

基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管

郭宁 周舟 倪攀 蔡宏琨 张建军 孙艳艳 李娟

Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite

Guo Ning Zhou Zhou Ni Jian Cai Hong-Kun Zhang Jian-Jun Sun Yan-Yan Li Juan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 198102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200701

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200701>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铟镓锌氧薄膜晶体管的悬浮栅效应研究

Floating gate effect in amorphous InGaZnO thin-film transistor

物理学报. 2018, 67(4): 047302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172325>

有机-无机杂化钙钛矿材料的本征稳定性

Intrinsic stability of organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158804 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190343>

氢元素对铟镓锌氧化物薄膜晶体管性能的影响

Effects of hydrogen impurities on performances and electrical reliabilities of indium-gallium-zinc oxide thin film transistors

物理学报. 2018, 67(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180074>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

基于蛋清栅介质的超低压双电层薄膜晶体管

Ultralow-voltage albumen-gated electric-double-layer thin film transistors

物理学报. 2018, 67(23): 237302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181539>

基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管*

郭宁¹⁾ 周舟¹⁾ 倪攀¹⁾ 蔡宏琨¹⁾ 张建军¹⁾ 孙艳艳²⁾ 李娟^{1)†}¹⁾ (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300350)²⁾ (天津市第三中心医院, 天津 300170)

(2020 年 5 月 12 日收到; 2020 年 6 月 6 日收到修改稿)

三维有机无机杂化钙钛矿因其优异的光电性能被视为光电领域极具前景的材料, 但其在湿度环境下的不稳定性成为制约产业化进程的关键因素之一. 本文采用一步溶液法成功制备了碘化铅基二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 3, 6, 20, 30$), 对钙钛矿的维度及微观结构进行调控, 并将其应用作为薄膜晶体管 (TFTs) 器件的半导体沟道层. 实验结果表明, 独特的二维层状结构和量子约束效应有效地抑制了器件的环境不稳定性及离子迁移现象, TFTs 器件性能得到提高. 基于准二维 Quasi-2D ($n = 6$) 钙钛矿的薄膜晶体管器件空穴迁移率 (μ_{hole}) 达到 $3.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、阈值电压为 1.85 V、开关比高于 10^4 . 首次提出将准二维有机无机杂化钙钛矿材料应用到薄膜晶体管中, 为制备高性能、高稳定性的薄膜晶体管器件提供了新的思路.

关键词: 二维钙钛矿, 环境稳定性, 薄膜晶体管, 空穴迁移率**PACS:** 81.16.Be, 68.35.bg, 81.20.-n, 85.60.Bt**DOI:** 10.7498/aps.69.20200701

1 引言

有机无机杂化钙钛矿由于其良好的光电性能, 被广泛应用于光电子及微电子领域^[1-4]. 基于三维卤化钙钛矿的薄膜晶体管 (TFT) 兼备了无机 TFT 高的载流子迁移率与有机 TFT 制备工艺简单的优点, 成为目前研究热点^[5-7]. 2007 年, Chiarella 等^[8]制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ 基钙钛矿薄膜晶体管, 初步得到 $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的场效应迁移率. 2015 年, Li 等^[9]采用溶液法制备了基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的光电晶体管, 电子和空穴迁移率分别为 $0.18 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $0.17 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 2017 年, Yusoff 等^[10]以三阳离子混合钙钛矿作为薄膜晶体管有源层, 进一步优化了器件性能, 空穴和电子迁移率分别达到 $2.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $2.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 但同时发现, 基于传统三维钙钛矿材料的薄膜晶体管电学性

能不高且具有很强的温度依赖性, 即仅在低温条件下才可表现出良好的电学性能. Huang 等^[11]发现, 对于三维钙钛矿, 低温条件下主要由电子导电, 当温度升高到 260 K, 离子电导率开始主导总电导率. Chen 等^[12]报道, 从室温到 258 K, 场效应器件的 P 型与 N 型特性与栅场无关, 而在低温 78 K, 钙钛矿场效应晶体管表现出明显的双极性且载流子迁移率增加了几乎两个数量级, 空穴和电子迁移率分别为 6.6×10^{-3} 和 $6.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Labram 等^[13]发现 MAPbI_3 的场效应器件在室温下表现出无场感生电流调制现象, 但是在 220 K 以下可获得明显的场效应, 当温度达到 150 K 时电子迁移率 μ_e 为 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 这主要是由于有机无机杂化钙钛矿的离子激活能较低, 在外部电场诱导下, 离子易于迁移造成栅压屏蔽现象, 抑制了自由载流子的感生、积累与传导, 恶化了器件常温性能, 严重阻碍了有机无机杂化钙

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076006, 61377031)、国家高技术研究发展计划 (863 计划)(批准号: 2002AA303260) 和南开大学 2019 年项目基础科学研究资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lj1018@nankai.edu.cn

钛矿场效应器件的发展进程.

