

有机-无机钙钛矿作为有源层的薄膜晶体管制备

陈知新,林金阳

(福建工程学院 微电子技术研究中心,福建 福州 350118)

摘要:利用有机-无机杂化钙钛矿材料兼有机材料的易加工性和无机半导体优异的载流子迁移率的特点,采用有机-无机杂化 MAPbI_3 材料制备薄膜晶体管的有源层。利用两步旋涂法,通过控制 MAI 溶液的浓度量化控制成膜,制备薄膜晶体管有源层。由该层组成的有机-无机杂化 MAPbI_3 钙钛矿型的薄膜晶体管具有明显的电场效应,场效应迁移率可达到 $0.97\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,工艺简单、加工温度低,而且适用于柔性显示。

关键词:有机无机钙钛矿;薄膜晶体管;两步旋涂法;有源层

中图分类号:TN321.5

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2019)04-0377-05

Fabrication of thin film transistors with organic-inorganic perovskite as an active layer

CHEN Zhixin, LIN Jinyang

(Research Center for Microelectronics Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou, 350118, PR China)

Abstract: Organic-inorganic hybrid perovskite materials have the easy processability of organic materials and the excellent carrier mobility of inorganic semiconductors, so that the active layer of the thin-film transistor is prepared by using the organic-inorganic hybrid MAPbI_3 materials. In the preparation of the thin film transistor as an active layer, by controlling the concentration of MAI solution, the two-step spin-coating method can better quantitatively control the film formation. The organic-inorganic hybrid MAPbI_3 perovskite TFT composed of this layer have obvious electric field effect. Its field effect mobility can reach $0.97\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. The process is simple, the processing temperature is low, and it is suitable for flexible display.

Keywords: organic-inorganic hybrid perovskite; TFT; two-step spin-coating method; active layer

引言

近年来,随着智能手机、平板电视、个人电脑显示器等的发展,平板显示设备应用日益广泛^[1]。关于这些显示设备的像素单元的驱动元件——薄膜晶体管(TFT: thin film transistor)的研究也越来越热门。薄膜晶体管器件的有源层常用有机物或无机物独立制备。有机薄膜晶体管(OTFT: organic TFT)由于制备过程简单、易于实现柔性化等优点,已经被广泛应用于显示器、传感器等器件中。然而,OTFT 的迁移率通常低于

$1\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,影响了其反应速度和使用潜力^[2]。无机薄膜晶体管迁移率比较高,如硅基 TFT 的迁移率可达到 $500\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 以上,但其制作过程复杂,不适合制备柔性电子器件^[3]。所以,寻找新的有源层材料是目前 TFT 的重要研究方向。

利用金属氧化物制备 TFT 有源层工艺简单、透明度高,但其迁移率通常低于 $10\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,虽然可以继续提高迁移率,却需要将其温度加热到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,这是一般柔性塑料衬底无法承受的^[4]。有研究提出了较先进的材料和制备工艺,

收稿日期:2019-05-29;修回日期:2019-07-27

基金项目:福建省教育厅资助项目(JA15347)

第一作者简介:陈知新(1980-),男,福建莆田人,讲师,硕士,研究方向:纳米电子器件。

将石墨烯、单层碳纳米管和纳米线等引进柔性 TFT 的制造中^[5],但需要复杂的工艺流程和较高的工艺温度^[6]。

有机-无机杂化钙钛矿材料兼备有机材料易加工性和无机材料高载流子迁移率的特点,已成功应用于太阳能电池等各种场合,其转换效率也被提升至可与硅晶电池比拟的 20 % 的水平^[8-9]。无机成分形成由强共价或离子(或两者)相互作用结合的扩展框架,以提供高载流子迁移率。有机成分不仅促进这些材料的自组装,使之能够实现与有机材料相同的简单、低成本、低温制备工艺,还用于调整无机骨架的电子性质。可以在分子尺度上对有机-无机杂化钙钛矿进行优化,以最大限度地提高载流子迁移率。因此,可将有机-无机杂化钙钛矿材料用于制作钙钛矿 TFT (PeTFT; Perovskite TFT)。本文尝试将 MAPbI₃ 材料应用于制备 PeTFT,研究 PeTFT 器件的制备工艺以及工艺参数对器件电学性能的影响规律,为该器件的实际应用积累基础数据。

1 实验

本文的 TFT 使用有机-无机杂化的钙钛矿材料作为有源层,如图 1 所示。该材料由有机卤化物和金属卤化物盐结晶而成,形成 ABX₃ 结构。其中 A 是有机阳离子,文中以 CH₃ NH³⁺ (MA⁺) 为例;B 是金属阳离子,文中以 Pb²⁺ 为例;X 是卤化物阴离子,文中为 I⁻。^[7]

