

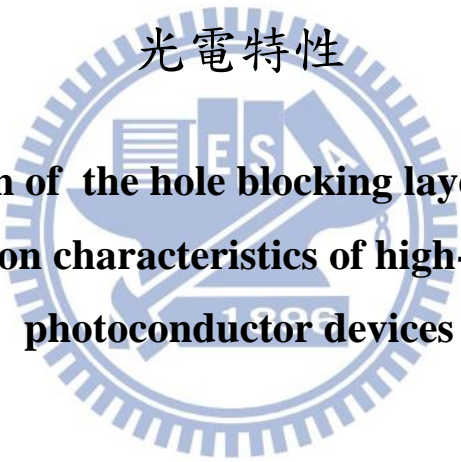
國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文

優化電洞阻障層以提升高增益崩潰式光導元件之

光電特性



**Optimization of the hole blocking layer to improve
photoconduction characteristics of high-gain avalanche
photoconductor devices**

研究生：唐榮傑

指導教授：播扶民 博士

中 華 民 國 一 〇 二 年 五 月

優化電洞阻障層以提升高增益崩潰式光導元件之光電特性之
研究

Optimization of the hole blocking layer to improve photoconduction
characteristics of high-gain avalanche photoconductor devices

研究生：唐榮傑

Student : Rung-Jie Tang

指導教授：潘扶民

Advisor : Dr.Fu-Ming Pang

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment

College of Engineering

National Chiao Tung University in

Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Semiconductor Material and Process Equipment

April 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 一 〇 二 年 五 月

優化電洞阻障層以提升高增益崩潰式光導元件之光電特性之 研究

研究生：唐榮傑

指導教授：播扶民

工學院半導體材料與製程設備學程

中文摘要

本研究開發應用於醫療 X 光檢測器之高倍增崩潰式放大非晶質光導元件(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。本研究利用濺鍍之方式沉積電洞阻障層(CeO_2 & ZnO)，並控制氧流量來改變氧空缺，而後利用熱蒸鍍沉積非晶硒薄膜於電洞阻障層上，試片沉積溫度低於 40°C ，接著塗佈分散電阻層提高失效電場，提升元件明暗電流比，並觀察其暗電流的變化。

關鍵詞：非晶硒，感光接收器，暗電流，X 光檢測器，雪崩倍增， ZnO 電洞阻障層，分散電阻層

Research of Optimization of the hole blocking layer to improve
photoconduction characteristics of high-gain avalanche photoconductor
devices

Student : Rung-Jie Tang

Advisor : Dr.Fu-Ming Pan

Graduate College of 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 photoconductive material because of its high photoconversion efficiency. Under a strong electric field, photogenerated holes travel in the photoconductive 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 low 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 at temperatures below 40 °C. The CeO₂ & ZnO hole blocking layers, which sandwiched between the ITO substrate and the a-Se layer, were prepared by sputter deposition. In order to observe the correlation between the dark current and traps inside the CeO₂ & ZnO thin film, we controlled the flow rate of oxygen when sputtering CeO₂ & ZnO. In addition, we also deposited distributed resistive layer on the a-Se layer to improve the electrical breakdown voltage for the HARP structure.

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

誌謝

首先感謝論文指導-播扶民教授的耐心帶領，指引論文的研​​究方向，在學習過程中，見識到老師的教學深度與態度，在混沌不明的實驗中，有如一盞明燈，總是能帶領學生突破重圍，成功達陣。還有感謝口試委員吳老師和陳老師百忙之中撥空蒞臨指導學生，讓此篇論文更加完備。

再來感謝實驗室-東原學長，謝謝您對實驗室無私的付出，並傾囊相授您的專業知識與技術；感謝昱儒學長，時時提醒大家讓實驗做的更安全，更順利；感謝德翰、世杰和心弘有你們的陪伴與鼓勵；感謝胡恬、均晏、逸傑、仲軒、正一，為實驗室帶來許多歡樂；感謝同學洪笙、凱茗、素君、集祥給予論文及修課上的指導；感謝工作上的俊宏、正傑長官及同事們，謝謝你們的支持，讓我在平日繁忙工作中提早離開來學校修課。

最後感謝親愛的家人，爸爸、媽媽及妹妹平日的鼓勵；感謝女朋友汝鎔貼心的支持，讓我無顧之憂完成學業。

交通大學是我從小夢想的學校，如今卻能在這裡畢業，心中有說不出的興奮與感動。一直以來，我非常感謝一路上有這麼多貴人的相助，尤其在職場上、學業上能夠得到老師、長官、同儕及我最愛的家人的幫助，使我的研究所念的很有價值，很有意義，接下來還有更多未知的事等著去挑戰，讓我們拭目以待。

目錄

中文摘要.....	I
ABSTRACT	II
誌謝	III
第一章 緒論.....	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 HARP 製程原理	3
2.1.1 HARP 原理	3
2.1.2 雪崩效應	7
2.2 HARP 結構介紹	8
2.2.1 本質層 Intrinsic layer : amorphous selenium (a-Se)	9
2.2.2 CeO ₂ 與 ZnO 電洞阻障層(Hole blocking layer).....	16
2.2.2.1 CeO ₂	18
2.2.2.1 ZnO.....	20
2.2.3 Sb ₂ S ₃ 電子阻障層(Electron blocking layer).....	21
2.2.4 醋酸纖維素(CA)分散電阻層(Resistitive Interface Layer)	22
2.2.5 正負電極.....	24
第三章 研究方法與實驗設計.....	25
3.1 HARP 疊層膜的製備	26
3.1.1 ITO 試片清潔	26
3.1.2 熱蒸鍍 a-Se 膜	27
3.1.3 濺鍍 CeO ₂ , ZnO, Sb ₂ S ₃ ,Al 薄膜	30

3.1.4 旋轉塗佈 CA 薄膜.....	33
3.1.5 大氣退火爐.....	35
3.2 HARP 疊層微結構分析儀器介紹.....	36
3.2.1 低掠角 X 光繞射儀(XRD).....	36
3.2.2 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM).....	38
3.2.3 UV-VIS 光譜儀.....	40
3.2.4 光激螢光量測(PL).....	41
3.2.5 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM).....	42
3.3 HARP 疊層結構光電特性分析.....	43
3.3.1 電性量測系統.....	43
3.3.2 電性量測方法.....	44
3.4 實驗設計.....	45
3.4.1 有無電洞阻障層之比較.....	46
3.4.2 CeO ₂ 改質.....	48
3.4.3 ZnO 改質.....	51
第四章 實驗結果與討論.....	54
4.1 有無電洞阻障層比較.....	54
4.2 CeO ₂ 改變氧通量比較.....	60
4.3 CeO ₂ 不同熱處理比較.....	68
4.4 ZnO 改變氧通量比較.....	76
4.5 ZnO 不同熱處理比較.....	87
第五章 結論.....	95
第六章 未來工作.....	96
參考文獻.....	97

圖目錄

圖 1-1 X 光檢測示意圖	2
圖 2-1 a-Se 光電疊層結構示意圖	4
圖 2-2 直接式光電轉換 (Direct convert)	5
圖 2-3 間接式光電轉換 (Indirect detection)	5
圖 2-4 (a)穿隧效應與(b)雪崩倍增	7
圖 2-5 HARP 結構示意圖	8
圖 2-6 分子軌域.....	10
圖 2-7 鍵結組態.....	11
圖 2-8 非晶硒鏈狀及 Se ₈ 環狀分子結構	11
圖 2-9 a-Se 能階密度對於載子濃度關係	12
圖 2-10 a-Se 玻璃轉換溫度	12
圖 2-11 a-Se 與 a-Si:H 雪崩倍增訊號	13
圖 2-12 不同 X 光檢測材料之暗電流比較.....	14
圖 2-13 HARP 相對靈敏度與波長關係.....	14
圖 2-14 HBL band diagram.....	16
圖 2-15 CeO ₂ 晶體結構示意圖	18
圖 2-16 CeO ₂ 相圖	19
圖 2-17 CeO ₂ 不同劑量比之晶格常數變化值。	19
圖 2-18 六方堆積纖鋅礦結構氧化鋅原子模型	20
圖 2-19 EBL band diagram.....	21
圖 2-20 醋酸纖維素的分子式結構圖	22
圖 2-21 分散電阻層 RIL(RIL)示意圖.....	23
圖 2-22 RIL 比較	23
圖 2-23 各種電極 2000 V 定電壓 I-t 圖	24

圖 3-1 實驗流程圖	25
圖 3-2 試片清洗步驟	26
圖 3-3 真空蒸鍍機	28
圖 3-4 真空蒸鍍機腔體示意圖	28
圖 3-5 真空磁控濺鍍機	32
圖 3-6 真空磁控濺鍍機腔體示意圖	32
圖 3-7 旋轉器正面圖	34
圖 3-8 旋轉器腔體示意圖	34
圖 3-9 大氣退火爐	35
圖 3-10 低掠角 X 光繞射法示意圖	37
圖 3-11 低掠角 X 光繞射儀	37
圖 3-12 JOEL JSM 6500F 熱場發射式電子顯微鏡	39
圖 3-13 光激發光示意圖	41
圖 3-14 原子力顯微鏡	42
圖 3-15 原子力顯微鏡系統示意	42
圖 3-16 電性量測系統 示意圖	43
圖 3-17 電性量測系統	43
圖 3-18 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比	44
圖 3-19 有無電洞阻障層之比較示意圖	46
圖 3-20 CeO ₂ 改變氧通量比較之示意圖	48
圖 3-21 CeO ₂ 不同熱處比較之示意圖	48
圖 3-22 ZnO 改變氧通量比較之示意圖	51
圖 3-23 ZnO 不同熱處比較之示意圖	51

