

PTCDA/ITO表面和界面的X射线光电子能谱分析

欧谷平^{1,2}, 宋 珍³, 桂文明¹, 张福甲^{1*}

1 兰州大学物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

2 湖南科技大学物理学院, 湖南 湘潭 411201

3 北京机械工业学院基础部, 北京 100085

摘 要 利用X射线光电子能谱对PTCDA/*p*-Si有机/无机光电探测器中PTCDA/ITO表面和界面进行了测试分析。结果表明, 环上的C原子的结合能为284.6 eV, 酸酐中的C原子的结合能为288.7 eV, 并存在来源于ITO膜中的氧对C原子的氧化现象, 界面处C(1s)谱中较高结合能峰消失, 且峰值向低结合能发生化学位移; C=O键中O原子的结合能为531.5 eV, C—O—C键中的O原子的结合能为533.4 eV。

主题词 表面及界面; X光电子能谱(XPS); PTCDA/ITO

中图分类号: TN304; O621.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)04-0753-04

引 言

光电子技术的迅猛发展, 有机半导体材料及器件的研究已取得了十分重要的成果。有机电致发光器件(OLED)、有机场效应管(OFET)、有机光敏场效应管(OPFET)等的研究与试制, 极大地拓宽了有机光电子学的发展空间。与无机半导体相比, 有机半导体器件具有制造工艺简单, 投入成本较低, 而且可以实现柔性大平面加工^[1-4]。

有机材料PTCDA, 分子式为C₂₄H₈O₆, 分子结构如图1所示^[5-7]。它是一种单斜晶系宽带隙有机半导体材料, 其价带和第一紧束缚导带之间的能量是2.2 eV, 而每个晶胞含有两个分子, 分子间重叠距离为0.321 nm。在常温下, 高度有序的PTCDA薄膜的空穴浓度为5×10¹⁴ cm⁻³, 其垂直基片的空穴迁移率在10⁻⁷~10⁻⁶ cm²·(V·s)⁻¹之间^[8], 对波长为632.8 nm的光透明。

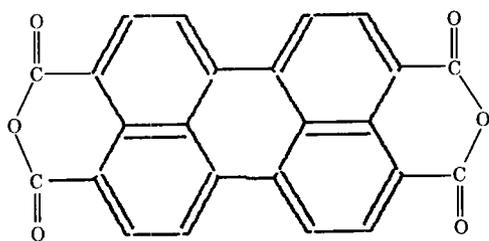


Fig 1 The molecular structure of PTCDA

在PTCDA/*p*-Si光电探测器的研制中, 作为阳极和光入射窗口的ITO膜其主要成分是In₂O₃, 其禁带宽度为3.75~4.0 eV^[9], 是一种透光性较好的材料, 在可见光区(λ=360~780 nm)透过率达到80%以上^[10], 红外反射(λ=1~2 μm)可超过90%。ITO薄膜同时也是一种高简并的n型半导体, 能与有机半导体材料PTCDA形成较好的欧姆接触。

本文是在已成功研制出PTCDA/*p*-Si有机/无机光电探测器的基础上, 利用X射线光电子能谱(XPS)对有机/无机光电探测器中PTCDA与ITO膜的表面和界面的电子状态进行了研究。

1 实 验

将光亮无氧化的*p*-Si作为衬底, 经化学清洗后, 迅速转移到真空室内。当真空度达到10⁻⁴ Pa时, 将纯度为99.5%的PTCDA加热蒸发, 在*p*-Si表面形成厚度为150 nm的PTCDA薄膜, 其中蒸发温度维持在450℃左右, 衬底温度控制在256℃。然后使用JS3X2100B型磁控溅射台制备ITO薄膜。在溅射沉积中, 使用质量比为9:1的In:Sn合金靶材, 溅射功率为100 W, 本底真空为1.2×10⁻⁴ Pa, 氩和氧的流量分别为40.2和0.42 cm³·min⁻¹, 溅射气压为0.5 Pa, 溅射电流为0.3 A, 溅射时间为25 min。经测试, ITO薄膜的方块电阻小于100 Ω/□。

XPS数据是通过英国V.G.公司生产的ESCALAB-220IXL高真空电子能谱仪采集的。该电子能谱仪的本底真

收稿日期: 2004-12-18, 修订日期: 2005-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(60276026)和甘肃省自然科学基金(ZS03FA25-012-G)资助项目

