

# 國立交通大學

## 材料科學與工程學系

### 碩士論文

高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器研究

Development of amorphous selenium (a-Se) stack layers for  
the application of High-gain Avalanche Photoconductor devices

研究生：孫德翰

指導教授：潘扶民博士

中華民國 一百零一年 七月

高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器研究

Development of amorphous selenium (a-Se) stack layers for  
the application of High-gain Avalanche Photoconductor devices

研究生:孫德翰

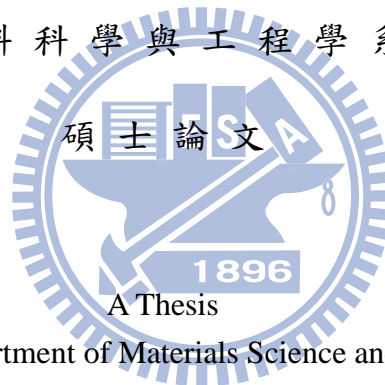
Student: Te-Han Sun

指導教授:潘扶民 博士

Advisor:Dr. Fu-Ming Pan

國立交通大學

材料科學與工程學系



Submitted to Department of Materials Science and Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 一 年 七 月

# 高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器研究

研究生:孫德翰

指導教授:潘扶民 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系碩士班

## 摘要

本研究開發應用於醫療 X 光檢測器之高增益雪崩放大非晶質光電導元件(high-gain avalanche rushing amorphous photoconductors, HARP), 以具有很高的光電轉換效率之非晶質硒(a-Se)為光電導材料, 在高電場條件下光激發產生的電洞, 在 a-Se 材料內高速運動, 與運動路徑上的原子發生碰撞, 形成碰撞游離(impact ionization)作用, 造成更多載子形成, 此種連續性碰撞游離過程即所謂的雪崩倍增(avalanche multiplication)電流訊號; 在低曝光劑量的 X 光顯影應用上, HARP 元件需有很高的光電轉換增益和極小的雜訊, 以提升影像對比, 而經由 a-Se 光電轉換層前、後電極接觸界面注入的電洞與電子所產生的暗電流是劣化影像品質的主要因素之一。本研究熱蒸鍍沉積非晶硒薄膜厚達 25  $\mu\text{m}$  且基板溫度低於 40°C, 以濺鍍  $\text{CeO}_2$  電洞阻障與  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻障層(blocking layer)有效抑制暗電流(dark current), 並塗佈分散電阻層(distributed resistive layer)成功地在高電場 70 V/ $\mu\text{m}$  下, 明暗電流比(ratio)高達 70 倍。

關鍵字: 非晶硒, 感光接收器, 暗電流, X光檢測器, 雪崩倍增,  $\text{CeO}_2$ 電洞阻障層,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 電子阻障層, 分散電阻層

# **Development of amorphous Selenium (a-Se) stack layers for the application of High-gain Avalanche Photoconductor devices**

Student : Te-Han Sun

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

This research fabricated high-gain avalanche rushing amorphous photoconductors (HARP) for medical x-ray detector applications, using amorphous selenium (a-Se) as the photoconductor material because of its high photoconversion efficiency. Under a strong electrical field, photogenerated holes travel in the photoconductor layer with a high velocity and collide with atoms on the drift path, resulting in more photogenerated carriers. The successive impact ionization process induces the so-called “avalanche multiplication” of the electrical signal. For medical x-ray imagers of low irradiation exposure, HARP devices should have a high photoconversion gain with a very small noise so that a high image contrast can be obtained. The injection of holes and electrons into the a-Se layer via the top and bottom contact electrodes is the primary noise source. We used thermal evaporation to deposit a-Se thin films with a thickness up to 25  $\mu\text{m}$  at temperatures below 40°C. The  $\text{CeO}_2$  hole blocking and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  electron blocking layers, which sandwiched the a-Se layer, were prepared by sputter deposition to minimize the dark current induced by the noise so that the ratio of the light current to the dark current can be enhanced. In addition, we also deposited a distributed resistive layer on the  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  layer to successfully improve the electrical breakdown voltage for the HARP structure. HARP devices fabricated in the study had a bright/dark current ratio as high as 70 at a bias field of 70  $\text{V}/\mu\text{m}$ .

Keywords :Amorphous Se, x-ray detector, high-gain avalanche rushing amorphous photoconductors (HARP), avalanche multiplication, hole blocking layer, electron blocking layer, distributed resistive layer.

## 誌謝

首先感謝指導教授-表面分析大師潘博士用心且不厭其煩地指導糾正，激勵了學生積極學習之心，感恩謝老師和許老師百忙之中撥空蒞臨指導學生，讓學生見識到什麼是深度、廣度和態度；學而不思則罔，思而不學則殆，德翰一定謹記在心並付諸實行。再來最該感謝東原學長，在合作計畫龐大進度壓力下依然耐心地帶我做實驗，且感謝德銘學長時常回實驗室給予實質上的鼓勵，感恩文賢學長專業建議、宥浦學長實驗方面的幫忙，昱儒學長精神上砥礪，更感謝建融、智傑、重守學長帶給實驗室的風範，並特別感謝榮傑、肇誠、洪笙學長敬業的態度，感謝政利、世昌、博翔、熊強學長的認真，十分感謝世杰和心弘的陪伴，胡恬的加入和均晏的幽默是實驗室重要活力來源之一。

擔任助教期間，感謝蒯老師的推薦和教導及余先生的協助，感謝導播承旻，助教珮嵐、冠毅、翊禾和韋呈，擔任科傳、廣告、新聞、文創遠距教學助教期間受益良多、合作愉快。感謝研究所同學，小杰、曉毛、賈斯汀、小羊、長哥、拔刺和牛博，不管是實驗還是生活上幫忙，可愛動物群帶來的歡樂和傳奇故事一言難盡。感謝大學戰友世杰、璿安、彥中、京儒等，沒有大家共同努力和砥礪，我也不會考上研究所，更別提研究所畢業；其中118兼工研院楊miss實驗檢測上的幫忙最功不可沒。感謝高中好兄弟兼室友阿凸、阿森，能一起到新竹讀書真的很棒!!此外感謝和尚的優秀，考試期間阿伯提供避風港；他鄉遇故知真的很溫暖。

最後感謝親愛的家人，平時生活的關心及經濟支援，並感謝德淳的機車及德超的建議，父母、大哥還有眾多親戚無形中的砥礪與幫忙真的是精神和經濟上最重要的支柱。

新竹什麼都沒有，但因為有大家，未來會像懷念台北一樣想念新竹吧，相信只要在路上努力用心的道路上，不管多遠都永不分離，溫暖用心的熱敷，讓夢想永不冷淡，未來不管是在中科院還是其他單位，我都會繼續努力，回報所有的感謝。

# 目錄

摘要 .....	I
Abstract.....	II
致謝 .....	III
第一章 緒論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 研究動機 .....	6
1.3 論文架構 .....	7
第二章 文獻回顧 .....	8
2.1 感光薄膜及 X 光檢測器發展 .....	8
2.1.1 高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器簡介 .....	14
2.2 非晶硒薄膜 .....	16
2.2.1 非晶硒薄膜結構 .....	16
2.2.2 非晶硒薄膜光電特性 .....	24
2.2.3 不純物參雜效應與結構分析 .....	35
2.3 電洞電子阻隔層及阻隔機制 .....	38
2.3.1 氧化銻電洞阻隔層結構與性質 .....	40
2.4 分散電阻層 .....	42
2.5 電極效應 .....	43
2.6 雪崩倍增效應 .....	46
2.7 沉積薄膜系統原理 .....	47
第三章 實驗方法 .....	49
3.1 實驗流程 .....	49
3.2 HARP 元件製作 .....	51
3.2.1 非晶硒薄膜沉積 .....	51
3.2.2 阻障層沉積 .....	52
3.2.3 分散式電阻層(Distributed resistive layer, DRL) .....	54
3.2.4 電極製作 .....	55
3.2.5 疊層膜的製備 .....	56
3.3 電性量測系統設計與製作 .....	57
3.4 材料分析 .....	60
3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡 .....	60
3.4.2 低掠角 X 光繞射儀 .....	61
3.2.3 紫外/可見光吸收光譜儀 .....	63
3.2.4 霍爾效應量測儀 .....	64
3.2.4 X 光光電子能譜儀 .....	65
3.2.5 原子力學顯微鏡 .....	67

第四章 結果與討論 .....	69
4.1 非晶硒薄膜製備與分析 .....	69
4.2 光源波長對 HARP 電性的影響 .....	72
4.3 分散電阻層對元件電性的影響 .....	74
4.4 阻隔層沉積優化與分析 .....	83
4.4.1 電子阻隔層特性與優化 .....	84
4.4.2 氧化銻電洞阻隔層結構與電性優化 .....	93
4.4.3 氧化鋅電洞阻隔層 .....	110
第五章 結論 .....	113
第六章 未來工作 .....	115
參考文獻 .....	116



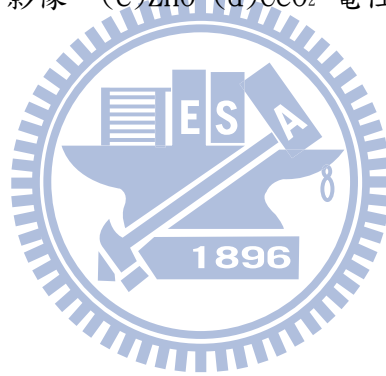
# 圖目錄

圖 1-1 X 光檢測示意圖 .....	1
圖 1-2 X 光檢測器面板透視圖 .....	2
圖 1-3 直接轉換式感測面板結構圖 .....	3
圖 1-4 X 光顯影系統示意圖 .....	3
圖 1-5 直接轉換式感測面板橫截面示意圖 .....	4
圖 1-6 HARP 橫截面示意圖 .....	5
圖 2-1 直接式光電轉換 (Direct convert) .....	14
圖 2-2 間接式光電轉換 (Indirect detection) .....	15
圖 2-3 分子軌域 .....	16
圖 2-4 鍵結組態 .....	17
圖 2-5 非晶硒鏈狀 (chain-like) 及 Se <sub>8</sub> 環狀 (ring-like) 分子結構 .....	18
圖 2-6 硒分子結構 .....	19
圖 2-7 a-Se 能階密度對於載子濃度關係 .....	20
圖 2-8 載子在缺陷能階躍遷示意圖 .....	20
圖 2-9 製程時基板溫度對 $\mu \tau E/L$ 影響 .....	21
圖 2-10 HARP 相對靈敏度與波長關係 .....	24
圖 2-11 光進入 HARP 後吸收狀況示意圖 .....	26
圖 2-12 不同 X 光感光材料吸收係數 $\alpha(\lambda)$ .....	27
圖 2-13 (a)HARP 量子效率與波長 $\eta_0(\lambda)$ , (b)波長與吸收係數 $\alpha(\lambda)$ .....	27
圖 2-14 HARP 量子效率與電場、波長關係 $\eta = \eta_0(\lambda, E)$ .....	28
圖 2-15 a-Se 游離係數與電場關係 $\gamma = \gamma_0(F)$ .....	29
圖 2-16 HARP 電洞游離係數 .....	30
圖 2-17 各種半導體電子電洞生成能 .....	30
圖 2-18 倍增因子與電場關係 $M(F)$ .....	33
圖 2-19 倍增因子與厚度關係 $M(L, F)$ .....	33
圖 2-20 HARP 臨界雪崩電場與厚度關係 $E_m(d)$ .....	34
圖 2-21 電流訊號與光源照度關係 $I(1x)$ .....	34
圖 2-22 (1)非晶硒(2)曝光 10 mW 五分鐘的多晶硒(3)曝光 10mW 三十分鐘多晶硒 ...	36
圖 2-23 非晶硒薄膜拉曼分析 .....	36
圖 2-24 (a)載子傳輸, (b)電場分佈示意圖 .....	39
圖 2-25 CeO <sub>2</sub> 晶體結構示意圖 .....	41
圖 2-26 CeO <sub>x</sub> 晶格常數 .....	41
圖 2-27 CeO <sub>2</sub> XRD 分析 .....	41
圖 2-28 DRL(RIL)結構示意圖 .....	42
圖 2-29 電子束偵測訊號及固態電極 .....	43
圖 2-30 金屬與半導體接合前後能隙結構 .....	44



圖 2-31 各種電極 2000V 定電壓 I-t 圖 .....	45
圖 2-32 (a)穿隧效應, (b)avalanche multiplication.....	46
圖 2-33 (a)磁控濺鍍機, (b)磁控濺鍍原理.....	47
圖 2-34 熱阻式蒸鍍系統.....	48
圖 3-1 HARP 疊層膜結構示意圖 .....	56
圖 3-2 量測系統示意圖 .....	57
圖 3-3 (a)綠光 LED, (b)藍光 LED, (c)照度計, (d)藍綠光 LED 光譜分布, (e)I-t 電流隨時間變化電性圖, (f)I-V 電流隨電場變化電性圖.....	58
圖 3-4 低掠角 X 光繞射法示意圖.....	61
圖 3-5 薄膜光學吸收示意圖 .....	63
圖 3-6 霍爾效應靜力平衡示意圖 .....	64
圖 3-7 AFM 工作原理 .....	67
圖 3-8 Innova AFM 運作系統 .....	69
圖 4-1 180°C、200°C、210°C 非晶硒薄膜 XRD 分析.....	70
圖 4-2 (a)180°C, (b)200°C, (c)210°C 沉積非晶硒薄膜 AFM 分析.....	71
圖 4-3 非晶硒薄膜 XPS 分析.....	71
圖 4-4 非晶硒薄膜吸收光譜.....	72
圖 4-5 HARP 結構.....	72
圖 4-6 (a)不同轉速 DRL 元件結構, (b)無 DRL (c) 8wt%4000 rpm (d)2000 rpm 10 秒元件電性 .....	75
圖 4-7 不同轉速 DRL 電性圖彙整.....	76
圖 4-8 兩階不段同轉速元件.....	77
圖 4-9 旋塗(a) 2wt% (b) 4wt% (c) 6wt% 500rpm 5 秒後 2000rpm 10 秒電性 I-t、I-V .....	81
圖 4-10 HARP 疊層膜能階結構.....	83
圖 4-11 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 沉積 (a) 50nm 後表面形貌(b)斷面, (c)100nm 表面形貌(d)斷面, (e)200nm 表面形貌(f)斷面, (g)300nm 表面形貌(h)斷面的 SEM 影像.....	86
圖 4-12 不同厚度 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> XRD 分析.....	86
圖 4-13 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 沉積(a)90nm 後表面形貌(b)斷面, (c)兩階段沉積 90nm 表面形貌(d)斷面, (e)三階段沉積 90nm 表面形貌(f)斷面 SEM 影像 .....	87
圖 4-14 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (a) 9 分 47 秒表面形貌(b)斷面, (c) 29 分 21 秒連續沉積 260nm 表面形貌(d)斷面, (e) 9 分 47 秒 x3 三階段沉積 260nm 表面形貌(f)斷面 SEM 影像.....	89
圖 4-15 沉積 90nm、連續沉積 260nm 和三階段沉積 260nm Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> XRD 分析 .....	90
圖 4-16 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (a)沉積 9 分 47 秒 90nm, (b) 29 分 21 秒連續沉積 260nm, (c) 9 分 47 秒 X3 三階段沉積 260nm 電性 I-t、I-V .....	91
圖 4-17 以氧通量(a)0 sccm 的表面形貌(b)斷面, (c) 5 sccm 表面形貌(d)斷面, (e) 10 sccm 表面形貌(f) 斷面, 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 薄膜.....	94
圖 4-17 以氧通量(g)15 sccm 的表面形貌(h)斷面, (i) 20 sccm 表面形貌(j)斷面, (k)	

30 sccm 表面形貌(l)斷面，濺鍍 CeO <sub>2</sub> .....	95
圖 4-17 以氧通量(m)40 sccm 表面形貌(n)斷面，(o) 0 sccm 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 後 200oC 大氣熱處理 30 分鐘表面形貌(p)斷面，(q) 20 sccm200oC 大氣熱處理 30 分鐘表面形貌。 .	96
圖 4-18 不同氧通量濺鍍 50nm CeO <sub>2</sub> XRD 分析 .....	97
圖 4-19 (a)無 CeO <sub>2</sub> (b)有 CeO <sub>2</sub> 的 HARP 電性 I-t、I-V.....	98
圖 4-20 以氧通量(a)10，(b)20，(c)30 和(d)40 sccm 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 的 HARP 電性 I-t、I-V .....	100
圖 4-21 以氧通量(a)5，(b)10，(c)15 和(d)20 sccm 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 的 HARP 電性 I-t、I-V .....	102
圖 4-22 (a)以氧通量 5、10、15 和 20 sccm 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 吸收光譜(b)能隙光譜.....	103
圖 4-23 以氧通量(a)0 濺鍍未退火(b)大氣 200°C 熱處理 30 分鐘，(c)20:20 未退火(d)大氣 200°C 熱處理 30 分鐘，(e)以上四者 XRD 分析.....	106
圖 4-23 氧通量(f)0sccm 濺鍍 (g)濺鍍後 200°C 大氣熱處理 30 分鐘，(h)20sccm 熱處，(i)濺鍍後 200°C 大氣熱處理 30 分鐘，(f)(g)彙整如(j)，(h)(i)彙整如(k).....	107
圖 4-24 以氧通量 20sccm 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 後熱處理對光學能隙的影響.....	108
圖 4-25 (a)ZnO (b)CeO <sub>2</sub> SEM 影像，(c)ZnO (d)CeO <sub>2</sub> 電性 I-t、I-V.....	111



## 表目錄

表 1-1 傳統 HARP 疊層結構商用規格.....	4
表 2-1 各項數位 X 光檢測系統規格[14]資料源自 Rowlands, Yorkston .....	9
表 2-2 具有潛力的薄膜材料在 X 光能量 20 KeV 時的物理性質.....	9
表 2-3 各類 X 光顯影檢測材料性質.....	10
表 2-4 各類 X 光檢測材料及製備方式.....	11
表 2-1 元素硒物理性質 .....	22
表 2-2 硒元素同素異形體.....	23
表 2-3 非晶硒合金載子物理特性 .....	35
表 2-4 非晶硒參雜元素砷臨界游離能.....	37
表 2-5 a-Se 及 a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 物理性質.....	37
表 2-6 各類 X 光檢測材料暗電流 .....	38
表 2-7 Trapping 現象 .....	40
表 2-8 金屬電極與 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 接觸時的 $\phi_b$ 及 $\phi$ .....	44
表 2-9 各種電極 2000V 定電壓研究 .....	45
表 3-1 製程順序 .....	49
表 3-2 實驗流程 .....	50
表 3-3 熱蒸鍍非晶硒薄膜參數.....	51
表 3-4 濺鍍 CeO <sub>2</sub> 參數 .....	52
表 3-5 濺鍍 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 參數.....	53
表 3-6 DRL 旋轉塗佈參數 .....	54
表 3-7 上電極鋁濺鍍參數 .....	55
表 3-8 HARP 疊層膜製作順序.....	56
表 4-5 不同轉速塗佈 8wt%DRL .....	75
表 4-6 兩階不段同轉速塗佈 6wt%DRL HARP.....	77
表 4-7 DRL 不同濃度.....	80
表 4-8 三階段濺鍍 Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	88
表 4-10 有無 CeO <sub>2</sub> 疊層膜 .....	97
表 4-11 不同氧通量濺鍍 CeO <sub>2</sub> 薄膜 HARP .....	99
表 4-12 不同氧通量濺鍍 CeO <sub>2</sub> 薄膜 HARP .....	101
表 4-13 不同氧通量濺鍍 CeO <sub>2</sub> 薄膜 Hall 量測及 UV 分析 .....	104
表 4-14 不同熱處理 CeO <sub>2</sub> .....	105
表 4-15 不同電洞阻障層濺鍍參數 .....	110

## 專有名詞英文縮寫

a-Se	Amorphous Selenium	非晶硒
AMA	Active matrix array	主動陣列
AMFPIs	Active matrix flat-panel imagers	主動陣列面板顯示器
DOS	Density of states	能階密度
DRL/RIL	Distributed resistive layer/Resistive interface layer	分散電阻層
EBL/p-layer	Electron Blocking Layer	電子阻障層
EHPs	Electron-hole pairs	電子電洞對
FPXIs	Flat panel x-ray imagers	平板 X 光顯示器
HARP	High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor	高增益雪崩式放大非晶質光電導
HBL/n-layer	Hole Blocking Layer	電洞阻障層
ITO	Indium-tin-oxide	
IVAP	Intimate valence alternation pair	
TFT	Thin film transistor	
TOF	Time-of-flight	
VAP	Valence alternation pair	

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

根據 Safa Kasap 等人於 2011 表示[1]，近十年來醫療 X 光數位顯影唯一商業化的產品以穩定化非晶硒（stablized a-Se）及其不純物摻雜的高增益雪崩放大非晶質光電導元件（High Avalanche Rushing Amorphous Photoconductors）為主，其高靈敏度（Sensitivity）、光電轉換效率（Quantum efficiency）及雪崩倍增（Avalanche multiplication）放大訊號特性特別適用於乳腺 X 光攝影（mammography）和需即時立體（real-time 3D）顯影的斷層 X 光顯影（tomosynthesis）。

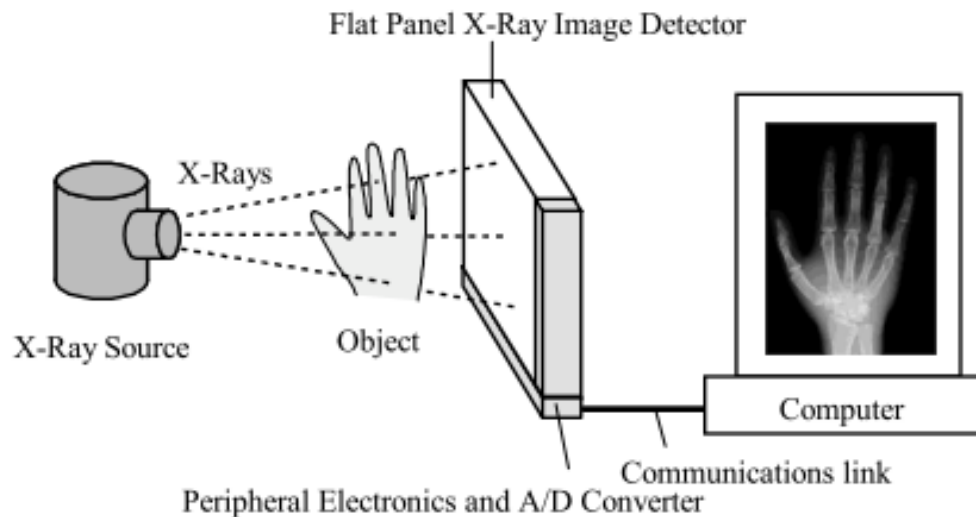


圖 1-1 X 光檢測示意圖[2][3]

顯影原理如圖 1-1 所示，X 光經過不同軟硬組織器官時，受到硬組織大量吸收，軟組織穿透，最後由主動陣列（Active matrix array）如圖 1-2 組成的檢測器面板（Flat panel x-ray imagers 圖 1-3）接收，每個像素（pixel）偵測到的明暗訊號對比（Signal contrast），經放大器（Amplifier）放大後，電腦彙整處理，最後由螢幕輸出顯示 X 光數位影像[1]如圖 1-4。

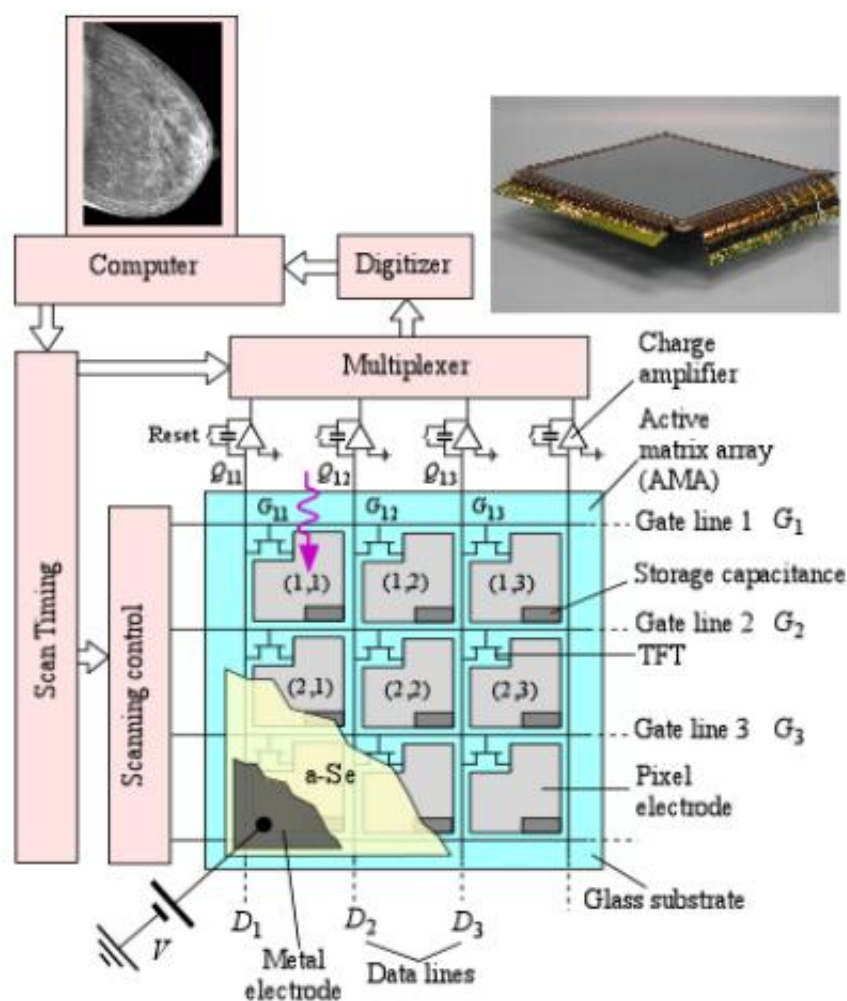


圖 1-2 X 光檢測器面板透視圖[1]

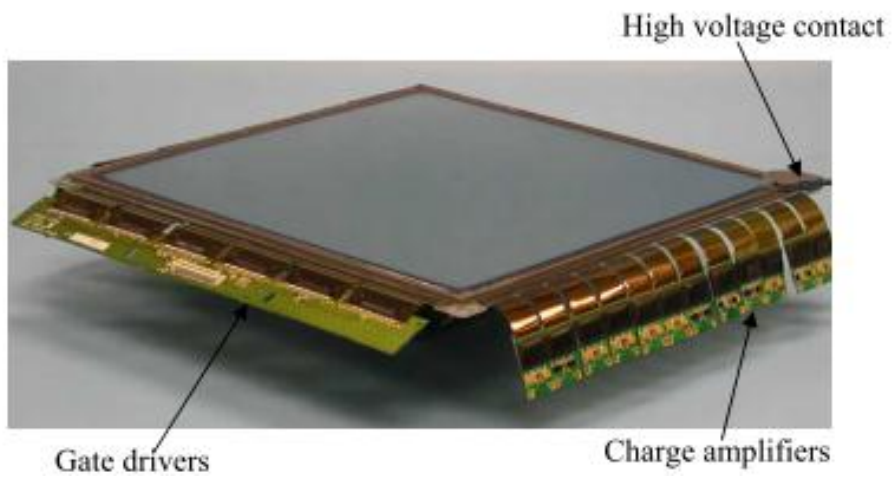


圖 1-3 直接轉換式感測面板結構圖[4]

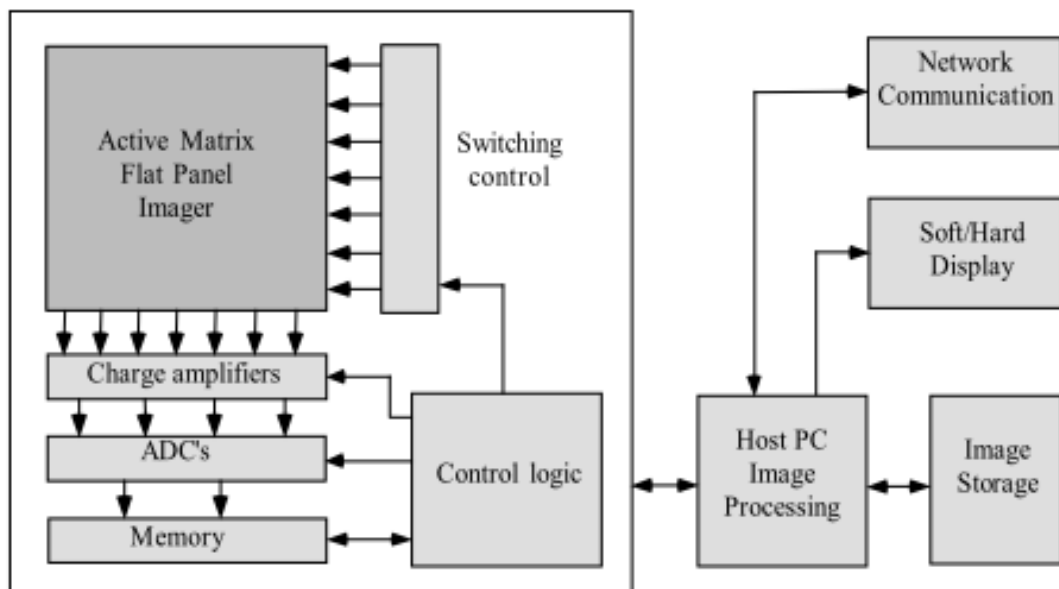


圖 1-4 X 光顯影系統示意圖[4][5]

如圖 1-5 所示商業化 HARP 主要由厚度約 100 - 500 $\mu\text{m}$  的非晶硒 (a-Se) 薄膜參雜 0.2-0.5%As (穩定劑 stablizer) 及 10 - 50 ppm Cl (電洞遷移率提升劑 hole mobility enhancer) 再加上前後極薄的阻隔層組成，結構與製備方式如表 1-1 所示；

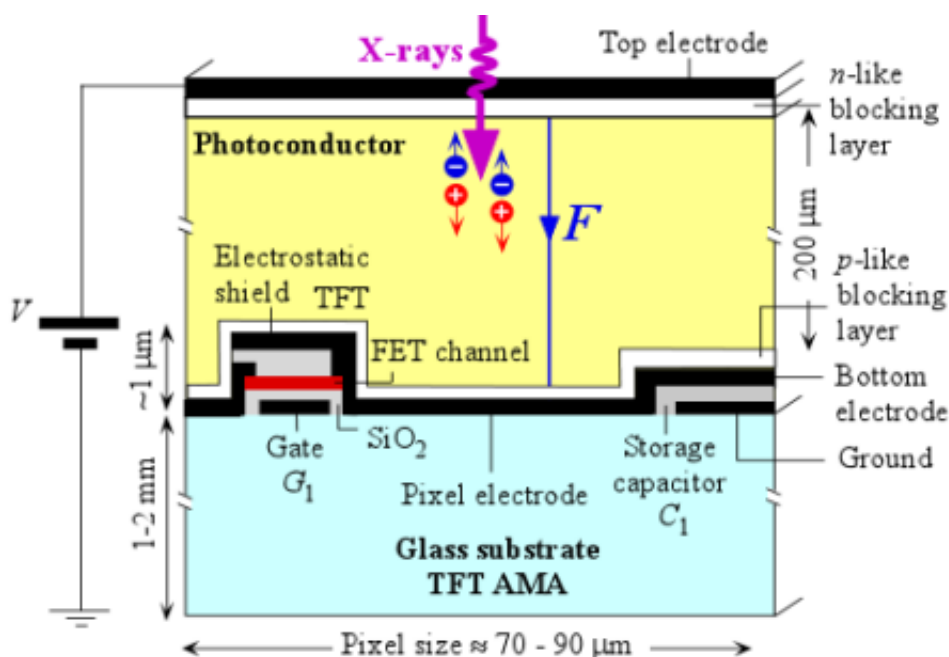


圖 1-5 直接轉換式感測面板橫截面示意圖[1]

表 1-1 傳統 HARP 疊層結構商用規格[1]

Layer function	Prepare	Film compene	thickness
HBL / n-layer	Thermal evaporation	CeO <sub>2</sub>	20-50 nm
AL / i-layer		a-Se:0.2-0.5%As, 10-50ppm Cl	100-500 $\mu\text{m}$
EBL/ p-layer		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	100-500 nm

添加微量砷元素提升非晶硒薄膜的玻璃轉換溫度以增其強熱穩定性及失效電場 (breakdown field)，但同時降低了電洞遷移率和生命週期，因此參雜



約 10 – 50 ppm 的 Cl 改善電洞遷移率。其中熱蒸鍍 20-50 nm 厚的氧化鈣 (CeO<sub>2</sub>) 薄膜作為電洞阻隔層 (Hole blocking layer / n-like layer) 及熱蒸鍍 100 - 500 nm 厚的硫化銻 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 薄膜作為電子阻隔層 (Electron blocking layer / p-like layer) 降低雜訊，以提高明暗對流比。

此 n-i-p 疊層結構類似傳統 n-i-p 光電二極體 (photodiode)，但雪崩放大非晶質光電導最大的不同是，光在非晶硒內生成的電子電洞可藉由外加高電場 (50 – 100 V / μm) 使電洞遷移路徑上和原子發生碰撞游離 (impact ionization) 倍增光電流訊號。本研究希望以固態形式電極 (圖 1-6 右)，取代傳統電子束偵測訊號 (圖 1-6 左)，然而固態形式電極訊號傳輸時有較高雜訊 (noise) 干擾，尤其是在元件與電極介面在高電壓操作後易產生不可逆破壞。

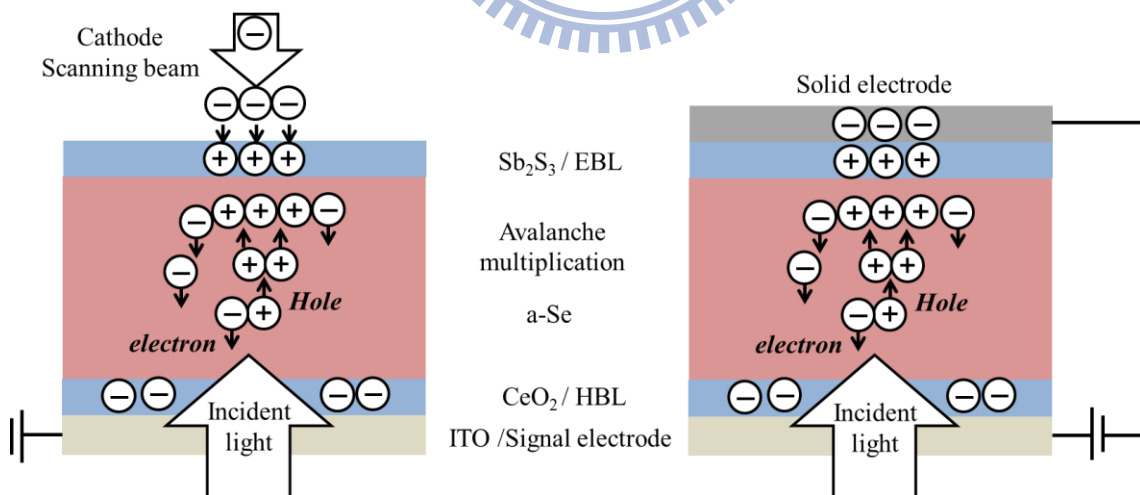


圖 1-6 HARP 橫截面示意圖

## 1.2 研究動機

在醫療診斷實務上，低劑量高解析度數位立體 X 光動態顯影有迫切需求；所以本研究以開發低曝光劑量，高靈敏度感光薄膜為目的，需藉由優化非晶硒薄膜而提高光電流訊號，並藉由改善電洞和電子阻障層以克服檢測雜訊的暗電流，以增加明暗電流比；章節 4.1 將討論不同製程溫度非晶硒薄膜分析，章節 4.2 討論光源對 HARP 電性的影響。章節 4.3 將說明第四層分散電阻層（DRL）結構引入的作用有兩項：(1) 做為濺鍍電極的緩衝層，(2) 1-2  $\mu\text{m}$  的厚度及均勻平整的表面形貌可增加元件失效電壓。最後章節 4.4 分別分析濺鍍  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻隔層及  $\text{CeO}_2$  電洞阻隔層對於 HARP 電性的影響。



### 1.3 論文架構

本論文分成五章

第一章 緒論：HARP 介紹及研究動機。

第二章 文獻回顧：介紹緒論中 X 光檢測系統感測原理及 HARP 各層結構與性質。

第三章 實驗方法：說明 HARP 製程方法及實驗儀器；

第四章 結果與討論：架構主要分成兩部分 (1)降低電流，並提升失效電場；(2)提升光電流訊號，以增加訊號增益；針對各參數變化，電性優化作分析與討論

第五章 結論：根據本研究與文獻比較、下結論。

第六章 未來工作：提供未來可能可以優化 HARP 的材料及製程方式。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 感光薄膜及 X 光檢測器發展

1980 年代 Juska 和 Arlauskas 發現非晶硒( amorphous-selenium , a-Se ) 薄膜雪崩倍增現象[6][7]，他們研究以聚對苯二甲酸乙二酯樹酯 (polyethyleneteraphalate,PET)夾著非晶硒疊層膜作為薄電阻層的原型 a-Se 結構，然而此種結構抑制了 a-Se 的雪崩特性；非晶硒( amorphous-Selenium ) 及其不純物參雜如 As、Te、As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等為光感測材料主要於 1980 年代第一次開始應用於 Hitach's Saticon TV pickup tubes[8]，在光檢測器 (photoreceptor) 應用方面，因 a-Si:H 具有較佳紅光及紅外光靈敏度，以非晶硒及其合金為主的感光元件也面臨挑戰，但其臨界雪崩電場(avalanche threshold)仍低於 a-Si:H；2000 年以來非晶硒光電導 ( a-Se photoconductors ) 主要應用於 X 光檢測。實際應用實例如：高靈敏度攝像管( TV pickup tubes ) HARPICON；醫療顯影 X-icon；光導攝像管 ELIC (electrophotographic light-to-image converter)；醫療顯影在不同檢測器官組織有不同要求，如表 2-1 各項數位 X 光檢測系統規格[2]，；表 2-2 和 2-3 為各類具有商業化潛力 X 光檢測材料性質[1]，表 2-4 為各類 X 光導體製備方法及性質[4]。

表 2-1 各項數位 X 光檢測系統規格[14]資料源自 Rowlands,Yorkston[3]

Clinical Task	Chest radiology	Mammography	Fluoroscopy
Detector size	35 cm 43 cm	18 cm x 24 cm	25 cm x 25 cm
Pixel size	200 $\mu$ m x 200 $\mu$ m	50 $\mu$ m x 50 $\mu$ m	250 $\mu$ m x 250 $\mu$ m
Number of pixels	1750x2150	3600x4800	1000x1000
Readout time	~ 1 s	~ 1 s	~ 1/30 s
X-ray spectrum	120 kVp	30 kVp	70 kVp
Mean exposure	300 $\mu$ R	12 mR	1 $\mu$ R
Exposure range	30 -3000 $\mu$ R	0.6 – 240 mR	0.1 – 10 $\mu$ R