圖 4-1 (a)Se 薄膜 SEM 斷面 (b) CeO ₂ 薄膜 SEM 斷面 (c) ZnO 薄膜 SEM 斷面	55
圖 4-2 (a)無電洞阻障層 I-T (b) 無電洞阻障層 I-V 與明暗電流比	57
圖 4-3 (a)CeO ₂ 電洞阻障層 I-T (b) CeO ₂ 電洞阻障層 I-V 與明暗電流比	58
圖 4-4 (a)ZnO 電洞阻障層 I-T (b) ZnO 電洞阻障層 I-V 與明暗電流比	59
圖 4-5 不同氧通量沉積 CeO ₂ 之 XRD 分析圖譜	61
圖 4-6 CeO ₂ 不同氧通量之 SEM (a) CeO ₂ Ar:O ₂ = 20:10 (b) CeO ₂ Ar:O ₂ = 20:20 (c) CeO ₂ Ar:O ₂ = 20:30	62
圖 4-7 不同氧通量沉積 CeO ₂ 之(a)吸收(b) 能隙光譜	63
圖 4-8 CeO ₂ Ar:O ₂ =20:10 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	65
圖 4-9 CeO ₂ Ar:O ₂ =20:20 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	66
圖 4-10 CeO ₂ Ar:O ₂ =20:30 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	67
圖 4-11 CeO ₂ 經不同熱處理後之 XRD 分析圖譜	68
圖 4-12 CeO ₂ 不同熱處理之 SEM (a) 無熱處理 (b) 200°C 真空熱處理 30 分鐘 (c) 200°C 大氣熱處理 30 分鐘	69
圖 4-13 不同熱處理 CeO ₂ 之(a)吸收(b) 能隙光譜	70
圖 4-14 CeO ₂ 無熱處理 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	73
圖 4-15 CeO ₂ 真空熱處理 200°C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	74
圖 4-16 CeO ₂ 大氣熱處理 200°C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	75
圖 4-17 不同氧通量沉積 ZnO 之 XRD 分析圖譜	77
圖 4-18 ZnO 不同氧通量之 SEM (a) Ar:O ₂ = 20:10 (b) Ar:O ₂ = 20:20 (c) Ar:O ₂ = 20:30	78
圖 4-19 不同氧通量沉積 ZnO 之(a)吸收(b) 能隙光譜	79
圖 4-20 不同氧通量沉積 ZnO 之(a) PL (b)不同氧通量之 Igreen/Iuv	80

圖 4-21 (a) ZnO Ar:O ₂ = 20:10 薄膜 AFM (b) ZnO Ar:O ₂ = 20:20 薄膜 AFM (c) ZnO Ar:O ₂ = 20:30 薄膜 AFM (d) 不同氧通量沉積 ZnO 之 AFM-RMS 比較	81
圖 4-22 ZnO Ar:O ₂ =20:10 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比.....	84
圖 4-23 ZnO Ar:O ₂ =20:20 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比.....	85
圖 4-24 ZnO Ar:O ₂ =20:30 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比.....	86
圖 4-25 ZnO 經不同熱處理後之 XRD 分析圖譜.....	87
圖 4-26 ZnO 不同熱處理之 SEM (a) 無熱處理 (b) 100°C 大氣熱處理 30 (c) 300°C 大氣熱處理 30 分鐘	88
圖 4-27 不同熱處理 ZnO 之(a)吸收(b) 能隙光譜.....	89
圖 4-28 ZnO 無熱處理 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比	92
圖 4-29 ZnO 大氣熱處理 100°C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比 ..	93
圖 4-30 ZnO 大氣熱處理 300°C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比 ..	94



表目錄

表 2-1 HARP 感光機制分類.....	6
表 2-2 元素硒及碲物理性質	15
表 2-3 CeO ₂ & ZnO 特性比較.....	17
表 2-4 金屬電極與 Sb ₂ S ₃ 接觸時的 ϕ_b 及 ϕ	21
表 3-1 熱蒸鍍機 a-Se 膜參數	29
表 3-2 濺鍍機鍍膜參數	31
表 3-3 旋轉塗佈 CA 薄膜參數.....	33
表 3-4 實驗設計總表	45
表 3-5 有無電洞阻障層實驗參數	47
表 3-6 CeO ₂ 改質：改變氧通量實驗參數.....	49
表 3-7 CeO ₂ 改質：不同熱處理實驗參數.....	50
表 3-8 ZnO 改質：改變氧通量實驗參數.....	52
表 3-9 ZnO 改質：不同熱處理實驗參數.....	53
表 4-1 有無電洞阻障層比較之電性量測	56
表 4-2 CeO ₂ 改變氧通量比較電性量測	64
表 4-3 CeO ₂ 不同熱處理比較電性量測	72
表 4-4 ZnO 改變氧通量比較電性量測	83
表 4-5 ZnO 不同熱處理比較電性量測	91
表 6-1 a-Se 及 a-As ₂ Se ₃ 物理性質	96

第一章 緒論

1.1 前言

近年來，在醫療診斷實務上，低劑量的 X 光與數位高解析度的立體動態顯影有迫切需求，目前唯一商業化的產品以非晶硒 (stabilized a-Se) 及其摻雜微量元素的高倍增崩潰式放大非晶質光電導元件 (High Avalanche Rushing Amorphous Photoconductors) 為主，圖 1-1 為 X 光檢測示意圖。

Se 有三種同素異形體[1]，一為高導電度的六邊形結構(hexagonal)、一為高電阻率之單斜方晶結構(monoclinic)，第三種則為非晶質硒(a-Se)，此即為早期被廣泛應用在顯像處理設備的光電轉換材料，例如影印事務機；當電子在 a-Se 材料內高速運動時，造成的碰撞游離(impact ionization)作用具有崩潰式放大(avalanche multiplication)特性，a-Se 具有很高的光電轉換靈敏度[2,3]，很適合低照明環境的顯影應用，所以目前的 X-光醫學顯影多以 a-Se 為光電轉換材料 [4,5]。在低照明環境的顯影應用上，暗電流是劣化影像品質的一個重要因素，因為它會降低影像對比，為了有效抑制暗電流的產生，必須提升載子在 Se 膜層內的傳輸效率，並阻擋外部的電洞與電子的注入[6,7]，為了達到此目的，必須製備光電特性最佳化並結合可降低暗電流的電子與電洞阻障層(blocking layer) [8]。

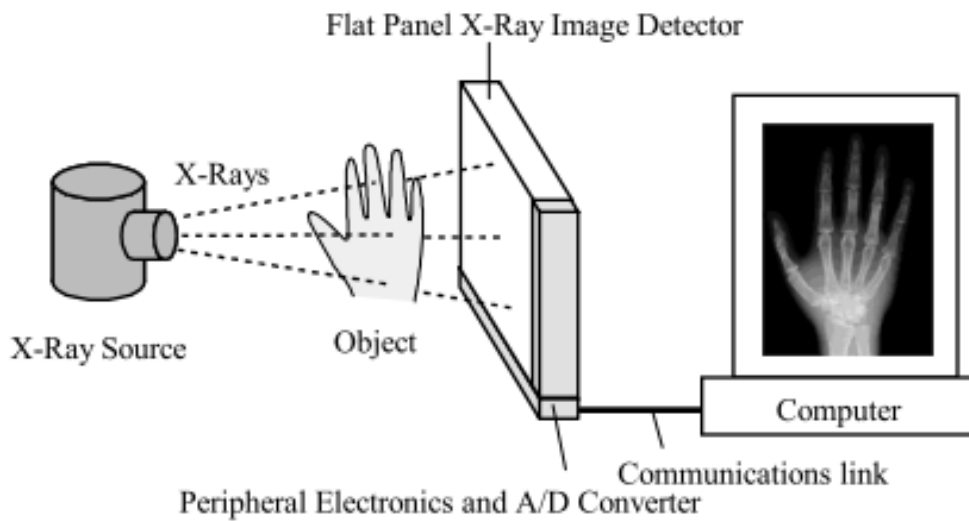


圖 1-1 X 光檢測示意圖[9][10]

1.2 研究動機

HARP 光感應元件中，a-Se 膜層為主要之光電感應區，為了要降低暗電流與提升穩定性，會在硒薄膜兩端分別沉積電洞與電子阻障層，這兩層阻障層類似一般 n-i-p 之光電元件結構中之 n 與 p 層，當光自 ITO 玻璃進入元件主動反應區，外來電洞與電子將被分別阻隔在電洞與電子阻障層內，不會在 a-Se 內產生崩潰式放大的訊號，只有進入 a-Se 膜層內的光子所產生的電子-電洞對，才能形成放大訊號，所以可有極佳明暗比的光電轉換效能。

由於 HARP 元件需有很高的光電轉換增益和極小的雜訊，而其中暗電流是劣化影像品質的主要條件，本研究是利用濺鍍之方式沉積電洞阻障層(CeO_2 & ZnO)，並控制氧流量來改變氧空缺進而降低暗電流以提升明暗電流比。

