

Rubrene:MoO₃ 混合薄膜的制备及光学和电学性质*

李瑞东 邓金祥[†] 张浩 徐智洋 潘志伟 孙俊杰 王贵生

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

(2019年1月7日收到; 2019年6月28日收到修改稿)

利用热蒸发技术在衬底温度为室温的硅衬底、氧化铟锡衬底和石英衬底上制备了红荧烯与氧化钼的混合薄膜. 将两种材料放置于不同的坩埚中, 通过控制蒸发源的温度来控制混合比例, 制备了不同比例的混合薄膜. 通过原子力显微镜对混合薄膜的表面形貌进行了测量, 发现当红荧烯与氧化钼的比例为 2:1 时, 薄膜表面的平整度最好; 通过 X 射线衍射分析对混合薄膜的结晶性进行分析, 发现不同浓度的混合薄膜均表现出非晶态特征. 通过 PL 谱和吸收光谱研究了不同比例的混合薄膜的光学性质, 从光致发光谱可以发现: 混合薄膜在近红外区域有显著吸收, 说明红荧烯在氧化钼诱导下产生中间能级, 形成电荷转移络合物. 从吸收谱知: 除 4:1 外, 其他比例的混合薄膜具有几乎相同的吸收峰. 根据 Tauc 方程计算了混合薄膜的光学带隙, 发现当红荧烯与氧化钼的比例为 2:1 时, 混合薄膜的带隙最窄 (~2.23 eV). 制备了结构为 Al/rubrene:MoO₃/ITO 的器件, 测试了 J - V 特性, 研究了混合薄膜的电学性质. 发现当混合比例为 4:1 和 2:1 时, 混合薄膜与金属电极的接触表现为欧姆接触. 本研究显示出红荧烯和氧化钼的混合薄膜在近红外区域有潜在的应用前景, 也为红荧烯和氧化钼的混合薄膜在有机光电器件的应用提供了基础.

关键词: rubrene:MoO₃ 混合薄膜, 原子力显微镜, X 射线衍射分析, 光学性质和电学性质

PACS: 81.15.-z, 81.15.Kk, 81.05.Gc, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20190035

1 引言

与无机半导体材料相比, 有机半导体材料由于具有柔性好、成本低、易于大面积加工等优点, 广泛应用于太阳能电池、有机发光二极管、有机场效应管等领域. 常见有机小分子半导体材料如并五苯 (pentacene)、红荧烯 (rubrene) 等带隙普遍较大, 限制了其在红外、近红外波段的应用. 因此, 提高有机小分子半导体材料的载流子浓度和迁移率, 制备窄带隙半导体成为科研工作者奋斗的目标.

2004 年, Sundar 等^[1] 成功制备了有机小分子

材料红荧烯单晶场效应晶体管, 载流子迁移率高达 15 cm²/(V·s); 2007 年, Luo 等^[2] 在超高真空的条件下, 采用热蒸发的方法生长了红荧烯薄膜. 同年 5 月, Park 等^[3] 采用热蒸发的方法, 通过控制衬底温度以及退火温度, 制备了非晶及多晶的红荧烯薄膜. 2012 年, Deng 等^[4] 采用真空蒸镀的方法, 通过控制蒸镀时间制备了具有多晶结构的红荧烯薄膜. 同年, Ng 等^[5] 成功制备了基于 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的有机光电器件, 实现了宽带隙材料在近红外区的应用, 证明了 rubrene 在 MoO₃ 诱导下产生中间能级, 形成电荷转移络合物. 2017 年, Liu 等^[6] 成功制备了基于电荷产生层为 C₆₀/rubrene:

* 国家自然科学基金 (批准号: 60876006, 60376007)、北京市自然科学基金 (批准号: 4192016) 和北京市教育委员会科技计划重点项目 (批准号: KZ201410005008) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn

MoO₃、电荷注入层为 LiF/Al 的串联式有机发光二极管, 其电流效率和能量效率分别为单一发射单元器件的 2.8 倍和 1.9 倍. 研究表明, 价带较低的宽带隙过渡金属氧化物具有很高的电子亲和能, 对 P 型材料分子显示出强烈的相互作用^[7-10], 氧化钼 (MoO₃) 是其中的典型代表. 2011 年, 杨海刚等^[11]利用磁控溅射的方法, 通过金属钼靶材在 Ar+O₂ 气氛中反应溅射制备了氧化钼薄膜, 并通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对薄膜样品结构进行了表征, 发现 MoO₃ 薄膜样品均为非晶态. 同年, 王娜娜等^[12]采用 MoO₃ 作为阳极缓冲层, 制备了结构为 ITO/MoO₃/P3HT/C60/Bphen/Ag 的有机太阳能电池器件, 研究了 MoO₃ 薄膜厚度对器件性能的影响. 到目前为止, 未见有关不同比例 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的光学性质研究的文献报道. 本文制备了五种不同比例的混合薄膜, 并对其光学性质进行研究.