表 2-2 具有潛力的薄膜材料在 X 光能量 20 KeV 時的物理性質[4]

	a-Se	CdS	CdSe	CdTe	GaAs	GaSe	Ge	HgI <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>	TlBr	ZnTe
Density (g / m <sup>3</sup> )	4.3	4.82	5.81	6.06	5.31	4.6	5.3	6.3	6.1	7.5	6.34
1/ $\alpha$ ( $\mu$ m)	48	127	56	78	44	49	49	33	28	21	6.34
E <sub>g</sub> (eV)	2.3	2.3	1.8	1.5	1.42	2.0	0.7	2.1	2.3	2.7	2.26

表 2-3 各類 X 光顯影檢測材料性質[1][9][10]

Photoconductor /state /preparation	$\delta$ at 20 keV $\delta$ at 60 keV	$E_g$ (eV)	$W_{\pm}$ (eV)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Resistivity ( $\Omega$ cm)	Electron $\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs) $\mu_h\tau$ (cm <sup>2</sup> /V)	Hole $\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs) $\mu_h\tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
Stabilized a-Se Vacuum deposition [37]	49 $\mu$ m 998 $\mu$ m	2.22	45@10V/ $\mu$ m 20@30V/ $\mu$ m	4.3	$10^{14}$ - $10^{15}$	0.003-0.006 $0.3 \times 10^{-6}$ - $10^{-5}$	0.12 $10^{-6}$ - $6 \times 10^{-5}$
HgI <sub>2</sub> Polycrystalline, PVD [38]	32 $\mu$ m 252 $\mu$ m	2.1	5	6.3	$\sim 4 \times 10^{13}$	88 $\sim 10^{-5}$ - $10^{-4}$	3-4 $\sim 10^{-6}$
HgI <sub>2</sub> Polycrystalline, SP [38-41]	32 $\mu$ m 252 $\mu$ m	2.1	5	6.3	$\sim 4 \times 10^{13}$	unknown $\sim 10^{-6}$ - $10^{-5}$	unknown $10^{-7}$
Cd <sub>95</sub> Zn <sub>0.5</sub> Te Polycrystalline, Vacuum deposition	80 $\mu$ m 250 $\mu$ m	1.7	5	5.8	$\sim 10^{11}$	unknown $\sim 2 \times 10^{-4}$	unknown $3 \times 10^{-6}$
HgI <sub>2</sub> Polycrystalline, PVD [42,43]	28 $\mu$ m 259 $\mu$ m	2.3	5	3-5	$10^{11}$ - $10^{12}$	unknown $7 \times 10^{-8}$	0.02-0.15 $2 \times 10^{-6}$
PbO Polycrystalline, Vacuum deposition	12 $\mu$ m 218 $\mu$ m	1.9	8-20	4.8	$10^{12}$	unknown $\sim 5 \times 10^{-7}$	unknown small
TlBr Polycrystalline Vacuum deposition [44]	18 $\mu$ m 317 $\mu$ m	2.7	6.5	unkno wn	unknown	unknown small	unknown $1.5$ - $3 \times 10^{-6}$

表 2-4 各類 X 光檢測材料及製備方式[4]

Photoconductor	Typical or possible preparation	Comment and reference
a-Se	真空沉積高鍍率(2-4 $\mu$ m/min) 低基板溫度(60-70 $^{\circ}$ C)	易於大面積真空沉積[47-49] X-ray vidicon (X-icon) [50-51]
a-Si:H	silane PECVD 低度率 高基板/退火溫度(>200 $^{\circ}$ C)	易於大面積沉積 低 X 光吸收度[52]
a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	真空沉積高鍍率(~1 $\mu$ m/min) 高基板溫度(180-190 $^{\circ}$ C)	高暗電流，低電洞遷移率[49]
CdS	燒結製程於高分子binder layer,可大面積化	1960-70 年代舊製程 低暗電流
CdSe	濺鍍或熱蒸鍍	1 吋 X-vidicon 低暗電流[53,54]
CdTe	濺鍍或熱蒸鍍 高基板/退火溫度	多晶結構,僅可傳輸電子 高 X 光吸收度[55,56]
Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Te	單晶幾乎為本質半導體	直徑 10cm,厚度 1-2mm 低電流[57]
CdZnTe	真空沉積非晶薄膜	Zn 增加能隙,降低暗電流,非晶 結構應用於新式 vidicon[58]
PbO	真空沉積	多晶,X-ray fatigue [59,60] 尺寸局限於厚度、面積 5-8 吋
PbI <sub>2</sub>	zone-refine crystal 高基板/退火溫度(>200 $^{\circ}$ C)	多晶,尺寸局限於 5X5cm X 光吸收度佳[61-63]
TlBr	單晶成長	直徑 1 吋, 0.3-3mm 厚 wafers [64-66]
ZnO	燒結於光導性 binder layer 可用於大面積應用	1970 年代舊製程

綜合以上表格，非晶硒仍為目前最適合的光感測薄膜材料，但仍需克服轉換增益(conversion gain)不足的挑戰；多晶碘化汞(poly-HgI<sub>2</sub>)有絕佳靈敏度、解析度、夠低的暗電流，為第二適合研究對象，然而多晶感測器需要均勻且細小的晶粒克服影像延遲 ( image lag )、不均勻響應 ( non-uniform response ) 等最主要的問題[2]。

理想商業化 X 光檢測器需如下要求[2][3][8]：

(1) X 光衰減深度 ( absorption depth  $\delta$  ) 遠小於感光薄膜厚度 ( device layer thickness ) ；即 X 光能完全被檢測器吸收。

(2) 檢測器須夠高的靈敏度 (Sensitivity) ，夠低的電子電洞對生成能 (EHPs creation energy  $W_{\pm}$ ) ，X 光光能足以克服  $W_{\pm}$  轉換成足夠量的電子電洞對；原理詳見章節 2.2 。

(3) 光載子被兩端電極收集前遷移的過程須盡量避免再結合 (bulk recombination) 而降低光電流訊號；其中再結合的機率正比於電子電洞濃度乘積；通常 X 光瞬間曝光劑量夠低，再結合的現象可忽略。

(4) 相對於遷移，光載子擴散現象可忽略，須避免載子橫向擴散降低影像空間解析度。

(5) X 光顯影與時間有關的響應 ( time-dependent response ) ，如影像殘影 ( image ghosting ) 和延遲 ( lag ) 與載子捕獲速率  $1/\tau$  (carrier trapping rate) 有關；故希望  $\mu \tau F$  (schubweg)  $\gg L$  ( 感測器厚度 ) ，或是  $\tau$  (載子生命週期 carrier life time)  $\gg t_T$  (最大傳輸時間 transit time) ，以降低殘影效應，延遲在合理範圍以下。

(6) X 光感測須避免殘影[11]、X 光疲勞 (X-ray fatigue) 甚至 X 光損傷 (X-ray damage) 及；殘影是由前次 X 光曝光造成局部靈敏度下降的現象，而 X 光疲勞是由於高 X 光劑量曝光下造成隨著使用次數增加靈敏度遞減。



(7)雜訊來源有四個：(a)工作電壓產生的暗電流 ( dark current )，(b)熱擾動釋放的雜訊( thermal current / noise )干擾，(c)量測系統與外界電壓差過大產生的漏電流( leakage current )，(d)電磁波干擾產生的雜訊；理想上暗電流須維低於  $1 \text{ nA} / \text{mm}^2$  以符合檢測需求。

(8)疊層薄膜製成溫度不可過高以免損害 AMA panel，每層膜面需足夠均勻性，且疊層膜間和 AMA panel ( 感光面板面積約  $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$  以上)有足夠附著力及機械強度。



### 2.1.1 高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器簡介

高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器可簡稱為 HARP ( High avalanche rushing amorphous photoconductors ) ; HARP 元件依照光機制差異分成 (1) 直接式光電轉換(圖 2-1) , (2) 間接式光電轉換(圖 2-2)兩種 ; (1)直接式結構為  $\text{CeO}_2 / \text{a-Se} / \text{Sb}_2\text{S}_3$  , X 光穿過上透明電極 ITO 及  $\text{CeO}_2$  後被 a-Se 吸收產生電子電洞對 ( EHPs ) , 在高加速電場 ( $> 70 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) 下載子遷移碰撞原子 , 發生碰撞游離 ( impact ionization ) , 生成更多載子 , 倍增的光載子藉由 a-Se 上層  $\text{CeO}_2$  阻隔電洞 , 傳輸電子 ; 下層  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  正好相反 , 阻隔電子 , 傳輸電洞 ; 高逆偏壓加在 p-i-n 結構上 , 將 a-Se 中生成的光載子迅速分離以降低再復合的機會 ; 機制詳閱 2.3 節。

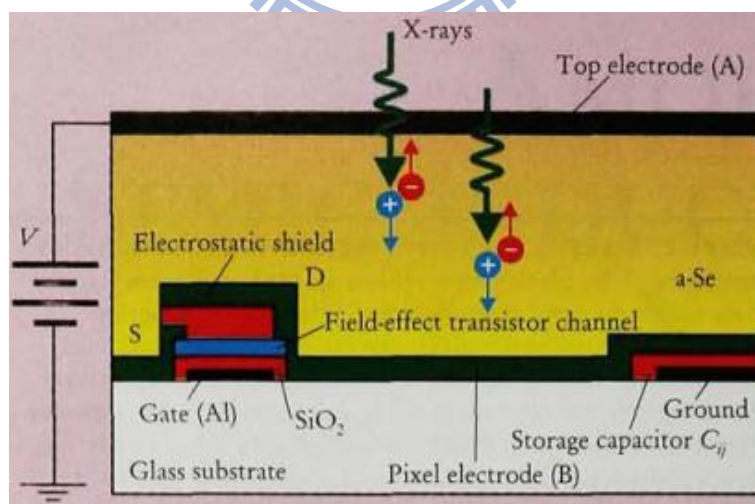


圖 2-1 直接式光電轉換 ( Direct convert ) [4]

(2)間接式與(1)直接式 HARP 相比 , 其入光面  $\text{CeO}_2$  層上面多了 CsI:Na 或

CsI:Tl 柱狀膜層；X 光經過此層時先被吸收，再轉換成藍光 450 nm 或綠光 550nm，之後才間接由主要吸光層(光電轉換層)a-Se 吸收產生電子電洞對，並經高電場分離，轉換成電流訊號。

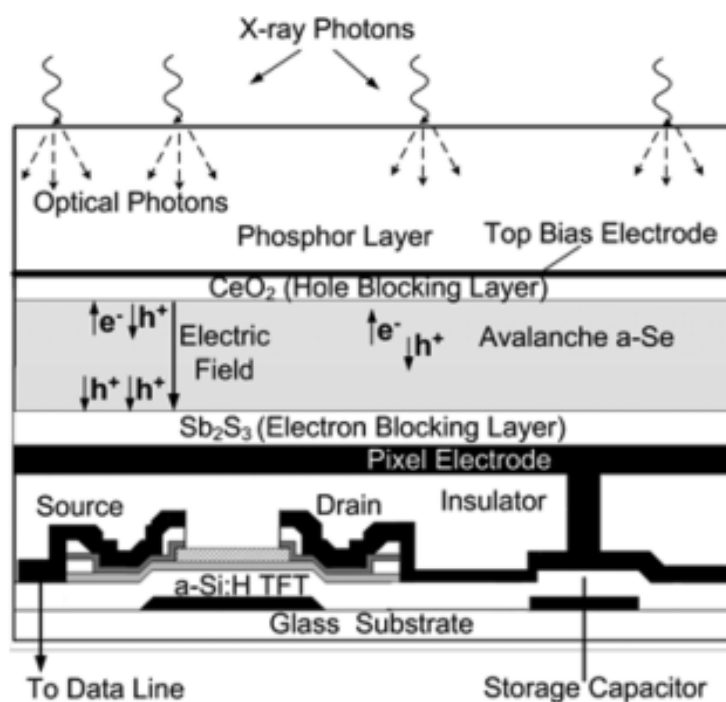


圖 2-2 間接式光電轉換 ( Indirect detection ) [12]

感測模式又分成光電導(photoconductive 縮寫 PC)和光伏(photovoltaic 縮寫 PV)，最大的差別在於 PV mode 類似太陽能電池不需外加電壓即可將光子轉換成電流訊號，而 PC mode 需外加高逆偏壓放大光電流，在微弱光源感測上需 PC mode 放大訊號。

## 2.2 非晶硒薄膜

非晶硒熔點約為  $220^{\circ}\text{C}$ ，相較於其他非晶光電導材料有較低的熔點，其玻璃轉換溫度( glass transition temperature )約  $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ ；傳統以熱阻式蒸鍍沉積非晶硒薄膜，晶舟溫度約  $250\text{-}280^{\circ}\text{C}$ ，試片溫度控制在  $65\text{-}70^{\circ}\text{C}$ ，以鍍率  $2\text{-}4\ \mu\text{m}/\text{min}$  沉積約  $100\text{-}500\ \mu\text{m}$  非晶硒疊層膜在主動陣列(AMAs)上；此種製程條件影響非晶硒結構和性質。

### 2.2.1 非晶硒薄膜結構

元素硒 (Selenium) 原子序 34，電子結構  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^4$  為 chalcogens VI，有六個價電子，p 軌域有兩個未鍵結孤對電子 (Long Pair)，其 p 軌域和鄰近硒原子 p 軌域擁有兩組共價鍵，易形成配位 2 鍵角  $105^{\circ}$  的中性原子  $\text{Se}_2^0$ ；原子間共價鍵，鍵間以凡德瓦力 (van der Waals) 為主，形成穩定的二價鏈狀分子結構 (divalent chain-like structure)。

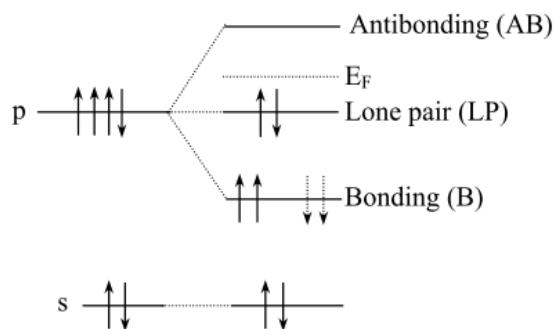


圖 2-3 分子軌域[2]

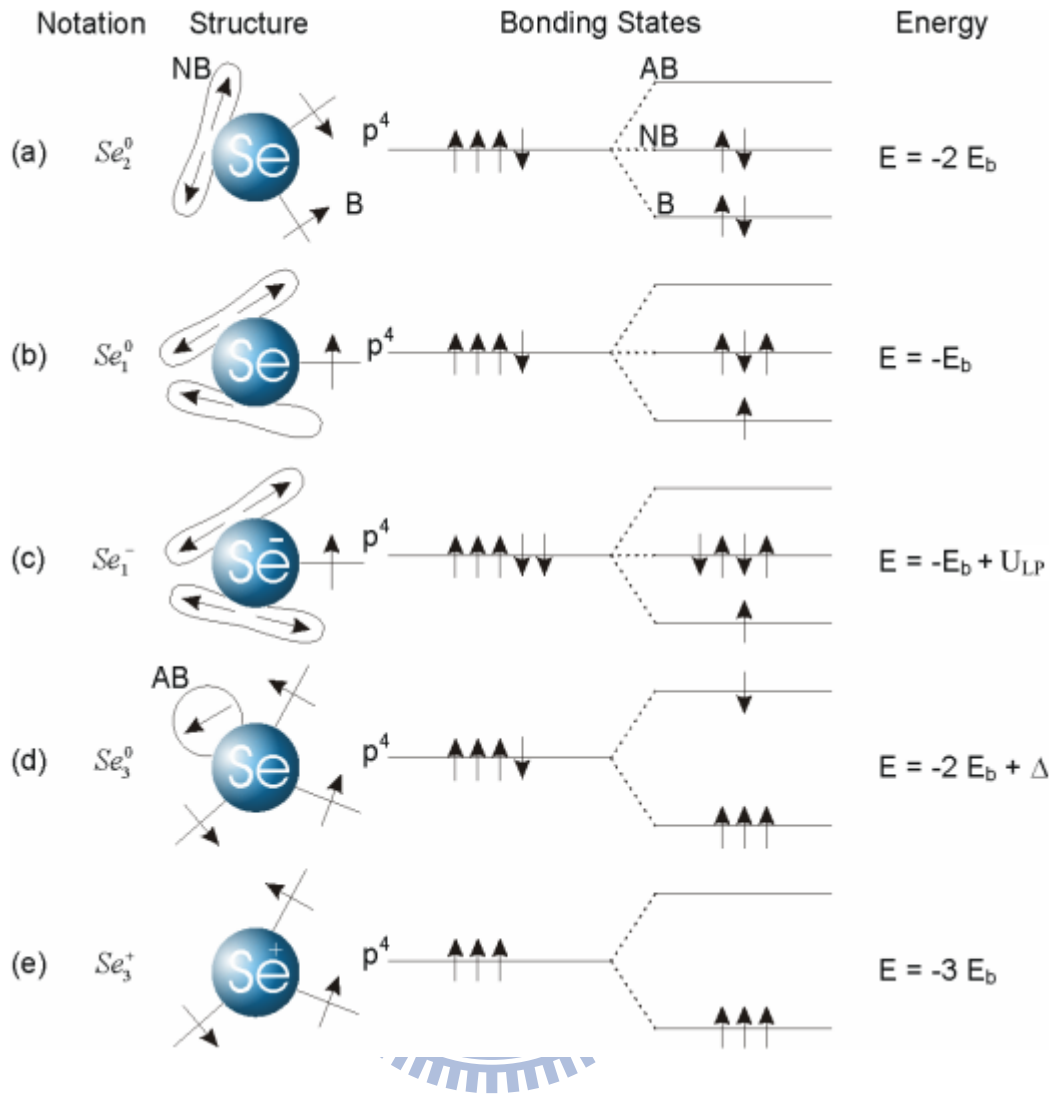
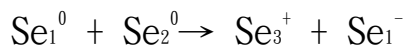
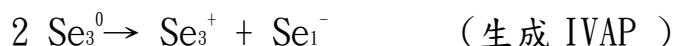


圖 2-4 鍵結組態[2]

然而和 IV、V 族一樣交鏈狀 (cross link) Trigonal 鍵結提供非晶硒固體更好的立體結構穩定性[2]，此種缺陷價電子配位鍵結組態引入了缺陷能階。其分子軌域如圖 2-3，組成各種可能鍵結組態如圖 2-4 [2]；未鍵結軌域(NB)能量為零，每個電子鍵結軌域(B)能量為 $-E_b < 0$ ，反鍵結(AB)能量( $U_{AB}$ )為 $E_b + \Delta > 0$ ，孤對電子能量為 $U_{LP}$ ，其中 $E_b > U_{LP} > E_b + \Delta$

鍵結態能階小至大排列： $Se_3^+ < Se_3^0 < Se_1^- < Se_2^0 < Se_1^0$



；左邊能量為 $-4E_b+2\Delta$ ，右邊為 $-4E_b+U_{LP}$

，其中  $2\Delta > U_{LP}$ ，故傾向向右， $Se_3^+$  和  $Se_1^-$  比  $Se_3^0$  為熱力學上較穩定存在的元素鍵結態， $Se_3^+$  和  $Se_1^-$  為價數交換對 (Valence Alternation Pair)，若彼此相近則稱為自生價數交換對 (Intimate Valence Alternation Pair)，VAP 和 IVAP 皆為載子遷移時的深層捕獲中心 (deep carrier trapping center)。  $Se_3^+ + Se_1^-$  和  $Se_2^0$  為非晶硒固體中較穩定鍵結態，形成如圖 2-5 所示鏈狀及環狀分子結構，

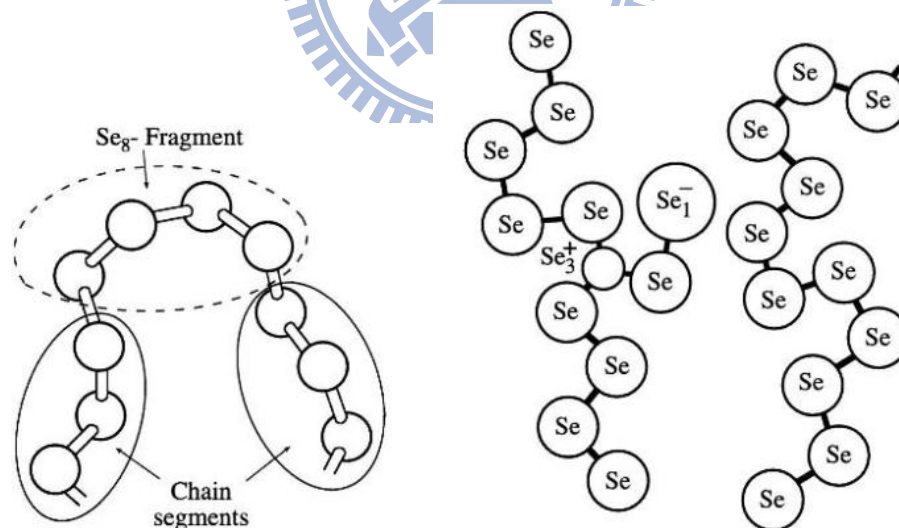


圖 2-5 非晶硒鏈狀 (chain-like) 及  $Se_8$  環狀 (ring-like) 分子結構 [4]

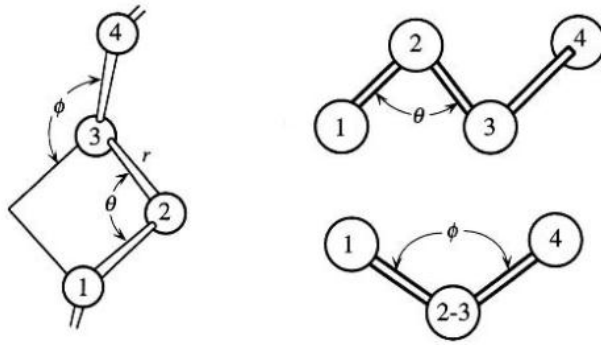


圖 2-6 分子結構[4]

如圖 2-6 所示，鍵角非固定；分子鍵角  $\theta$  為  $102^\circ$ ；原子 1、2 和 3 原子形成平面，和原子 4 的二面角  $\phi$  為  $105^\circ$ ，

如圖 2-4 所示，中性缺陷( $\text{Se}_1^0$  或  $\text{Se}_3^0$ )和 VAP 缺陷( $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_1^-$ )鍵結態呈動態平衡，形成如圖 2-5 鏈狀及環狀非晶硒，限制 (trap) 電子、電洞傳輸；此缺陷鍵結態引入的缺陷能階 (defect state) 如圖 2-7 所示，深層電子捕獲中心 (Deep electron traps) 離導帶約 1.22 eV；淺層電子捕獲中心 (Shallow electron traps) 離導帶 0.35eV；深層電洞捕獲中心 (Deep hole traps) 離價帶約 0.87 eV；淺層電洞捕獲中心 (Shallow hole traps) 離價帶 0.28eV。

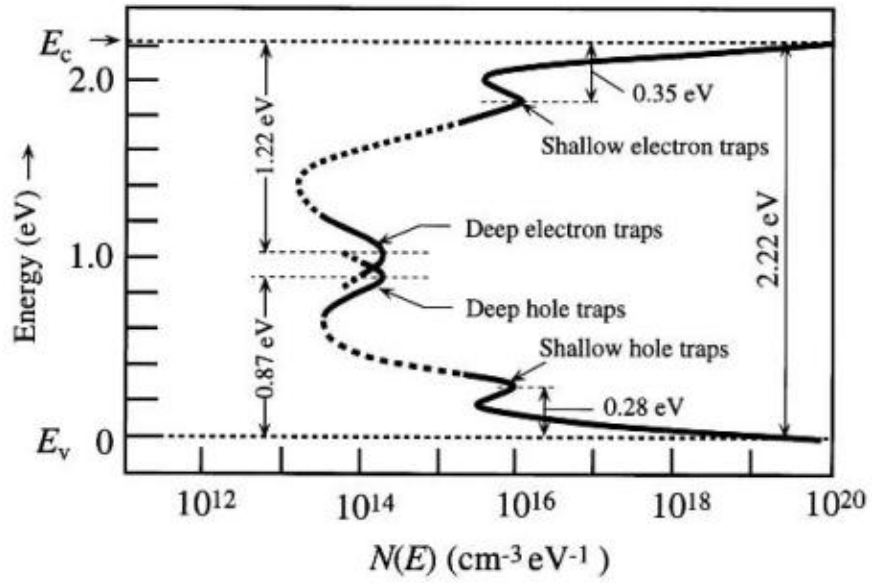


圖 2-7 a-Se 能階密度對於載子濃度關係[4]

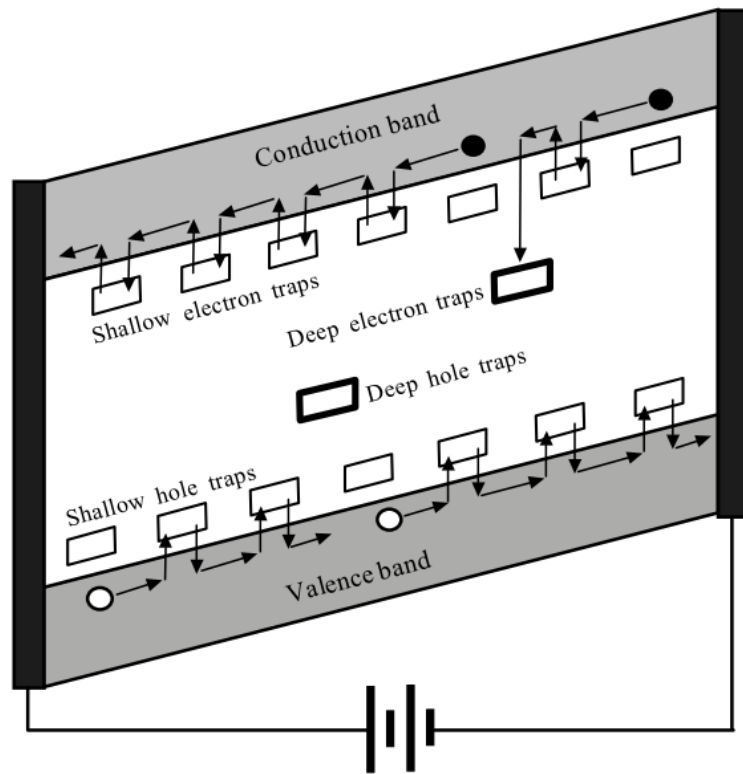


圖 2-8 載子在缺陷能階躍遷示意圖[4]



如圖2-8 示意圖，淺層電洞捕獲中心限制了電洞的遷移，為影響電洞遷移率（hole mobility）主因，深層捕獲中心捕獲電洞，大幅降低了電洞生命週期（hole lifetime or deep trapping time）。製程方式、蒸鍍源溫度及基板沉積溫度深深影響非晶硒薄膜結構，進而改變載子在薄膜中運動狀況。

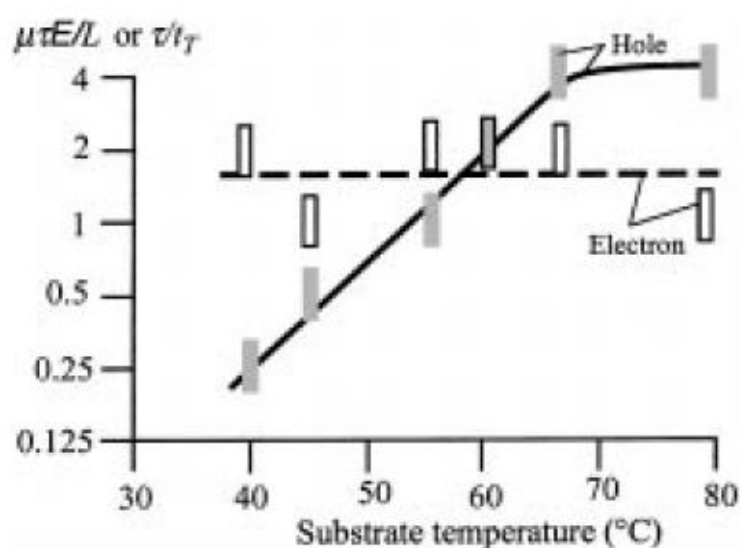


圖 2-9 製程時基板溫度對  $\mu\tau E/L$  影響[2]

如圖 2-9 所示，沉積時基板溫度越低，電洞的遷移率和生命週期乘積越低（carrier range  $\mu\tau$ ），電子則較無影響；元素硒 U06RU.4 其他物理性質物理性質如表 2-1，其同素異形體性質如表 2-2 所示。

表 2-1 元素硒物理性質[13]

	Se
Atomic number ( Z )	34 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Atomic mass	78.96
Density ( g/cm <sup>3</sup> )	4.3
Electronegativity	2.4
Electronic affinity ( eV )	2.022
Ionization energy ( eV )	9.752
Atomic radius ( Å )	0.918
Covalent radius ( Å )	1.17
Ionic radius ( Å )	1.93
Van der Waals radius ( Å )	1.90
Melting point ( °C )	217 (α) 429 (β) 494.2(γ)
Boiling point ( °C )	685
Dissociation energy	305.2
Electrical conductivity ( Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	~10 <sup>-12</sup>
Thermal conductivity ( J/m.s.K )	0.237
Density ( g/cm <sup>3</sup> )	4.28;4.82 ( a-Se )
Vapor Pressure at 20°C	354
Boiling energy ( KJ/mol )	184
Bonding energy with Se( KJ/mol )	225
relative permittivity(ε <sub>r</sub> )	6.7

表 2-2 硒元素同素異形體[13]

Name	Molecular Structure	Bond length pm	Bond angle deg.	C.N.	Unit cell constants			Transformation temperature T, °C	Density, g.cm <sup>-3</sup>
					a	b	c		
Crystalline									
Trigonal	Spiral chains Se <sub>n</sub>	237	103.1	2	436.6	-	495.4	Melting 217-221	4.819
α-monoclinic	Rings Se <sub>8</sub>	232	105.9	2	905.4	908.3	1160	Transforms into trigonal form 140-160	4.390
β-monoclinic	Rings Se <sub>8</sub>	324	105.5	2	1285	807	931	Transforms into trigonal form 140-180	-
α-cubic	unknown	297	-	6	297.0	-	-	-	-
β-cubic	unknown	248	-	4	575.5	-	-	-	-
Rhombohedral	Rings Se <sub>6</sub>	235	101.1	2	1136.3	-	442.9	Transforms into trigonal form 120-135	4.710
Orthorhombic	Se <sub>7</sub> rings	-	-	-	263.2	688	434	Transforms into trigonal form 105	-
Non-Crystalline									
Red amorphous	Rings	233		~2.4				~Troom	4.270
Black amorphous	-	-							
Vitreous	-	233 246	105	2.0- 2.2	-	-	-	Softens at ~30	4.280
Melt									4.010

### 2.2.2 非晶硒薄膜光電特性

HARP 的性能、非晶硒薄膜光電特性與下列三個參數有密切關係[1]：

- (1) 相對靈敏度 ( Relative Sensitivity or detectivity ) [14]，
- (2) 量子效率 ( Quantum efficiency  $\eta_Q$  )、收集效率 ( Collection efficiency  $\eta_{cc}$  )，
- (3) 電流增益 ( Gain  $G_a$  ) 或雪崩倍增因子 ( avalanche multiplication factor or gain  $G_{av}$  )

相對靈敏度 ( Relative Sensitivity or detectivity ) 為感光材料將光訊號轉換成電流訊號難易程度的比值。如圖 2-10，在光源波長 480nm 有最大的靈敏度，在長波長區段，厚度越厚靈敏度越高。

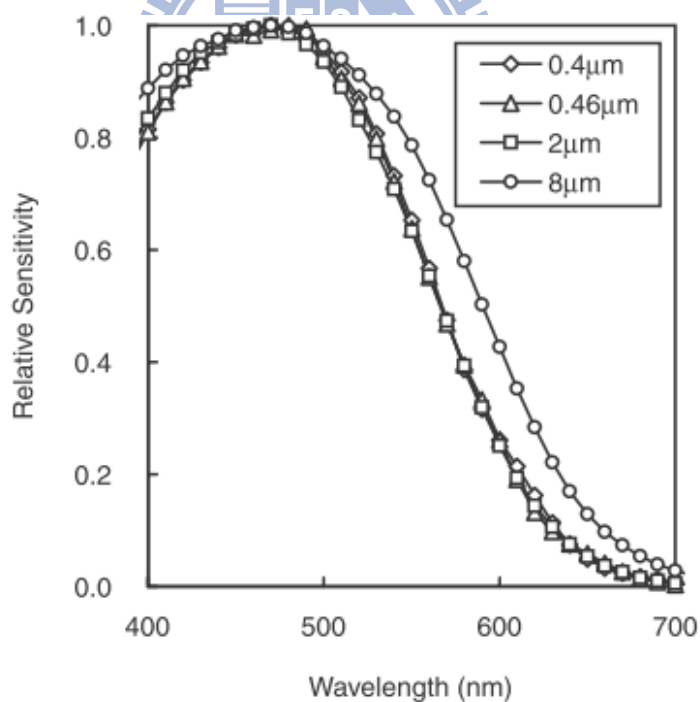


圖 2-10 HARP 相對靈敏度與波長關係[15]

$$\text{相對靈敏度 } S_x/S_0 = \eta_Q \times [(\alpha_{en} / \alpha) (E_{ph} / W_{\pm})] \times \eta_{cc}$$

$$\text{其中 } S_0 = 5.45 \times 10^{13} e / (\alpha_{en} / \rho)_{air} \quad [1][15]$$

量子效率  $\eta_Q$  為光子進入非晶硒薄膜後的衰減分率；

$[(\alpha_{en} / \alpha) (E_{ph} / W_{\pm})]$  為單位吸光能量下產生的 EHPs 數目；

$\eta_{cc}$  為非晶硒薄膜實際能收集到的光載子分率；

$S_x$  靈敏度為非晶硒薄膜在每個像素 ( pixel ) 單位面積 ( $m^{-2}$ )，單位 X 光曝光劑量( 單位 Roentgens )，收集到的電荷量( $\Delta Q_C$  單位 C)；單位為  $C m^{-2} R^{-1}$ 。故相對於空氣產生光載子的靈敏度  $S_0$ ；非晶硒薄膜相對於空氣，單位密度  $\rho$  能量係數 $(\alpha_{en} / \rho)_{air}$ ，靈敏度為 $(S_x / S_0)$ 。即  $S_x(C) = \Delta Q_C / A \Delta X$

非晶硒薄膜光吸收係數  $\alpha$ ，能量吸收係數  $\alpha_{en}$ ；在光能  $E_{ph}$  曝光後，吸收的光能為  $(\alpha_{en} / \alpha) E_{ph}$ ，克服電子電洞對生成能  $W_{\pm}$ ，產生 $(\alpha_{en} / \alpha) (E_{ph} / W_{\pm})$  個電子電洞對，乘上光子衰減分率  $\eta_Q$ ，和實際收集的比例  $\eta_{cc}$ ，故真實得到的光電流訊號相對靈敏度為  $\eta_Q \times (\alpha_{en} / \alpha) (E_{ph} / W_{\pm}) \times \eta_{cc}$

(2)量子效率 ( Quantum efficiency ) $\eta_Q = \eta_{Q0}(\alpha, L, W, \gamma, r_0, \lambda, E)$

量子效率  $\eta$  為下列參數的函數，即效率受下列參數影響。

$\alpha = 1/\delta$  , optical absorption or attenuation coefficient of Se 吸收係數

$L$  = thickness of a-Se 非晶硒薄膜厚度

$W_{\pm}$  = electron hole pair creation energy 電子電洞對生成能

$\gamma$  = The coefficient of impact ionization 電洞或電子游離係數[6]

$r_0$  = initial separation of the photogenerated electron-hole pair[16]

$\lambda = h/E_{ph}$  wavelength 光源波長[1] [15]

$E$  = electric field 外加電場

$$\text{量子效率 } \eta_Q = \eta_{Q0}(\alpha, L) = 1 - \exp(-\alpha L) \quad [1][14]$$

假設非晶硒薄膜均勻緻密且符合比爾定律，光穿透非晶硒薄膜厚度  $L$  時衰減成  $\exp(-\alpha L)$ ，如圖 2-11，即非晶硒薄膜吸收了  $1 - \exp(-\alpha L)$  即為量子效率。

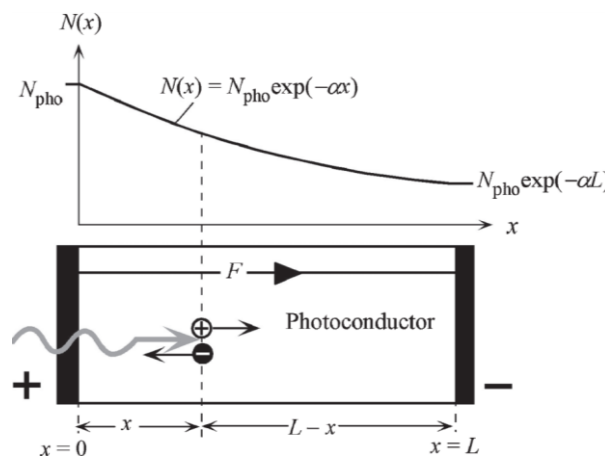


圖 2-11 光進入 HARP 後吸收狀況示意圖[2]

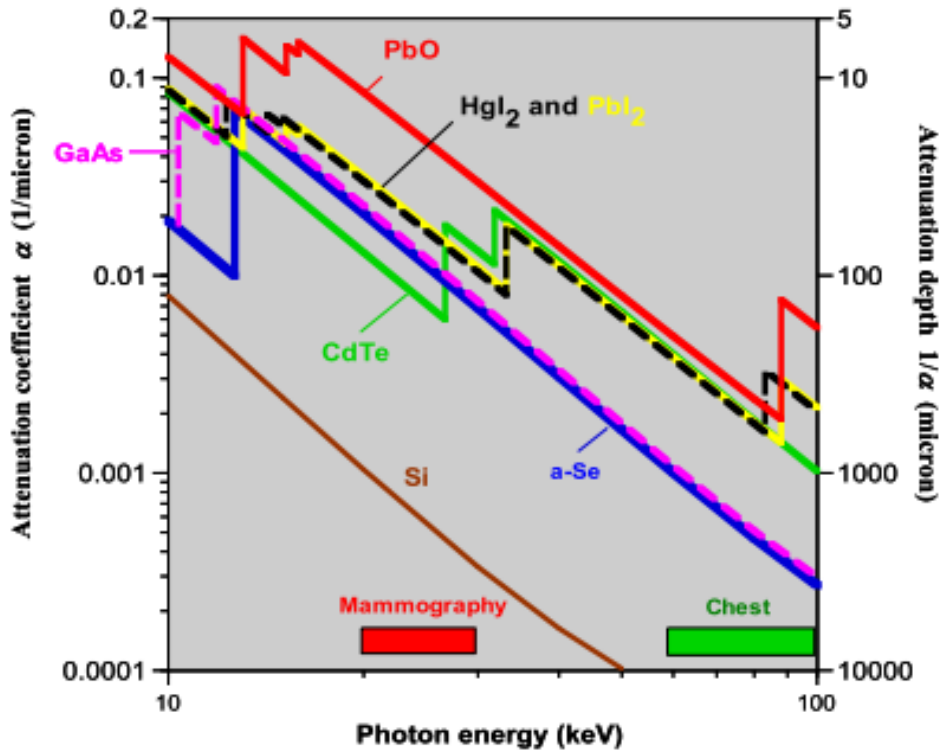


圖 2-12 不同 X 光感光材料吸收係數  $\alpha(\lambda)$ [1]

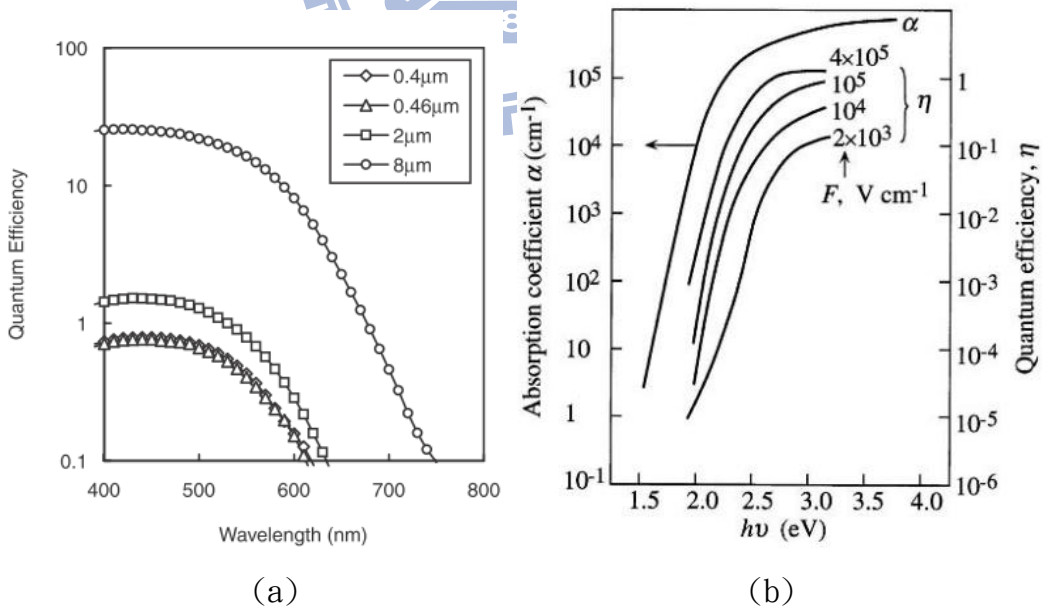


圖 2-13 (a)HARP 量子效率與波長  $\eta_Q(\lambda)$ [15],(b)波長與吸收係數  $\alpha(\lambda)$ [1]

各種 X 光檢測材料吸收係數如圖 2-12，光源波長及 HARP 厚度對於量子效率的影響如圖 2-13(a)所示，厚度越厚量子效率越大；量子效率與非晶硒薄膜的吸收能力有關，其對應光源波長下的吸收係數  $\alpha$  如圖 2-13(b)；如圖 2-14 所示光源波長  $\lambda$  越小  $r_0$  越小，

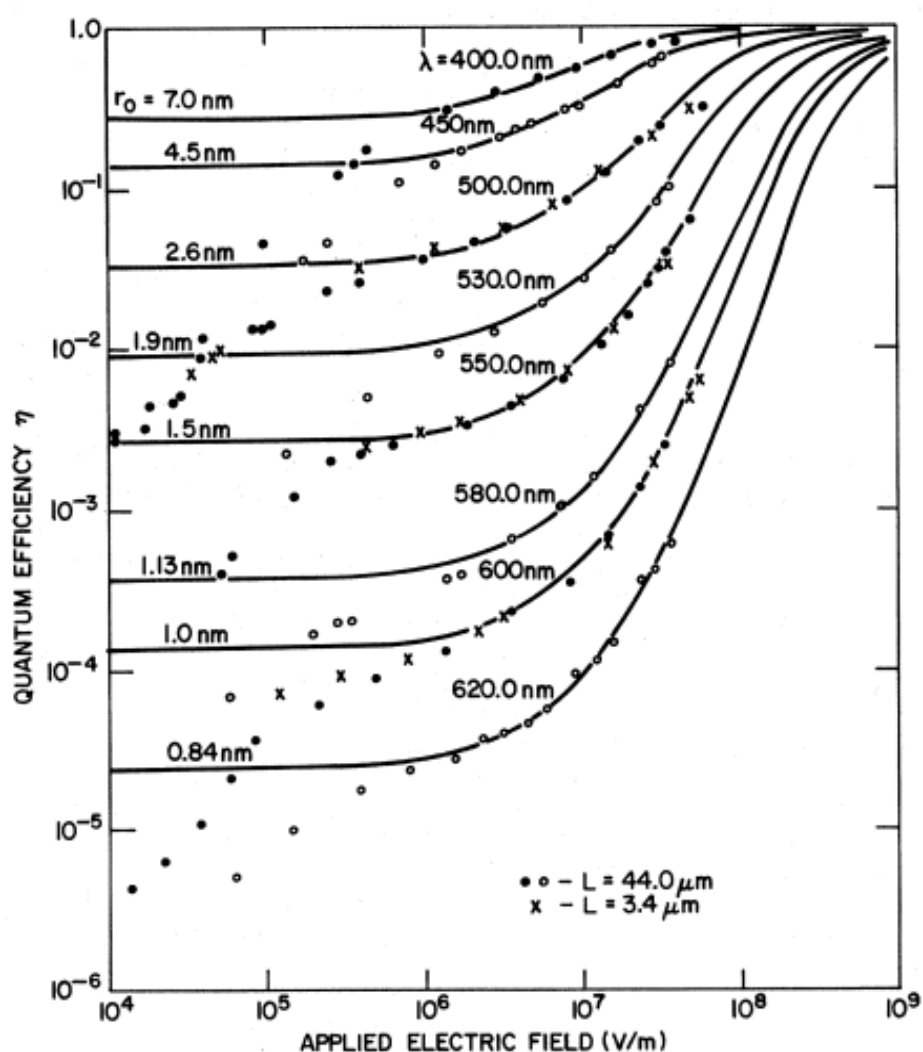


圖 2-14 HARP 量子效率與電場、波長關係  $\eta = \eta_o(\lambda, E)$  [16]



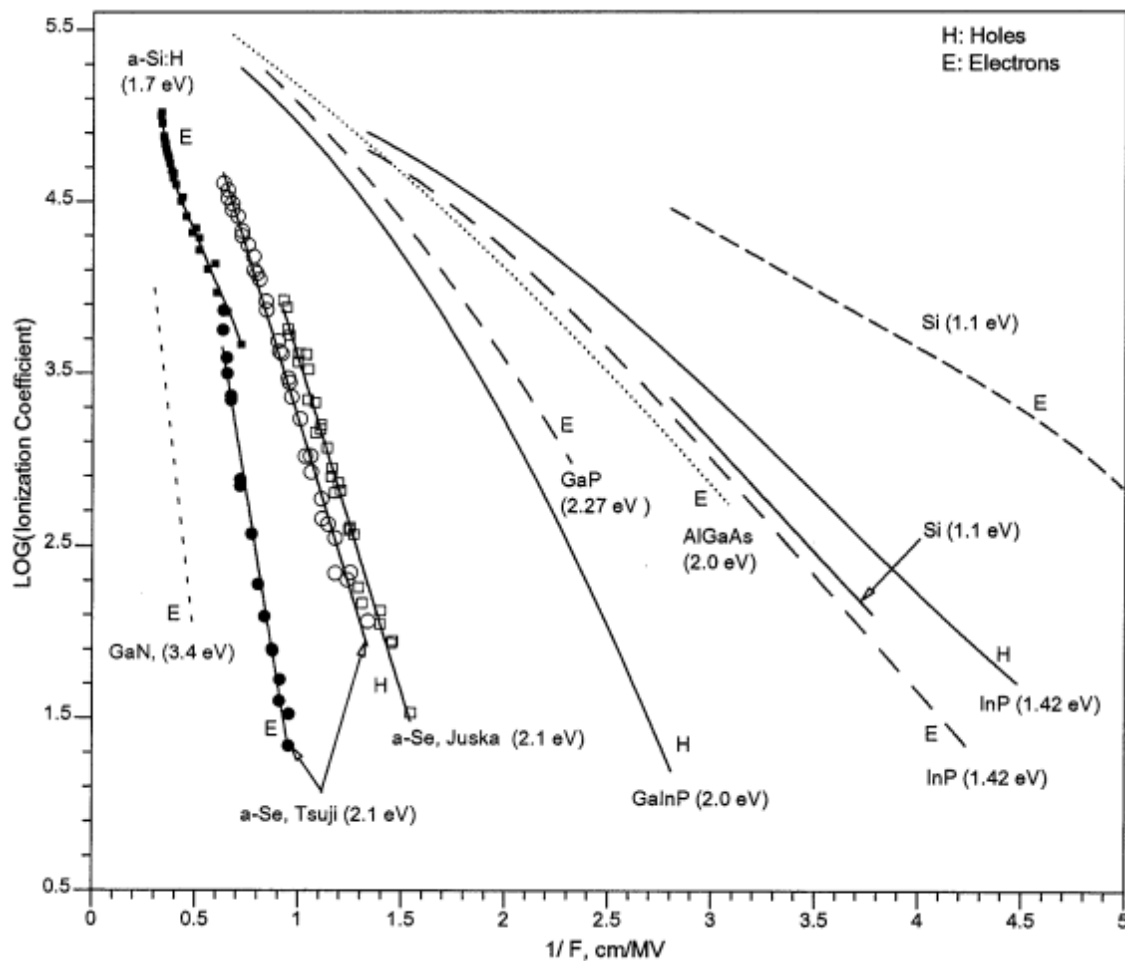


圖 2-15 a-Se 游離係數與電場關係  $\gamma = \gamma_0(F)$  [17]

非晶硒薄膜(a-Se)和其他感光薄膜的電子(E)、電洞(H)的游離係數 (Ionization coefficient)如圖 2-15，在相同電場(F)下電洞游離係數遠大於電子，而 HARP 厚度並不影響電洞的游離係數，如圖 2-16 所示。其中非晶硒薄膜產生電子電洞對的難易與其生成能有關係即如圖 2-17。

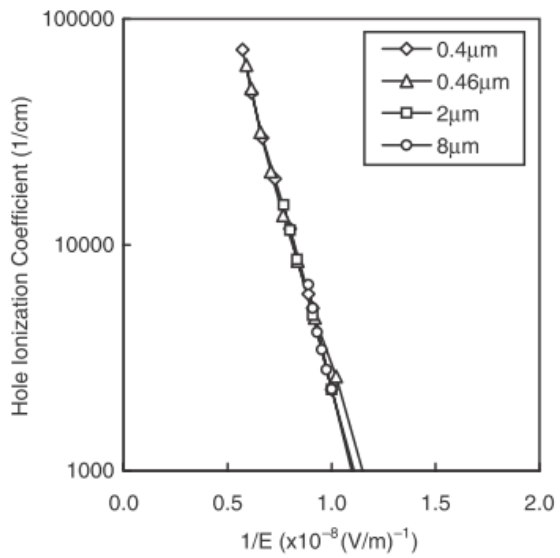


圖 2-16 HARP 電洞游離係數[1]

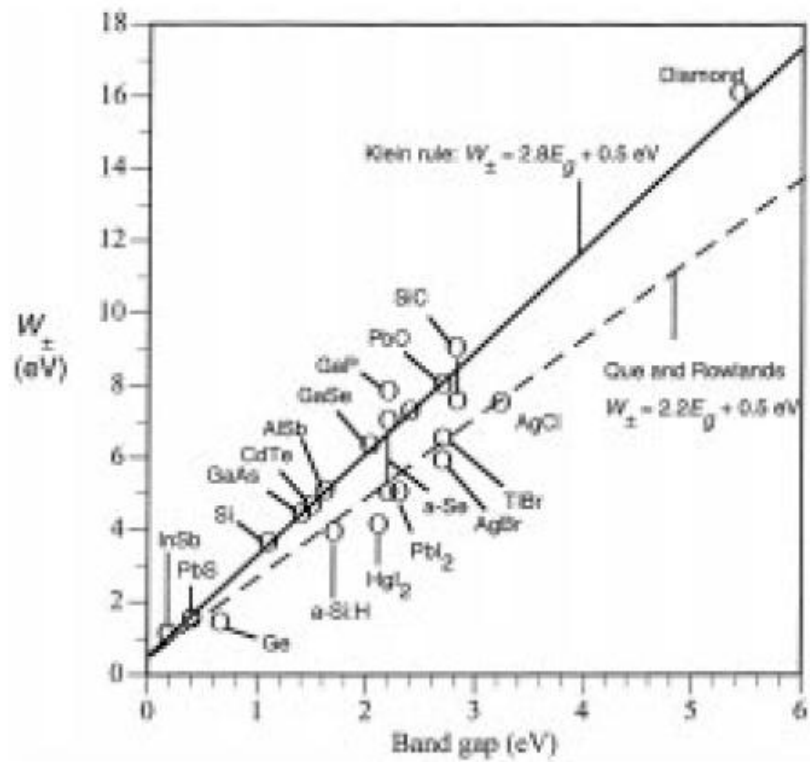


圖 2-17 各種半導體電子電洞生成能[4][18]

非晶硒的電子電洞對生成能  $W_{\pm}$  滿足：

$$W_{\pm}^0 \approx 2.2E_g + E_{\text{phonon}} \approx 6.0 \text{ eV} \quad (E_g=2.0\text{eV}, E_{\text{phonon}} < 0.5\text{eV}) [4][19]$$

(2) 收集效率 (Collection efficiency)  $\eta_C = \eta_{C0}(\mu, \tau, E, L)$

電洞收集效率( $\eta_{hc}$ )和電子收集效率( $\eta_{ec}$ )的和為  $\eta_C$

$$\begin{aligned} \eta_C &= \eta_{hc} + \eta_{ec} \\ &= x_h \{ 1 - [1 - \exp(-1/\Delta - 1/x_h)] / [1 + (\Delta/x_h)][1 - \exp(-1/\Delta)] \} \\ &+ x_e \{ 1 - [\exp(-1/X_e) - \exp(-1/\Delta)] / [1 - (\Delta/x_e)][1 - \exp(-1/\Delta)] \} \end{aligned}$$

其中  $x_h = \mu_h \tau_h E / L$  ,  $x_e = \mu_e \tau_e E / L$  ,  $\Delta = \delta / L = 1 / \alpha L$  [1]

又  $\mu_h \tau_h E \gg \mu_e \tau_e E$  , 故收集效率主要由電洞貢獻

上式化簡成：

$$\eta_C = \mu_h \tau_h E [ 1 - \exp(-L / \mu_h \tau_h E) ] / L \quad [2]$$

收集得電量  $Q(L) = e \eta_C$  [2]

### (3) 電流增益 (Gain $G_a$ )

$$G_a = I_p / I_{ph} = (\mu_h \tau_h + \mu_n \tau_e) E / L = \tau_e / t_{re} + \tau_h / t_{rh} \quad [2]$$

where

$$t_{re} = L / \mu_e E \quad \text{electrons transit times across the electrodes}$$

$$t_{rh} = L / \mu_h E \quad \text{holes transit times across the electrodes}$$

即電流增益為 $(\mu_h \tau_h + \mu_n \tau_e)E$ 與試片厚度的比值，或載子生命週期與傳輸時間的比值；又文獻[50]計算雪崩倍增增益(avalanche multiplication gain)或倍增因子(multiplication factor)可簡化為待測電場下光電流與在臨界雪崩電場(avalanche threshold,  $E_m$ )時光電流的比值即

$$G_{av} = I(F) / I(E_m) = \exp(\gamma d) \quad [20]$$

其中電洞游離係數  $\gamma$  和厚度  $d$ ，亦可計算得倍增因子  $G_{av}$ ；非晶矽疊層膜的雪崩現象、倍增因子或電流增益與量子效率、電子電洞對生成能  $W_{\pm}$ 、電洞游離係數  $\gamma$  及收集效率  $\eta_C$  等參數有密切關係，隨電場  $F$  增加非線性遞增，如圖 2-18，而突然遞增的電場為臨界雪崩電場  $E_m$ ，此電場隨著 HARP 厚度減少，而上升，如圖 2-19，即 HARP 越薄臨界雪崩電場越大，雪崩倍增越難發生，如圖 2-20，HARP 厚度  $100\mu\text{m}$  以上臨界雪崩電場才降為  $80\text{V}/\mu\text{m}$ 。

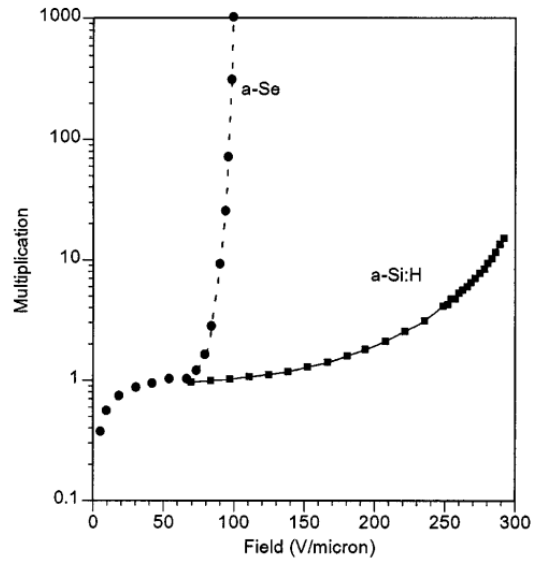


圖 2-18 倍增因子與電場關係  $M(F)$  [17]

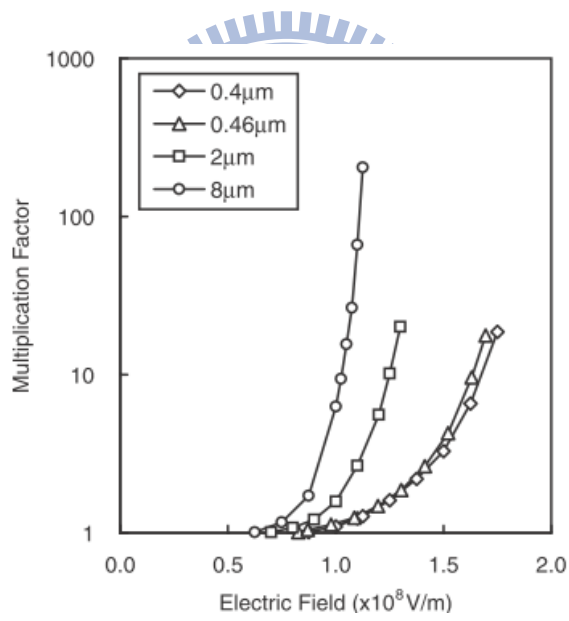


圖 2-19 倍增因子與厚度關係  $M(L, F)$  [15]

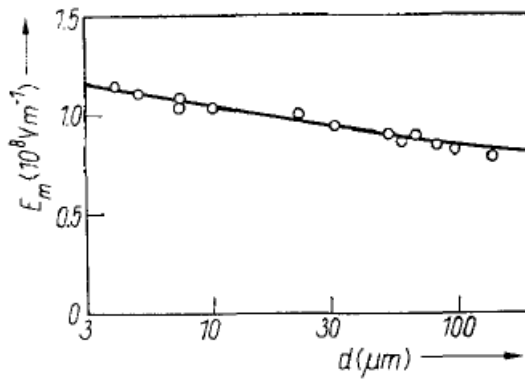


圖 2-20 HARP 臨界雪崩電場與厚度關係  $E_m(d)$ [6]

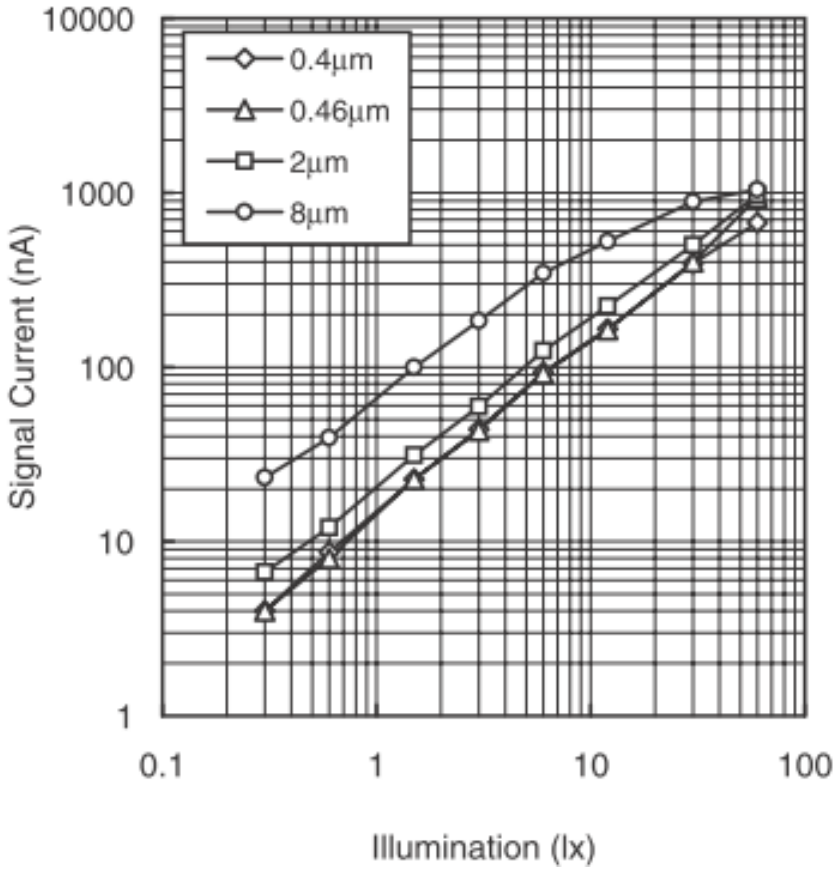


圖 2-21 電流訊號與光源照度關係(lx)[15]

最後我們量測得光電流訊號與光源照度(藍光 450nm)的關係如圖 2-21 所示，呈指數型遞增。

### 2.2.3 不純物參雜效應與結構分析

非晶硒結晶溫度約為 40-50°C，為了增加熱穩定性，參雜 0.2-0.5% 元素砷，但降低了電洞遷移率（mobility）和週期（lifetime），故添加微量 10-50ppm 氯增加其 carrier range；其參雜影響如表 2-3 所示。

表 2-3 非晶硒合金載子物理特性 [21]

參雜元素	電洞傳輸影響			電子傳輸影響		
	遷移率	生命週期	乘積	遷移率	生命週期	乘積
As	幾乎不變	變小	變小	變小	增加	增加
Cl	幾乎不變	劇烈增加	劇烈增加	幾乎不變	劇烈減小	劇烈減少

非晶硒結構介於三維網狀玻璃（3D network glasses）和鏈狀高分子之間（linear polymers），以光源強度小於 130 W / cm<sup>2</sup> 波長 676 nm 拉曼分析[22]非晶硒結構，非晶玻璃固體波數範圍 16-20 cm<sup>-1</sup>，17 cm<sup>-1</sup> 為 Boson 特性峰，其中 112 cm<sup>-1</sup> 為環狀結構 Se<sub>8</sub> 特性峰，255 cm<sup>-1</sup> 為鏈狀結構特性峰，如圖 2-22 中(1)所示。

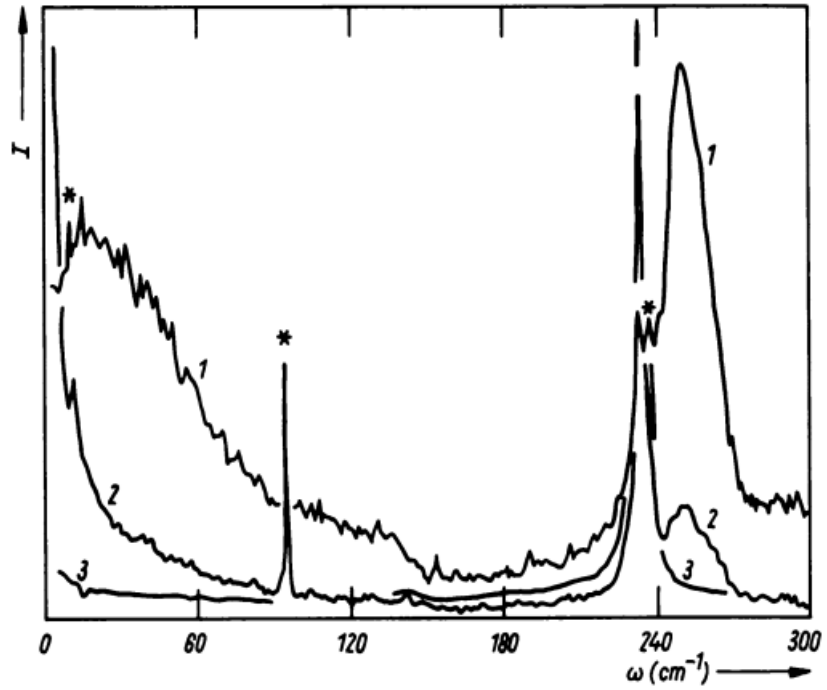


圖 2-22 (1)非晶硒(2)曝光 10mW 五分鐘的多晶硒(3)曝光 10mW 三十分鐘多晶硒[22]

(1)經 10mW 雷射曝光後，其環狀特性峰  $255 \text{ cm}^{-1}$  平移至(2)、(3)的 trigonal-Se 特性峰  $237 \text{ cm}^{-1}$ ，部分結晶化成 trigonal 晶系結構。

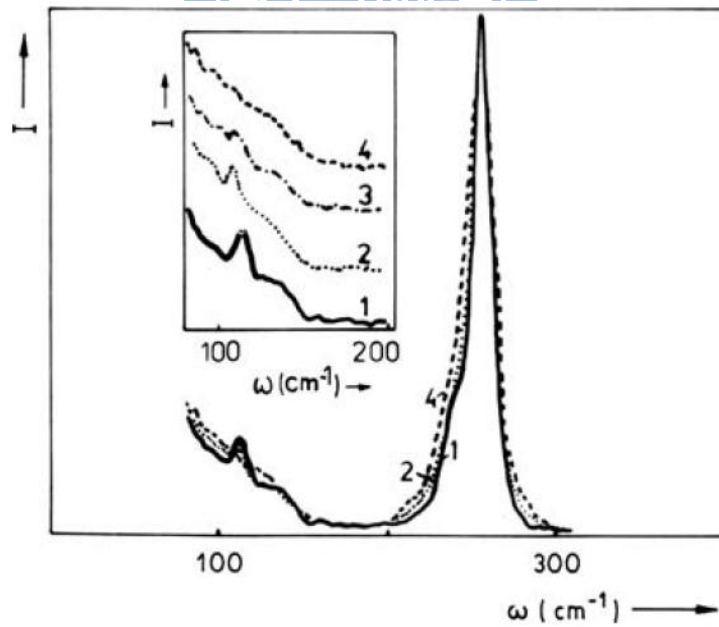


圖 2-23 非晶硒薄膜拉曼分析[22]



隨砷含量的增加，環狀結構  $\text{Se}_8$  特性峰  $112\text{ cm}^{-1}$  強度遞減，顯示微量砷的參雜藉由增加非晶硒環狀結構，成為非晶硒相變化障礙，提升其熱穩定性。非晶硒薄膜隨著砷含量的添加，臨界游離能如表 2-4 所示。參雜後物理性質如表 2-5 所示。

表 2-4 非晶硒參雜元素砷臨界游離能

As at%	0	5	8	12	20
$E_{th}(\text{kJ}/\text{cm}^2)$	2	12	7	8	45

$$I=1.3 \times 10^2 \text{ W}/\text{cm}^2 \quad E_{th}(\text{As concentration}) \text{ for } \text{As}_x\text{Se}_{1-x} \text{ alloy}$$

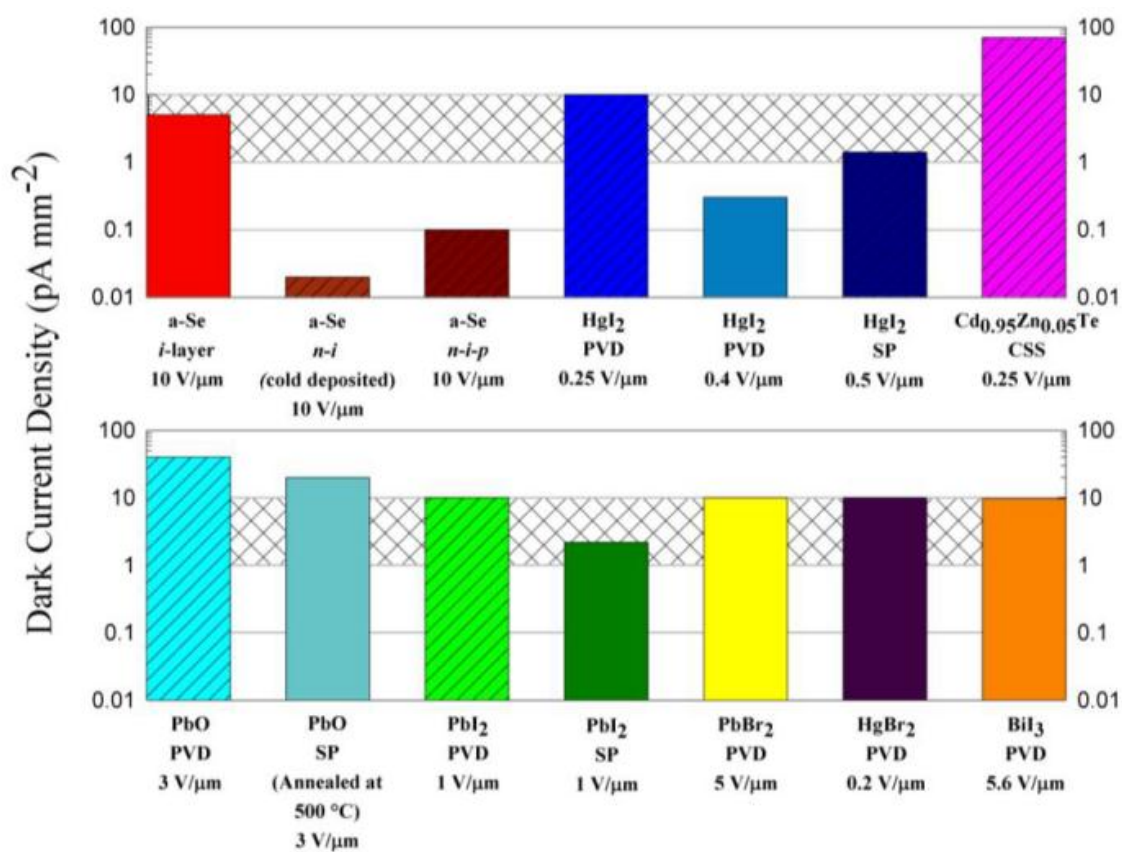
表 2-5 a-Se 及 a- $\text{As}_2\text{Se}_3$  物理性質[4]

性質	a-Se	a- $\text{As}_2\text{Se}_3$
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4.29	4.55
玻璃轉換溫度(DSC $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$50^\circ\text{C}$	$\sim 180^\circ\text{C}$
結晶溫度(DSC $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$100^\circ\text{C}$	$300^\circ\text{C}$
光學能隙 (eV)	2.5	1.8
電阻率( $\Omega\text{-cm}$ )	$10^{14}$	$10^{12}$
電洞遷移率(F 為電場 $\text{V}/\text{cm}$ )	0.16	$\sim 2 \times 10^{-10}\text{F}$
電子遷移率( $\text{cm}^2/\text{V.S}$ )	$7 \times 10^{-3}$	-

### 2.3 電洞電子阻隔層及阻隔機制

電流為主要雜訊來源，各類 X 光檢測材料暗電流如表 2-6[1]所示，其中 n-i 和 n-i-p 結構的暗電流遠小於原本 i-layer 和其他 X 光檢測材料。

表 2-6 各類 X 光檢測材料暗電流[1]



暗電流主要是由正極電洞的注入所貢獻、少許才是由熱載子產生的電流和缺陷結構中釋出的電洞[23]，如圖 2-24(a)所示；a-Se 前後各有著電洞阻隔層(HBL / HTL / n-layer)和電子阻隔層(EBL / ETL / p-layer)，捕獲、阻隔異性載子的注入，其電場分佈如圖 2-24(b)所示；正電壓施加在 HBL (n-layer)上隨著時間增加暗電流遞減，100 秒至 1000 秒後才趨於穩定，原因為電洞注入 HBL 後被捕獲使電極和 HBL 介面處電場下降，減少了電洞的注入，故暗電流下降最後才趨於穩定[24]。

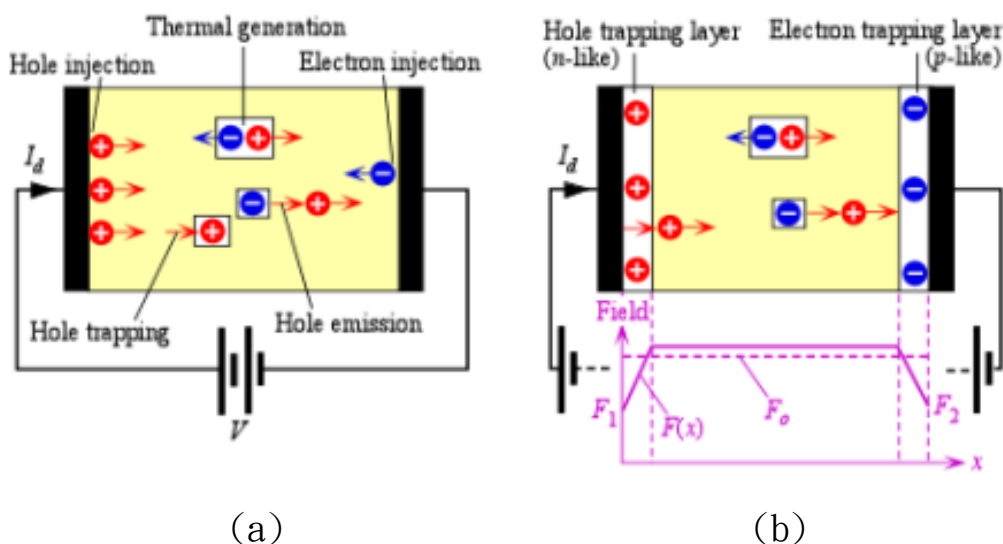


圖 2-24 (a)載子傳輸, (b)電場分佈示意圖[1]

但是隨著載子的累積產生的空間電荷，降低了阻隔能力，其主要原因為(1)電洞或電子被捕獲，即陷入深層捕獲中心(deep traps)；(2)電洞和先前被捕獲的電子再結合(recombine)；(3)光導體塊材中產生的電子、電洞自己再結合；Trapping 現象分成如表 2-7 三類。

表 2-7 Trapping 現象[2]

現象	主要效應	說明	文獻
(1)電洞、電子被深層捕獲中心捕獲	靈敏度下降 DQE(0)下降 電洞被捕獲使 MTF 下降 電子被捕獲使在高空間頻率下 MTF 上升	入光面電極為正極	[25] [26-30]
(2)電洞和先前被捕獲的電子再結合	靈敏度下降 殘影(Ghosting)	與電子和先前被捕獲的電洞再結合類似	[31]
(3)塊材中的電子電洞再結合	靈敏度下降 曝光劑量和截取電量呈非線性	在高曝光時產生高濃度載子，易使電子和電洞擴散	[32]

### 2.3.1 氧化鈾電洞阻隔層結構與性質

傳統以熱蒸鍍二氧化鈾薄膜作為電洞阻隔層，二氧化鈾是一種具有導氧離子之螢石結構，其為 F.C.C 空間群  $Fm\bar{3}m$  之結構 ( $a=0.541134(12)$  nm，JCPDS 34-394)。CeO<sub>2</sub> 在高溫及低氧壓下易被還原，形成非計量型化合物 CeO<sub>x</sub>，x 約在 1.714-2 之間，當溫度在 650 °C 以上時具有所謂的  $\alpha$ -type 穩定的非序化及非計量型螢石相關之結構，其相圖如圖 2-25 所示。比較不同劑量比之氧化鈾晶格參數，一還原程度不同，即氧比例越多，晶格常數逐漸變大，部分 Ce<sup>4+</sup> 還原成 Ce<sup>3+</sup> 形成氧空缺，如圖 2-26 所示。(Ce<sup>3+</sup>=1.14Å，Ce<sup>4+</sup>=0.97 Å)

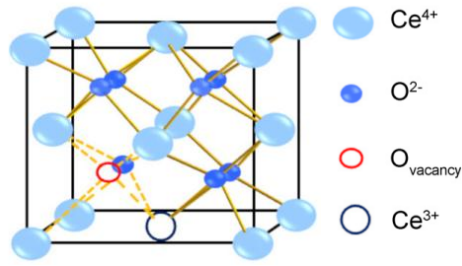


圖 2-25 CeO<sub>2</sub> 晶體結構示意圖[33]

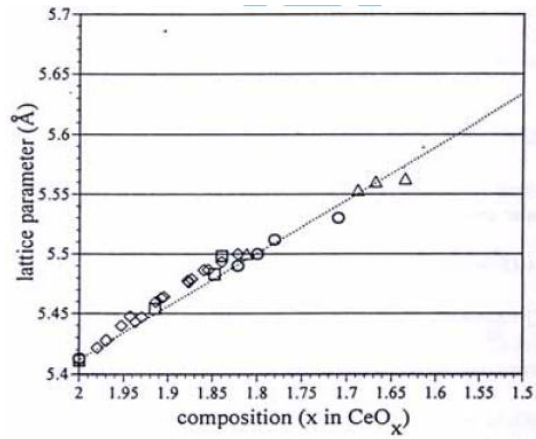
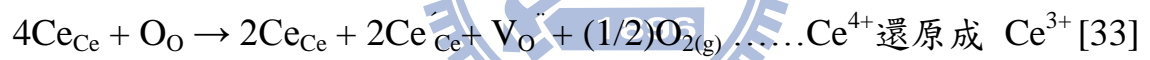


圖 2-26 CeO<sub>x</sub> 晶格常數[46]



