

УДК 535.215

ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОЛЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ТРАНЗИСТОРА С ПОМОЩЬЮ БЛИЖНЕПОЛЕВОГО МИКРОВОЛНОВОГО МИКРОСКОПА

Т.А. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 11 ноября 2010 г.)

Методом вакуумного осаждения получены тонкие пленки Cu(II)-фталоцианина (Cu-Pc). Измерены их оптические спектры в видимой и ближней ИК областях спектра после отжига при температурах от 100°С до 350°С. Методом бесконтактной ближнеполевой микроволновой сканирующей микроскопии исследован органический полевой транзистор на основе тонкой пленки Cu-фталоцианина. Изменения кристаллической структуры Cu-фталоцианина от α - к β -фазе контролировались температурой отжига. Получены значения подвижности дырок и электропроводности тонкой пленки Cu-фталоцианина в зависимости от температуры отжига.

1. Введение

В последние годы исследование тонких органических полупроводниковых пленок стало важным для практических применений в разных оптических и электронных устройствах типа светодиодов и полевых транзисторов. Cu-фталоцианины, хорошо известные как органические полупроводники с электропроводностью *p*-типа и обладающие химической и термической устойчивостью, являются одним из многообещающих материалов для изготовления органических солнечных батарей и полевых транзисторов. Среди металл-фталоцианинов Cu-фталоцианин обладает наилучшими свойствами [1,2].

Возможность выращивания Cu-фталоцианиновых тонких пленок, имеющих предпочтительную ориентацию роста на подходящих подложках, является важным фактором для применения этих пленок в электронных и оптоэлектронных устройствах. Многие такие устройства основаны на элементах, в которых использованы принципы выращивания тонкопленочных молекулярных структур. Поэтому проводятся различные исследования, посвященные получению тонких пленок на разных подложках (см., например [1]). Для достижения наилучших характеристик Cu-фталоцианина как органического полупроводника и как компонента молекулярной электроники, необходимо изучить особенности роста наноструктурных тонких пленок Cu-фталоцианина при различных технологических условиях.

В последние годы развит метод бесконтактной ближнеполевой микроволновой микроскопии с высокой чувствительностью и разрешением для исследования тонких пленок [3-7]. Преимуществом ближнеполевого микроволнового микроскопа (БПММ) является неразрушающее и бесконтактное исследование материалов, которое очень важно в случае тонких органических пленок. С помощью БПММ можно также количественно оценить такие физические свойства, как электропроводность, диэлектрическая проницаемость и т.д.

В настоящей работе представлены свойства тонких пленок Cu-фталоцианина, осажденных на подложках ИТО (indium tin-oxide/стекло). При различных температурах отжига кристаллическая структура фталоцианина изменяется от α - к β -фазе. Подвижность дырок и электропроводность тонких пленок Cu-фталоцианина были исследованы различными методами – с помощью дифракции рентгеновских лучей, методом оптического поглощения, ближнеполевой микроволновой микроскопии и вольт-амперных характеристик.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки Cu-фталоцианина, осажденные на подложках ИТО/стекло, были изготовлены по стандартной технологии вакуумного испарения. Скорость осаждения составляла 0.04–0.06 нм/сек и контролировалась температурой испарения из кварцевого тигля. Толщины ИТО и тонкой пленки Cu-фталоцианина составляли, соответственно, 150 нм и 100 нм. Скорость осаждения и толщина тонкой пленки контролировались с помощью монитора толщины. Во время осаждения температура подложки была 20 °С (комнатная температура). Для изучения влияния отжига на характеристики Cu-фталоцианиновых тонких пленок они были отожжены в вакууме при температурах 100 °С, 200 °С, 300 °С и 350 °С в течение одного часа.

Оптическое поглощение тонких пленок Cu-фталоцианина измерялось в диапазоне 450–850 нм с помощью SCINCO UV-Vis спектрометра. Изменения кристаллической структуры Cu-фталоцианиновых тонких пленок были исследованы с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Экспериментальная установка БПММ подробно описана в [5]. Система БПММ, работающая в диапазоне $f=4\text{--}4.3$ ГГц, состоит из зонда нержавеющей стали с диаметром 50 мкм, присоединенного к резонатору с высокой добротностью, и из системы регулирования точного расстояния между зондом и образцом [8,9]. Расстояние между зондом и образцом устанавливалось с помощью системы управления обратной связи кварцевого камертона приблизительно на 20 нм выше поверхности образца. У диэлектрического цилиндрического резонатора, изготовленного из $\text{Ba}(\text{ZrTa})\text{O}_3$ с диэлектрической постоянной $\epsilon = 29$, внутренний и внешний диаметры были, соответственно, равны 3 мм и 18 мм, высота – 7.7 мм, а ненагруженная добротность диэлектрического резонатора (Q -фактор) – 24000. Диаметр металлического экранированного цилиндрического корпуса был равен 46.82 мм, а высота составляла 23.46 мм. Для измерения коэффициента отражения S_{11} использовался анализатор Agilent 8753ES.

3. Результаты и обсуждение

Си-фталочианин может находиться в трех различных фазах – α -метастабильной, β -стабильной и х-кристаллической фазах. Когда температура отжига увеличивается, метастабильная α -фаза переходит в устойчивую β -фазу [10]. На рис.1 показана дифракция рентгеновского излучения для шести различных материалов: (1) ИТО/стекло, (2) тонкой пленки Си-фталочианина, осажденной при комнатной температуре, (3) послеростовой отжиг пленки при 100°C, (4) 200°C, (5) 300°C и (6) 350°C. Основной пик дифракции для α -фазы наблюдался при угле $2\theta = 6.84^\circ$. Кроме того, при дифракции на подложках ИТО наблюдалось пять разных пиков при 21.3° , 30.1° , 35.2° , 45.3° и 50.6° , которые относятся к подложке. Самые интенсивные пики для пленок, отожженных при температурах 200°C и 350°C, наблюдались при углах $2\theta = 6.83^\circ$ и $2\theta = 7.07^\circ$, которые соответствуют α - и β -фазам Си-фталочианина.

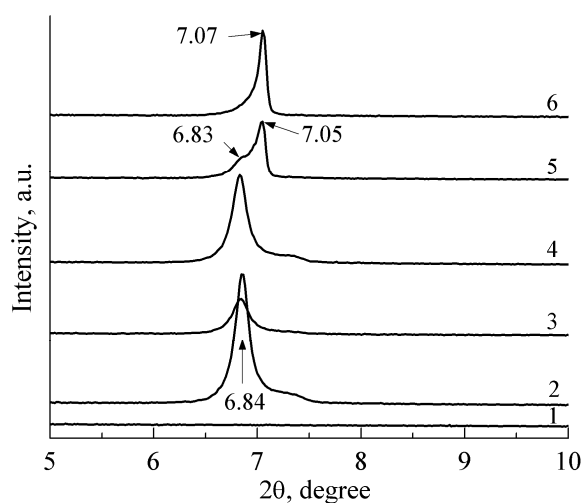


Рис.1. Дифракция рентгеновского излучения для разных материалов: (1) ИТО/стекло, (2) тонкая пленка Си-фталочианина, осажденного при комнатной температуре, (3) отжиг при 100°C, (4) 200°C, (5) 300°C и (6) 350°C.

На рис.2 приведены оптические спектры поглощения тонких пленок Си-фталочианина, осажденных при комнатной температуре и отожженных при 100°C, 200°C, 300°C и 350°C. Из спектра поглощения видно, что у пленки, осажденной при комнатной температуре, первый максимум энергии выше второго. Это наблюдается и для тонких пленок, осажденных при комнатной температуре и отожженных при 100°C и 200°C, что соответствует спектру α -фазы Си-фталочианина [10].

Когда температура отжига увеличивается до 350°C, спектр поглощения изменяется, пики смещаются, и низкий пик энергии становится выше первого, что соответствует спектру β -фазы Си-фталочианина [11]. Эти изменения указывают на фазовые переходы в тонкой пленке Си-фталочианина при

увеличении температуры отжига. Из рис.2 видно, что позиция пика и относительная интенсивность пиков зависят от условий отжига. Величина расщепления Давыдова непосредственно связана с различиями в относительной ориентации слоистых кристаллических структур из-за взаимодействий между дипольными моментами перехода от смежных молекул [12]. Высокая тенденция к самоупорядочению молекул фталоцианина может быть одной из главных причин для анизотропных кристаллических структур в зависимости от условий отжига. Положения пиков поглощения и связанные с ними значения запрещенной зоны для различных тонких пленок Си-фталоцианина приведены в табл.1.

