

文章编号:1007-2780(2012)05-0595-04

石墨烯电极有机薄膜晶体管研究

陈世琴^{1,2}, 陈梦婕^{1,2}, 邱龙臻^{1*}

- (1. 特种显示技术教育部重点实验室, 特种显示技术国家工程实验室, 现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地, 合肥工业大学 光电技术研究院, 安徽 合肥 230009, E-mail: chenshiqin2@163.com;
2. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 利用化学气相沉积法生长的高性能的层状石墨烯, 通过转移和图案化后用作电极, 制备了底接触的并五苯有机薄膜晶体管(OTFTs)。原子力显微镜观察发现, 石墨烯电极的厚度比一般的金电极薄的多, 所以石墨烯电极厚度对并五苯晶粒的生长影响不大。电学性能研究得到器件的输出和转移曲线、开关电流比、阈值电压、场效应迁移率。转移曲线的关态电流约为 10^{-9} A, 电流的开关比超过 10^3 。基于底接触的并五苯 OTFTs 的最大场效应迁移率约 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关 键 词: 有机薄膜晶体管; 层状石墨烯; 图案化; 电性能

中图分类号: TN321⁺.5 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20122705.0595

Organic Thin-Film Transistor Based on Graphene Electrodes

CHEN Shi-qin^{1,2}, CHEN Meng-jie^{1,2}, QIU Long-zhen^{1*}

- (1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology, National Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China, E-mail: chenshiqin2@163.com;
2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: High-performance bottom-contact pentacene OTFTs with graphene source/drain electrodes by transferring and patterning CVD-grown graphene films in a room-temperature process has been developed. The AFM images show that the growth of pentacene grains was not affected by the electrode, because patterned graphene electrodes were significantly thinner compared to common metal electrodes. The output and transfer curve, on/off current ratio, threshold voltage and field-effect mobility of the device were obtained by electric measurements. The transfer curve showed an off-current level of $\approx 10^9$ A and an on/off current ratio exceeding 10^3 . The bottom-contact pentacene OTFTs based on graphene source/drain electrodes had a maximum field-effect mobility of up to $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: organic thin film transistor; layered graphene; patterned; electrical properties

1 引 言

石墨烯(Graphene)是由单层碳原子紧密堆

积成二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料,是构建其他维度碳质新材料(如零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨)的基本单元^[1]。石墨烯具有良

收稿日期: 2012-04-11; 修订日期: 2012-05-21

基金项目: “973”计划前研专项(No. 2010CB334704, No. 2012CB723406); 国家自然科学基金(No. 21174036, No. 51103034); 安徽省自然科学基金(No. 11040606M146); 教育部博士点基金(No. 20100111120006)

作者简介: 陈世琴(1986—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事有机薄膜晶体管器件的研究。

* 通讯联系人, E-mail: lzqiu@ustc.edu

好的电学、光学和机械性能;因此,石墨烯有机电子器件引起了人们广泛的兴趣^[2]。而在众多石墨烯的合成方法中^[3],化学气相沉积法(CVD)是一种有效的方法,因为它可以大规模生产低电阻、高导电性和高场效应迁移率的石墨烯薄膜^[4-7]。目前,已有大量文献中报道了利用CVD生长的石墨烯作为电极应用于有机薄膜晶体管(OTFTs)^[8-12]和太阳能电池^[13]。

制备高透明度、大尺寸的石墨烯有机电子器件,是石墨烯用作电极的主要用途之一。在层状石墨烯中,石墨烯的透明度随着石墨烯的层数而线性减小。因此,单层石墨烯的透明度是最高的,而且其导电性也足够满足电极设备的要求。另外,由于单层石墨烯的厚度约为0.3~0.4 nm,因此,在底接触的OTFT器件中,有源层能够连续均匀的生长^[14]。

本实验通过转移和图案化石墨烯薄膜,制备出以石墨烯为源漏电极的底接触的并五苯 OTFTs。比较了分别以金和石墨烯为电极的并五苯器件的电学性能。

2 实 验

2.1 实验试剂与仪器

实验采用材料为:PMMA($M_w=350 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),

光刻胶和显影液,金像显微镜,曝光机,等离子体清洗机,镀膜机,器件的电性能采用 Keithley 4200 室温条件下测量,薄膜的表面形貌采用原子力显微镜(Digital Instruments Multimode)观察。

2.2 实验过程

利用CVD的方法将石墨烯沉积于铜箔上^[15],接着在铜箔上旋涂质量分数为4%的PMMA($M_w=350 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)(氯苯为溶剂),然后浸泡在0.1 mol/L过硫酸铵溶液中,刻蚀铜箔。当所有的铜箔被刻蚀掉后,石墨烯薄膜就附着在PMMA膜上,然后将PMMA膜转移到附有300 nm厚SiO₂(电容=10.8 nF·cm⁻²)硅片上。最后,用丙酮洗去PMMA,石墨烯薄膜就留在硅片上。在石墨烯膜上旋涂光刻胶,UV光刻技术图案化石墨烯薄膜,电极尺寸($L=100 \mu\text{m}$; $W=800 \mu\text{m}$)。用离子反应刻蚀(RIE)去掉没有光刻胶覆盖的石墨烯部分,100 W,5 min。最后用丙酮洗去图案化的光刻胶,从而制备出图案化的石墨烯电极。图1为实验过程示意图。

用HMDS处理上述图案化的石墨烯电极,热蒸镀并五苯,用Keithley 4200 半导体参数测试系统测试器件的电学性能;用原子力显微镜(AFM)分别表征了镀有并五苯的石墨烯电极和沟道的表

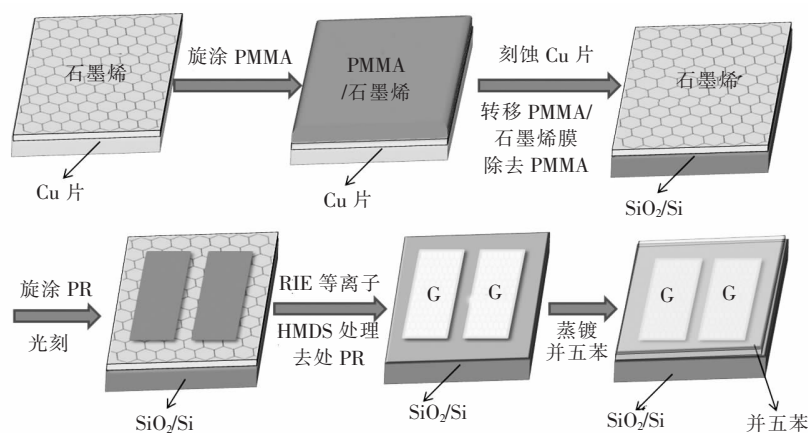


图1 石墨烯电极的OTFT制作工艺

Fig. 1 Schematic of the fabrication of pentacene OTFTs with graphene electrodes on a SiO₂/Si substrate

面形貌。

3 结果与讨论

3.1 石墨烯电极

图2为金像显微镜观察到的图案化石墨烯,

可以看出一个清晰的电极图案。

3.2 并五苯薄膜形貌

在底接触的器件中,沟道与电极中间的有机半导体的界面形态对沟道间有效的电荷传输影响非常大,具有均一连续的表面形态的半导体层有

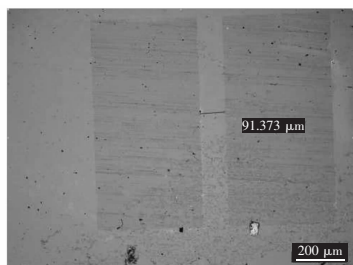


图 2 金像显微镜下观察在 SiO₂/Si 基板上的石墨烯电极,沟道长度为 100 μm,宽度为 800 μm.

Fig. 2 Optical microscopy image of patterned graphene electrodes, $L=100 \mu\text{m}$, $W=800 \mu\text{m}$.