第二章 文獻回顧

2.1 HARP 製程原理

2.1.1 HARP 原理

High-gain avalanche multiplication (HARP)具有合適能量的光子入射 a-Se 薄膜時，可產生電子電洞對，此時若施加在 a-Se 薄膜的逆向電壓大於崩潰電壓時，電洞會在材料內高速運動，造成碰撞游離 (impact ionization)作用，並會發生雪崩崩潰式放大行為 (avalanche multiplication)。圖 2-1 為 HARP 光感應元件之 a-Se 光電疊層結構示意圖，a-Se 膜層為主要之光電感應區，為了要降低暗電流與提升穩定性，會在硒薄膜兩端分別沉積電洞阻障層 (CeO_2 or ZnO)與電子阻障層 (Sb_2S_3)，這兩層阻障層類似一般 n-i-p 之光電元件結構中之 n 與 p 層，當光自 ITO 玻璃進入元件，外來電洞與電子將被阻隔在阻障層內，只有進入 a-Se 膜層內的光子所產生的電子-電洞對，即可將少量的光訊號轉換為大量的電訊號。

HARP 元件依感光機制可分成：(1)直接式光電轉換(2)間接式光電轉換。如表 2-1 所示。

(1)直接式光電轉換：直接式光電轉換結構如圖 2-2 所示，由上至下依序為 CeO_2 / a-Se / Sb_2S_3 ，當 X 光穿過上透明電極 ITO 及 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 CeO_2 阻隔電洞，傳輸電子；下層 Sb_2S_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。其優點為空間

解析度高，缺點為產品壽命短。

(2)間接式光電轉換：其結構類似直接式光電轉換結構如圖 2-3 所示，其入光面 CeO_2 層上面多了 CsI:Na 或 CsI:Tl 柱狀膜層；當 X 光經過此層時先被吸收，再轉換成藍光 450 nm，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。間接式光電轉換因比直接式光電轉換多了一層 CsI:Na 或 CsI:Tl 柱狀膜層，缺點為空間解析度較低，優點為產品壽命較長。[11]

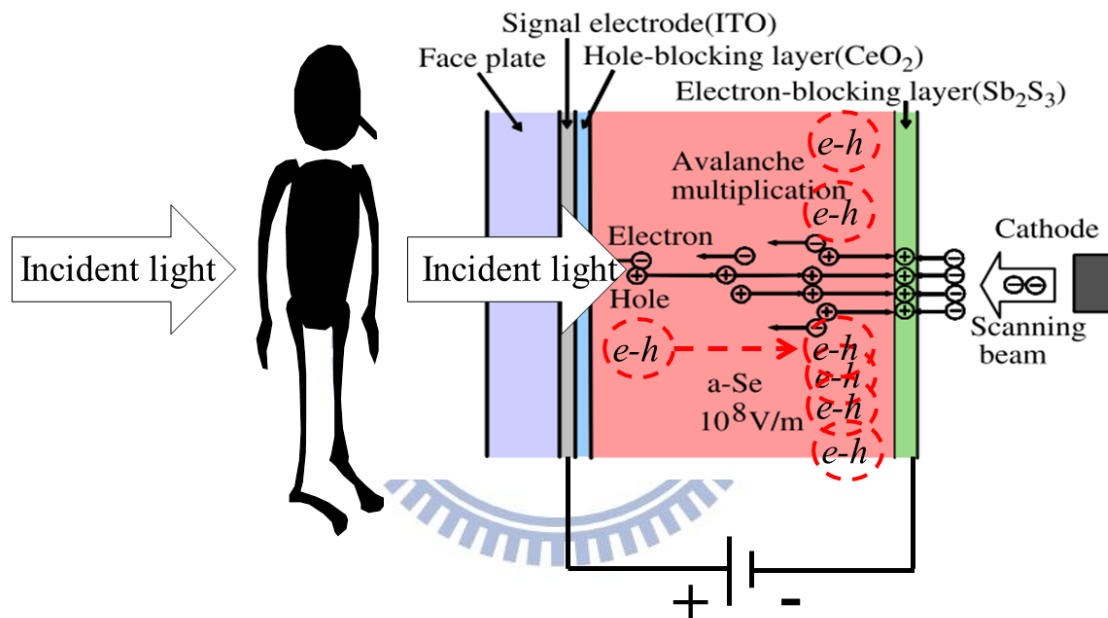


圖 2-1 a-Se 光電疊層結構示意圖[12]

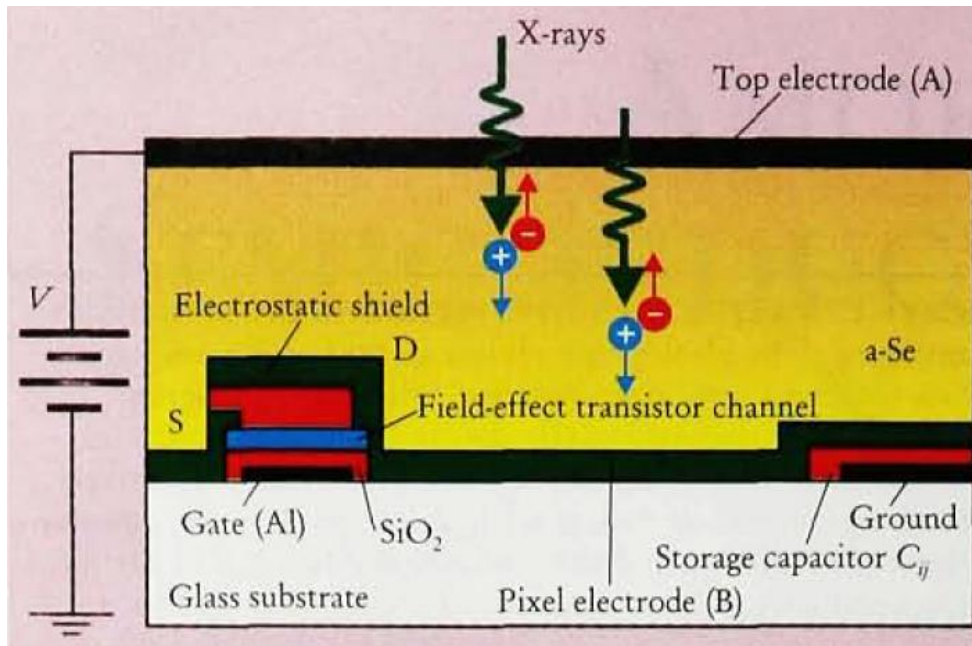


圖 2-2 直接式光電轉換 (Direct convert) [13]

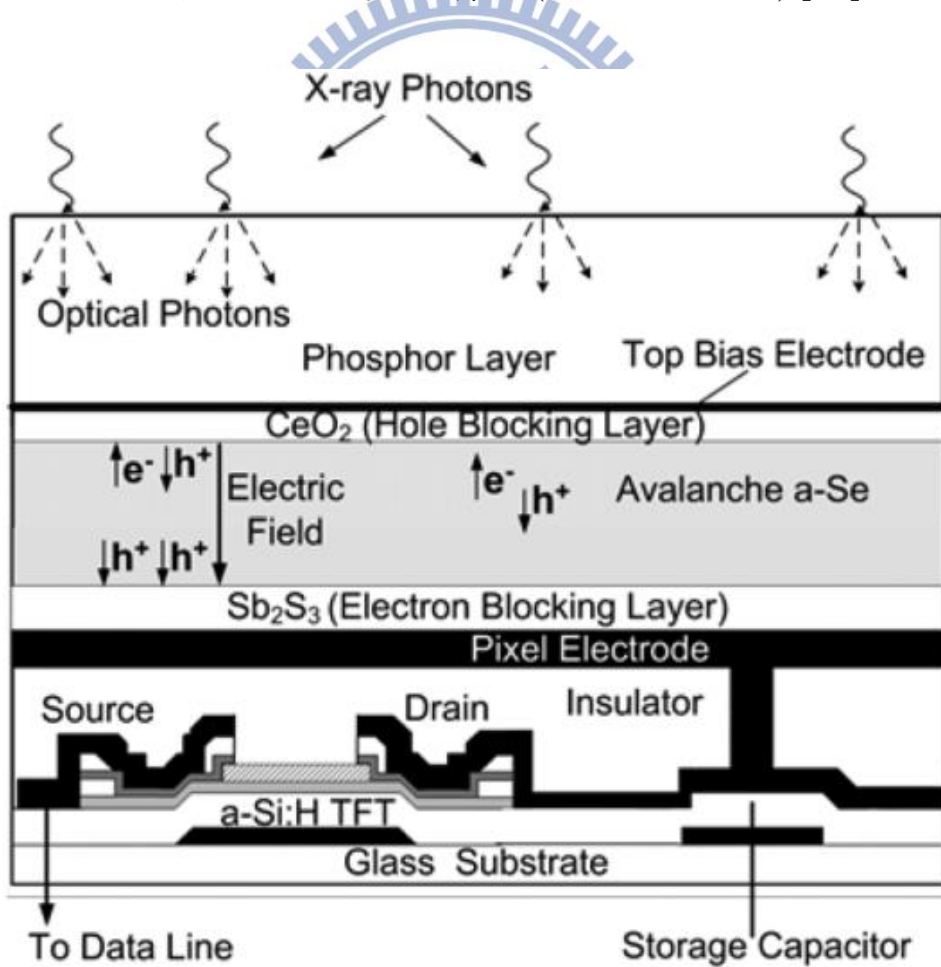


圖 2-3 間接式光電轉換 (Indirect detection) [14]

