可见吸收光谱与 X 射线光电子能谱数据表明,电子从 Al 和并五苯向 CuI 转移. 用 CuI 修饰 Al 表面,电子从 Al 转移到了 CuI, 等价于提高了 Al 的功函数,这样就降低 Al 电极与并五苯之间的空穴注入势垒. 另外,电子从并五苯的最高占据分子轨道能级上转移到 CuI, 在与 CuI 接触的并五苯表面上产生空穴,这样可能会在并五苯与 CuI 界面附近形成一个电荷积累区,可以显著地减少 CuI/Al 双层电极与并五苯的接触电阻. 因此, CuI 插入 Al 电极与并五苯之间,改善了 Al 电极与并五苯界面之间的接触,降低了空穴的注入势垒. 同时, CuI 接受电子而掺杂,使得 Al 电极与 CuI 注入层的势垒区宽度变薄,电子可能通过隧道效应隧穿势垒而产生隧道电流,导致非常小的接触电阻^[8,20],使得 Al 电极与 CuI 注入层形成良好接触. 因此,高功函数(5.4 eV)^[14]的 CuI 作为空穴传输材料^[21],空穴可以从 Al 电极透过 CuI 有效注入

到并五苯,使得器件的性能得到明显改善. 另外,当金属电极直接沉积在并五苯上时,金属容易向并五苯扩散,在并五苯表面形成金属与并五苯的混合体,金属与并五苯之间可能产生界面偶极子而导致空穴注入势垒的增加^[6, 22]. 因此, CuI 层还可以起到阻挡金属电极向并五苯有源层扩散的作用,有助于空穴注入.

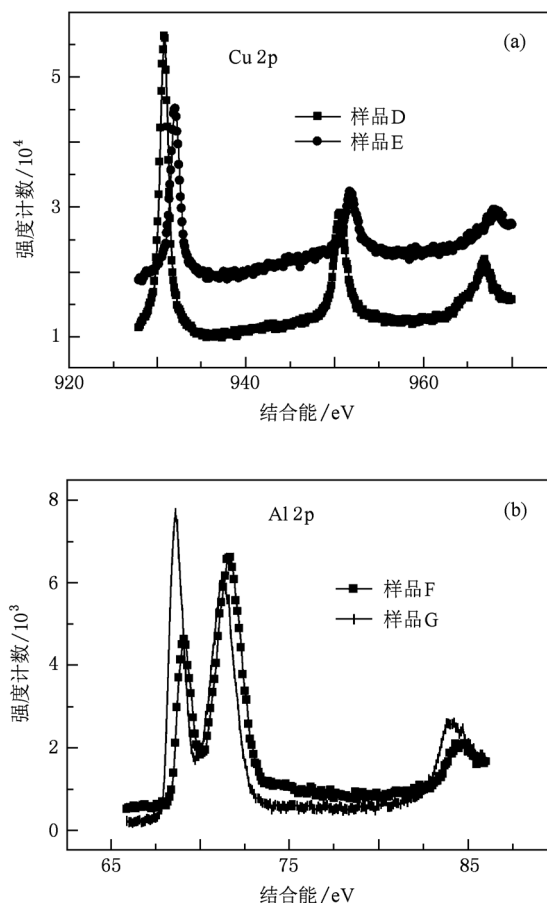


图5 样品 D、样品 E、样品 F、样品 G 四个薄膜样品的 X 射线光电子能谱 (a)样品 D 和样品 E, (b) 样品 F 和样品 G

4. 结 论

本文研制了 CuI/Al 为源极和漏电极的并五苯 OFET. 相对于贵金属 Au 电极的器件,本文所研制的 OFET 迁移率、阈值电压 V_T 、开关电流比 I_{on}/I_{off} 等参数均得到明显改善. CuI 掺入金属电极与并五苯半导体之间作为空穴注入层,可以有效地提高器件性能. 低成本的 CuI/Al 电极 OFET 具有广阔的应用前景.