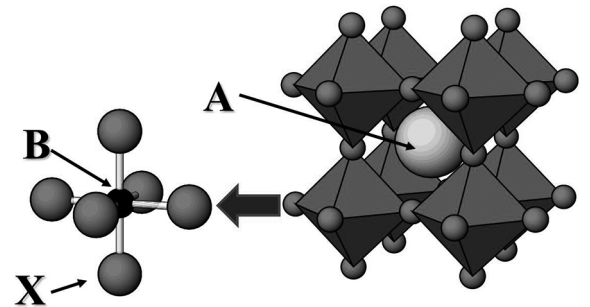


图 1 钙钛矿晶体结构图

Fig.1 Perovskite crystal structure

1.1 基板准备

器件使用底栅顶接触的结构,基板为最上层有 300 nm 厚度氧化硅层的重掺杂 P 型硅片。首先将硅片使用丙酮、异丙醇、去离子水 3 种液体依次进行超声处理(每一步的超声时间均为 15 min),再用氮气将硅片表面吹干并放在加热台上

以 150 ℃ 高温加热 10 min,以便彻底干燥硅片的氧化硅表面,然后通过臭氧等离子清洗机对硅片清洗 5 min。

1.2 有源层薄膜制备

为了增强对薄膜质量的可控性,采用两步法的方式来制备有源层的钙钛矿薄膜^[10]。图 2 描述了 MAPbI₃ 的两步旋涂工艺的过程。该工艺使用两种溶液来实现,一种溶液是将 PbI₂ 溶解于二甲基甲酰胺 (DMF) 中,浓度为 462 mg/mL;再将其放在加热台上以 70 ℃ 加热搅拌 12 h,使溶质能完全溶解。另一种溶液是将 MAI 溶解于异丙醇 (IPA) 中,浓度分别为 4、6、8、10 mg/mL 4 种。在薄膜制备过程中,先在准备好的基板上旋涂 PbI₂ 溶液,旋涂时先在 3000 r/min 下旋转 5 s,再在 6 000 r/min 下旋转 5 s,然后将基板置于加热台上以 40 ℃ 加热 3 min,再 100 ℃ 退火 5 min。降温后,将 MAI 溶液滴满基板,静置 20 s 后,以 4 000 r/min 旋转 20 s,随后将基板置于加热台上 100 ℃ 退火 5 min 即可制得钙钛矿薄膜^[11-12]。与传统的一步法相比,两步法能通过控制 MAI 溶液的浓度来更好地定量化控制成膜过程,所以能更好地控制薄膜的表面形貌。

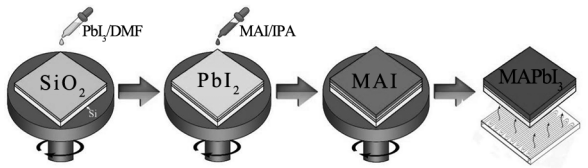


图 2 两步旋涂工艺

Fig. 2 Two-step spin coating method

1.3 PeTFT 的制备

图 3 为 PeTFT 的器件结构,硅片被用作栅电极,栅极介电层为 300 nm 热生长的二氧化硅。通过两步旋涂法获得了有机-无机杂化 MAPbI₃ 作为有源层。利用图形化的掩膜版使用真空蒸镀的方法淀积高功函数的金属金 (Au) 作为 PeTFT 的源、漏两极。

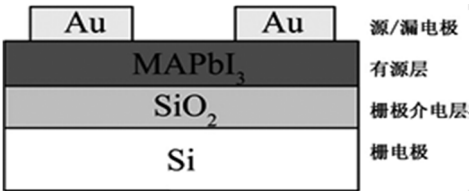


图 3 器件结构

Fig.3 Device structure

1.4 测试设备及迁移率计算方法

使用半导体参数分析仪(Keithley 4200)和探针台(Everbeing BD-6)对PeTFT的电学性能进行测试。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, FEI Nova NanoSEM 230)、原子力显微镜(AFM, Bruker Multimode 8)测量钙钛矿薄膜的表面形貌。使用X射线衍射计(PANalytical X'pert3)获取X射线衍射谱(XRD)。所有设备在室温和普通大气环境下进行测试。

器件性能由标准的场效应晶体管方程计算获得,该方程适用于有机和无机TFT。用以下公式可计算得到器件的迁移率:

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right)^2$$

其中 μ 是器件的迁移率, V_{GS} 为栅源电压, I_{DS} 为源漏极间的电流, L 为沟道长度, W 为沟道宽度, C_i 为栅极绝缘层的单位面积电容值($C_i = 1.3 \text{ nF/cm}^2$)。