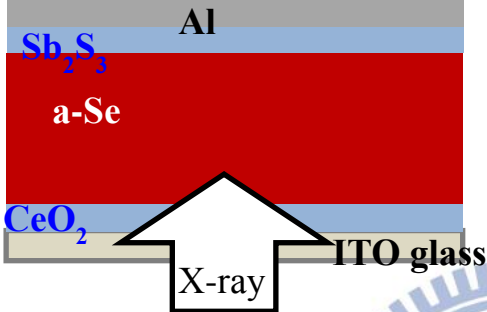
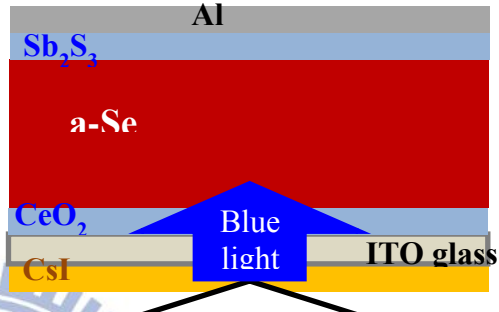
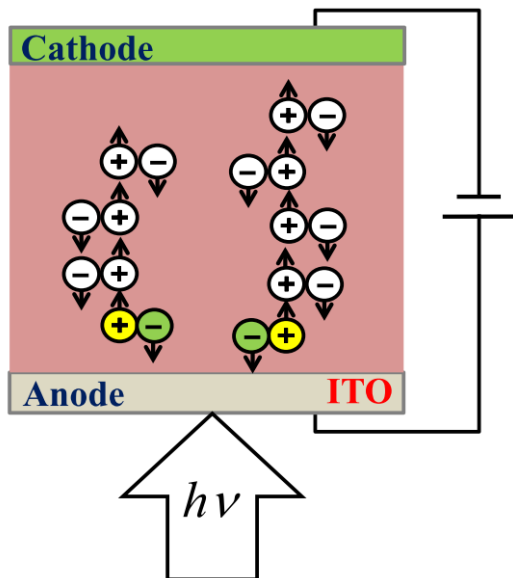
直接式	間接式
X 光穿過上透明電極 ITO 及 CeO_2 (ZnO) 後被 a-Se 吸收產生電子電洞對	X 光經過 CsI 層時先被吸收，再轉換成藍光 450 nm，之後才間接由主 a-Se 層吸收產生電子電洞對
優點：空間解析度高	缺點：空間解析度低
缺點：產品壽命短	優點：產品壽命長
	

表 2-1 HARP 感光機制分類

2.1.2 雪崩效應

當光照射在 a-Se 時，在高電場下，光產生電子-電洞對會分別漂移至正極與負極，此時高速移動的電洞會碰撞材料內的 Se 原子，導致碰撞游離(impact ionization)發生，產生了更多的電子-電洞對，如圖 2-4 所示。當電場高到某一臨界值時，即出現所謂的雪崩式倍增(avalanche multiplication)效應，大幅增加了 a-Se 材料內的電流。第一篇研究 a-Se 碰撞游離的文獻發現，在電場高於約 $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下，a-Se 的有效量子效率可遠大於 1[2]。這種崩潰式倍增效應乃歸因於在高電場漂移的熱電洞向負極移動時，不斷造成碰撞游離所導致。電子在 a-Se 內的漂移率小於電洞 30 倍，對雪崩倍增效應無法發揮貢獻。載子在一般非晶半導體的平均自由徑很短，很難累積足夠能量發生持續性的碰撞游離，因此即使雪崩倍增效應已有明確的實驗證據，但是長久以來卻缺乏傳統理論的解釋。不過近期有一個“幸運漂移”(luck drift,



LD) 模式被用來說明這雪崩倍增機制[3]，此 LD 模式認為載子在非晶半導體內漂移時，會發生肇因不規則(disordered)晶格位能的彈性散射與光學聲子引致的非彈性散射，彈性散射機率遠高於非彈性散射，於是載子在很高的電場下漂移時，可以獲得足夠能量，便可不斷產生碰撞游離，當電場足夠大時，便可形成崩潰倍增效應。

圖 2-4 雪崩式倍增碰撞游離機制示意圖

2.2 HARP 結構介紹

HARP 依結構分類可分為五層，如圖 2-5 所示，分別為：

1. 本質層(Intrinsic layer)：amorphous selenium (a-Se)。
2. 電洞阻障層(Hole blocking layer)：CeO₂ & ZnO。
3. 電子阻障層(Electron blocking layer)：Sb₂S₃。
4. 分散電阻層(Distributed resistive layer)：醋酸纖維素(CA)。
5. 正/負電極：ITO / Al。

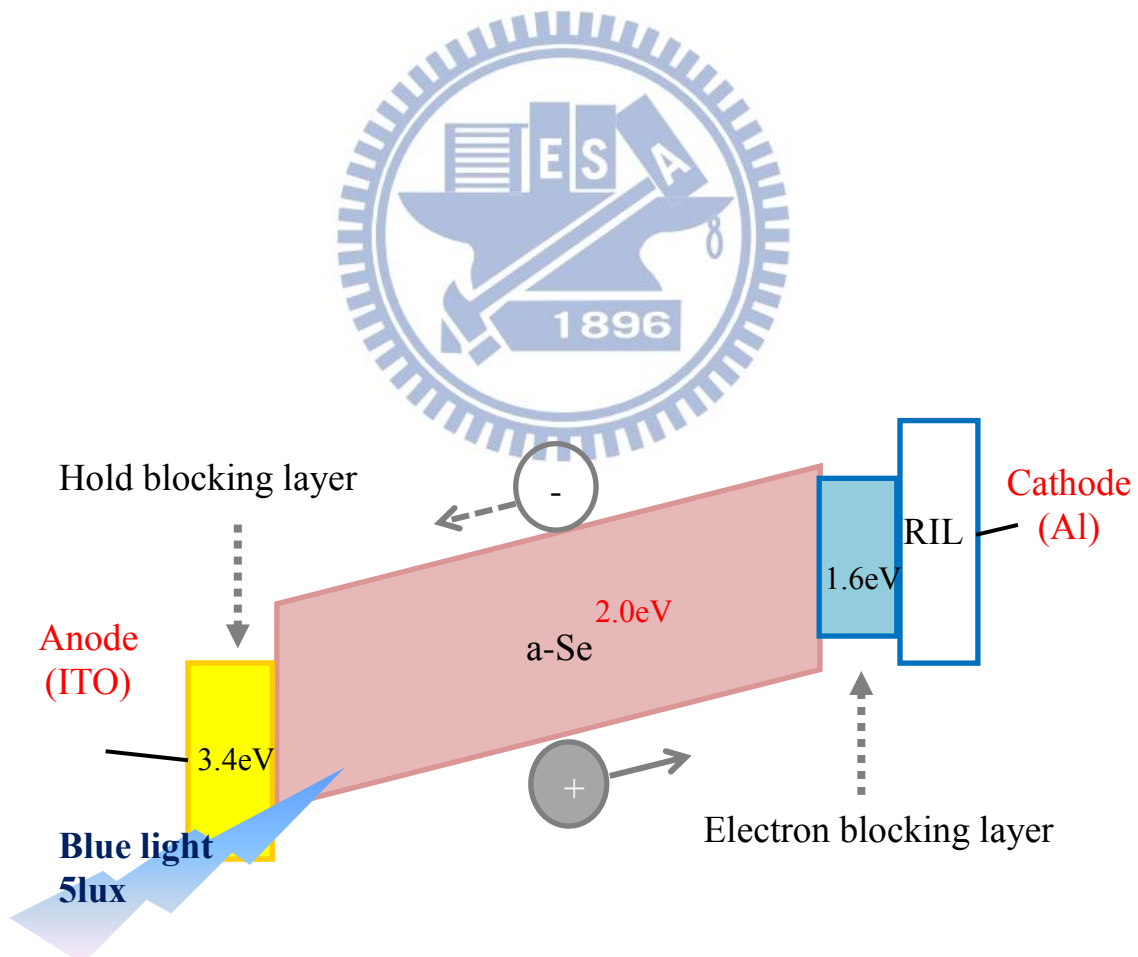


圖 2-5 HARP 結構示意圖

2.2.1 本質層 Intrinsic layer : amorphous selenium (a-Se)

非晶硒結構:

元素硒(Selenium)其物理特性如表 2-2 所示，原子序 34，電子結構[Ar] 3d¹⁰ 4s² p⁴ 為 chalcogens VI，有六個價電子，p 軌域有兩個未配對電子 (unpaired)，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°的中性原子 Se₂⁰，原子間為共價鍵，形成穩定的二價鏈狀分子結構 (divalent chain-like structure)，鏈間則以凡德瓦力 (Van der Waals force) 為主。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[15]，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 2-6，組成各種可能鍵結組態如圖 2-7 [15]所示，中性缺陷 (Se₁⁰ 或 Se₃⁰)和 VAP 缺陷 (Se₃⁺ + Se₁⁻)鍵結態呈動態平衡，形成如圖 2-8 鏈狀及環狀非晶硒；此缺陷鍵結態引入的缺陷能階 (defect state) 如圖 2-9 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。[16][11]

非晶硒特點：

- 1.低熔點約為 220°C：相較於其他非晶光電導材料有較低的熔點，傳統以熱阻式蒸鍍沉積非晶硒薄膜。
- 2.低玻璃轉換溫度 (glass transition temperature)：約 40-50°C，如圖 2-10 所示[17]。由於其容易在製程或量測上的高溫而產生結晶，為了增加熱穩定性，常會參雜 As(砷)、In(銻)、Sb(銻)、Sn(錫)等元素，以提高其玻璃轉換溫度。[18]

3.高電流增益(Gain)：雪崩倍增訊號，如圖 2-11 所示[19]。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與電子電洞對生成能 W_{\pm} 、電洞游離係數 γ 及收集效率 η_C 等參數有密切關係，隨電場 F 增加而成非線性遞增。

4.最低暗電流雜訊(Dark current density)，圖 2-12 為不同光感材料之比較圖，由非晶矽所組成的 n-i 與 n-i-p 結構的暗電流遠小於原本只有非晶矽 i-layer 結構和其他 X 光檢測材料，在本實驗所採用的為 n-i 結構 HARP 元件。[20]

5.高相對靈敏度(Relative Sensitivity or detectivity)，相對靈敏度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 2-13，在光源波長 480nm 有最大的靈敏度，因此本實驗使用藍光當做入射光源(波段為 400-500 nm)，以提高非晶矽薄膜之相對靈敏度，另外，非晶矽薄膜厚度越厚其靈敏度也越高。[21]

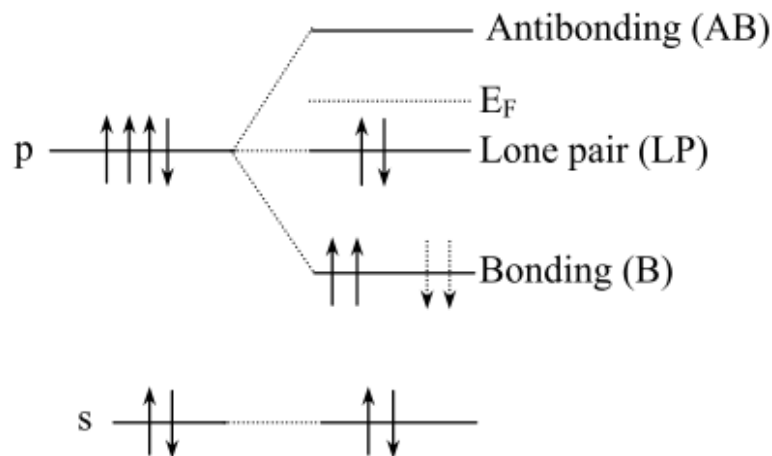
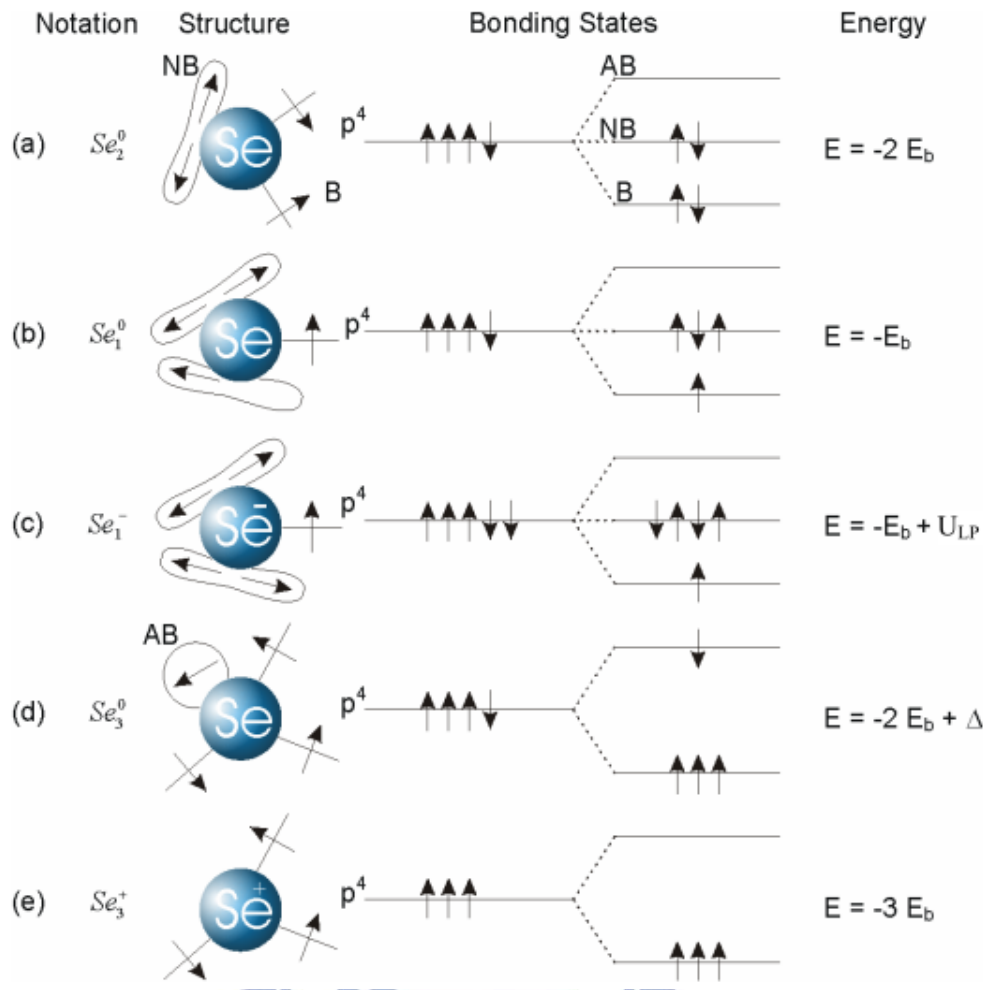


圖 2-6 分子軌域[15]



1896
圖 2-7 鍵結組態[15]

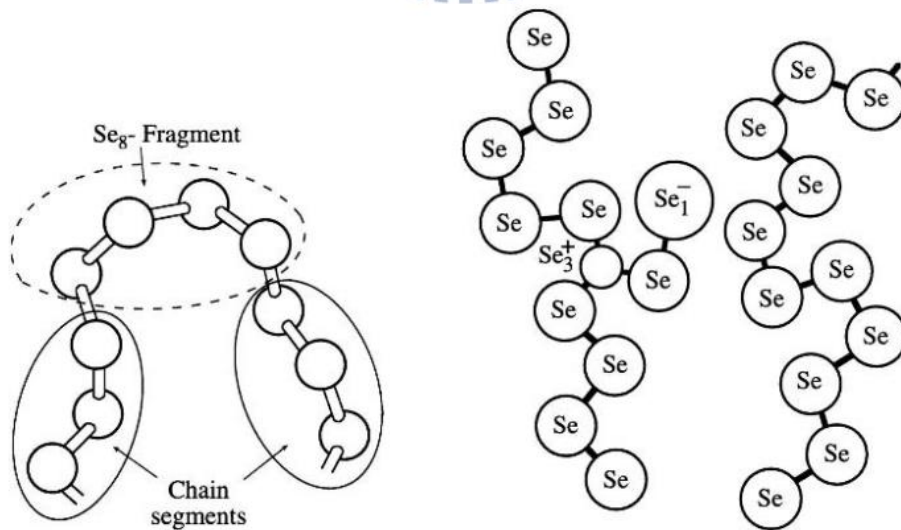


圖 2-8 非晶硒鏈狀及 Se_8 環狀分子結構[16]

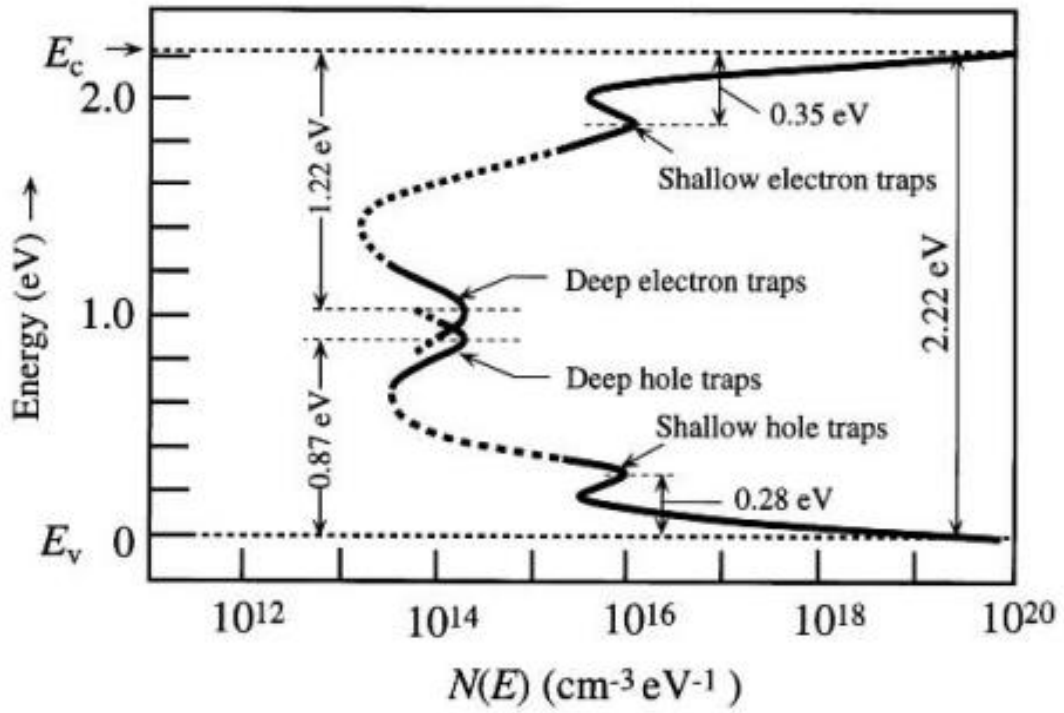


圖 2-9 a-Se 能階密度對於載子濃度關係[16]