欧姆接触广泛应用于各种器件的金属电极制备上, 在实际运用上, 主要采用隧道效应的原理在半导体上制造欧姆接触^[13]. 显然, 无论是高温退火还是重掺杂都不适用于有机半导体器件的电极制备. 电荷转移络合物明显增大有机材料的载流子浓度和迁移率, 且可根据半导体器件的需要选择合适的材料配比. 关于不同比例的 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的电学性质的研究尚未有报道. 本文通过一系列实验, 寻找一种合适的比例, 使 rubrene:MoO₃ 的混合薄膜与金属电极的接触形成欧姆接触, 为各种器件的制备提供了帮助. 同时, rubrene 在 MoO₃ 的诱导下产生中间能级, 形成电荷转移络合物, 使得混合薄膜在近红外区域表现出强烈的敏感性, 因此 rubrene:MoO₃ 混合薄膜在近红外区域显示出潜在的应用前景.

2 实验

本实验采用物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 的方法, 通过不同的温度控制 rubrene 和 MoO₃ 的蒸发速率, 分别采用硅 (Si)、氧化铟锡 (ITO) 以及石英 (quartz glass) 衬底在高真空有机-金属复合蒸镀系统中制备不同混合浓度的 rubrene:MoO₃ 混合薄膜. 蒸镀采用纯度为 98.5% 的 rubrene 和纯度为 99% 的 MoO₃ 放到不同的坩埚中共同蒸发, 通过控制加热坩埚的温度来

控制样品的蒸发速率. 在制备混合薄膜之前, 首先依次在甲苯、丙酮、乙醇溶液中分别超声清洗衬底 15 min, 每次清洗之后用去离子水超声清洗 15 min 以去除残留在衬底上的有机分子, 最后用超纯氮气吹干待用.

经过一系列实验, 在真空度为 7.0×10^{-4} Pa 的高真空条件下, 经过对 rubrene 和 MoO₃ 薄膜分别进行计时计厚的蒸镀实验, 计算出每种薄膜在不同温度下的蒸发速率, 以保证后续不同比例混合薄膜的蒸镀实验. 通过控制 rubrene 和 MoO₃ 的蒸发温度, 在衬底温度为室温的条件下分别制备了 rubrene:MoO₃ 为 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 等几种比例的混合薄膜, 利用 Veeco Dektak 150 型台阶仪对厚度进行测量, 薄膜厚度均为 200 nm.

利用 Veeco-Multimode 型原子力显微镜对样品的表面形貌进行表征; 利用 XD-3 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行测量; 利用 SHIMADZU UV-3600 型紫外光谱仪对样品的吸收和透射进行测量; 制备了 ITO/rubrene:MoO₃/Al 这种“三明治”式的器件, 利用 4200-SCS 型半导体测试仪对混合薄膜的电学性质进行了测量.

3 实验结果与讨论

3.1 混合薄膜结构表征

图 1 是通过原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 得到的 rubrene 和 MoO₃ 在不同混合比例条件下的表面形貌图, 薄膜衬底为硅衬底, 扫描范围为 $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$. 从图 1 可以看出, 不同浓度的 MoO₃ 确实对薄膜表面的平整度产生了影响. 在本实验所测量的几个比例中, 当 rubrene 与 MoO₃ 的掺杂比例为 2:1 时, 薄膜表面的平整度最佳. 图 2 给出了不同混合比例条件下的薄膜表面粗糙度 RMS (rough mean square), 和薄膜的 AFM 图对比具有很好的一致性. 随着混合比例的不同, 薄膜表面粗糙度 RMS 从 0.907 nm 逐渐下降到 0.602 nm. 从图 2 可知: 五种混合比的薄膜表面粗糙度 RMS 均在 1 nm 以下, 说明 rubrene 和 MoO₃ 两种材料的分布较均匀; 但由于两种材料的混合比例不同, 薄膜表面粗糙度 RMS 又出现差别, 混合比为 2:1 时最小, 1:2 时最大, 当混合薄膜中 MoO₃ 浓度超过 50% 时, 薄膜表面粗糙度迅速增加, 这是由于当 MoO₃ 浓度过高时, 混合膜不能较