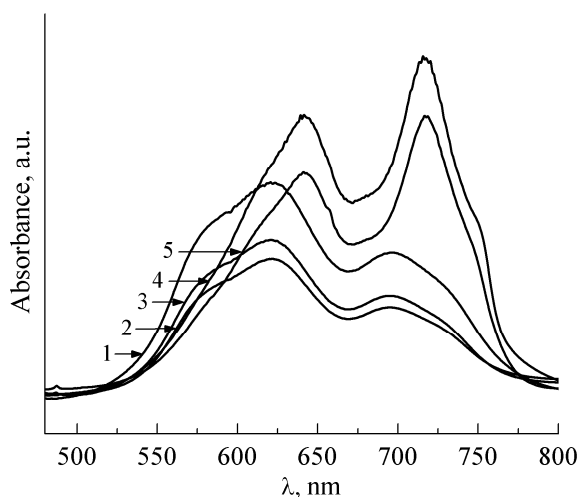


Рис.2. Оптические спектры поглощения тонких пленок Си-фталоцианина, осажденных при комнатной температуре (1) и отожженных при (2) 100°C, (3) 200°C, (4) 300°C и (5) 350°C.

Табл.1. Положения пиков поглощения и связанные с ними значения запрещенной зоны для различных тонких пленок Си-фталоцианина.

Температура (°C)	Положения пиков поглощения, нм		Значения запрещенной зоны, эВ		Величина расщепления Давыдова, см ⁻¹
	I пик	II пик	I пик	II пик	
20	620.6	696.9	1.998	1.780	1758
100	621.5	695.0	1.994	1.784	1693.9
200	620.6	695.0	1.998	1.784	1724.9
300	641.5	715.7	1.933	1.733	1616.1
350	641.5	716.6	1.934	1.730	1641

4. Органический полевой транзистор на основе тонкой пленки Cu-фталоцианина

Рассмотрим физические явления в слоях тонких Cu-фталоцианиновых органических полевых транзисторов, в зависимости, например, от температуры отжига. Схематическая структура Cu-фталоцианинового органического полевого транзистора и его электрические соединения приведены на рис.3. Перед осаждением Cu-фталоцианина сильно легированная кремниевая подложка была покрыта слоем диэлектрика SiO_2 толщиной 500 нм. Методом термического испарения на диэлектрический слой был осажден тонкий слой Cu-фталоцианина толщиной 100 нм. Потом на поверхности тонкой пленки органического полупроводника были нанесены электроды (исток и сток), изготовленные из золота толщиной 300 нм.

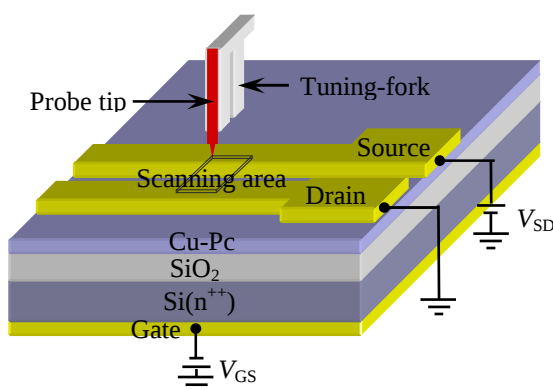


Рис.3. Схематическая структура Cu-фталоцианинового полевого транзистора и его электрические соединения.

Для лучшего понимания электростатических явлений на границе металл–органический материал мы использовали бесконтактное и неразрушающее исследование БПММ. Инжекция электронов и дырок из контактов сток–исток в сторону канала органического полевого транзистора исследовалась измерением $S_{11}(V)$. Из-за накопления пространственного заряда изменение импеданса Cu-фталоцианиновой тонкой органической пленки приводит к изменению коэффициента отражения S_{11} . Характеристика коэффициента отражения S_{11} сильно зависит от разности потенциалов V_{GS} и V_{DS} .

Измерения при низких значениях напряжения V_{DS} дают возможность для определения таких важных физических параметров, как подвижность основных носителей и электропроводность тонкой пленки. Начиная с значений высокого отрицательного напряжения V_{GS} и низкого напряжения V_{DS} , образуется накопленный заряд по каналу транзистора в относительных единицах площади. Однако, когда абсолютное значение напряжения V_{DS} становится больше, тогда падение напряжения на диэлектрическом слое и полупроводнике становится функцией от местоположения в канале и уменьшается по направлению от истока

к стоку. Если на стоке напряжение станет отрицательнее напряжения на затворе, то появится обедненная зона, которая начнет расти от вывода стока. В случае положительного смещения напряжения V_{GS} возникает обратное искривление зоны на разделе изолятор/полупроводник, приводящее к обеднению заряда. Положительно индуцированные заряды в пределах зоны истощения истекают из устройства через омические контакты исток–сток. С увеличением напряжения затвора в слое полупроводника обедненная зона увеличивается и в конечном счете вся толщина полупроводника становится обедненной. Ширина зоны обеднения X_d равна [13]

$$X_d = \frac{\epsilon_s}{C_i} \left[\sqrt{1 + \frac{2C_i^2 V_{GS}}{qN\epsilon_s}} - 1 \right], \quad (1)$$

где N и ϵ_s – соответственно, плотность носителей заряда и диэлектрическая проницаемость полупроводника, C_i – электроемкость диэлектрического слоя, а q – электрический заряд. Следовательно, при низких напряжениях стока ослабление тока исток–сток проявляется при более положительных напряжениях затвора, поскольку общая величина заряда в полупроводнике значительно уменьшается. Зная толщину слоя полупроводника, можно в соответствии с формулой (1) оценить плотность носителей заряда. Необходимо отметить, что существование подпороговых токов означает, что фактическое обеднение достигается до появления минимального значения протекающего тока.

На рис.4 и 5 показаны, соответственно, строчные сканирования микроволнового коэффициента отражения участка через исток–сток при различных напряжениях V_{GS} и V_{DS} для образцов Cu-фталоцианинового тонкопленочного транзистора: (а) один из них осажден при комнатной температуре и (б) другой подвергнут отжигу при температуре 350°С, а также их вольт-амперные характеристики. Как видим из графиков, линейные сканы микроволнового отражения хорошо согласуются с вольт-амперными характеристиками. Изменения напряжений исток–сток и затвор–сток влияют на вольт-амперные характеристики и на характеристики микроволнового коэффициента отражения из-за изменения электропроводности канала. Электропроводность тонкой пленки Cu-фталоцианина и подвижность основных носителей определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \frac{L}{Wt} \frac{dI_{DS}}{dV_{DS}} \Big|_{V_{GS} \rightarrow 0}, \\ \mu_p &= \frac{L}{WC_i} \frac{1}{V_{DS}} \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \Big|_{V_{DS} \rightarrow 0}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь σ_p и μ_p – соответственно, электропроводность тонкой пленки Cu-фталоцианина и подвижность дырок, W (3 мм) и L (50 мкм) – соответственно, ширина и длина канала, t – толщина полупроводника ($t = 100$ нм), величина C_i равна 7.4 нФ/см², V_{DS} и V_{GS} – напряжения, приложенные, соответственно, к переходам сток–исток и затвор–исток [13]. Движение электронов и дырок в

канале происходит по одному и тому же пути, только в противоположных направлениях. Таким образом, строчные сканирования микроволнового коэффициента отражения четко определяют разновидности тока инжекции, т.е. ток возникает от потока электронов или дырок. Это явное преимущество непосредственного наблюдения с помощью БПММ. Есть уверенность, что использование такого метода микроволнового сканирования сыграет большую роль при изучении процесса переноса носителей зарядов в органических материалах на молекулярном уровне.

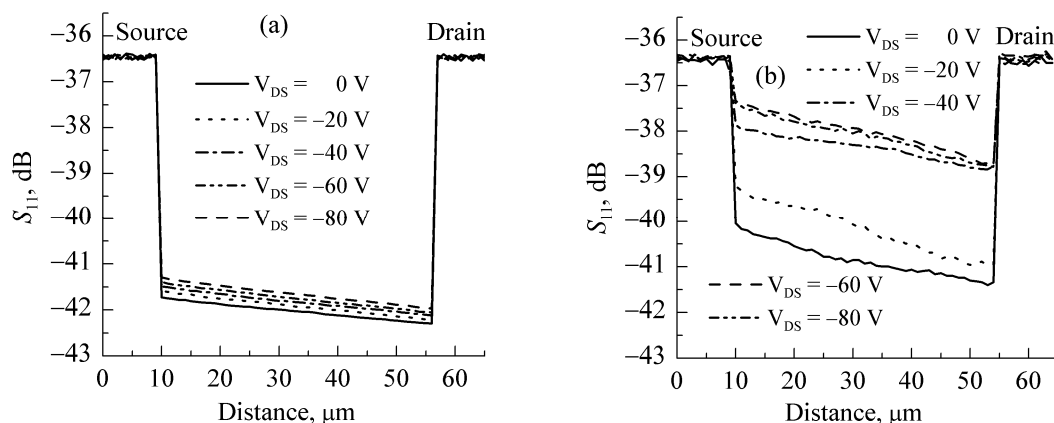


Рис.4. Строчные сканирования микроволнового коэффициента отражения S_{11} Cu-фталоцианинового полевого транзистора: (а) осажденного при комнатной температуре, (б) осажденного при комнатной температуре и отожженного при 350°C, $V_{DS} = 0 - -80$ В, $V_{GS} = -30$ В.

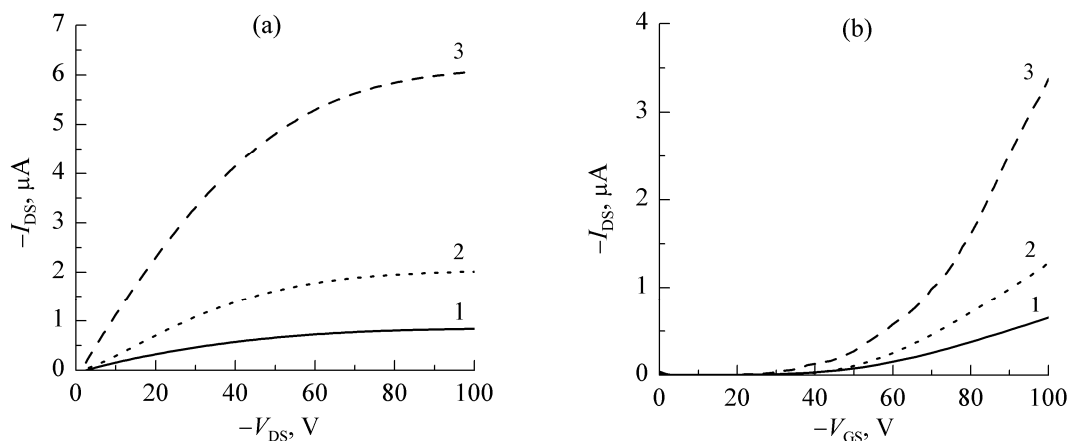


Рис.5. Кривые вольт-амперных характеристик Cu-фталоцианинового полевого транзистора: (1) осажденного при комнатной температуре, отожженных затем при (2) 200°C и (3) 350°C, при фиксированных значениях напряжения (а) $V_{GS} = -100$ В и (б) $V_{DS} = -40$ В.

Табл.2. Электрические параметры Cu-фталоцианиновой тонкой пленки, вычисленные на основе данных, полученных из вольт-амперных кривых.

Температура (° C)	μ , см ² /В с	σ , См/см	N_p , см ⁻³
20	3.9×10^{-4}	1.3×10^{-7}	2×10^{15}
200	1.5×10^{-3}	8.8×10^{-6}	3.6×10^{16}
350	2.5×10^{-3}	1.9×10^{-5}	4.75×10^{16}

Вследствие процесса отжига подвижность дырок и электропроводность Cu-фталоцианиновой тонкой пленки значительно изменяются. Электрические параметры Cu-фталоцианиновой тонкой пленки, вычисленные из вольт-амперных кривых, хорошо согласуются с результатами [2,14] и представлены в табл.2. У транзистора, отожженного при температуре 350°С, значение подвижности дырок выше, чем у транзистора, который не подвергнут термической обработке.

5. Заключение

Показано, что благодаря высокой чувствительности и бесконтактной характеризации, метод БПММ является эффективным при исследовании накопления зарядов на границе раздела металл–органический материал. Измерения строчных сканирований микроволнового отражения хорошо согласуются с вольт-амперными характеристиками Cu-фталоцианинового полевого транзистора. Подвижность дырок и электропроводность тонкой пленки Cu-Pc в зависимости от температуры отжига также отображаются в измерениях микроволнового отражения.

