

文章编号: 1000-7032(2012)09-0991-05

基于酞菁铜的有机光敏场效应管

谢吉鹏^{1,2}, 吕文理¹, 杨汀¹, 姚博¹, 彭应全^{1,3*}

(1. 兰州大学物理学院 微电子研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 空军大连通信士官学校, 辽宁 大连 116600;

3. 兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 制备了基于酞菁铜(CuPc)的有机光敏场效应晶体管,对器件的光敏特性进行了研究。实验结果表明,基于金源漏电极的器件,在波长655 nm,光强100 mW/cm²的光照下,明/暗电流比约为0.4,光响应度约为2.55 mA/W;而铝为源漏电极的器件,可以获得高达10⁴的明/暗电流比,但光响应度降低为0.39 mA/W。

关键词: 有机光敏场效应晶体管; 酞菁铜; 明/暗电流比; 光响应度

中图分类号: TN386 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123309.0991

The Photoresponsive Organic Field-effect Transistors Based on Copper Phthalocyanine

XIE Ji-peng^{1,2}, LV Wen-li¹, YANG Ting¹, YAO Bo¹, PENG Ying-quan^{1,3*}

(1. Institute of Microelectronics, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Dalian Airforce Communication NCO Academy, Dalian 116600, China;

3. Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

* Corresponding Author, E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn

Abstract: Organic field-effect transistors (OFETs) based on copper phthalocyanine were fabricated and their current-voltage characteristics were measured in dark/under illumination. The results showed that OFETs with Au as source/drain electrodes exhibited a photo-current/dark-current ratio of 0.4 and a photoresponsivity of 2.55 mA/W under illumination by a laser diode with a wavelength of 655 nm and power density of 100 mW/cm²; however, OFETs with Al as source/drain electrodes exhibited a photo-current/dark-current ratio up to 10⁴ and a much lower photoresponsivity of 0.39 mA/W under the same conditions. The tremendous increase of photo-current/dark-current ratio is ascribed to the decrease of dark-current caused by Schottky contacts between Al source/drain electrodes and CuPc.

Key words: photoresponsive organic field-effect transistors; copper phthalocyanine; photocurrent/dark-current ratio; photoresponsivity

收稿日期: 2012-05-17; 修订日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(10974074); 教育部博士点基金(20110211110005)资助项目

作者简介: 谢吉鹏(1985-), 男, 山东菏泽人, 主要从事有机半导体材料与器件的研究。

E-mail: xiejp09@lzu.edu.cn

1 引 言

在图像传感器中,光电探测器件的性能对成像素质具有重要影响。常见的有机光电探测器主要有有机光电二极管^[1-2](Organic photodiode)、有机双极光电晶体管^[3-4](Organic bipolar phototransistor)、有机光敏场效应管(Photoresponsive organic field-effect transistors, photOFETs)^[5-6]等。在这些有机光电探测器件中,光电二极管和有机双极光电晶体管存在光生载流子寿命较短,器件光增益较小等缺点,因而在实际应用中存在诸多不足;而有机光敏场效应晶体管则是利用其跨导放大光电流^[7],具有很高的增益和良好的信噪比,应用前景更加广阔。

酞菁铜(Copper phthalocyanine, CuPc)具有良好的化学稳定性、热稳定性、光敏性以及气敏性等特点,在有机场效应晶体管方面受到广泛关注,然而目前的研究较少涉及其场效应光敏特性^[8-9]。本论文研究了Al作为源漏电极,CuPc作为有机功能层的底栅顶接触有机场效应晶体管的光敏特性,同时制备了Au电极器件作为参考。研究发现:在无光条件下,器件基本检测不到沟道电流;在波长655 nm、光强100 mW/cm²光照条件下,Al电极器件在负栅压、正栅压时均表现出典型的场效应特性。在此基础上我们分析了光照对Al电极有机场效应管的阈值电压、饱和区载流子迁移率的影响,计算得到了器件的明/暗电流比和光响应度。

2 实 验

器件的结构如图1所示,SiO₂基片经过丙酮、乙醇、去离子水超声清洗,氮气枪吹干,然后在烘箱中60℃下烘烤20 min彻底去除表面水汽之后,即装入真空室,通过热蒸发的方式生长CuPc薄膜和Al(Au)电极薄膜。为了获得需要的薄膜形状并简化工艺,我们采用金属掩模板图形化电极和有机层的方式^[10],通过在SiO₂基片和蒸发源之间放置掩模板来获得需要的薄膜形状。有机层和金属电极蒸发时的真空度均为3×10⁻³ Pa。CuPc的蒸发速率为0.1 nm/s,厚度为50 nm,蒸发完成后通过原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)测试其表面形貌。Al电极厚度为70 nm,Au电极厚度为40 nm。器件的沟道宽

度 $W = 5 \text{ mm}$,沟道长度 $L = 25 \text{ }\mu\text{m}$ 。器件制备同时,以石英玻璃为衬底蒸发沉积50 nm厚度的CuPc,采用TU-1901紫外可见分光光度计测量得到其紫外可见光吸收光谱。器件电学特性在 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 真空中测试,测试采用的光源为波长655 nm,光强100 mW/cm²红色激光器。

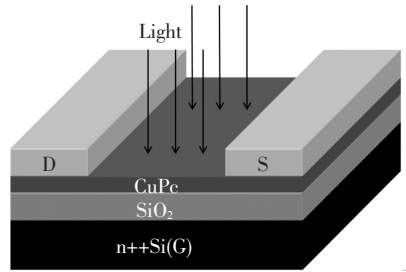


图1 基于Al(Au)电极的photOFETs结构

Fig. 1 The structure of photOFETs with Al(Au) as source/drain electrodes

3 结果与讨论

利用真空蒸发制备的CuPc薄膜在紫外及可见光区域具有很强的光吸收特性。图2为在石英玻璃上蒸镀一层50 nm厚的CuPc薄膜,使用TU-1901紫外可见分光光度计测量得到的CuPc紫外可见光吸收光谱曲线,薄膜在550~750 nm的可见光波长范围内有两个明显的吸收峰。

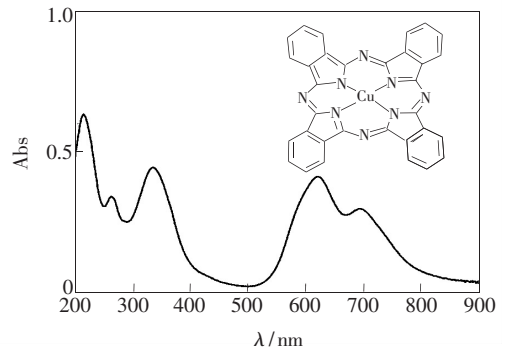


图2 CuPc的分子结构和紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 The molecular structure and UV-Vis spectra of copper phthalocyanine

图3(a)为AFM测试蒸发制备的50 nm厚度CuPc薄膜的表面形貌,从图中可以看到形成的CuPc颗粒均匀,成膜特性很好。对薄膜进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试,得到如图3(b)所示的结果。从图中可以看到,CuPc在角度 $2\theta = 6.9^\circ$ 附近有一个尖锐的衍射峰,因此通过蒸发得到的CuPc薄膜为 α -晶向,同时也说明薄膜

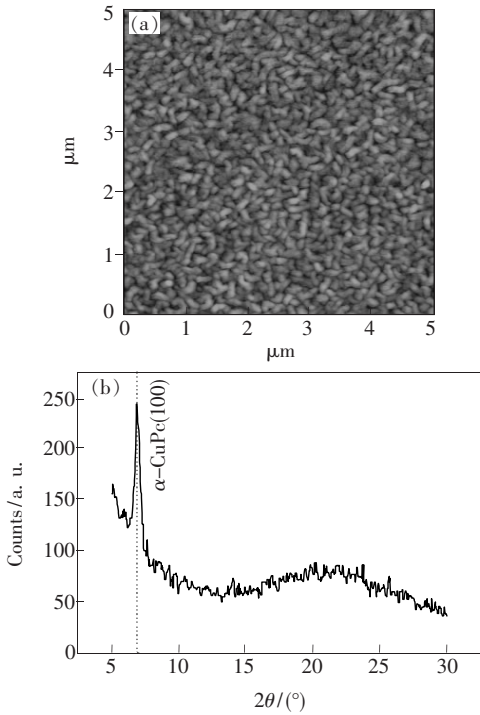


图 3 (a) CuPc 薄膜 AFM 测试结果; (b) CuPc 薄膜 XRD 测试结果。

Fig. 3 (a) AFM image of CuPc film surface; (b) X-ray diffraction spectroscopy of CuPc film.

中 CuPc 颗粒较大, CuPc 以类似多晶状态存在^[11]。

图 4 所示为基于 Au 源漏电极的 OFET 器件在无光照和光照条件下的特性曲线, 其性能参数除了常规 OFET 器件的迁移率 μ_{FET} 、阈值电压 V_T 、开关比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 以外, 还有明/暗电流比 P 和光响应度 R ^[12-13]。

$$P = \frac{I_{\text{ph}}}{I_{\text{d}}} = \frac{I_1 - I_{\text{dark}}}{I_{\text{dark}}}, \quad (1)$$

式中 I_{ph} 是光生电流, I_1 是光照下的沟道电流, I_{dark} 是黑暗状态下的沟道电流。

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{p_{\text{ill}}} = \frac{I_1 - I_{\text{dark}}}{p_{\text{ill}}}, \quad (2)$$

式中 p_{ill} 是器件沟道上的入射光功率, 本文实验测试中光均为垂直入射, p_{ill} 可由光强和沟道面积 ($W \times L$) 得出, 光响应度 R 反应了器件将光能转化为电流的能力。利用公式 (3) 取不同栅压下的饱和区漏极电流 I_{d} 可计算得出饱和区载流子场效应迁移率和器件阈值电压^[10]:

$$I_{\text{d}} = \frac{W}{2L} C_i \mu_{\text{FET}} (V_G - V_T)^2. \quad (3)$$

从图 4 可以看出, 对基于 Au 电极的器件, 在

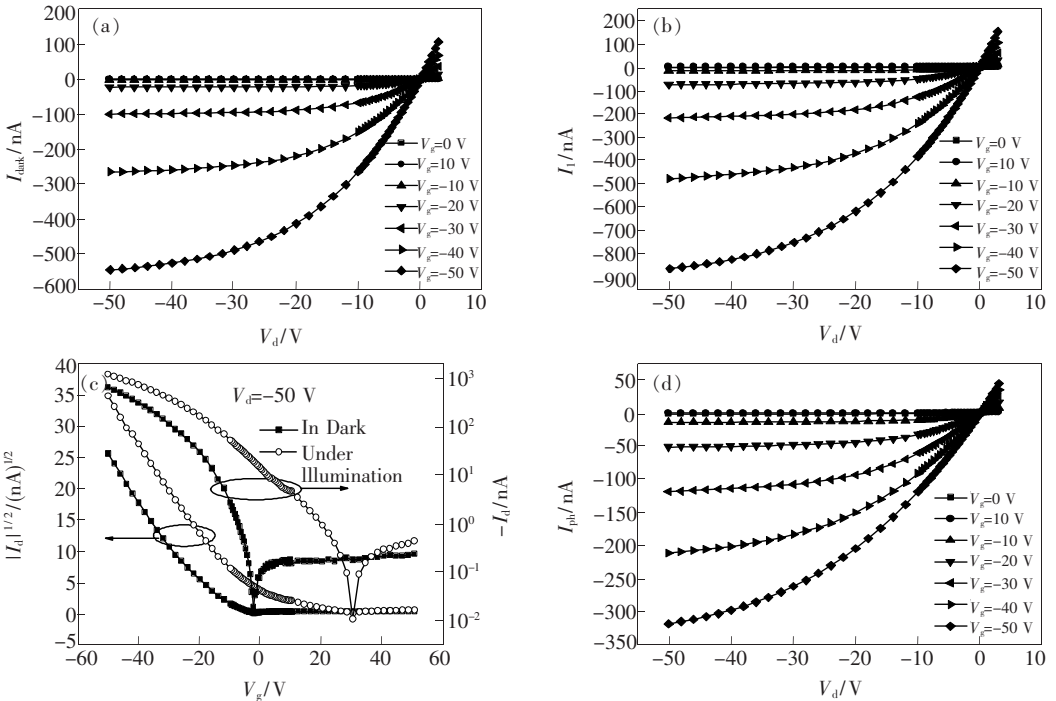


图 4 基于金电极的 PhotOFET 在无光照和有光照 (655 nm, 100 mW/cm²) 条件下的特性曲线。(a) 黑暗条件下的输出特性; (b) 光照条件下的输出特性; (c) 黑暗/光照条件下的转移特性; (d) $I_{\text{ph}}-V_{\text{d}}$ 曲线。

Fig. 4 The output and transfer characteristics of PhotOFET with Au as source/drain electrodes in dark/under illumination (wavelength of 655 nm and power density of 100 mW/cm²). (a) Output characteristics in dark; (b) Output characteristics under illumination; (c) Transfer characteristic in dark/under illumination; (d) $I_{\text{ph}}-V_{\text{d}}$ characteristics.

$V_g = V_d = -50$ V 条件下,利用公式(3)计算得到无光照条件下的器件开/关比约为 10^5 , 阈值电压 $V_T = -17.2$ V, 空穴场效应迁移率 $\mu_{\text{FET}} \approx 1.59 \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。利用公式(1)~(3)计算得到光照条件下的器件开/关比约为 10^4 , 阈值电压和空穴场效应迁移率分别为 $V_T = -11.3$ V 和 $\mu_{\text{FET}} \approx 1.81 \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 器件的明/暗电流比 $P \approx 0.4$, 光响应度 $R \approx 2.55$ mA/W 。

图 5 所示为基于 Al 电极的器件在黑暗和光照条件下的特性曲线,在无光照时,器件没有明显的场效应特性。通常认为 Al/CuPc 接触为肖特基接触^[14-15],因为 Al 的功函数为 4.26 eV,而 CuPc 的最低未占分子轨道(Lowest unoccupied molecu-

lar orbital, LUMO) 和最高占有分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO) 分别为 3.5 eV 和 5.3 eV。在无光照条件下,Al 和 CuPc 的接触处形成耗尽层,即使施加栅压和漏压也不能形成沟道电流。对器件给予波长 655 nm、光强 100 mW/cm^2 的光照(红色激光)时,器件在负栅压和正栅压下均表现出明显的场效应特性。在 $V_g = V_d = -50$ V 时,利用公式(1)~(3)计算得到器件的明/暗电流比可达 10^4 , 光响应度 $R \approx 0.39$ mA/W , 开/关比可达 10^3 。光照条件下器件的阈值电压 $V_T = 44.6$ V, 空穴场效应迁移率 $\mu_{\text{FET}} \approx 1.72 \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

对于有机光敏场效应管,光照条件下半导体

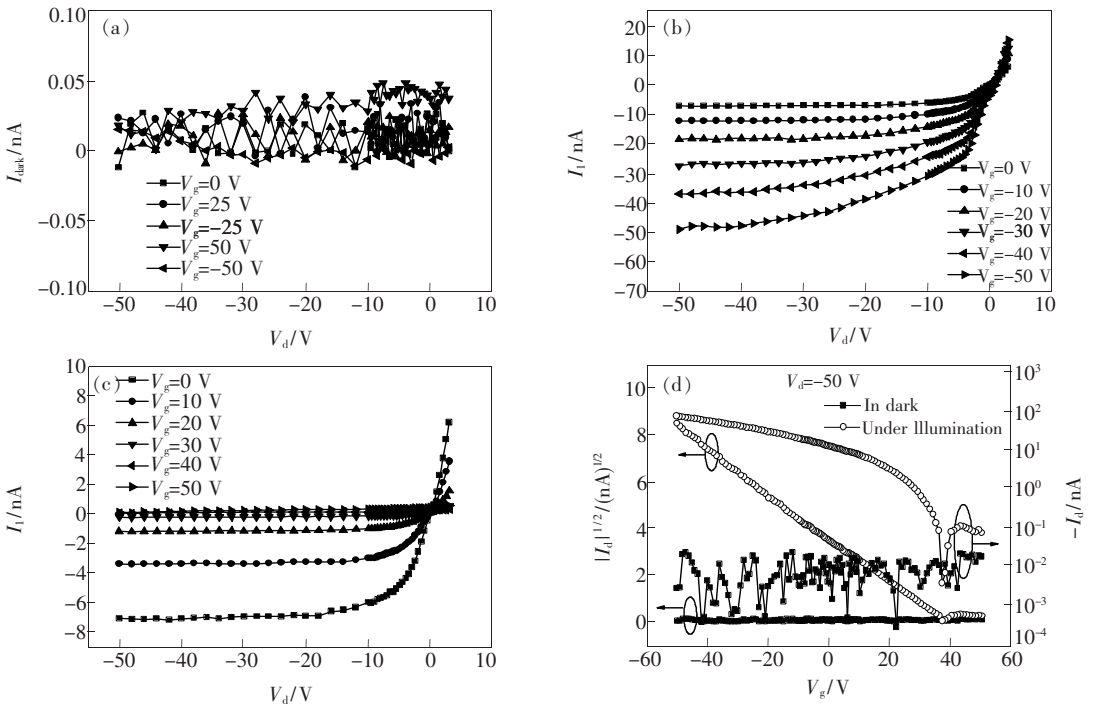


图 5 基于铝电极的 PhotOFET (CuPc 50 nm) 在无光照和光照 (655 nm, 100 mW/cm^2) 条件下的输出特性和转移特性曲线。(a) 黑暗条件下的输出特性;(b) 光照条件下的负栅输出特性;(c) 光照条件下的正栅输出特性;(d) 黑暗/光照条件下的转移特性。

Fig. 5 The output and transfer characteristics of PhotOFET with Al as source/drain electrodes in dark/under illumination (wavelength of 655 nm and power density of 100 mW/cm^2). (a) Output characteristics in dark; (b) Output characteristics under illumination, $V_g < 0$; (c) Output characteristic under illumination, $V_g > 0$; (d) Transfer characteristic in dark/under illumination.

材料内部产生激子(电子-空穴对),并在栅电场作用下分解形成自由载流子。要使光增益足够高,就要求光敏层能够产生足够多的光生载流子,且器件能够有效地捕捉某一种载流子(电子或者空穴)^[7]。因此有机光敏场效应晶体管相当于在普通的有机场效应管器件栅、源、漏三个电极的基

础上又增加了一个光控栅极^[16]。我们认为,当光入射到沟道有机层时,在 CuPc 薄膜中形成激子,并离解形成电子和空穴。在电场的作用下,空穴向 SiO_2 层和有机功能层界面处聚集,电子向顶电极处聚集,因此在电极附近形成了很高的电子浓度,从而降低了 Al 和 CuPc 的接触势垒,在源漏电

压的作用下形成沟道电流。由于 Al/CuPc 接触为肖特基接触,界面具有很高的接触势垒,器件在无光照时即使存在栅压和漏压仍能保持关断,所以基于 Al 电极和 CuPc 光敏层的有机场效应晶体管可获得很高的明/暗电流比。同时也因为 Al/CuPc 界面的肖特基接触,零栅压下 Al 电极器件由于自建电场即可使光照产生的激子离解形成载流子,并在源漏电压作用下形成沟道电流,器件表现出图 5(c) 所示的场效应特性。

4 结 论

以重掺杂的 n 型硅为衬底, SiO₂ 作为栅介

质, CuPc 为有机光敏层, Al、Au 分别作为源漏电极制备了有机光敏场效应晶体管。研究表明, 基于 Au/CuPc 欧姆接触电极-有机层界面的器件具有良好的场效应特性, 可获得 2.55 mA/W 的光响应度和低的明/暗电流比(约为 0.4); 基于 Al/CuPc 肖特基接触电极-有机层界面的器件, 在黑暗条件下沟道电流非常微弱, 光照时尽管光生电流较 Au 源漏电极器件损失了约 85%, 却能获得高达 10⁴ 以上的明/暗电流比和约 0.39 mA/W 的光响应度。

参 考 文 献:

- [1] Roman L S, Andersson M R, Yohannes T, *et al.* Photodiode performance and nanostructure of polythiophene/C₆₀ blends [J]. *Adv. Mater.*, 1997, 9(15):1164-1168.
- [2] Tanaka H, Yasuda T, Fujita K, *et al.* Transparent image sensors using an organic multilayer photodiode [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(17):2230-2233.
- [3] Saragi T P I, Pudzych R, Fuhrmann T, *et al.* Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiro compound [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(13):2334-2335.
- [4] Zukawa T, Naka S, Okada H, *et al.* Organic heterojunction phototransistor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(3):1171-1174.
- [5] Marjanović N, Singh T B, Dennler G, *et al.* Photoresponse of organic field-effect transistors based on conjugated polymer/fullerene blends [J]. *Org. Electron.*, 2006, 7(4):188-194.
- [6] Kwona J H, Chunga M H, Oha T Y, *et al.* High-mobility pentacene thin-film phototransistor with poly-4-vinylphenol gate dielectric [J]. *Sens. Actuators A*, 2009, 156(2):312-316.
- [7] Yang S Y, Chen X C, Yin D D, *et al.* The state-of-art of phot OFETs [J]. *Semiconductor Optoelectronics* (半导体光电), 2008, 29(6):803-808 (in Chinese).
- [8] Wu W P, Zhang H L, Wang Y, *et al.* High-performance organic transistor memory elements with steep flanks of hysteresis [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 18(17):2593-2601.
- [9] Shang L W, Liu M, Tu D Y, *et al.* Low-voltage organic field-effect transistor with PMMA/ZrO₂ bilayer dielectric [J]. *IEEE Trans. Electr. Dev.*, 2009, 56(3):370-376.
- [10] Wang W, Shi J W, Guo S X, *et al.* All-organic thin-film field-effect transistors fabricated by fully-evaporation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(2):203-206 (in Chinese).
- [11] Puigdollers J, Voz C, Fonrodona M, *et al.* Copper phthalocyanine thin-film transistors with polymeric gate dielectric [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, 352(9-20):1778-1782.
- [12] Guo Y, Du C, Yu G, *et al.* High-performance phototransistors based on organic microribbons prepared by a solution self-assembly process [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(6):1019-1024.
- [13] Wang W, Ma D G, Gao Q, *et al.* Memory and photo-responses characteristics of organic thin film transistors based on multi-layer gate dielectric [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):729-735 (in Chinese).
- [14] Karimov K S, Qazi I, Tahir M M. Photo organic field effect transistor's properties [J]. *Turk. J. Phys.*, 2008, 32(1):13-19.
- [15] Liu Y D, Su Z S, Zhuang T J, *et al.* Significant enhanced performance of organic solar cells with F₁₆CuPc as the anode buffer layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1176-1184 (in Chinese).
- [16] Narayan K S, Kumar N. Light responsive polymer field-effect transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 79(12):1891-2001.