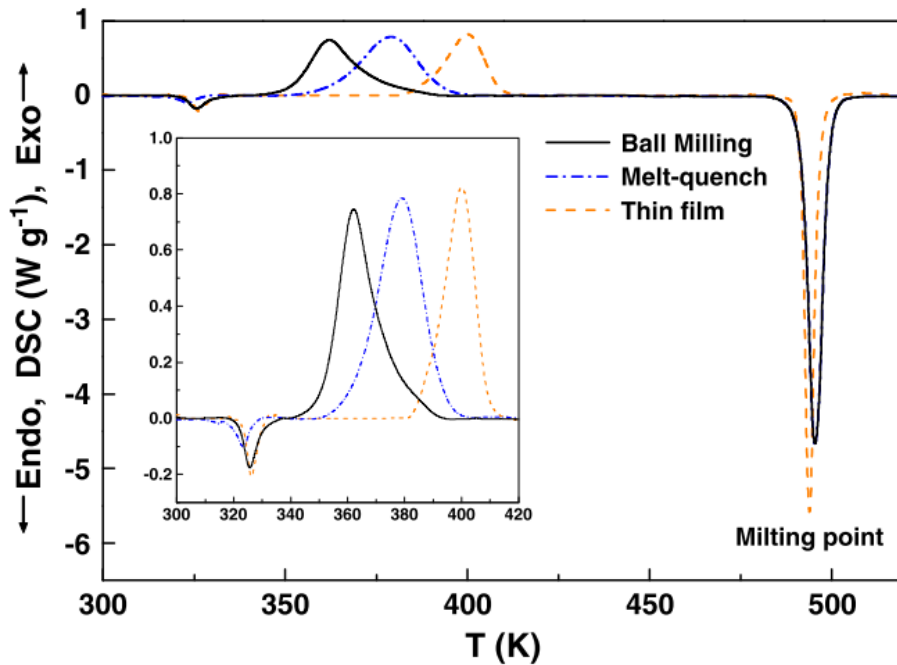


圖 2-10 以不同方式製備 Se 之 DSC 曲線[17]

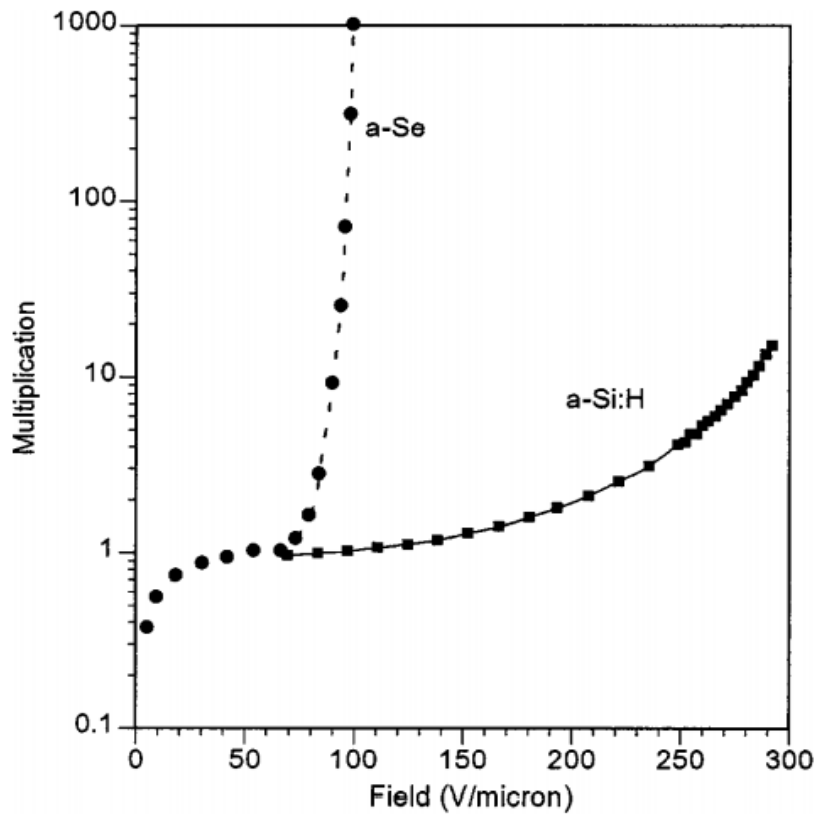


圖 2-11 a-Se 與 a-Si:H 隨電場變化之放大訊號比較[19]



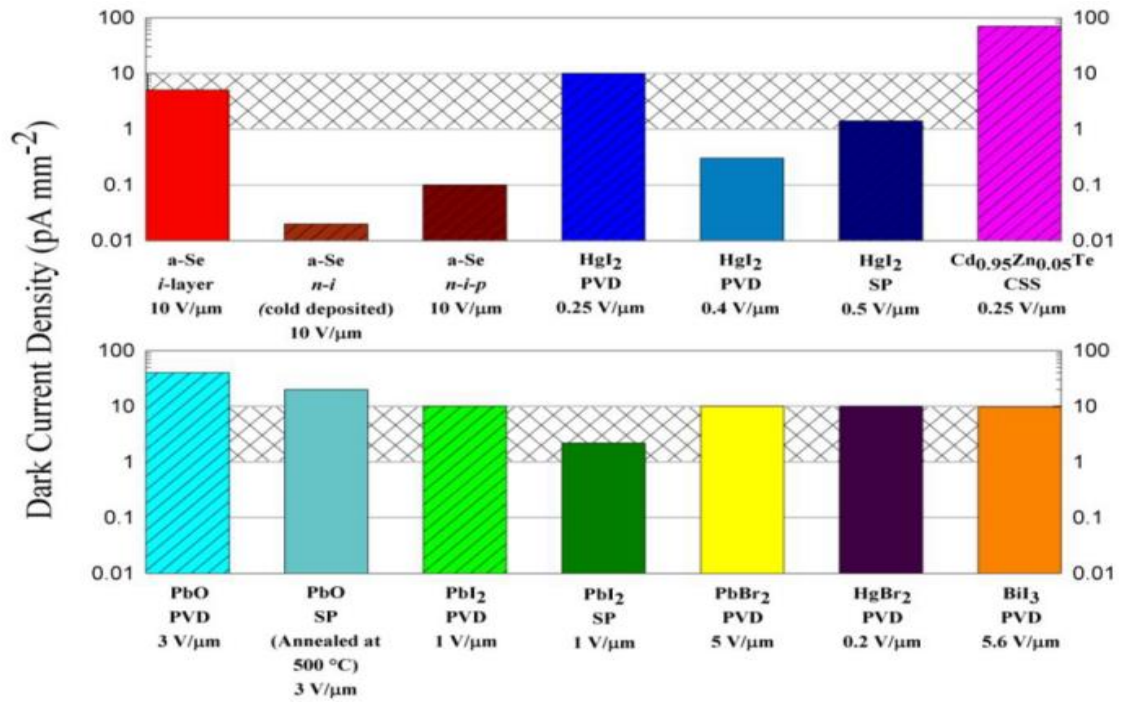


圖 2-12 不同 X 光檢測材料之暗電流比較[20]

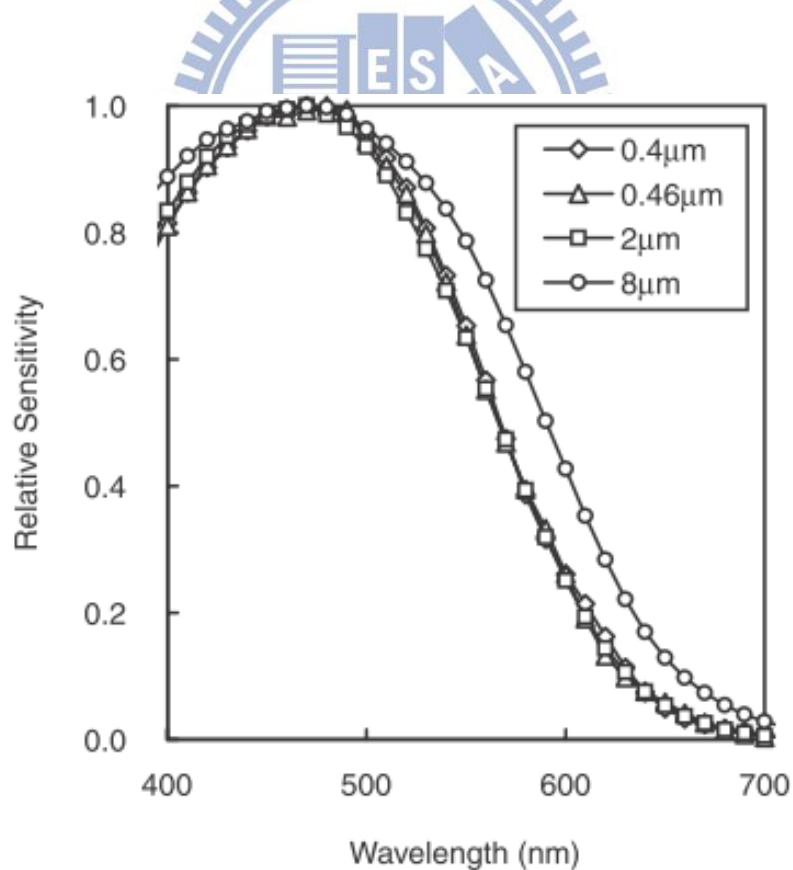


圖 2-13 HARP 相對靈敏度與波長關係[21]

物理性質/元素	Se
Atomic number (Z)	34
Atomic mass	78.96
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
Melting point (°C)	217 (α)
Boiling point (°C)	685
Dissociation energy	305.2
Electrical conductivity (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	~10-12
Thermal conductivity (J/m.s.K)	0.237
Density (g/cm ³)	4.28;4.82 (a-Se)
Vapor Pressure at 20 °C	354
Boiling energy (KJ/mol)	184

表 2-2 元素硒物理性質[22]