2 结果与讨论

制备的有机-无机杂化PeTFT有源层是通过两步旋涂工艺的方式制备的,该法利用了钙钛矿前驱体中 PbI_2 和MAI之间容易键合的特性,首先沉积一层 PbI_2 作为骨架层,再在 PbI_2 骨架上沉积MAI。因为MAI的溶剂异丙醇不会对 PbI_2 造成影响,所以 PbI_2 的骨架结构在步骤2中得以保留。同时,由于两者之间弱离子键相互作用的特点,使得MAI很容易扩散进 PbI_2 的骨架结构并与之结合,最后在 PbI_2 骨架结构上原位形成钙钛矿膜。该方法最重要的特征是钙钛矿薄膜的整体形态主要由 PbI_2 骨架层的形态决定,只要骨架层的形貌足够连续致密,最终获得的钙钛矿薄膜的形貌就能达到类似的效果。该方法充分利用了原位生长过程中 MAPbI_3 的动力学反应活性和钙钛矿的热力学稳定性,为PeTFT有源层提供具有全表面覆盖率和小表面粗糙度的薄膜。其中,第2步制备方法由传统的浸泡改成了旋涂,大大提高了其实际操作的便捷性以及薄膜制备的可控性,因此两步法在钙钛矿薄膜形貌的可控性和可重复性方面与传统的一步法相比具有更大的优势。

2.1 MAI溶液浓度对钙钛矿薄膜性能的影响

如图4所示,在硅片上直接制成钙钛矿薄膜,比较两步旋涂法的第二步中采用不同浓度的MAI异丙醇溶液对钙钛矿薄膜的影响。可以看到,随

着MAI异丙醇溶液中MAI浓度升高,钙钛矿薄膜的平整度也随之提高,钙钛矿晶粒的尺寸也随之减小,减少了薄膜表面的粗糙度以及晶粒之间的空隙,从而减小了载流子的复合通道、减少了漏电流^[13]。从图4可以看到当MAI溶液的浓度较低时,钙钛矿晶粒之间还是存在明显的空隙,这对相应器件性能的影响其实是很不利的。当MAI溶液浓度较小时,由于其形核点的密度较小,因此钙钛矿晶粒的间隔较大,晶粒尺寸也较大。随着MAI溶液的浓度增加,成核密度相应地增加,因此钙钛矿晶粒的间距减小,并且晶粒尺寸相应地减小。

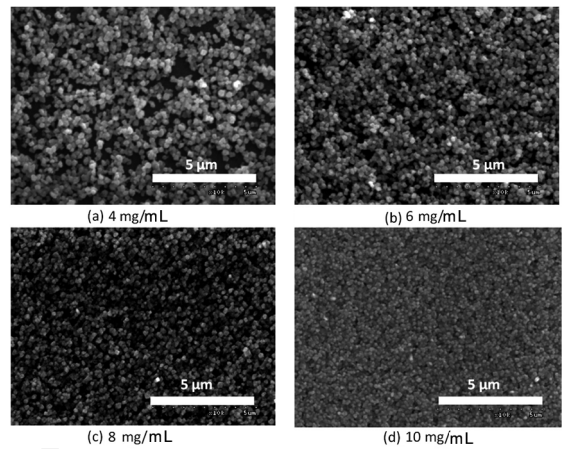


图4 不同浓度的MAI溶液制备的钙钛矿薄膜的SEM形貌图

Fig.4 SEM morphology of perovskite films prepared with different concentrations of MAI solution

采用X射线衍射(XRD)方法对MAI溶液在不同浓度下生成的钙钛矿薄膜进行了测量。如图5所示(其中纵轴变量名称I代表归一化强度),一组强峰在 14.08° 和 28.41° 处分别对应 MAPbI_3 晶体的(110)和(220),表明该薄膜具有高结晶度卤化物钙钛矿的正交晶体结构。同时,在图中观察到各曲线的 12.65° 处的出现微小特征峰,这表明薄膜中含有 PbI_2 的杂质。该特征峰的出现与MAI溶液的浓度有直接关系。当MAI浓度较低时(4 mg/mL和6 mg/mL), PbI_2 不能与MAI充分反应,导致大量 PbI_2 残留。当MAI浓度过高时(10 mg/mL), MAPbI_3 的核迅速出现,导致 MAPbI_3 的核密度较高,进而在 PbI_2 表面形成致密的 MAPbI_3 膜,这阻碍了 PbI_2 与MAI的进一步反应,导致 PbI_2 残留。当MAI浓度适中时(8 mg/

mL), PbI_2 残留较少。说明 PbI_2 和 MAI 能较为充分地反应并生成致密的 MAPbI_3 薄膜。以上结果表明, MAI 的加入量对钙钛矿 MAPbI_3 薄膜的结晶有明显的影