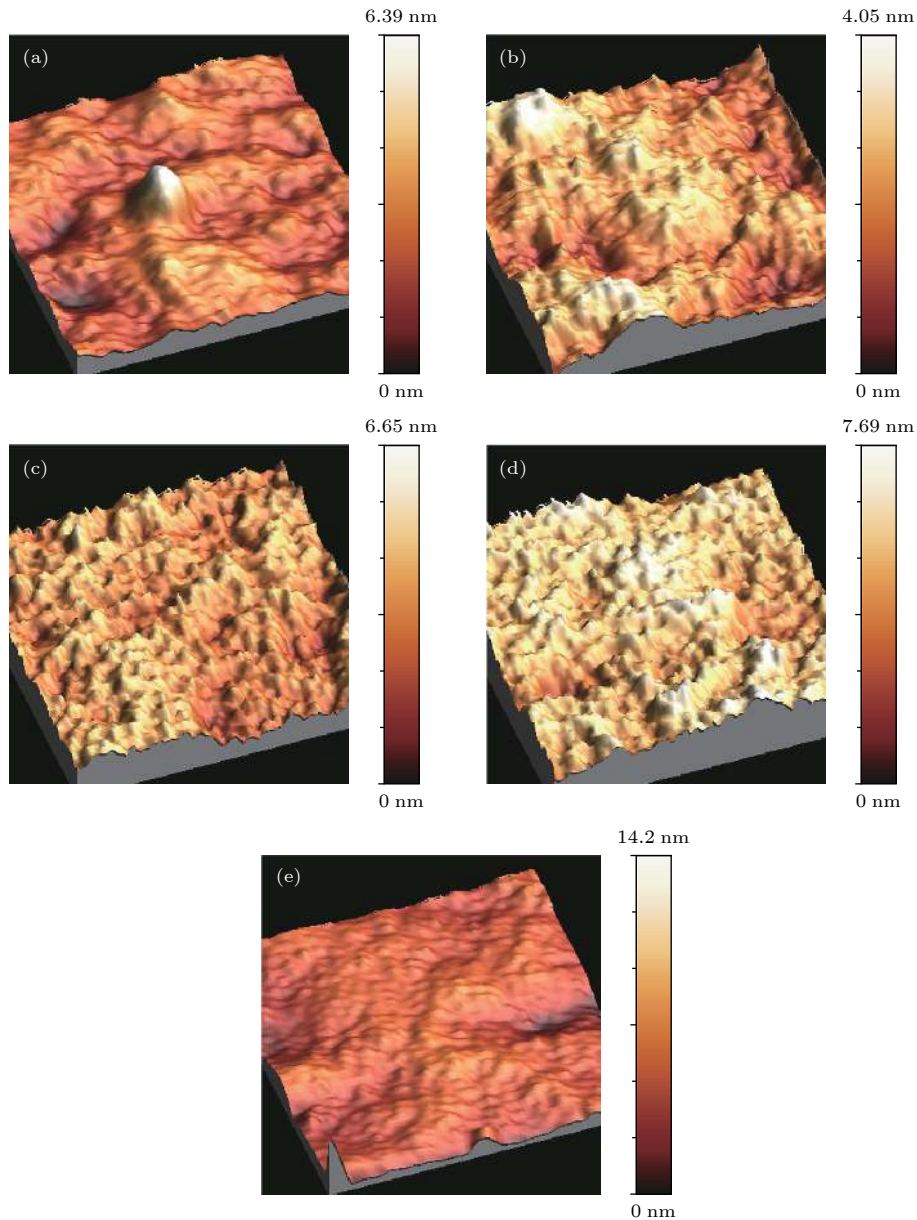


图 1 不同 MoO_3 掺杂比的 rubrene: MoO_3 薄膜的 AFM 图像 (图像扫描区域 $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$) (a) 4:1; (b) 2:1; (c) 1:1; (d) 1:2; (e) 1:4

Fig. 1. The AFM images of rubrene: MoO_3 films under different proportion (scan areas are $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$): (a) 4:1; (b) 2:1; (c) 1:1; (d) 1:2; (e) 1:4.

好地进行分子排列的优化, 导致薄膜局域化优先成核生长^[4]. 另外, 在电场作用下, 薄膜表面粗糙度也会对载流子迁移率造成影响, 而且较大的粗糙度起伏会对界面态密度产生影响, 进而对其电学性质造成不良影响^[15], 关于表面粗糙度对电学性质的影响后面将有讨论.

本文利用单晶 Si(400) 作为衬底, 对不同掺杂比例的混合薄膜做了 XRD 分析, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在 69.8° 方向上出现一个特征峰, 据文献^[16]报道, 这个特征峰为 Si 衬底的特征峰.

44° 附近出现的是 Si 表面 SiO_2 对应的衍射峰. 当混合比例为 4:1 和 2:1 (MoO_3 浓度较小) 时, 33° 非晶峰中有明显的衍射峰, 而当混合比例为 1:1, 1:2 和 1:4 (MoO_3 浓度较大) 时, 33° 非晶峰中的衍射峰消失, 说明当混合薄膜中 MoO_3 含量较少时, 薄膜表面有 Rubrene 晶粒出现, 图 1(a) 和图 1(b) 中的凸起正说明此问题, 33° 非晶峰中的衍射峰即为 Rubrene 衍射峰. 从图 3 可以看出, 由于薄膜比较薄, 并且衬底温度是室温, MoO_3 并未晶化, 因此 MoO_3 的掺杂浓度对混合薄膜的晶体结构不产生

影响, 任何比例的混合薄膜都表现为非晶态特征.

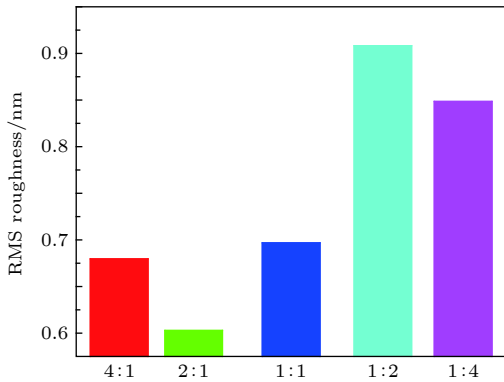


图 2 Rubrene 与 MoO₃ 在不同掺杂比例下的 RMS
Fig. 2. The RMS roughness of rubrene:MoO₃ films under different proportion.

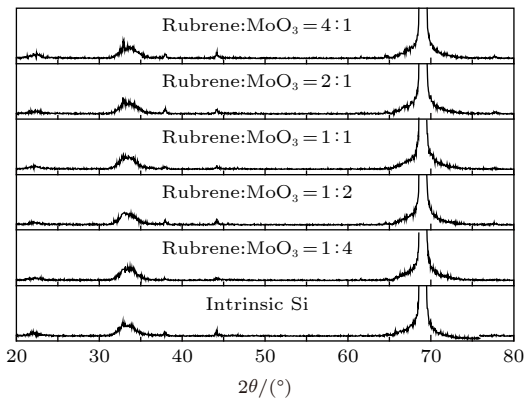


图 3 不同 MoO₃ 掺杂比的 rubrene:MoO₃ 薄膜的 XRD 图像
Fig. 3. The XRD image of rubrene:MoO₃ films under different proportion.

3.2 混合薄膜的光学和电学性质

不同掺杂比例的混合薄膜的光致发光 (PL) 特征如图 4 所示. 通过对比不同掺杂浓度的混合薄膜发现, 在所研究的五种比例中, 当 rubrene:MoO₃ 等于 4:1 和 2:1 时, 混合薄膜的 PL 谱峰波长均为 567 nm 附近, 两种比例的能隙值基本相同, 后面的讨论进一步说明这个问题. 随着混合薄膜中 MoO₃ 浓度的继续增加, 薄膜的光致发光峰发生蓝移. 从该图可以看出: 混合薄膜在近红外区域 (~760 nm) 还有一个明显的吸收峰, 而 rubrene 和 MoO₃ 的光学带隙分别为 2.2 eV (~565 nm) 和 3.49 eV (~356 nm)^[5,17,18], 且 rubrene 的最高占据分子轨道 (HOMO) 和 MoO₃ 的导带 (CB) 并未发生重叠, 其能级结构示意图如图 5(a) 所示, 对于

rubrene 和 MoO₃, 在近红外区域均不会有吸收. 然而, 当 rubrene 和 MoO₃ 混合时, rubrene 和 MoO₃ 的真空能级突然中断, 如图 5(b) 所示, rubrene 和 MoO₃ 之间形成电荷转移络合物^[5], 在近红外区域出现吸收, 说明 rubrene 和 MoO₃ 混合薄膜对近红外光比较敏感, 在近红外区域显示出潜在的应用前景. 该图还说明, MoO₃ 的掺杂能使混合薄膜的 PL 谱峰强度发生明显的改变.

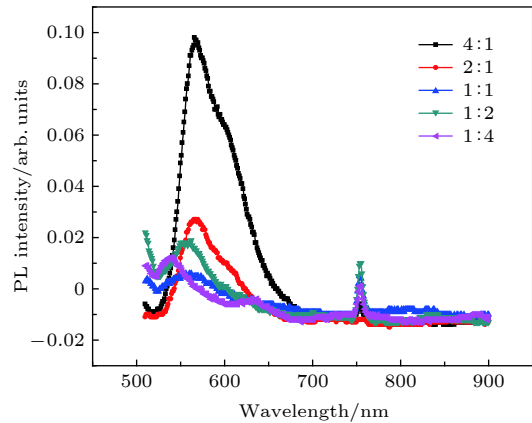


图 4 不同 MoO₃ 掺杂比的 rubrene:MoO₃ 薄膜的 PL 谱
Fig. 4. The PL spectrum of rubrene:MoO₃ films under different proportion.

为了利用带间跃迁理论分析光学吸收^[19–21], 更好地研究混合薄膜的光学性质, 给出了混合薄膜的吸收光谱, 如图 6 所示, 其中纵坐标表示吸收率 *A*. 混合薄膜在 496 nm 和 533 nm 处出现了多峰结构, 这种多峰的吸收光谱可以归为红荧烯的 S₀→S₀ 跃迁的达维多夫 (Davydov) 分裂, 这种分裂现象的产生与红荧烯的结构性质有关^[22–24]. 混合薄膜除了出现多峰结构, 在 300 nm 附近还有明显的吸收峰出现, 这个吸收峰来自于红荧烯, 由红荧烯薄膜中最高占据分子轨道到最低未占据分子轨道之间的吸收系数决定^[25]. 混合薄膜的吸收强度明显增强, 且随着掺杂浓度的不同, 吸收还是略有区别, 在所研究的五种成分当中, 除 rubrene 与 MoO₃ 的比例为 4:1 时对应的峰值波长较短, 其余四种比例的峰值波长基本相同, 说明在浅紫外区域, MoO₃ 的掺杂对混合薄膜的吸收影响不大, 但随着 MoO₃ 掺杂浓度的增大, 混合薄膜在近红外区域出现明显的吸收, 说明 rubrene 和 MoO₃ 相互作用产生中间能级 (如图 5(b)), 形成电荷转移络合物. 但除混合比例为 2:1 的混合薄膜之外, 其他 4 种比例对应的薄膜表面平整度不好, 表面比较粗

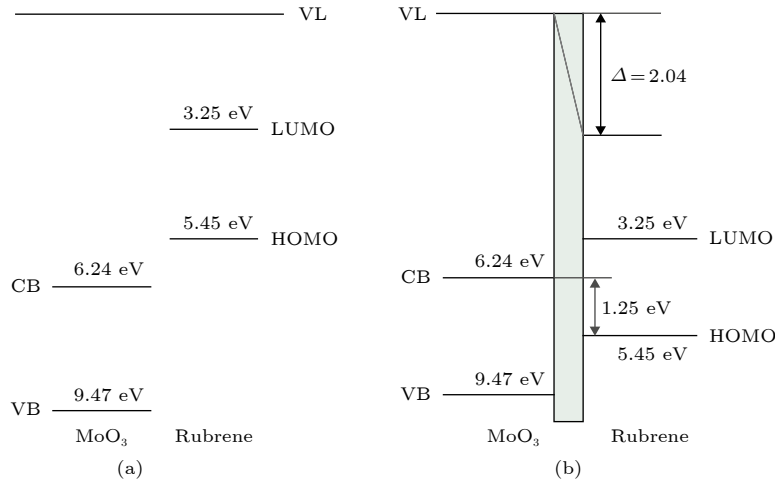


图 5 MoO₃ 和 Rubrene 的能级结构示意图 (a) MoO₃ 与 Rubrene 各自能级图; (b) MoO₃ 与 Rubrene 相互作用后的能级图
Fig. 5. A schematic diagram of energy level alignments about MoO₃ and Rubrene: (a) Before interaction; (b) after interaction.

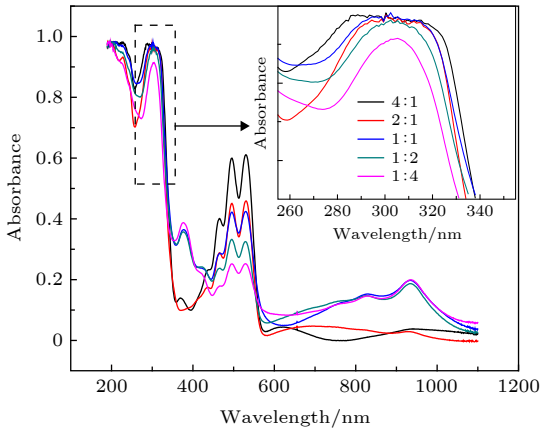


图 6 不同 MoO₃ 掺杂比的 Rubrene:MoO₃ 薄膜的吸收光谱
Fig. 6. The absorption spectra of Rubrene:MoO₃ films under different proportions.

糙, 通过对薄膜电学性质的讨论发现, 薄膜表面平整度对薄膜的电学性质产生较大影响.

根据薄膜的 AFM 图像 (图 1) 可见, 几种比例的薄膜表面均比较粗糙, 当光照射其表面时会出现漫反射, 薄膜表面的反射光强较弱, 因此可以通过朗伯比尔定律 (Beer-Lambert law) 计算薄膜的吸收系数, 其计算过程由为

$$\alpha = \frac{\ln(I_0/I)}{d}, \quad (1)$$

其中 d 为薄膜的厚度.

根据 (1) 式, 吸收系数的误差主要源于透射光强和薄膜的厚度, 而影响透射光强和厚度的因素有混合薄膜的均匀性、平整度等. 在镀膜过程中, 首先在不去掉衬底挡板的前提下进行预蒸镀, 以去除

蒸发源表面的杂质分子, 同时保证蒸发速率的稳定性. 待蒸发源的蒸发速率稳定后去掉衬底挡板正式蒸镀. 蒸镀过程中蒸发速率非常缓慢, 这样最大程度上保证了混合薄膜的均匀性, 降低了由于混合薄膜不均匀造成的误差. 通过图 1 发现, 虽然不同比例的混合薄膜的表面平整度不尽相同, 但观察每个 AFM 图的 scale bar 发现, 多数比例薄膜的表面起伏均在几个 nm (当 Rubrene:MoO₃ 等于 1:4 时的表面起伏在 14 nm 左右), 这些起伏相对于薄膜的平均厚度 (200 nm) 而言可以忽略. 综上, 在计算薄膜吸收系数的过程中近似认为薄膜是均匀的.

利用半导体材料的经验公式 Tauc 公式进行线性拟合计算光学带隙. 运用吸收系数和光子能量的函数关系式为

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m, \quad (2)$$

其中 α 是吸收系数, A 是能量无关常数, hv 是光子能量, E_g 是光学带隙, m 值根据电子跃迁类型取值, 直接跃迁和间接跃迁分别取 1/2 和 2. 光学带隙可由 $(\alpha hv)^{1/m}$ 和 hv 的关系曲线的斜率与横坐标的交点确定. 据报道^[5], rubrene:MoO₃ 混合薄膜的跃迁类型为直接跃迁, 故本文 m 取值 1/2. 将 Tauc 公式^[26] 变形得到

$$(\alpha hv)^2 = A^2(hv - E_g). \quad (3)$$

图 7 给出了不同掺杂浓度的混合薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 和 hv 的关系曲线. 由方程 (3) 可知, 曲线的斜率与横坐标的交点即为光学带隙. 因此可以得到五种混合比例薄膜的光学带隙宽度如表 1 所列.

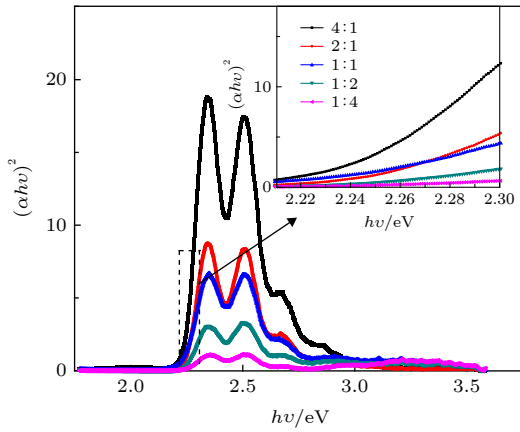


图 7 不同 MoO₃ 掺杂浓度的 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线

Fig. 7. $(\alpha hv)^2$ versus hv plot of rubrene:MoO₃ films under different proportion.

表 1 利用图 7 关系所得能隙值

Table 1. The value of energy gap received from Fig. 7.

Rubrene:MoO ₃	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4
能隙 E_g /eV	2.24	2.23	2.25	2.25	2.25

分析表格中的能隙值发现, rubrene:MoO₃ 混合比为 2:1 时的能隙值最小, 而在偏离它的两个方向上, 能隙均较大. 因此, 当混合比例为 2:1 时, 薄膜中的电子更容易激发, 而且从图 1 可知, 此种比例下的薄膜表面平整度也是最好的.

本文研究了 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 五种比例的混合薄膜的电学性质, 图 8 是测试混合薄膜电学性质的器件结构示意图. 图 9 是五种比例下混合薄膜的 J - V 特性.

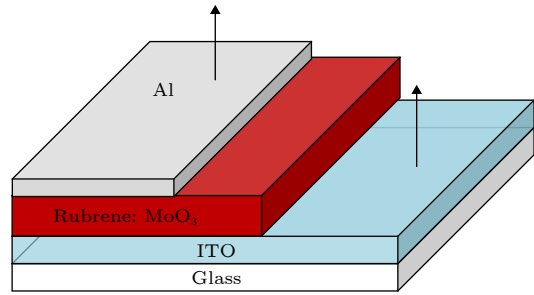


图 8 Al/rubrene:MoO₃/ITO 器件结构示意图 (0.8 cm × 0.8 cm)

Fig. 8. Schematic illustration of the Al/rubrene:MoO₃/ITO (0.8 cm × 0.8 cm).

从图 9 中可以看出, 当混合比例为 1:1, 1:2, 1:4 时, 混合薄膜与金属电极的接触表现为肖特基接触, 主要是因为 MoO₃ 能带较宽, 导电性能比较差. 当 MoO₃ 在薄膜中混合比例过高时, MoO₃ 的性质占据主导地位, 过量的 MoO₃ 使得混合薄膜中载流子浓度下降, 显示出绝缘属性; 当器件两端的电压增大时, MoO₃ 的外层电子将获得更多的能量, 实现从价带到导带的跃迁, 更多的电子成为自由电子, 从而使混合薄膜表现出导电性. 从图 9 中还可以看出, rubrene:MoO₃ 为 1:1 时的电流比 1:2 时的电流大, 分析其原因, 从混合薄膜的表面粗糙度 (图 2) 来看, rubrene 与 MoO₃ 的比例为 1:1 时的表面较 1:2 时更加平整, 因此与金属电极的接触更加良好. 当混合比例较小 (如 4:1, 2:1) 时, 少量的 MoO₃ 能够诱导 rubrene 产生中间能级, 形成电荷转移络合物, 使混合薄膜的导电性能增强, 从而使混合薄膜与金属电极的接触从肖特基接触过渡到欧姆接触. 结合图 1 发现, 在本文所

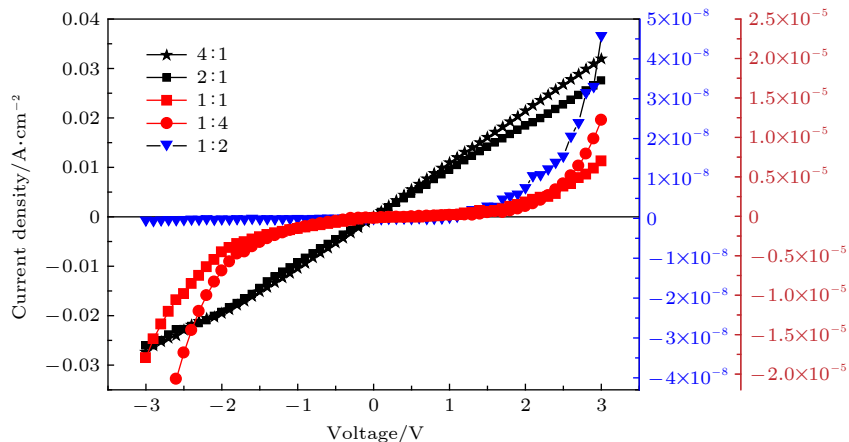


图 9 室温下不同 MoO₃ 掺杂浓度的 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的 J - V 特性曲线

Fig. 9. Current density-voltage characteristics of rubrene:MoO₃ films under different proportion at room temperature.

研究的几种混合比例下,当混合薄膜的比例较小时,薄膜表面的平整度也比较好,表面平整度较好的薄膜的电学接触也更好,这一特征对于改善有机发光二极管、有机薄膜晶体管等有机光电器件的电极与缓冲层接触提供了帮助.混合薄膜表面平整度对金属电极的电学接触的影响将在接下来的工作中进一步研究.

4 结 论

本文制备了五种不同混合比例(4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4)的 rubrene:MoO₃ 混合薄膜,分析和讨论了不同混合比对薄膜表面形貌、光学吸收特性、光学带隙和电学性质的影响.通过对 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的表面形貌特征的研究,得出如下结论:在向有机小分子材料 rubrene中掺杂 MoO₃ 制备的五种比例的混合薄膜中,混合比例为 2:1 时薄膜表面粗糙度 RMS 最小,薄膜表面平整度最好.

通过对 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的光学性质研究发现:在所制备的五种比例的混合薄膜中,混合比例为 2:1 时薄膜的 PL 谱峰波长最长,吸收谱的能隙最小,薄膜中的电子更容易被激发.

通过对 rubrene:MoO₃ 混合薄膜的电学性质研究发现:在所制备的五种比例的混合薄膜中,混合比例为 4:1 和 2:1 的薄膜与金属电极的接触为欧姆接触,增加了薄膜的导电性能,为改善有机光电器件的电极与缓冲层的接触提供了帮助.结合 AFM 图像,在所制备的几种比例的混合薄膜中,当混合比例为 2:1 时,薄膜表面具有最佳的平整度,同时具有最优的光学和电学性质.

参考文献

[1] Sundar V C, Zaunseil J, Podzorov V, et al. 2004 *Science* **303** 1644
 [2] Luo Y, Brun M, Rammou P, et al. 2007 *Phys. Status Solidi* **204** 1851

[3] Park S W, Jeong S H, Choi J M, et al. 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 26
 [4] Deng J X, Kang C L, Yang B, et al. 2012 *Chin. J. Vacu. Sci. Tech.* **32** 678 (in Chinese) [邓金祥, 康成龙, 杨冰, 等 2012 真空科学与技术学报 **32** 678]
 [5] Ng T W, Lo M F, Yang Q D, et al. 2012 *Adv. Func. Mater.* **22** 3035
 [6] Liu Y, Wu X M, Xiao Z H, et al. 2017 *Appl. Surf. Sci.* **413** 302
 [7] Hsu C H, Deng J, Staddon C R, et al. 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 193505
 [8] Matsushima T, Jin G H, Kanai Y, et al. 2011 *Org. Elec.* **12** 520
 [9] Kubo M, Iketaki K, Kaji T, et al. 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 40
 [10] Nakanotani H, Kakizoe H, Adachi C 2011 *Sol. Sta. Com.* **151** 93
 [11] Yang H G, You T Y, Song J L, et al. 2011 *Vacuum* **48** 58 (in Chinese) [杨海刚, 尤天友, 宋桂林, 等 2011 真空 **48** 58]
 [12] Wang N N, Yu J S, Wang Q, et al. 2011 *Chin. J. Quan. Elec.* **28** 191 (in Chinese) [王娜娜, 于军胜, 王琦, 等 2011 量子电子学报 **28** 191]
 [13] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2017 *The Physics Semiconductors E7* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p201 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉生, 罗晋生 2017 半导体物理学 (第七版) (北京: 电子工业出版社) 第201页]
 [14] Li L N, Chen X L, Liu C, et al. 2010 *Journal of Optoelectronics-Laser* **21** 4 (in Chinese) [李林娜, 陈新亮, 刘晨等 2010 光电子·激光 **21** 4]
 [15] Feng L P, Liu Z T 2008 *Devel. Appl. Mater.* **23** 5 (in Chinese) [冯丽萍, 刘正堂 2008 材料开发与应用 **23** 5]
 [16] Wu W J 2016 *M. S. Thesis* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [吴伟杰 2016 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
 [17] Arfaoui A, Mhamdi A, Besroun N, et al. 2018 *Thin Solid Films* **648** 12
 [18] He X X, Chow W L, Liu F C, et al. 2017 *Small* **13** 1602558
 [19] El-Nahass M M, Farag A M, Abd El-Rahman K F, et al. 2005 *Opt. Laser Technol.* **37** 513
 [20] Ambily S, Menon C S 1999 *Thin Solid Films* **347** 284
 [21] Farag A A M, Yahia I S 2010 *Opt. Commun.* **283** 4310
 [22] Petrenko T, Krylova O, Neese F, et al. 2009 *New J. Phys.* **11** 1367
 [23] Mitrofanov O, Lang D V, Kloc C, et al. 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 166601
 [24] Tavazzi S, Borghesi A, Papagni A, et al. 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245416
 [25] Tuğluoğlu N, Barış B, Gürel H, et al. 2014 *J. Alloy Compd.* **582** 696
 [26] Wu C Y, Zhong S, Chen Y M, et al. 2002 *Spec. Spec. Anal.* **22** 495 (in Chinese) [伍春燕, 钟韶, 陈易明等 2002 光谱学与光谱分析 **22** 495]

Preparation, optical, and electrical properties of rubrene:MoO₃ films*

Li Rui-Dong Deng Jin-Xiang[†] Zhang Hao Xu Zhi-Yang
Pan Zhi-Wei Sun Jun-Jie Wang Gui-Sheng

(College of Applied Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 7 January 2019; revised manuscript received 28 June 2019)

Abstract

In this paper, the mixed films with different rubrene-to-MoO₃ ratios are deposited on the substrates of Si, indium tin oxide and quartz glass by using the thermal evaporation technique. First, these films are characterized by atomic force microscopy and X-ray diffraction in order to identify their surface morphology and their structure properties. The results show that all the films are amorphous and the film has the best flatness when the rubrene-to-MoO₃ ratio is 2:1. Second, the optical properties of the mixed films are investigated by both photoluminescence (PL) spectra and absorption spectra. The optical band gap of rubrene and MoO₃ are 2.2 eV and 3.49 eV respectively and there is almost no absorption about rubrene and MoO₃ in the near-infrared (NIR) region. However the PL spectrum shows a peak in NIR region and it indicates that the interface between rubrene and MoO₃ possesses an abrupt discontinuity at the vacuum level, resulting in electron wave functions overlapping and charge-transfer complex (CTC) forming. The intermediate state within the original band gap of rubrene with energy of 1.25 eV is induced by the CTC, which suggests the possibility of charge transfer exciton generated upon NIR excitation. The absorption spectra of the mixed films show that there is an obvious absorption. All the films have the same absorption peak except the film with a rubrene-to-MoO₃ ratio of 4:1 and it indicates that the concentration of MoO₃ has almost no influence on the absorption of the mixed films. The optical band gaps of the mixed thin films are calculated in a spectral range of 345–1035 nm according to the Tauc equation, and the results show that the optical band gap of the film with a rubrene-to-MoO₃ ratio of 2:1 is narrowest (~2.23 eV).

In order to study the electrical characteristics of the mixed films, an Al/rubrene:MoO₃/ITO device is fabricated. The current density-voltage (J - V) characteristic is also investigated. The analysis of the J - V measurement for the device indicates that the current conduction in the Al/rubrene:MoO₃/ITO device is Ohmic type when the rubrene-to-MoO₃ ratios are 4:1 and 2:1, and it is Schottky type when the ratio is other value. The current for rubrene-to-MoO₃ ratio of 1:1 is larger than that for 1:2, which indicates that the contact is better when the surface is more smooth. These properties of the mixed films can result in the applications in the near-infrared region.

Keywords: mixed film of rubrene:MoO₃, atomic force microscope, X-ray diffraction, properties of optical and electrical

PACS: 81.15.-z, 81.15.Kk, 81.05.Gc, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20190035

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60876006, 60376007), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4192016), and the Funding for the Development Project of Beijing Municipal Education Commission of Science and Technology, China (Grant No. KZ201410005008).

[†] Corresponding author. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn