



当代
杰出青年
科学文库

有机半导体 异质结导论

闫东航 王海波 杜宝勋 著



科学出版社
www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

有机半导体异质结导论

闫东航 王海波 杜宝勋 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以作者研究小组近年来主要研究工作为主线,分6章介绍高有序有机半导体薄膜与异质结的制备原理和方法、有机异质结界面电子结构与电输运,以及有机异质结在薄膜电子器件中的应用。

本书可供从事半导体材料化学、物理及器件方面的研究工作者、教师和研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机半导体异质结导论/闫东航,王海波,杜宝勋著. —北京:科学出版社, 2008

(当代杰出青年科学文库/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-021164-4

I. 有… II. ①闫… ②王… ③杜… III. 有机半导体-异质结-研究 IV. TN304.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 028899 号

责任编辑:杨 震/责任校对:邹慧卿

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年4月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008年4月第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 1—3 500 字数: 273 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈双青〉)

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编：白春礼

副主编：（按汉语拼音排序）

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平
朱道本

编 委：（按汉语拼音排序）

柴玉成	崔一平	傅伯杰	高 抒
龚健雅	郭 雷	郝吉明	何鸣鸿
洪友士	胡海岩	康 乐	李晋闽
罗 毅	南策文	彭练矛	沈 岩
万立骏	王 牧	魏于全	邬江兴
袁亚湘	张 杰	张 荣	张伟平
张先恩	张亚平	张玉奎	郑兰荪

序

《有机半导体异质结导论》一书是闫东航博士所领导的研究小组多年对酞菁类有机半导体材料为主的异质结深入研究的成果总结及作者结合国际上近年来有机半导体异质结研究领域的进展对这一领域科学问题的思考。闫东航博士小组的工作主要包括三个方面：一是有机半导体薄膜和异质结的生长，特别是发展出弱取向外延生长的方法。该方法巧妙地利用了棒状和盘状分子的自组织行为实现在非晶衬底上制备具有分子水平表面粗糙度的高有序多晶薄膜及高品质的异质结。二是有机半导体异质结物理研究。他们通过大量实验揭示酞菁铜和氟代酞菁铜是累积型异质结，有别于传统半导体的耗尽型异质结。观察到累积型异质结界面附近电导增高现象，采用热电子发射理论和能带模型对累积型异质结作出了解释。这些新型异质结的发现和解释扩大了半导体异质结理论的范畴。三是以有机场效应晶体管为主要对象广泛深入地进行了有机半导体异质结器件的应用研究，在器件工艺和器件性能方面均取得了可喜的进展，在实验室制备的酞菁氧钒晶体管的器件参数及稳定性均达到甚至优于目前商业广泛使用的非晶硅晶体管，目前正在推进其产业化进程。

该书通过丰富的实验和翔实的数据描述了有机异质结薄膜及器件的制备过程和表征方法，详细介绍了电荷注入及电输运模型在有机异质结器件上的应用。每个章节的结尾还通过展望给出作者对相关主题未来发展方向的理解。该书不仅对从事有机半导体材料与器件研究人员具有重要的参考价值，同时还可以作为本领域研究生与教学人员学习有机电子学的重要参考读物。谨此向广大读者推荐。

华南理工大学教授
中国科学院院士
曹 镛

2007年12月10日

前 言

20 世纪末期具有实际意义的有机薄膜电子器件相继出现,如有机光伏电池(organic photovoltaic cells, OPV cells)、有机发光二极管(organic light-emitting diodes, organic light-emitting displays, OLEDs)和有机场效应晶体管(organic field-effect transistors, OFETs),成为薄膜电子器件家族中新的成员。这些器件初期所使用的工作物质一般是非晶或半晶的有机/高分子薄膜,它们的能带带隙一般为 $1.2\sim 3.5$ eV,本体电导率却非常低,一般小于 10^{-8} S/cm。这些器件采用了类似无机半导体器件的基本结构,特别是有机异质结构(organic heterostructure),器件工作原理也是通过类比无机半导体器件给予宏观解释。

随着有机薄膜电子器件应用目标的不断明确,器件的稳定性和功能性需要不断提高。这个过程推动了高载流子迁移率有机半导体的发展,提高了对有机半导体的电子结构和电输运特性的认识。我们研究组在有机半导体异质结效应以及有机薄膜外延生长方面的工作就是在这样的背景下逐渐展开的。



2006 年作者合影(左起: 王海波, 闫东航, 杜宝勋, 王丽娟, 朱峰)

2006 年 11 月, 我们幸运地结识了来长春讲学的杜宝勋先生。

杜先生第一次看到我们组有机半导体异质结方面的工作后非常振奋, 强调目前工作虽然不完整, 仍需在更广泛体系确认, 但有机半导体异质结的发展空间很大。他建议把成果编写成书, 侧重有机半导体中的异质结现象、理论和制备原理与方法, 提出在未来可能的重要研究问题和所面临的机遇, 这样将有助于该领域的发展。在撰写和修改本书的过程中, 杜先生多次到长春来与我们共同讨论, 提出许多有益的建议。杜先生深厚的理论功底、严谨的学风给我们留下了深刻的印象。

为了让读者比较全面地了解有机半导体异质结的最新研究进展, 本书的部分内容是在编写过程中补充完成的, 有些部分仍存在数据单薄、模型孤立、细节不成熟, 甚至可能与目前的一些实验结果不一致的现象。另外, 在每章展望部分简要提出一些未来发展需要研究的问题和方向, 仅供读者参考。

本书第 1 章概述有机异质结构在薄膜电子器件中的重要作用和目前对该理论模型的认识。第 2 章描述有机半导体气相沉积薄膜的生长习性, 详细地介绍了适合盘状有机分子半导体的弱取向外延生长方法。第 3 章和第 4 章描述有机异质结的界面电子结构和载流子在有机异质结中的传输特性, 并且详细阐述了异质结的实验现象、类型和特征。第 5 章描述累积型和耗尽型有机异质结在高迁移率器件中的应用。第 6 章描述有机异质结半导体的基本现象和初期结果。

本书第 2~6 章的工作主要得到国家自然科学基金委员会项目(编号 29974031, 20023003, 20035413, 90301008, 20474064)和国家重点基础科学研究发展规划项目(编号 2002CB613400)的支持, 在此表示感谢。同样感谢我们研究组的同学和同事, 本书的实验工作是由他们完成的, 在本书撰写过程中他们也做了大量的工作, 在此向他们表示最诚挚的谢意。最后, 感谢所有对我们研究组的研究工作有帮助的老师和同学。

由于受理论水平和技术水平的限制, 书中一定会有不妥之处, 我们在这里希望能够抛砖引玉, 敬请专家和同行指正。

闫东航

2007 年 11 月 20 日

目 录

序

前言

第 1 章 有机薄膜电子器件中的异质结构	1
1.1 有机发光二极管	1
1.2 有机双极晶体管	2
1.3 有机光伏电池	3
1.4 薄膜晶体管特性参数简介	5
参考文献	7
第 2 章 弱取向外延生长有机半导体薄膜	8
2.1 真空沉积法制备有机超薄膜	9
2.1.1 有机分子束外延薄膜	9
2.1.2 有机分子气相沉积薄膜	10
2.1.3 有机分子取向外延薄膜	13
2.1.4 动力学和热力学控制的有机分子气相沉积薄膜	14
2.2 棒状和扭曲有机分子的气相沉积薄膜	16
2.2.1 并五苯气相沉积膜	16
2.2.2 六噻吩气相沉积膜	20
2.2.3 三环扭曲液晶分子 <i>m</i> -OSB 气相沉积膜	25
2.2.4 六联苯气相沉积膜	31
2.3 六联苯异质外延盘状有机分子气相沉积膜	40
2.3.1 六联苯与平面盘状金属酞菁	40
2.3.2 六联苯与非平面盘状酞菁	54
2.4 盘状分子的异型异质外延	59
2.4.1 弱取向外延 H_2Pc 薄膜的稳定性	59
2.4.2 动力学因素控制的弱取向外延 H_2Pc 薄膜	61
2.4.3 H_2Pc 薄膜相表面异质外延生长 $F_{16}CuPc$ 薄膜	63

2.5 展望	63
参考文献	67
第3章 有机半导体异质结的界面电子结构	70
3.1 双极型有机晶体管与有机异质结构	71
3.2 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结效应	73
3.2.1 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结晶体管的常开工作模式	73
3.2.2 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结高电导现象的组合实验证明	74
3.2.3 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结界面处电荷累积	75
3.2.4 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结的反向整流现象	77
3.2.5 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结中的载流子累积厚度	78
3.2.6 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结界面电子结构的 UPS 直接测量	79
3.2.7 UPS 测量结果的分歧	82
3.3 Anderson 定则与 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结界面电子结构的修正	83
3.3.1 Anderson 定则	83
3.3.2 CuPc/F ₁₆ CuPc 异质结界面电子结构的修正	84
3.4 有机和无机半导体异质结	88
3.4.1 有机累积型异质结和无机耗尽型异质结的对比分析	88
3.4.2 半导体异质结的分类	90
3.5 BP2T/F ₁₆ CuPc 异质结	94
3.5.1 BP2T/F ₁₆ CuPc 体系中的异质结效应	94
3.5.2 BP2T/F ₁₆ CuPc 异质结能带图	95
3.5.3 BP2T/F ₁₆ CuPc 异质结二极管	99
3.6 ZnPc/C ₆₀ 异质结	100
3.6.1 典型光伏体系 ZnPc/C ₆₀ 中的异质结效应	100
3.6.2 ZnPc/C ₆₀ 异质结能带图	102
3.6.3 ZnPc/C ₆₀ 异质结二极管	102
3.7 同型有机异质结	103
3.7.1 VOPc 和 <i>p</i> -6P 同型有机异质结晶体管	103
3.7.2 VOPc 和 Ph3 同型有机异质结晶体管和 MOS 二极管	104

3.7.3 VOPc 和 Ph3 同型异质结的界面电子结构	106
3.7.4 VOPc 和 Ph3 同型有机异质结二极管	107
3.8 展望	107
参考文献	109
第 4 章 有机异质结中的电输运	111
4.1 CuPc 和 F ₁₆ CuPc 异质结薄膜的电导特性	111
4.1.1 高品质的 CuPc 和 F ₁₆ CuPc 异质结薄膜及其电导特性	111
4.1.2 CuPc 和 F ₁₆ CuPc 异质结薄膜的变温电导特性	113
4.1.3 CuPc 和 F ₁₆ CuPc 异质结薄膜的霍尔效应	116
4.2 BP2T 和 F ₁₆ CuPc 双极型异质结晶体管中载流子的传输	120
4.2.1 BP2T/F ₁₆ CuPc 异质结 MOS 二极管	120
4.2.2 采用两类单层晶体管模拟双极型传输	121
4.2.3 双极型异质结晶体管模型	123
4.3 展望	134
参考文献	134
第 5 章 有机异质结在电子器件中的应用	136
5.1 有机异质结薄膜作为器件的有源层材料	136
5.1.1 有机场效应晶体管	136
5.1.2 有机光伏电池	150
5.2 有机器件中电接触的改善	151
5.2.1 高电导材料改善晶体管中的接触	152
5.2.2 高电导异质结改善晶体管中的接触	152
5.2.3 有机光伏电池中接触的改善	158
5.3 异质结薄膜作为叠层器件的连接单元	159
5.3.1 叠层有机发光二极管	159
5.3.2 叠层有机光伏电池	162
5.4 适用于平板显示的 VOPc 薄膜晶体管	164
5.4.1 VOPc OTFT 的静态特性	164
5.4.2 VOPc OTFT 的瞬态特性	165

5.4.3	VOPc MIS 二极管的电学特性	168
5.4.4	含有异质结缓冲层的 VOPc OTFT 的静态和瞬态特性	171
5.4.5	VOPc 场效应晶体管的稳定性	173
5.5	OTFT 有源矩阵显示	176
5.5.1	OTFT-LCD	176
5.5.2	OTFT-OLED	180
5.6	展望	182
	参考文献	183
第 6 章	有机异质结半导体	187
6.1	P3HT:C ₆₀ 异型异质共混体系	187
6.1.1	高效有机光伏电池	187
6.1.2	P3HT/C ₆₀ 异质结特征	188
6.1.3	累积型异质结光伏电池	190
6.1.4	异质结效应对导电性质的影响	192
6.1.5	掺杂效应对导电性质的影响	193
6.2	异型异质互穿网络形态结构的双极电输运性质	194
6.2.1	溶液加工的双极型体异质晶体管	194
6.2.2	真空蒸镀的双极型体异质晶体管	194
6.3	同型异质有机半导体共混体系	196
6.3.1	CuPc 和 CoPc 夹心型晶体管	196
6.3.2	CuPc 和 CoPc 共混共晶材料	199
6.3.3	CuPc 和 NiPc 共混共晶材料	203
6.4	异型有机半导体层状超晶格	206
6.4.1	有机量子阱/超晶格的发展历程	207
6.4.2	酞菁盘状分子超晶格材料的制备	208
6.4.3	有机半导体超晶格材料的表征	211
6.5	展望	215
	参考文献	217

第 1 章 有机薄膜电子器件中的异质结构

1.1 有机发光二极管

1987 年, 美国柯达公司的邓青云博士(Dr. C.W. Tang)等首先报道了采用双层有机薄膜的有机发光二极管^[1]。在 2.5 V 的低电压下能够观察到有机发光二极管发光, 其在 10 V 下亮度达到 1000 cd/m²。有机发光二极管的工作机理采用载流子分立传输的模型(图 1.1), 空穴传输层(hole transport layer, HTL)等效于 p 型半导体, 电子传输层(electron transport layer, ETL)等效于 n 型半导体, 电子和空穴在外电压作用下分别从阴极 Ag 和阳极 ITO(indium tin oxide, 铟锡氧化物)注入到电子传输层和空穴传输层并在其中分立传输, 最终它们在异质结构界面附近的 Alq3[三(8-羟基喹啉)铝]层中复合发光。

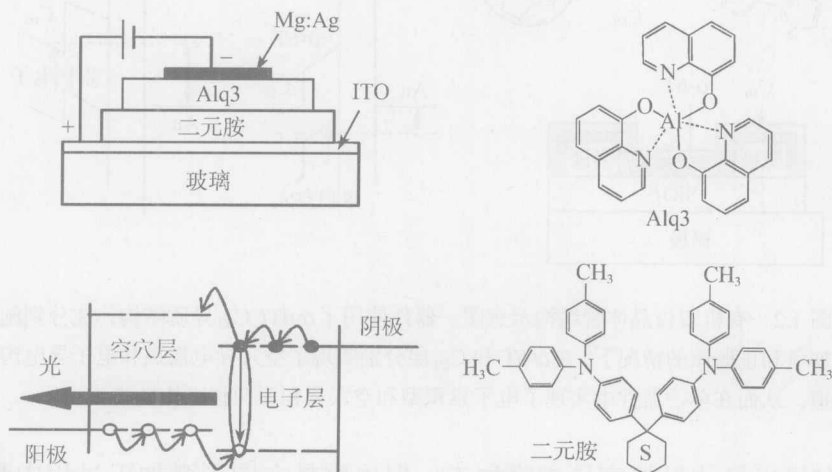


图 1.1 有机发光二极管的器件结构示意图。器件使用了二元胺(diamine)/Alq3 异质结构, 其中, 二元胺具有传输空穴的作用, Alq3 具有传输电子和发光的作用

1990 年, 英国剑桥大学采用共轭的聚合物异质结构也实现了面发射发

光二极管, 一般被称为聚合物发光二极管(polymer light-emitting diodes, PLEDs)^[2]。由于有机材料的折射率一般小于无机材料, 所以有机发光二极管所发出的光能够有效地从透明电极 ITO 发射出来, 有机发光二极管是面发射器件。与无机发光二极管相比, 有机发光二极管容易集成加工^[3~7]。因此, 有机发光二极管一出现便被认为是一类先进的平板显示技术。

1.2 有机双极晶体管

1995 年, 美国贝尔实验室的 Dodabalapour 等也是采用载流子分立传输的模型首先报道了采用双层有机薄膜的有机双极晶体管(图 1.2)。施加正和负栅压, 在 n 型有机半导体 C_{60} 层和 p 型有机半导体 α -6T(六噻吩)层分别诱导下出电子沟道和空穴沟道。电子和空穴迁移率约为 $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[8]。

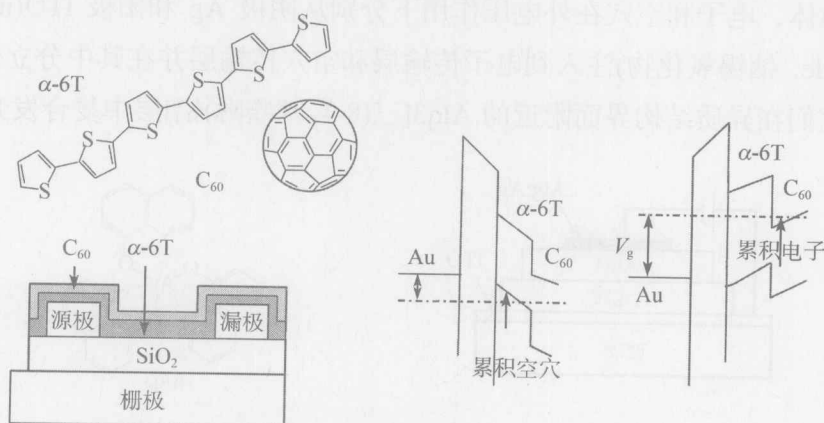


图 1.2 有机双极晶体管结构示意图。器件使用了 α -6T/ C_{60} 异质结构, 在分别施加负和正栅压的情况下, 在 α -6T 和 C_{60} 层分别实现了空穴导电沟道和电子导电沟道, 从而在单一器件中实现了电子累积型和空穴累积型两种工作模式

有机半导体虽然容易成膜加工, 但也容易在图形微加工过程中受到污染。单一有机双极晶体管能够分别在 p 沟道和 n 沟道工作的优点则有利于 CMOS 型集成器件的加工。因此, 有机双极晶体管目前被认为是发展有机 IC (radio frequency ID tags, RFIDs, 塑料电子标签) 的基本元件^[9]。

塑料电子标签 RFID 的第一个商业目标是频段比较低的 13.56 MHz, 基本要求是器件工作时的载流子迁移率要超过 $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。目前有机双极晶体管发展得很快, 薄膜器件的电子和空穴的迁移率均达到 $0.04 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 已接近这个基本指标。

另外, 目前在有机薄膜电子器件中采用场效应辅助电荷注入的方式已经成为实现大电流的一种有效手段。例如, 正在探索的有机电泵浦激光器件, 场效应被用来克服有机半导体本征电导率偏低的问题。

1.3 有机光伏电池

早在 1986 年, 邓青云博士在报道有机发光二极管器件前还报道了采用双层有机薄膜的光伏电池^[10], 在 AM2 光照下, 能量转换效率达到 1%, 比肖特基型光伏电池高出一个量级。邓青云博士认为, 有机半导体之间的界面性质(有机异质结构)对光伏器件的性能起到了决定性的作用(图 1.3)。

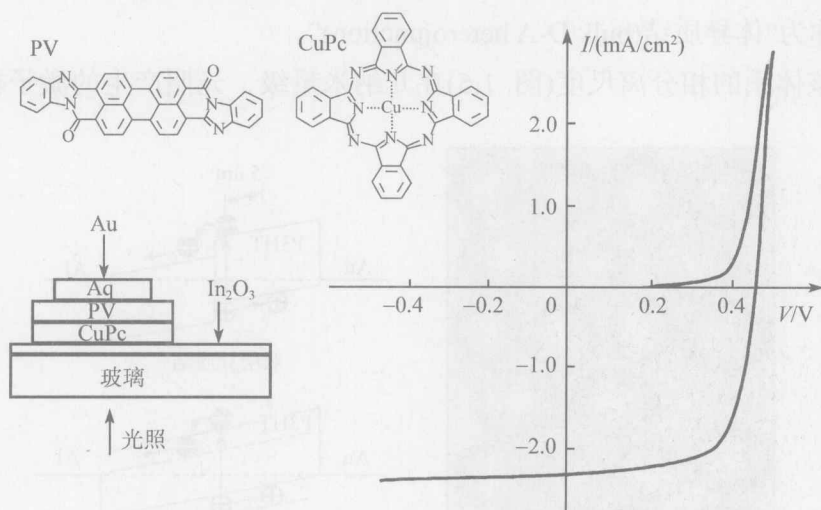


图 1.3 有机光伏电池结构示意图。在光照下, In_2O_3 与 Ag 之间产生光电压。其中, CuPc 具有传输空穴的作用, PV 具有传输电子的作用

1995 年, 美国加州大学俞刚博士(Dr. Gang Yu)等报道了采用 MEH-

PPV/C₆₀ 共混体系的有机薄膜光伏电池(图 1.4), 在 20 mW/cm² 的 430 nm 光照下获得 2.9% 的能量转换效率^[11, 12]。

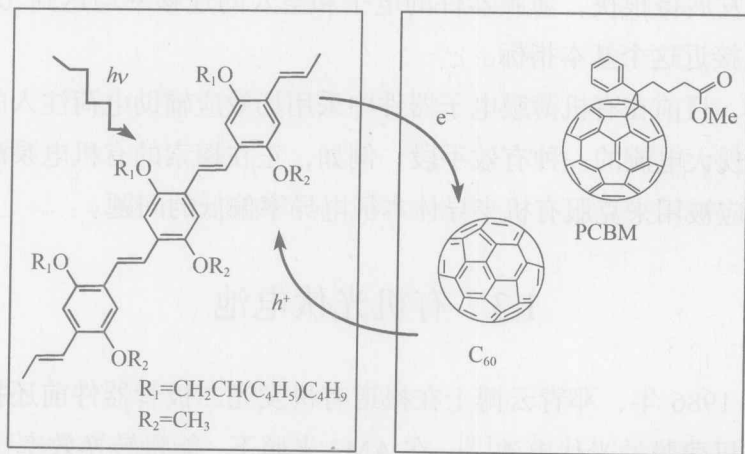


图 1.4 MEH-PPV/C₆₀ 本体异质结有机光伏电池结构示意图

MEH-PPV/C₆₀ 共混体系存在非常大的电子“给体-受体”界面, 这样的体材料称为“体异质结(bulk D-A heterojunction)”。

该体系的相分离尺度(图 1.5)在几纳米量级, 光照产生的激子很容易

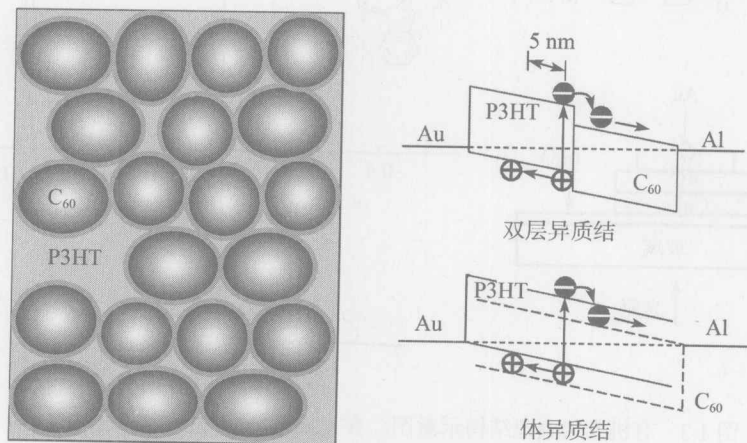


图 1.5 P3HT:C₆₀ 体异质结的形态结构和有机异质结电子结构示意图。P3HT 具有传输空穴的作用, C₆₀ 具有传输电子的作用

扩散到“给体-受体”界面生成自由电子和空穴,与双层电池相比该电池的内转换效率得到显著提高^[13~16]。

该类体系的相分离尺度随溶剂和退火温度的不同而发生变化。因此,目前控制形态结构和采用新的结晶性材料体系来改善电导性质与光谱性质成为进一步提高器件效率的关键。

总之,目前有机薄膜电子器件的工作机理还是采用简单的能级结构来解释,其细节还不明确。对有机半导体异质结电子结构的了解是进一步提高器件性能的理论基础。

1.4 薄膜晶体管特性参数简介

本书主要通过薄膜晶体管来表征有机异质结的特性,这里先简要介绍薄膜晶体管的输出和转移特性以及如何来提取特征参数,详细的工作原理和各参数的物理意义在以后章节有详细介绍。

薄膜晶体管的工作原理可以简单地用一个电容器件来理解,它的结构如图 1.6 所示。绝缘栅一侧电极是栅极(gate),另外一侧电极则由源极(source)、半导体层(习惯上也称为有源层)和漏极(drain)组成。这里以 p 型半导体层为例来说明薄膜晶体管的工作过程。电容器一侧的栅极施加负电压(V_{GS})后,在绝缘栅的另外一侧会诱导出正电荷(空穴)。此时在电容器一侧的源极和漏极之间施加一个电压(V_{DS})后,它们之间的电流(I_{DS})就会随 V_{GS} 的变化而变化。

当未加 V_{GS} 或 V_{GS} 较小时,半导体内电荷浓度非常低, I_{DS} 非常小,此时晶体管处于关闭状态。随着 V_{GS} 的升高,半导体层的诱导电荷增加,其电导率也随之升高,相同源漏电压下 I_{DS} 也就越大,此时晶体管被打开。这里,栅压起到了源漏电极之间的开关作用,具有开和关的逻辑功能,因此晶体管是一个基本的逻辑元件。

实验上一般采用如图 1.7 所示的 I_{DS} 与 V_{GS} 关系(转移特性曲线)来描述更方便,一般要固定 V_{DS} 。 I_{DS} 与 V_{GS} 之间在饱和区呈现平方关系(图 1.7 中■),数据分析习惯上也同时采用 $I_{DS}^{1/2}$ 与 V_G 关系(图 1.7 中○),这样可方便

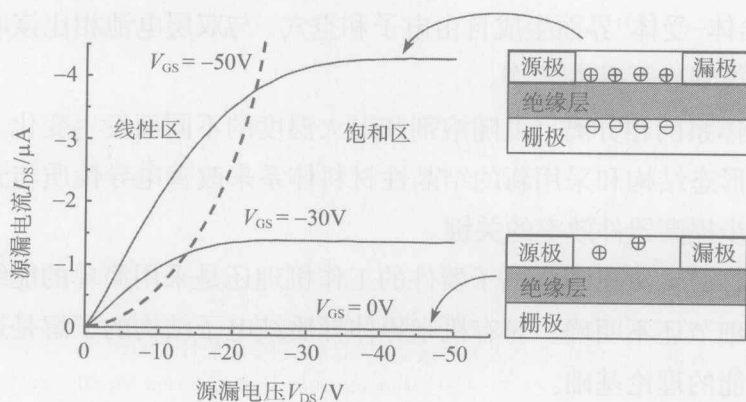


图 1.6 空穴累积型薄膜晶体管的输出特性曲线。插图为不同栅压下空穴在沟道中的累积

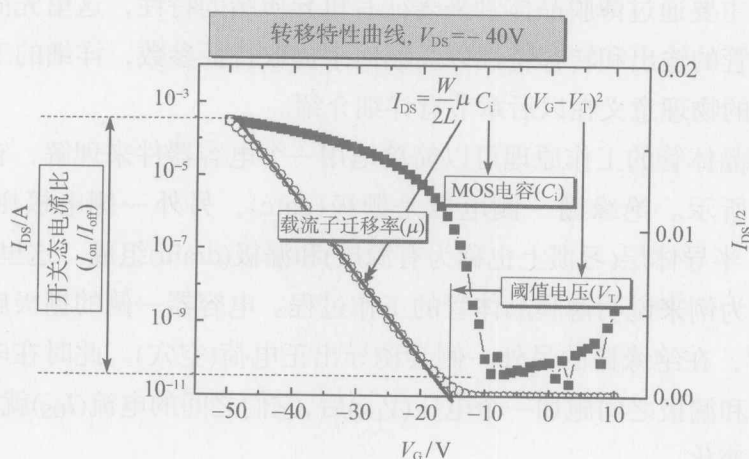


图 1.7 薄膜晶体管的转移特性曲线和基本参数表征

获取薄膜晶体管的特征参数，如载流子迁移率(μ)、阈值电压(V_T)和开关电流比(I_{on}/I_{off})。 $I_{DS}^{1/2}$ 与 V_G 饱和区直线的斜率与半导体的载流子迁移率和器件参数(W/L 是晶体管沟道的宽长比, C_i 是晶体管绝缘栅的 MOS 电容)直接关联, 直线与横轴的截距是阈值电压, 器件的开关电流比从 I_{DS} 与 V_G 曲线上可以直接观察。有机晶体管的基本参数详见 2004 年 IEEE Std 1620TM 标准^[17]。