Автор выражает благодарность К. Ли за постановку задачи и А.А. Ахумяну за ценные советы и помощь при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W.Brutting**. Physics of Organic Semiconductors. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
2. **Z.Bao, J.Locklin**. Organic Field-Effect Transistors. New York, CRC Press, 2007.
3. **S.Dutta, C.Vlahacos, D.Steinhauser, A.Thanawalla, B.Feenstra, F.Wellstood, S.Anlage, H.Newman**. Appl. Phys. Lett., **74**, 156 (1999).
4. **B.Knoll, F.Keilmann, A.Kramer, R.Guckenberger**. Appl. Phys. Lett., **70**, 2667 (1997).
5. **J.Kim, M.Kim, H.Kim, D.Song, K.Lee, B.Friedman**. Appl. Phys. Lett., **83**, 1026 (2003).
6. **B.Friedman, M.Gaspar, S.Kalachikov, K.Lee, R.Levisky, G.Shen, H.Yoo**. J. Am. Chem. Soc., **127**, 9666 (2005).
7. **B.Friedman, B.Oetiker, K.Lee**. J. Kor. Phys. Soc., **52**, 588 (2008).
8. **M.Kim, S.Kim, J.Kim, K.Lee, B.Friedman, J.Kim, J.Lee**. Rev. Sci. Instrum., **74**, 3675 (2003).
9. **D.M.Pozar**. Microwave Engineering, 3rd edition. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
10. **E.Jungyoon, S.Kim, E.Lim, K.Lee, D.Cha, B.Friedman**. Appl. Surf. Sci., **205**, 274 (2003).
11. **S.Karan, B.Mallik**. Sol. Stat. Commun., **143**, 289 (2007).
12. **A.Davydov**. ZhETF, **18**, 210 (1948).

13. **A.R.Brown, C.P.Jarrett, D.M. de Leeuw, M.Matters.** Synth. Metals, **88**, 37 (1997).
14. **Th.B.Singh, N.S.Sariciftci, M.Jaiswal, R.Menon.** In Handbook of Organic Electronics and Photonics. Ed. by H.S. Nalwa, **vol.3**, p.153, American Scientific Publishers, 2008.

Cu-ՖԵՏԱԼՈՅԻԱՆԻՆԱՅԻՆ ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹԵ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ԴԱՇՏԱՅԻՆ ՏՐԱՆԶԻՍՏՈՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՄՈՏԱԿԱ ԴԱՇՏԻ ՄԻԿՐՈԱԼԻՔԱՅԻՆ
ՄԱՆՐԱԴԻՏԱԿԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Տ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Վակուումային գոլորշիացման եղանակով պատրաստված են Cu(II)-ֆտալոցիանինային (Cu-Pc) բարակ թաղանթների նմուշներ: Թրծումից հետո տեսանելի և մոտակա ինֆրակարմիր տիրույթներում չափվել են այդ նմուշների օպտիկական սպեկտրերը: Ոչ հապկային մո-տակա դաշտի տեսածրային միկրոալիքային մանրադիտարկման եղանակով հետազոտված է Cu-ֆտալոցիանինի հիման վրա պատրաստված օրգանական դաշտային տրանզիստորը: Cu-ֆտալոցիանինի բյուրեղական կառուցվածքի α -ից β -փուլային անցումները ղեկավարվել են թրծման ջերմաստիճանով: Ստացված են խոռոչների շարժունակության և Cu-ֆտալոցիանինային բարակ թաղանթի էլեկտրահաղորդականության արժեքները՝ կախված թրծման ջերմաստիճանից:

NEAR-FIELD SCANNING MICROWAVE MICROSCOPE APPLICATION
ON Cu-PHTHALOCYANINE THIN-FILM ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTOR

T.A. SARGSYAN

By using the standard vacuum evaporation technique Cu(II)-phthalocyanine (Cu-Pc) thin films have been fabricated. For the samples, which were prepared at room temperature and post-annealed from 100°C to 350°C temperatures, optical spectra in the visible and near IR ranges have been measured. By using nondestructive near-field scanning microwave microscopy organic field-effect transistor (OFET) based on Cu-phthalocyanine thin films was investigated. The changes of crystal structure of Cu-phthalocyanine thin film from the α - to the β -phase were controlled by the temperature of annealing. The values of holes' mobility and the electroconductivity of Cu-phthalocyanine thin film were obtained depending on the temperature of annealing.