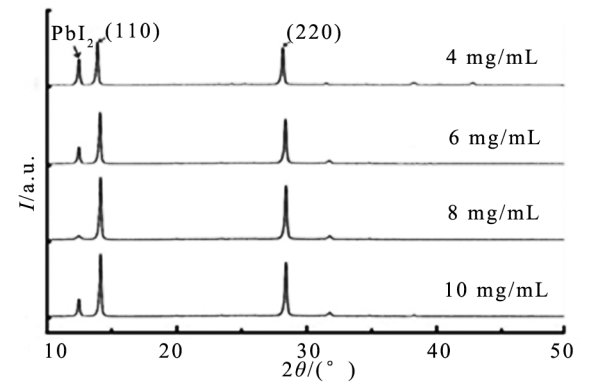


图 5 不同浓度的 MAI 溶液制备的钙钛矿薄膜的 XRD 谱

Fig.5 The XRD Spectra of perovskite films prepared by different concentrations of MAI solution

2.2 以 MAPbI_3 作为有源层的 PeTFT 性能分析

最终制备了以 MAPbI_3 薄膜作为有源层的 PeTFT。该 PeTFT 的沟道长度和宽度由蒸镀的 Au 电极图形决定。其沟道长度 $L = 30\text{ }\mu\text{m}$, 沟道宽度 $W = 3\text{ mm}$ 。图 6 显示在不同 MAI 浓度下器件的转移特性曲线。当 MAI 的浓度为 4 mg/mL 时, 生成的钙钛矿薄膜表面有较大的粗糙度且有较大的空隙, 导致由其制成的有源层不够致密, 无法形成有效的有源通道, 其制成的器件没有出现明显的电场效应, 故在图 6 中只列出另外 3 种浓度的 MAI 作为有源层制备的 PeTFT 的转移特性曲线。这 3 种浓度的 MAI 制备的 PeTFT 器件均观察到明显的电场效应。3 种浓度制成的薄膜的粗糙度由 AFM 测量而得, 同时求出了 3 种浓度下的器件的迁移率 (μ)、开关比 ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$) 和阈值电压 (V_{th})。并将这些数据列在了表 1 中。

表 1 不同 MAI 浓度下器件的电学特性

Tab.1 Curves of the transfer characteristics of devices with different MAI concentrations

MAI 浓度/ (mg · mL ⁻¹)	粗糙度/ nm	$I_{\text{ON}}/$ I_{OFF}	$\mu /$ (cm ² · v ⁻¹ · s ⁻¹)	$V_{\text{th}}/$ V
6	6.173	3.57×10^1	0.072	11.2
8	3.221	1.59×10^3	0.97	5.7
10	2.128	1.55×10^2	0.11	9.3

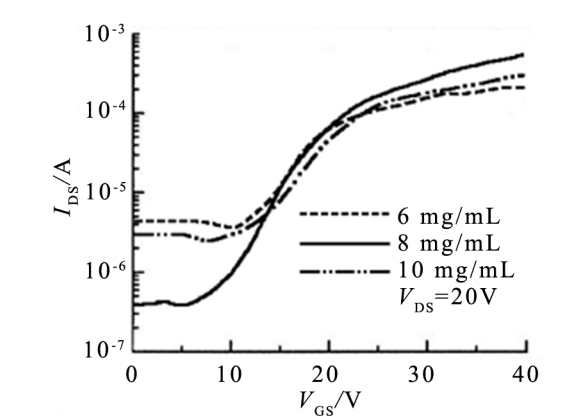


图 6 不同 MAI 浓度下器件的转移特性曲线

Fig.6 Curves of the transfer characteristics of devices with different MAI concentrations