2.2.2 CeO₂與 ZnO 電洞阻障層(Hole blocking layer)

在 HARP 結構裡，hold blocking layer 最主要的目的是抓住與阻擋元件中從陽極來的電洞，以降低暗電流，這裡所使用的材料為 CeO₂ 或 ZnO，表 2-3 為 CeO₂與 ZnO 的特性比較，這兩種皆屬於 n-type 材料，薄膜形成折射率低(1.93~2.1)，使入射光可通過電洞阻障層而進入本質層內，且有相近的能隙 (CeO₂ band gap 為 3.2 eV，ZnO band gap 為 3.35 eV)，在 HARP 元件中可與 ITO 形成好的阻隔機制，。

其阻隔機制可藉由圖 2-14 之 band diagram 觀念來看，當 ITO 與 hold blocking layer 接合時，形成 schottky contact，使得 CeO₂ 或 ZnO 的電子會流到 ITO 裡，而 ITO 裡的電洞雖然也可以流到 CeO₂ 或 ZnO 裡，但卻會被 trap 在 CeO₂ 或 ZnO 的被深層捕獲中心(deep trap)內，而形成阻隔電洞的機制。

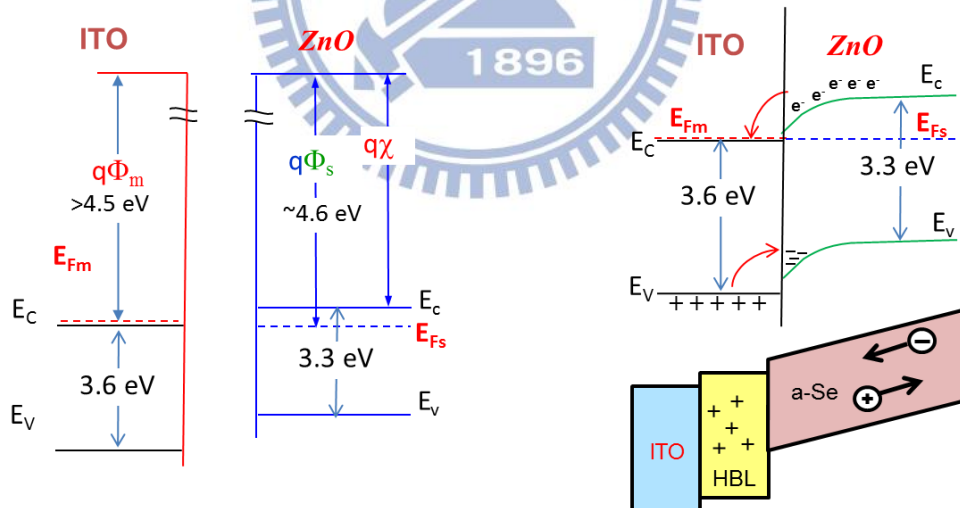


圖 2-14 HBL band diagram

ZnO 與 CeO ₂ 特性比較		
特性/半導體	ZnO	CeO ₂
晶格常數(Å)	4.58	5.412
能隙(eV)	3.35	3.2
能帶	直接	直接
介電常數	9	20~26
分子量	81.38	172.1
密度(g/cm ³)	5.67	7.28
折射率	1.93	2.1
熔點(°C)	1975	2600
晶體結構	Hexagonal , wurtzite	CaF ₂ , Fluorite
價格	便宜	貴

表 2-3 CeO₂ 與 ZnO 特性比較



2.2.2.1 CeO₂

CeO₂ 為一螢石結構，其導電特性受溫度、氣壓、以及摻雜物所影響。在晶體結構上為 FCC 空間群 Fm3m 之結構(a=0.541134(12) nm，JCPDS 34-394)。如圖 2-15 所示。CeO₂ 在高溫及低氧壓下易被還原，形成非計量型化合物 CeO_x，x 約在 1.714-2 之間，當溫度在 650°C 以上時具有所謂的 α -type 穩定的非序化及非計量型螢石相關之結構，其相圖如圖 2-16 所示。比較不同劑量比之氧化鈰晶格參數，依還原程度不同，即氧比例越多，晶格常數逐漸變大，部分 Ce⁴⁺ 還原成 Ce³⁺ 形成氧空缺，如圖 2-17 所示。(Ce³⁺=1.14Å, Ce⁴⁺=0.97 Å) [23][24]

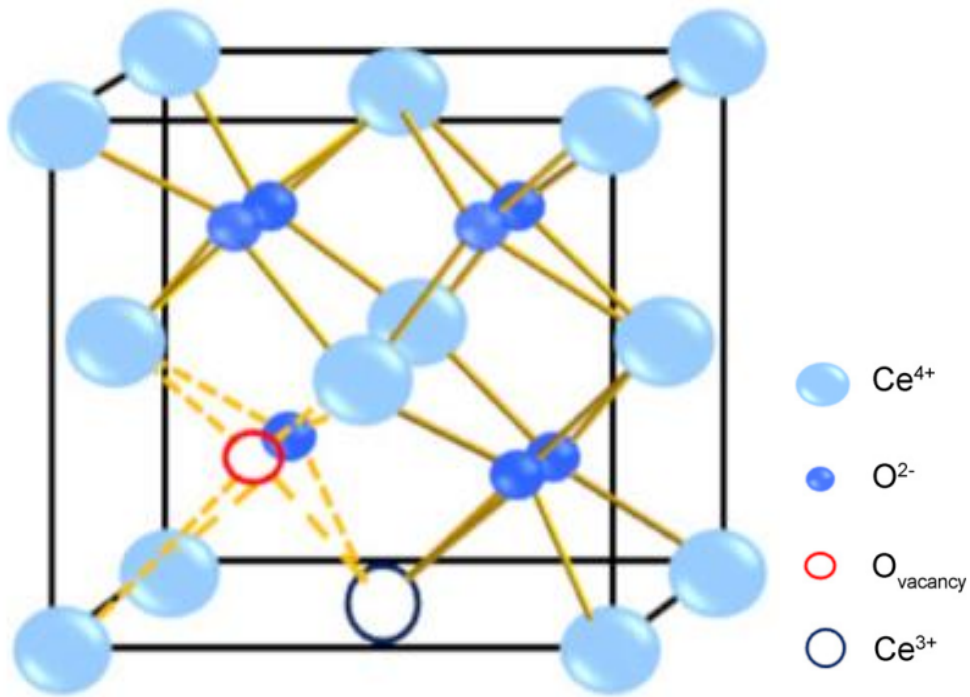


圖 2-15 CeO₂ 晶體結構示意圖[23]

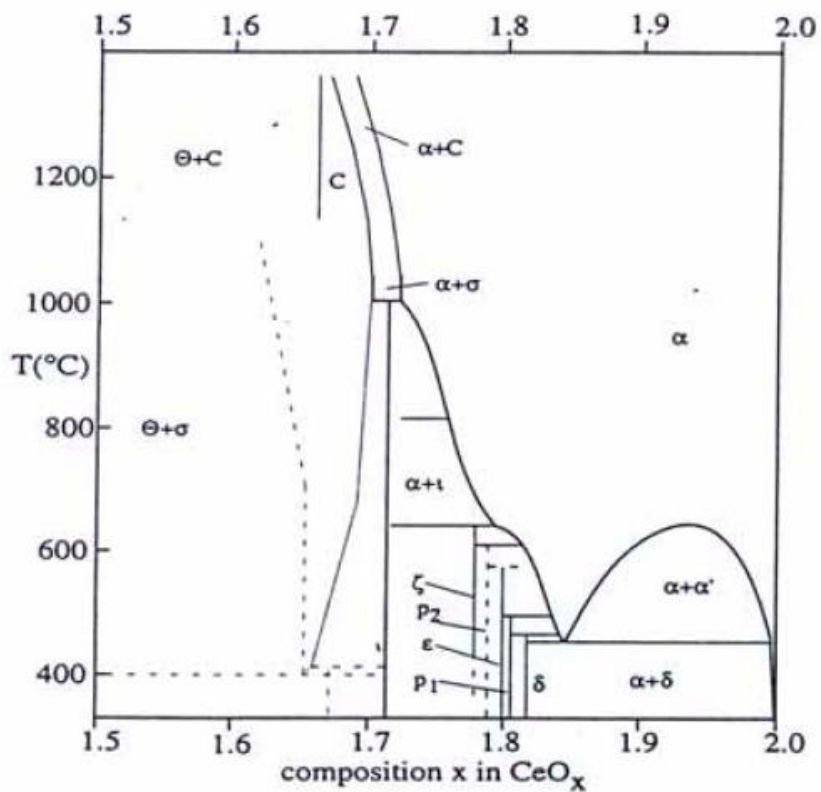


圖 2-16 CeO_2 相圖 [23]

