

文章编号: 1000-7032(2014)12-1459-05

PTCDA/P-Si 光电探测器欧姆接触层的 XPS 测试分析

张 旭^{1*}, 张 杰², 闫兆文², 周星宇³, 张福甲²

(1. 兰州文理学院 电子信息工程学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000;
3. 兰州大学 应用有机国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 在光电探测器 PTCDA/P-Si 芯片的有机层表面, 成功制作出了比接触电阻为 $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低阻欧姆接触层。利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 Al/Ni/ITO 的欧姆接触层界面的电子状态进行了测试和分析。结果表明, ITO 中的 In_{3d} 及 Sn_{3d} 各出现两个分裂能级的谱峰, 它们是 In 和 Sn 原子处于氧化环境的结合能。Ni_{2p} 有两个谱峰 Ni_{2p(1)} 及 Ni_{2p(2)}, 低结合能位置 Ni_{2p(1)} 对应于 Ni 原子被 X 射线激发产生的谱峰, 说明 Ni-ITO 之间没有发生化学反应, Ni 层阻止了 Al 层被氧化成 Al₂O₃; 高结合能 Ni_{2p(2)} 谱峰说明已形成了 Al₃Ni 冶金相, 有利于低阻欧姆接触层的形成。

关键词: 有机光电探测器; 低阻欧姆接触层; 反应机理; X 射线光电子能谱

中图分类号: TN305.93 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1459

XPS Test Analysis of Ohmic Contact Layer of Photodetector

ZHANG Xu^{1*}, ZHANG Jie², YAN Zhao-wen², ZHOU Xing-yu³, ZHANG Fu-jia²

(1. School of Electronics and Information Engineering,
Lanzhou University of Arts and Science, Lanzhou 730000, China;
2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
3. State Key Laboratory of Applied Organic of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)
* Corresponding Author, E-mail: boyzx@sina.com

Abstract: Low Ohmic contact layers with the specific contact resistance of $4.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ were fabricated on the organic layer surface of PTCDA/P-Si photodetector chip. The electronic states of the interface of Al/Ni/ITO structure Ohmic contact layer were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In ITO, In_{3d} and Sn_{3d} arise two peaks of split level, respectively. They are the binding energy of In and Sn atom located in oxidizing environment. Ni_{2p} has two spectra peaks of Ni_{2p(1)} and Ni_{2p(2)}. The lower binding energy location is Ni_{2p(1)} which is excited by X-ray. It indicates that no chemical reaction happens between Ni and ITO layer, and the formation of Al₂O₃ has been prevented. As for Ni_{2p(2)} peak, it indicates that Al₃Ni alloy phase has formed, which is good for the formation of low resistance Ohmic contact layer.

Key words: organic photodetector; low-resistance Ohmic contact layer; reaction mechanism; X-ray photoelectron spectroscopy

收稿日期: 2014-09-12; 修订日期: 2014-10-27

基金项目: 甘肃省教育厅科研项目(2013A-133); 甘肃省自然科学基金(145RJZA071)资助项目

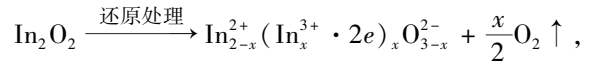
1 引 言

随着有机半导体材料的不断合成及其光电特性的深入研究,有机薄膜在微电子学及光电子技术领域得到了广泛应用,并形成了一门新型的学科——有机电子学^[1-7]。Sn 掺杂的 In_2O_3 (ITO) 薄膜是重要的透明导电材料,对可见光具有很高的透过率并对红外光有很高的反射率,还具有良好的机械强度和稳定性。ITO 薄膜在液晶显示器 (LCD)、等离子显示器 (PDP)、电致发光二极管 (EL/OLED)、太阳能电池、热反射镜、防静电及防微波辐射等领域得到了广泛应用^[8]。将 ITO 薄膜沉积在 PTCDA/P-Si 异质结有机层的表面,它作为光入射窗口,这种结构的芯片对波长 930 nm 的光十分敏感。利用这一特性,可研制出新型有机/无机光电探测器^[9]。