结合图 6 和表 1 可以看出, MAI 溶液的浓度对于器件的性能有极大的影响。MAI 溶液浓度较低时, 有源层的晶粒较大, 这对载流子的输运是有利的, 但在浓度较低时, 有源层膜的表面粗糙度大, 这导致有源层和相邻层之间的界面的陷阱态密度变大, 使器件性能降低。同时由于浓度较低时, 有源层会出现大量空隙, 这使得制成的薄膜无法形成致密的结构, 使器件工作时有较大的漏电流。其中浓度为 4 mg/mL 时, 其低浓度制成的薄膜质量很差, 制备的器件无明显的电场效应。随着 MAI 溶液浓度的提高, 其制成的薄膜的粗糙度和空隙得到有效的控制, 薄膜质量明显提高, 故后 3 种浓度较高的溶液制成的薄膜制备的 PeTFT 均有明显的电场效应。随着 MAI 溶液浓度的增加, 所得薄膜的晶粒尺寸, 粗糙度和空隙数逐渐减少。粗糙度和空隙数量的减小提高了制成的薄膜的质量, 但随着浓度的提高, 晶粒的尺寸越来越小, 由晶界引起的载流子复合变得更大, 这又使得制备的器件性能变低^[14]。图 6 和表 1 完全验证了这一结果。当 MAI 溶液的浓度为 6 mg/mL, 粗糙度和空隙数量较大, 器件性能较差, 当 MAI 溶液的浓度为 10 mg/mL 时, 虽然粗糙度和空隙数量较小, 但由于晶粒过小, 制成的薄膜不利于载流子的输运, 器件性能也较差。当 MAI 溶液的浓度为 8 mg/mL, 制成的薄膜在粗糙度、空隙数量和晶粒大小间取得了良好的折中。制备的器件获得了最好的性能, 其开关比达到 1.59×10^3 , 阈值电压为 5.7 V, 迁移率达到 $0.97\text{ cm}^2/(\text{v} \cdot \text{s})$, 所有性能参数在 3 种器件中都达到最优的数值。其器件的性能

已经高于大多数的 OTFT,且制备方式较为简单实用。

3 结论

采用两步旋涂工艺成功制备了有机-无机杂化 MAPbI_3 材料作为有源层的 PeTFT,实验表明两步旋涂法制备的有源层薄膜对器件的性能有很大影响。尤其是 MAI 浓度的选取直接影响到有源层薄膜的结晶过程和薄膜的表面形貌,进而影响到制备的 PeTFT 的性能。经过实验参数的对比

和选择,最终获得了场效应迁移率为 $0.97 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,电流开关比大于 10^3 ,阈值电压为 5.7 V 的有机-无机杂化 PeTFT。该 PeTFT 材料可以实现低温处理,适用于需要低成本、低温、大面积和塑料基材柔性的应用。在后续工作中如果能优化材料组分和器件结构,进一步优化 PbI_2 的浓度和基板的表面(如可采用介孔结构表面的基板使 PbI_2 与 MAI 能更充分地反应,减少 PbI_2 的残留)则可以进一步提高有机-无机杂化 PeTFT 的性能。

参考文献:

- [1] 孙志鹏. 柔性工艺薄膜晶体管直流栅应力可靠性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017.
- [2] HAN C, YUAN X, TANG W, et al. A study on organic thin-film transistors using Hf-La oxides with different La contents as gate dielectrics[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2018, 99: 1-6.
- [3] RAJBHANDARI P, DHAKAL T, VISPUTE R, et al. High mobility crystalline silicon film growth below 600°C from an Au-Si eutectic melt for TFTs[J]. Materials Letters, 2018, 219: 138-142.
- [4] 曹镛, 陶洪, 邹建华, 等. 金属氧化物薄膜晶体管及其在新型显示中的应用[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 1-11.
- [5] 白利忠, 李方, 赵东林. 碳纳米管制备石墨烯片及其储锂性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30(18): 34-37.
- [6] 李昕, 郭士西, 宋辉, 等. 石墨烯晶体管研究进展[J]. 西安交通大学学报, 2014, 48(10): 1-8, 48.
- [7] 肖娟, 张浩力. 新型有机-无机杂化钙钛矿发光材料的研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8): 1894-1912
- [8] 吴刚, 张欣茜, 顾卓伟, 等. 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(2): 136-143.
- [9] 徐尧, 曾宪伟, 张文君, 等. 反式 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(4): 342-356.
- [10] 王俊. 柔性异质结型钙钛矿太阳能电池制备及性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- [11] TANG L, PENG Y, ZHOU Z, et al. High-performance organic-inorganic hybrid perovskite thin-film field-effect transistors[J]. Applied Physics A, 2018, 124(9): 1-7.
- [12] IM J, JANG I, PELLET N, et al. Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(11): 927-932.
- [13] MEI Y, ZHANG C, VARDENY Z, et al. Electrostatic gating of hybrid halide perovskite field-effect transistors: balanced ambipolar transport at room-temperature[J]. MRS Communications, 2015, 5(2): 297-301.
- [14] ZHU L, ZHANG H, LU Q, et al. Synthesis of ultrathin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite nanosheets for polymer field-effect transistors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(15): 3945-3955.

(责任编辑: 方素华)