

酞菁铜有机薄膜肖特基二极管的研制

张 健, 王东兴

(哈尔滨理工大学 应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 提出了一种基于有机半导体材料制作肖特基二极管的方法,通过真空气相沉积工艺依次将金属铝、酞菁铜和金属铜镀在玻璃基片上. 在室温下测试该二极管的电流-电压($I-V$)特性发现,其整流系数可达 10^3 . 根据实验所得的电容-电压($C-V$)的测试结果,得到该二极管的肖特基势垒高度在0.7V.

关键词: 薄膜二极管; 有机半导体; 气相沉积; 电容-电压

中图分类号: TN321.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2010)04-0038-04

Investigation of CuPc Organic Film Schottky Diode

ZHANG Jian, WANG Dong-xing

(School of Applied Sciences, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: An effective preparation method is proposed for a type of organic/metal Schottky diode. A metal electrode Al, an organic film CuPc, and a metal electrode Cu are deposited on the glass 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 10^3 . According to standard Schottky theory and the capacitance-voltage, we can conclude that the organic Schottky potential is about 0.7V.

Key words: Film diode; organic semiconductor; vapor phase deposition; capacitance-voltage

0 引 言

肖特基二极管是高频电路和微波电路的基础器件,广泛应用于无线电通信系统、射电天文学、雷达技术等领域,一直受到人们的广泛关注. 然而在这些领域,常规的肖特基二极管是基于无机半导体材料的器件,存在着功耗高、灵敏度低等缺点^[1,2]. 近些年大量有机半导体器件被研制成功,有机半导体器件除了具备无机器件基本特性,还秉承了有机半导体材料质轻、成本低、工艺简单、柔韧性好、易于大面积化和小型化等优点,而且有机器件功耗低、响应速度

快^[3-5],具有广阔的应用前景.

本文尝试利用金属铝、金属铜和一种有机半导体材料酞菁铜(copper-phthalocyanine, CuPc)制作有机/金属结肖特基二极管,并对该二极管的特性进行了研究. 国外有德国制作类似结构的器件,其整流系数可达 10^7 ,用以研究材料的电学性能^[6]. 这种器件将来可望应用到高频电路,集成电路或有机太阳能电池等领域.

1 理 论

本文采用的有机半导体材料酞菁铜是一种 P

收稿日期: 2009-10-21

基金项目: 黑龙江省科技攻关项目(GC04A107)

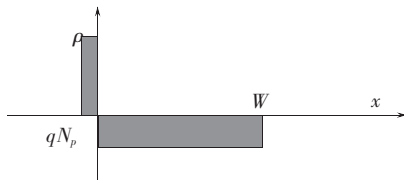
作者简介: 张 健(1982—),男,硕士研究生, E-mail: 65293904@qq.com;

王东兴(1962—),男,教授,硕士生导师.

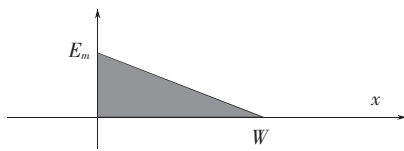
型半导体材料,它与金属铝形成肖特基势垒,其耗尽层宽度 W ,耗尽层电容 C ,电压 V 的关系可通过解泊松方程得到. 图1所示,分别为金属-P型半导体接触的电荷和电场分布,我们假设金属为完美导体,由半导体迁移过来的电荷存在于其表面极狭窄的区域内,空间电荷在半导体内的延伸范围为 W ,也就是说在 $x < W$ 处, $\rho_s = qN_p$,而在 $x > W$, $\rho_s = 0$. 其电荷分布与单边突变的 $n^+ - p$ 结的情况相同. 电场的大小随距离增加而线性的变小,而最大的电场 E_m 发生在界面处,因此可以得到电场的分布为

$$E(x) = \frac{qN_p}{\varepsilon\varepsilon_0} (W - x) = E_m - \frac{qN_p}{\varepsilon\varepsilon_0} x \quad (1)$$

$$E_m = \frac{qN_p W}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2)$$



(a) 电荷分布



(b) 电场分布

图1 金属-半导体接触中的电荷、电场分布

图1(b)中电场曲线下的面积,也就是降落在空间电荷区的电压

$$\varphi_p + V = \frac{E_m W}{2} = \frac{qN_p W^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3)$$

耗尽层的宽度 W 可以表示为

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\varphi_p + V)}{qN_p}} \quad (4)$$

而半导体内的空间电荷密度 Q 则为

$$Q = qN_p W = \sqrt{2q\varepsilon\varepsilon_0 N_p (\varphi_p + V)} \quad (5)$$

耗尽层电容

$$C = A \sqrt{\frac{q\varepsilon\varepsilon_0 N_p}{2(\varphi_p + V)}} = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{W} \quad (6)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\varphi_p + V)}{A^2 q\varepsilon\varepsilon_0 N_p} \quad (7)$$

可以将 $1/C^2$ 对 V 做微分,可以求出 N_p

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = \frac{2}{A^2 q\varepsilon\varepsilon_0 N_p} \quad (8)$$

其中: q 是电子的电荷量; N_p 是载流子的浓度; ε 是 CuPc 的相对介电常数; ε_0 是真空介电常数; φ_p 是肖特基势垒; V 是电压. 在实际测量中,常使用叠加了直流偏压的交流电压. 在一定的交流偏压下改变直流偏压,可获得电容-电压谱,结合有机薄膜器件的电流-电压特性关系曲线,可获得该器件的一些基本特性.

如果整个耗尽层的电荷浓度 N_p 是常数,实验数据 $1/C^2$ 应该随直流偏移量呈线性变化. 因此,耗尽层的电荷浓度 N_p 可以按照式(8)通过 $C-V$ 测量获得. 如果整个耗尽层的电荷浓度 N_p 不是常数,也可以通过该方法得出电荷浓度的分布. 由曲线外插法 $C^{-2} \rightarrow 0$ 可得肖特基势垒 φ_p .

总之,如果有机器件表现出肖特基二极管的特性,则耗尽层的宽度和电荷浓度及肖特基势垒可以通过电容-电压谱($C-V$)和电流-电压($I-V$)关系曲线获得.

2 实验

有机半导体材料 CuPc 是从西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)贸易有限公司购买,纯度在 99% 以上. 其分子式如图2所示. 图3是有机半导体酞菁铜/金属铝肖特基二极管的示意图. 图4是样品的实际照片. 整个器件制作在玻璃基片上,玻璃片选择使用普通的载玻片,分别在丙酮,无水酒精和蒸馏水中超声波各清洗 10min. 然后在玻璃片上通过掩模镀一层铝电极,镀铝使用的是直流磁控溅射,首先要对真空室和 Ar 气管道进行抽真空,以去除其中的氧气,防止铝电极在溅射过程中氧化,然后向真空室内通 Ar 气,调节真空度到 0.8Pa 左右,同时调节溅射电源功率,电流 0.3A,电压 0.3kV,镀膜时间 1min 左右. 把已经镀有铝电极的玻璃基片转移到有机真空室中,蒸发酞菁铜有源层,真空度在 10^{-5} Pa 左右,酞菁铜放置在有机室的束源炉中,先把酞菁铜加热到 200℃,以去除材料吸附的空气和水,然后继续加热到 355℃,此时材料蒸发,时间 15min,最后镀一层铜电极,同样使用磁控溅射,此时调节真空度 2Pa,在镀铜过程中为防止酞菁铜碳化,控制时间每隔 10s 转动一次样品,暂停 10s 使其冷却,整个镀铜时间 50s. 样品制备成功后,用钢粒把细铜丝和电极压在一起,以便于后续测量. 试样的有效面积是 0.04cm².

样品的测量,我们利用 Keithley 4200 半导体测

试测量器件的电流-电压关系,利用 Keithley 590 C-V 测试仪测量器件的电容-电压关系,Keithley 590 与 Keithley 4200 通过 IEEE488 连接,Keithley 4200 内部的软件可以对实验数据进行记录和处理,器件进行的所有测量都是在室温下空气中进行的。

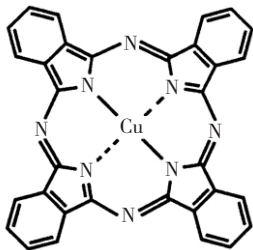


图2 CuPc 的分子式

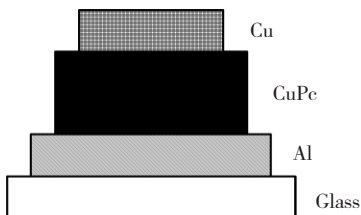


图3 酞菁铜肖特基二极管的结构

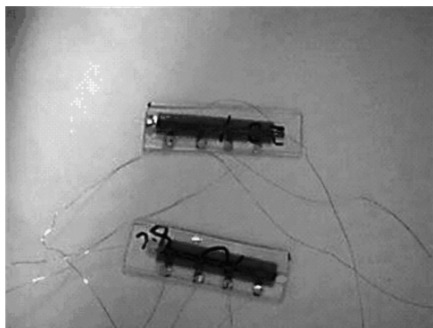


图4 样品的实际照片

3 实验数据及分析

3.1 电流-电压曲线分析

图5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,器件具有 Al/CuPc/Cu 的结构,通常铜作为阳极,铝作为阴极. 在被测器件两极加(-3 ~ +3V) 范围内线性变化的电压,器件明显表现单向导电特性,既器件暴露于空气之后有明显的整流特性,反向最大电流小于 -10^{-9} A,正向电流可达 10^{-6} A 以上,可知整流系数能达到 10^3 左右. 已知铜的功函数是 4.5 eV,铝的功函数是 4.2 eV,在薄

层中 CuPc 的 LUMO 是 3.6 eV, HOMO 是 5.3 eV^[9]. 从能带图中可知,Al/CuPc 和 CuPc/Cu 都有可能是肖特基接触,因为 Cu 电极是通过直流磁控溅射,用电离的 Ar 离子轰击铜靶,激发出的铜原子以一定的速度淀积在 CuPc 上,因此在有机层中具有动量和温度的铜原子会扩散形成表面态^[8], CuPc/Cu 层就可能形成欧姆接触. 结合实验中获得的电流-电压曲线,器件测试时电流随铜电极所加正向电压增加而增加,已知 CuPc 具有 P 型半导体的特性,这样根据基本的肖特基整流理论,在铜电极上加正向电压,电流随正向偏压的增加而增加,与实验结果相符合,这说明铜和有机半导体材料 CuPc 之间的接触是室温下空气中的欧姆接触. 图5中,当直流偏压大于 0.7 V 时,电流有明显的增加,可知肖特基势垒大约在 0.7 V 左右,在反向偏压时电流出现饱和,这意味着器件中存在着耗尽层,耗尽层的宽度可由电压-电容测量得到.

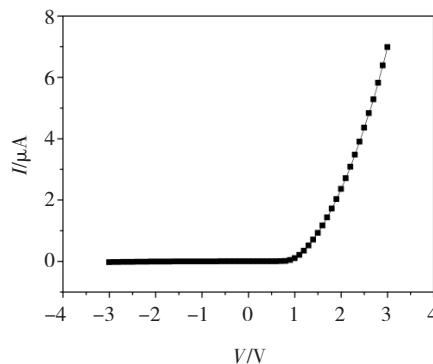


图5 器件的电流电压曲线

3.2 电容-电压曲线分析

图6中给出了 C-V 测试的结果,在实际测量中,选择电压范围在 -2V 到 +2V 之间,步长为 0.05 V 的阶梯波叠加一个交流小信号,为了使结电容具有一定的品质因数值,并满足信噪比等要求一般把交流小信号的频率选为 1 MHz,电压一般选择小于室温 kT/q ,小于 26 mV^[9],本实验选择 15 mV. 图6是电容随电压变化的 C-V 曲线图,电容随反向偏压的增大而减小,根据理想电容方程,耗尽层随反向偏压增大而增大,根据 C 随直流电压变化曲线和式(7)可得 $1/C^2$ 与电压关系曲线,如图7所示. 由式(6)和 C-V 曲线可计算得出在 $V=0$ 时耗尽层的宽度约 17 nm,当 $V=2$ V 时,耗尽层的宽度约 30 nm. $1/C^2$ 与反向偏压成线性关系,由此可知,耗尽层内的电荷浓度是一个常数,由式(8)可计算得出电荷浓度是 $1.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. $1/C^2$ 曲线拟和得出这种肖特

基二极管的势垒约 0.7V,在电流-电压曲线分析中已证实铜和酞菁铜一侧是欧姆接触,那么该势垒来自电极中铝的功函数与酞菁铜的功函数之差.

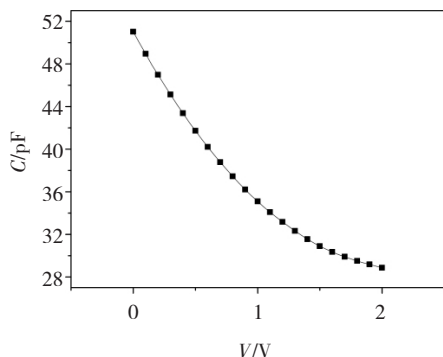


图6 电容电压曲线

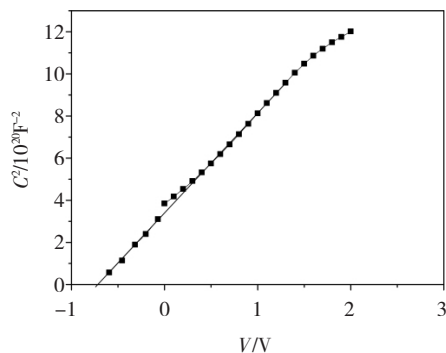


图7 $1/C^2$ 与偏压的关系曲线

4 结 语

采用真空气相沉积工艺,成功制备了一种基于酞菁铜薄膜的有机/金属肖特基二极管.其非线性的 $I-V$ 曲线表明器件的整流系数可达 10^3 左右, $C-V$ 测量结果表明反向偏压在 0 ~ 2V 范围内其耗尽层宽度在 17 ~ 30nm 之间,通过标准肖特基理论

计算酞菁铜薄膜的载流子浓度大约在 10^{17} cm^{-3} 量级,电极和酞菁铜之间的势垒大约在 0.7V. 本课题经多次实验,制作多个器件进行了测量研究,尝试了不同的测量范围,总的来说:酞菁铜有源层厚度不同时,器件的串联电阻不同,器件电流-电压曲线不同,但整流系数和耗尽层宽度基本相同,当然耗尽层会随测量电压而变化,无法全部列举,因此文中只给出了一组典型的数据.

参 考 文 献:

- [1] MAAS S A, MICROWAVE Mixers [M]. Norwood, MA: Artech House Publishers. 1986.
- [2] LIU H C. Quantum Well Infrared Photo Detectors: the Basic Design and New Research Directions [J]. Chinese Journal of Semiconductors. 2001, 22(5): 529.
- [3] JOSEPH CM, NARAYANAN K N MENON U C S. Static Induction Transistor Characteristics of Organic Copper Phthalocyanine films [J]. Materials Letters, 2001, 50 (2): 18-20.
- [4] NISHIZAWA J. The 2.45 GHz 36W CW Si Recessed Gate Type SIT with High Gain and High Voltage Operation [J]. IEEE Trans Electron Devices, 2000, 47 (2): 482.
- [5] HU D Q, WANG Y S. Analysis on Characteristic of Static Induction Transistor Using Mirror Method [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26 (2): 258-264.
- [6] THURZO I, PHAM G, KAMPEN T U, D. R. T. Zahn Transient Charging of Copper Phthalocyanine: Model and Experiment Institut für Physik [J] // Technische Universität Chemnitz, Reichenhainer str. 70, Chemnitz D-09107, Germany
- [7] 欧谷平. CuPc 作蓝色 OLED 的缓冲层对器件性能影响的研究 [J]. 光子技术, 2005(2): 25-28.
- [8] 郭文阁, 张延曹, 郑建邦. 一种有机/金属肖特基二极管的实验研究 [J]. 半导体学报, 2006(3): 30-35
- [9] 何波, 史衍丽. $C-V$ 法测量杂质浓度的基本原理及应用 [J]. 红外, 2006, 27(10): 5-10.

(编辑: 王 萍)