

文章编号: 1000-7032(2015)04-0480-05

## 双异质结构的双极型有机薄膜晶体管的研制

端鹏飞<sup>1,2</sup>, 胡永生<sup>1</sup>, 郭晓阳<sup>1</sup>, 刘星元<sup>1</sup>, 范 翊<sup>1\*</sup>

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 制备了基于  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  的双异质结构的双极型有机薄膜晶体管。该器件的载流子迁移率是相同工艺制备的  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  双层单异质结有机薄膜晶体管器件的 4~5 倍。同时, 该双异质结构还能调整载流子的阈值电压, 减少双层结构对薄膜厚度等工艺条件的苛刻要求。这种双异质结构为提升双极型有机薄膜晶体管器件的性能提供了一种有效方法。

**关键词:** 有机薄膜晶体管; 双异质结; 载流子迁移率; 阈值电压

中图分类号: TN386.6 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153604.0480

## Ambipolar Organic Thin Film Transistors with Double Heterojunction

DUAN Peng-fei<sup>1,2</sup>, HU Yong-sheng<sup>1</sup>, GUO Xiao-yang<sup>1</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1</sup>, FAN Yi<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Author, E-mail: fanyi@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Ambipolar organic thin film transistors (OTFTs) based on copper hexadecafluorophthalocyanine ( $F_{16}CuPc$ ) and copper phthalocyanine ( $CuPc$ ) with double heterojunction were fabricated. The carrier mobility was 4–5 times enhanced compared with that of double layer-architecture devices under the same process. The double heterojunction effect was attributed to the great enhancement which showed an effective way to promote the performance of ambipolar OTFTs. The double heterojunction architecture also provided another way to adjust the carrier threshold voltage and decrease the critical dependence of the film thicknesses in double layer architecture.

**Key words:** OTFTs; double heterojunction; carrier mobility; threshold voltage

### 1 引 言

有机薄膜晶体管(OTFT)是有机电子学的重要元器件之一,在柔性集成电路、透明显示等领域具有诱人的应用前景。双极型 OTFT 在有机 CMOS 集成电路领域更具优势,因而近年来受到越来越广泛的重视<sup>[1-4]</sup>。然而,由于分子间相互

作用力弱和结晶性能差的特点,有机半导体材料的载流子迁移率普遍较低,其中,能同时具有高空穴迁移率和高电子迁移率的材料则更少见<sup>[5-7]</sup>。因此,目前普遍的解决方法是分别采用高迁移率的电子和空穴传输材料,构成混合体异质结或双层单异质结结构来实现 OTFT 的双极型传输<sup>[8-12]</sup>。混合体异质结结构通常会降低薄膜的结

收稿日期: 2014-11-07; 修订日期: 2014-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(51102228, 61106057, 61405195); 吉林省科技厅青年自然科学基金(20140520119JH)资助项目

晶度,其迁移率会比各自单层薄膜低几个量级。对于双层单异质结结构,注入势垒等问题通常也会造成迁移率低于各自的单层薄膜器件,且由于异质结效应在这种结构的器件中起到重要作用,导致器件受有机层薄膜厚度和形貌影响很大,需要严格地控制生长条件。以空气稳定的  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  构成的双层器件为例,其通常只表现出增强的单极传输特性<sup>[13]</sup>。通过优化薄膜厚度和衬底温度,可以表现出一定的双极特性,一般在  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  量级<sup>[14-15]</sup>。虽然更高的双极迁移率也有报道<sup>[16-17]</sup>,但都是在特定结构(Bi-channel)或者高的衬底温度和工作电压下得到的。

到目前为止,采用 p-n-p 或 n-p-n 三层双异质结来实现双极型有机薄膜晶体管的研究尚鲜有报道。Li 等<sup>[18]</sup>尝试了  $CuPc/TCNQ/CuPc$  三明治结构的 OTFT,但双极传输性能非常有限。Hu 等<sup>[19]</sup>报道了 pentacene/ $C_{60}$ /pentacene 结构的双极型晶体管,但底层很薄的 pentacene 仅用来作修饰层,是否构成双异质结并不清楚。本文采用  $F_{16}CuPc/CuPc/F_{16}CuPc$  双异质结结构实现了双极型晶体管,与相同结构和工艺的双单层异质结器件相比,双异质结结构表现出了优异的双极传输特性。

## 2 实 验

器件结构如图 1 所示。 $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  分别购自上海翰丰和吉林奥莱德公司,十八烷基三氯硅烷(OTS)购自 Sigma-Aldrich 公司。衬底为带有 300 nm 二氧化硅的硅片(电阻率  $0.001 \sim 0.003 \Omega \cdot \text{cm}$ )。 $F_{16}CuPc/CuPc/F_{16}CuPc$  依次通过真空蒸镀的方法沉积到经 OTS 处理的衬底上,沉积速率为  $1.5 \text{ nm/min}$ ,真空度  $< 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,衬

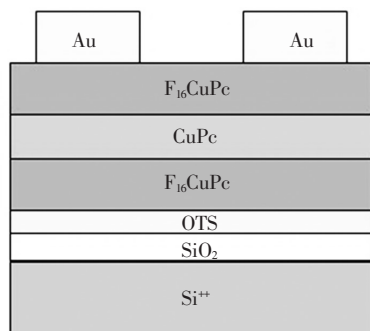


图1 器件结构示意图

Fig. 1 Schematic architecture of the double heterojunction OTFT based on  $F_{16}CuPc/CuPc/F_{16}CuPc$

底温度保持在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其中,第一层  $F_{16}CuPc$  的厚度为 13 nm;第二层  $CuPc$  为 30 nm;第三层  $F_{16}CuPc$  分为 0, 6.5, 13, 26 nm 几个不同厚度(分别记作器件 A、B、C、D)。最后通过掩膜蒸镀 50 nm 的 Au 作为源漏电极,沟道宽长比  $W/L = 4000 \mu\text{m}/200 \mu\text{m}$ 。薄膜厚度由表面轮廓仪(Ambios XP-1, Ambios Technology, USA)测量,蒸发速率由石英晶振膜厚仪探测,器件电学参数由 Keithley 4200 SCS 半导体特性分析系统在空气环境下得到。

## 3 结果与讨论

图 2 为器件 A、B、C、D 在不同源漏电压  $V_D$  下的转移特性曲线(即沟道电流  $I_D$  随栅极电压  $V_G$  的关系)。可以看到,器件 A 仅表现出电子传输特性,这一现象与 Rost 等的报道<sup>[13]</sup>类似。该文献指出,当第一层  $F_{16}CuPc$  超过某个临界厚度( $\sim 12 \text{ nm}$ )时,由  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  组成的双层结构器件仅表现出电子传输特性。器件 B、C 和 D 表现出了明显的双极传输特性,且电子传输得到了很大的增强,说明顶层  $F_{16}CuPc$  的引入能够明显改善双层结构载流子的传输。我们认为双异质结效应在其中起到了关键作用。当  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  形成接触时,电子和空穴会分别聚集在二者界面两侧,形成由  $CuPc$  一侧到  $F_{16}CuPc$  一侧的内建电场<sup>[20]</sup>。于是,顶层  $F_{16}CuPc$  的引入会形成如图 3 所示的内建电场(界面 1 和 2 处的内建电场分别记为  $E_1$  和  $E_2$ ,方向为箭头指向)。当外加电场方向与  $E_1$  相同时,界面 2 处的势垒将降低,导致  $CuPc$  中的空穴大量进入顶层  $F_{16}CuPc$ ,从而被 Au 电极收集,实现空穴传输。当外加电场方向与  $E_2$

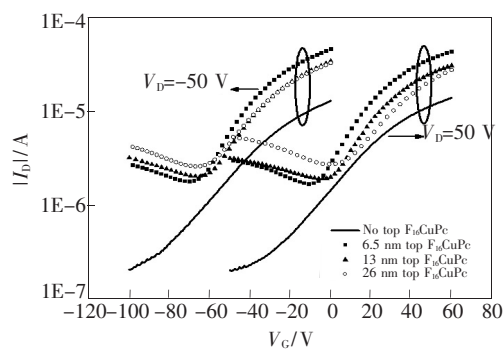


图2 不同顶层  $F_{16}CuPc$  厚度器件的转移特性曲线

Fig. 2 Transfer characteristics of the devices with different thickness of top  $F_{16}CuPc$  layer

相同时,界面 1 处的势垒会降低,底层  $F_{16}CuPc$  中的电子将大量进入  $CuPc$  层。尽管此时界面 2 处的势垒增加了,但电子从  $CuPc$  的 LUMO 能级进入顶层  $F_{16}CuPc$  的 LUMO 能级不会受到影响,因此也能实现电子传输。同时,界面 2 处势垒的增强能有效减小  $CuPc$  中空穴对进入顶层  $F_{16}CuPc$  中电子的作用,从而增强了电子的传输。

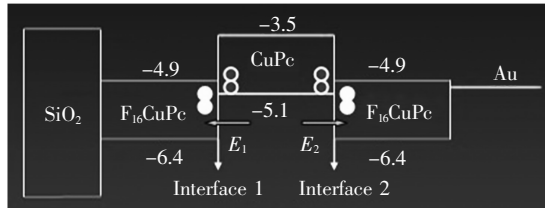


图 3 三层结构能级及内建电场示意图

Fig. 3 Built-in electric fields of a double heterojunction OTFT

图 4 为器件 C 的典型的传输和转移特性曲线。从图 4(a)可以看出,当  $V_G > 0$  时,器件 C 即表现出与单极器件相似的电子传输特性。当  $V_D - V_G > 60$  V 时,  $I_D$  在饱和端增强,表现出空穴电流。同样,从图 4(b)也能观察到空穴电流的饱和以及电子电流增强的双极传输特性。图 4(c)是器件的转移特性曲线,可以看到,在不同的  $V_D$  下,  $I_D$  随  $V_G$  出现明显的双极传输特性。根据图 4(c),由式(1)可以计算出器件的场效应迁移率:

$$I_D = \mu C_i (W/2L) (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

其中  $\mu$  为场效应迁移率,  $C_i$  为栅极绝缘层单位面积电容,  $W$  和  $L$  分别为器件沟道宽和长,  $V_T$  为阈值电压。计算得到空穴和电子迁移率分别为  $2.51 \times 10^{-3}$ ,  $5.27 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其中电子迁移率为由这两种材料构成的双极薄膜晶体管报道的最好结果之一。空穴迁移率虽然不太高,但较之相同结构和工艺的双层结构器件已有本质的改善(见表 1)。这些结果的改善,我们认为归因于前面分析的双层异质结效应。如果能够在双极传输的双层结构上引入顶层  $F_{16}CuPc$ , 应有助于空穴载流子的进一步提高。

表 1 给出了不同器件的阈值电压和载流子迁移率。可以看到,空穴迁移率随着顶层  $F_{16}CuPc$  厚度的增加先增加后降低。根据文献[20],  $F_{16}CuPc$  和  $CuPc$  形成的异质结的作用范围约为 10 nm, 当顶层  $F_{16}CuPc$  厚度小于 10 nm 时,进入顶层  $F_{16}CuPc$  的空穴容易受异质结处电子的影响;而当厚度大于 10 nm 时,随着  $F_{16}CuPc$  厚度的