在 ITO 薄膜的表面沉积常用的金属铝 (Al) 与其形成低阻欧姆接触层,在实践中是一道难关。我们采用磁控溅射的方法在 Al-ITO 之间制作了 50 nm 厚度的 Ni 薄膜,经微合金化处理后,得到了低阻欧姆接触层。利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试分析了其界面的电子状态及冶金相成分的变化,并深入讨论了低阻欧姆接触层形成的机理。

2 机理分析

In 和 Sn 的金属氧化物 In_2O_3 和 SnO_2 是一种宽禁带的绝缘体^[10-12]。为了得到导电性能良好并且对可见光透明的 ITO 薄膜,通常在 In_2O_3 中掺入 10% 的 Sn^{4+} 以实现半导体化^[12]。In、Sn 的原子半径相近,其原子外围电子的排布分别为 $5s^25p^1$ 及 $5s^25p^2$,并且 In 原子的负电性 (1.6) 小于 Sn 原子的负电性 (1.8)。作为掺杂剂进入 In_2O_3 晶格的 Sn^{4+} 将以替位形式替换晶格中的部分 In_2^{3+} ,同时 In 原子外围的 $5p^1$ 电子容易转移到 Sn 原子的外壳层,即有 $\text{Sn}^{4+} + e \rightarrow \text{Sn}^{3+}$,由此产生的静电引力是一种弱束缚。从能带理论分析,就是在 ITO 导带底的下方产生了浅能级杂质,其束缚能通常在 $0.01 \sim 0.03 \text{ eV}$ ^[13]。另外,用于直流磁控溅射的 ITO 靶,通常在还原气氛中预先进行处理,使符合化学计量比的 In_2O_3 失氧产生组分缺陷,并在原晶格留下的两个电子与其邻近的 In^{3+} 离子形成弱束缚状态电子,即有^[12]:



因此,掺杂后的 In_2O_3 在 ITO 导带底下方形成另一种浅施主能级^[13]。室温下,上述两种浅能级杂质束缚的电子吸收晶格的热振动能 (约 0.04 eV) 后容易发生电离,在 ITO 的导带底形成导电载流子,浓度为 $10^{20} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ^[12]。从上述分析可见,ITO 薄膜是具有良好导电性的重掺杂 n^+ 型半导体材料。如果在 ITO 薄膜的表面直流沉积 Al,由于 Al 原子的半径与 In、Sn 原子相近,所以具有较强金属活泼性的 Al 原子将替代晶格上的 In、Sn 原子,形成稳定结构的 Al_2O_3 ,阻止 ITO 表面欧姆接触层的形成。为解决这一问题,我们认为可以先在 ITO 的表面溅射一层高纯度的 Ni 薄膜。由于 Ni 的功函数为 4.6 eV ,与 ITO 的功函数 $4.5 \sim 4.7 \text{ eV}$ ^[13] 十分接近,因此在 Ni/ITO 的界面将不产生接触电势差,即不会形成载流子的阻挡层^[13]。然后,在 Ni 的表面溅射沉积一定厚度的 Al 层,则 Ni 与 Al 在恰当合金温度下会形成具有良好导电性能的 Al_3Ni 合金。Al-ITO 之间溅射沉积的 Ni 薄膜能够有效防止 Al_2O_3 的产生,形成的 Al/Ni/ITO 三层结构将具有良好的欧姆接触特性。

3 实 验

选取晶面为 (100)、电阻率为 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P-Si 单晶片,在其背面按常规工艺蒸发 Au 层并进行合金化处理,形成 Si-Au 背电极。将衬底放入真空镀膜设备中,当真空度达到 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后,加热装有茛四甲酸二酐 (PTCDA) 粉末的石英器皿,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对 P-Si/Au 的正面蒸发 100 nm 厚的 PTCDA 薄膜。利用 JPG-450 型直流磁控射频溅射台,在样品有机层的表面依次溅射 ITO \rightarrow Ni \rightarrow Al 薄膜,厚度依次控制在 150, 50, 200 nm。然后,在溅射台中通入 99.99% 的高纯 H_2 作为保护气氛,快速加热样品。在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 2 min 后,快速冷却至室温,使 Al/Ni/ITO 微合金化。根据 Reeves^[14] 及 Hewett^[15] 描述的圆形传输线模型,可测出上述样品表面的比接触电阻在 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级范围。利用标准光刻技术在样品表面层上方刻蚀出直径为 $150 \mu\text{m}$ 、中心间距为 $350 \mu\text{m}$ 的圆型 Al 电极,作为 6 层结构 Al/Ni/ITO/PTCDA/P-Si/Au 的电极内引线。利用 JT-1 特性图示仪,

测量邻近两电极之间的电流-电压 (I - V) 特性, 结果显示出了良好的线性度和对称性, 即实现了良好的低阻欧姆电极的制作。然后, 通过切片→装

架→压焊→封装常规工艺, 制作以 Al/Ni/ITO 为低阻欧姆接触层的新型 PTCDA/P-Si 光电探测器。综合测量参数结果如表 1 所示。

表 1 以 Al/Ni/ITO 为低阻欧姆接触层的新型 PTCDA/P-Si 光电探测器参数

Table 1 Parameters of new type PTCDA/P-Si photodetector with Al/Ni/ITO low resistance Ohmic contact layers

样品编号	溅射功率/W	Al 膜厚度/nm	Ni 膜厚度/nm	比接触电阻/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	暗电流/nA (-1.5 V)	光电流/ μA (-1.5 V, 2 000 lx) (激光波长 930 nm, -15 V)	激光激发电流/mA
1#	50	200	45	8.1×10^{-5}	8	78	9.2
2#	45	198	50	7.3×10^{-5}	6	84	9.5
3#	45	216	55	7.2×10^{-5}	5	86	9.8
4#	45	207	60	7.1×10^{-5}	5	88	10.1
5#	50	216	65	7.8×10^{-5}	6	85	9.7

4 XPS 测试及分析

在 PTCDA/P-Si 异质结有机层表面溅射 Al/Ni/ITO 三层结构并进行微合金化处理的欧姆接触层, 进行 XPS 的测试与分析。XPS 数据是通过 V. G. ESCALAB220-IXL 高真空电子能谱仪采集得到。X 射线源采用 Mg K α 射线, $h\nu = 1\,253.6$ eV, 功率为 300 W。能谱仪的分辨率为 0.74 eV。

图 1 给出了样品欧姆接触层的 XPS 全扫描谱。该谱图中有 10 个较强的谱峰, 其中 O_{1s} 结合能的谱峰最强, 是钢锡氧化物 (ITO) 中的氧原子产生的结合能。同时在结合能为 285.4 eV 的位置出现了 C_{1s} 谱峰, 产生该谱峰的原因是由于样品暴露在空气中, 其表面吸附了大量的 C 原子而未能被 Ar^+ 完全溅射刻蚀干净。在图 1 中, 相邻的 In_{3d} 及 Sn_{3d} 的谱峰均为双峰, 其面积比大约为 9:1。这与 ITO 中 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 的质量比相符合。图 1 中 $\text{Ni}_{2p(1)}$ 及 $\text{Ni}_{2p(2)}$ 是三层结构 Al/Ni/ITO 中的 Ni 原子被 X 射线激发产生的两个谱峰, 表明有两种

状态的 Ni 原子存在。

图 2、图 3 分别是样品的 Sn_{3d} 、 In_{3d} 的精细谱。它们各自都有两个谱峰, 分别对应于 $\text{In}_{3d_{3/2}}$ 、 $\text{In}_{3d_{5/2}}$ 和 $\text{Sn}_{3d_{3/2}}$ 、 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 的结合能。元素的性质, 特别是化学性质与原子的最外层价电子数目密切相关。在元素周期表中, In 是 III A 族元素, Sn 是 IV A 族元素, 其原子序数分别是 49 和 50。In 原子和 Sn 原子的最外层价电子轨道分别有 3 个价电子及 4

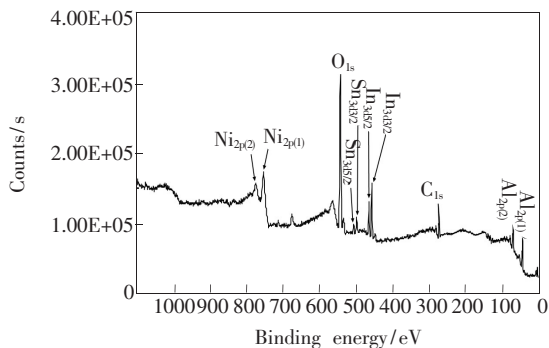


图 1 Al/Ni/ITO 的 XPS 全扫描谱

Fig. 1 XPS whole scan spectrum of Al/Ni/ITO

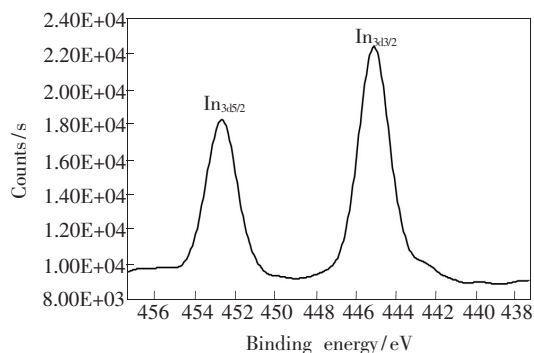


图 2 $\text{In}_{3d_{3/2}}$ 和 $\text{In}_{3d_{5/2}}$ 的精细谱

Fig. 2 Fine spectrum of $\text{In}_{3d_{3/2}}$ and $\text{In}_{3d_{5/2}}$

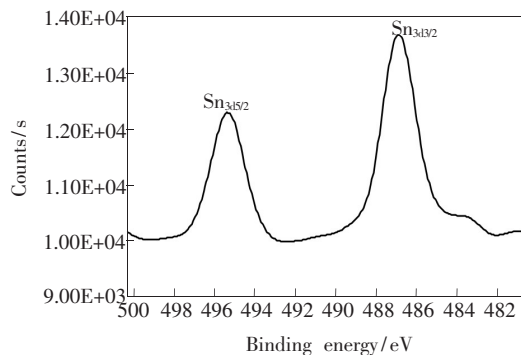


图 3 $\text{Sn}_{3d_{3/2}}$ 和 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 的精细谱

Fig. 3 Fine spectrum of $\text{Sn}_{3d_{3/2}}$ and $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$

个价电子,它们与非金属性很强的二价 O 原子化合形成具有离子键的 In_2O_3 和 SnO_2 稳定结构。在它们的精细谱图中,与 $\text{In}_{3d_{3/2}}$ 及 $\text{In}_{3d_{5/2}}$ 相对应的分裂能级,其结合能分别为 444.7, 452.2 eV; 而与 $\text{Sn}_{3d_{3/2}}$ 及 $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 对应的结合能分别为 486.7, 495.2 eV。它们是 In、Sn 原子处于氧化环境中的结合能,而不是单质元素 In、Sn 原子的结合能。

图 4 是样品 O_{1s} 的精细谱,该谱峰位于 530.5 eV 处。ITO 分子结构中的氧原子有两种不同类型的状态,分别处于富含 In 原子和 Sn 原子的环境。In 和 Sn 元素原子的负电性分别是 1.6 及 1.8, 相差较小, In 和 Sn 原子所处的化学环境决定了它们的结合能相差很小。 O_{1s} 的结合能尽管是 530.3 eV 和 530.6 eV, 但受测试仪器分辨率的限制,这两个差别微小的谱峰在被测试的谱图中难以区分,所以在 O_{1s} 精细谱中只在 530.5 eV 处出现了一个主峰。它是钢锡氧化物中氧原子的结合能,而不是单质氧原子被 X 射线激发的结合能。

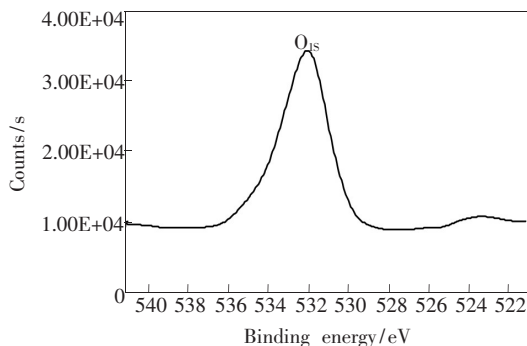


图 4 O_{1s} 的精细谱

Fig. 4 Fine spectrum of O_{1s}

图 5 是样品 Ni 的精细谱。在该图中存在 $\text{Ni}_{2p(1)}$ 及 $\text{Ni}_{2p(2)}$ 两个谱峰。对应于谱峰 $\text{Ni}_{2p(1)}$ 的结合能为 852.8 eV, 它是 Ni 原子被 X 射线激发产生的谱峰。位于 870.2 eV 的谱峰对应于 Al_3Ni 冶金相中 $\text{Ni}_{2p(2)}$ 的结合能^[16]。上述结果说明在 Al-Ni-ITO 三层结构中, Ni 原子有两种状态, Ni 与 ITO 的界面形成了金属-半导体 (M-S) 接触薄层。由于 Ni 与 ITO 材料的功函数十分接近^[13], 在其界面没有形成接触势垒, 不影响载流子的注入。在 Ni-Al 界面, 由于微合金化形成了具有良好导电性能的 Al_3Ni ^[14], 同时也防止了 Al_2O_3 的形成。

图 6 是样品 Al_{2p} 的精细谱。结合能为 72.3 eV

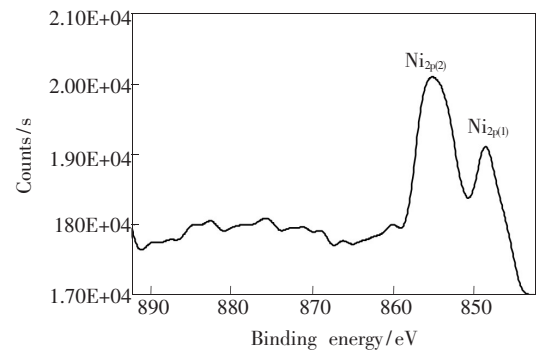


图 5 Ni_{2p} 的精细谱

Fig. 5 Fine spectrum of Ni_{2p}

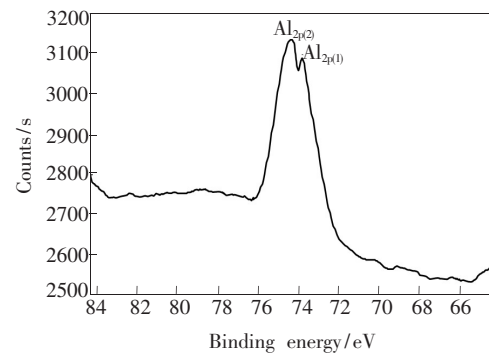


图 6 Al_{2p} 的精细谱

Fig. 6 Fine spectrum of Al_{2p}

的 $\text{Al}_{2p(1)}$ 是金属 Al 原子被 X 射线激发产生的谱峰。谱峰 $\text{Al}_{2p(2)}$ 的结合能为 75.1 eV, 它是金属与半导体 (M-S) 微合金化处理中, Al-Ni 界面形成的 Al_3Ni 合金中 Al_{2p} 原子的结合能。在 Al-Ni-TiO 欧姆接触层中, 其表面沉积的 Al 层较厚。在 Al-Ni 界面很窄的区域形成了 Al_3Ni 冶金相的同时, 表面的单质元素 Al 层仍然存在。这为外电路欧姆电极引线的压焊连接提供了条件。

5 结 论

制作了以 Al/Ni/ITO 为低阻欧姆接触层的新型 PTCDA/P-Si 光电探测器。Al/Ni/ITO 的比接触电阻在 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围。利用 X 射线光电子能谱仪, 对该接触层界面的电子状态及其成分变化进行了测试分析。结果表明, Ni 与 ITO 之间形成了良好的金属与半导体的接触。由于两者的功函数近于相等, 因此在其界面没有形成 M-S 势垒, 不影响导电载流子的注入。Ni 与 Al 接触的界面形成了 Al_3Ni 合金, 具有良好的导电性能, 并且阻止了 Al 与 ITO 中的 O 原子形成 Al_2O_3 , 实现了可靠稳定的低阻欧姆接触。

参 考 文 献:

- [1] Salvana G, Tenne D A, Das A, *et al.* Influence of deposition temperature on the structure of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride thin films on H-passivated silicon probed by Raman spectroscopy [J]. *Org. Electron.*, 2000, 1(1): 49-56.
- [2] Chang H W, Kim Y H, Lee J, *et al.* Color-stable, ITO-free white organic light-emitting diodes with enhanced efficiency using solution-processed transparent electrodes and optical outcoupling layers [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(5): 1028-1034.
- [3] He L, Li R H, Zhou L, *et al.* Spectral down-conversion of dye-doped polymer films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(8):917-921 (in Chinese).
- [4] Krause B, Dürr A C, Ritley K, *et al.* Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111) [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(23):235404-1-11.
- [5] Tanaka Y, Noguchi Y, Kraus M, *et al.* Three-terminal capacitance-voltage measurements of pentacene field-effect transistors during operation [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(10):2491-2496.
- [6] Fujimoto H, Potscavage Jr W J, Edura T, *et al.* Analysis of electron traps formed in organic films with a sputtered cathode [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11):2783-2791.
- [7] Liu Y F, Feng J, Zhang Y F, *et al.* Polymer encapsulation of flexible top-emitting organic light-emitting devices with improved light extraction by integrating a microstructure [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11):2661-2666.
- [8] Xiong Z C, Zhang Z J, Mao Y T, *et al.* Fabrication of transparent LED display base on ITO Thin film [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2013, 28(5):703-706 (in Chinese).
- [9] Zhang F J, Li D C, Gui W M, *et al.* New type PTCDA/ p-Si photodetector [J]. *J. Optoelectron. · Laser* (光电子·激光), 2005, 16(8):897-900 (in Chinese).
- [10] Zhao J Q, Ma J, Li S Y, *et al.* Structure and electro-optical properties of ITO films on organic substrates [J]. *Chin. J. Semicond.* (半导体学报), 1998, 19(10):752-755 (in Chinese).
- [11] Endo K, Adachi C. Enhanced out-coupling efficiency of organic light-emitting diodes using an nanostructure imprinted by an alumina nanohole array [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(12):121102-1-3.
- [12] Zhang S G, Huang B Y, Fang X H. Semiconducting mechanism, applications and fabrication of ITO films [J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 1997, 11(4):11-14 (in Chinese).
- [13] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. Beijing: Electron Industry Press, 1987:189-219 (in Chinese).
- [14] Reeves G K. Specific contacts resistance using a circular transmission line model [J]. *Solid State Electronics*, 1980, 23(5):487-491.
- [15] Hewitt C A, Taylor M J, Zeidier J R, *et al.* Specific contact resistance measurements of Ohmic contacts to semi-conductor diamond [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(2):755-760.
- [16] Saha S K, Howell R S, Hatalis M K. Reaction mechanisms in aluminum-indium tin oxide Ohmic contact metallization with Co and Ni barrier layers for active-matrix-display application [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(8):3134-3138.



张旭(1971 -),男,甘肃武威人,副教授,1994年于兰州大学获得学士学位,主要从事半导体发光材料与光电子器件方面的研究。
E-mail: boyzx@sina.com