Kroger-Vink notation ; 其 XRD 分析如圖 2-27

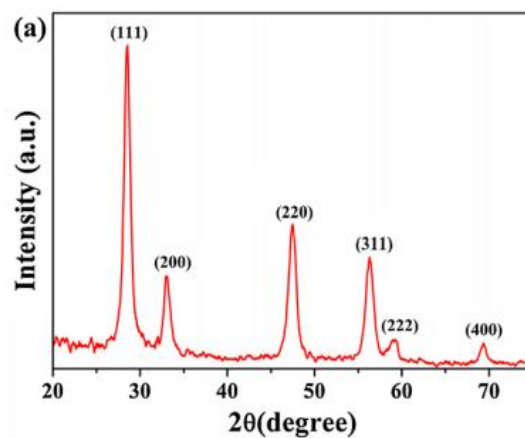


圖 2-27 CeO<sub>2</sub> XRD 分析[33]

## 2.4 分散電阻層

2010 年 J. A. Rowlands 團隊首先提出分散電阻層 ( Distributed resistive layer / Resistive interface layer ) 結構以分散電壓降，其結構為厚約  $1\mu\text{m}$  電阻率約為  $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  的 8wt% 醋酸纖維素 ( Cellulose Acetate ) 配有丙酮 ( Acetone ) [7] 薄膜提升元件失效電場至  $104 \text{ V}/\mu\text{m}$  [7]，先是以蒸乾方式，後來改以旋塗方式製備 DRL，如圖 2-28 HARP 結構。

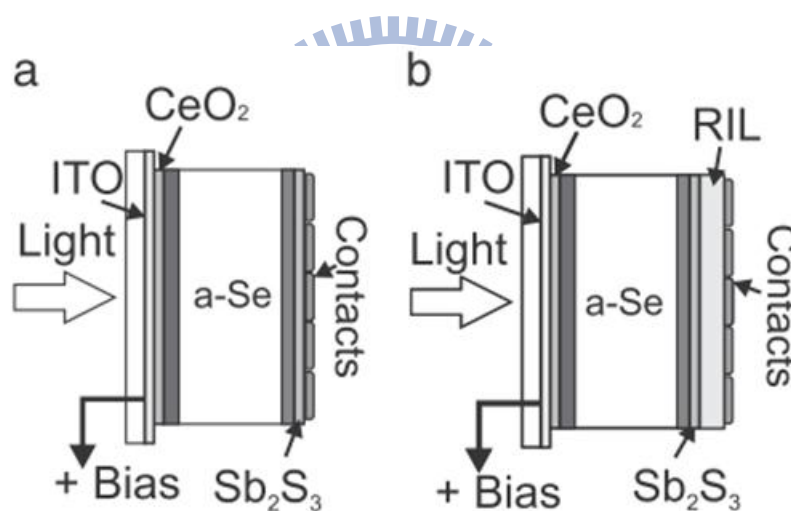


圖 2-28 分散電阻層 DRL(RIL)的引入[45]

## 2.5 電極效應

傳統 HARP 以電子束偵測  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  端電子訊號，文獻[34]中提到以固態電極形式量測和以場發射電子槍偵測並無差異，如圖 2-29 所示。

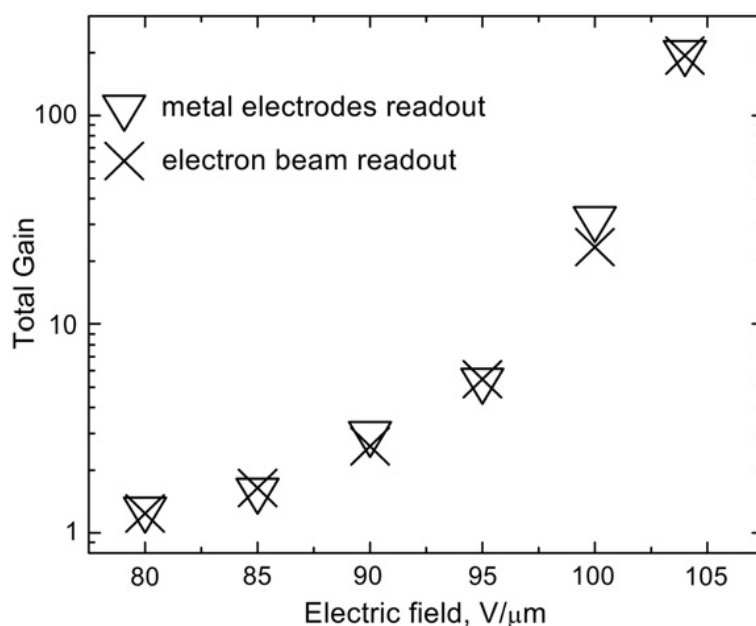


圖 2-29 電子束偵測訊號及固態電極[34]

但電極與 HARP 元件的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻障層為 p-like layer，但其功函數大於金屬電極功函數(表 2-8)，易形成 Schottky contact barrier，如圖 2-30 所示，需克服 Schottky 能障  $\psi_b = E_g + \chi - \psi_m$ ，其中  $E_g$  為 p 能隙， $\chi$  為 p-like layer 電子親和力， $\psi_m$  為金屬材料的功函數，內建電位 built in potential  $\phi = \psi_b + E_v - E_f$ ；各種電極的 Schottky 接觸能障  $\psi_b$  及內建電位  $\phi$  如表 2-8 所示。

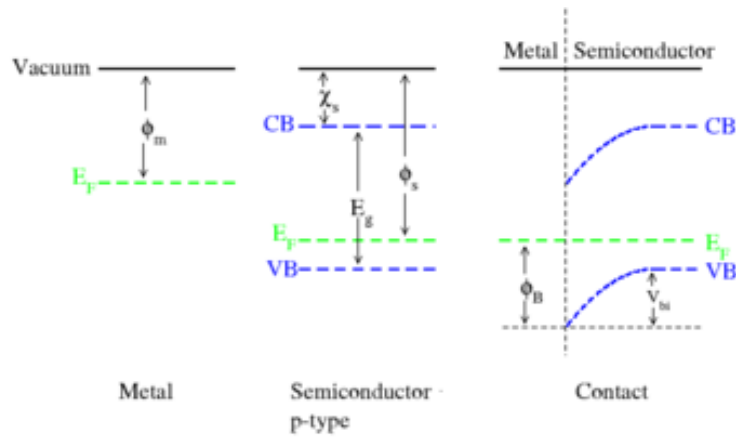


圖 2-30 金屬與半導體接合前後能隙結構[35]

表 2-8 金屬電極與  $Sb_2S_3$  接觸時的  $\psi_b$  及  $\phi$  [36]

	$\psi_m$	$\psi_b$ 接觸能障(eV)	$\phi$ 內建電位 eV
Mg	3.61	1.28	0.46
<b>Al</b>	<b>4.18</b>	<b>1.23</b>	<b>0.41</b>
Bi	4.22	1.26	0.44
Cr	4.44	-	-
Sb	4.56	1.27	0.45
Au	4.71	1.13	0.31
Ni	4.73	1.32	0.50
Te	4.95	1.14	0.32
Pt	5.43	1.03	0.21

電極長時間使用的穩定性也很重要；文獻[34]以沉積  $500 \mu\text{m a-Se}$  ( $0.2\text{-}0.5\% \text{ As } 10\text{-}40 \text{ ppm}$ )於 ITO 基板，研究各種金屬電極材料(表 2-9)長時間下對於暗電流的影響，如圖 2-31，電極面積為  $0.5 \text{ cm}^2$ ，(除了 Pd 電極為  $1 \text{ cm}^2$ )，其中濺鍍 Al、In 電極時間穩定性較佳，又 Al 電極暗電流較低，故本研究後期嘗試得低功率濺鍍鋁為上電極。



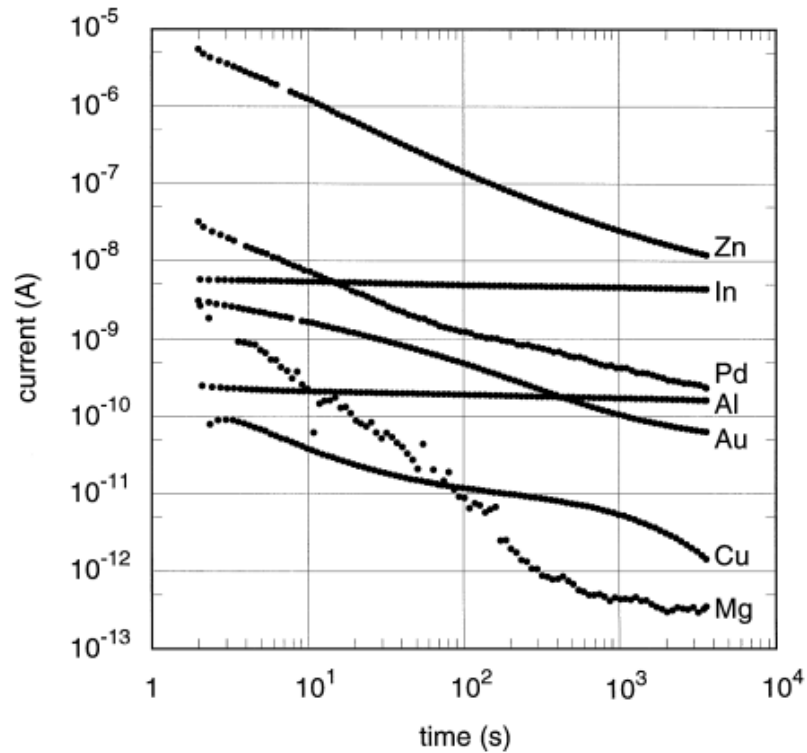


圖 2-31 各種電極 2000 V 定電壓 I-t 圖[34]

表 2-9 各種電極 2000 V 定電壓研究[34]

Process	Metal	Area	$\phi$ (eV) work function	$N (I \propto V^N)$	$I_{3000s}/I_{3s}$ (ratio)	
Thermal evaporation	Ca	0.5 cm <sup>2</sup>	2.9	3.8	0.25	
	Mg		3.65	-	3X10 <sup>-4</sup>	
	In		4.1	1.3	0.8	
	Bi		4.2	3.8	8 X10 <sup>-3</sup>	
	Al		4.25	0.8	1	
	Zn		4.3	4.9	4X10 <sup>-3</sup>	
	Sn		4.4	2.4	0.3	
	Cr		4.5	2	8X10 <sup>-2</sup>	
	Ag		4.6	2.1	0.16	
	Cu		4.7	2.8	2X10 <sup>-2</sup>	
sputter	Au	1cm <sup>2</sup>	5.1	1.7	3X10 <sup>-2</sup>	
	Pd		5.1	4.0	1.4X10 <sup>-2</sup>	
	Ni		0.5 cm <sup>2</sup>	5.2	3.8	0.1
	Pt		5.65	1.8	3X10 <sup>-2</sup>	

## 2.6 雪崩倍增效應

p-n 接面的雪崩倍增類似 HARP p-i-n 結構中的 a-Se 雪崩現象，當夠大逆偏壓加在 p( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )-n( $\text{CeO}_2$ ) 接面時，接面崩潰且導通非常大的電流。崩潰機制有(1)穿隧效應( tunneling effect )：當逆向高電場施加在 p-n 接面時，價電子可以由價帶穿透能隙到導電帶，如圖 2-32(a)所示；(2)雪崩倍增( avalanche multiplication )： p-n 接面在逆向偏壓下且 p-n 接面為 p+-n 單側陡接面，變大的空乏區因熱產生的電子(標示 1)，因高電場得到足夠的動能電子可以獲得足夠的動能，高速撞擊原子時破壞晶格鍵結，產生電子電洞對(EHP 2 和 2' )。新產生的電子和電洞，獲得電場動能撞擊鄰近原子產生新的電子電洞對(EHP 3 和 3' )。此過程稱為雪崩倍增( avalanche multiplication )，如圖(b)所示。

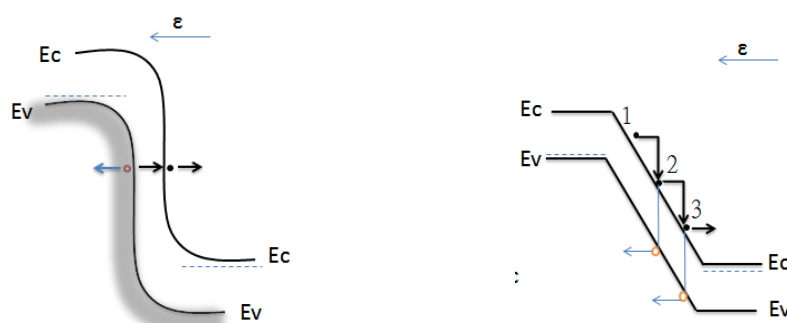


圖 2-32 (a)穿隧效應，(b)雪崩倍增

## 2.7 沉積薄膜系統原理

(1)磁控濺鍍機：濺鍍是傳統半導體、電子業主要沉積薄膜的方式之一，其利用電磁場誘使電漿放電撞擊靶材，同時供給反應性氣體，反應式濺鍍薄膜於基板上；電漿放電 ( plasma discharge ) 為一由離子、電子及中性原子和自由基所組成的部份游離的電中性氣體，氣體中帶電原子的密度高到足以產生明顯的庫倫交互作用。在低真空度中 ( 一般為氬氣氣氛 ) 需極高電壓下才產生輝光放電形成電漿，故以 13.56 MHz 交流電壓頻率驅使電子高頻率來回碰撞而突破靶材因正電荷累積的屏蔽，最後再利用磁場驅使電子以螺旋方式前進增加碰撞機率和電漿密度轟擊陰極靶材，其表面原子或分子被濺射出並沉積在基板上，如圖 2-33 所示；利用電漿轟擊靶材，將其濺射沉積至基板上的過程即濺鍍；濺鍍過程通入其他氣體如氧氣參與反應，此即為反應式磁控濺鍍。

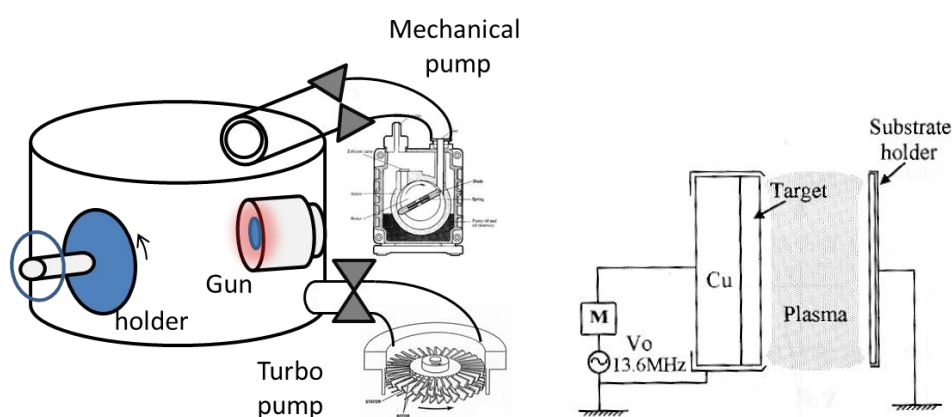


圖 2-33 (a)磁控濺鍍機, (b)磁控濺鍍原理

## (2) 熱阻式蒸鍍機

熱阻式蒸鍍機腔體先以機械幫浦 ( mechanical pump ) 粗抽  $5 \times 10^{-6}$  torr 後再由渦輪幫浦 ( turbo pump ) 細抽至  $8 \times 10^{-6}$  torr 以下，才開始熱蒸鍍作業；熱蒸鍍機如圖 2-34；蒸鍍原理為利用高電流通過電阻絲加熱不鏽鋼晶舟 ( boat ) 上硒顆粒 ( a-Se slug ) 達到接近熔點溫度，使硒顆粒蒸發而附著於基板上。其中電阻絲熔點需比蒸鍍源材料高，以免電阻絲因過熱而熔斷，且需避免互熔為合金。在達到欲蒸鍍溫度前的預鍍，先以擋板 ( shutter ) 阻隔非晶硒顆粒表面水氣或雜質，以確保熱蒸鍍非晶硒薄膜品質。

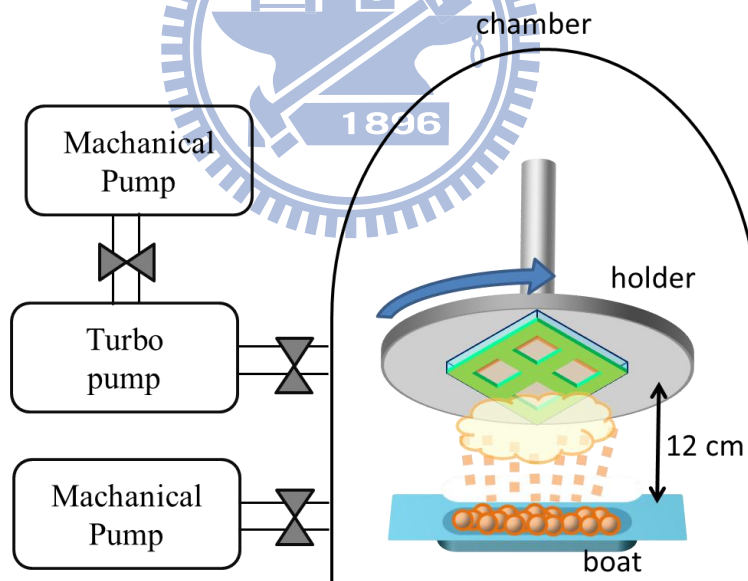


圖 2-34 熱阻式蒸鍍系統

## 第三章 實驗方法

### 3.1 實驗流程

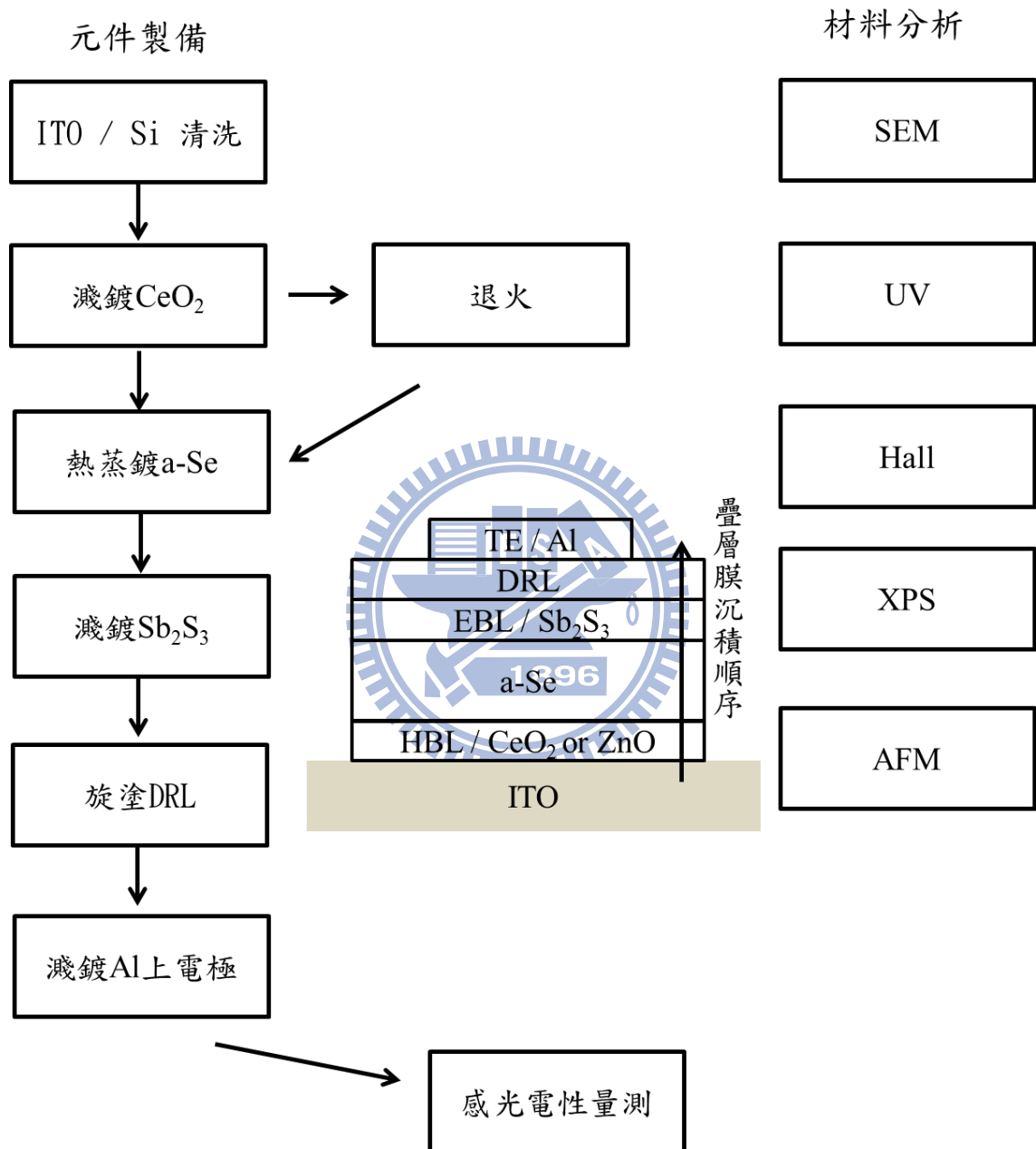
實驗流程如表 3-2；將裁切好的透明導電玻璃 ( ITO ) 清洗吹乾後；依序濺鍍阻電洞阻障層 ( HBL / n-layer )、熱蒸鍍非晶硒光電轉換層 ( a-Se based i-layer )、濺鍍電子阻隔層 ( EBL / p-layer )，最後再貼上硬式擋板作為圖案遮罩濺鍍金屬上電極鋁 ( TE )，如表 3-1。

表 3-1 製程順序

順序	結構/層別	使用儀器-成長材料	功能
1	電洞阻障層	濺鍍-氧化鈣 $\text{CeO}_2$	阻隔 ITO 正極電洞的注入
2	光電轉換層	熱蒸鍍-非晶硒 a-Se	吸收光並轉換放大電流訊號
3	電洞阻障層	濺鍍-硫化銻 $\text{Sb}_2\text{S}_3$	阻隔金屬負極電子的注入
4	分散電阻層	旋轉塗佈-CA	增強疊層膜失效電場
5	上電極	濺鍍-鋁	負極

感光元件製作完後用 SEM 分析疊層膜橫截面結構和每一層表面形貌，AFM 掃描每層膜面粗糙度，以 XRD 分析結晶性，XPS 元素定性分析，UV-visible 分析薄膜吸收特性，用 Hall 初步量測載子濃度及遷移率。疊層膜感光元件置入金屬屏蔽的乾燥暗箱內，以 ITO 為正極，金屬上電極為負極，照度 5 lux 波長 550 nm 綠光和 450 nm 藍光為光源，觀測定電壓下光源開關前後 HARP 疊層膜明暗電流比及隨時間增加的電流變化。

表 3-2 實驗流程



### 3.2 HARP 元件製作

#### 3.2.1 非晶硒薄膜沉積

本實驗以熱阻式蒸鍍機沉積非晶硒薄膜 (a-Se) 參數如表 3-3。文獻中晶舟以高溫 250 °C -280 °C[4]，鍍率 2-4  $\mu\text{m}/\text{min}$ ，本實驗坩堝溫度僅為 180 °C - 210 °C，低於硒元素熔點 220 °C，以揮發方式鍍率 1.5-5  $\mu\text{m} / \text{min}$  沉積非晶硒薄膜；基板溫度方面本實驗為 25-36 °C，低於文獻中 65-70 °C [4]。

表 3-3 熱蒸鍍非晶硒薄膜參數

Thermal evaporator				
Big boat				文獻[4]
工作距離	12 cm			未知
晶舟溫度	180 °C	200 °C	210 °C	未知
晶舟電流	150 A	165 A	185 A	
預鍍時間	8 min	9 min 30 sec	6 min50sec	
實際沉積溫度	180-185	200-205	215-220	250-280
鍍率( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	1.3	3.5	5	2-4
基板溫度	25-34	25-36	25-36	65-70

### 3.2.2 阻障層沉積

阻障層分為電洞與電子阻障層，本實驗以反應式 RF 磁控濺鍍(圖 2-34)

沉積  $\text{CeO}_2$  電洞及  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻障層。

#### (a) $\text{CeO}_2$ 電洞阻障層

以 Ce 靶材濺鍍  $\text{CeO}_2$  薄膜作為電洞阻障層，其參數如表 3-4。

表 3-4 濺鍍  $\text{CeO}_2$  參數

靶材	Ce 金屬靶						
薄膜	$\text{CeO}_2$						
RF 功率	30 W						
工作距離	15 cm						
工作氣壓	$1 \times 10^{-2}$ torr						
基板溫度	25 °C						
Ar 通量 (sccm)	20 sccm						
$\text{O}_2$ 通量 (sccm)	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>
鍍率 (nm/min)	3.5	0.78	0.7	0.69	0.6	0.5	0.5



(b)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻障層

以  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  靶材濺鍍  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜作為電子阻障層，其參數如表 3-5。

表 3-5 濺鍍  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  參數

靶材	$\text{Sb}_2\text{S}_3$			
薄膜	$\text{Sb}_2\text{S}_3$			
RF 功率	50 W			
工作距離	15 cm			
工作氣壓	$8 \times 10^{-3}$ torr			
基板溫度	25 °C			
Ar 通量 (sccm)	20 sccm			
$\text{O}_2$ 通量 (sccm)	<b>0 sccm</b>			
鍍率 (nm/min)	10 nm / min			
時間 (min:sec)	4:54	9:47	19:34	29:21
厚度 (nm)	50	100	200	300

### 3.2.3 分散式電阻層(Distributed resistive layer, DRL)

本實驗以旋轉塗佈方式製備 DRL，可設定旋塗時轉速及秒數參數如表 3-6 所示。

表 3-6 DRL 旋轉塗佈參數

第一階段旋塗 轉速-秒數	第二階段旋塗 轉速-秒數
2000 rpm 10 秒	-
500 rpm 5 秒	2000 rpm 10 秒

### 3.2.4 電極製作

本實驗以購得 ITO 作為下電極，以塗抹銀膠方式或濺鍍鋁作為上電極；濺鍍鋁參數如表 3-7 所示。製作電極方面須考慮製程對非晶硒疊層膜的影響，熱蒸鍍金屬電極高溫超過 50 °C 長時間易使非晶硒薄膜相變化，濺鍍電極卻須避免濺鍍損傷，故一開始以塗抹銀膠方式避免製作電極時影響非晶硒疊層膜性質，然而最大缺點是厚度及面積難以精確控制；經過多次嘗試及文獻回顧研究發現以低功率 30 W 濺鍍鋁 3 小時，製程溫度低於 30 °C，厚度約 100 nm。



表 3-7 上電極鋁濺鍍參數

target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O (sccm)	時間 (hr)	厚度 (nm)
Al	30	8E-3	20	0	3	100

### 3.2.5 疊層膜的製備

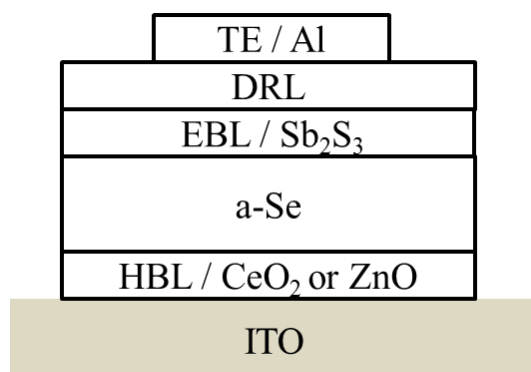


圖 3-1 HARP 疊層膜結構示意圖

將裁切好的透明導電玻璃 (ITO) 清洗吹乾後，依序濺鍍阻電洞阻障層 (HBL/N-layer)、熱蒸鍍非晶硒光電轉換層 (a-Se based i-layer)、濺鍍電子阻隔層 (EBL/P-layer)，最後再貼上硬式擋板作為圖案遮罩濺鍍金屬上電極鋁 (TE)。疊層膜結構如圖 3-1，製備順序及方式如表 3-8 所示。

表 3-8 HARP 疊層膜製作順序

順序	結構/層別	成長方式	成長材料
1	電洞阻障層 (HBL)	Sputter	CeO <sub>2</sub> (氧化銻)
2	光電轉換層 (AL)	Evaporate	a-Se (非晶硒薄膜)
3	電洞阻障層 (EBL)	Sputter	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (硫化銻)
4	分散電阻層 (DRL)	Spin coating	CA (醋酸纖維素溶於丙酮)
5	上電極 (TE)	Sputter	Al (金屬鋁)

### 3.3 電性量測系統設計與製作

電性量測系統如圖 3-2 所示，放置 HARP 元件於距離 LED 平面光源高 15 公分的載台上，並以手動方式開啟光源，並置入鐵箱內防止漏光及外界電磁波干擾；彈簧探針的正極下在 HARP 的 ITO 上，負極彈簧探針壓附上金屬電極，以 Keithley 237 定壓測得的電流隨時間的變化由電腦紀錄繪圖，量測方式如圖 3-3a、圖 3-3b 所示。

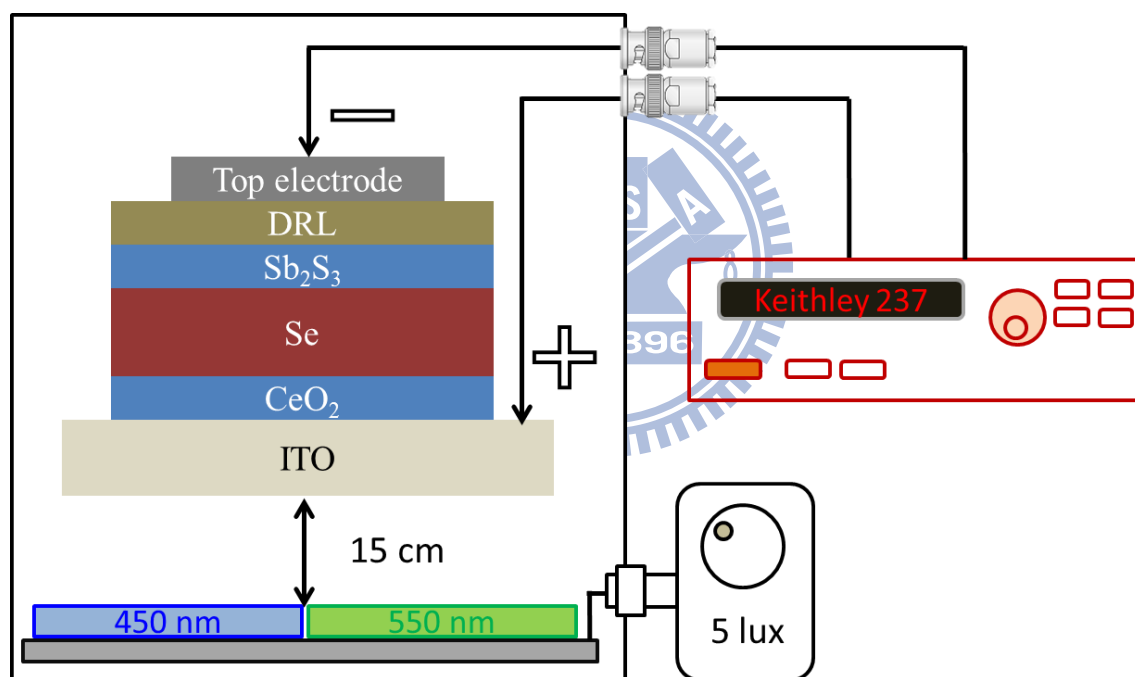
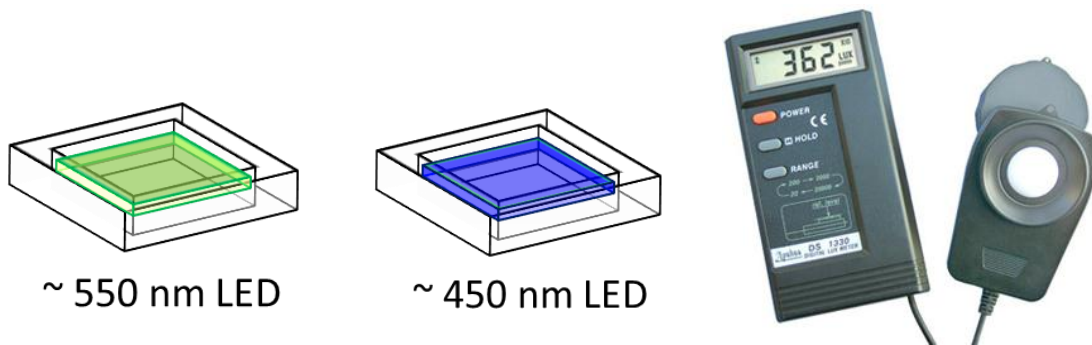
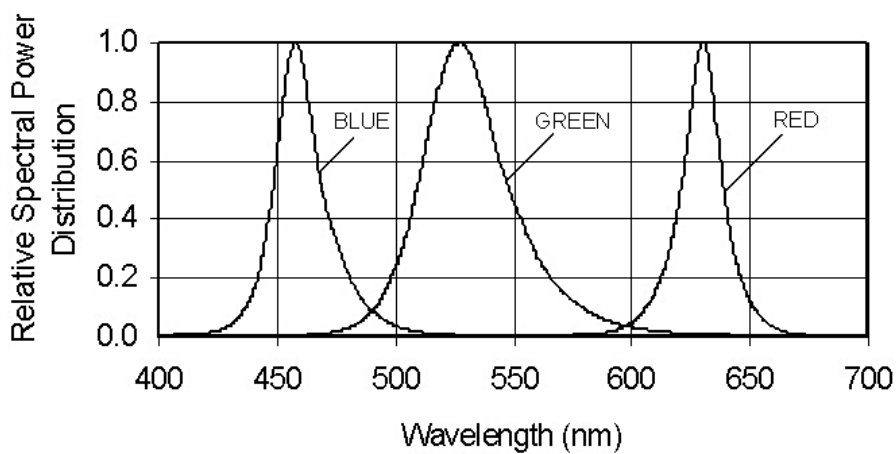


圖 3-2 量測系統示意圖

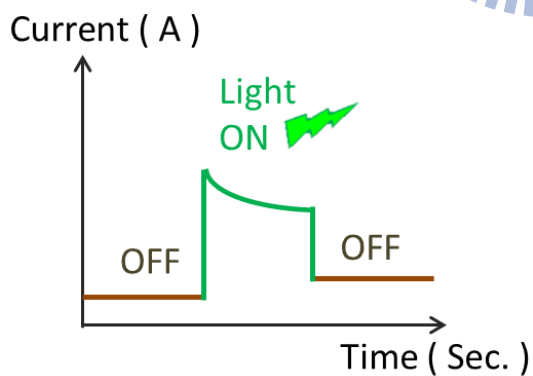
分別以平面綠光 LED(圖 3-3(a))和平面藍光 LED(圖(b))作為光源，其強度分佈如圖(d)所示，並以照度計(圖(c))確定非晶硒疊層膜量測時真實光源照度大小。



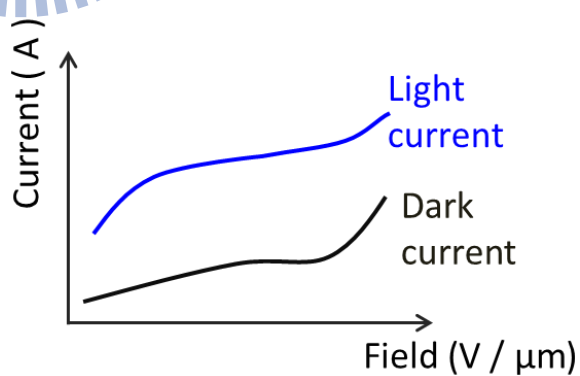
(a) 綠光 LED      (b) 藍光 LED      (c) 照度計



1896  
(d) 藍綠光 LED 光譜分布



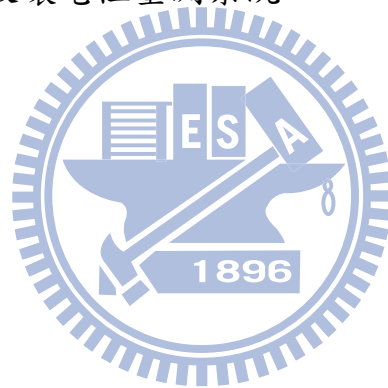
(e)



(f)

圖 3-3(a) 綠光 LED，(b) 藍光 LED，(c) 照度計，(d) 藍綠光 LED 光譜分布，(e) I-t 電流隨時間變化電性圖，(f) I-V 電流隨電場變化電性圖

確定光源及電性量測系統穩定後，以定電壓觀測(1)暗電流 ( dark current ) 時間穩定性，200 秒後再以手動開啟 5 lux 綠光或藍光 LED，觀測 (2)光電流隨時間變化；第 400 秒時手動關閉 LED，直至 600 秒後停止供應電壓、停止量測。定電壓量測由低加至高直至 HARP 電極失效產生不可逆破壞，此即失效電場；再取 200 秒開燈前後的暗電流、光電流，做圖 (f)電流-電場，以分析(3)HARP 電流隨電場變化，(4)HARP 雪崩特性及失效電場；特別注意的是量測時一定要設定保護電流以保護儀器，避免元件失效後的電流或電壓破壞電性量測系統。



### 3.4 材料分析

#### 3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡

本研究使用熱場發射電子顯微鏡（ Scanning Electron Microscope , SEM）進行薄膜表面及破斷面形貌分析；機台型號為 JOEL JSM 6500F。其原理是利用電子槍產生電子束，經過磁透鏡聚焦，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，通過控制電子束的掃描線圈，最後由物鏡聚焦，打在試片上，槍體內裝有訊號接收器，擷取試片產生的二次電子或背向散射電子成像。

傳統熱游離掃描式電子顯微鏡，其電子能量散佈約為 2 eV，解析度較差。場發射掃描式電子顯微鏡的電子束來源為由尖銳的陰極尖端(通常為鎢)在高電場作用下，藉由場發射原理射出，其電子能量散佈僅為 0.2-0.3 eV，因此有較好佳的解析度(可達 1 nm 以下)。熱場發射式電子槍藉由在高溫 1800 K 操作，避免針尖表面氣體分子吸附而降低電流，且有較佳的發射電流穩定度，能在較差的真空度下( $10^{-9}$  torr)操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3-5 倍，故影像解析度較差一些但電子槍壽命較長。



### 3.4.2 低掠角 X 光繞射儀

本實驗使用之 X 光繞射儀 ( XRD ) 是使用 Bruker D8，操作電壓 40 KV、電流 40 mA，光源 Cu  $K\alpha=0.15406$  nm 經 Ni-Filter 濾波後，X 光與薄膜間的角度固定為 1 度，偵測器於  $2\theta=20\sim 80$  度間進行表面掃描，利用在實驗上所得到的特性 X 光光譜與國際粉末繞射標準委員會 ( Joint Committee on Powder Diffraction Standards ; JCPDS ) 所建立的粉末繞射資料庫比對，則可得出樣品的成分與結構。