- [1] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L 2002 *Adv. Mater.* **14** 99
- [2] Crone B K, Dodabalapur A, Sarpeshkar R, Filas W R, Bao Z, O' Neill J H, Li W, Katz H E 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5125
- [3] Wu Y L, Li Y N, Gardner S, Ong B S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 614
- [4] Briseno A L, Roberts M, Ling M M, Moon H, Nemanick E J, Bao Z 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3880
- [5] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Xu N, Sun Q J, Xu X R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4941 (in Chinese) [袁广才、徐征、赵漫玲、张福俊、许娜、孙钦军、徐叙瑑 2009 物理学报 **58** 4941]
- [6] Watkins N J, Yan L, Gao Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4384
- [7] Chen F C, Kung L J, Chen T H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 073504
- [8] Murdoch G B, Greiner M, Helander M G, Wang Z B, Lu Z H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 083309
- [9] Chu C W, Li S H, Chem C W, Shrotriya V, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 193508
- [10] Kanno H, Holmes R J, Sun Y, Kena-Cohen S, Forrest S R 2006 *Adv. Mater.* **18** 339
- [11] Schroeder R, Majewski L A, Grell M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1004
- [12] Jun L, Xiao W Z, Liang Z, Khizar U H, Xue Y J, Wen Q Z, Zhi L Z 2009 *Solid State Commun.* **149** 1826
- [13] Lee J H, Leem D S, Kim J J 2008 *Org. Electron.* **9** 805
- [14] Kumarasinghe A R, Flavell W R, Thomas A G, Mallick A K, Tsoutsou C, Chatwin C, Rayner S, Kirkham P, Warren S, Patel S, Christian P, O' Brien P, Hengerer R 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 114703
- [15] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (2nd ed) (New York: Wiley) p442
- [16] Lee J H, Leem D S, Kim H J, Kim J J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 123306
- [17] Matsushima T, Kinoshita Y, Murata H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 253504
- [18] Koch N, Duhm S, Rabe J P, Vollmer A, Johnson R L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237601
- [19] Koch N, Duhm S, Rabe J P, Rentenberger S, Johnson R L, Klankermayer J, Schreiber F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 101905
- [20] Muller R S, Kamins T I 2003 *Device Electronics for Integrated Circuits* (3rd ed) (New York: John Wiley & Sons) p390
- [21] Taguchi T, Zhang X, Sunanto I, Tokuhiko K, Rao T N, Watanabe H, Nakamori T, Uragami M, Fujishima A 2003 *Chem. Commun.* **19** 2480
- [22] Hamadani B H, Ding H, Gao Y, Natelson D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235302

Organic field-effect transistor with low-cost CuI/Al bilayer electrode*

Nie Guo-Zheng¹⁾³⁾ Peng Jun-Biao^{1)2)†} Zhou Ren-Long³⁾

1) (*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

2) (*Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

3) (*School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China*)

(Received 22 February 2011; revised manuscript received 2 August 2011)

Abstract

An organic field-effect transistor based on pentacene semiconductor with CuI/Al bilayer electrode is investigated. The CuI layer, directly contacting the organic semiconductor layer, serves as the hole-injection layer. The overcoated metal layer is responsible for the reduction in contact barrier. Compared with the device with a single metal (Al, Au) layer used as the source-drain electrode, the device with CuI/Al electrodes considerably improves the hole mobility and the on/off current ratio and greatly reduces the threshold voltage. Results of X-ray photoelectron and ultraviolet/visible absorption studies reveal that the reduction in the contact barrier can be attributed to an electron transfer from pentacene and Al to CuI.

Keywords: organic field-effect transistor, CuI/Al bilayer electrodes, electron transfer

PACS: 73.40.Qv, 73.40.Lq, 73.40.Cg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60937001, 61036007), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2009CB930604, 2009CB623604), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA03A335), and the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 90C404).

† Corresponding author. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn