

一种有机/金属肖特基二极管的实验研究*

郭文阁[†] 张延曹 郑建邦 任 驹

(西北工业大学理学院 光信息技术实验室, 西安 710072)

摘要: 提出了一种简单有效的有机/金属肖特基二极管的制备方法:通过简单的真空气相沉积工艺,依次将有机材料 PTCDA (C₂₄H₈O₆) 薄膜和金属电极 Au 蒸镀在透明导电玻璃 ITO 上. 通过在室温条件下对该二极管的电流-电压 (I-V) 特性的测试发现,其整流系数可达 10⁴. 根据标准肖特基理论以及实验所得电容-频率 (C-f) 和电容-电压 (C-V) 的测试结果,得到该有机肖特基势垒高度在 0.2 ~ 0.3 eV 范围内.

关键词: 肖特基二极管; 气相沉积; 有机薄膜; 电容-频率

EEACC: 2560H

中图分类号: O475

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)03-0545-06

1 引言

肖特基二极管广泛应用于无线电通信系统、射电天文学、雷达技术以及等离子体诊断学等领域. 然而,对于无线电通信系统、卫星接收器或者汽车远距离雷达中价格低廉的大规模集成电路,基于 GaAs 的无机肖特基二极管存在功耗高、灵敏度低等缺点^[1,2]. 自从 Tang 关于 p-n 结有机太阳能电池中的 n 型半导体二萘嵌苯衍生物特性的报告发表后^[3], 已经研制并测试了多种采用有机物的此类半导体器件^[2]. 值得一提的是,近些年来,基于有机/金属结的肖特基二极管引起了越来越多的关注^[4-9]. 本文利用一种廉价的有机半导体材料 3,4,9,10 perylene-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA, 分子式为 C₂₄H₈O₆) 制备了有机/金属结肖特基二极管,并对该二极管进行了实验研究.

2 理论

有机薄膜器件常可以用电阻 R_p 和电容 C_p 的并联电路来等效,因此其总阻抗 Z 可以表示如下:

$$Z = \frac{R_p}{1 + j\omega C_p} = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = R + jX \quad (1)$$

式中 $\omega = 2\pi f$ 表示有机薄膜器件的弛豫时间; ω 是交流电压的角频率; ϵ 是介电常数; σ 是有机物的电导率; R 和 X 分别是阻抗的实部和虚部,在实验中可由仪器直接测量获得.

有机薄膜器件在某一频率时的电阻和电容可以写成:

$$R_p = \frac{X^2}{R} + R \quad (2)$$
$$C_p = - \frac{X}{(X^2 + R)}$$

在实际测量中,常使用叠加了直流偏压的较小的交流电压(幅值为 20mV). 在一定直流偏压下改变交流电频率,测出不同频率下的 R 值和 X 值,可得电容-频率谱 (R_p 和 C_p 与频率的关系曲线); 在一定的交流电频率下改变直流偏压,测出不同电压下的 R 值和 X 值,可获得电容-电压谱 (R_p 和 C_p 与直流偏压的关系曲线). 通过分析所获得的电容-频率谱和电容-电压谱,结合有机薄膜器件的电流-电压关系曲线,可以获得该器件的一些基本特性. 如果有有机薄膜器件表现出肖特基二极管的特性(这种特性存在于许多有机-金属界面中),则载流子在正向和反向直流偏压下,具有不同的属性. 在反向直流偏压下,有机薄膜可以分为两部分:薄的耗尽层和厚的体层. 这两层具有不同的电容和电阻: C_{DZ} 和 R_{DZ} 分别表示耗尽层的电容和电阻, C_b 和 R_b 分别表示体层的电容和电阻. 一般来说,耗尽层比体层要薄得多,但它的电阻比体层要大很多,因而其电容远大于体层电容. 此时,有机层的总电容 C_p = C_{DZ}. 耗尽区的电容 C_{DZ} 和厚度 d_{DZ} 可以表示为^[10]:

$$C_{DZ} = \frac{A}{\sqrt{2(V_{bi} - V - kT/e)}} \quad (3)$$
$$\sqrt{\frac{qN_D}{eN_D}}$$

*NPU 基金资助项目(批准号:521020101:11207)

[†]通信作者. Email: Wengguo @126.com

2005-05-17 收到,2005-10-27 定稿

$$d_{DZ} = \frac{\sqrt{2(V_{bi} - V - kT/e)}}{eN_D} = \frac{A}{C_{DZ}} \quad (4)$$

$$\frac{d(1/C_{DZ}^2)}{dV} = -\frac{2}{A^2 N_D} \quad (5)$$

如果整个耗尽层的施主密度 N_D 是常数, 实验数据 $1/C_{DZ}^2$ 应该随直流偏移量呈线性变化. 因此, 耗尽层的施主密度 N_D 可以按照 (5) 式通过 $C-V$ 测量获得. 如果整个耗尽层的施主密度 N_D 不是常数, 也可以通过该方法得出杂质的分布. 在正向直流偏压下, 并没有出现耗尽层, 因此体层电容和电阻决定了其电特性. 通过测量电容-电压以及电容-频率谱可以得到耗尽层的电容和电阻. 需要说明的是, 上述讨论只是在理想条件下的简化, 事实上, 耗尽层的两个近似假设(耗尽层不受运动电荷的影响以及耗尽层有突变界面)是很难满足的.

概括来讲, 如果有有机单层器件表现出肖特基二极管的特性, 则耗尽层的电阻、宽度和施主密度以及体材料的电导率都可以通过电容-电压谱和电流-电压关系曲线获得. 反过来, 可以利用获得的 C_{DZ} , R_{DZ} 以及 C_b 的实验数据拟合电容-频率谱来检验所采用的有机薄膜电路模型的正确性.

3 实验

有机物质 PTCDA 是从 Adrich GmbH 购得, 其分子结构如图 1 所示. 在装入超高真空室里蒸发之前进行了三次热梯度提纯. 图 2 是有机/金属肖特基二极管结构示意图. 采用表面涂有 ITO 的商用导电玻璃作为底层电极. 底层的均方根粗糙度约为 1 nm, 这对有机层影响不大, ITO 层的表面电阻典型值为 $50 \sim 80 \Omega$, 在有机层的电阻测量中可忽略不计. 有机层的蒸镀是在一个超高真空有机物生长室里进行, 其内部压强小于 4×10^{-6} Pa. 有机层被蒸发于基底电极上, 通过石英晶振监视仪可以测出 PTCDA 的蒸发速率为 $0.1 \sim 0.3$ nm/s. 蒸发过程中, 保持在室温下并形成了多晶基片. 在完成有机层的制备后, 样本被转移到另一个超高真空生长室中, 进行金属电极 Au 薄膜的制备. 生长室内的真空度也在 10^{-6} Pa 量级. 金的蒸发速率为 $0.1 \sim 0.2$ nm/s, 其厚度为 $10 \sim 15$ nm, 接触面积为 $2 \sim 3$ mm².

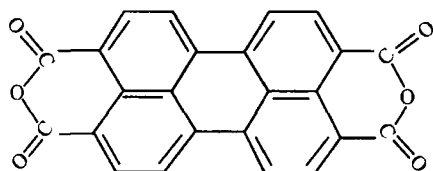


图 1 PTCDA 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PTCDA

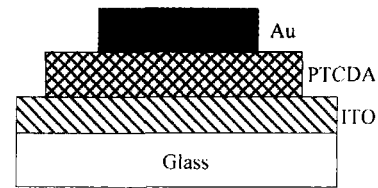


图 2 有机/肖特基二极管结构

Fig. 2 Schematic structure of organics/Schottky diode

在实际测量中, 我们利用 SMU236 来测量器件的电流-电压关系曲线, 电容-频率谱和电容-电压谱采用 HP4284A LCR-Meter 来获得. 测量仪器 SMU236 和 HP4284A LCR-Meter 通过标准的 IEEE488 (2) 卡和计算机相连, 采用自行开发的软件记录和处理数据. 对有机薄膜器件的测量既可以在超高真空容器内进行在线测量, 也可以在空气中进行. 以下的测量除特殊说明外均在室温下空气中进行.

4 实验数据及分析

4.1 电流-电压曲线分析

图 3 为暴露在空气中的有机/金属肖特基二极管的电流-电压曲线, 其中图 (a) 为线性坐标, 图 (b) 为对数坐标. 器件具有 ITO/150 nm PTCDA/11 nm Au 的结构. 通常 ITO 作为阳极而金作为阴极. 当暴露于空气之后, 器件具有明显的二极管特性, 整流系数大于 100, 假设其为肖特基二极管. 不同厂家生产的 ITO 的功函数在 $4.2 \sim 4.8$ eV 之间^[12], 金在 $5.1 \sim 5.2$ eV 之间. 在薄层中, PTCDA 的 LUMO 是 4.5 eV^[13]. 从能带图中可知, ITO/PTCDA 和 PTCDA/Au 都可能是肖特基接触. 因为在有机层中金原子的热蒸发和扩散形成表面态, PTCDA/Au 可能是欧姆接触. 从 $I-V$ 曲线中看出, 在这种有机单层器件中, 电流随着偏压增加, 这说明金和有机半导体材料 PTCDA 之间的接触是室温下空气中的欧姆接触. 另外, 对具有夹层结构的 Au/500 nm PTCDA/Au 的 $I-V$ 测量显示出空间电荷限制电流. 然而, 图 3 中的电流-电压曲线偏离了理想特性且不符合指数关系. 在直流偏压大于 0.2 V 时正向电流呈线性增长, 增长率由体电阻决定. 由此可以计算体材料的电导率. 电导率的数量级为 10^{-7} S/cm, 这与文献中报道的数据相吻合^[14,15]. 在反向偏压时电流出现饱和, 这意味着器件中存在耗尽层. 耗尽层的宽度及电阻值可由肖特基二极管的电容-频率和电容-电压测量得到. 氧作为 p 型掺杂物扩散到有机器件中以补偿电子. 暴露于空气中电导率的减小表明 PTCDA 具有 n 型半导体的特性.

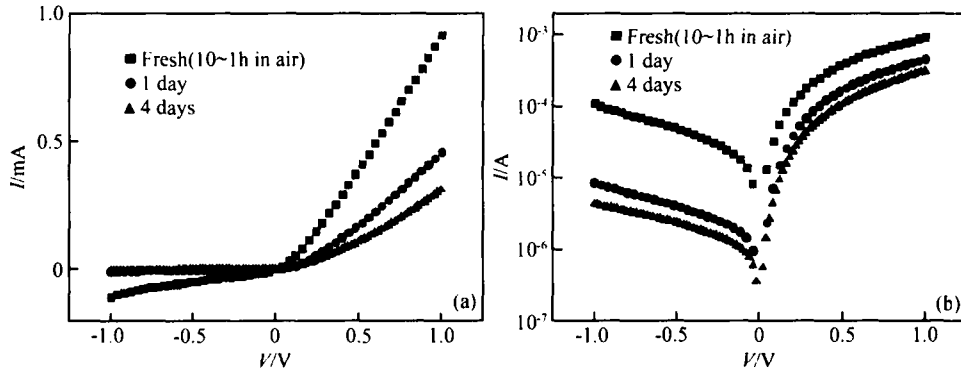


图 3 夹层型 PTCDA 器件的电流-电压曲线
Fig. 3 Current-voltage curves of a sandwich type PTCDA sample

4.2 电容-频率与电容-电压特性

图 4 给出了同一器件暴露在空气中不同时间, 与电流-电压特性相应的电容-频率测试结果. 图 4 (a) 为器件的 C_p - f 曲线, (b) 为 R_p - f 曲线. 测量在零偏压下进行. 当 $f > 3 \times 10^5$ Hz 和 $f < 80$ Hz 时, 由于受实验条件限制所得结果不可靠.

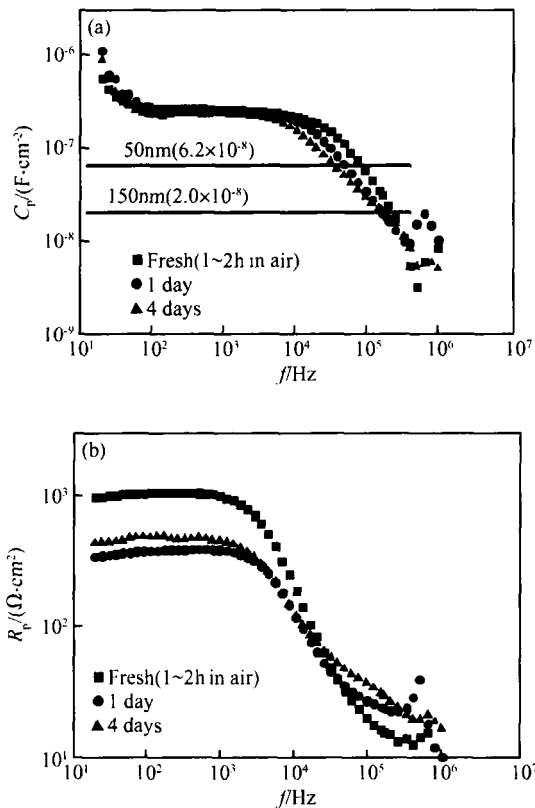


图 4 夹层型 PTCDA 器件的电容-频率曲线 (a) 和电阻-频率曲线 (b) 图 (a) 中水平实线为 50 和 150nm 原平板电容器的电容值.

Fig. 4 Capacitance-frequency curves (a) and resistance-frequency curves (b) of sandwich type PTCDA sample

由图 4 还可以看出, 当频率在 $10^2 \sim 10^4$ Hz 范围时, 耗尽层的电容变化很缓慢, 当频率大于 10^4 Hz 便急剧下降. 器件在空气中暴露时间越长, 电容下降所对应的频率就越小, 这表明器件的介电弛豫时间增加, 材料的电导率降低. 这与电流-电压测量结果一致, 原因可解释为掺杂了氧. 在频率为 $10^2 \sim 10^4$ Hz 时, C_p 量级 (大约为 2.4nF) 比 150nm 厚的平板电容的 C_p 量级 (0.2nF) 大得多 (这里假定 $\epsilon = 3.5$). 因而, 所测电容主要来自耗尽层. 通过计算可得耗尽层的宽度约为 12nm. R_p - f 曲线与 C_p - f 曲线相似: 低频时曲线很平坦, 频率高于 10^4 Hz 便急剧下降. 这两组曲线给出了耗尽层中电容和电阻相对于频率的变化情况. 从 C_p - f 曲线可以看出, 在零直流偏压下, C_p 存在着耗尽层. 因此, 反推可知, 有机层和金属电极之间存在肖特基势垒.

图 5 给出了器件的 $C-V$ 测试结果. 这些 $C-V$ 曲线在 $C-f$ 测试后直接得到. 测量中采用 $f = 400$ Hz, $V = 20$ mV 的交流电压, 直流偏压变化步长取 0.05V, 范围 $-2V \sim +2V$. 测量中发现, 频率在 200Hz \sim 3kHz 范围变化时, $C-V$ 曲线没有明显变化. R_p 随直流偏置的变化曲线显示出二极管的特性, 因为在正向偏压下的电阻比反向偏压的电阻小两个数量级. 与 $I-V$ 曲线一致, 在正向偏压下的电阻随着器件放置于空气中的时间增加而增大, 表明其电导率在降低. 在较大 ($> 0.7V$) 的反向偏压下, 电阻不再像低偏压时那样随时间稳定下降, 而是与 $C-f$ 结果一致. 在 C_p 随直流偏压变化的曲线中, 当直流偏压大于 0.2 \sim 0.3V 时, 电容出现噪声而无法测量. 这意味着耗尽层在 0.2 \sim 0.3V 时消失了, 这就是电极和有机层之间的肖特基电势. 电容随着反向偏压的增大而减小. 根据理想电容方程, 耗尽层的宽度随反向偏压增大而增大.

根据 C_p 随直流偏压变化的曲线, 通过 (3) \sim (5) 式可得到 $1/C_p^2$ 与电压的关系曲线以及耗尽层宽度随直流偏压的变化关系, 如图 6, 图 7 所示, 耗

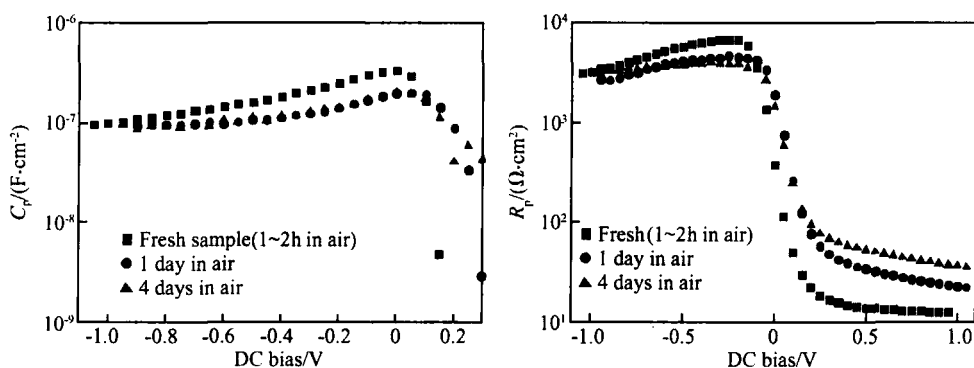


图 5 夹层型 PTCDA 器件的电容-电压曲线
Fig. 5 C-V measurements of sandwich type PTCDA sample

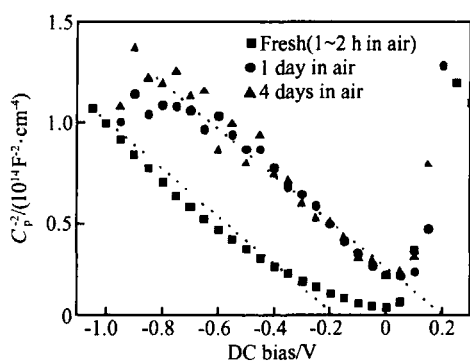


图 6 $1/C_p^2$ 与偏压的关系曲线及其线性拟合

Fig. 6 $1/C_p^2$ versus DC bias and dashed lines are linear fitting

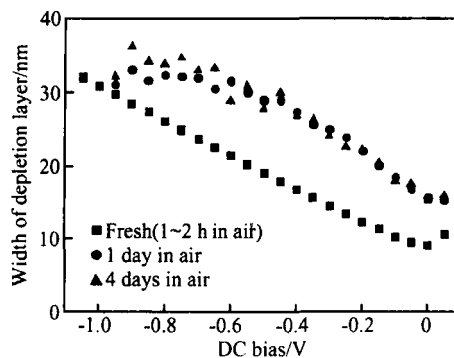


图 7 耗尽层宽度与偏压关系

Fig. 7 Width of depletion layer versus DC bias

耗尽层宽度随反向偏压的增加而增加. 当反向偏压 > 0.7V 时, 暴露于空气中一到两天的样品的耗尽层宽度不再随直流偏压线性增加. 当反向偏压为 -1V 时, 耗尽层的宽度约 40nm. 零偏压时耗尽层的宽度约为 10nm, 与 C_f 的测量结果一致. $1/C_p^2$ 与反向偏压成线性关系, 由此可知, 耗尽层内的施主掺杂浓度是一个常数(由(5)式可得). $1/C_p^2$ 曲线的线性拟合得出这种二极管的肖特基势垒约为 0.2~0.3V. 该势垒来自于在电极(ITO)和 PTCDA 薄膜间的费米能级之差, 实测值与文献[10, 11, 13]相吻合. 此外,

对刚暴露于空气中的器件的 $1/C_p^2$ 线性拟合得到 -0.2V 的势垒. 这是由于, 当器件暴露于空气中时, 氧原子扩散到有机层的过程还未结束造成的.

表 1 列出 150nm 器件的 $I-V$, C_f 和 $C-V$ 的测试结果. 图 8 为利用表 1 的结果拟合出的 C_f 经验曲线. 其中, R_s 为来自 ITO 或电极与有机层之间的接触电阻. 拟合显示, 这个串联电阻约为 1k Ω , 与体电阻大小相当. 它将对 $I-V$ 特性有极大的影响, 很可能就是使器件偏离理想肖特基二极管特性的主要因素之一.

表 1 夹层型 PTCDA 器件在空气中的 $I-V$, C_f 和 $C-V$ 特性的测试结果

Table 1 Measuring results of $I-V$, C_f and $C-V$ of sandwich PTCDA devices in air

Time of sample in air	Depletion zone				Bulk zone		
	R_{DZ}/Ω	C_{DZ}/nF	N_D/cm^{-3}	$\gamma/(S \cdot cm^{-1})$	R_b/Ω	C_b/nF	$\gamma/(S \cdot cm^{-1})$
fresh	1.0×10^5	2.4	3.2×10^{17}	1.1×10^{-9}	1.0×10^3	0.2	1.3×10^{-6}
1 day	3.3×10^4	2.4	2.7×10^{17}	3.6×10^{-9}	2.0×10^3	0.2	8.6×10^{-7}
4 days	4.5×10^4	2.4	3.0×10^{17}	3.1×10^{-9}	3.3×10^3	0.2	4.6×10^{-7}

5 结论

采用真空气相沉积工艺, 成功制备了一种基于

PTCDA 薄膜的有机/金属肖特基二极管. 其非线性 $I-V$ 特性曲线表明器件的整流系数可达 100 以上. C_f 和 $C-V$ 测量结果表明, 其耗尽层的宽度约为 10~40nm, 它是具有 150nm 的 PTCDA 层的夹层型

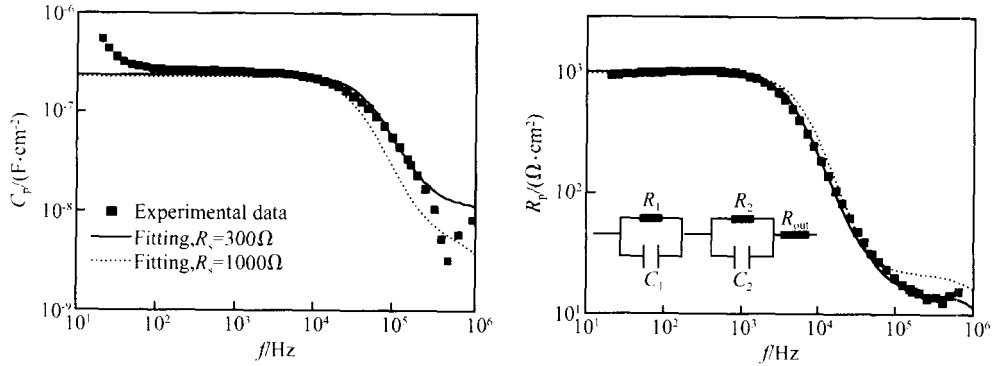


图 8 由等效电路拟合得到的 C-f 谱
Fig. 8 Fitting C-f spectra by an equivalent circuit

结构. 通过标准肖特基理论计算得到 PTCDA 薄膜耗尽层的掺杂浓度大约在 10^{17} cm^{-3} 量级. C-V 测量也显示, 电极和 PTCDA 之间的势垒大约是 0.2 ~ 0.3V. 通过对 I-V 和 C-V 的测量, 可以确定 C-f 的取值范围. 由此确定了这种夹层型器件在行为上类似于肖特基二极管.