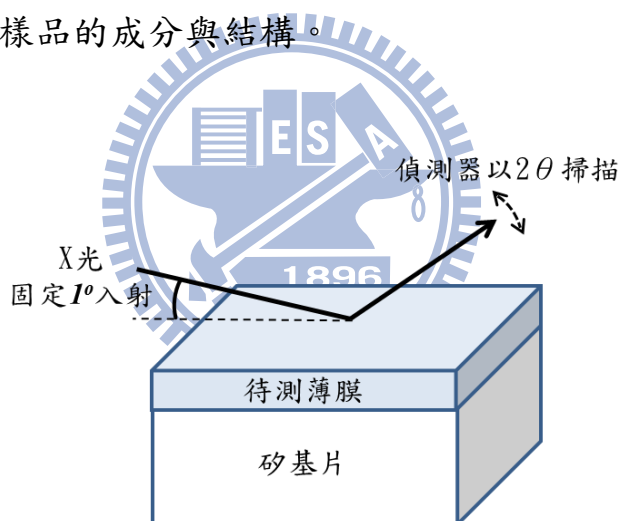


圖 3-4 低掠角 X 光繞射法示意圖

傳統的 X 光繞射在測試時，採用的是對稱性布拉格繞射法，( symmetric Bragg diffraction )，即入射光與反射光相對稱。因 X 光對材料的穿透深度與  $\sin\theta/\mu$  成正比，此處  $\theta$  為 X 光入射角。 $\mu$  為材料的線吸收係數。對大部

份的材料而言， $1/\mu$  值遠超過於薄層厚度，在這種情形下所量得之繞射訊號，薄層僅佔有很低的比例，甚至於會被基板散射所產生之背景輻射遮掩，無法明確的辨識。因此，為了能獲得較佳的測試結果，必須改用掠角 X 光入射（grazing incidence angle XRD）法，可明顯增強薄膜的繞射訊號。

對於不同的成分與結構材料具有其特性 X 光光譜，晶體中的原子對具有單一波長的入射光會選擇性反射使晶體產生繞射現象，依布拉格定律： $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ ，由繞射峰與  $2\theta$  關係，可得到相對應的平面間距  $d_{hkl}$ 。當入射角改變時，穿透深度不同，材料內產生繞射訊號的區域也不同。故改變 X 光的入射角，可以分析不同深度的結構。由於薄膜或材料表面反應層的厚度，一般遠小於 X 光在材料內行進距離，若將入射光束固定在很低的入射角，使 X 光僅穿透材料表層，只獲得表層結構的繞射訊號，這種 X 光繞射測量方法，即為掠角 X 光入射法。

### 3.2.3 紫外/可見光吸收光譜儀

紫外/可見光吸收光譜儀又名分光光譜儀，其原理為將不同波長的光連續地照射到一定密度不同厚度的樣品時，得到與其波長相對應的吸收強度；以波長 ( $\lambda$  nm) 為橫坐標，吸收強度 (Abs.) 為縱坐標，就可繪出該薄膜的吸收光譜曲線，進而可定性、定量分析物質，此稱為分光光度法或吸收光譜法；以 Beer-Lambert 定律為基礎：吸收度  $A$  (Absorbance) 和薄膜的吸收係數 ( Absorption or extinction coefficient or extinction ) 有下列關係：

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} = \alpha l C$$

其中  $T$  為穿透率 (Transmittance)， $l$  為薄膜厚度 (cm)， $C$  為薄膜濃度 (mol / L) 可令為 1；而本實驗分析 200nm 到 900nm 的吸收光譜。

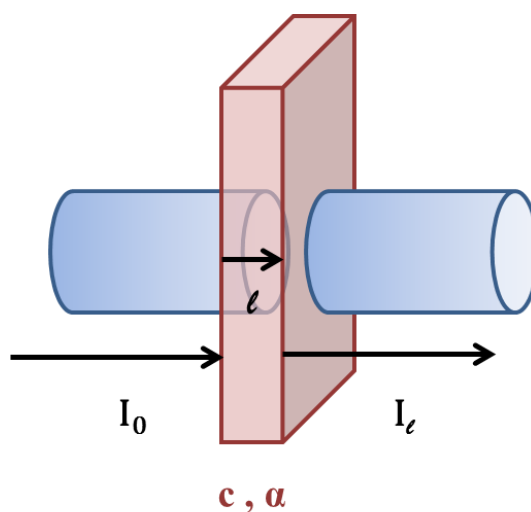


圖 3-5 薄膜光學吸收示意圖

### 3.2.4 霍爾效應量測儀

本實驗主要以霍爾效應量測儀 (Hall effect measurement) 量測計算  $\text{CeO}_2$  的載子濃度和載子遷移率 (mobility)；霍爾效應原理：是指磁場作用于載流金屬導體、半導體中的載流子時，產生橫向電位差  $V_H$  的物理現象。當電流  $I_x$  通過後鍍  $t$  的金屬箔片或半導體薄膜時，若在垂直于電流  $I_x$  的方向施加磁場  $B_y$ ，則兩側面會出現橫向電位差  $V_d$ ，藉由此電位差  $V_H$  和電流  $I_x$  計算薄膜電阻率  $\rho$ 、載子濃度  $n$  及遷移率  $\mu_n$  等，如下公式及圖 3.2.9.1。穩定狀態時，磁力  $F_B$  與電力  $F_E$  應達平衡，即  $qE_H=qV_dB_y$ ；又量測得  $V_H=I_x B_y / nqt$ ，故  $n=I_x B_y / qV_H t$ ， $\mu_n=q/n\rho$

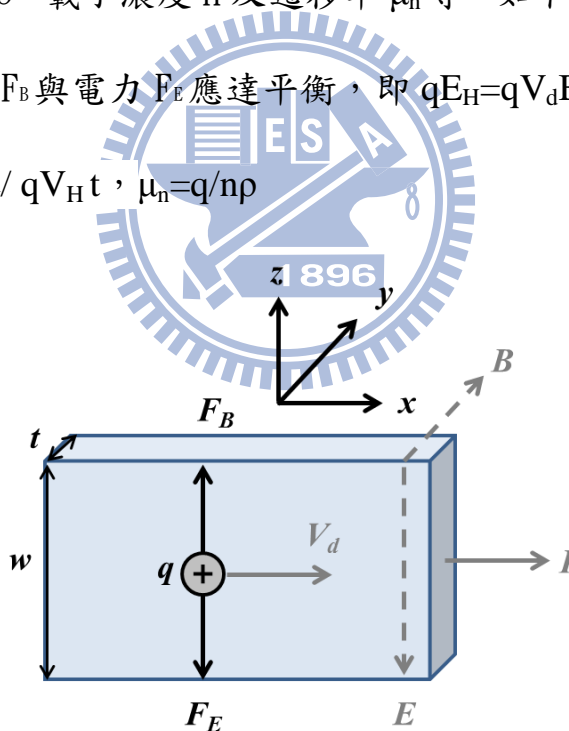


圖 3-6 霍爾效應靜力平衡示意圖

### 3.2.4 X 光光電子能譜儀

又稱化學分析電子儀( ESCA , Electron Spectroscopy for Chemical Analysis )當原子受到大於內層(例如 Z 軌域)電子束縛能( $E_z$ )的 X 光照射時, Z 層的電子會被游離成自由電子(因為是被 X 光激發, 所以又稱為光電子), 光電子的動能可以由下式表示  $E_k = h\nu - E_z - W$

其中  $E_k$  為光電子動能,  $h$  為普朗克常數( Planck constant ),  $\nu$  為 X 光頻率,  $E_z$  為電子束縛能,  $W$  為電子脫離表面位能束縛的功函數。由於各個元素有不同的電子束縛能, 所以不同元素會激發出不同能量的光電子, 而經由偵測這些光電子, 就能定性分析試片的元素種類。化學分析儀有以下優點, 例如 ECSCA 是一種對試片表面非常靈敏的分析儀器, 檢測縱深約 5 nm 左右、在週期表內所有的元素都可以檢測、能譜訊號峰簡單易分辨, 可由訊號峰的位移而知道原子與其他元素產生鍵結所產生電子組態的改變。但是因為它太靈敏了, 所以在處理試片的時候必須注意清潔, 例如手指觸碰到試片會檢測出氯、鈉、碳等污染元素而影響分析結果。另外化合物中原子與原子之間鍵結而有了電子交互作用, 所以電子不會呈電中性, 電負度強的元素較易搶電子因此具有負電荷; 電負度弱的元素較易失去電子而呈現正電荷。內層電子會因為受到得失電子而產生的電場影響, 能階就產生了變化, 原子戴正電荷會使 X 光激發光電子的動能漸少, 也就是說

所測到的電子束縛能會比沒鍵結原子的電子束縛能還要高，反之戴負電荷

所測到的電子束縛能會往低處位移。

ESCA(XPS)表面成份定性及定量分析 ESCA(XPS)化學位移( chemical shift )分析廠牌：英國 VG Scientific 型號：Microlab 350



### 3.2.5 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡 (AFM) 利用特製的微小探針偵測探針與樣品表面之間的交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，當探針貼近試片表面時，與試片之間的作用力大小會反應於懸臂的形變上，導入雷射光束以偵測懸臂的形變量，經過放大電路轉成電壓訊號後，利用回饋電路使作用力在掃描過程中維持固定，並記錄掃描器 Z 軸變化，得到等作用力的高度輪廓，加上 X-Y 掃描器做探針-試片間相對性位移，即繪出試片微區的表面形貌，如圖 3-10 所示。經由表面形貌數據統計，可計算面粗糙度、

粒徑大小等參數。

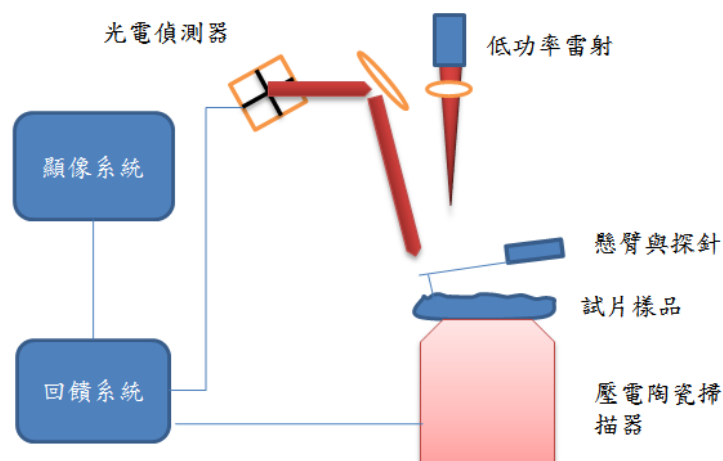
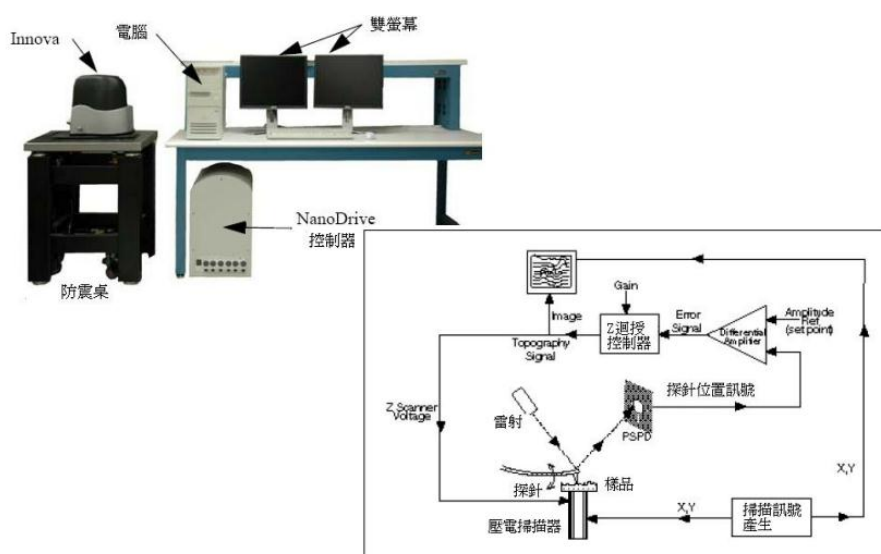


圖 3-7 AFM 工作原理

操作模式可大略分為以下三種：分成接觸式 (Contact mode)、非接觸式(Non-contact Mode)、輕拍式(Tapping mode)三種模式。本實驗使用輕拍式，其原理是將探針與樣品距離變近時增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，取得高度影像。本實驗所使用的型號為 VEECO 公司所製造之 Innova AFM (圖 3-11)，距離控制方式為光束偏折技術，光係由二極體雷射產生出來後，聚焦在鍍有金屬薄膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限光電二極體，在經過放大電路轉成電壓訊號後，垂直部份的兩個電壓訊號相減得到差分訊號，當電腦控制 X、Y 軸驅動器使樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 Z 軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 X、Y 的函數，便是 AFM 影像。





## 第四章 結果與討論

### 4.1 非晶硒薄膜製備與分析

熱蒸鍍沉積非晶硒薄膜時，晶舟溫度僅影響其鍍率，但不影響非晶硒薄膜的載子傳輸特性[53]；本實驗以熱阻式蒸鍍機以不同溫度(180、200 和 210°C)沉積厚度約為 2  $\mu\text{m}$  非晶硒薄膜做 XRD 分析結果如圖 4-1。XRD 分析顯示三種晶舟沉積溫度，硒薄膜皆為非晶結構；以 AFM 做表面形貌分析，結果如圖 4-2(a)至(c)，平均粗糙度分別為 0.164 nm、0.234 nm、0.194 nm，雖然在不同晶舟溫度沉積的非晶硒薄膜表面粗糙度差不多，但 180°C 沉積的膜面(圖 4-2(a))最為均勻平坦，200 °C 及 210 °C 沉積的非晶硒薄膜膜面出現較明顯凹槽，如圖 4-3，XPS 元素定性分析顯示確定含有元素硒。非晶硒薄膜與阻障層( blocking layer )間的介面狀態深深影響介面電場分佈，故本實驗後來元件製程晶舟溫度選低溫 180 °C 沉積非晶硒薄膜。

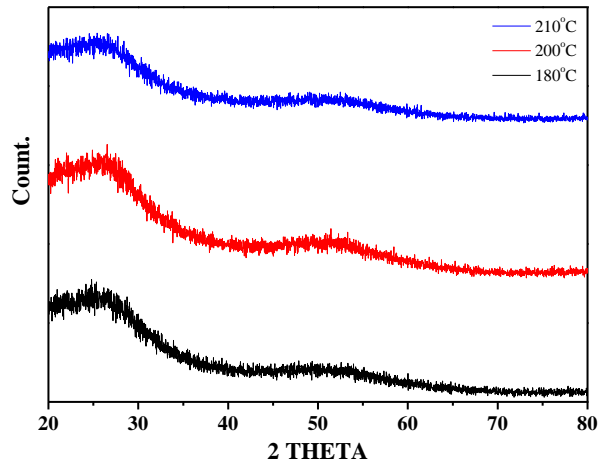
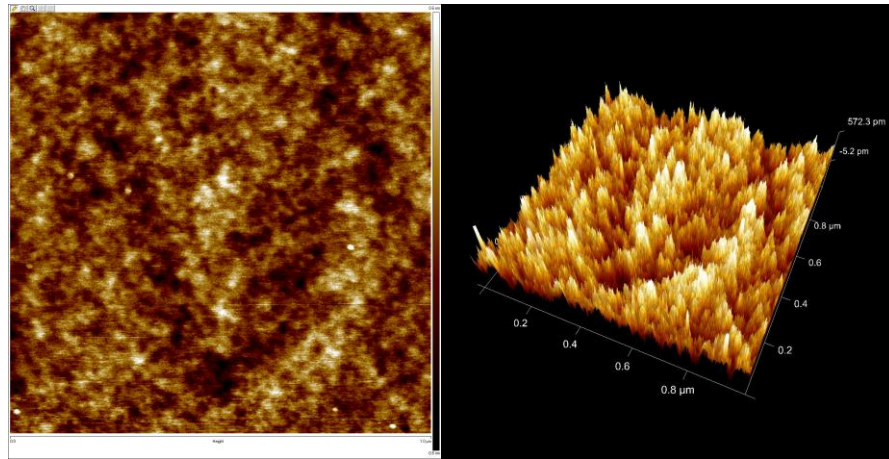
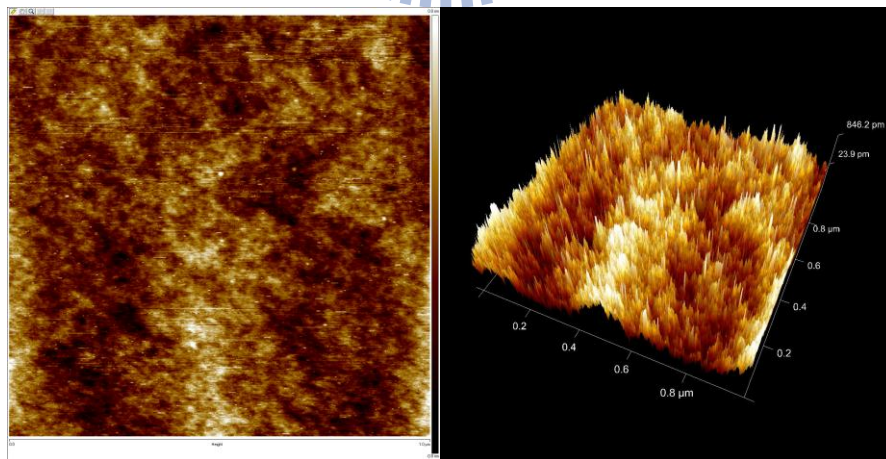


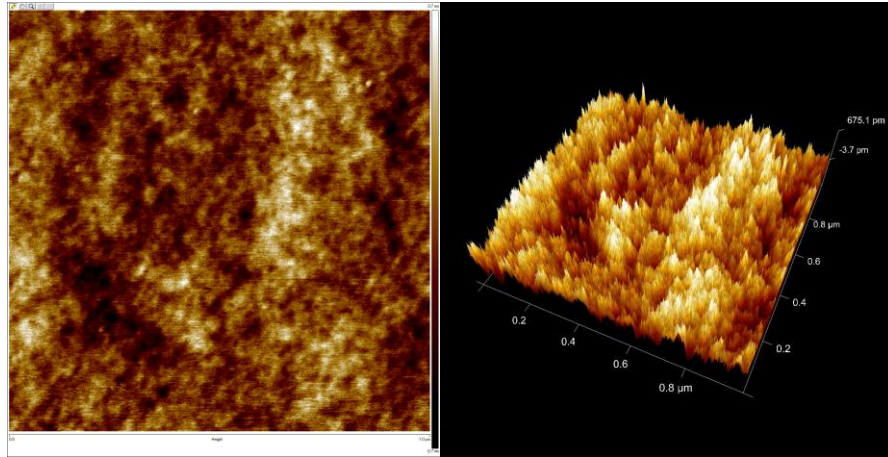
圖 4-1 180°C、200°C、210°C 非晶硒薄膜 XRD 分析



(a)



(b)



(c)

圖 4-2 (a)180°C, (b)200°C, (c)210°C 沉積非晶硒薄膜 AFM 分析

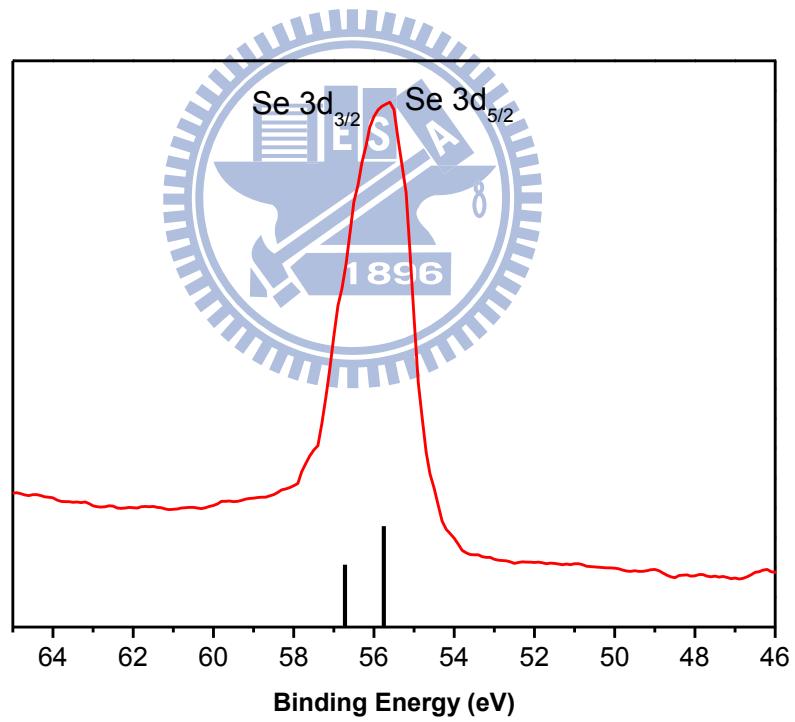


圖 4-3 非晶硒薄膜 XPS 分析

## 4.2 光源波長對 HARP 電性的影響

非晶硒薄膜不同光源波長下的吸收係數如圖 2-14 所示，但對於電性影響較無文獻討論，故我們先分析非晶硒薄膜的 UV 吸收光譜如圖 4-4，發現其 on set 光學能隙約為 2 eV，強吸收範圍約為波長 570 nm 以下，但綠光波段為 500-600 nm，藍光波段為 400-500 nm，故非晶硒薄膜僅能部分吸收綠光，幾乎全吸收藍光；再分別以照度 5 lux 的綠光和藍光量測如圖 4-5 HARP 結構，其對應電性如圖(a)和(b)所示。

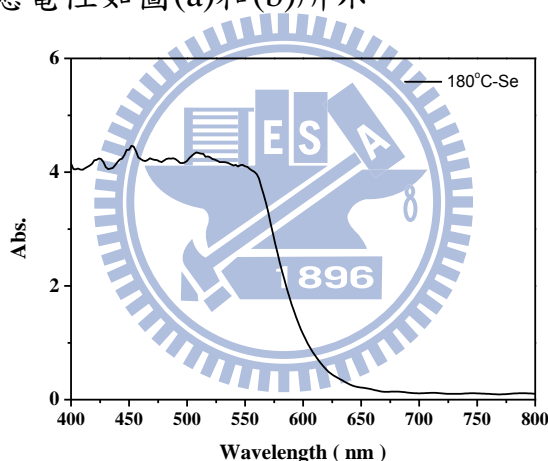


圖 4-4 非晶硒薄膜吸收光譜

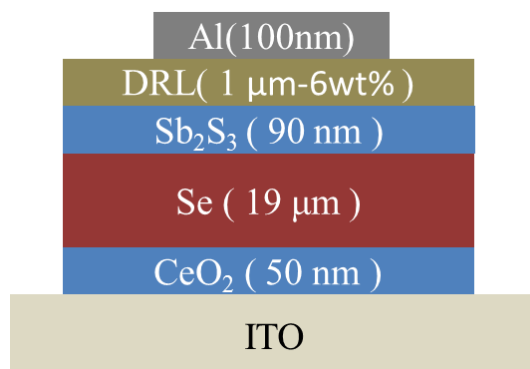
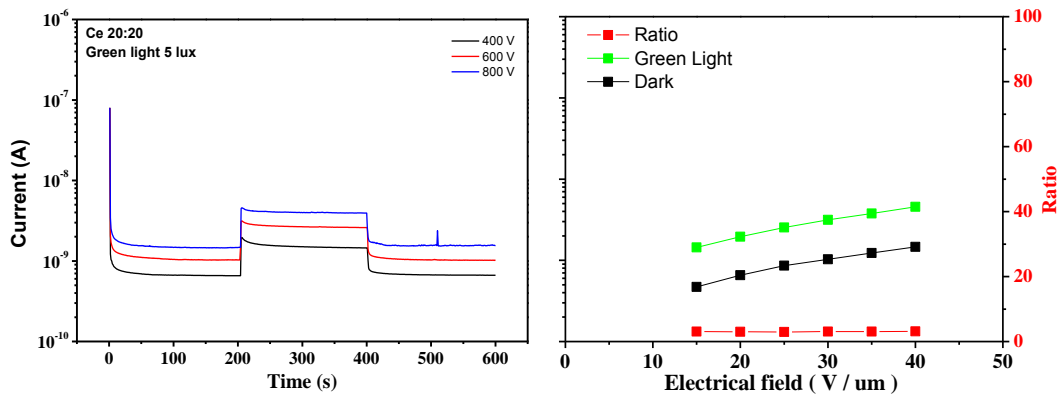
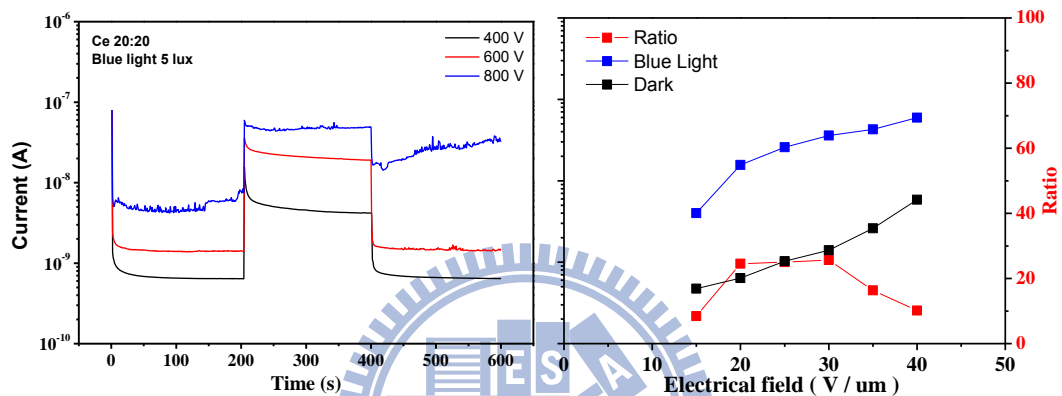


圖 4-5 HARP 結構



(a)綠光



(b)藍光

圖 4-5(a)綠光(b)藍光 I-t、I-V 電性圖

量測方式如章節 3.3 所說明；塗佈 CA 參數為旋塗 6wt% 1000 rpm 10 秒後再以轉速 2000 rpm 10 秒得到約  $1\mu\text{m}$  厚的 DRL；由圖 4-5(a)(b)顯示兩種光源測得的失效電場皆為  $40\text{ V}/\mu\text{m}$ ，但發現(b)藍光 I-t 圖 800 V 時的暗電流不穩定，且 400 秒後的暗電流已遞增，產生不可逆破壞，但(a)綠光 400 秒後暗電流僅有些微雜訊，仍穩定變化。由兩者 I-V 圖可發現綠光的暗電流、明電流接隨著電場遞增，故明暗電流比維持僅 3 倍左右，但藍光最高可達 20 多倍。藍光電流不穩定現象，可推測為由前次較高的光電流易使非晶硒疊層膜產生不可逆破壞。

### 4.3 分散電阻層對元件電性的影響

HARP 需在高電場下( $10\ \mu\text{m}$ 時需大於  $100\ \text{V}/\mu\text{m}$ )才會出現雪崩現象而有較大的明暗電流比，而分散電阻層(DRL)的引入(詳見章節 2.4 分散電阻層)能有效提升 HARP 元件失效電場、並降低暗電流，原因有(1)分擔非晶硒薄膜部分電壓降，避免光電流過度集中於非晶硒薄膜內，產生的焦耳熱驅使非晶硒相變化而元件失效；(2)可作為濺鍍金屬電極的緩衝層，避免濺鍍損傷電洞阻隔層及非晶硒薄膜；(3)均勻的表面可避免電場集中。

我們配置(1)不同轉速，(2)兩階段轉速，(3)不同濃度，旋塗醋酸纖維素丙酮溶液薄膜於  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電子阻隔層上，如圖 4-6，但 DRL 的濃度、厚度、均勻性彼此相依，很難獨立討論，故本研究僅致力於開發均勻平坦能分擔非晶硒薄膜電壓降，以增加失效電場，不著重討論及濃度對於厚度的影響，以便於改善整體疊層膜光電性質。其中特別需要注意的是醋酸纖維素與 HARP 間的附著力和旋轉轉加速度造成的離心力應需達一定平衡方能得到均勻的 DRL 薄膜塗佈於 HARP 上。

#### (1)DRL 及塗佈轉速對元件電性的影響

為了獲得均勻的 DRL，我們多方嘗試轉速跟濃度發現濃度高於 8wt%、轉速高於 4000 rpm 或轉速低於 500 rpm 所獲得的 DRL 有較明顯的色澤變化，對電性的影響，我們首先嘗試 2000 rpm 10 秒和 4000 rpm 10 秒並和無 DRL

的 HARP 比較，希望得到均勻的 DRL 以降低 HARP 的暗電流並增加失效電場，旋塗 DRL 後的 HARP 結構如圖(a)、表 4-5 所示，此次以 5 lux 綠光面積 20 mm<sup>2</sup> 銀膠為上電極。

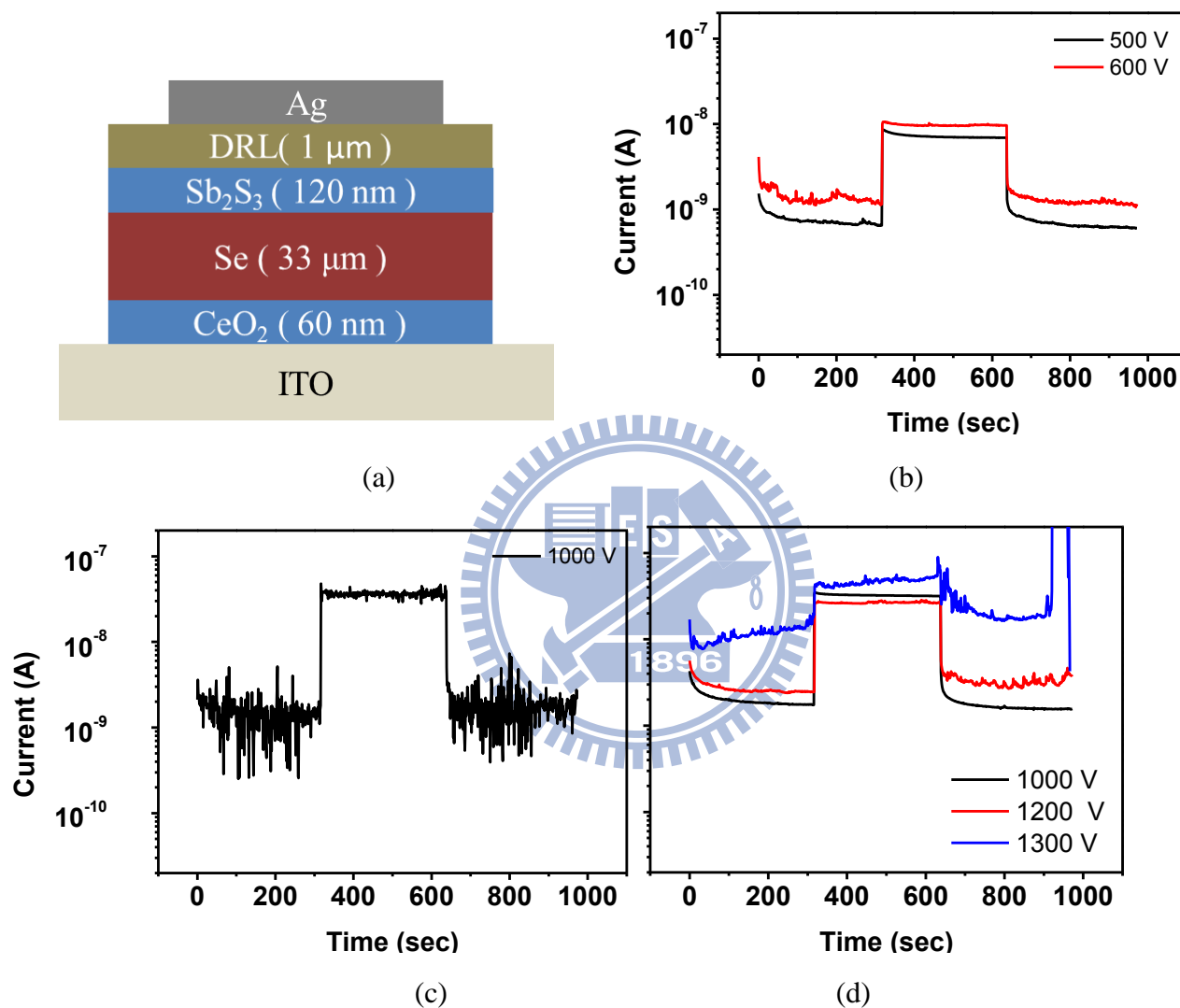


圖 4-6 (a)不同轉速 DRL 元件結構, (b)無 DRL (c) 8wt% 4000 rpm (d)2000 rpm 10 秒電性

表 4-5 不同轉速塗佈 8wt% DRL

DRL(1)	失效電場
No DRL	17 V/μm
8wt%CA 4000 rpm 10 s	29 V/μm

8wt%CA 2000 rpm 10 s      37 V/ $\mu\text{m}$

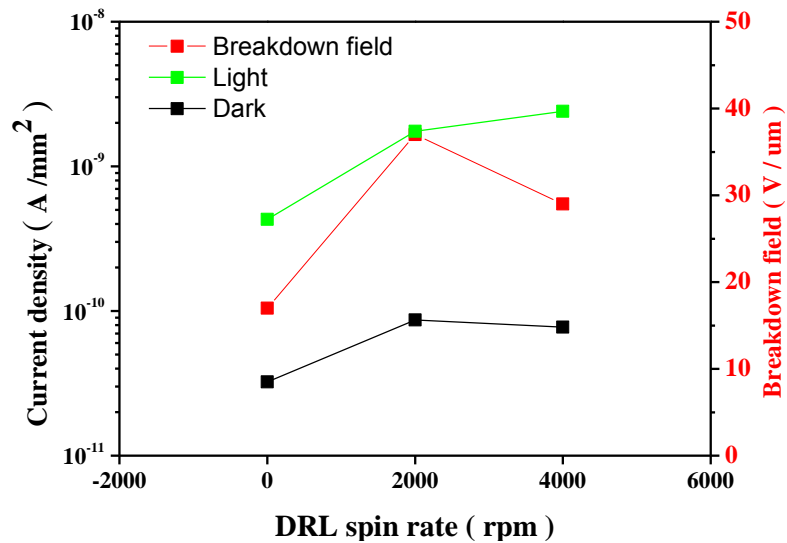


圖 4-7 不同轉速 DRL 電性圖彙整

電性(b)(c)(d)彙整如圖 4-7 所示；無旋塗 DRL 的 HARP 失效電場僅為 17 V/ $\mu\text{m}$ ，分別旋塗 2000 rpm 和 4000 rpm 10 秒 DRL 的 HARP 分別增至 37 V/ $\mu\text{m}$ 、29 V/ $\mu\text{m}$ ，且有較佳的明暗電流比，但 4000rpm 的失效電場反而比 2000 rpm 低，推測其因為轉速過快離心力遠大於 DRL 與 HARP 間附著力，而 2000 rpm 較低轉速反而可達到較均勻的 DRL 薄膜，故選用 2000 rpm 做為接續研究。



(2) DRL 及兩階段轉速對元件電性的影響

研究完一階段旋塗 2000 rpm 和 4000 rpm DRL 後，嘗試二階段加速度旋塗，以低轉速 500 rpm 或 1000 rpm 5 秒後再加速至 2000 rpm 旋塗 10 秒，其 HARP 結構和規格如圖 4-8 和表 4-6。

表 4-6 兩階不段同轉速塗佈 6wt%DRL HARP

DRL(2)	初段旋塗參數	後段旋塗參數
無 DRL		
6wt% CA	2000 rpm 10s	-
	500 rpm 5 s	2000 rpm 10 s
	1000 rpm 5 s	2000 rpm 10 s

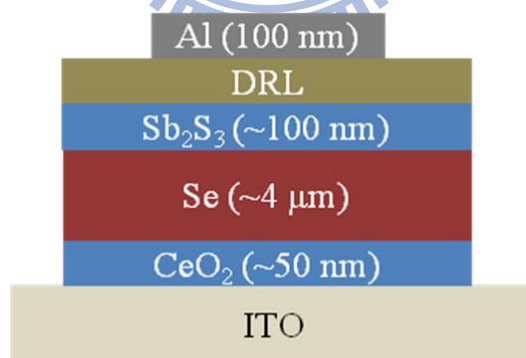
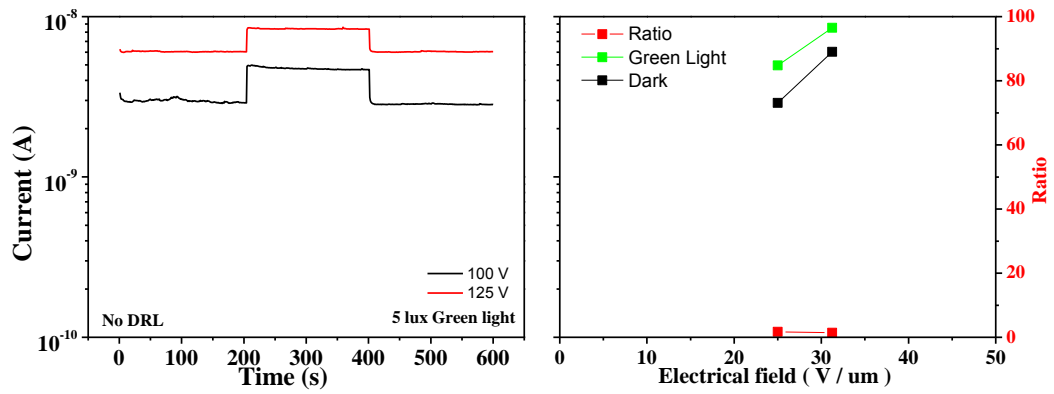
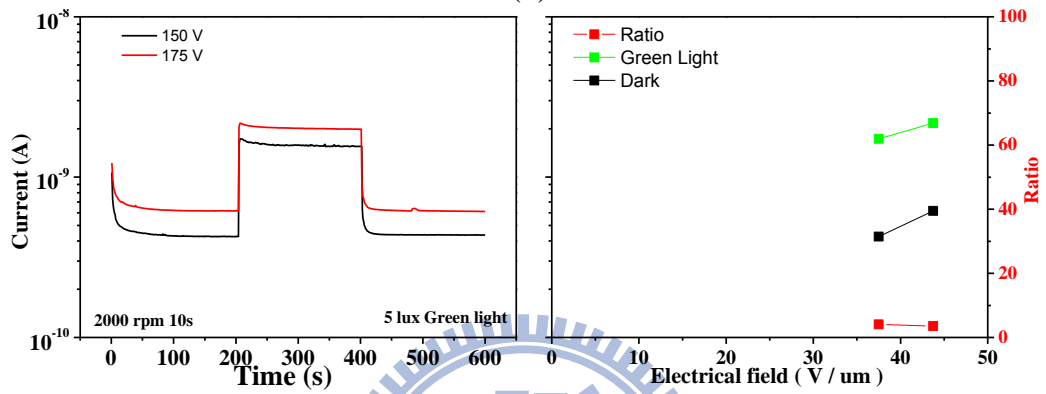


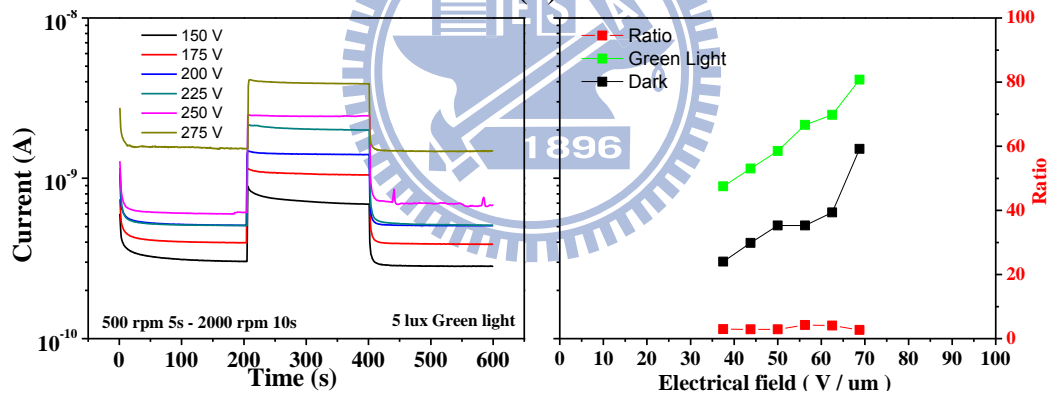
圖 4-8 兩階不段同轉速元件



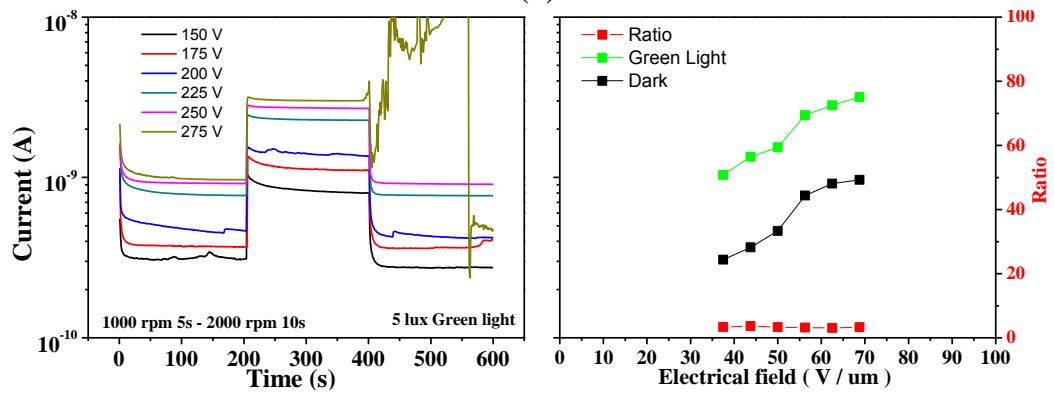
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-8 (a)無 DRL，(b) 6wt% 旋塗 2000 rpm 10 秒，(c) 500 rpm 5 秒後 2000 rpm 10 秒，(d) 1000 rpm 5 秒後 2000 rpm 10 秒

由(a)(b)(c)(d)I-t 圖中每個定電壓下的光電流衰減幅度階隨著電壓提高而遞減，顯示元件光電流在低電場時較容易被非晶硒疊層膜介面的捕獲中心捕獲，而在高電場下電洞有較高動能克服缺陷結構的束縛，I-V 圖顯示全部元件的工作電場皆未能超過臨界雪崩電場  $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，故此批明暗電流比 (Ratio) 皆僅 3-4 倍左右。

此批元件中在穩定工作電壓 100、150V 時，無 DRL 暗電流密度約為  $1 \text{ nA}/\text{mm}^2$ ，塗佈 2000 rpm 10 秒的 DRL 後降為  $0.15 \text{ nA}/\text{mm}^2$ ，二階段前段旋塗 500rpm 5 秒或 1000 rpm 5 秒後再均勻化旋塗 2000rpm 10 秒的 DRL 暗電流密度皆約為  $0.1 \text{ nA}/\text{mm}^2$ ，再次驗證(1)DRL 的塗佈能降低暗電流，但此次實驗顯示多了層 DRL 的 HARP 失效電場和原本 HARP 比較仍為  $31 \text{ V}/\mu\text{m}$ ；(2)二階段旋塗比一階段旋塗的暗電流低，且失效電場明顯上升至  $56 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，(3) 初段旋塗 1000 rpm 5 秒後再旋塗 2000 rpm 10 秒 DRL 的 HARP 在工作電壓 275 V 時 400 秒後暗電流已出現大量雜訊，但旋塗 500 rpm 5 秒後再旋塗 2000 rpm 10 秒 DRL 的 HARP 暗電流仍穩定，故後者有較佳的穩定性。

初段旋塗 500 rpm 5 秒後再旋塗 2000 rpm 10 秒 DRL 的 HARP 有最佳的穩定性原因推測為其初段旋塗 5 秒時能預先包覆下層不平整的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ，後段高速 2000 rpm 旋塗 10 秒時能沿著初旋塗層均勻塗佈至整個膜面，而使 DRL 塗佈的更均勻。

### (3)DRL 濃度對於元件電性的影響

最後分析濃度對於電性的影響，HARP 結構如圖 4-9，電性如圖(a)、(b)和(c)；其中電洞阻障層以 Ar:O<sub>2</sub>=20:5 濺鍍 50nm CeO<sub>2</sub>。

表 4-7 DRL 不同濃度

DRL(3)濃度	初階旋塗參數	後段旋塗參數
2wt%	500 rpm 5 秒	2000 rpm 10 秒
4wt%		
6wt%		

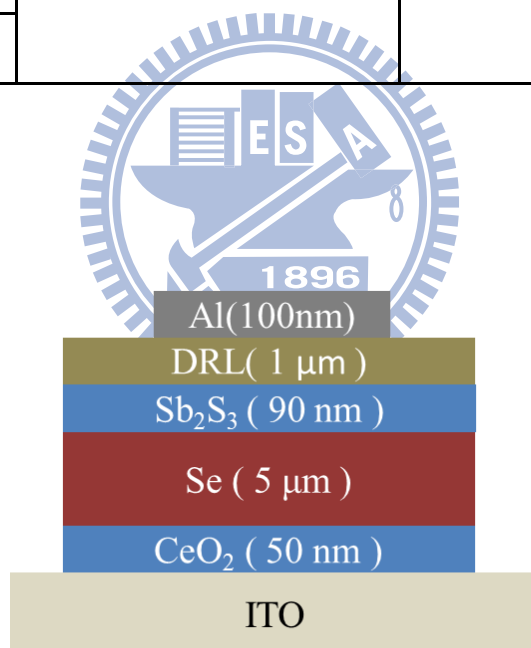
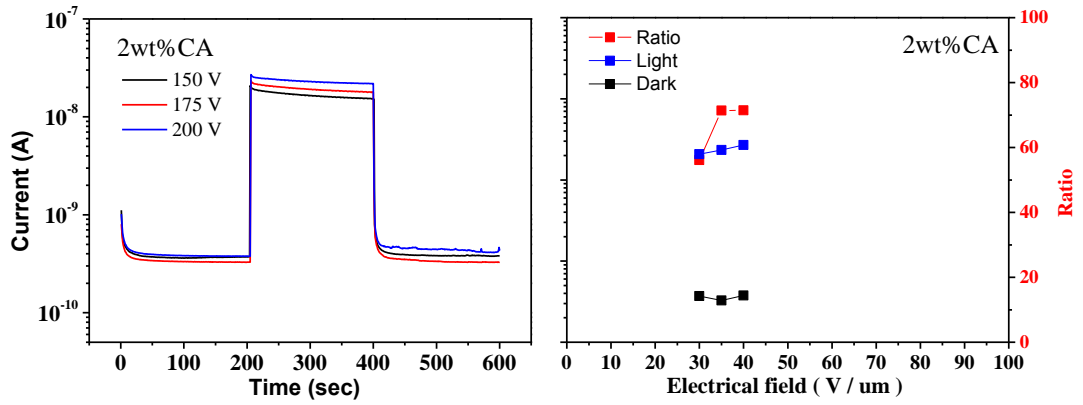
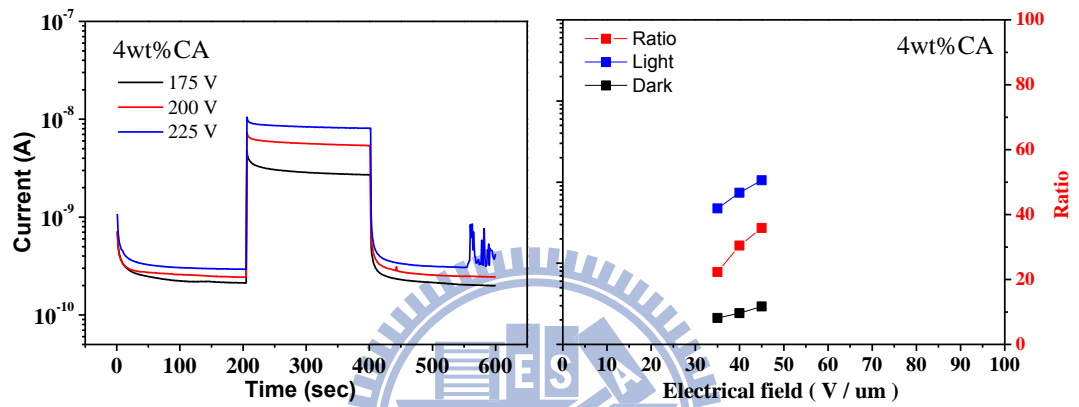


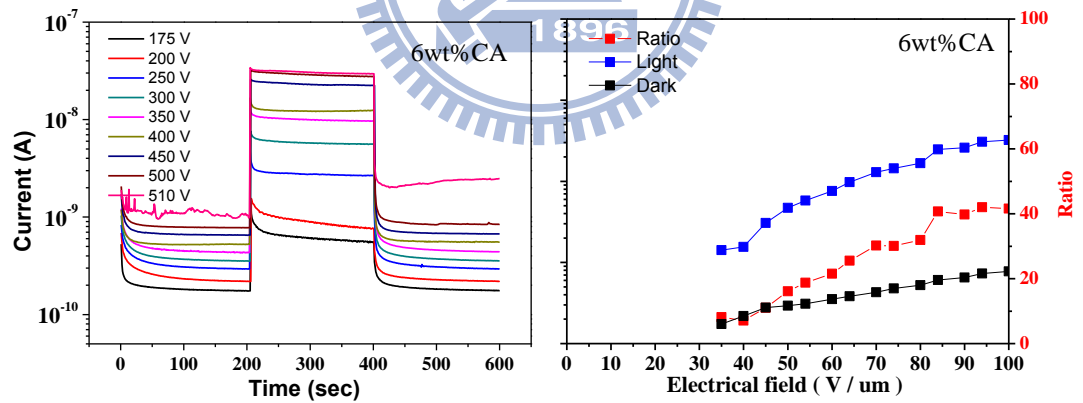
圖 4-9 DRL 不同濃度 HARP 結構



(a)



(b)



(c)

圖 4-9 旋塗(a) 2wt% (b) 4wt% (c) 6wt% 500 rpm 5 秒後 2000 rpm 10 秒電性 I-t、I-V

由圖(a)(b)和(c)顯示，隨著 DRL 濃度的上升光電流下降，但失效電場上升，2wt%DRL HARP 明暗電流比高達 70 倍，但失效電場僅 43 V/ $\mu\text{m}$ ，而 6wt%DRL HARP 明暗電流比僅 42 倍，但失效電場卻高達 104 V/ $\mu\text{m}$ ，雖高於臨界雪崩電場 100 V/ $\mu\text{m}$ ，但無雪崩現象發生。CA 濃度對於 DRL 厚度影響不大，皆約 1  $\mu\text{m}$  厚，但濃度越高，HARP 失效電場越大，但相對損失了光電流，推測濃度越大的 DRL 電阻越大越能分擔非晶硒電壓降，但相對能捕獲較多非晶硒薄膜中產生的電洞，同時下降暗電流和光電流；對於光電流損失需進一步分析方能釐清。



#### 4.4 阻隔層沉積優化與分析

傳統 HARP 規格如表 1-1 所示，為了降低暗電流提升失效電場，非晶硒薄膜前後阻隔層的 HBL、EBL 需考慮：(1) HARP 疊層膜間能隙匹配，如圖 4-10 所示，電子順著導帶由  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  注入至 ITO，電洞則是順著價帶由 ITO 注入至  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ；(2) 疊層膜間介面(表面形貌與晶粒大小)及疊層膜本身缺陷結構；(3) 電極材料及品質

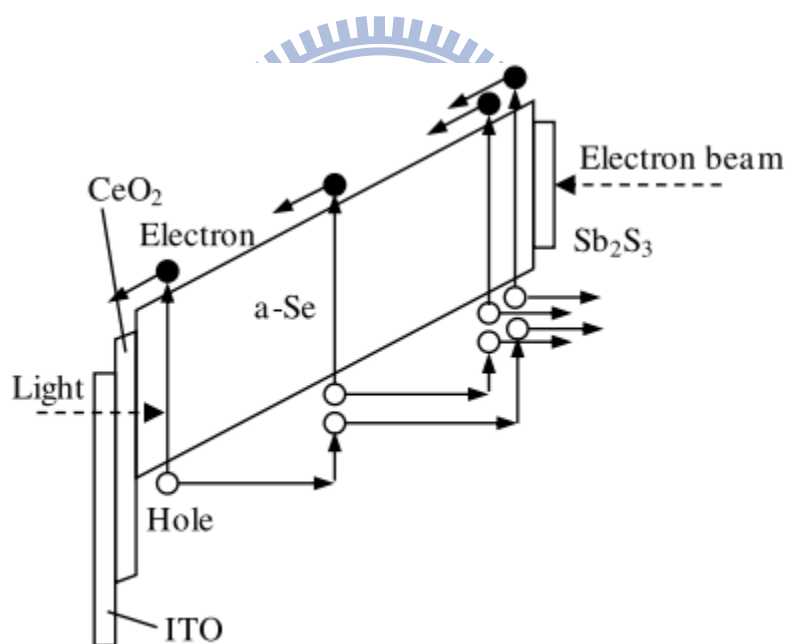


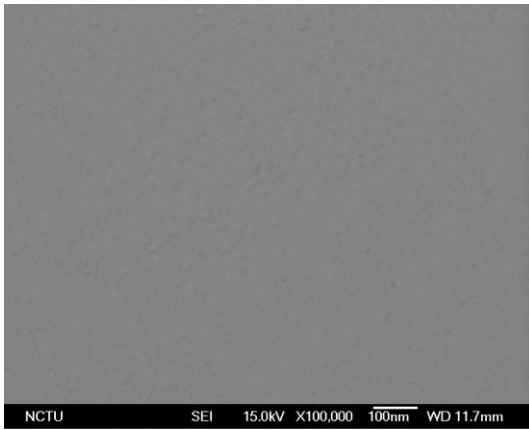
圖 4-10 HARP 疊層膜能階結構

#### 4.4.1 電子阻隔層特性與優化

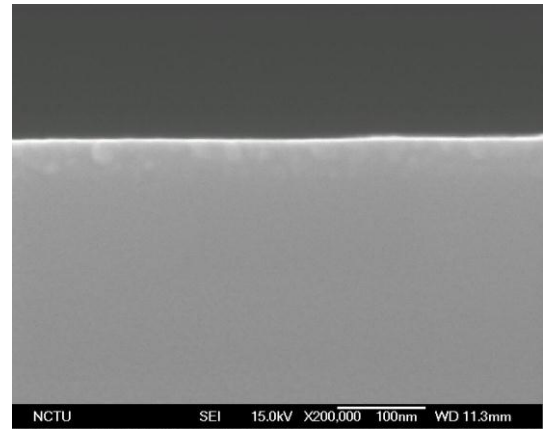
傳統以熱蒸鍍 500 nm  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  作為電子阻隔層並以電子束偵測  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜端訊號，本實驗則以濺鍍方式沉積  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  並採用固態電極，此時需考慮濺鍍  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  時對 a-Se 薄膜的影響，及沉積固態電極時  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  抗濺鍍損傷可能。我們分別以功率 50 W 純 Ar 20 sccm 濺鍍了 50 nm、100 nm、200 nm 和 300 nm 的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜，其表面形貌和斷面如 SEM 圖 4-11(a)至(h)所示；沉積 100 nm 厚的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  段面如圖(f)發現中間有明顯界線，界線以上約有二分之一的柱狀結構，且表面出現明顯顆粒；300 nm 橫截面則是約有三分之二的柱狀結構如圖(h)，以 XRD 分析如圖 4-12 發現皆為非晶結構。



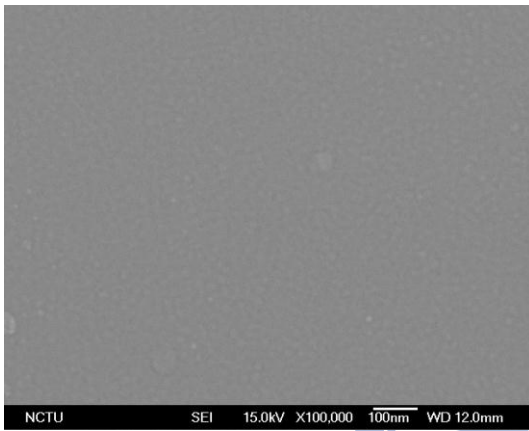




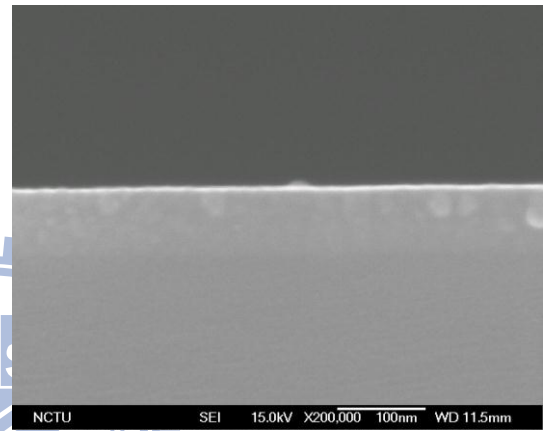
(a)



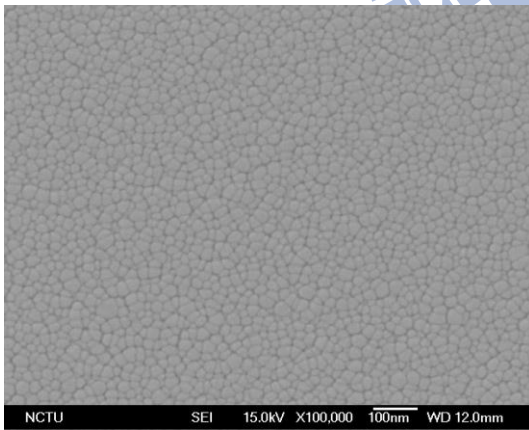
(b)



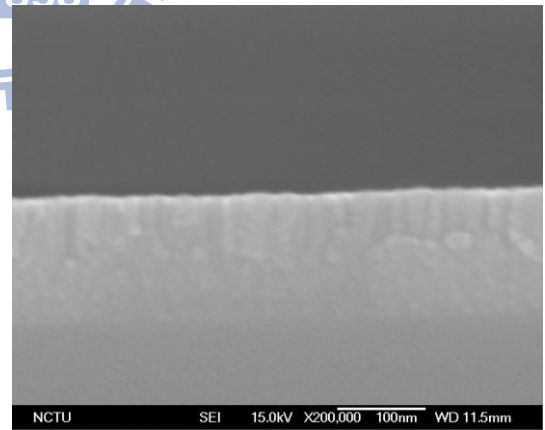
(c)



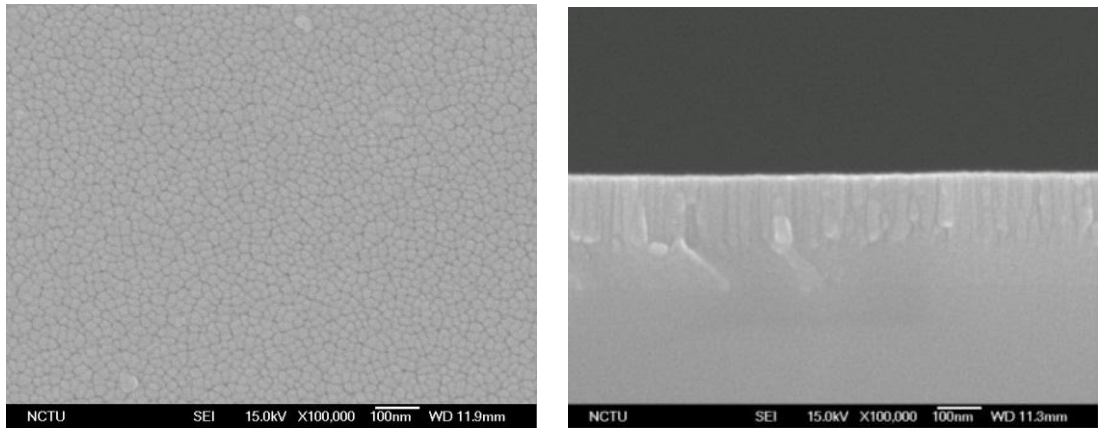
(d)



(e)



(f)



(g)

(h)

圖 4-11  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  沉積 (a) 50 nm 後表面形貌(b)斷面，(c)100 nm 表面形貌(d)斷面，(e)200 nm 表面形貌(f)斷面，(g)300 nm 表面形貌(h)斷面的 SEM 影像

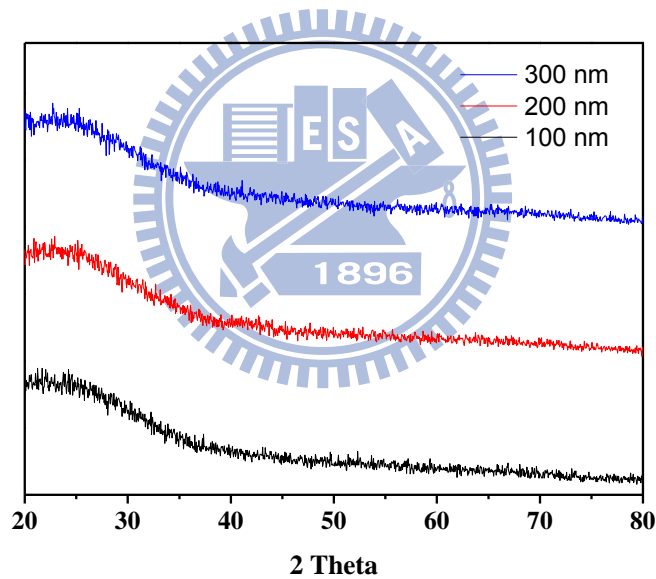


圖 4-12 不同厚度  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  XRD 分析

為了確定沉積溫度不影響 100 nm 以上薄膜成長，分階段濺鍍 260 nm  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  觀察薄膜橫截面結構變化，SEM 如圖 4-13(a)至(f)。

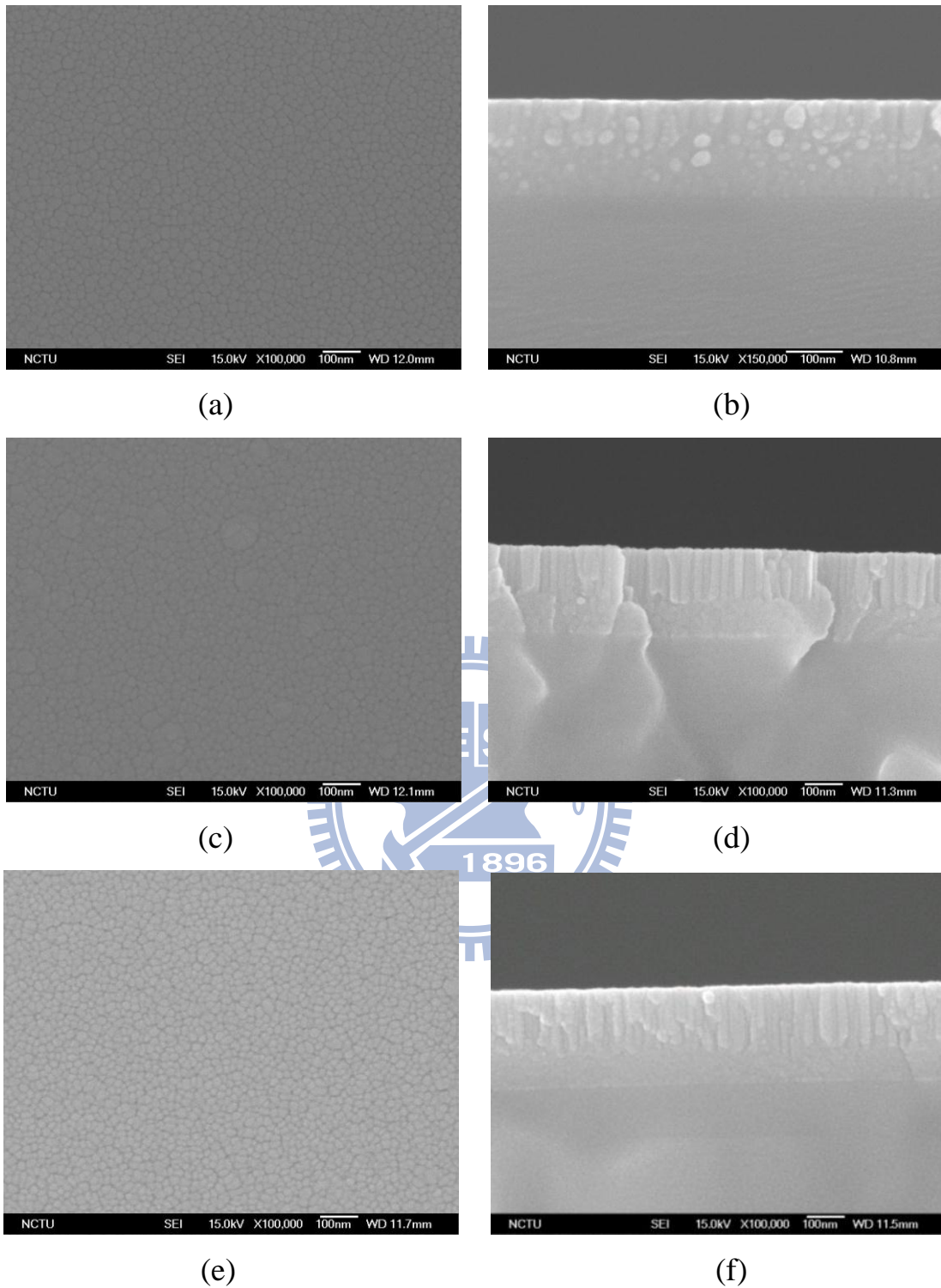


圖 4-13  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  沉積 (a) 90 nm 後表面形貌(b)斷面，(c)兩階段沉積 90 nm 表面形貌(d)斷面，(e)三階段沉積 90 nm 表面形貌(f)斷面 SEM 影像

每階段沉積 9 分 47 秒(90 nm)後靜置抽真空半小時，再繼續沉積 9 分 47 秒，其 SEM 為圖(c)、(d)，發現仍出現柱狀結構；第二階段沉積 9 分 47 秒後休息半小時再沉積 9 分 47 秒結構如圖(e)、(f)，其結果亦為柱狀結構；最後以電性分析驗證柱狀結構對於電性的影響，HARP 結構如圖 4-14、 $Sb_2S_3$  濺鍍參數如表 4-8。

表 4-8 三階段濺鍍  $Sb_2S_3$

film	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O (sccm)	時間 (min:sec)	厚度 (nm)
$Sb_2S_3$	50	8E-3	20	0	<b>9:47</b>	<b>90</b>
					<b>29:21</b>	<b>260</b>
					<b>9:47 X 3</b>	<b>260</b>

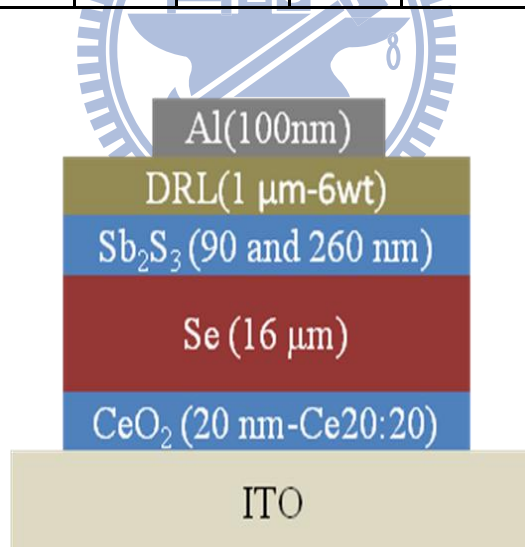


圖 4-14 三階段  $Sb_2S_3$  元件

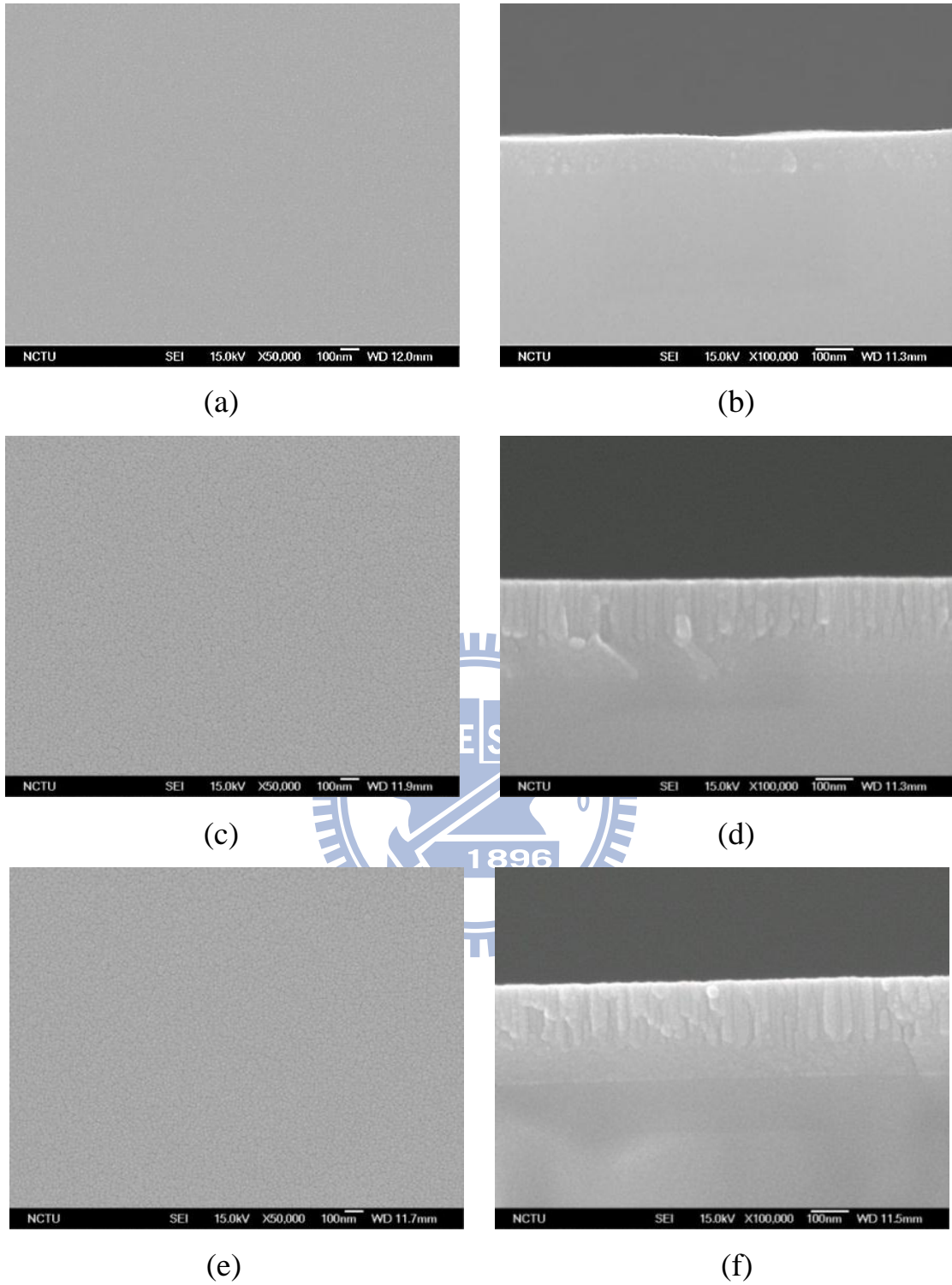


圖 4-14  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (a) 9 分 47 秒表面形貌(b)斷面，(c) 29 分 21 秒連續沉積 260 nm 表面形貌 (d)斷面，(e) 9 分 47 秒 x3 三階段沉積 260 nm 表面形貌(f)斷面 SEM 影像

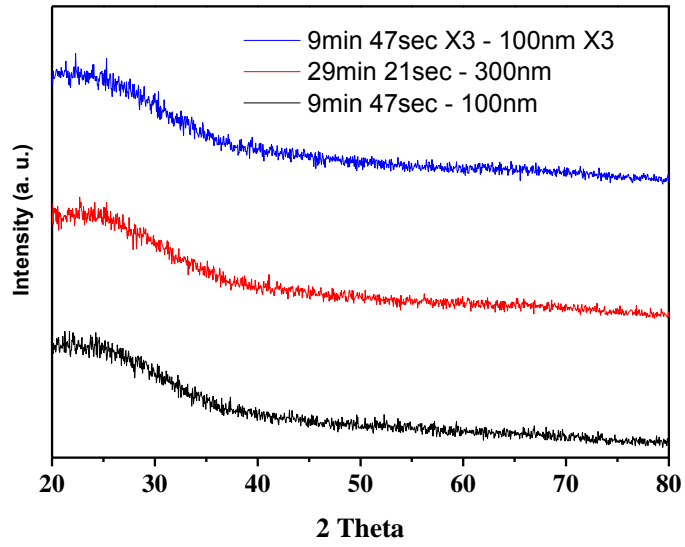
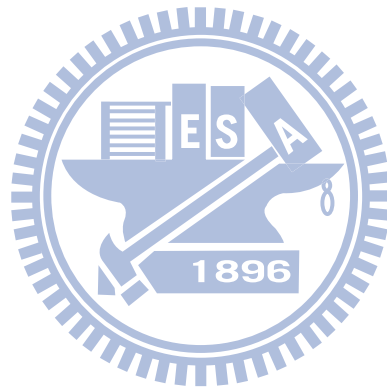
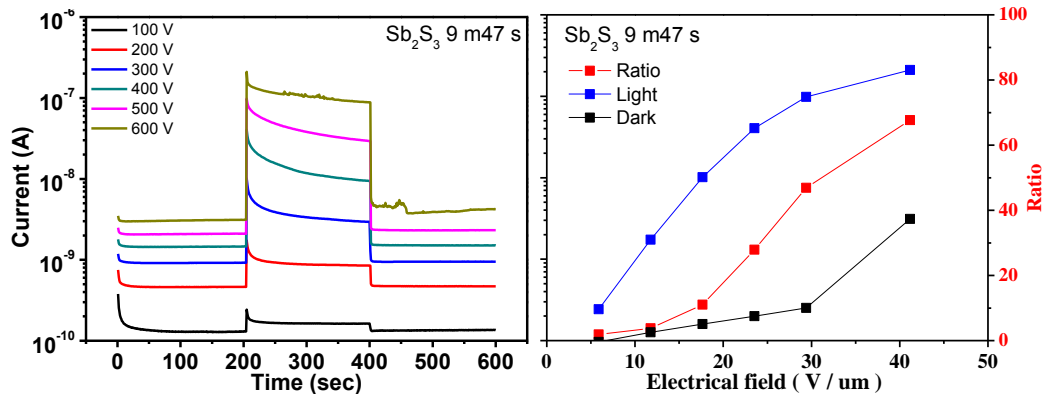
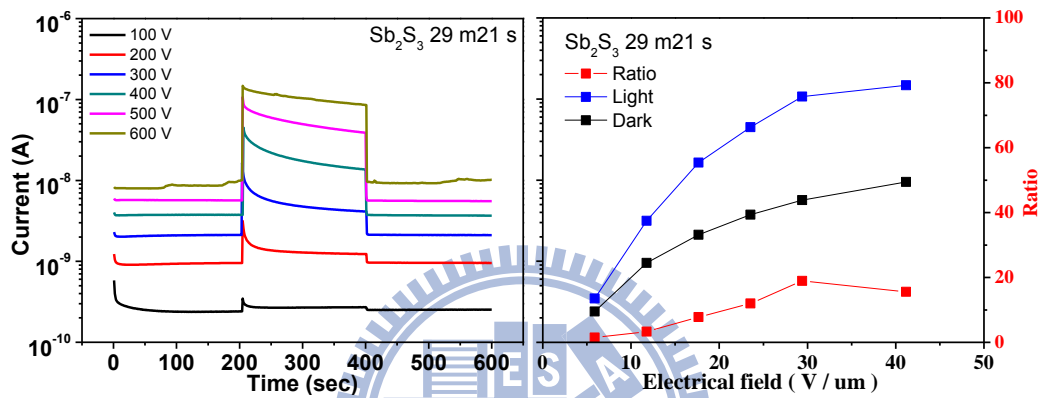


圖 4-15 沉積 90 nm、連續沉積 260 nm 和三階段沉積 260 nm  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  XRD 分析

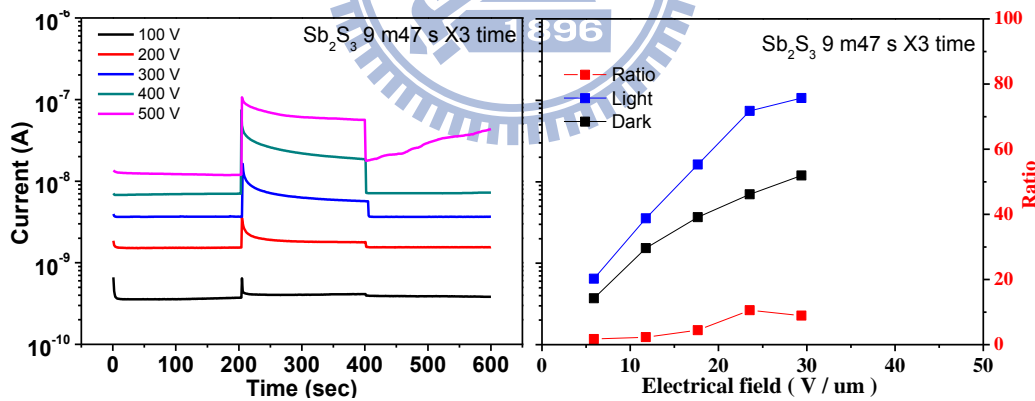




(a)



(b)



(c)

圖 4-16  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (a)沉積 9 分 47 秒 90 nm，(b) 29 分 21 秒連續沉積 260 nm，

(c) 9 分 47 秒 x3 三階段沉積 260 nm 電性 I-t、I-V

圖 4-16(b) 、圖(c)I-V 圖顯示兩者的光電流大小跟趨勢雖然和圖(a)相似，但隨著電場增加，暗電流迅速遞增，造成明暗電流比僅 20 倍和 10 倍遠低於(a)9 分 47 秒 90 nm 的 50 倍；且三階段沉積 260 nm 的電性(c)反而比連續沉積 260 nm  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  電性(b)還差；推測柱狀結構的間隙為(1)漏電流導通路徑導致暗電流迅速上升，(2)光電流卻差不多，顯示柱狀結構並不影響光電流傳輸。

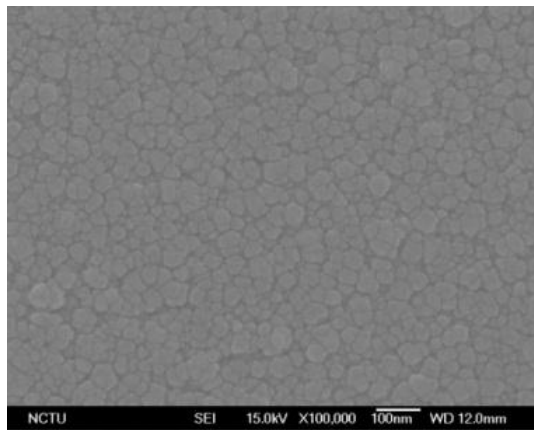




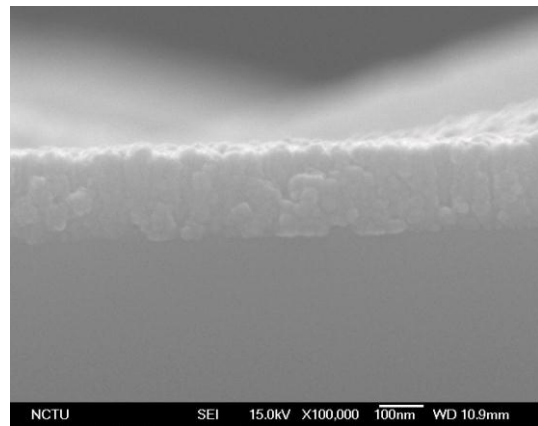
#### 4.4.2 氧化鈰電洞阻隔層結構與電性優化

傳統 HARP 以熱蒸鍍方式沉積 20-50 nm 氧化鈰薄膜於非晶硒薄膜前作為電洞阻隔層，在不影響非晶硒薄膜吸光產生光電流前提下，阻隔 ITO 注入的電洞以降低暗電流，然而  $\text{CeO}_2$  表面形貌及氧缺陷結構影響阻隔電洞能力，決定了暗電流大小。但以熱蒸鍍方式無法藉由氧通量的改變、控制氧化鈰薄膜中 Ce 原子與 O 原子的比例及其結構，故我們以 **Ce 金屬靶** 濺鍍氧化鈰  $\text{CeO}_2$  薄膜，觀察濺鍍時(1)氧通量的改變及濺鍍後(2)大氣熱處理對表面形貌、結構和電性的影響

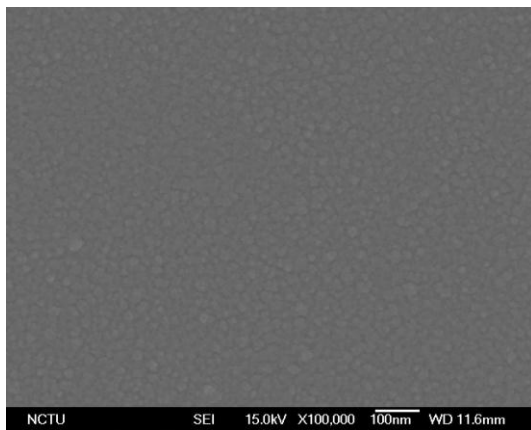
由 SEM 圖 4-17(a)至(n)可發現，隨著氧通量的增加，濺鍍鍍率下降、且氧化鈰薄膜晶粒變小，其中無通氧濺鍍 Ce 在大氣室溫自然氧化  $\text{CeO}_2$  薄膜晶粒明顯較大如圖(a)，再經過大氣 200 °C 熱處理 30 分鐘後如圖(o)表面形貌並無太大改變，但由高溫活化的  $\text{CeO}_2$  薄膜厚度反而比自生氧化的  $\text{CeO}_2$  薄膜還要小，推測其快速生成的氧化鈰能迅速包覆金屬鈰抑制其繼續氧化。電性分析方面將討論(1)濺鍍  $\text{CeO}_2$  作為電洞阻障層；(2)濺鍍  $\text{CeO}_2$  氧通量，(3)濺鍍  $\text{CeO}_2$  後大氣熱處，對電性的影響。



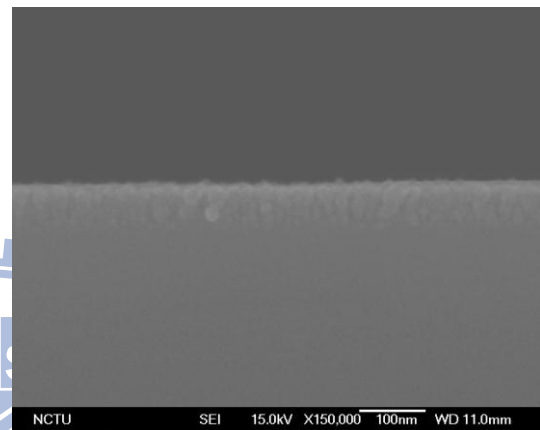
(a)



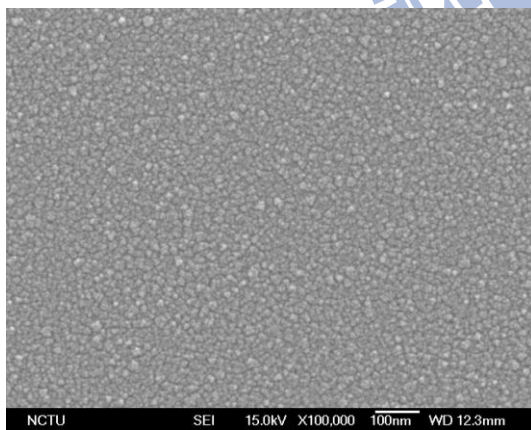
(b) 227nm



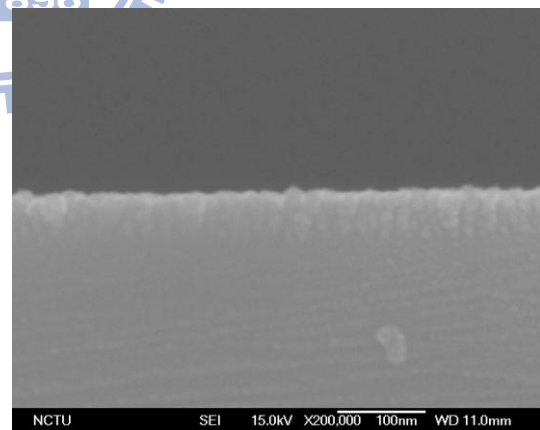
(c)



(d)

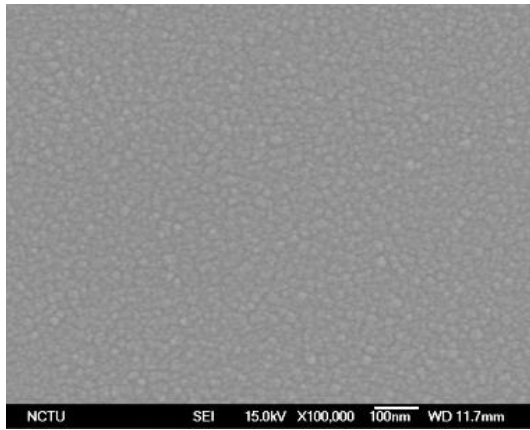


(e)

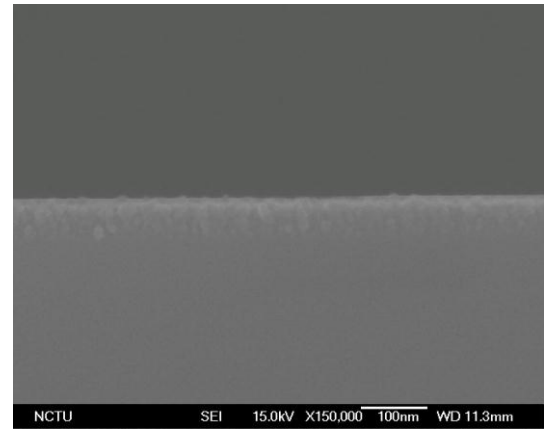


(f)

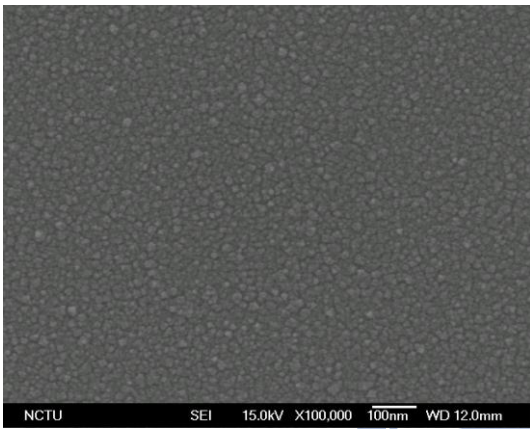
圖 4-17 以氧通量(a)0 sccm 的表面形貌(b)斷面，(c) 5 sccm 表面形貌(d)斷面，(e) 10 sccm 表面形貌(f) 斷面，濺鍍  $\text{CeO}_2$  薄膜



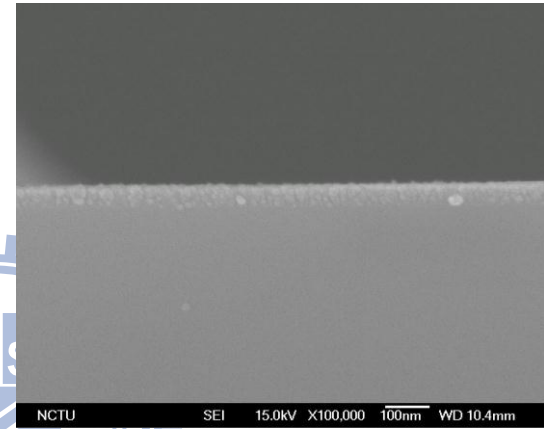
(g)



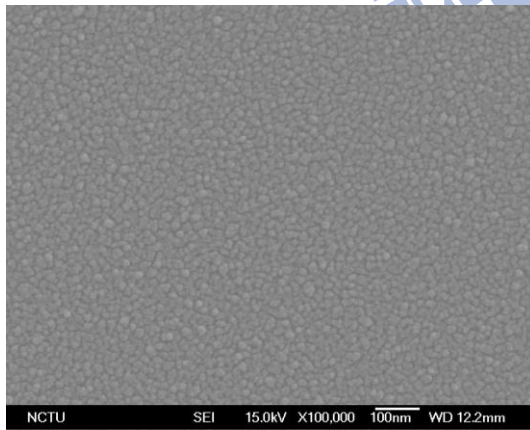
(h)



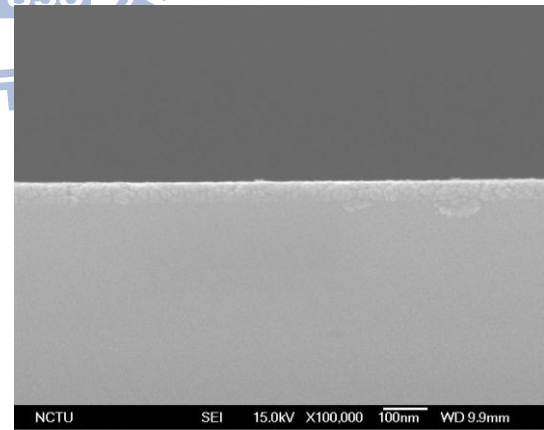
(i)



(j)



(k)



(l)

圖 4-17 以氧通量(g)15 sccm 的表面形貌(h)斷面，(i) 20 sccm 表面形貌(j)斷面，(k) 30 sccm 表面形貌(l)斷面，濺鍍  $\text{CeO}_2$

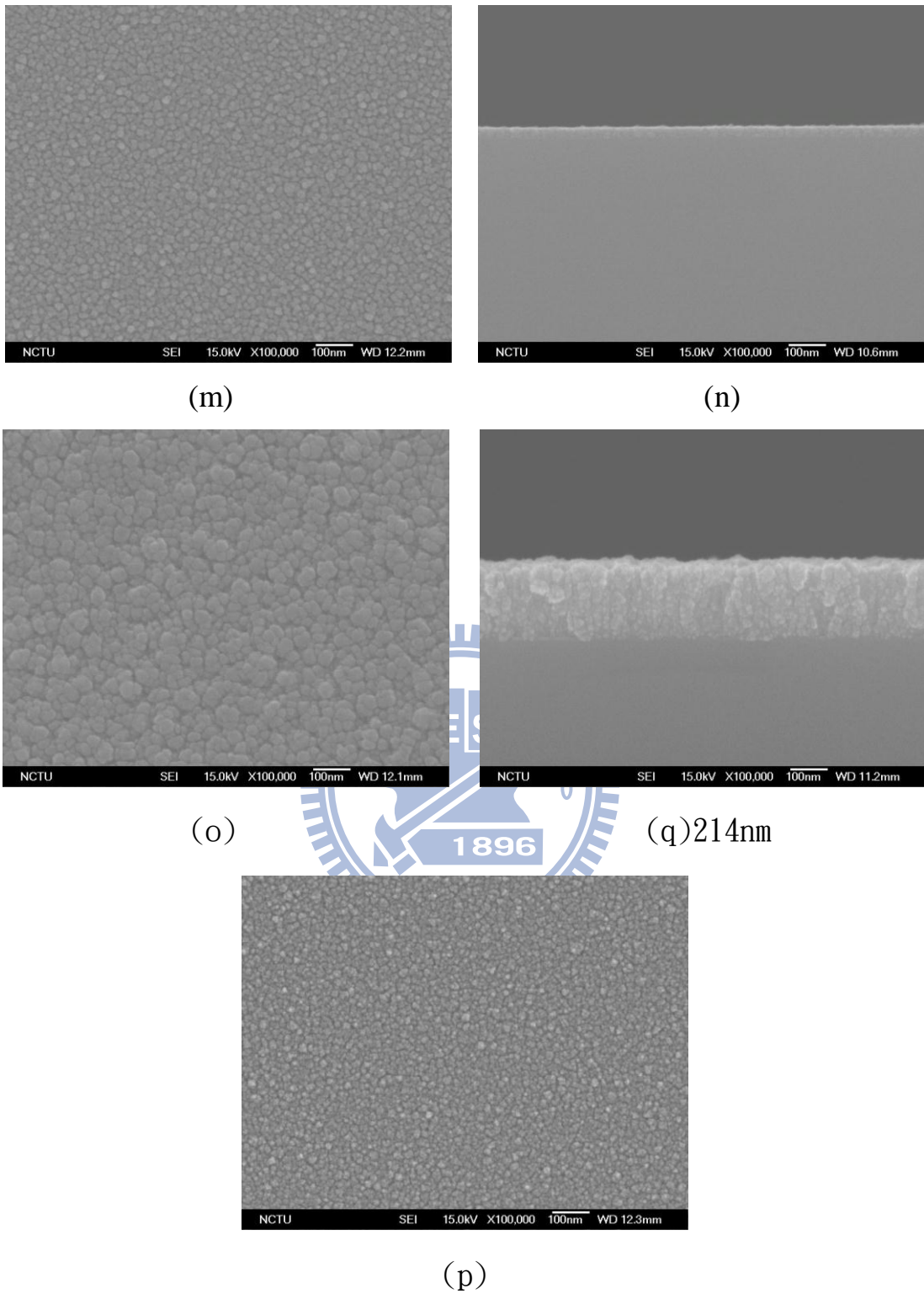


圖 4-17 以氧通量(m)40 sccm 表面形貌(n)斷面，(o) 0 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  後 200 °C 大氣熱處理 30 分鐘表面形貌(p)斷面，(q) 20 sccm 200°C 大氣熱處理 30 分鐘表面形貌。

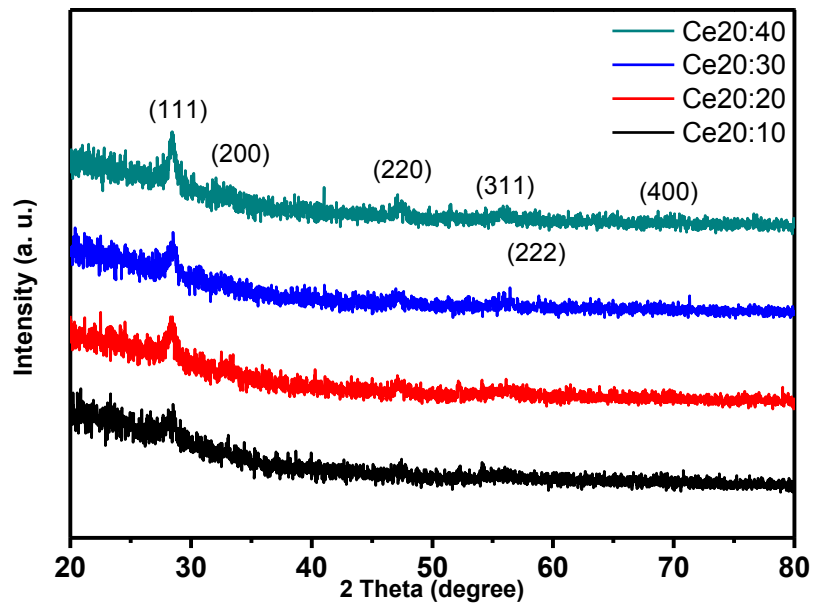


圖 4-18 不同氧通量濺鍍 50 nm CeO<sub>2</sub> XRD 分析

(1) CeO<sub>2</sub> 作為 HBL 對元件電性的影響

在電性分析方面首先驗證 CeO<sub>2</sub> 薄膜是否有能夠阻隔電洞並下降暗電流，疊層膜結構如圖 4-19 所示，詳細規格如表 4-10。

表 4-10 有無 CeO<sub>2</sub> 疊層膜

電洞阻障層	失效電場
無	36 V / $\mu$ m
<b>50 nm CeO<sub>2</sub></b>	36 V / $\mu$ m

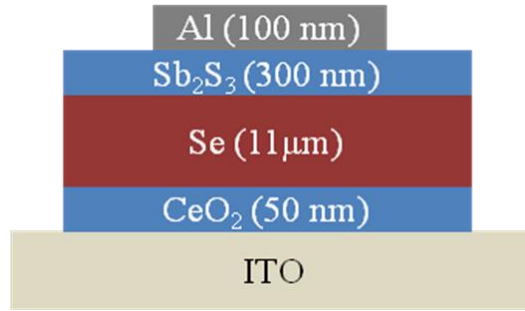


圖 4-19 有無 CeO<sub>2</sub> HARP 結構

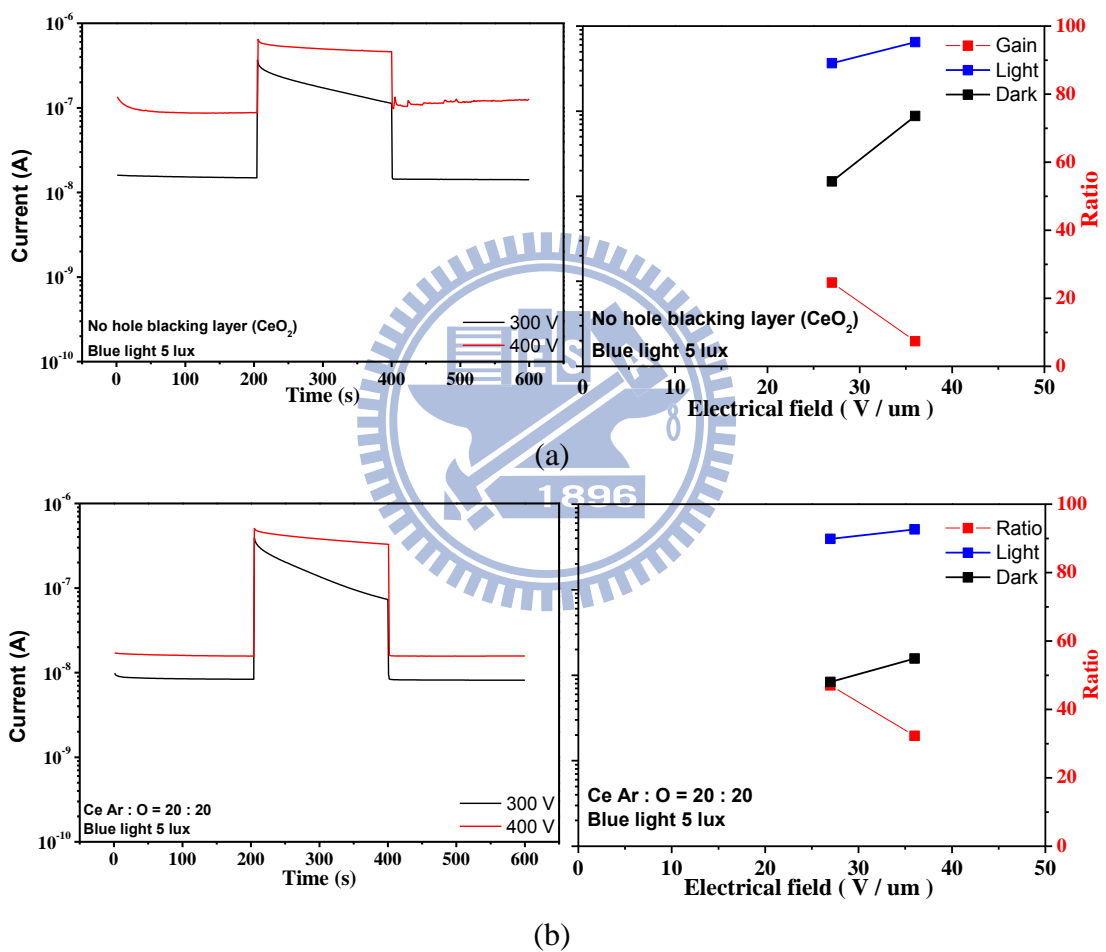


圖 4-19 (a)無 CeO<sub>2</sub>(b)有 CeO<sub>2</sub> 的 HARP 電性 I-t、I-V

在較高電壓 400 V(電場 34 V/μm)時無 50 nm CeO<sub>2</sub> 當作電洞阻隔層，暗電流明顯上升，但 200 秒開光後，有無 CeO<sub>2</sub> 當作電洞阻隔層的光電流卻差

不多，有 50 nm CeO<sub>2</sub> 電洞阻障層 HARP 在兩百秒內的光電流僅衰減不到 10%，故 50 nm CeO<sub>2</sub> 當作電洞阻隔層能有效抑制暗電流，卻阻礙光載子傳輸。

(2)不同氧通量 CeO<sub>2</sub> 對於元件電性的影響

確定濺鍍 CeO<sub>2</sub> 薄膜可降低暗電流後，研究濺鍍 CeO<sub>2</sub> 薄膜時改變 10,20,30 和 40sccm 四種氧通量對於元件電性的影響，如表 4-11，HARP 結構如圖 4-20 所示；其中 DRL 約 1 $\mu$ m 厚的 6wt% 旋塗初段為 500rpm 5 秒後段為 2000rpm 10 秒。

表 4-11 不同氧通量濺鍍 CeO<sub>2</sub> 薄膜 HARP

HBL	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O (sccm)	厚度 (nm)	失效電場
CeO <sub>2</sub>	30	1E-2	20	10	50	67V/ $\mu$ m
				20		53V/ $\mu$ m
				30		53V/ $\mu$ m
				40		53V/ $\mu$ m

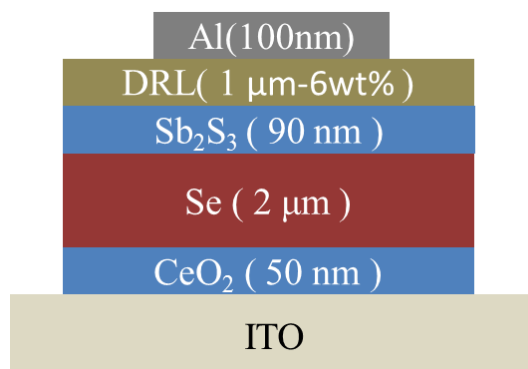


圖 4-20 不同氧通量 HARP 結構

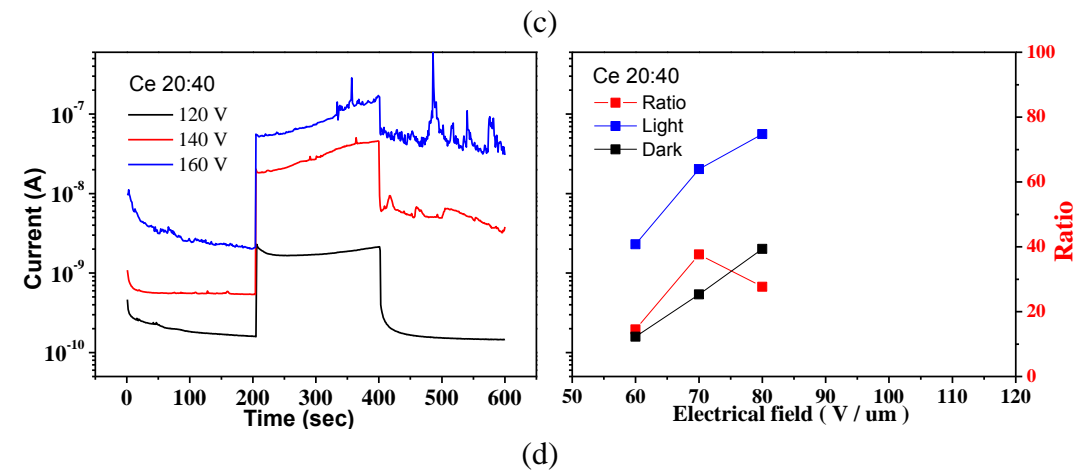
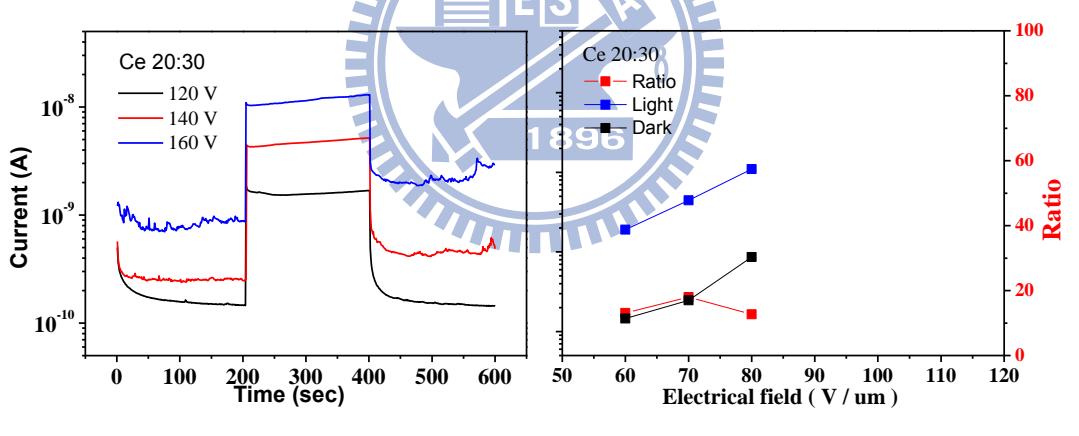
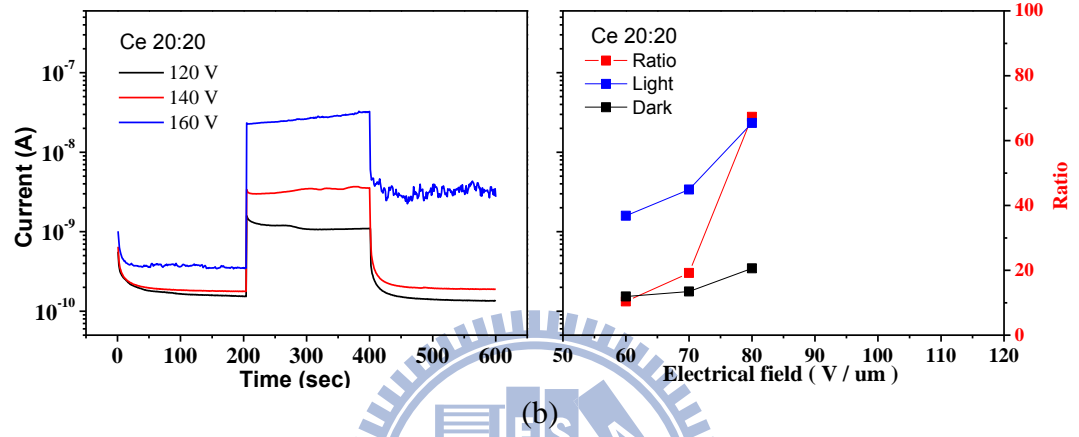
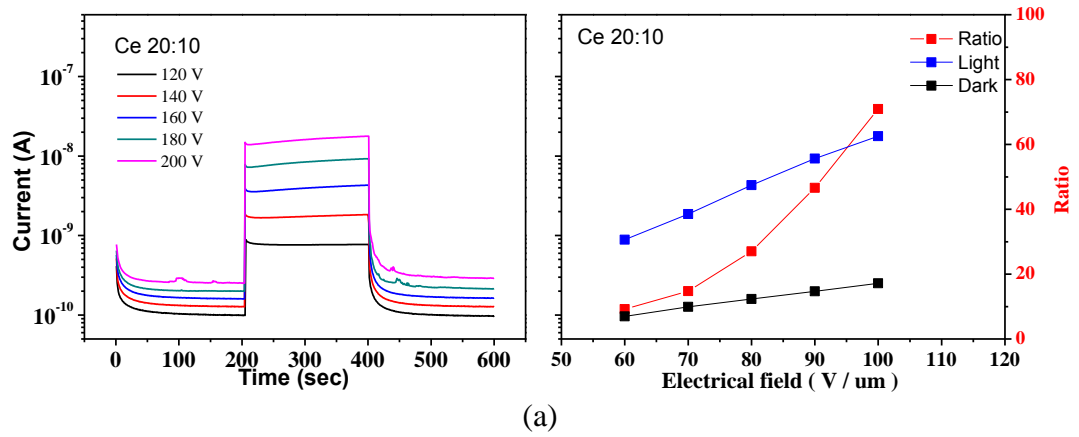


圖 4-20 以氧通量(a) 10, (b)20, (c)30 和(d)40 sccm 濺鍍 CeO<sub>2</sub> 的 HARP 電性 I-t、I-V



以 Ar:O<sub>2</sub>=20:10 濺鍍 CeO<sub>2</sub> 的 HARP 有最大的失效電場 67 V/μm 如圖 (a)，其明暗電流比迅速遞增至 70 倍，起因於以 Ar:O<sub>2</sub>=20:10 濺鍍 CeO<sub>2</sub> 有平滑表面避免電場集中，且適當的結構能有效阻隔電洞傳輸以穩定暗電流；故我們繼續研究氧通量 5,10,15,20sccm 的 HARP 量測，參數如表 4-12，其結構如圖 4-21。

表 4-12 不同氧通量濺鍍 CeO<sub>2</sub> 薄膜 HARP

HBL	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O (sccm)	厚度 (nm)	失效電場
CeO <sub>2</sub>	30	1E-2	20	5	50	55 V/μm
				10		55 V/μm
				15		82 V/μm
				20		45 V/μm

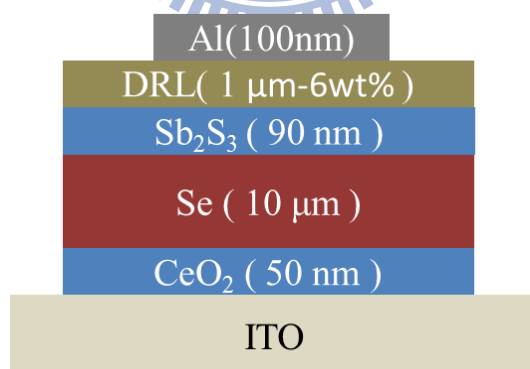


圖 4-21 不同氧通量 HARP 結構(2)

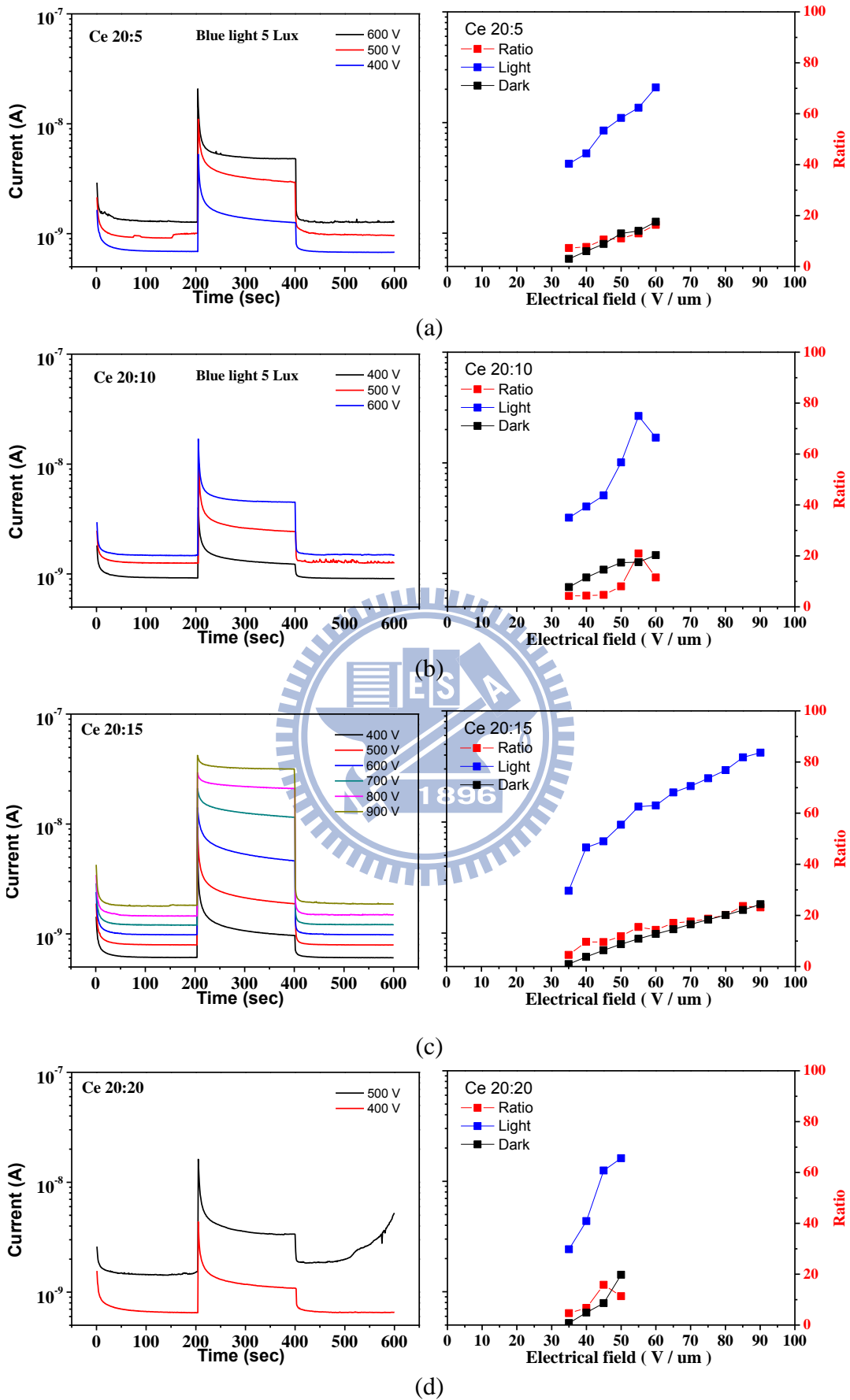


圖 4-21，以氧通量(a)5，(b)10，(c)15 和(d)20 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  的 HARP 電性 I-t、I-V

氧通量 20sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  的 HARP 失效電場僅  $45 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，但氧通量 5 和 10sccm 可達  $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，而已氧通量 15sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  的 HARP 有最大失效電場  $90 \text{ V}/\mu\text{m}$  未超過臨界雪崩電場  $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，故明暗電流比無明顯雪崩倍增，故我們做進一步作 UV 和 Hall 分析，彙整如圖 4-22(a)-(b)和表 4-13。

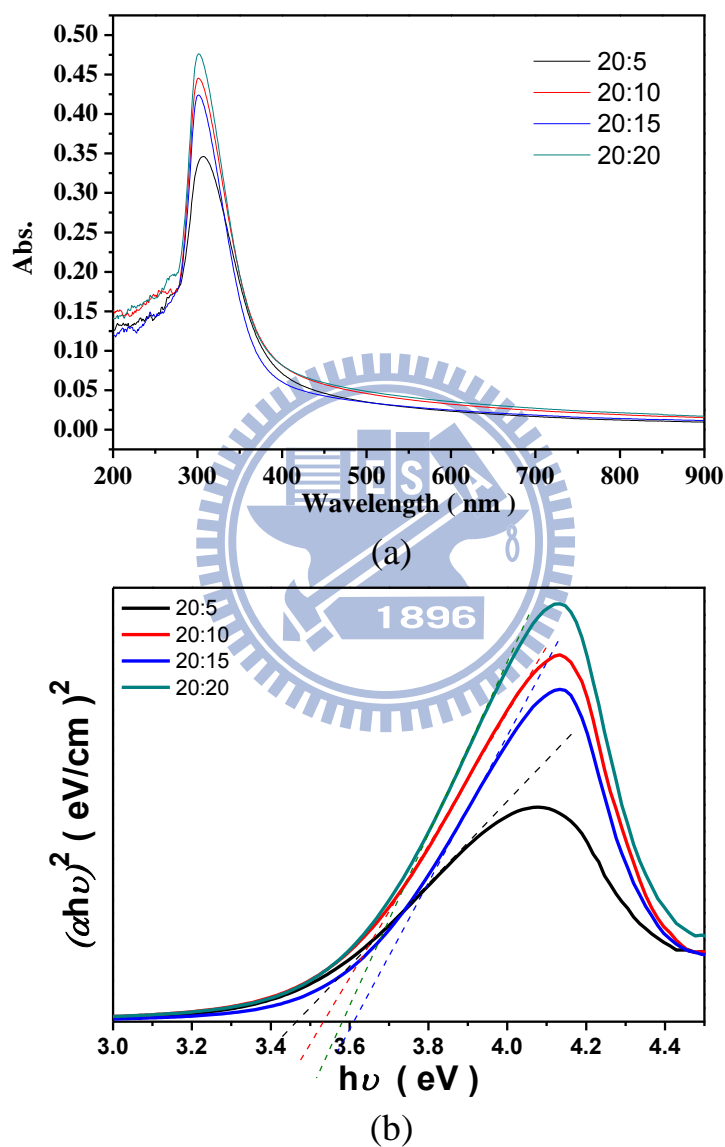


圖 4-22 (a)以氧通量 5、10、15 和 20 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  吸收(b)能隙光譜

表 4-13 不同氧通量濺鍍 CeO<sub>2</sub> 薄膜 Hall 量測及 UV 分析

CeO <sub>2</sub> 氧通量(sccm)	電子濃度(cm <sup>-3</sup> )	電子遷移率(cm <sup>2</sup> /Vs)	光學能隙(eV)
5	7.97E+13	90.57	3.45
10	3.69E+14	97.82	3.54
15	1.96E+14	115.50	3.62
20	2.32E+15	61.06	3.58

由表 4-13 彙整的 UV 光譜換算光學能隙和 Hall 量測得載子濃度、遷移率顯示，電子濃度隨著氧通量增加傾向遞增，但阻隔電洞的能力卻與此關係似乎無相依性，而電子遷移率卻與電性關係十分吻合，顯示阻隔電洞的能力由薄膜的電子遷移率決定；光學能隙方面 15 sccm 有最大能隙 3.62 eV 能降低吸收藍光的比例，而讓吸光層-非晶硒薄膜吸收幾乎全部的藍光。為了驗證 CeO<sub>2</sub> 光學能隙對於 HARP 電性的影響，故又研究 CeO<sub>2</sub> 熱處理對於 HARP 電性的影響。

(2)熱處理 CeO<sub>2</sub> 薄膜對元件電性的影響

我們以氧通量 0 和 20sccm 濺鍍的 CeO<sub>2</sub>，在爐館中大氣 200°C 退火 30 分鐘，如表 4-14；研究其表面形貌如 SEM 圖 4-23(a)至(d)；並製作成 HARP 量測電性(f)至(i)並將其電性彙整如圖(j)和(k)，並以 XRD 分析之如圖(e)；HARP 結構如圖 4-23。

表 4-14 不同熱處理 CeO<sub>2</sub>

CeO <sub>2</sub> 氧通量(sccm)	大氣熱處理	厚度(nm)
0	無	20
	200°C 30 min	
20	無	
	200°C 30 min	

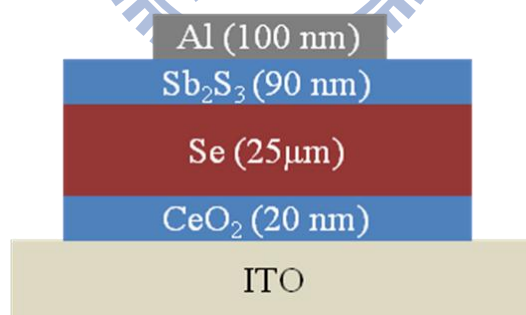
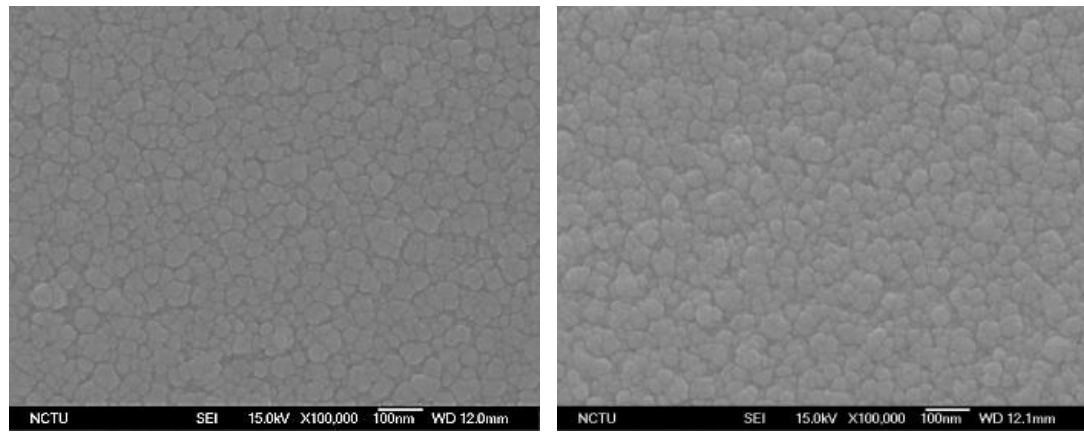
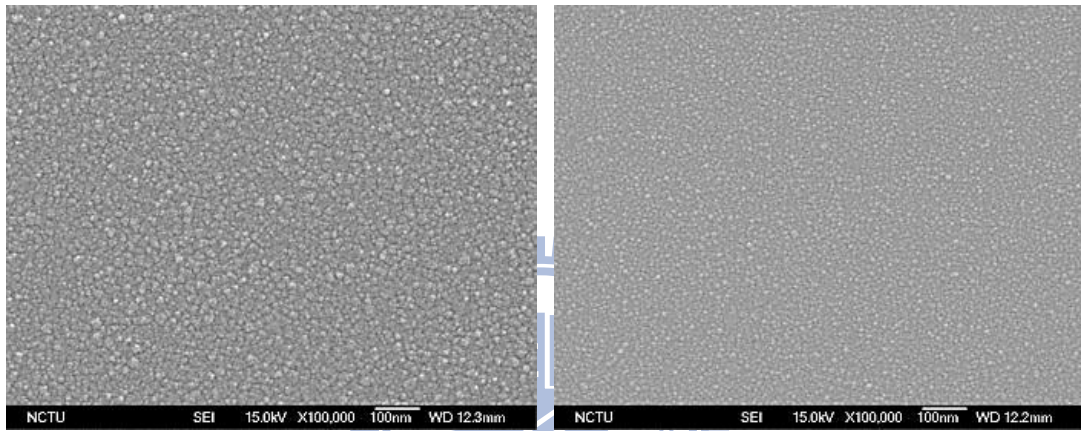


圖 4-23 CeO<sub>2</sub> 薄膜不同熱處理



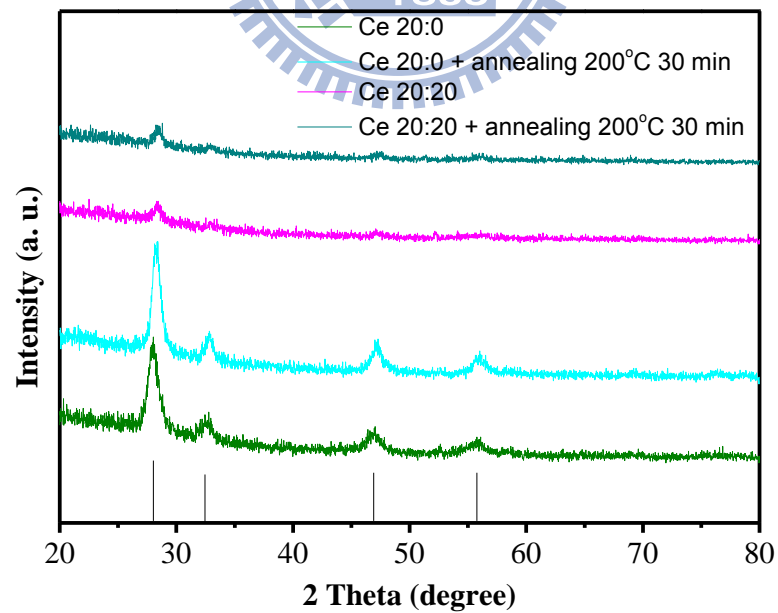
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

圖 4-23 以氧通量(a)0 sccm 濺鍍未退火(b)大氣 200 °C 熱處理 30 分鐘，(c)20 sccm 未退火(d)大氣 200 °C 熱處理 30 分鐘，(e)以上四者 XRD 分析

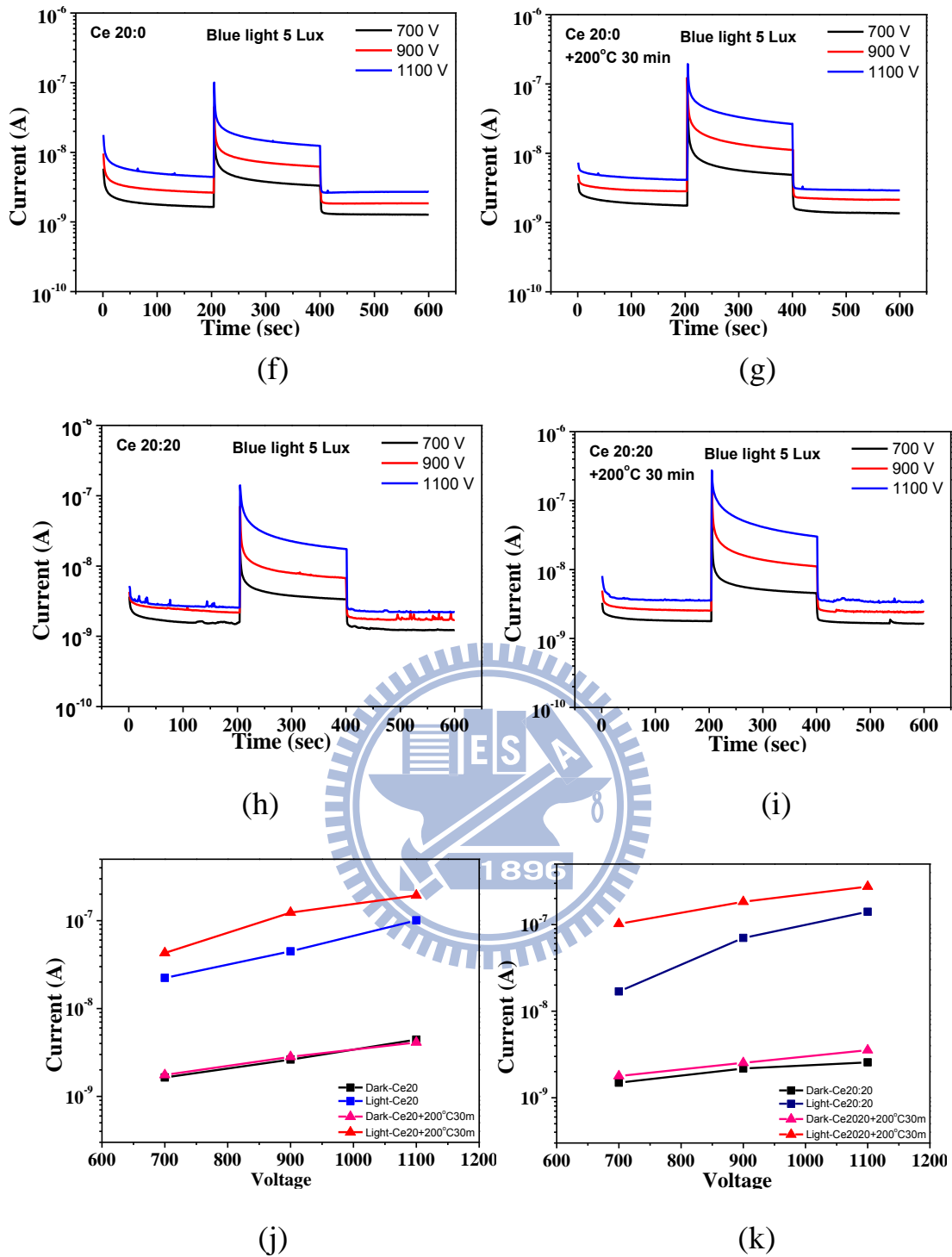


圖 4-23 以氧通量 (f) 0sccm 濺鍍 CeO<sub>2</sub>, (g) 濺鍍 CeO<sub>2</sub> 後 200 °C 大氣熱處理 30 分鐘, (h) 20sccm 濺鍍 CeO<sub>2</sub> (i) 濺鍍 CeO<sub>2</sub> 後 200 °C 大氣熱處理 30 分鐘; (f)(g)彙整如(j); (h)(i)彙整如(k)

由 XRD 圖(e)發現氧通量 0 sccm 的 Ce 在大氣自身氧化的  $\text{CeO}_2$  結晶性比氧通量 20 sccm 的  $\text{CeO}_2$  好很多，但表面粗糙度前者卻比後者差很多，結果顯示氧通量 0 和 20 sccm 濺鍍的  $\text{CeO}_2$  其光電流、暗電流大小及趨勢卻相似，推測  $\text{CeO}_2$  薄膜的結晶性較與阻隔電洞傳輸的能力無關，或是自生氧化的粗糙表面綜合效應下降低了結晶性對於電洞阻障能力的影響；又兩者皆以  $200^\circ\text{C}$  大氣退火 30 分鐘觀察其結晶性發現僅氧通量 0 sccm 的  $\text{CeO}_2$  薄膜結晶性稍微變好，氧通量 20 sccm 則因為濺鍍時氧通量已決定了  $\text{CeO}_2$  薄膜結構，故低溫退火對其結晶性無明顯改變，但由電性圖(j)和(k)發現大氣退火  $200^\circ\text{C}$  30 分鐘後氧通量 0 和 20 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  的 HARP 光電流皆上升，推測可能  $\text{CeO}_2$  光學能隙變大，導致非晶硒薄膜吸收更多藍光而使光電流上升，故最後以  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 20:20$  退火效應的 UV 分析驗證之，如圖 4-24。

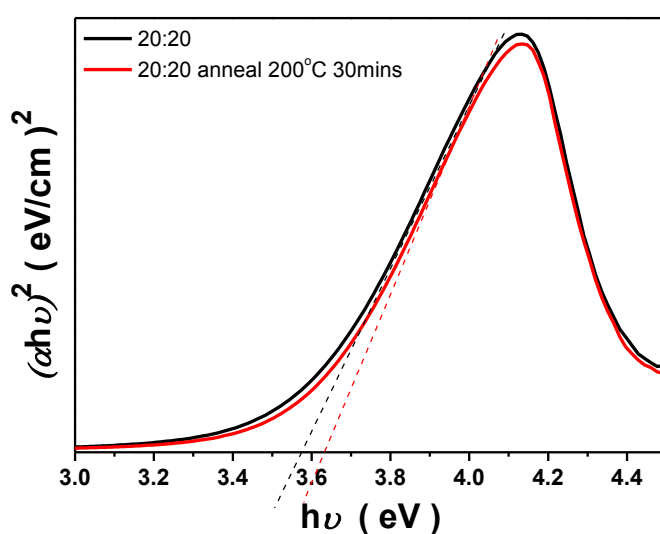


圖 4-24 以氧通量 20 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  後熱處理對光學能隙的影響



低溫 200 °C 大氣熱處理 30 分鐘後光學能隙由 3.58 eV 藍移至 3.65 eV

而降低了吸收藍光的比例，故幾乎全部的藍光可由非晶硒薄膜吸收，而使光電流增加。



#### 4.4.3 氧化鋅電洞阻隔層

商用和文獻多以熱蒸鍍 20-50 nm 的  $\text{CeO}_2$  薄膜作為電洞阻隔層，我們以濺鍍方式改變氧通量及濺鍍後大氣熱處理優化了  $\text{CeO}_2$  電洞阻隔層，然而亦有其他具有潛力的材料能阻隔電洞傳輸而使暗電流下降，其中氧化鋅的功函數約 5.3 eV，能隙 3.37 eV 與  $\text{CeO}_2$  4.7 eV，能隙 3.3 eV 相似，故我們亦沉積  $\text{ZnO}$  薄膜討論其特性，表 4-14 為  $\text{ZnO}$  和  $\text{CeO}_2$  薄膜作為電洞阻隔層的電性分析比較。其中 DRL 為旋塗 6wt%CA 初段 1000 rpm 10 秒後再 2000 rpm 10 秒。

表 4-15 不同 HBL 濺鍍參數

薄膜	靶材	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O (sccm)	時間 (min:sec)	SEM 影像	電性	厚度 (nm)
ZnO	Zn	50	1E-2	20	20	46:31	(a)	(c)	50
$\text{CeO}_2$	Ce	30				1:29:45	(b)	(d)	

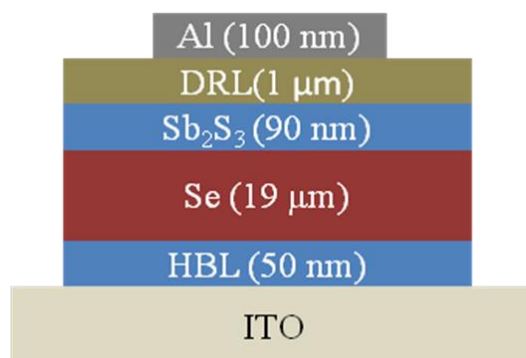
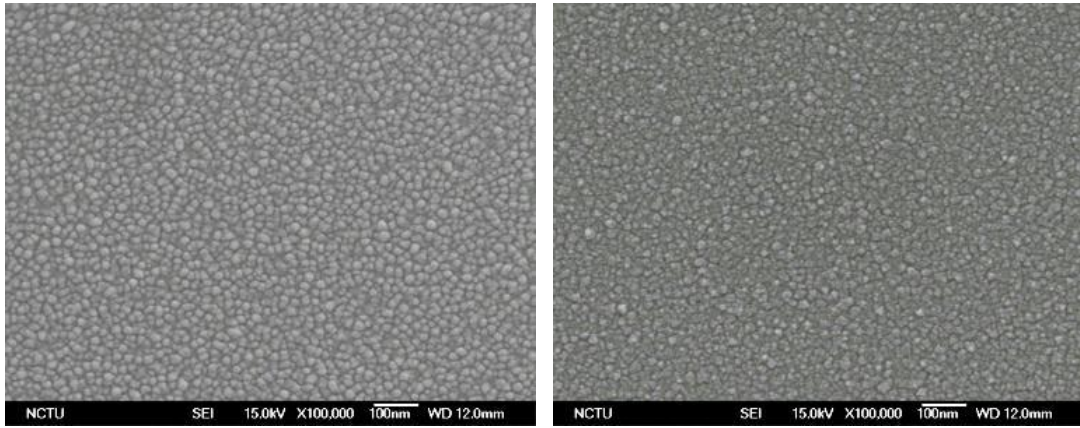
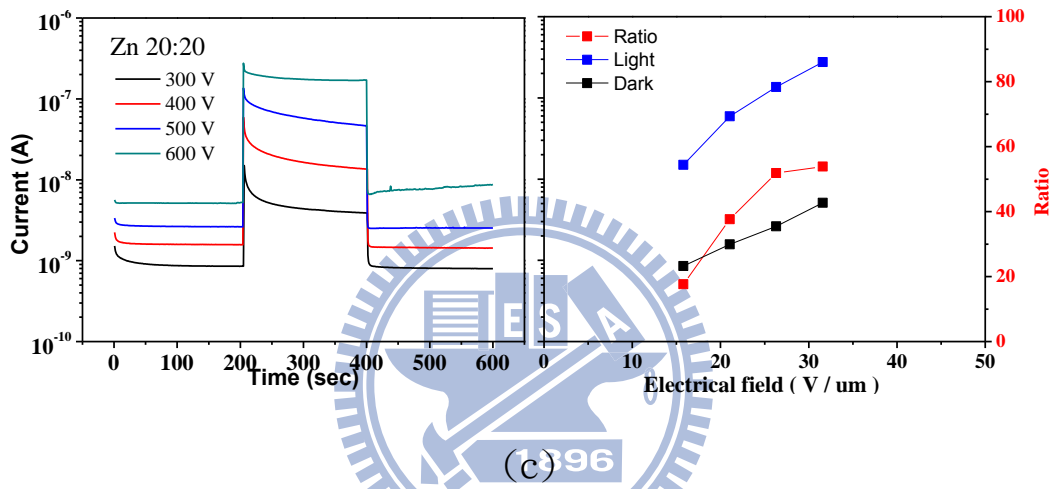


圖 4-25

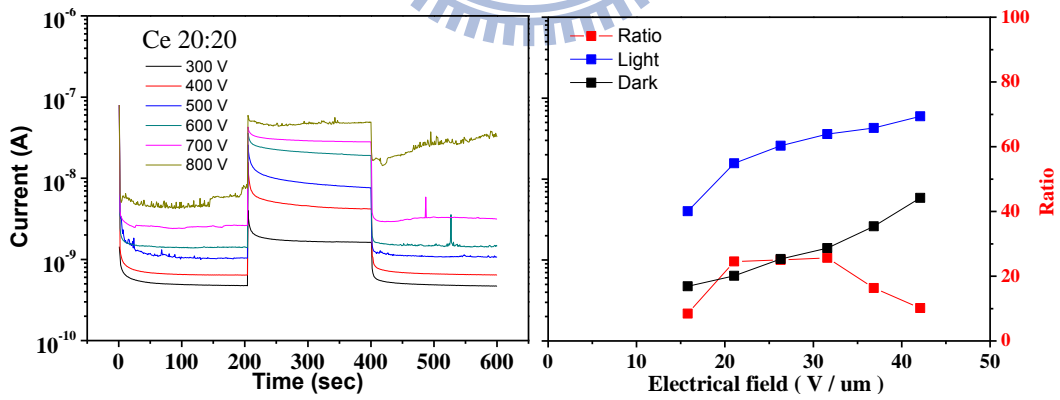


(a)

(b)



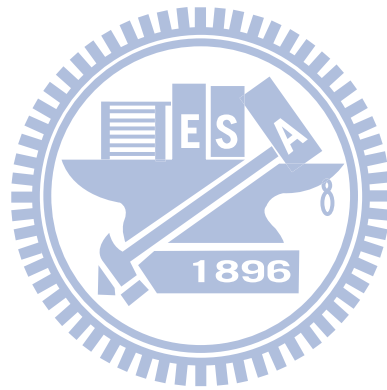
(c)



(d)

圖 4-25 (a)ZnO (b)CeO<sub>2</sub> SEM 影像，(c)ZnO (d)CeO<sub>2</sub> 電性 I-t、I-V

由電性圖(c)(d)顯示 ZnO 的 HARP 暗電流可低達  $9\text{E}-10\text{ A/mm}^2$  比  $\text{CeO}_2$  的  $5\text{E}-10\text{ A/mm}^2$  還高，但 ZnO 薄膜仍具有阻隔電洞的能力，其失效電場僅約  $32\text{ V}/\mu\text{m}$  低於  $\text{CeO}_2$  HARP 的  $42\text{ V}/\mu\text{m}$ ，但其明暗電流比高達 53 倍，遠高於  $\text{CeO}_2$  的 25 倍，故 ZnO 相當具有作為 HARP 中新型 HBL 的潛力。

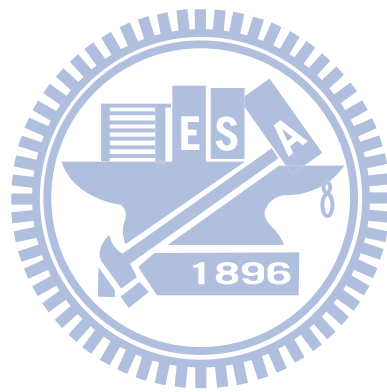


## 第五章 結論

1. 晶舟溫度 180,200,210°C 沉積硒薄膜皆為非晶其中 180°C 沉積的薄膜最平坦緻密。
2. 旋塗醋酸纖維素作為 DRL 的轉速超過 4000 rpm 或低於 500 rpm 皆會使薄膜不均勻；旋塗轉速 2000 rpm 比 4000 rpm 有較高失效電場及較低暗電流。兩階段旋塗 500 rpm 5 秒、2000rpm 10 秒 DRL 比一階段旋塗 2000 rpm 10 秒的 DRL 還更均勻，且失效電場可增至 70 V /  $\mu\text{m}$ 。
3. DRL 濃度 2,4,6 wt% 中，濃度越高，暗電流越小、且失效電場越大，但光電流也越小。
4. 濺鍍  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜超過 100 nm 就會出現柱狀結構，而柱狀結構間隙可作為漏電流路徑，使阻隔電子能力下降，造成暗電流上升。試以三段沉積  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  避免柱狀結構產生，但從 SEM 影像顯示仍有，且其暗電流比一階段沉積還高。
5. 以濺鍍方式沉積  $\text{CeO}_2$  薄膜能降低暗電流，且以氧通量 15 sccm 濺鍍  $\text{CeO}_2$  的表面顆粒大小適中、結構組成有最佳的電子遷移率阻隔電洞遷移，有最低暗電流；其最大的光學能隙能減少吸收藍光而使非晶硒薄膜幾乎吸收，故有最佳的明暗電流比。濺鍍後再大氣 200°C 熱處理 30 分鐘，光學能隙變大，降低吸收藍光比例而使非晶硒薄膜幾乎完全吸收藍光，導致

光電流上升。

6. 濺鍍 ZnO 薄膜能降低暗電流且明暗電流比高達 50 倍可做為新式 HARP 的電洞阻障層。



## 第六章 未來工作

非晶硒薄膜的結構須進一步分析以增加其失效電場和光電流，並可藉由參雜 As、P、Bi、Sb 等元素，增加失效電場或吸收係數，但若參雜合金元素後偏向 P-type，HARP 結構設計須改變。

在 DRL 方面醋酸纖維素溶於丙酮的濃度與旋塗後的厚度對於 HARP 電性的影響需進一步分析方能釐清，亦或是旋塗其他更適合的高分子溶液以增加失效電場。

氧通量及退火溫度對於  $\text{CeO}_2$  薄膜缺陷結構的影響需進一步分析，其中 ZnO 氧通量及退火溫度對於阻障電洞能力的影響亦可能以 PL 或拉曼分析之，其他能與 HARP 能隙匹配的半導體材料如  $\text{SnO}_2$  或許可當作電洞阻障層使暗電流降低。

## 參考文獻

- [1]Safa Kasap, Joel B. Frey, George Belev, Olivier Tousignant, Habib Mani, Jonathan Greenspan, Luc Laperriere, Oleksandr Bubon, Alla Reznik, Giovanni DeCrescenzo, Karim S. Karim, John A. Rowlands, “Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors” J.sensors(2011)
- [2]MOHAMMAD ZAHANGIR KABIR“ Modeling of X-ray photoconductors”, PhD\_thesis(2005)
- [3]S. O. Kasap and J. A. Rowlands, “Direct-conversion flat panel X-ray image detectors,” IEE Proc.-CDS, 149, pp. 85-96, (2002).
- [4]S. O. KASAP, J. A. ROWLANDS“Review X-ray photoconductors and stabilized a-Se for direct conversion digital flat-panel X-ray image-detectors”,J.Mater.sci.(2000)179-298.
- [5]DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE, USA,1994, “Method and Apparatus for Acquiring an X-ray Image Using a Solid State Device” US Patent 5 319 206 (1994).
- [6]Juska, G.; Arlauskas, K. Phys. Features of hot carriers in amorphous selenium. Phys. Status Solidi A Appl. Mat. Sci. (1983) 77, 387-391.
- [7]Juska, G.; Arlauskas, K. Impact ionization and mobilities of charge carriers at high electric fields in amorphous selenium. Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.(1980)59, 389-393.
- [8]S. Diamond, David S. Weiss“Handbook of Imaging Materials”,Chap.9,(2002)
- [9]N.F. Mott, E.A.Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials,Clarendon Press, Oxford, 1971
- [10]Overdick, M., Baumer, C., Engel, K.J.; Fink, J., Herrmann, C., Kruger, H., Simon, M.;Steadman, R., Zeitler, G. Status of direct conversion detectors for medical imaging with X-rays. IEEE Trans. Nucl. Sci. 56, 1800-1809,(2009).
- [11]S. A. Mahmood, M. Z. Kabir, O. Tousignant, H. Mani “Ghosting and its recovery mechanisms in multilayer Selenium detectors for mammography” J.Phys. Med.Imag(2009) Vol. 7258, 725860
- [12]Afrin Sultana, Student Member, Matthew M. Wronski, Member, Karim S. Karim, Senior Member, J. A. Rowlands, “Digital X-Ray Imaging Using Avalanche a-Se Photoconductor”,J.IEEE SENSORS,vol10,no.2(2010)



- [13]L. R. Carley, G. Declerck, F. M. Klaassen“Non-Crystalline halcogenides”  
Chap.1-2,(2002)
- [14]S . M. Sze, Kwok K. Ng“Physics of Semiconductor Devices”Chap.13.  
(2007)
- [15]Wug-Dong Park, Kenkichi Tanioka “Dependence of Thickness on  
Avalanche Characteristics of Te-Doped Amorphous Selenium  
Photoconductive Target”Appl. Phys. 48 (2009)
- [16]D. M. Pai, R. C. Enck,“Onsager mechanism of photogeneration in  
amorphous selenium”,PHYSICAL REVIEW B,vol.11,NO.12(1975)
- [17]Safa Kasap, J. A. Rowlands, S. D. Baranovskii,Kenkichi Tanioka “ Lucky  
drift impact ionization in amorphous semiconductors” J. Appl. Phys., 96  
(2004)2037
- [18]C . H A U E N in CDROM: Optoelectronics and Photonics,  
Selected Topics (edited by S. O. Kasap, Prentice Hall, Upper  
Saddle River, 2000).
- [19]J . KALADE , E . MONTRIMAS , A . PAZERA , Physo. Status Solidi A 13  
(1972) 187
- [20]A. Reznik, B.J. M. Lui, Y. Ohkawa , T. Matsubara, K. Mi-  
yakawa, M. Kubota, K. Tanioka, T. Kawai, W Zhao, and J.A. Rowlands, Nucl.  
Instrum. Methods Phys. Res. A 567 ,93 (2006)
- [21]GUEORGUI STOEVB BELEV, “ELECTRICAL PROPERTIES OF  
AMORPHOUS SELENIUM BASED PHOTOCONDUCTIVE DEVICES  
FOR APPLICATION IN X-RAY IMAGE DETECTORS”PhD\_thesis (2007)
- [22]V. I. Mikla , V. V. Mikla “Structural transformations in amorphous  
 $As_xSe_{1-x}$ ( $0 < x < 0.20$ ) films” J Mater Sci: Mater Electron (2009)  
20:1095–1105
- [23]Victor I. Mikla “Amorphous Chalcogenides”,chap.1,2012
- [24]M. Z. Kabir, F. Manouchehri, S. A. Mahmood, V. K. Devabhaktuni, O.  
Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, P. Botka “Modeling of dark current and  
ghosting in multilayer amorphous selenium X-ray detectors” .Phys.  
Med.Imag ,(2008)Vol. 6913, 69133U,
- [25]Kabir, M.Z.; Yunus, M.; Kasap, S.O.; Tousignant, O.; Mani, H.; Gauthier, P.  
Sensitivity of stabilized a-Se based X-ray photoconductors. Curr. Appl. Phys.  
6, 393-398. (2006)
- [26]Kasap, S.O. X-ray sensitivity of photoconductors: Application to  
stabilized a-Se. J. Phys. D Appl. Phys. (2000), 33, 2853-2865.
- [27]Kabir, M.Z.; Kasap, S.O. Charge collection and absorption-limited  
sensitivity of x-ray photconductors: Applications to a-Se and HgI 2 . Appl.

- Phys. Lett. (2002), 80, 1664-1666.
- [28]Kim, H.K. Analytical model for incomplete signal generation in semiconductor detectors. *J. Appl. Phys.* (2006), 88, 1-3.
- [29]Mainprize, J.G.; Hunt, D.C.; Yaffe, M.J. Direct conversion detectors: The effect of incomplete charge collection on detective quantum efficiency. *Med. Phys.* (2002), 29, 976-990.
- [30]Kabir, M.Z.; Kasap, S.O. DQE of photoconductive x-ray image detectors: Application to a-Se. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2002, 35, 2735-2743
- [31]Zhao, W.; DeCrescenzo, G.; Kasap, S.O.; Rowlands, J.A. "Ghosting caused by bulk charge trapping in direct conversion flat-panel detectors using amorphous selenium" *Med. Phys.* 32, (2005), 488-500.
- [32]Kabir, M.Z.; Emelianova, E.V.; Arkhipov, V.I.; Yunus, M.; Adriaenssens, G.; Kasap, S.O. "The effects of large signals on charge collection in radiation detectors: Application to amorphous selenium detectors" *J. Appl. Phys.* 99, (2006), 124501-124509.
- [33]Biswajit Choudhury, Amarjyoti Choudhury, "Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles" *Materials Chemistry and Physics* 131 (2012) 666–671
- [34]Robert E. Johanson, S. O. Kasap, J. Rowlands, B. Polischuk "Metallic electrical contacts to stabilized amorphous selenium for use in X-ray image detectors" *J. Non-Cryst. Solids*. 227-230(1998)1359-1362.
- [35] Mikla, Victor I. "Metastable States in Amorphous Chalcogenide Semiconductors" Chap.2-3,(2010)
- [36]Robert Fairman, Boris Ushkov "Semiconducting chalcogenide glass III: applications of chalcogenide glasses", (2012)
- [37]Kasap. S. , Frey. J.B. , Belev, G; Tousignant, O.; Mani, H.; Laperriere, L.; Reznik, A; Rowlands, J.A "Amorphous selenium and its alloys from early xeroradiography to high Resolution x-ray image detectors and ultrasensitive imaging tubes". *Phys. Status Solidi B Basic Solid State Phys.* (2009) 246, 1794-1805; and references therein
- [38] Schieber, M.; Hermon, H.; Zuck, A.; Vilensky, A.; Melekhov, L.; Shatunovsky, R.; Meerson, E.; Saado, Y; Lukach, M.; Pinkhasy, E.; Ready, S.E.; Street, R.A. Thick films of X-ray polycrystalline mercuric iodide detectors. *J. Cryst. Growth.* (2001), 225, 118-123.
- [39]Schieber, M.; Zuck, A.; Braiman, M.; Nissenbaum, J.; Turchetta, R.; Dulinski, W.; Husson, D.; Riestler, J.L. "Novel mercuric iodide polycrystalline nuclear particles counters". *IEEE Trans. Nucl.*

- Sci. (1997) 44, 2571-2576.
- [40] Schieber, M.; Hermon, H.; Zuck, A.; Vilensky, A.; Melekhov, L.; Shatunovsky, R.; Turketa, R. High-flux x-ray response of composite mercuric iodide detectors. Proc. SPIE 1999, 3768, 296-309.
- [41] Street, R.A.; Ready, S.E.; van Schuylenbergh, K.; Ho, J.; Boyec, J.B.; Nysten, P.; Shah, K.; Melekhov, L. Comparison of  $\text{PbI}_2$  and  $\text{HgI}_2$  for direct detection active matrix x-ray image sensors. J. Appl. Phys. 2002, 91, 3345.
- [42] Yun, M.; Cho, S.; Lee, R.; Jang, G.; Kim, Y.; Shin, W.; Nam, S. Investigation of  $\text{PbI}_2$  film fabricated by a new sedimentation method as an x-ray conversion material. Jpn. J. Appl. Phys. 2010, 49, 41801-041805.
- [43] Shah K.S.; Street, R.A.; Dmitriyev, Y.; Bennett, P.; Cirignano, L.; Klugermann, M.; Squillante, M.R.; Entine, G. X-ray imaging with  $\text{PbI}_2$ -based a-Si:H flat panel detectors. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2001, 458, 140-147.
- [44] Destefano, N.; Mulato, M. Influence of multi-depositions on the final properties of thermally evaporated TlBr films. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. (2010), 624, 114-117.
- [45] Oleksandr Bubon, Giovanni DeCrescenzo, John A. Rowlands, Alla Reznik "Amorphous selenium (a-Se) avalanche photosensor with metal electrodes" J. Non-Cryst. Solids. (2012)
- [46] D.j.Kim, "Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $\text{MO}_2$  oxide ( $\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$ ) solid solution" J. Am. Ceram. Soc. 72, 1415 (1989)
- [47] B . E . SPRINGETT, Proceedings of the Third International Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium, (Selenium-Tellurium Development Association, Inc., Grimbergen, Belgium, 1984) p. 285
- [48] B . E . SPRINGETT Proceedings of the Fourth International Symposium on Uses of Selenium and Tellurium (Selenium-Tellurium Development Association, Inc., Grimbergen, Belgium, 1989) p. 126.
- [49] S. O. KASAP, "The Handbook of Imaging Materials", edited by A. Diamond (Marcel Dekker, New York, 1991) chap. 8
- [50] R . LUHTA and J . A. ROWLANDS, in Proceedings of the Tenth Symposium on Photoelectric Image Devices London, 1991 (Int. Phys. Conf. Series No. 121, IOP, Bristol, 1991) p. 249.
- [51] R . LUHTA and J . A . ROWLANDS, Med. Phys. 24 (1997) 609.

- [52] J . MORT, ``The Handbook of Imaging Materials'', edited by A. Diamond (Marcel Dekker, New York, 1991) chap. 10.
- [53] K. SHIMIZU, O. YOSHIDA, A . AIHARA and Y. KIUCHI, "Adv. Electron. Eletron Phys." 33A (1972) 293.
- [54] O . YOSHIDA ,K. SHIMIZU SMPTE J. 84 (1975) 11.
- [55] Y. TOMITA, Y. HATANAKA, T. TAKABAYASHI and T. KAWAI , IEEE Trans. Electron. Devices 40 (1993) 315.
- [56] Y. HATANAKA, S . G. MEIKLE, Y. TOMITA ,T. TAKABAYAS I , Adv. Electron. Electron Phys. 74 (1988) 257.
- [57] J . F. BUTLER, B . APOTOVSKY, A. NIEMELA and H. SIPILA, Proc. SPIE 2009 (1993) 121.
- [58] R . G . NEUHAUSER, SMPTE 96 (1987) 473.
- [59] Y. SUZUKI , K . UCHIYAMA and M. ITO, Adv. Electron. Electron Phys. 40A (1976) 209.
- [60] J . JACOBS and H. BERGER, Electr. Eng. 75 (1956) 158.
- [61] K. S. SHAH, P. BENNETT, M. KLUGERMAN, L . P. MOY, G. ENTINE, D. OUIMETTE and R . AIKENS, Proc. SPIE 3032 (1997) p. 395.
- [62] R . A. STREET, K. SHAH, S . READY, R . ABE, P. BENNET, M. KLUGERMAN and Y. DMITRIYEV, *ibid.* 3336 (1998) 24.
- [63] R . A. STREET, J . T. RAHN, S . E . READY, K. SHAH, P. BENNET, Y. DMITRIYEV, P. MEI , J . P. LU, R . B. ABE, K . HO, K. VAN SCHUYLENBERGH, G. LEMMI, J . B. BOYCE and P. NYLEN, *ibid.* 3659 (1999) 24.
- [64] I . RAHMAN and R. HOFSTADTER, Phys. Rev. B 29 (1984) 3500.
- [65] I . RAHMAN, W. FISHER, R . HOFSTADTER and J . SHEN, J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A261 (1987) 427.
- [66] K. S . SHAH, J . C. LUND, F. OLSCHNER, L . MOY and M. R . SQUILLANTE, IEEE Trans. Nucl. Sci. 36 (1989) 199.