二维有机无机杂化钙钛矿凭借较大的激子结合能、独特的有机层无机层交叠结构及由此形成的空间量子效应及良好的环境稳定性^[14–17], 近年来受到广泛关注. 有机层和无机层交替组成的二维钙钛矿结构形成了天然的量子势阱, 其中有机层为“势”, 无机层为“阱”^[18]. 值得注意的是, 这种层状结构是近似平行于器件沟道中载流子主要输运方向的. 无机成分通过强烈的共价键或离子键相互作用提供高的载流子迁移率, 而有机大分子层可能也会阻碍某些离子的纵向迁移, 从而改善场效应器件中的栅压屏蔽效应. 1999 年, Mitzi 等^[19]首次提出将二维有机无机杂化钙钛矿 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3$)₂SnI₄ 作为场效应晶体管的有源层, 室温下得到 $0.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的空穴迁移率. 2016 年, Matsushima 等^[20]通过在二维钙钛矿 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3$)₂SnI₄ 沟道层与金属电极之间插入 C_{60} , 制备出 n 沟道场效应晶体管, 常温下的电子迁移率达到 $2.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 2019 年, Noh 等采用 semi-CNTs 和无铅二维钙钛矿 (PEA)₂SnI₄ 复合结构作为 TFT 器件有源层材料, 有效抑制缺陷对载流子的捕获和散射, 减小了器件迟滞效应, 得到 $1.51 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的场效应迁移率^[21]. 二维层状有机无机杂化钙钛矿由无机层与有机大分子层交替间隔构成, 其中, 有机大分子间隔层多为疏水性强的有机长链胺离子, 中间的无机层被有机疏水性大分子间隔开, 相当于“内部封装”^[22–24]. 因此, 相比于传统三维钙钛矿材料, 二维有机无机杂化钙钛矿在湿度环境下的稳定性显著提高. 由此可见, 二维钙钛矿有效地改善了传统三维钙钛矿场效应器件性能的低温依赖性与环境稳定性. 对于底栅顶接触场效应器件来说, 需要同时兼顾载流子的横纵向传输, 而纯二维有机无机杂化钙钛矿完全平行于衬底的晶体取向阻碍了载流子的纵向输运^[25]. 同时, 纯二维钙钛矿中单层的无机层被“绝缘”的有机大分子层间隔开, 而无机单层中极易出现缺陷态, 阻碍了载流子的横向输运. 因此, 尽管纯二维钙钛矿的应用提高了其场效应晶体管的环境稳定性并改善了离子迁移, 但以上问题仍阻碍了其场效应器件性能的进一步提升.

本文采用一步溶液法实现了对有机无机杂化钙钛矿维度的调控, 进而研究了维度对其材料和器件性能的影响, 在保持其材料环境稳定性的同时,

进一步提高了其场效应器件性能.

2 实验

2.1 不同维度有机无机杂化钙钛矿材料制备

三维钙钛矿 MAPbI_3 的制备: 将 MAI、 PbI_2 、 PbCl_2 按 4:1:1 的摩尔比溶于无水 DMF(N, N-二甲基甲酰胺) 溶剂中, 常温下搅拌 12 h, 使溶质充分溶解, 得到均匀混合的 3D 钙钛矿前驱体溶液.

二维钙钛矿 (PEA)₂(MA) _{$n-1$} $\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 3, 6, 20, 30$) 的制备: 将 MAI、 PbI_2 、PEAI 分别按照 0:1:2、2:3:2、5:6:2、19:20:2、29:30:2 的摩尔比溶于无水 DMF 溶剂中, 常温下搅拌 12 h, 使溶质充分溶解, 得到均匀混合的 Pure-2D 及 Quasi-2D ($n = 1, 3, 6, 20, 30$) 钙钛矿前驱体溶液.

2.2 不同维度有机无机杂化钙钛矿器件制备

重掺杂硅片衬底依次使用电子清洗剂、去离子水、乙醇和丙酮并进行超声. 将清洗干净的基底用氮气枪吹干后进行 15 min 的紫外臭氧处理. 钙钛矿有源层均采用一步溶液法制备. 取适量 3D 及高层数 Quasi-2D($n = 20, 30$) 钙钛矿前驱体溶液滴加到衬底上, 低速 1000 r/min 旋甩 5 s 后高速 3000 r/min 旋甩 30 s, 90 μL 氯苯反溶剂在高速旋甩 25 s 时滴加后在 100 $^\circ\text{C}$ 下退火 45 min 以得到 3D 及 Quasi-2D($n = 20, 30$) 钙钛矿薄膜. 取适量 Pure-2D 及低层数 Quasi-2D($n = 3, 6$) 钙钛矿前驱体溶液滴加到衬底上, 3000 r/min 转速下旋甩 30 s 后 100 $^\circ\text{C}$ 下退火 10 min 以得到 Pure-2D 钙钛矿薄膜, 100 $^\circ\text{C}$ 下退火 20 min 以得到 Quasi-2D ($n = 3, 6$) 钙钛矿薄膜. 钙钛矿成膜工艺如图 1(a) 所示. 采用热蒸发法在压强为 $9.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空腔室中, 利用膜厚仪对薄膜厚度进行监测, 以 0.02 nm/s 的蒸发速率沉积厚度为 8 nm 的 MoO_3 作为缓冲层. 最后采用热蒸发法在压强为 $4.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的真空腔室中, 以 0.1 nm/s 的蒸发速率沉积 200 nm 厚的金电极, 得到底栅顶接触薄膜晶体管器件, 结构示意图如图 1(b) 所示.

2.3 性能测试与表征

不同维度钙钛矿薄膜表面形貌由扫描电子显微镜 (scanning electronic microscopy, SEM) 获得. 原子力显微镜 (atom force microscopy, AFM) 测

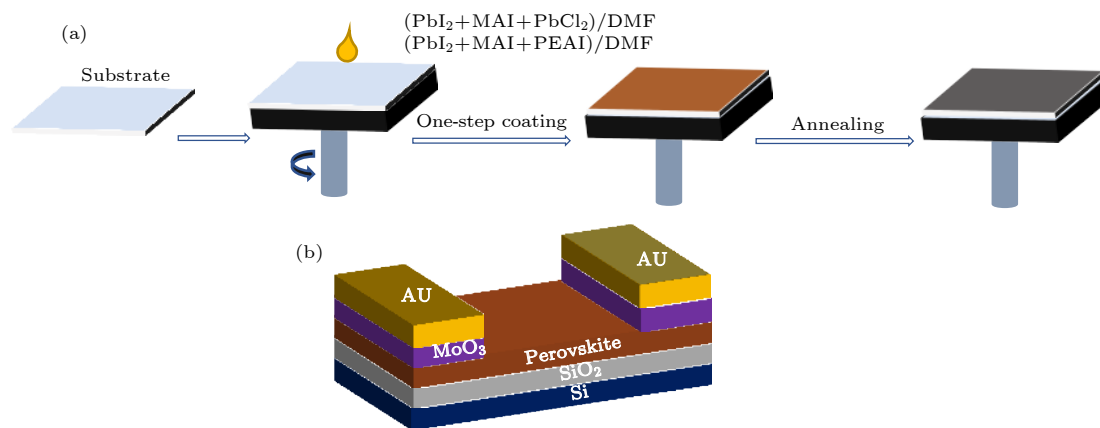


图 1 (a) 不同维度钙钛矿成膜工艺示意图; (b) 底栅顶接触钙钛矿 TFTs 器件结构示意图

Fig. 1. (a) Synthesis of perovskite film with different dimensions; (b) schematic structure of TFT based on perovskite with a typical structure of bottom-gate, top-contact TFT.

试薄膜表面粗糙度. X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试所制备钙钛矿薄膜的晶体结构. 稳态光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱及时间分辨光致发光 (time-resolved Photoluminescence, TRPL) 光谱由光致发光光谱仪测试获得. 水接触角测试仪测试钙钛矿薄膜表面水接触角 (water contact angle). TFT 器件特性采用安捷伦 B1500A 半导体测试分析仪测试. 所有性能均常温测试.

3 结果与讨论

3.1 维度对有机无机杂化钙钛矿材料性能的影响

不同于传统的二维单分子层材料, 二维有机无机杂化钙钛矿材料是由疏水性有机间隔层与无机层相互交替的层状钙钛矿量子阱组成. 容忍因子 (tolerance factor, TF) 常用来定量预测三维到二维钙钛矿晶体结构的转变. 传统三维钙钛矿结构 (通式为 ABX_3) 的容忍因子通常为 $0.8 < \text{TF} < 1$, TF 值的偏移会导致钙钛矿结构的畸变. 当 A 位阳

离子 (MA^+ , FA^+ , Cs^+ 等) 被大尺寸的有机阳离子 L (PEA^+ , BA^+ , CA^+ 等) 取代而不能很好地容纳在经典的钙钛矿八面体结构中, 初始的四方结构会通过向层状结构的转变而使得能量更加稳定^[26,27], 即形成通式为 $\text{L}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ 的二维钙钛矿“相”. 其中当无机层数 $n = 1$ 时为纯二维 (pure-2D) 钙钛矿; 当 $1 < n < \infty$ 时为准二维 (quasi-2D) 钙钛矿; 当 n 值趋于无穷时, 即为传统的三维钙钛矿 (3D) 结构, 如图 2 所示.

首先, 测试分析了维度对有机无机杂化钙钛矿微观结构的影响. 不同维度有机无机杂化钙钛矿材料的 SEM 如图 3 所示, 纯二维钙钛矿薄膜具有规则的圆盘状、微米量级晶粒以及相对光滑的形貌和模糊的晶界, 这有利于减少薄膜中的缺陷态, 提高场效应器件沟道层中载流子输运能力. 传统的 3D 钙钛矿薄膜晶粒尺寸虽然也能达到微米量级, 但从图 4 所示 AFM 图谱可以看出, 相对于 2D 钙钛矿薄膜, 其不规则的晶粒形状及明显的晶界使得钙钛矿薄膜表面更加粗糙 ($\text{RMS} = 49.9 \text{ nm}$).

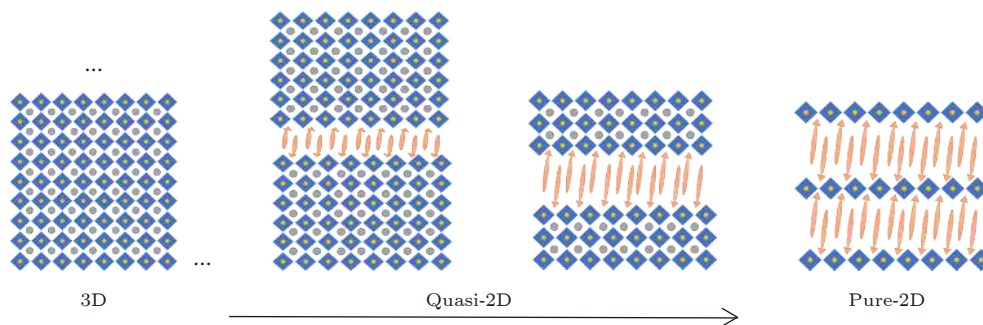


图 2 不同维度钙钛矿结构示意图

Fig. 2. Schematic of perovskite structures with different dimensions.

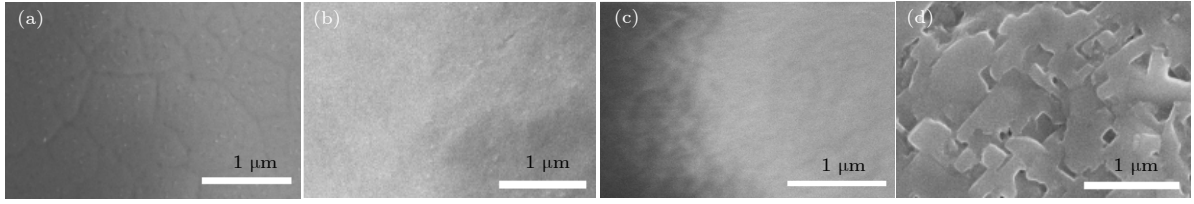


图 3 不同维度钙钛矿薄膜扫描电子显微镜图 (a) 纯二维; (b) $n = 3$ 的准二维; (c) $n = 6$ 的准二维; (d) 三维钙钛矿. 扫描电子显微镜图比例尺为 $1 \mu\text{m}$

Fig. 3. SEM images of perovskite films with different dimensions (a) Pure-2D; (b) Quasi-2D ($n = 3$); (c) Quasi-2D ($n = 6$); (d) 3D. The scale bar is $1 \mu\text{m}$ for the SEM images.

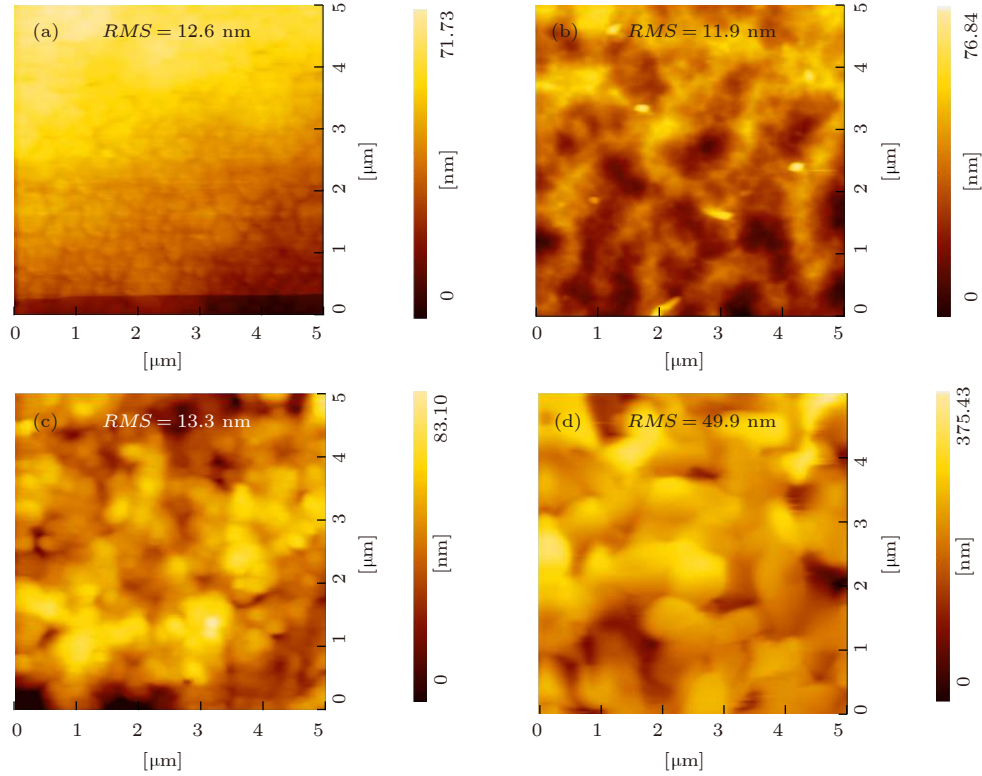


图 4 不同维度钙钛矿薄膜表面原子力显微镜图 (a) 纯二维; (b) $n = 3$ 的准二维; (c) $n = 6$ 的准二维; (d) 三维钙钛矿. 原子力显微镜图比例尺为 $5 \mu\text{m}$

Fig. 4. Top-surface AFM images of perovskite films with different dimensions: (a) Pure-2D; (b) quasi-2D ($n = 3$); (c) quasi-2D ($n = 6$); (d) 3D. The scale bar is $5 \mu\text{m}$ for the AFM images.

准二维 ($n = 3, 6$) 有机无机杂化钙钛矿薄膜形貌较为光滑, 没有出现明显的晶界, 难以确定其晶化情况, 但 XRD 图谱 (图 5) 表明准二维钙钛矿具有良好的结晶性. 纯二维钙钛矿薄膜在 5.57° 、 10.83° 、 16.28° 和 21.79° 出现了明显的衍射峰, 分别对应 PEA_2PbI_4 的 (002)、(004)、(006) 和 (008) 晶体取向, 表明纯二维钙钛矿材料强烈倾向完全平行于衬底的晶体取向, 理论上这有利于载流子的横向输运. 一旦无机层层数增加 ($n > 1$), 试图将钙钛矿的生长限制在平面内的 PEA 离子与尝试扩展层外生长的 MA 离子之间产生竞争 [15], 因此制备的

准二维钙钛矿虽然在 14.08° 、 28.41° 和 31.85° 与 3D 钙钛矿有相似的衍射峰, 但其晶体取向不同.

通过稳态光致发光光谱及时间分辨光致发光光谱分析了不同维度有机无机杂化钙钛矿薄膜中的缺陷态. 如图 6(a) 所示, 随着无机层数 n 的增加, PL 谱发生红移, 与目前研究结果一致. 同时根据 (1) 式计算了不同维度钙钛矿薄膜中的载流子寿命 τ_{ave} , 时间常数和振幅如表 1 所示. 图 6(b) 表明, 得益于均匀且晶界不明显的高质量薄膜, 准二维表现出比 3D 钙钛矿更长的载流子寿命, 说明二维层状钙钛矿薄膜中的缺陷态更少, 有利于载流子

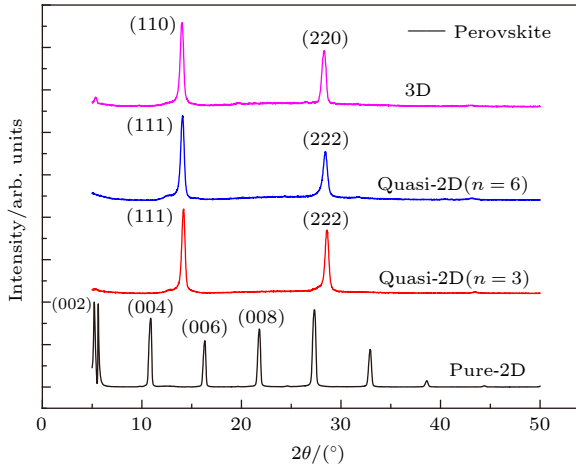


图5 不同维度钙钛矿薄膜的XRD图谱

Fig. 5. XRD patterns of perovskite films with different dimensions.

的运输. 然而, 相比于 3D 及准二维钙钛矿材料, 纯二维钙钛矿材料的载流子寿命太短而无法测量, 表明纯二维钙钛矿的单层无机层中更易形成缺陷态, 导致载流子复合概率增大, 寿命降低. 因此, 增加有机无机杂化钙钛矿的维度可有效减少单无机层纯二维钙钛矿薄膜中的缺陷态, 更有利于提高器件的电学性能.

$$\tau_{ave} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (1)$$

其中, τ_1 和 τ_2 分别为快衰变和慢衰变寿命, A_1 和 A_2 对应振幅.