参考文献

[1] Maas S A. Microwave mixers. Norwood, MA : Artech House Publishers, 1986
 [2] Liu H C. Quantum well infrared photodetectors : the basic design and new research directions. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(5) : 529
 [3] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl Phys Lett, 1986, 48 : 183
 [4] Tang C W, van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51 : 913
 [5] Vissenberg M C J M, Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. Phys Rev B, 1998, 57 : 12964
 [6] Moeller S, Perlov C, Forrest S R. Structure and morphological investigation of the development of the electrical conductivity in nonirradiated thin film of an organic materials. Nature, 2003, 426 : 166
 [7] Zhang Yuming, Zhang Yimen, Luo Jinsheng. Schottky barrier diodes on n-type 6H-silicon carbide. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(11) : 1040 (in Chinese) [张玉明, 张义门, 罗晋生. SiC 肖特基势垒二极管的研制. 半导体学报,

1999, 20(11) : 1040]
 [8] Wang Shurui, Liu Zhongli, Li Guohua. High-voltage Ti/6H-SiC Schottky barrier diodes. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8) : 962
 [9] Zhang Haiyan, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Fabrication of Schottky barrier diodes of high frequency based on thin silicon epilayer. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(6) : 622 (in Chinese) [张海燕, 叶志镇, 黄靖云, 等. 在薄硅外延片上制备高频肖特基势垒二极管. 半导体学报, 2003, 24(6) : 622]
 [10] Sze SM. Physics of semiconductor devices. 2nd ed. Wiley : Interscience Publication, 1981
 [11] Kim J S, Granström M, Friend R H, et al. Indium tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes : the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. J Appl Phys, 1998, 84 : 6859
 [12] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films : basic optical properties and applications to energy-efficient windows. J Appl Phys, 1986, 60 : R123
 [13] Wu C I, Hirose Y, Siringhaus H, et al. Electron-hole interaction energy in the organic molecular semiconductor PTCDA. Chem Phys Lett, 1997, 272 : 43
 [14] Iwasaki K, Umishita K, Sakata M, et al. Electrical conductivity and electronic structure of potassium doped PTCDA. Synth Met, 2001, 121 : 1395
 [15] Meyer J P, Schlettwein D, Woehrl D, et al. Charge transport in thin films of molecular semiconductors as investigated by measurements of thermoelectric power and electrical conductivity. Thin Solid Films, 1998, 258 : 5317

Investigation of a Type of Organic/ Metal Schottky Diode *

Guo Wenge[†], Zhang Yancao, Zheng Jianbang, and Ren Ju

*(Optical Information Technology Laboratory, School of Science,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)*

Abstract : An effective preparation method is proposed for a type of organic/ metal Schottky diode. An organic film, 3,4,9,10 perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA), and a metal electrode Au are deposited on the ITO respectively with a simple vacuum evaporation technology. The I-V properties of the diode, measured at room temperature, show that the commutating coefficient of the devices reaches 10^4 . According to standard Schottky theory and the measurements of capacitance-frequency and capacitance-voltage, we can conclude that the organic Schottky potential is about 0.2~0.3eV.

Key words : Schottky diode; vapor phase deposition; organic film; capacitance-frequency

EEACC : 2560 H

Article ID : 0253-4177(2006)03-0545-06

* Project supported by the NPU Fund(No. 521020101:11207)

[†] Corresponding author. Email: Wengeguo@126.com

Received 17 May 2005, revised manuscript received 27 October 2005