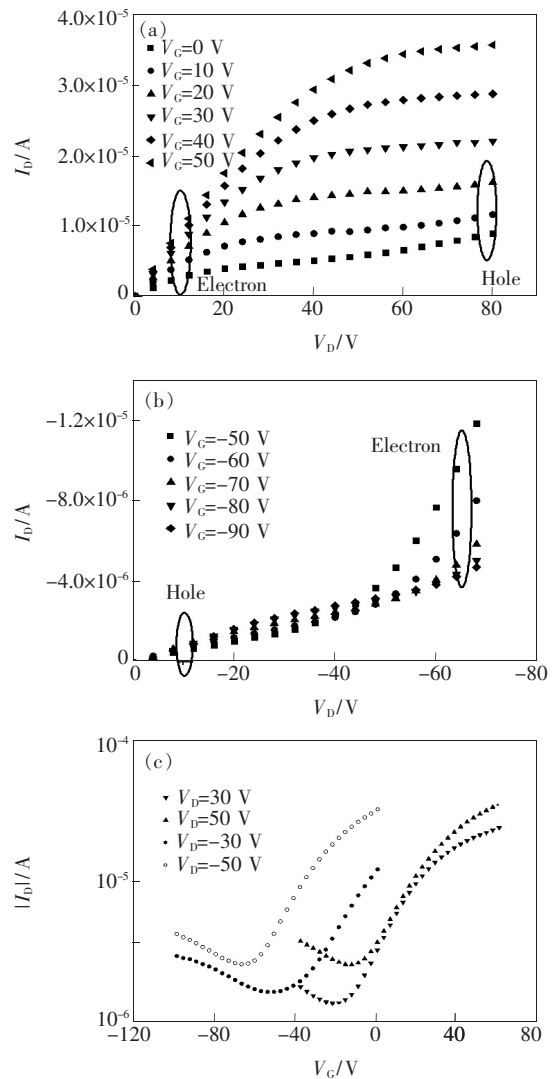


图 4 器件 C 的典型的输出和转移特性曲线。(a)  $V_G = 0 \sim 50$  V 时的输出特性曲线;(b)  $V_G = -50 \sim -90$  V 时的输出特性曲线;(c)  $V_D = \pm 30$  V 和  $V_D = \pm 50$  V 时的转移特性曲线。

Fig. 4 Typical output and transfer characteristics of device C. (a) Output characteristics with  $V_G = 0 - 50$  V. (b) Output characteristics of device C with  $V_G = -50 - -90$  V. (c) Typical transfer characteristics with  $V_G = \pm 30$  V and  $V_D = \pm 50$  V.

增大,将会出现更多的空穴陷阱,因此,器件 B 的空穴迁移率高于其他器件。对于电子迁移率,其随顶层  $F_{16}CuPc$  厚度的改变变化不大,但器件 B、C、D 比器件 A 有了显著提高,原因前面已提到。同样,空穴阈值电压随顶层  $F_{16}CuPc$  厚度的增加出现先减小后增大的变化也能通过异质结的作用范围和空穴陷阱的增加得到解释。最后,电子阈值电压在整个变化过程中保持基本恒定。可以预

表 1 不同顶层  $F_{16}CuPc$  厚度的器件的主要性能参数

Table 1 Summary of carrier mobilities and threshold voltages of different devices

Thickness of top $F_{16}CuPc/nm$	Hole mobility/ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	Electron mobility/ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	Hole threshold voltage/V	Electron threshold voltage/V
0	NA	$1.5 \times 10^{-2}$	NA	-16
6.5	$1.27 \times 10^{-3}$	$7.47 \times 10^{-2}$	31.1	-16.2
13	$2.51 \times 10^{-3}$	$5.27 \times 10^{-2}$	22.8	-10
26	$1.28 \times 10^{-3}$	$6.42 \times 10^{-2}$	47.4	-12.4