进一步研究了维度对有机无机杂化钙钛矿材料环境稳定性的影响, 对不同维度钙钛矿薄膜进行水接触角测试. 如图 7(a)—7(d) 及表 2 所示, 纯二维钙钛矿的水接触角 (75.31°) 相比于传统三维钙钛矿薄膜材料的水接触角 (38.88°) 更大, 且钙钛矿薄膜的水接触角随着无机层层数的减少而逐渐增大, 表明钙钛矿材料的湿度稳定性随着维度的降低而增强. 不同维度的钙钛矿材料在 30% 的湿度条件下暴露放置 408 h. 其宏观特征如图 7(e) 所示, 纯二维及准二维钙钛矿材料均没有明显变化, 而

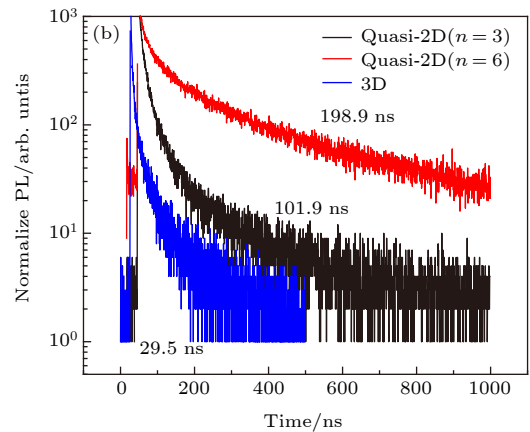
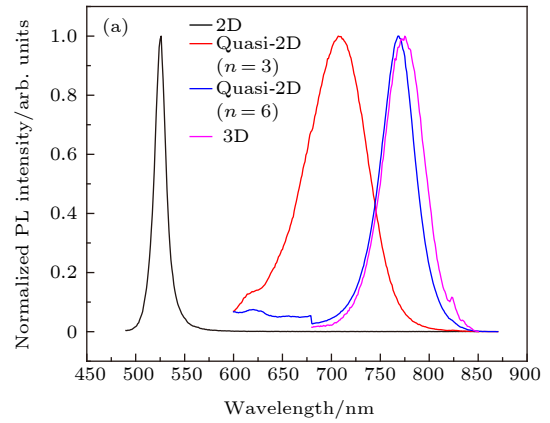


图6 不同维度钙钛矿薄膜 (a) 归一化稳态光致发光光谱; (b) 时间分辨光致发光光谱

Fig. 6. (a) Normalized PL (b) time-resolved PL spectra of perovskite films with different dimensions.

MAPbI₃ 薄膜在短时间内迅速分解为黄色的 PbI₂ 相. 二维钙钛矿较强的环境稳定性归因于引入的大尺寸 PEA 有机间隔阳离子阻止了环境中的水分与钙钛矿材料的直接接触. 二维钙钛矿中引入的间隔阳离子通常为脂肪族或芳香族烷基胺阳离子, 其由长链烃组成, 长链烃的排列和聚集显著地可提高钙钛矿的疏水性. 此外, 形成的有机分子层疏水性随着碳链长度的增大而增大, 从而起到保护钙钛矿相的作用^[28]. 因此二维钙钛矿的湿度稳定性明显高于传统的三维钙钛矿. 而适当增加无机层层数对钙钛矿材料的环境稳定性并没有显著影响.

表1 不同维度钙钛矿 TRPL 衰减曲线拟合的时间常数和振幅

Table 1. Time constant and amplitude of perovskites with different dimensions by fitting the TRPL decay curves.

PEA ₂ MA _{n-1} PbI _{3n+1}	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ_{ave}/ns
$n = 1$	—	—	—	—	—
$n = 3$	572.0	18.3	66.9	125.2	101.9
$n = 6$	520.9	31.2	306.2	236.6	198.9
$n = \infty$	347.6	6.2	77.16	44.3	29.5

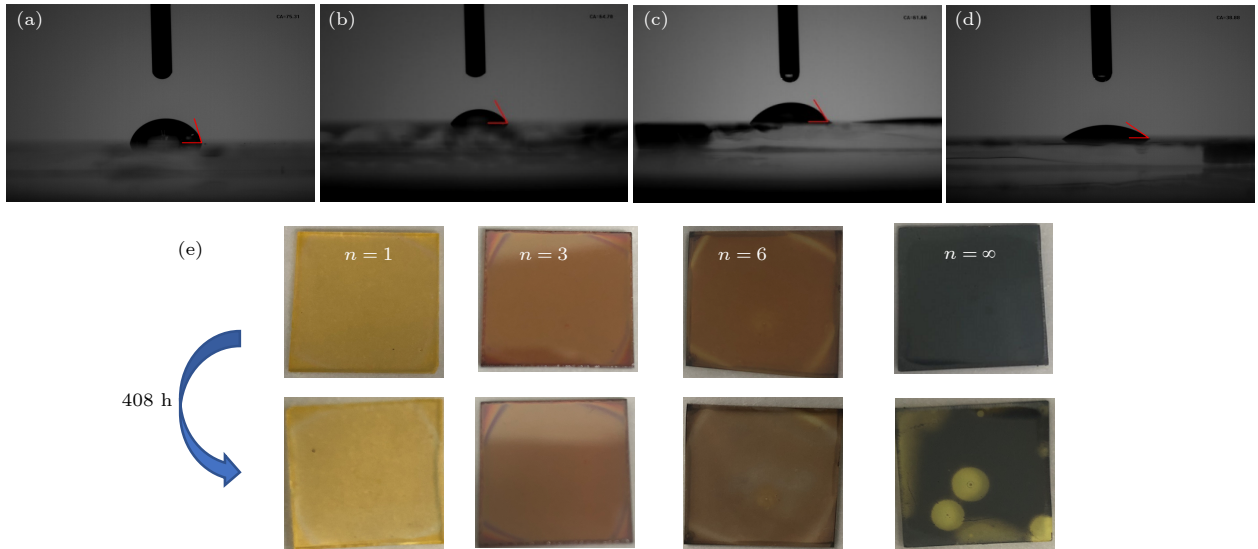


图 7 不同维度钙钛矿薄膜的水接触角 (a) 纯二维; (b) $n = 3$ 的准二维; (c) $n = 6$ 的准二维; (d) 三维钙钛矿; (e) 不同维度钙钛矿在 30% 湿度的空气环境下暴露前后对比图

Fig. 7. Water contact angle of perovskite films with different dimensions: (a) Pure-2D; (b) Quasi-2D ($n = 3$); (c) Quasi-2D ($n = 6$); (d) 3D; (e) images of perovskite films with different dimensions before and after exposed to 30% humidity of the ambient environment.

表 2 不同维度钙钛矿薄膜的水接触角

Table 2. Summary of water contact angle of perovskite films with different dimensions.

	Pure-2D	Quasi-2D ($n = 3$)	Quasi-2D ($n = 6$)	3D
Water contact angle/(°)	75.31	64.70	61.66	38.88

3.2 维度对有机无机杂化钙钛矿薄膜晶体管 (TFTs) 性能的影响

为进一步探究材料维度对实际场效应器件的影响, 制备了以不同维度有机无机杂化钙钛矿材料为半导体沟道层的底栅顶接触 TFTs 器件, 同时蒸发 8 nm 厚的 MoO_3 层作为金属电极与钙钛矿有源层之间的缓冲层, 在改善电极与有源层界面质量的同时, 对钙钛矿材料进行 p 掺杂^[29]. 图 8 为不同器件的转移特性曲线, 不同维度钙钛矿对应的 TFTs 器件均表现出明显的场效应特性并呈现出双极性偏 P 型特点, 且器件电流开关比均高于 10^4 . 根据器件转移特性和 (2) 式提取了 TFTs 器件在线性区的相关性能参数.

$$\mu_{\text{hole}} = \left(\frac{dI_{\text{ds}}}{dV_{\text{g}}} \right) \cdot \frac{L}{W \cdot V_{\text{ds}} \cdot C_i}, \quad (2)$$

其中, μ_{hole} 为空穴迁移率, I_{ds} 和 V_{g} 对应漏极电流和栅极电压, L 和 W 对应半导体沟道的长度和宽度, V_{ds} 为源漏电压, C_i 为栅绝缘层单位面积电容, 其中沟道长宽比为 $W/L = 1000/50 \mu\text{m}$. 表 3 总结

了常温下不同维度钙钛矿 TFTs 器件的相关性能参数. 可以看出, 纯二维钙钛矿材料由于引入了近乎“绝缘”的大尺寸 PEA 有机阳离子, 其完全平行衬底的晶体取向导致底栅顶接触 TFTs 器件所需的载流子纵向输运被抑制, 同时在单层无机层中极易形成的缺陷态导致载流子在输运过程中被捕获. 因此, 纯二维钙钛矿 TFT 器件表现出 $7.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$

表 3 基于不同维度钙钛矿的薄膜晶体管器件的相关性能参数

Table 3. Summary of related performance parameters of TFT devices based on the perovskite with different dimensions.

Perovskite style	$\mu_{\text{hole}}/\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	V_{th}/V	$SS/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$
Pure-2D	7.2×10^{-2}	10^5	2.30	0.11
Quasi-2D ($n = 3$)	2.90	10^5	3.10	0.60
Quasi-2D ($n = 6$)	3.90	10^5	1.85	1.10
Quasi-2D ($n = 20$)	0.79	10^5	0.44	1.25
Quasi-2D ($n = 30$)	0.27	10^5	0.70	1.60
3D	0.30	10^4	0.60	0.14

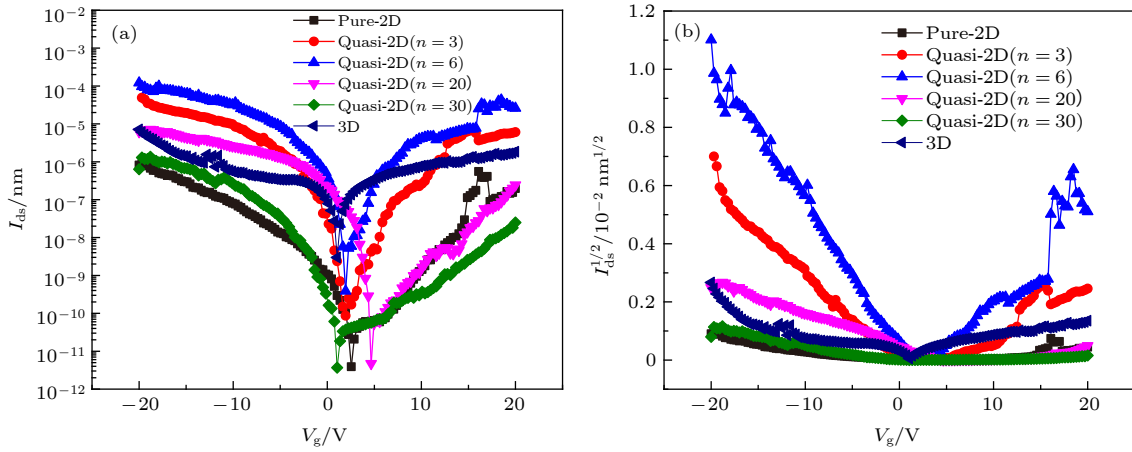


图 8 基于不同维度钙钛矿的薄膜晶体管器件转移特性曲线 (a) I_{ds} - V_g ; (b) $I_{ds}^{1/2}$ - V_g 对比图

Fig. 8. A comparison of typical transfer characteristic curve of the TFT devices based on the perovskite with different dimensions: (a) I_{ds} - V_g ; (b) $I_{ds}^{1/2}$ - V_g , respectively.

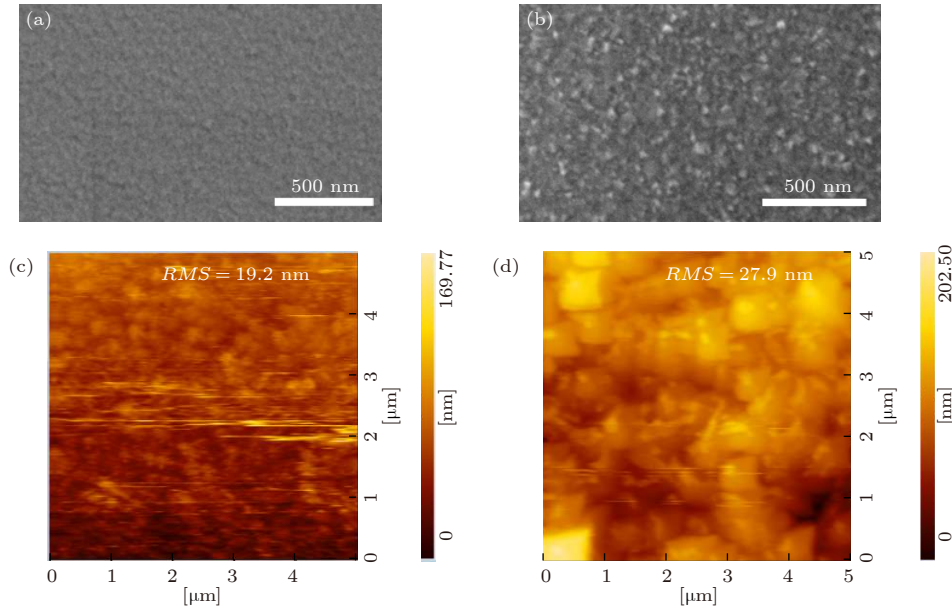


图 9 (a) $n = 20$ 的准二维; (b) $n = 30$ 的准二维钙钛矿扫描电子显微镜图; (c) $n = 20$ 的准二维; (d) $n = 30$ 的准二维钙钛矿原子力显微镜图. 扫描电子显微镜比例尺为 500 nm; 原子力显微镜比例尺为 5 μm

Fig. 9. SEM images of perovskite films (a) Quasi-2D ($n=20$); (b) Quasi-2D ($n=30$). The scale bar is 500 nm for the SEM images and 5 μm for the AFM images.

的低空穴迁移率, 甚至低于相同条件下制备的 3D 钙钛矿 TFT 器件的空穴迁移率 ($0.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$). 而基于多无机层数的准二维钙钛矿材料的 TFTs 器件, 随着无机层数即 n 值的适当增大, 薄膜晶体管器件性能得到提升, 当维度 $n = 6$ 时, 钙钛矿 TFTs 的空穴迁移率达到 $3.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 但随 n 值继续升高, 器件性能降低. 基于 $n = 20, 30$ 有机无机杂化钙钛矿的 TFTs 器件空穴迁移率分别降低至 $0.79 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $0.27 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 根据对不同维度钙钛矿材料性能的分析, 一方面, 低 n 值准二

维钙钛矿薄膜均匀性, 粗糙度与覆盖率良好, 且晶界不明显, 相比于表面粗糙且晶界多而显著的传统三维钙钛矿, 准二维钙钛矿薄膜中缺陷态减少, 有利于载流子在半导体沟道层的输运. 另一方面, 由于纯二维钙钛矿材料大尺寸绝缘阳离子的引入, 在垂直于衬底方向上形成的量子阱结构成为载流子输运的势垒, 使得载流子的传输被限制在平行于衬底的无机网络中, 而无机层数的适当增加可有利于沟道感生层内载流子的纵向输运, 提高器件的载流子输运与收集作用而提高器件性能. 同时, 无机层

的适当增加有效地减少了纯二维钙钛矿单层无机层之间极易出现的缺陷态. 因此我们推测层状准二维钙钛矿中有机间隔层和无机层交替形成的量子阱结构可以有效地阻挡离子的迁移, 改善了 TFTs 器件中的栅压屏蔽效应, 进而场效应器件性能得到提高. 以上结果表明, 基于合适维度的准二维钙钛矿的 TFTs 器件表现出比 3D 钙钛矿 TFTs 和纯二维钙钛矿 TFTs 更优的器件性能. 随着 n 值进一步增大, 准二维钙钛矿 TFTs 同样表现出明显的双极性特性. 但相比于低 n 值准二维 ($n = 3, 6$) 钙钛矿器件性能明显下降. 已有研究表明^[30], 较高 n 值的准二维钙钛矿材料在热力学和动力学上是不稳定的, 限制了二维钙钛矿高无机层数的可能性, 意味着高 n 值准二维钙钛矿成功合成的难度更大. 较高维度 (n 值) 的准二维钙钛矿形貌测试结果表明 (图 9), 其粗糙度比低维度钙钛矿大, 易于形成更多缺陷态, 我们推测这也是较高维度准二维钙钛矿的 TFTs 器件电学性能较差的原因之一.

4 结 论

通过引入大尺寸 PEA 有机间隔阳离子成功调控了有机无机杂化钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 3, 6, 20, 30, \infty$) 材料的维度, 研究了维度对有机无机杂化钙钛矿材料性能的影响. 结果表明, 采用一步溶液法可调控有机无机杂化钙钛矿薄膜的维度, 得到结晶性良好的薄膜. 当无机层数 $n = 3, 6$ 时, 薄膜形貌均匀且晶界缺陷态少, 载流子寿命明显提高. 同时, 由于二维钙钛矿中疏水性阳离子的引入及其独特的层状架构, 显著改善了薄膜的环境稳定性. 将不同维度的钙钛矿材料应用为 TFTs 器件的半导体沟道层, 进一步分析了维度对钙钛矿场效应器件电学性能的影响. 结果表明, 以不同维度有机无机杂化钙钛矿材料为半导体沟道层的场效应器件即使在常温下也均表现出明显的场效应与双极性特征, 随着维度的增加, TFTs 器件空穴迁移率呈先增加后下降趋势. 相比于其他维度的有机无机杂化钙钛矿, 由于准二维 ($n = 6$) 钙钛矿具有更高质量的薄膜以及合适的无机层数, 使得基于准二维 ($n = 6$) 有机无机杂化钙钛矿的 TFTs 器件表现出更好的电学性能, 常温下空穴迁移率达到 $3.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 在传统三维和纯二维有机无机杂化钙钛矿材料的基础上选择准二维钙钛矿作为薄膜晶体管的有源层, 对高性能、高稳定性

场效应器件的发展具有重要意义.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [3] Im J H, Jang I H, Pellet N, Grätzel M, Park N G 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 927
- [4] Mei Y, Zhang C, Vardeny Z V, Jurchescu O D 2015 *MRS Commun.* **5** 297
- [5] Park C B, Kim K M, Lee J E, Na H I, Yoo S S, Yang M S 2014 *Org. Electron.* **15** 3538
- [6] Takeya J, Yamagishi M, Tominari Y, Nakazawa Y 2007 *Solid-State Electron.* **51** 1338
- [7] Robert F 2000 *Science* **287** 415
- [8] Chiarella F, Ferro P, Licci F, et al. 2007 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **A86** 89
- [9] Feng L, Chun M, Hong W, Wei J H, Wei L Y, Arif D S, Tom W 2015 *Nat. Commun.* **6** 8238
- [10] Yusoff A R B M, Kim H P, Li X, Kim J, Jang J, Nazeeruddin M K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602940
- [11] Lin Y, Bai Y, Fang Y, Wang Q, Deng Y, Huang J 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1571
- [12] Chin X Y, Cortecchia D, Yin J, Bruno A, Soci C 2015 *Nat. Commun.* **6** 7383
- [13] Labram J G, Fabini D H, Perry E E, et al. 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3565
- [14] Smith I C, Hoke E T, Solis - Ibarra D, McGehee M D, Karunadasa H I 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 11232
- [15] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, Hupp J T, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7843
- [16] Saparov B, Mitzi D B 2016 *Chem. Rev.* **116** 4558
- [17] Yang S, Niu W, Wang A L, Fan Z, Chen B, Tan C, Lu Q, Zhang H 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 4252
- [18] Wang Y, Liu X, Li L, Ji C, Sun Z, Han S, Tao K, Luo J 2019 *Chem. Asian J.* **14** 1530
- [19] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D 1999 *Science* **286** 945
- [20] Matsushima T, Mathevet F, Heinrich B, et al. 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 253301
- [21] Zhu H, Liu A, Luque H L, Sun H, Ji D, Noh Y Y 2019 *Acs Nano.* **13** 3971
- [22] Ahmad S, Fu P, Yu S, Yang Q, Liu X, Wang X, Wang X, Guo X, Li C 2019 *Joule* **3** 794
- [23] Chen H R, Xia Y D, Chen Y H, Huang W 2018 *Materials Reports* **32** 1 (in Chinese) [陈皓然, 夏英东, 陈永华, 黄维 2018 材料导报 **32** 1]
- [24] Zhang Q 2018 *M. S. Thesis* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [张琦忠 2018 硕士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [25] Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. 2016 *Nature* **536** 312
- [26] Cheng Z, Lin J 2010 *Crystengcomm* **12** 2646
- [27] Zhang F, Lu H, Tong J, Berry J J, Beard M C, Zhu K 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1154
- [28] Zheng H, Liu G, Zhu L, Ye J, Zhang X, Alsaedi A, Hayat T, Pan X, Dai S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800051.1
- [29] Peng Y, Tang L, Zhou Z, Xu J, Li J, Cai H, Ni J, Zhang J 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 445101
- [30] Soe C M M, Nagabhushana G P, Shivaramaiah R, et al. 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 58

Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite^{*}

Guo Ning¹⁾ Zhou Zhou¹⁾ Ni Jian¹⁾ Cai Hong-Kun¹⁾Zhang Jian-Jun¹⁾ Sun Yan-Yan²⁾ Li Juan^{1)†}¹⁾ (*Institute of Photoelectric Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Photoelectric**Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)²⁾ (*Third central hospital of Tianjin, Tianjin 300170, China*)

(Received 12 May 2020; revised manuscript received 6 June 2020)

Abstract

Despite the fact that three-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite is regarded as a promising material in the field of optoelectronics and microelectronics due to its excellent photoelectric properties, however, the instability under the moisture environment and the gate-voltage screening effect associated with ionic transport are still serious, which restricts the development of perovskite devices. Here in this work, the lead iodide perovskite $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ series are successfully prepared by one-step solution method, including pure-two-dimensional (pure-2D), quasi-two-dimensional (quasi-2D) and traditional three-dimensional (3D) perovskite materials. The dimension and microstructure of the perovskites are regulated, and the effects of dimensions on the performance of organic-inorganic hybrid perovskite materials are investigated firstly. The crystallization of the 2D perovskites and 3D perovskite films are observed obviously. Moreover, the surface of pure-2D perovskite film with discoid, regular and micron-sized grains is smoother than that of 3D perovskite film. And also, the unapparent grain boundary is exhibited in the quasi-2D perovskites. A uniform perovskite film with full coverage and inconspicuous grain boundaries facilitates the transmission capacity of the charge carriers in the channel layer due to the reduction of defects caused by the grain boundaries. And benefited from the high-quality films with inconspicuous grain boundary as demonstrated, the quasi-2D hybrid perovskite film exhibits a longer carrier lifetime (τ_{ns}) than traditional 3D MAPbI_3 perovskite film, revealing that the layered 2D structure is more favorable for carrier transport due to the fewer defects in it. In addition, under the condition of the same environment humidity, the 2D perovskite materials show better moisture stability. Then, to investigate the influences of dimensional structure on the perovskite field-effect devices, we fabricate the bottom-gate and top-contact thin film transistors (TFTs) based on the perovskite materials with different dimensions. As a result, the instability and ion migration effect for each of the devices are suppressed effectively due to the distinct 2D layer-structure and quantum confinement effect, which leads the device performance to be further improved. The device based on quasi-2D ($n = 6$) channel TFT achieves a hole mobility (μ_{hole}) of $3.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, an on-off current ratio of 10^4 and more, and a 1.85V turn-on voltage of 1.85 V . The first application of quasi-2D organic and inorganic hybrid perovskite materials to thin film transistors provides a new idea for preparing the high-performance and stable thin film transistor devices.

Keywords: two-dimensional perovskite, environmental stability, thin film transistors, hole mobility

PACS: 81.16.Be, 68.35.bg, 81.20.-n, 85.60.Bt

DOI: 10.7498/aps.69.20200701

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 61076006, 61377031), National High Technology Research and Development Program of China (863 Plan) (Grant No. 2002AA303260), and Basic Scientific Research of Nankai University in the 2019 Project.

[†] Corresponding author. E-mail: lj1018@nankai.edu.cn