

PTCDA纯度对PTCDA/p-Si光电探测器性能的影响

李霞^{1,2}, 张盛东¹, 王静³, 张浩力³, 张福甲^{2*}

¹兰州大学物理学院微电子学研究所, 甘肃 兰州

²北京大学深圳研究生院, 广东 深圳

³兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年9月24日; 录用日期: 2021年12月7日; 发布日期: 2021年12月14日

摘要

本文研究不同纯度的PTCDA制备的PTCDA/p-Si光电探测器的制备和性能。研究表明: PTCDA纯度越高, 制备的探测器暗电流越小, 光电流越大。制备的探测器的正向电流-电压特性越好, 呈二极管特性曲线。而且探测器的反向暗电流越小, 其反向光电流也越小。

关键词

PTCDA, 纯度, OIHJ, 光电探测器, I-V特性

Effect of PTCDA Purity on the Performance of PTCDA/p-Si Photodetector

Xia Li^{1,2}, Shengdong Zhang¹, Jing Wang³, Haoli Zhang³, Fujia Zhang^{2*}

¹Institute of Microelectronics, College of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou Gansu

²Shenzhen Graduated School, Peking University, Shenzhen Guangdong

³State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou Gansu

Received: Sep. 24th, 2021; accepted: Dec. 7th, 2021; published: Dec. 14th, 2021

Abstract

The preparation and performance of PTCDA/p-Si photodetectors prepared by PTCDA with different purity were studied in this paper. The results show that the higher the purity of PTCDA, the

*通讯作者。

smaller the dark current and the greater the photocurrent. The better the forward current voltage characteristic of the prepared detector, the better the diode characteristic curve. Moreover, the smaller the reverse dark current of the detector, the smaller the reverse photocurrent.

Keywords

PTCDA, Purity, OIJJ, Photo-Electric Detector, I-V

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

茈四甲酸二酐(3,4,9,10 perylene-tetracar-boxylic-dianhydride, PTCDA)是一种芳香族有机染料, 由多相芳香族分子复合形成的非聚合物, 属于单体型的有机半导体。PTCDA 分子是一个平面矩形分子, 由 38 个原子组成($C_{24}O_6H_8$), 分子量为 392 [1] [2] [3] [4] [5]。PTCDA 不易氧化和水解, 具有很高的热稳定性。其真空升华温度为 $450^{\circ}C$, 密度为 $1.69 g/cm^3$ 。它是一种红色粉末状的单斜晶系宽带隙弱 p 型有机半导体材料。每个晶胞含有两个分子, 分子间重叠距离为 3.21\AA 。这种材料具有很好的光电特性, 在多色有机发光器件及高效光电探测器中都有广泛应用。它的本征载流子浓度为 $P_{(0)} = 5 \times 10^{14}/cm^3$, 其垂直基片的空穴迁移率(μ_{eff})_⊥ 为 $10^{-7} \sim 10^{-6} cm^2/V \cdot S$ 。它的价带和第一紧束缚导带之间的能量是 2.2 eV。对于波长为 500 nm 的单色光, 吸收系数为 $2.5 \times 10^5 cm^{-1}$, 而对于波长为 632.8 nm 的单色光呈透明状态[6]。

将这种纯净的有机半导体材料 PTCDA, 通过真空蒸发的方法淀积在无机半导体表面可以形成有机/无机异质结势垒。这种有机/无机势垒在外加很高的反向偏压下(约 240 V), 具有很小暗电流(约 $10^{-7} A/cm^2$), 而且对可见光和近红外光很敏感[1] [6]。由此可以制成 PTCDA/p-Si 有机/无机光电探测器[6]。

S.R. Forrest 等人报导了将 PTCDA 真空沉积到无机半导体 p-Si 衬底上, 可以形成整流结[7]。随后进行了关于 PTCDA 材料和器件的一系列研究。以 S.R. Forrest 等人为主要研究人员对于 PTCDA 的各种性质和应用进行了系统的研究, 并发布了一系列的研究成果。至今, 人们对这种材料的研究仍方兴未艾, 发现 PTCDA 具有许多优良的性质, 可以用于制备各种性能优异的光电子器件。兰州大学张福甲教授在国内率先开展了关于 PTCDA 材料和 PTCDA/p-Si 光电探测器的制备和机理的研究。已经取得了一系列的研究成果, 报道了 PTCDA 材料的性能。研究了 PTCDA/p-Si 光电探测器的工作原理和探测器制备的工艺参数的摸索和优化, 对 PTCDA/p-Si 光电探测器的性能进行了研究。根据以往 PTCDA/p-Si 光电探测器的研究的实验结果, 探测器的性能还有待于进一步提高。许多工艺问题还需要进一步的研究[7] [8] [9] [10]。