作者简介: 欧谷平, 1964年生, 兰州大学物理科学与技术学院副教授, 博士研究生 * 通讯联系人

空度优于 1×10^{-8} Pa, $MgK\alpha$ 线 ($h\nu = 1253.6$ eV) X 射线源采用 300 W (15 keV) 的功率。为了研究界面电子能谱结构, 在 3×10^{-7} Pa 的真空室里, 用动能为 3.0 keV 的 Ar^+ 离子束对 PTCDA/ITO 样品溅射 20 min, 其溅射面积为 0.75×0.75 cm², Ar^+ 离子束流密度为 $1.0 \mu A \cdot (0.75 \times 0.75 \text{ cm}^2)^{-1}$ 。XPS 数据通过 Scienta300 数据系统的相应软件进行处理。

2 结果与分析

图 2 为 PTCDA/ITO 样品原始表面的 XPS 全扫描谱。

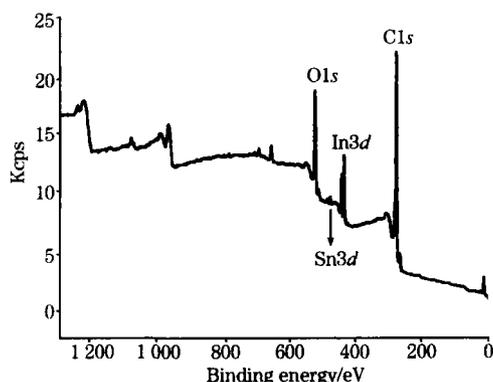


Fig 2 The XPS whole scanning spectrum at the raw surface of PTCDA/ITO

图中位于 285, 444, 490 和 532 eV 附近的谱峰分别对应 $C1s$, $In3d$, $Sn3d$ 和 $O1s$ 的结合能。其中 $C1s$ 谱峰和 $O1s$ 谱峰明显强于 $In3d$ 谱峰, 而 $Sn3d$ 谱峰最弱。说明样品中 PTCDA 的表面处孔隙不多, 基本上覆盖了 ITO 膜。

图 3(a), (b), (c), (d) 为 PTCDA/ITO 样品的 $C1s$, $O1s$, $In3d$ 和 $Sn3d$ 的 XPS 精细图谱。从 $C1s$ 精细谱中发现有两个强谱峰和一个伴峰, 对应的结合能为 284.6, 288.7 和 290.4 eV。其中位于 284.6 eV 的谱峰对应于芳香烃中 (即 C 与 C 原子间和 C 与 H 原子间结合) 的 C 原子结合能^[11, 12], 由于环中的 20 个 C 原子具有芳香族碳原子特征, 故可认为是环上的碳原子激发的。由于原子的化学位移随之成键的原子的电负性的增大而增大, 在酸酐中的 C 原子与 O 原子进行了结合, 故可以认为 288.7 eV 的谱峰是酸酐中的 C 原子的结合能^[13]。结合能为 290.4 eV 的伴峰说明存在 C 氧化现象。分析表明, 这三种 C 原子 (结合能分别为 290.4, 288.7 和 284.6 eV) 对应的峰面积比为 3: 7: 52。如果将酸酐中的 C 原子与氧化的 C 原子峰面积相加, 与环上的芳香 C 的峰面积比约为 1: 5.2, 这与环上两种 C 原子的个数比吻合, 所以 C 原子的氧化现象只发生在酸酐上的 C 原子。对 C 原子氧化的氧来源于 ITO 膜中释放出来并扩散到 PTCDA 中的氧。

$O1s$ 精细谱由两个峰组成, 主峰位于 531.5 eV, 伴峰位于 533.4 eV。由于 PTCDA 分子中存在 O 原子与一个 C 原

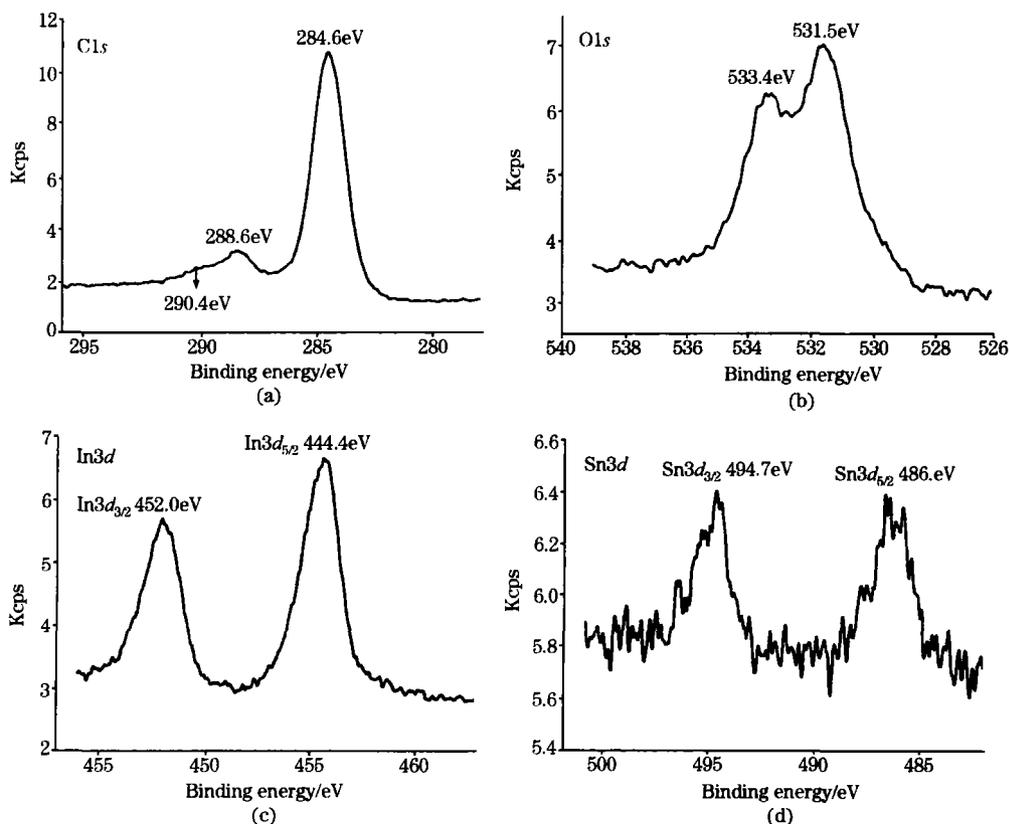


Fig 3 The fine spectrum of elements at the raw surface (a) $C1s$; (b) $O1s$; (c) $In3d$; (d) $Sn3d$

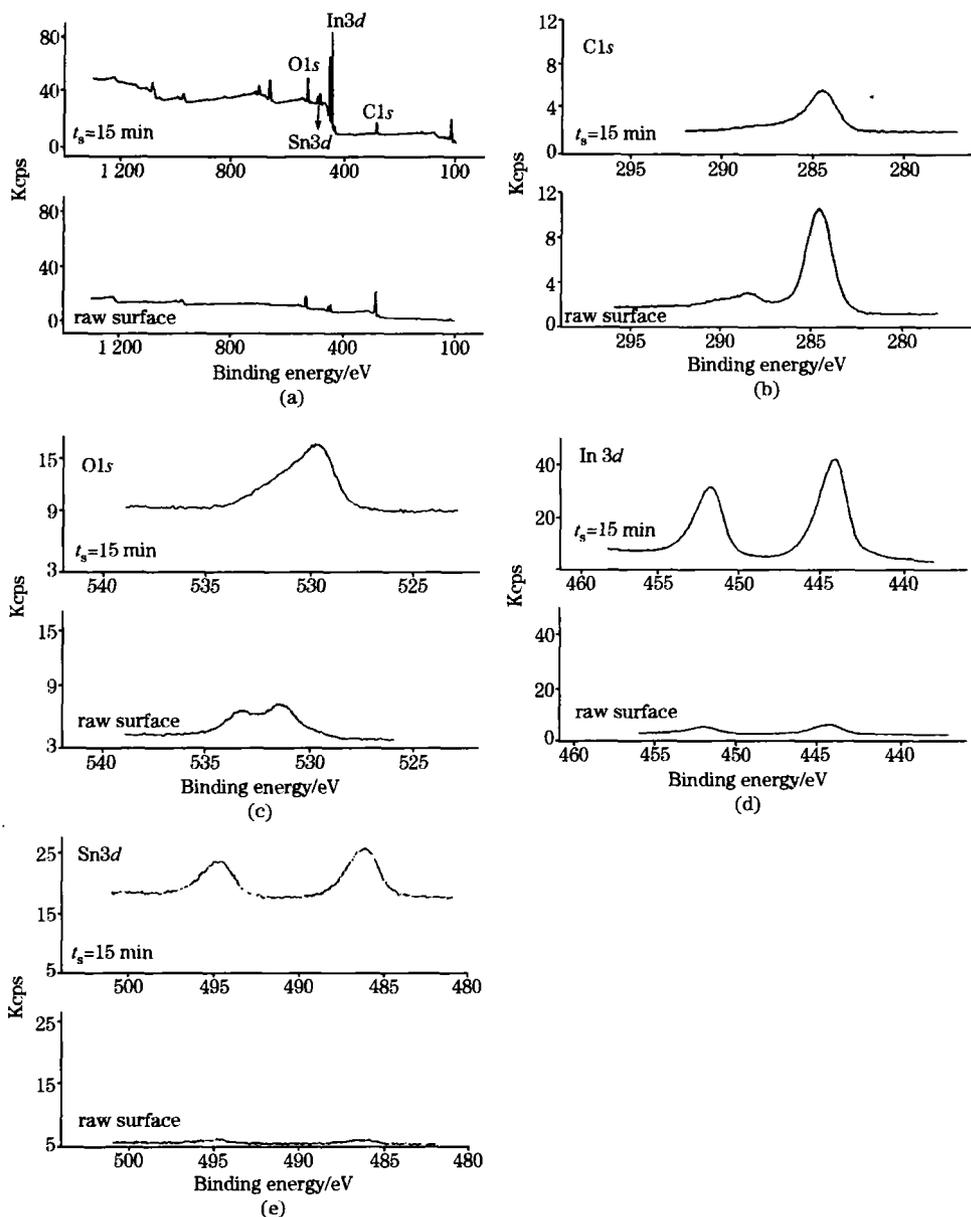


Fig 4 The XPS whole scanning spectrum (a) and the fine spectrum of C1s (b); O1s (c); In3d (d) and Sn3d (e) at the interface of PTCDA/ITO

子的双键结合和 O 原子与两个 C 原子单键结合的结构, 我们可以认为, 位于 531.5 eV 处的谱峰对应于 C=O 键中 O 原子的结合能, 位于 533.4 eV 处的谱峰对应于 C—O—C 键中的 O 原子的结合能。

图 4 分别给出了 PTCDA/ITO 样品界面的全扫描谱和 C1s, O1s, In3d 和 Sn3d 的精细谱, 为了比较, 图中还给出了样品原始表面的电子能谱。从图 4(a) 中发现, 在界面处的 C1s 谱峰强度比原始表面处弱很多, 表明被激发的 C 原子数目很少。而在界面处的 O1s, In3d, Sn3d 谱峰强度明显比样品的原始表面强, 说明此时主要受激发的是 ITO 中的原子。

从图 4(b) 中可以看出, 界面处 C1s 谱中较高结合能的峰消失, 且峰值中心向低结合能方向发生化学位移。说明与 O 原子相互作用的 C 原子减少。由于 ITO 膜表面存在 In 空位

等点缺陷^[14], 而 PTCDA 分子与缺陷的结合能大于其与完整表面的结合能, 使 PTCDA 分子在 ITO 缺陷位置形成强烈的结合。由 C1s 谱中较高结合能的峰消失, 可以判断, C1s 谱是由 PTCDA 中的环与 ITO 膜结合后环上的 C 原子激发的, 从而可以推测出与 ITO 中 In 空位等点缺陷结合的是 PTCDA 中的环。

图 4(c) 给出了样品界面处的 O1s 谱。从谱图中可以明显看出, 在界面处谱峰向低结合能方向发生了化学位移, 这主要是由于 ITO 膜中的 O 原子的次外层电子受激发射, In₂O₃ 和 SnO₂ 中 O 原子的结合能分别为 529.8 和 530.1 eV^[15], 比 PTCDA 中的 O 原子低。

图 4(d) 和 (e) 为样品界面处的 In3d 和 Sn3d 谱。从谱图中发现, 在界面处 In3d 和 Sn3d 的谱峰面积增加, 谱峰向低

结合能方向移动。其原因可能是氧的影响造成的, 由于 Ar 离子的选择性溅射效应, 使留在 ITO 膜中的氧逐渐减少^[15], 从而对 In₂O₃ 和 SnO₂ 产生还原效应。由于 In 和 Sn 的次氧化物具有相对较低的结合能, 导致 In3d 和 Sn3d 谱峰向低结合能方向移动。

本文用 XPS 方法研究了半导体材料 PTCDA 的性能, 得到一些有一定创新性的成果, 近年来, 用类似的方法研究其他材料也有报道, 例如文献[16]。

3 结 论

通过样品表面和界面的 XPS 精细谱图分析, 发现 环

上的 C 原子对应的结合能为 284.6 eV, 酸酐中的 C 原子的结合能为 288.7 eV, 同时, 存在来源于 ITO 膜中释放出来的氧对 C 原子的氧化现象, 在界面处 C1s 谱中较高结合能的峰消失, 且峰值中心向低结合能方向发生化学位移, 推测出与 ITO 中 In 空位等点缺陷结合的是 PTCDA 中的 环; O1s 精细谱中位于 531.5 eV 处的谱峰对应于 C=O 键中 O 原子的结合能, 位于 533.4 eV 处的谱峰对应于 C—O—C 键中的 O 原子的结合能, 在界面处由于 ITO 膜中的 O 原子的次外层电子受激发射, 致使 O1s 谱峰向低结合能方向发生了化学位移。

参 考 文 献

- [1] Jan Hendrik Schön, Christian Kloc. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(22): 3538.
- [2] Narayan K S, Kumar N. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(12): 1891.
- [3] Dimitrakopoulos C D, Purushothaman S, et al. Science, 1999, 238: 822.
- [4] Haddon R C, Perel A S, Morris R C, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(1): 121.
- [5] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [6] Hiroyuki Fuchigami, Sachiko Tanimura, Yasushi Uehara, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34: 3852.
- [7] ZHANG Furjia, et al(张福甲, 等). Semiconductor Photonics and Technology(半导体光子学及技术), 1997, 16(4): 248.
- [8] Mathine D L, Woo H S, He W. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(26): 3849.
- [9] LIU Shiyong, ZHAO Yi, LI Feng, et al(刘式壖, 赵义, 李峰, 等). Physics(物理), 2003, 32(5): 315.
- [10] Kim H, Pique A, Horwitz J S, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(23): 3444.
- [11] Le Q T, Avenda F M, Forsythe E M, et al. J. Vac. Sci. Technol., 1999, A17(4): 2314.
- [12] Watts J F, Castle J E, J. Mater. Sci., 1984, 19: 2259.
- [13] Arias A C, Roman L S, Kugler T, et al. Thin Solid Films, 2000, 371: 201.
- [14] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(11): 1348.
- [15] Wagner C D. Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. London: Heyden Press, 1977.
- [16] LI Xiaowei, LI Xirzheng, LAI Weidong, et al(李晓苇, 李新政, 赖伟东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 815.

Surface and Interface Analysis of PTCDA/ITO Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

OU Gurping^{1,2}, SONG Zhen³, GUI Weiming¹, ZHANG Furjia^{1*}

1. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

2. School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

3. School of Basic Courses, Beijing Institute of Machinery, Beijing 100085, China

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of surface and interface of PTCDA/ITO in PTCDA/*p*-Si organic or inorganic photoelectric detector was investigated. From C1s fine spectrum we found that the binding energy of C atoms in perylene rings was 284.6 eV; and the binding energy of C atoms in acid radical was 288.7 eV; moreover, some C atoms were oxidized by O atoms from ITO. The binding energy of O atoms in C=O bonds and C—O—C bonds was 531.5 and 533.4 eV, respectively. At the interface, the peak of high binding energy in C1s spectrum disappeared, and the main peak shifted toward lower binding energy.

Keywords Surface and interface; X-ray photoelectron spectroscopy(XPS); PTCDA/ITO

* Corresponding author

(Received Dec. 18, 2004; accepted May 26, 2005)