利于电荷的传输。如图 3(a),(b)分别是并五苯小分子生长在石墨烯电极和沟道处的 AFM 图。从图中可以看出,虽然石墨烯电极上的并五苯区域的晶粒尺寸不同于沟道处的,但并五苯在沟道和电极之间的界面是连续生长的,且没有发现它们之间有明显的可辨别的过渡状态。由图 3(a)中的结构分析显示,连续的晶粒生长可能源于沟道和电极部分并五苯的同质化取向。值得注意的是,并五苯薄膜的连续生长并没有受到石墨烯电极的厚度的影响,因为图案化的层状石墨烯相比于普通的金属电极要薄很多。图中的杂质,有可能是未洗掉的 PMMA 和光刻胶残留物。

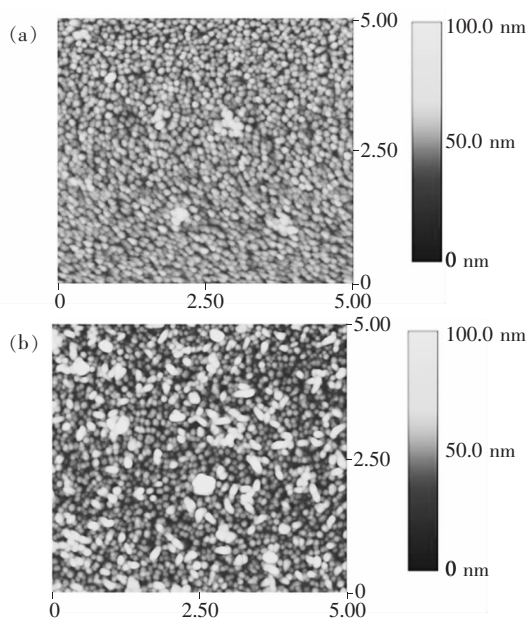


图 3 (a) 石墨烯电极沟道中并五苯形貌 AFM 图。(b) 石墨烯电极上并五苯形貌 AFM 图。

Fig. 3 AFM images ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) of the pentacene films. (a) Between the hexamethyldisiloxane (HMDS)-treated SiO₂ surface, (b) on a graphene electrode.

3.3 石墨烯电极 OTFT 器件性能

图 4 为在特定栅压下,器件的输出和转移特性曲线。在输出曲线中,可以看到明显的线性

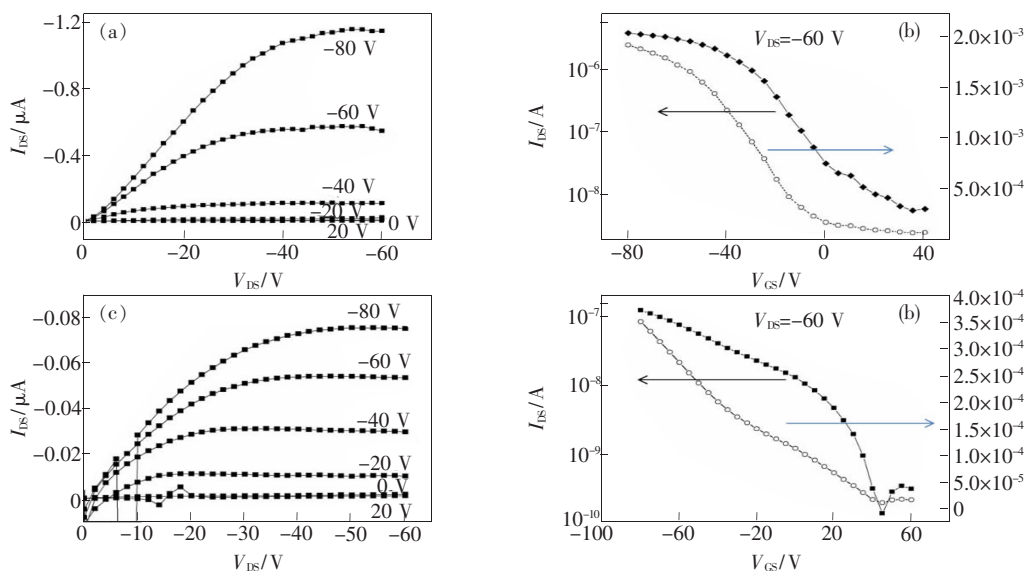


图 4 在 SiO₂/Si 基板上,蒸镀并五苯后石墨烯电极的 OTFTs 器件的输出(a)和转移特性曲线(b);金电极的 OTFTs 器件的输出(c)和转移特性曲线(d)。其中,转移曲线中 $V_{DS} = -60 \text{ V}$, (b)、(d)图中实点为 $-I_{DS}$,虚点线为数据拟合曲线。沟道宽度 $W=800 \mu\text{m}$,长度 $L=100 \mu\text{m}$ 。

Fig. 4 Electrical properties of pentacene OTFTs with graphene electrodes on a SiO₂/Si substrate. (a) Output characteristics, (b) Transfer characteristics. Electrical properties of pentacene OTFTs with gold electrodes on a SiO₂/Si substrate. (c) Output characteristics, (d) Transfer characteristics. $W=800 \mu\text{m}$, $L=100 \mu\text{m}$.

区和饱和区,栅电压对源漏电流的调控也很明显。转移特性曲线中,电流的开关比超过 10^3 ,最高场效应迁移率可达 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,平均迁移率为 $1.03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (由 21 个器件中 18 个有效工作器件的测量值推算得出)。器件的饱和区场效应迁移率可应用公式 $I_{\text{DS}} = (W C_i / 2L) \mu (V_G - V_T)^2$ (其中 I_{DS} 为漏电流, W 为导电沟道宽度, L 为导电沟道长度, C_i 介电层的单位面积的电容, μ 为场效应迁移率, V_G 为栅电压, V_T 为阈值电压)算出。比较热蒸镀的金电极用作底接触的并五苯 OTFTs 的源/漏电极,其他装置的制造步骤不变。金电极的 OTFTs 的场效应迁移率是 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这个数值远低于石

墨烯电极的 OTFTs 的场效应迁移率。

4 结 论

通过转移、图案化、光刻、等离子体刻蚀等方法刻蚀 CVD 沉积的石墨烯,成功制备了高性能的透明石墨烯作源漏电极的 OTFTs。通过金像显微镜观察,得到了规整的石墨烯电极图案。AFM 表面形态图可以看出,并五苯膜在源漏电极和沟道处能够连续的生长,受电极厚度的影响很小,因此,用此种方法得到的器件性能要比普通金电极器件的性能好很多,为有机晶体管方面提供了新的可供选择的电极材料,也为制备透明/柔性的有机晶体管提供了良好的发展前景。

参 考 文 献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.
- [2] Geim A K. Graphene: Status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934):1530-1534.
- [3] 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用 [J]. *物理化学学报*, 2010, 2(8):2073-2086.
- [4] Reina A, Jia X, Ho J, *et al.* Layer area, Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(8):3087-3087.
- [5] Kim K S, Zhao Y, Jang H, *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(7230):706-710.
- [6] Li X, Cai W, An J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932):1312-1314.
- [7] Bae S, Kim H, Lee Y, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(8):574-578.
- [8] Lee S, Jo G, Kang S-J, *et al.* Enhanced charge injection in pentacene field-effect transistors with graphene electrodes [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(1):100-105.
- [9] Jang S, Jang H, Lee Y, *et al.* Flexible, transparent single-walled carbon nanotube transistors with graphene electrodes [J]. *Nanotechnol.*, 2010, 21:425201.
- [10] Kim S, Jeong H Y, Kim S K, *et al.* Flexible memristive memory array on plastic substrates [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(12):5438-5442.
- [11] Kang S J, Kim B, Kim K S, *et al.* Inking elastomeric stamps with micro-patterned, single layer graphene to create high-performance OFETs [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(31):3531-3535.
- [12] Lee W H, Park J, Sim S H, *et al.* Transparent flexible organic transistors based on monolayer graphene electrodes on plastic [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(15):1752-1756.
- [13] 庞渊源. 石墨烯在半导体光电器件中的应用 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3):296-300
- [14] Xu M S, M Nakamura, M Sakai, *et al.* High-performance bottom-contact organic thin-film transistors with controlled molecule-crystal/electrode interface [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(3):371-375.
- [15] X Li, Y Zhu, W Cai, *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9 (12):4359-4363.