关于 PTCDA 纯度对于器件特性的影响还未有相关研究报道。我们率先开展了纯度对探测器性能影响的研究工作。

本文主要研究 PTCDA/p-Si 光电探测器的制备和电学性能。研究了阴极材料的选择。研究不同纯度的 PTCDA 制备的 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构的光电探测器。研究了探测器的电学性能, 探讨了 PTCDA 纯度对探测器性能的影响。

2. 器件结构与工作原理

我们制备的 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构的探测器如图 1 所示。



Figure 1. Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al barrier device architecture

图 1. Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 势垒器件结构示意图

我们制备了这种 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构光电探测器。在 p-Si 衬底背面蒸发 Al 作为阴极。在 p-Si 衬底上采用真空蒸发制备 PTCDA 薄膜，形成有机/无机异质结，在 PTCDA 通过磁控溅射制备 ITO 膜作为光的入射窗口，在 ITO 上制备 Al 作为阳极。

光电探测器是将光能转变为电能的器件。半导体光电探测器的性能与选用的材料和器件的结构密切相关。对于有机 / 无机两种禁带宽度不同的材料形成的异质结，宽带隙材料可作为光功率的入射窗口，并且可提供独特的材料组合，使得对于给定的光信号波长可做到量子效率和响应速度皆优。此外，异质结光电探测器产生的光生载流子存在于结的附近而不在表面，所以这种光电探测器的高频性能好，并且在工艺上对材料的表面条件要求并不十分严格，有利于成品率的提高。在波长小于 $1\ \mu\text{m}$ 的波段内，Si 单晶是目前使用最普遍的衬底材料，在可见光到近红外光的范围。它有比较合适的吸收系数。PTCDA 具有半导体性质，能在各种衬底材料上形成有序层，在晶格失配的情况下能够长出高质量的分子薄膜层，其分子晶体具有单斜晶系结构。利用 PTCDA 与 Si 衬底形成的异质结具有肖特基势垒特性，在可见光到近红外光区域对光具有很好的响应[7]。

待测光从 ITO 表面射入，由于 ITO 膜对于波长在 560 nm 到 1100 nm 范围内的光透过率高达 90% 以上，而反射率不足 10%，是一种很好的窗口材料，因此光线几乎全部透过 ITO，并穿过极薄的 PTCDA，在 PTCDA 与 p-Si 硅的界面处产生电子 - 空穴对，在电场作用下漂移形成光电流[7]。

3. 实验部分

Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构的光电探测器的制备工艺流程

- 1) 在清洗干净的，电阻率为 $5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 p-Si 背面蒸发金属铝，然后对其进行合金化，使之形成欧姆接触电极；
- 2) 在硅片正面蒸发有机半导体材料 PTCDA 形成异质结；
- 3) 在 PTCDA 上磁控溅射金属氧化物 ITO，作为有机材料的保护层和阳极；
- 4) 在 ITO 表面使用直流溅射制备金属 Al 层，并通过光刻做出图 1 所示电极结构。
- 5) 将此芯片封装在陶瓷管芯底座上，引出电极，表面用环氧树脂封住，放入烤箱中固定，成品探

测器就做成了。

4. PTCDA/p-Si 光电探测器的电学特性测试及分析

我们使用自组的一套设备测试了制备的探测器的光电流和暗电流。使用 JT-1 型晶体管特性图示仪测试了 PTCDA/p-Si 光电探测器的电流 - 电压特性。

1) 不同纯度 PTCDA 制备的探测器的光电流与暗电流特性

用不同纯度的 PTCDA (纯度分别为 98%, 85%, 小于 85%) 制备了 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构器件。样品制备条件: 室温(24℃)。衬底温度 186℃。蒸发温度 450℃。蒸发时间 20 秒。PTCDA 厚度为约 200 nm, 光敏面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 在 1.5 V 电压下对不同纯度的 PTCDA 制备的 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构探测器光电流和暗电流进行了测试。对每种纯度的探测器任选其中五只来测量, 测得结果如表 1~3 所示:

Table 1. The dark current and photocurrent of the detector with 98% purity of PTCDA

表 1. PTCDA 纯度为 98% 的探测器暗电流和光电流

纯度 98% 样品	1#	2#	3#	4#	5#
暗电流(μA)	4	4	11	10	4
光电流(μA) (1000LX)	64	22	54	70	18
光电流(μA) (2000LX)	>100	>100	>100	>100	>100

Table 2. The dark current and photocurrent of the detector with PTCDA purity of 85%

表 2. PTCDA 纯度为 85% 的探测器暗电流和光电流

纯度 85% 样品	1#	2#	3#	4#	5#
暗电流(μA)	6	6	8	8	9
光电流(μA) (1000LX)	25	28	24	32	24
光电流(μA) (2000LX)	>100	>100	>100	>100	>100

Table 3. Detector dark current and photocurrent with original PTCDA purity less than 85%

表 3. 原始 PTCDA 纯度小于 85% 的探测器暗电流和光电流

纯度 < 85% 样品	1#	2#	3#	4#	5#
暗电流(μA)	8	7	8	8	5
光电流(μA) (1000LX)	64	57	53	50	72
光电流(μA) (2000LX)	>100	>100	>100	>100	>100

由表 1~3 所示, PTCDA 纯度越高, 制备的探测器暗电流越小, 光电流越大。暗电流均在几个 μA 量级。照度为 1000Lx 时, 光电流在几十个 μA 量级。照度在 2000 Lx 时, 光电流都超过了 100 μA 。这样的结果是有利的。意味着器件性能的提高。PTCDA 纯度越高, 杂质减少, 杂质会对载流子产生散射, 故电子迁移率降低, 导致暗电流减少。PTCDA 纯度提高, 杂质减少, 俘获陷阱中心减少, 故光电流增加。

2) Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构探测器的 I-V 特性

1、任选三只用纯度 98% 的 PTCDA 制备的探测器, 样品制备条件: 室温(24℃)。衬底温度 186℃。蒸发温度 450℃。PTCDA 蒸发时间 20 秒, 厚度约 200 nm, 光敏面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 测试其电学特性

如下:

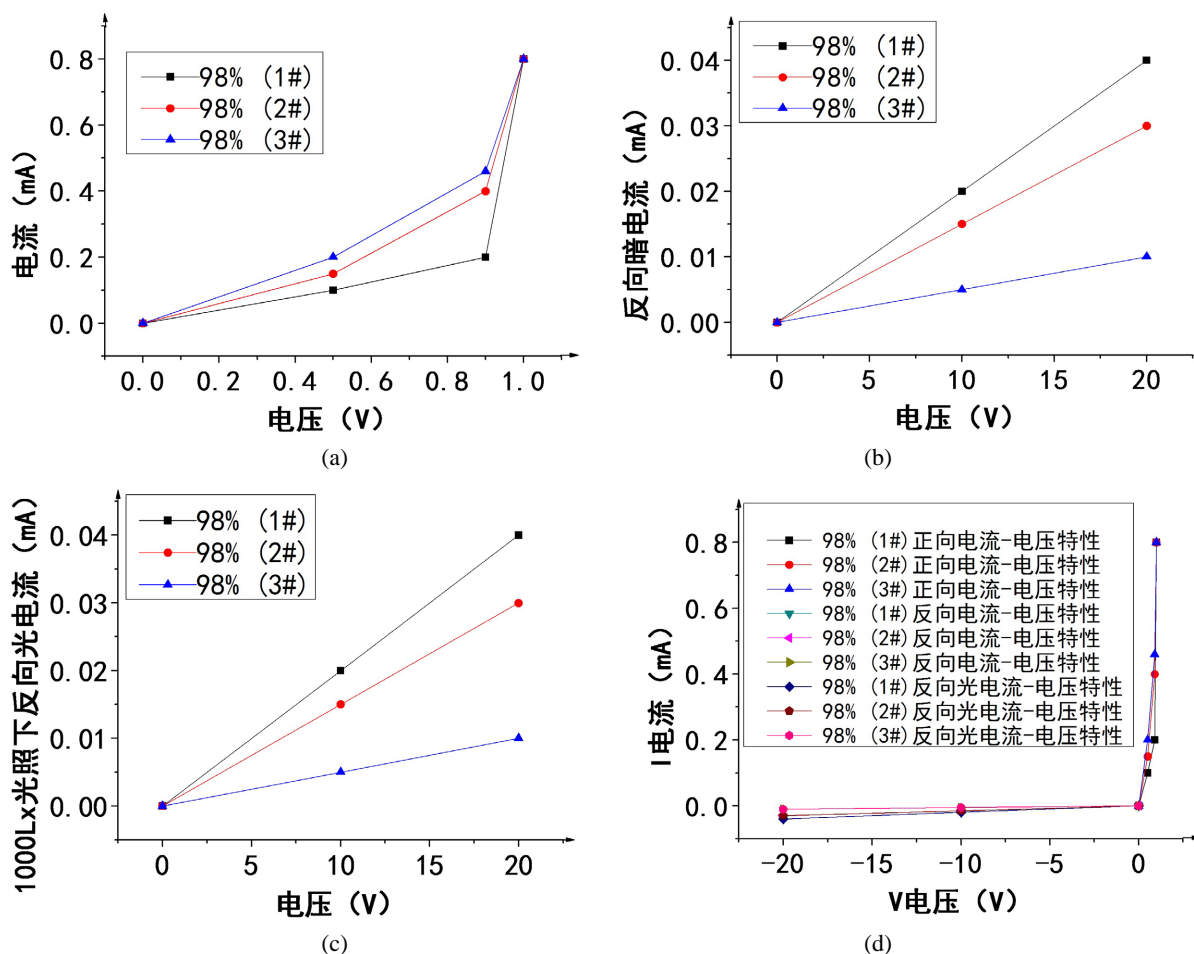


Figure 2. (a) Conducting direction I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 98%; (b) Opposite dark current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 98%; (c) Opposite photoelectric current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 98%, when illuminance is 1000 Lx; (d) I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 98%

图 2. (a) 纯度为 98% 的 PTCDA 样品制备的探测器的正向电流 - 电压特性曲线; (b) 纯度为 98% 的 PTCDA 样品制备的探测器的反向暗电流 - 电压特性; (c) 纯度为 98% 的 PTCDA 样品制备的探测器的反向光电流 - 电压特性; (d) 纯度为 98% 的 PTCDA 样品制备的探测器的电流 - 电压特性曲线

由图 2 分析可知, 纯度为 98% 的 PTCDA 样品制备的探测器的正向电流 - 电压特性曲线呈二极管特性。反向暗电流随电压呈线性增加。在 1000 Lx 光照下的反向光电流与外加电压呈线性增加关系。

2、任选两只纯度为 85% 的 PTCDA 制备的探测器, 样品制备条件: 室温(24℃)。衬底温度 186℃。蒸发温度 450℃。蒸发时间 20 秒。PTCDA 厚度为约 200 nm, 光敏面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 测试其电学特性如下。

由图 3 分析可知, 纯度为 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的正向电流 - 电压特性呈二极管特性。反向暗电流随着外加偏压的增加而增加。反向光电流随着外加偏压的增加而增加。

3、任选两只纯度小于 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器, 样品制备条件: 室温(24℃)。衬底温度 186℃。蒸发温度 450℃。蒸发时间 20 秒。PTCDA 厚度为约 200 nm, 光敏面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$, 测试其电学特性如下。

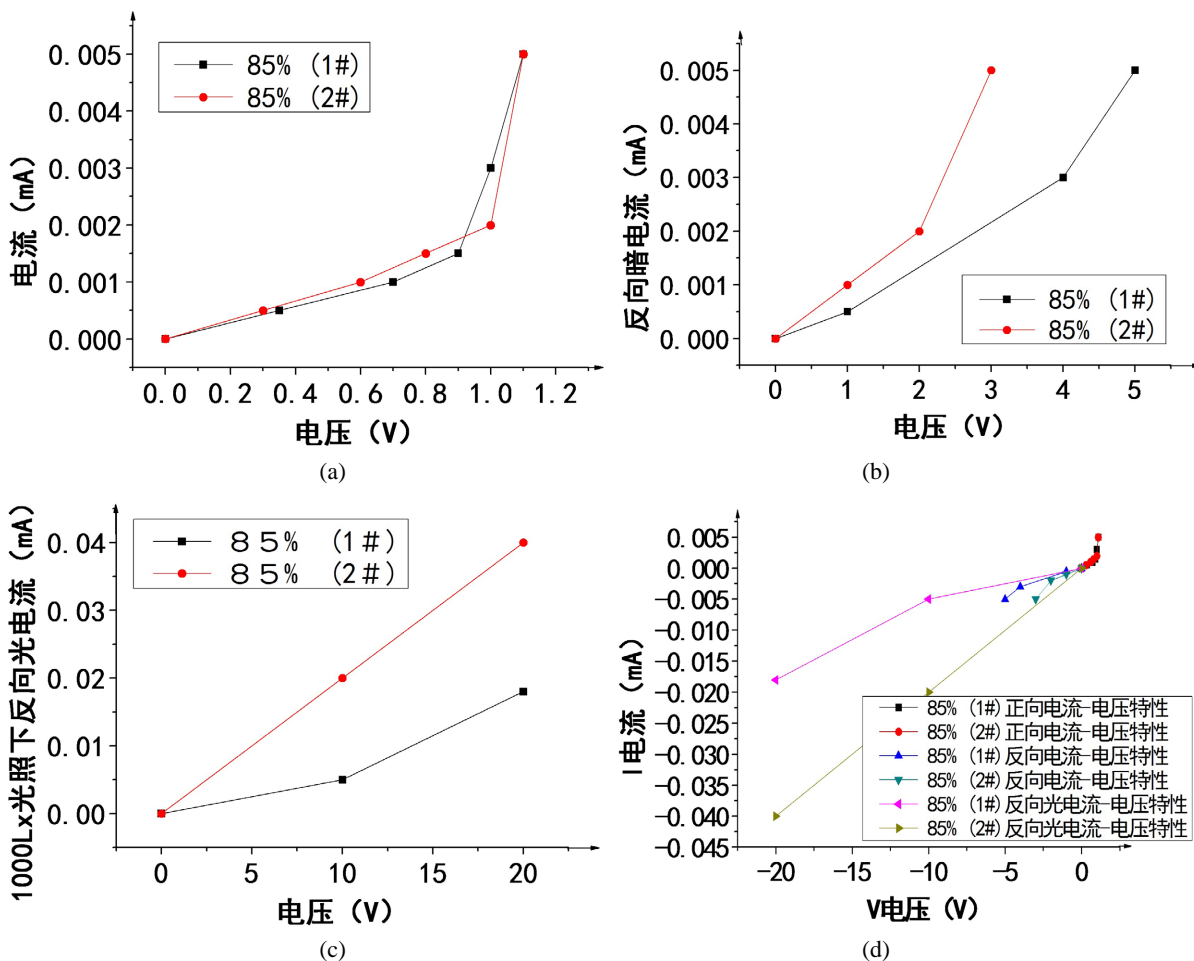
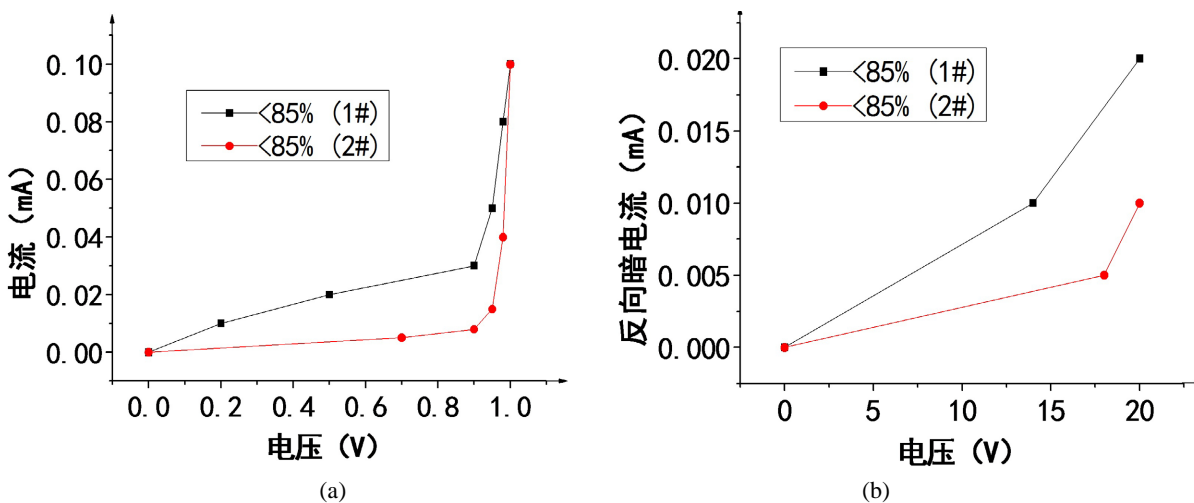


Figure 3. (a) Conducting direction I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 85%; (b) Opposite dark current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 85%; (c) Opposite photoelectric current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 85%, when illuminance is 1000 Lx; (d) I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 85%

图 3. (a) 纯度为 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的正向电流 - 电压特性; (b) 纯度为 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的反向暗电流 - 电压特性; (c) 纯度为 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的 1000 lx 下反向光电流 - 电压特性; (d) 纯度为 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的电流 - 电压特性



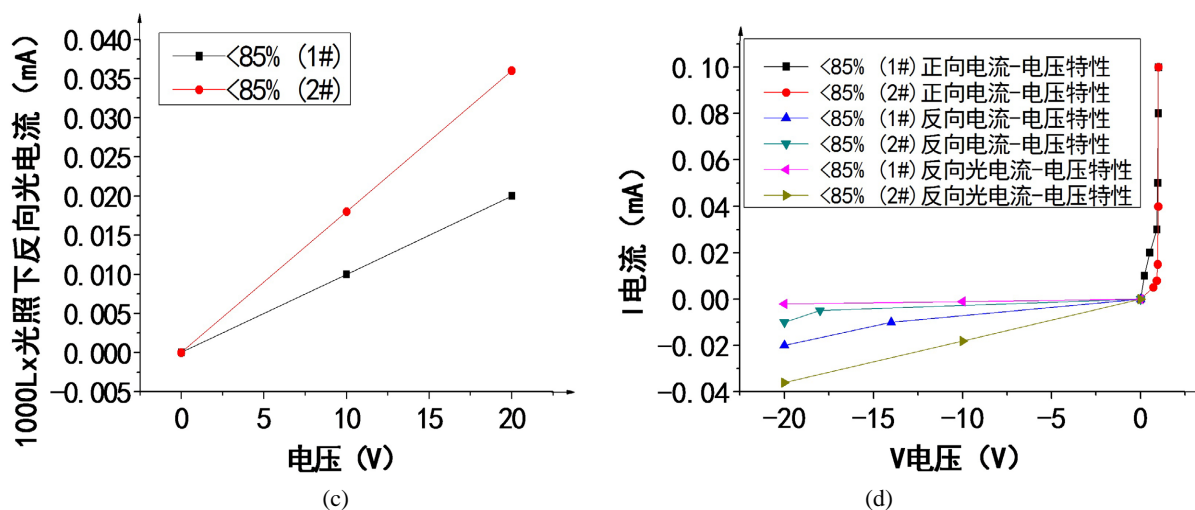


Figure 4. (a) Conducting direction I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of less than 85%; (b) Opposite current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of less than 85%; (c) Opposite photoelectric current I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of 85%; (d) I-V characterization of Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al detector with PTCDA of purity of less than 85%

图 4. (a) 纯度小于 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的正向电流 - 电压特性; (b) 纯度小于 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的反向暗电流 - 电压特性; (c) 纯度小于 85% 的 PTCDA 制备的探测器的 1000 Lx 光照下的反向光电流 - 电压特性; (d) 纯度小于 85% 的 PTCDA 样品制备的探测器的电流 - 电压特性

由图 4 分析可知, 探测器的正向电流 - 电压特性呈二极管特性。反向暗电流随着外加偏压的增加而增加。反向光电流随着外加偏压的增加而增加。

将以上三种情况的几个样品的值做一平均值, 然后绘制一个图, 包括三种纯度 PTCDA 制备的探测器的正、反向电压 - 电流特性曲线。

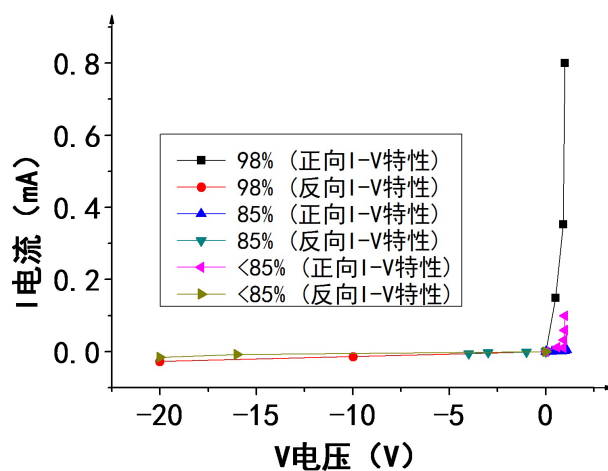


Figure 5. Mean value of I-V characterization of the detector fabricated with PTCDA purity of 98%, 85%, <85%

图 5. 纯度分别为 98%、85%、<85% 的样品制备的探测器的 I-V 特性平均值曲线

根据图 2~5 分析表明, 不同纯度 PTCDA 制备的探测器的正向电流电压特性都呈二极管特性。分析纯度对器件特性的影响表明: 1) 正向 I-V 特性比较。PTCDA 纯度越高, 制备的探测器的正向电流 - 电压特性越好, 呈二极管特性曲线。2) 反向暗电流比较。PTCDA 纯度越高, 制备的探测器的反向暗电流

越小。3) 反向光电流比较。PTCDA 纯度越高, 制备的探测器的反向光电流越小。故我们最终选择纯度为 98% 的 PTCDA 制备探测器样品。

4、我们用纯度 98% 的 PTCDA 制备了一个 Al/ITO/PTCDA/P-Si/Al 结构的探测器。光敏面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 。探测器的 I-V 特性如图 6 所示:

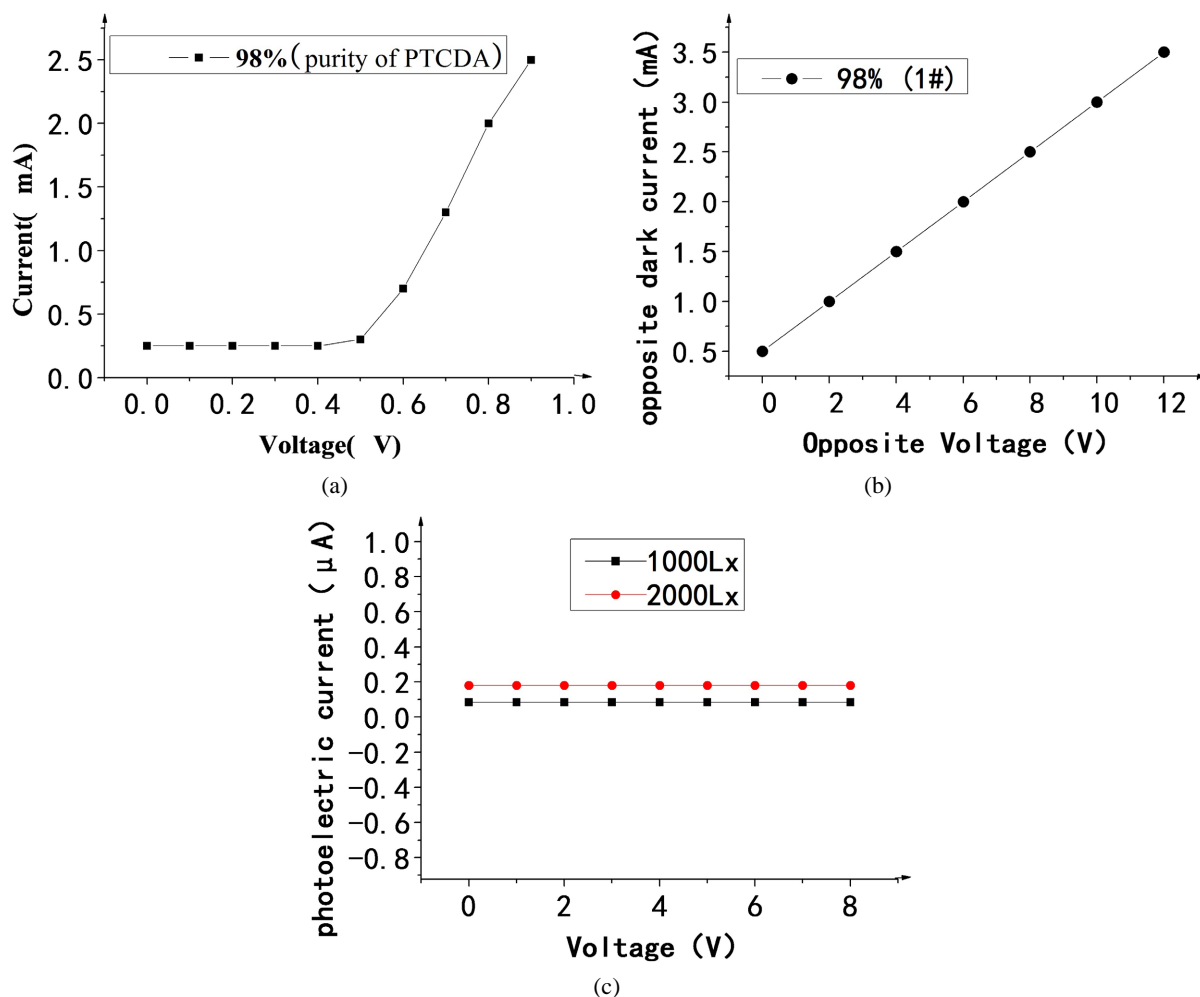


Figure 6. I-V characteristics of the detector made of PTCDA with a purity of 98%; (a) Forward I-V characteristics; (b) Reverse dark current I-V characteristics; (c) Reverse photocurrent-voltage characteristics under 1000 Lx and 2000 Lx illuminance

图 6. 纯度为 98% 的 PTCDA 制备的探测器的 I-V 特性; (a) 正向 I-V 特性; (b) 反向暗电流 I-V 特性; (c) 1000 Lx 和 2000 Lx 照度下反向光电流 - 电压特性

5. 结论

比较选择出 Al 作为探测器阴极材料优于 Au 做探测器阴极。用不同纯度的 PTCDA 制备了 Al/ITO/PTCDA/p-Si/Al 结构的光电探测器。通过比较 1.5 V 电压下的暗电流和光电流, 发现 PTCDA 纯度越高, 制备的探测器暗电流越小, 光电流越大。暗电流均在几到几十 μA 量级。照度为 1000 Lx 时, 光电流在几十 μA 量级。照度在 2000 Lx 时, 光电流都超过了 100 μA 。PTCDA 纯度越高, 杂质减少, 杂质会对载流子产生散射, 故电子迁移率降低, 导致暗电流减少。PTCDA 纯度提高, 杂质减少, 俘获陷阱中心减少, 故光电流增加。用不同纯度 PTCDA 制备的探测器的正向电流 - 电压特性都呈二极管特性。PTCDA

纯度越高, 制备的探测器的正向电流电压特性越好, 呈二极管特性曲线, 且其反向暗电流越小, 反向光电流越小。因此 PTCDA 纯度越高制备的探测器的 I-V 特性越好。

致 谢

感谢国家自然科学基金的资助! 感谢实验中老师和同学们的协助!

基金项目

国家自然科学基金项目支持(No. 60676033)。

参考文献

- [1] 张福甲, 邵佳锋, 张德江, 等. 有机半导体 PTCDA 的制备及其结构表征和光吸收特性的研究[J]. 发光学报, 1999, 20(4): 351-357.
- [2] 何锡源, 张旭, 郑代顺, 等. 有机/无机光电探测器的 AFM 和 XPS 分析[J]. 光电子·激光, 2003, 14(4): 336-341.
- [3] Tang, C.W. and Vanslyke, S.A. (1987) Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, **51**, 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [4] Fuchigami, H., Tanimura, S., Uehara, Y., *et.al.* (1995) Preparation and Characterization of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Films Deposited by Organic Molecular Beam Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**, 3852-3857. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.3852>
- [5] Mathine, D.L., Woo, H.S. and He, W. (2000) Heterogeneously Integrated Organic Light-Emitting Diodes with Complementary Metal-Oxide-Silicon Circuitry. *Applied Physics Letters*, **76**, 3849-3851. <https://doi.org/10.1063/1.126798>
- [6] 宋珍, 刘凤敏, 欧谷平, 等. p-Si 基 PTCDA 生长模式的 AFM 和 XPS 研究[J]. 功能材料, 2005, 7(36): 1041-1044.
- [7] 张福甲, 李东仓, 桂文明, 等. 新型 PTCDA/p-Si 光电探测器[J]. 光电子·激光, 2005(8): 897-900.
- [8] 刘凤敏, 宋珍, 甘润今. 减小 ITO/PTCDA/p-Si/Al 型光电探测器暗电流的方法[J]. 北京机械工业学院学报, 2005, 20(1): 5-7.
- [9] 张福甲, 王德明. PTCDA/p-Si 异质结势垒的形成及电流传输机理分析[J]. 甘肃科学学报, 2000, 12(1): 1-5.
- [10] 张福甲, 王德明, 张德江, 等. Si 基有机异质结势垒特性的研究[J]. 半导体光电, 2000, 21(3): 182-185.