

- [7] P. S. Hawke et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 994.
- [8] L. F. Vereshchagen et al., *Pis'ma Zh. EKSP Teor. Fiz.*, **21**(1975), 190; *JETP Lett.*, **21**(1975), 85.
- [9] T. W. Barbee et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1150.
- [10] D. E. Ramaker et al., *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 812.
- [11] M. D. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 2092.
- [12] A. Garcia et al., *Euro. Phys. Lett.*, **13**(1990), 355.
- [13] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1939.
- [14] A. Lagendik and I. F. Silvera, *Phys. Lett., A*, **84**(1981), 28.
- [15] I. F. Silvera and R. J. Wijngaarden, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 39.
- [16] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2080.
- [17] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1393.
- [18] N. W. Ashcroft, *Z. Phys. Chem.*, **156**(1988), 41.
- [19] R. J. Hemley and H. K. Mao, *Sciences*, **249**(1990), 391.
- [20] R. J. Hemley et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 2670.
- [21] Hector E. Lorenzana et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1901.
- [22] H. K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 484.
- [23] M. Hanfland et al., *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 8767.
- [24] H. K. Mao and R. J. Hemley, *Science*, **244**(1989), 1462.
- [25] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), 1748.
- [26] T. W. Barbee et al., *Nature*, **340**(1989), 369.
- [27] N. W. Ashcroft, In "Physics of Solids under High Pressure" Ed. by J. S. Schilling and R. N. Shelton, North Holland Publishing Co, (1981)
- [28] E. E. Salpeter, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 560.
- [29] J. J. Gilman, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1971), 546.
- [30] A. E. Carlsson and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1305.

## 有机半导体材料与器件应用

宋 登 元

(河北大学电子系, 保定 071002)

有机半导体材料的研究与器件应用是近年来微电子学和光电子学发展的新领域。有机半导体器件低的成本和相对简单的制备工艺受到了发达国家的高度重视。本文简单分析了有机半导体材料的特点,介绍了有机太阳能电池、肖特基二极管、异质结光电探测器和场效应晶体管的发展状况,并指出了今后器件的改进方向。

### Abstract

Organic semiconductors and their device applications have opened up a promising new field of research in microelectronics and optoelectronics. Much effort has been devoted to organic semiconductor devices due to their advantages of low material and processing costs. This paper gives a brief discription of the physical properties of organic semiconductors followed by an overview of the progress made to date in their application in photovoltaic cells, Schottky diodes, heterojunction photodetectors and field effect transistors. Future directions for improvement are also presented.

在现代微电子工业中,有机材料通常是作为一种性能优异的绝缘体而被广泛地应用(如集成电路中的封装材料、钝化膜和光刻过程的光致抗蚀剂)。然而早在30多年前,科学家们就已发现某些有机材料具有半导体的性质,此后进行了对这类材料性质和应用的研究。但这一领域的工作呈现蓬勃发展的局面却是近10年内的事情。由于有机半导体器件具有成本低

和制备工艺相对简单等优点,因此各技术先进的国家对这种材料及器件的研究、开发和生产都极为重视。除进行有机半导体材料的基础理论研究外,有机太阳能电池、肖特基二极管、有机/Si异质结器件和场效应晶体管的研究也都获得了很大进展。更为吸引人的是有机分子材料在非线形光学<sup>[1]</sup>、激光静电印刷机和复印机中的光电导材料<sup>[2]</sup>、集成光电子学、化学传感器和

电致变色显示等方面都有十分广阔的应用前景,使对有机半导体材料的研究与器件应用成为微电子学和光电子学又一新的发展领域。

### 一、有机半导体的基本特性与研究概况

理想的有机半导体是一种分子型晶体材料,其特性主要由构成材料的分子性质所决定。由于有机分子半导体不仅没有三维晶体点阵,而且它们的分子内和分子间的相互作用、局域结构无序、非晶和结晶区域以及化学杂质也不同,所以一般地说,有机半导体的能带结构要比单晶或非晶无机半导体的能带结构复杂得多,并会出现许多新的物理现象(如激子的形成和扩散)。与无机半导体相比,人类对有机半导体的认识还比较粗浅。目前在有机半导体材料与器件的研究中,通常的做法是:一方面积极发展有机半导体物理与器件物理的基础理论;另一方面借用经典无机半导体物理的理论及器件模型,对有机分子材料的特性和器件工作原理作定性解释。后者在有机半导体器件的研制中普遍使用。

具有半导体特性的有机材料很多,图1给出了几种常用有机半导体材料的分子结构式。其中(a)为酞菁, (b) 5,10,15,20-四苯基卟啉, (c)为部花青染料, (d)为喹吡啉酮染料, (e)为3,4,9,10-花四羧基二酞(PTCDA)是P型材料, (f)为花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺衍生物, (g)为5,10,15,20-(4-吡啶基)卟啉, (h)为吡喃染料以及聚乙炔和聚吡咯等聚合物是n型材料。除此之外,有机半导体还有 $\alpha$ -六噻吩( $\alpha$ -sexithienyl)和聚噻吩等。在P型有机材料中掺入受主杂质(如分子氧或卤素),而在n型材料中掺入施主杂质(如吩噻嗪或氨分子),则能提高有机半导体的电导率。

由于有机半导体在某些方面具有与无机半导体不同的性质,所以该材料的器件应用具有以下主要特点:(1)有机半导体分子间的束缚力是相对较弱的范德瓦尔斯力,因此容易制作由两种有机材料或一种有机材料与一种无机材料构成的异质结、量子阱和超晶格结构<sup>[3]</sup>;(2)

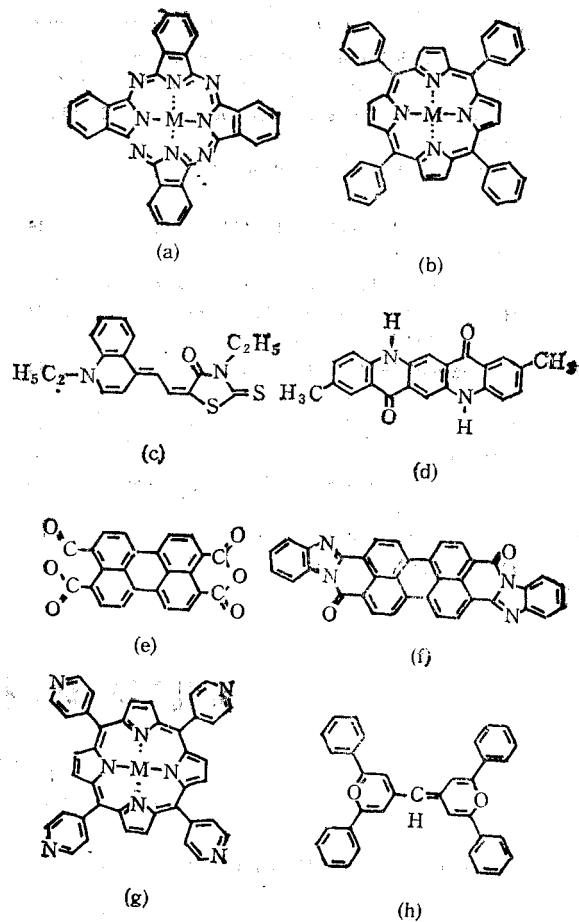


图1 几种有机半导体材料的分子结构式

弱入分子间相互作用也使有机分子晶体对外界环境不很敏感,导致对生产环境的要求相对降低,从而使生产过程简化及器件成本下降;(3)电子或离子束辐照能改变某些有机半导体薄膜的光电性质,因此通过束扫描能在有机薄膜上直接制备内连线或精细光电器件<sup>[4]</sup>;(4)掺杂能使有机材料的光电性质发生极大的改变,这对满足各种功能器件对宽范围材料特性要求十分有利。以上特点引起了人们对有机半导体越来越大的兴趣,并进行了器件应用的尝试。它们包括:有机太阳能电池、肖特基二极管、有机/Si异质结光电探测器和场效应晶体管(FET)等。

### 二、太阳电池

有机半导体最早的应用领域是太阳电池<sup>[5,6]</sup>。与单晶或非晶硅太阳电池相比,制备工

艺相对简单、消耗材料的价格便宜是有机太阳能电池的主要优点。制备太阳能电池首先要求有机材料在可见光范围内有良好的化学稳定性和高的光学吸收系数，因而常用的有机太阳能电池材料是某些分子染料如卟花青、酞菁、二酞菁以及某些聚合物如聚乙炔和聚噻吩的衍生物。它们不仅对可见光的吸收系数较高，而且也可以通

过真空蒸发或涂覆工艺方便地制备在各种衬底上。其次要使有机材料光吸收产生的电子-空穴对分离以获得光电流，还需要体内电场。肖特基结和 p-n 结是在有机太阳能电池中常用的两种形成自建电场的方式。表 1 总结了目前有机太阳能电池的发展情况。

虽然有机太阳能电池的效率已从本世纪 70

表 1 不同实验室报道的有机太阳能电池的转换效率\*

电 池	辐照 (mW/cm <sup>2</sup> )	转换效率(%)
Al/Mc/Ag	100 AM1	0.7
Al/Mc,Cl 掺杂/Au	75 AM2	0.31
In-Al/MgPc/Au	100 白光	0.019
CdS/CIAIClPc/SnO <sub>2</sub>	75 AM2	0.22
Ag/PV/CuPc/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75 AM2	0.95
Al/PVCz, 电化学掺杂/Au	6.33 366nm	0.015
Al/PA/Au	33 白光	0.6
ITO/CuPc/Py/In	75 白光	0.29

\* Mc 为卟花青, Pc:酞菁, CIAIClPc: 氯化铝酞菁, PV 为茚四羧基衍生物, PVCz: 聚(N-乙烯吡唑), PA 为聚乙炔, ITO 为氧化铟锡, Py 为吡喃鎓。不同的实验室使用了不同类型的光辐照。

年代初的 10<sup>-5</sup>% 提高到目前的接近 1%，最好的短路电流  $I_{sc}$  约为几 mA/cm<sup>2</sup>，开路电压  $V_{oc}$  约 500mV，填充因子  $F \cdot F \cdot$  为 0.3—0.5，但有机太阳能电池距实用仍有很大距离。今后提高有机太阳能电池的性能应从两方面入手：在基础理论方面，深入研究器件的工作原理，从根本上寻求改进电池特性的方法；在制备工艺方面，利用掺杂技术加大两种接触材料的费米能级差，以提高  $V_{oc}$ 。通过控制在某些材料中的杂质浓度和分布，降低电池中高的串联电阻，以提高  $I_{sc}$ 。此外，导致电池效率不高的原因还在于高的体内载流子陷阱使有机材料的载流子迁移率不高(10<sup>-6</sup>~10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/V·s)，这可以通过提高材料的纯度，以获得大的载流子迁移率。

### 三、肖特基和异质结二极管

利用金属与有机半导体形成的肖特基结、不同导电类型半导体接触的 p-n 结以及将有机半导体制备在 Si 衬底上构成的有机/Si 异质结都能获得具有整流特性的二极管。图 2 是典型的 Ag/ $\alpha$ -六噻吩/Au 肖特基二极管的 I-V 特性<sup>[1]</sup>。当正向偏置 (Ag 为负极)时，界面阻挡

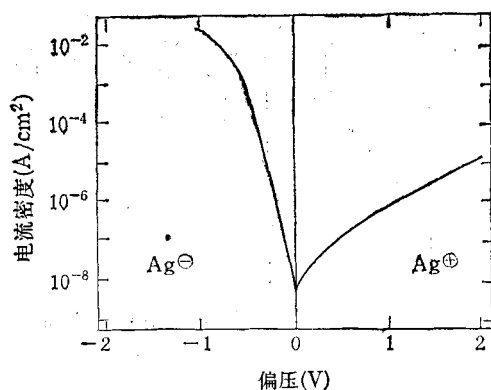


图 2 Ag/ $\alpha$ -六噻吩/Au 肖特基二极管的 I-V 特性

层势垒高度降低而产生正向电流。当反向偏置 (Ag 为正极)时，阻挡层势垒将提高，使通过结的电流被阻挡。图 2 所示的特性曲线在正向及反向偏压下具有高度不对称性，这说明该结构具有好的整流特性。在这种情况下，正向电流满足经典器件理论中的如下关系：

$$j = j_s [\exp(qV/nkT) - 1],$$

式中  $j_s$  为饱和电流密度， $q$  为绝对电子电荷， $k$  是玻耳兹曼常数， $T$  是绝对温度， $n$  为理想因子。在低偏压下， $\log j$  随偏压  $V$  作线性变化。当偏压增高， $\log j$  偏离线性值，这反映了在半

导体中由于欧姆损失而产生的压降。肖特基二极管在高速集成电路和微波技术等领域都有重要的应用。

在有机/无机半导体异质结构中,常用的是较宽带隙的有机材料,如3,4,9,10-吡咯二酮(PTCDA)。为了解这种结构的电荷传输特性,图3是金属/PTCDA/P-Si结构的能带图<sup>[9]</sup>。当两种半导体接触时,由于没有统一的费米能级导致载流子的移动,直到两块半导体的费米能级相等为止。PTCDA是一种宽带隙半导体(2.2eV),在热平衡条件下,它的类价带顶距硅价带顶的能量差 $\Delta E_v = 0.5\text{eV}$ ,而它的类导带底距硅导带底为 $\Delta E_c = 1.1\text{eV}$ 。这里 $\Delta E_g$ 为1.1eV,是两种半导体材料的带隙宽度差。

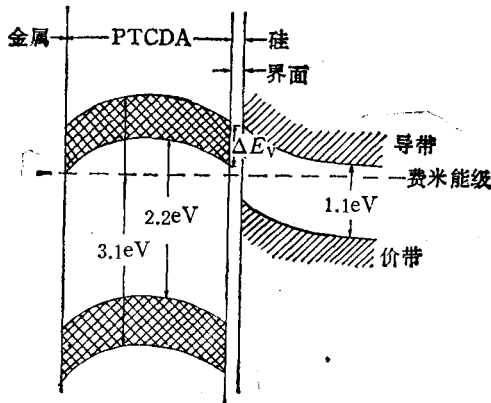


图3 金属/PTCDA/P-Si 异质结构能带图

度差。从能带图上看,电荷从金属接触层或无机半导体衬底注入到有机层中,在异质结处依靠热电子发射克服能量势垒,有机层中的电荷输运受到自身的电阻和空间电荷区的限制。由于这种有机半导体在导带和价带的边缘有几乎对称的势垒及大致相等的电子和空穴迁移率,所以有机半导体/Si结构可以制备在n型或p型衬底上,其特性仅有微小差异。

用有机/无机材料异质结制备的光电二极管具有高的外量子效率,快的响应时间和宽频带<sup>[9]</sup>。例如在均匀一致的低阻p型Si衬底上淀积一层2000 Å PTCDA膜,然后再溅射透明的氧化铟锡(ITO)接触电极制成的光电管,对0.84 μm 波长光的响应时间为5 ns,如果将有机

层的厚度减薄到50—100 Å,器件的响应时间可缩短到100 ps,所以这种探测器适合于宽频带使用。

#### 四、场效应晶体管

对金属-绝缘体-有机半导体场效应晶体管(MISFET)研究的不仅是要获得具有良好特性的基本器件,并且通过对其C-V和I-V特性的测量,更好地了解有机半导体的界面特性。大部分已报道的有机MISFET都是用在Si衬底上热生长SiO<sub>2</sub>薄膜作为绝缘层,使用的有机半导体包括共轭聚合物、聚乙炔、聚噻吩和金属酞菁<sup>[10,11]</sup>。根据MISFET的饱和电流 $I_s$ ,绝缘层单位电容 $C_i$ ,沟道长度L和宽度Z,栅压 $V_G$ 以及阈值电压 $V_T$ ,利用经典器件理论中的公式

$$I_s = (\mu_{FE} C_i Z / 2L) (V_G - V_T)^2,$$

可以计算出器件的场效应迁移率 $\mu_{FE}$ 。

已报道由SiO<sub>2</sub>作为绝缘层的有机场效应晶体管的 $\mu_{FE}$ 约为 $10^{-3}$ — $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/V·s,导通和夹断电流比 $I_{on}/I_{off}$ 约为 $10^2$ — $10^3$ ,这些参数还远低于单晶甚至非晶硅MISFET的特性。要改进器件特性,主要应设法提高有机材料的载流子迁移率。除前面曾提到的提高材料纯度以降低载流子陷阱外,实验发现在中等温度(80—120°C)下对有机材料退火,能去掉有机物中的某些可挥发性杂质并使有机材料部分结晶化,也能导致迁移率的增加。另一种改进有机MISFET的方法是降低有机层的厚度,以尽可能地降低体电流,从而使 $I_{on}/I_{off}$ 提高。

此外,利用有机聚合物代替SiO<sub>2</sub>作为绝缘层的有机MISFET也已出现,如聚硅氧烷/聚乙炔、聚对苯(polyparaphenylene)/聚噻吩等。最有趣的是最近法国科学家制成的全有机“软”薄膜晶体管<sup>[12]</sup>,除接触电极为金属外,该结构的其余部分都为有机物(图4)。这种器件是以具有良好机械强度的聚合物——聚(仲班酸)树脂(PPA)为支承物(厚25 μm,面积2 × 3.5 cm<sup>2</sup>),在上面分别制备氰乙基支链淀粉(Cyanoethylpullulan, (CYEPL))和α-六噻吩(α-6T)分别

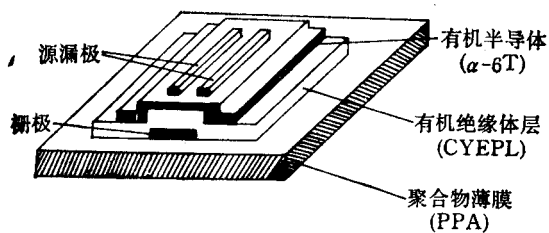


图4 全有机薄膜晶体管的结构

为绝缘层和半导体层,最上面蒸发接触电极.由于  $\alpha$ -6T 齐聚物半导体有较高的载流子迁移率及良好的半导体/绝缘体界面,所以该器件的  $\mu_{FE} \sim 4.6 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,与非晶硅 MISFET 类似.当把载有器件的 PPA 膜从暂时固定的玻璃衬底上剥下时,则获得了具有机械柔性的“软”器件结构.对进行弯曲或扭动后的器件进行测试,发现器件参数没有明显变化,这与无机半导体器件的非弹性形成了鲜明对比.因此这种全有机晶体管又称为“软”器件.

总之,有机半导体的研究与应用均取得了很大进展,这使人类对这种材料的认识又向前跨进了一步,促进了有机半导体物理与器件物理的建立,为有机器件从实验室走向市场积累

了经验.然而,在某些方面有机半导体与器件有着同无机半导体与器件不同的“个性”,目前人们对这种材料的特性和器件工作原理的认识仍很肤浅,对这一领域的深入研究需要有机、无机和固体化学,固体物理和量子力学等学科的相互结合.可以预言,90年代有机半导体的研究领域将取得更大的成就.对此,我国的材料界和微电子学界应在这一领域联合攻关,尽早赶上世界先进水平.

- [1] D. Y. Zang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 189.
- [2] R. O. Loutfy et al., *Pure Appl. Chem.*, **60**(1988), 1047.
- [3] F. F. So et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **198**(1990), 71.
- [4] S. R. Forrest et al., *IEEE Cir. & Dev. Magazine*, **5-3**(1989), 33.
- [5] M. Hiramoto et al., *Chem. Lett.*, **119**(1990), 327.
- [6] D. Wöhrle et al., *Adv. Mater.*, **3**(1991), 129.
- [7] G. Horowitz et al., *Solid State Commun.*, **70**(1989), 385.
- [8] S. R. Forrest, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**(1987), 189.
- [9] S. R. Forrest et al., *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 1492.
- [10] G. Horowitz et al., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 528.
- [11] G. Horowitz et al., *Solid State Commun.*, **72**(1989), 381.
- [12] F. Carnier et al., *Adv. Mater.*, **2**(1990), 592.

(上接第 761 页)

(维格纳-赛茨距离)而不是德拜长度了.在强耦合等离子体中,由于库仑势的作用,在某个中心粒子周围出现相同粒子的几率大为减少了,粒子在空间的分布由分布函数或结构因子决定.更言之,库仑势决定了体系的集体行为.

由以上分析可见,基于以德拜屏蔽长度为特征长度的现有等离子体定义,在强耦合等离子体情形就不适用了.

#### 四、等离子体定义

从以上讨论中可清楚地见到,等离子体之所以和通常的带电粒子体系有着本质的区别,就在于等离子体中存在着支配等离子体性质及运动规律的集体库仑相互作用.这种集体相互作用在弱耦合等离子体中产生德拜屏蔽效应、等离子体的振荡、波动现象等,在强耦合等离子体中决定粒子的空间分布.这种集体现象的产

物理

生与等离子体体系本身是否电中性无关.因此,我们可以给等离子体以如下统一的定义:等离子体是由一定数量的带电粒子(有时还有中性粒子)组成的,在电磁及其他长程力作用下粒子的运动和集体行为以集体效应为主的体系.这个定义可适用弱耦合成强耦合的中性等离子体和非中性等离子体.

作者对蔡诗东教授有益的讨论,及对中国等离子体研究会(APSC)的支持,谨致谢忱.

- [1] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics*, (Plenum Press, New York (1974), 11.
- [2] 蔡诗东等编著,物理学词典(等离子体物理学分册),科学出版社,(1985),1.
- [3] 马腾才等编著,等离子体物理原理,中国科学技术大学出版社,(1988).
- [4] R. C. Davidson, *J. Plasma Physics*, **6 Part I**, (1971), 229.
- [5] R. C. Davidson, *Theory of Nonneutral Plasma*, ed. W. A. Benjamin, Inc., (1974)6.