期,通过控制  $CuPc$  层的厚度,电子阈值电压也同样可以得到调控。

## 4 结 论

在  $F_{16}CuPc/CuPc$  双层单异质结结构薄膜晶体管的基础上,通过引入额外的  $F_{16}CuPc$  层,构造

出三层双异质结结构器件,使器件由单极传输变为双极传输,器件的电子迁移率提高了 4~5 倍。实验结果表明,双异质结是改善双极型 OTFT 性能的一条有效途径。更多有机材料形成的双异质结 OTFT 以及薄膜形貌与异质结效应的综合影响将值得更深入的研究。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(2):99-117.
- [ 2 ] Hu Y S, Lu Q P, Li H, *et al.* Low-voltage, high-mobility air-stable ambipolar organic field-effect transistors with a voltage-dependent off-current state and modest operational stability [J]. *Appl. Phys. Express*, 2013, 6(5):051602-1-5.
- [ 3 ] Kim D K, Oh J D, Shin E S. *et al.* Study on copper phthalocyanine and perylene-based ambipolar organic light-emitting field-effect transistors produced using neutral beam deposition method [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115(16):164503-1-5.
- [ 4 ] Cosseddu P, Bonfiglio A. Influence of device geometry in the electrical behavior of all organic ambipolar field effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(20):203305-1-3.
- [ 5 ] Cho S N, Lee J H, Tong M H, *et al.* Poly(diketopyrrolopyrrole- benzothiadiazole) with ambipolarity approaching 100% equivalency [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21:1910-1916.
- [ 6 ] Zaumseil J, Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4):1296-1323.
- [ 7 ] Wang X H, Hu D Q, Ding Y S, *et al.* Solution based fabrication of carbon nanotube electrode for organic thin film transistor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(6):782-786 (in Chinese).
- [ 8 ] Generali G, Capelli R, Toffanin S, *et al.* Ambipolar field-effect transistor based on  $\alpha, \omega$ -diperfluoroquaterthiophene vertical heterojunction [J]. *Microelectron. Reliab.*, 2010, 50(9-11):1861-1865.
- [ 9 ] Shkunov M, Simms R, Heeney M, *et al.* Ambipolar field-effect transistors based on solution-processable blends of thieno [2,3-b] thiophene terthiophene polymer and methanofullerenes [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(21):2608-2612.
- [ 10 ] Hayashi Y, Kanamori H, Yamada I, *et al.* Facile fabrication method for p/n-type and ambipolar transport polyphenylenevinylene-based thin-film field-effect transistors by blending  $C_{60}$  fullerene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(5):052104-1-3.
- [ 11 ] Rost C, Gundlach D J, Karg S, *et al.* Ambipolar organic field-effect transistor based on an organic heterostructure [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(10):5782-5786.
- [ 12 ] Meijer E J, De Leeuw D M, Steayesh S, *et al.* Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2(10):678-682.
- [ 13 ] Ye R B, Baba M, Suzuki K, *et al.* Improved performance of fluorinated copper phthalocyanine thin film transistors using an organic pn junction: Effect of copper phthalocyanine film thickness [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(9):3001-3004.

- [14] Ye R B, Baba M, Mori K. High-performance air-stable ambipolar organic thin-film transistor based on  $F_{16}CuPc$  and  $CuPc$  [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 2005, 44:L581-L585.
- [15] Wang J, Wang H, Yan X, *et al.* Heterojunction ambipolar organic transistors fabric by a two-step vacuum-deposition process [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(6):824-830.
- [16] Gu W, Li X F, Zhang H, *et al.* The influences of substrate temperature on ambipolar organic heterojunction transistors [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(1):439-442.
- [17] Wei Z M, Xu W, Hu W P, *et al.* Air-stable ambipolar organic field-effect transistor based on a novel bi-channel structure [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(21):2420-2422.
- [18] Li L Q, Li H X, Song Y B, *et al.* Air-stable ambipolar field-effect transistors based on copper phthalocyanine and tetracyanoquinodimethane [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2008, 34(2-3):147-153.
- [19] Hu Y, Tsubasa K, Hidenori O. Ambipolar pentacene/ $C_{60}$ -based field-effect transistors with high hole and electron mobilities in ambient atmosphere [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(2):023305-1-3.
- [20] Yan D H, Wang H B, Du B X. *Organic Heterojunction Semiconductors* [M]. Beijing: Science Press, 2008:79-80 (in Chinese).



端鹏飞(1990 -),男,江苏溧水人,硕士研究生,2012年于吉林大学获得学士学位,主要从事有机光电子器件的研究。

E-mail: 1069625899@qq.com



范翊(1967 -),女,吉林长春人,副研究员,2003年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事纳米材料光电特性的研究。

E-mail: fanyi@ciomp.ac.cn