

文章编号:1005-4642(2020)08-0020-04

衬底温度对 Rubrene : MoO₃ 混合薄膜性质的影响

李瑞东^{1,2}, 邓金祥², 张浩², 孙俊杰², 张杰², 张晓霞², 庄需芹¹

(1. 防灾科技学院基础课教学部, 河北三河 065201; 2 北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

摘要:采用物理气相沉积方法制备了质量比为 2 : 1 的 Rubrene : MoO₃ 混合薄膜, 研究了混合薄膜的光学性质和电学性质. 结果表明: 随着衬底温度的升高, 混合薄膜的光学带隙变窄, 说明 MoO₃ 诱导 Rubrene 产生中间能级, 形成电荷转移复合物. 随着衬底温度的升高, 混合薄膜与金属电极形成欧姆接触, 增强了混合薄膜的导电性.

关键词: Rubrene : MoO₃ 混合薄膜; 物理气相沉积; 衬底温度; 光学带隙; I-V 特性

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2020.08.003

无机半导体材料由于成本高、柔性差、环境污染严重等缺点而逐渐被有机半导体材料所取代. 与无机半导体材料相比, 有机半导体材料具有成本低、可与柔性衬底集成、易于大面积加工、污染小等优点而广泛应用于有机光伏电池^[1-2]、薄膜晶体管^[3-4]、有机发光二极管^[5-6]等领域. 但红荧烯(Rubrene)等有机半导体材料由于带隙普遍较大, 限制了其在红外、近红外波段的应用.

研究表明, 较低价带的宽带隙过渡金属氧化物的电子亲和能较高, 对 p 型材料表现出强烈的相互作用^[7-10]. 作为其中的典型代表, MoO₃ 掺杂 p 型有机材料, 与材料分子表现出强烈作用, 生成电荷转移复合物. 电荷转移复合物已经在分子磁体^[11]、非线性光学^[12]、分子电子学^[13]等领域显示了潜在的应用, 并显现出增强电导率^[14]、电荷的分离与传输作用^[15]. Rubrene : MoO₃ 电荷转移复合物在不同温度下的光学性质尚未见报道.

欧姆接触广泛应用于制备器件的金属电极, 在实际应用上, 主要采用隧道效应原理在半导体上制造欧姆接触^[16]. 关于不同温度的 Rubrene : MoO₃ 电荷转移复合物的电学性质尚未见报道. 本文研究了不同衬底温度下制备的 Rubrene : MoO₃ 电荷转移复合物的光学和电学性质.

1 实验

采用石英玻璃和氧化铟锡(ITO)玻璃作为衬

底, 采用物理气相沉积方法, 利用高真空有机-金属复合蒸镀系统制备 Rubrene : MoO₃ 混合薄膜. 图 1 为高真空有机-金属复合蒸镀系统的示意图. 在蒸镀之前, 首先对衬底进行清洗, 依次在甲苯、丙酮、乙醇溶液中超声清洗 15 min, 最后用去离子水超声清洗 15 min, 以确保清洗干净残留在衬底上的有机分子. 清洗完毕, 利用高纯氮气吹干衬底待用.

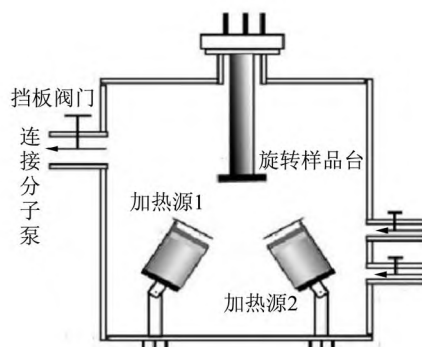


图 1 高真空有机-金属复合蒸镀系统示意图

Rubrene 粉末和 MoO₃ 粉末分别放在不同的蒸发源中, 将衬底放置在衬底托盘上, 并由上挡板遮挡, 在蒸镀过程中, 衬底托盘匀速旋转, 保证制备薄膜的均匀性. 通过控制蒸发源的温度实现对蒸发速率的控制, 最终制得质量比为 2 : 1 的 Rubrene : MoO₃ 混合薄膜. 在蒸镀过程中, 调节衬底的温度, 实现了不同衬底温度下的薄膜生长.

收稿日期: 2020-03-11; 修改日期: 2020-04-15

基金项目: 防灾科技学院教育研究与教学改革项目(No. JY2016B16)

作者简介: 李瑞东(1982—), 男, 天津人, 防灾科技学院基础课教学部副教授, 北京工业大学在读博士研究生, 研究方向为新型半导体功能材料与器件. E-mail: liruidong_hit@163.com



薄膜厚度由 Veeco 公司的 Dektak 150 型台阶仪实时监控,薄膜的厚度均为 150 nm.

利用 X 射线衍射分析仪(XRD)表征薄膜的晶体结构. 利用紫外-可见分光光度计测量薄膜的吸收光谱,并利用 Tauc 公式计算混合薄膜的光学带隙. 利用 DM-300 型真空镀膜机在混合薄膜的上方蒸镀厚度为 50 nm 的 Al 电极,制备 Al/Rubrene : MoO₃/ITO“三明治”式结构,研究了混合薄膜的电学性质.

2 实验结果与讨论

图 2 是 Rubrene 薄膜、MoO₃ 薄膜、Rubrene : MoO₃ 薄膜以及 p-Si 薄膜的 XRD 曲线. 从图 2 可以看出,在所制备的薄膜中,每种薄膜的 XRD 曲线基本与 p-Si 的 XRD 曲线一致,因此可以认为,混合薄膜中除了 Rubrene 和 MoO₃ 成分外,没有其他成分出现,这说明成功制备了 Rubrene : MoO₃ 混合薄膜.

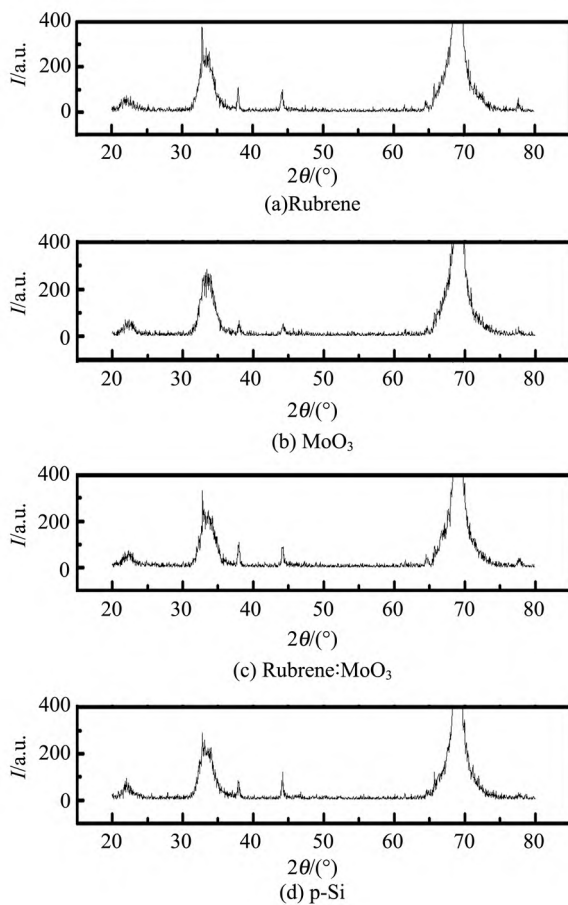


图 2 Rubrene 薄膜、MoO₃ 薄膜、Rubrene : MoO₃ 混合薄膜以及 p-Si 的 XRD 曲线

不同衬底温度下制备的混合薄膜的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示. 图 4 是根据吸收光谱,利用半导体经验公式 Tauc 方程

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m,$$

拟合出 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线. 其中, α 为吸收系数, A 为与能量无关的常量, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, m 值根据电子跃迁类型取值(直接跃迁和间接跃迁分别取 1/2 和 2). 据报道^[17], Rubrene : MoO₃ 混合薄膜的跃迁类型为直接跃迁,故本文 m 取值 1/2.

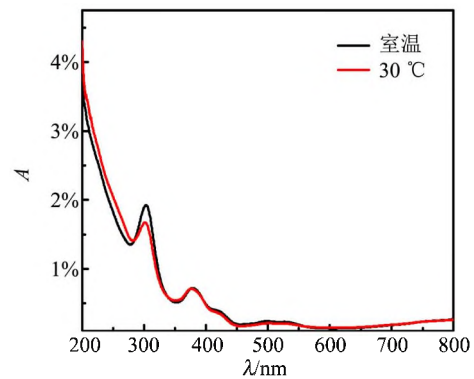


图 3 不同温度下混合薄膜的吸收光谱

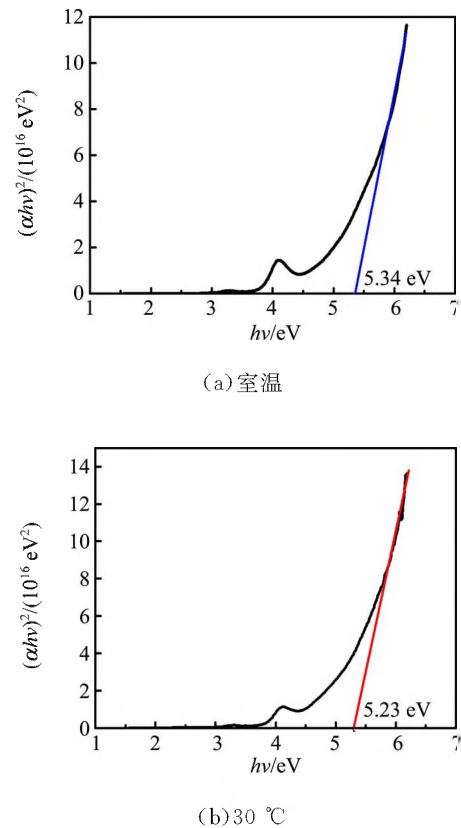
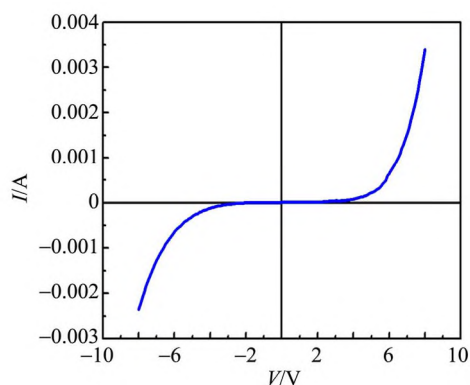


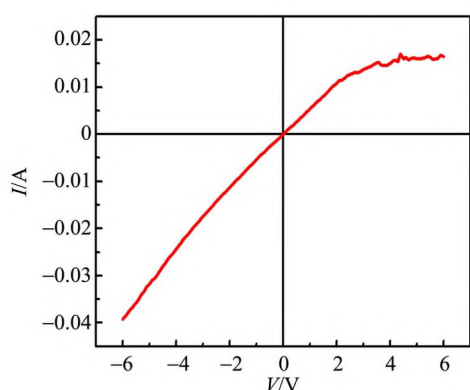
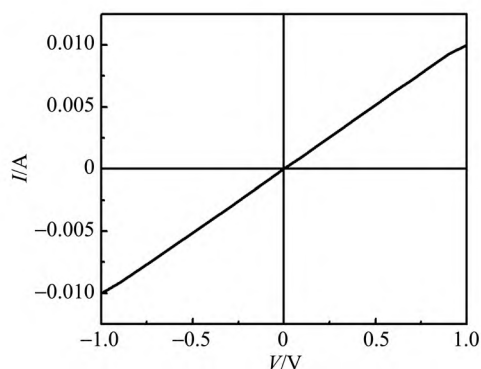
图 4 混合薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线

从图 4 可以看出,随着衬底温度的升高,混合薄膜的光学带隙减小,说明 Rubrene 与 MoO_3 的作用随着温度的升高而逐渐增强,在 Rubrene 的分子能级中诱导产生中间能级,形成电荷转移络合物.

研究不同衬底温度下制备的混合薄膜的电学性质,图 5 分别为衬底温度为室温、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下制备的混合薄膜的 I - V 特性曲线.



(a) 室温

(b) $30\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $50\text{ }^\circ\text{C}$ 图 5 混合薄膜的 I - V 特性曲线

从图 5 可看出,随着温度的升高,金属 Al 与混合薄膜的接触从肖特基接触变为欧姆接触,混合薄膜表现出良好的导电性. 可以认为随着温度的升高, MoO_3 与 Rubrene 表现出强烈的相互作用, MoO_3 诱导 Rubrene 的能级产生中间能级,形成电荷转移络合物,增强了混合薄膜的导电性.

3 结 论

采用物理气相沉积的方法,利用高真空有机金属复合蒸镀系统制备了 Rubrene : MoO_3 (质量比 2 : 1) 混合薄膜,并在相同条件下制备了 Rubrene 薄膜和 MoO_3 薄膜. XRD 测量结果表明:制备的混合薄膜中,只有 Rubrene 和 MoO_3 成分,说明该方法制备 Rubrene : MoO_3 的混合薄膜可行. 测量混合薄膜的光学性质和电学性质,测量结果表明:在所研究的温度范围内,随着衬底温度的升高,Rubrene 与 MoO_3 的相互作用增强, MoO_3 能够诱导 Rubrene 产生中间能级,形成电荷转移络合物. 同时,随着温度的升高,混合薄膜与金属电极的接触从肖特基接触过渡到欧姆接触,有效改善了混合薄膜的导电性.

参考文献:

- [1] Pandey A K, Nunzi J M. Upconversion injection in rubrene/perylene-diimide-heterostructure electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 2007,90(26):263508.
- [2] 李艳武,刘彭义,侯林涛,等. Rubrene 作电子传输层的异质结有机太阳能电池[J]. 物理学报,2010,59(2):1248-1251.
- [3] Li Zhefeng, Du Jun, Tang Qin, et al. Induced crystallization of rubrene in thin-film transistors [J]. Advanced Materials, 2010,22(30):3242-3246.
- [4] Chen Yi, Shih I. High mobility organic thin film transistors based on monocrystalline rubrene films grown by low pressure hot wall deposition [J]. Applied Physics Letter, 2009,94:083304.
- [5] Bi Wentao, Wu Xiaoming, Hua Yulin, et al. Tandem white organic light-emitting diodes adopting a C_{60} : rubrene charge generation layer [J]. Chinese Physics B, 2014,23(1):017803-1-5.
- [6] Yan Guang, Zhao Suling, Xu Zheng, et al. Electroluminescence quenching mechanism in Rubrene doped host-guest system [J]. Chinese Physics B, 2010,19(3):037804-1-5.

- [7] Hsu C H, Deng J, Staddon C R, et al. Growth front nucleation of rubrene thin films for high mobility organic transistors [J]. *Applied Physics Letter*, 2007, 91(19):193505.
- [8] Matsushima T, Jin G H, Kanai Y, et al. Interfacial charge transfer and charge generation in organic electronic devices [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(3):520-528.
- [9] Kubo M, Iketaki K, Kaji T, et al. Conduction-type control of fullerene films from n- to p-type by molybdenum oxide doping [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7):073311.
- [10] Nakanotani H, Kakizoe H, Adachi C. Highly conductive interface between a rubrene single crystal and a molybdenum oxide layer and its application in transistors [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151(1):93-96.
- [11] Blundell S J, Pratt F L. Organic and molecular magnets [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(24):R771.
- [12] Krishnan A, Pal S K, Nandakumar P, et al. Ferrocenyl donor-organic acceptor complexes for second order nonlinear optics [J]. *Chemical Physics*, 2001, 265(3):313-322.
- [13] Jäckel F, Perera U G E, Iancu V, et al. Investigating molecular charge transfer complexes with a low temperature scanning tunneling microscope [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(12):126102.
- [14] Wang Jun, Wang Haibo, Yan Xuanjun, et al. Organic heterojunction and its application for double channel field-effect transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(9):093507.
- [15] Podzorov V, Sysoev S E, Loginova E, et al. Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility $\sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(17):3504-3506.
- [16] 刘恩科,朱秉升,罗晋生. 半导体物理学[M]. 7版. 北京:电子工业出版社,2011:201.
- [17] Ng T W, Lo M F, Yang Q D, et al. Near-infrared electric power generation through sub-energy-gap absorption in an organic-inorganic composite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(14):3035-3042.

Influence of substrate temperature on the properties of Rubrene : MoO₃ mixed films

LI Rui-dong^{1,2}, DENG Jin-xiang², ZHANG Hao², SUN Jun-jie²,
ZHANG Jie², ZHANG Xiao-xia², ZHUANG Xu-qin¹

(1. Department of Basic Courses, Institute of Disaster Prevention, Sanhe 065201, China;

2. College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Rubrene : MoO₃ mixed films with mass ratio of 2 : 1 were prepared by physical vapor deposition technology. The optical and electrical properties of the mixed films were studied. The results indicated that the energy band gap was narrowed with increasing substrate temperature which indicated that charge transfer complex (CTC) has formed. The contact of metal electrode with the mixed films was Ohmic contact when the substrate temperature was higher enough, thus the conductivity of the mixed films was enhanced.

Key words: Rubrene : MoO₃ films; physical vapor deposition; substrate temperature; energy band gap; volt-ampere characteristics

[责任编辑:任德香]