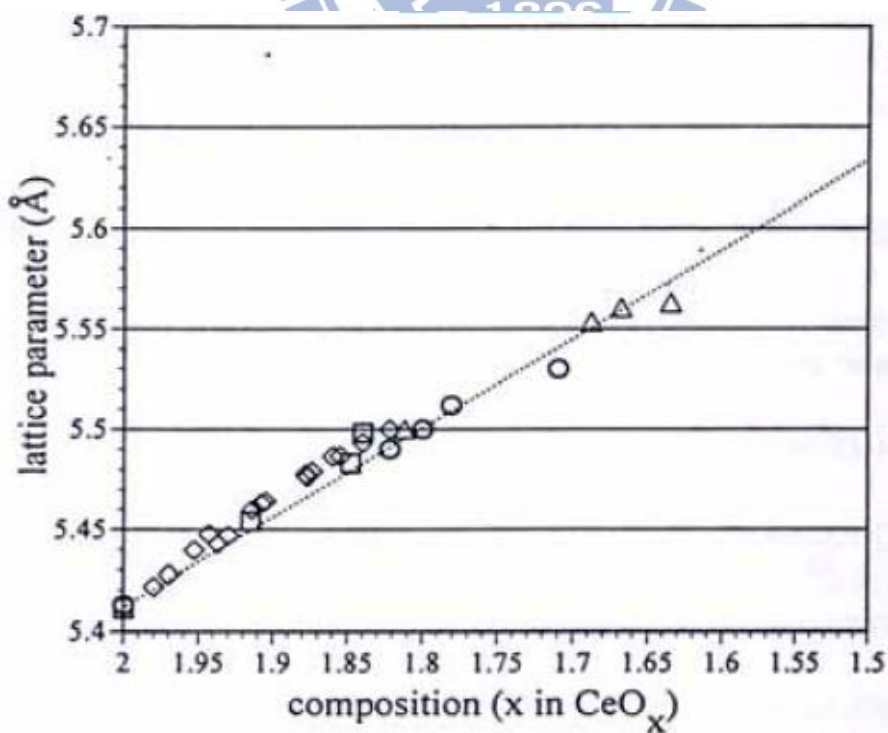


圖 2-17 CeO_2 不同劑量比之晶格常數變化值。 [24]

2.2.2.1 ZnO

ZnO 是一種寬能隙的 n 型半導體，它的能隙約為 3.4eV 且為直接能隙，激子束縛能量為 60 meV，電子有效質量為 0.26 meV，其晶格結構為閃鋅礦結構，六角最密堆積，其原子模型如圖 2-18 所示。[25] ZnO 是一種透明導電薄膜材料，由於它的光電特性相當特殊，具有光電導（photoconductive）特性、壓電（piezoelectric）特性、聲電（acousto-electric）效應等特性，廣泛地應用在光檢測器、表面聲波元件、氣體偵測計、調變器、紫外光發光二極體與雷射以及太陽能電池等元件中。除此之外它也被期待能如 GaN 成為另一種 LED 的材料，此外 ZnO 的原料取得容易且相當便宜，所以近年來一直是熱門的研究材料。

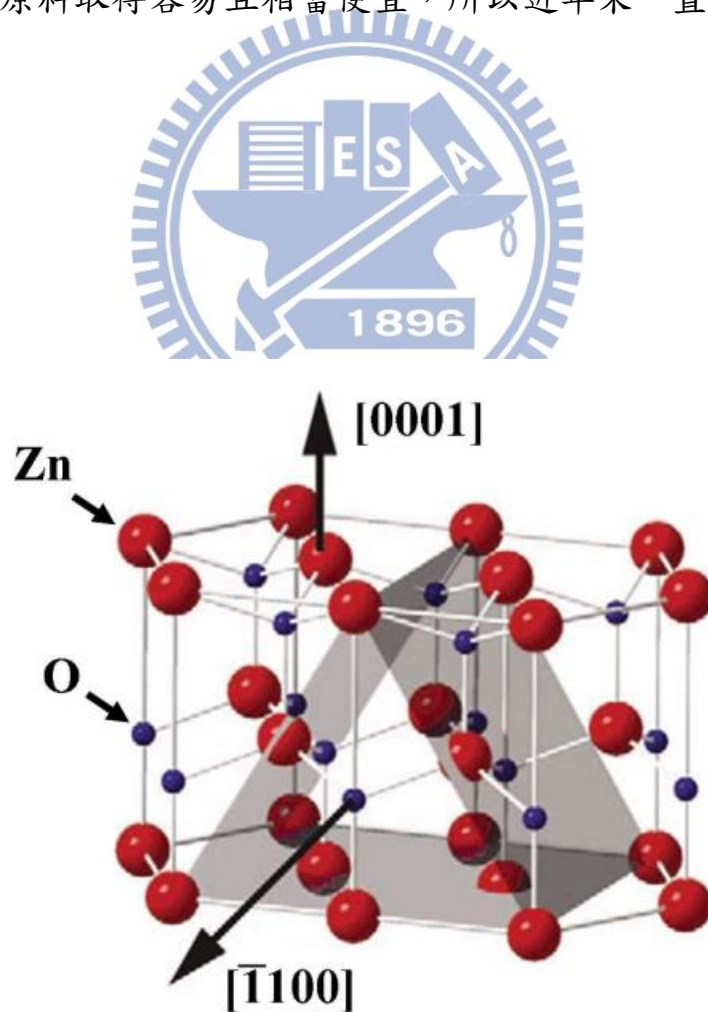


圖 2-18 六角堆積纖鋅礦結構氧化鋅原子模型[25]

2.2.3 Sb₂S₃ 電子阻障層(Electron blocking layer)

在 HARP 結構裡，Electron blocking layer 最主要的目的是抓住與阻擋元件中從陰極來的電子，降低暗電流。這裡所使用的材料為 Sb₂S₃，屬於 p-type 材料，能與鋁電極接合時形成良好的阻隔機制。其阻隔機制可藉由圖 2-19 之 band diagram 觀念來看，當 Sb₂S₃ /Al 接合時，Sb₂S₃ 的功函數 4.24 eV 大於金屬電極功函數，如表 2-4 所示，界面因 schottky contact 而形成 energy barrier，使得從陰極來的電子被阻隔。

Sb₂S₃，屬斜方晶系的硫化物礦物，是一種低能隙的半導體，能隙約為 1.78~2.5 eV。Sb₂S₃ 可以透過改變化學成分，而控制其物理性質及化學性質，這使得這些材料技術可廣泛的被應用，常應用在 Videocon 類型的電視攝像管，微波，光電轉換元件。

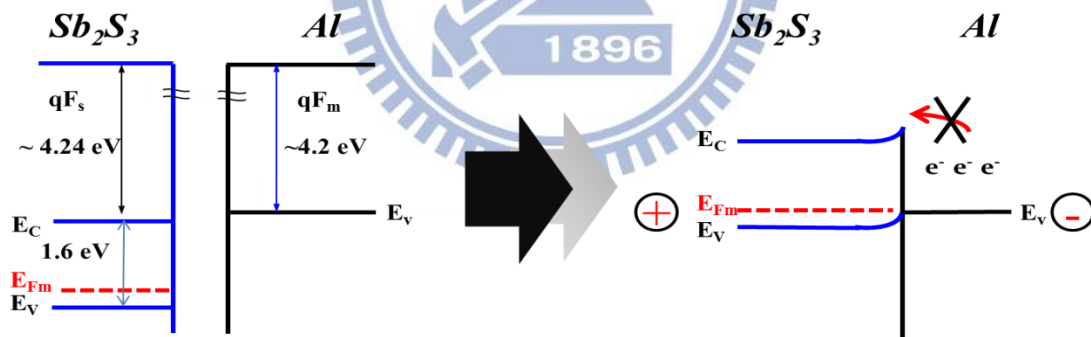


圖 2-19 EBL band diagram

金屬	ψ_m	ψ_b 接觸能障(eV)	ϕ 內建電位 eV
Mg	3.61	1.28	0.46
Al	4.18	1.23	0.41
Bi	4.22	1.26	0.44
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

表 2-4 金屬電極與 Sb₂S₃ 接觸時的 ϕ_b 及 ϕ [26]

2.2.4 醋酸纖維素(CA)分散電阻層(Resistive Interface Layer)

酸纖維素(CA)為高分子材料，是一種人造纖維。醋酸纖維素是硫酸當觸媒經由酯化反應所形成，依取代度的不同分為：三醋酸纖維素、二醋酸纖維素及一醋酸纖維素，圖 2-20 為醋酸纖維素的分子式結構。薄膜形成後呈現透明類似保鮮膜狀，其電阻率約為 $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ (厚度 $1 \mu\text{m}$)。[27]

在 HARP 元件中，由於必須承受雪崩倍增所需的高電場，並且避免元件為界面局部電場擊穿，因此會在 Sb_2S_3 薄膜和鋁電極中間沉積一層分散電阻層，簡稱 RIL，如圖 2-21(b)所示[28]，其主要目的為分散電壓降，保護元件，這裡我們選用的材料為醋酸纖維素(CA)，其特性除了不會降低 a-Se 傳輸性能外，更能提升元件的崩潰電場至 $104 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，如圖 2-22 所示[29]。

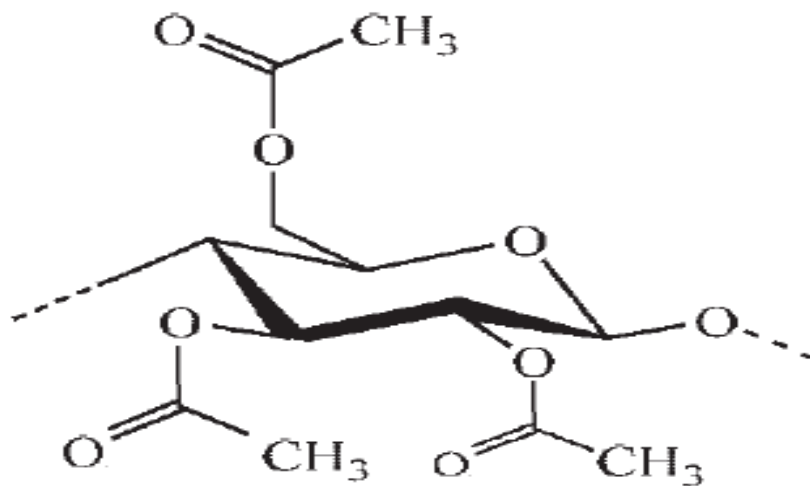


圖 2-20 醋酸纖維素的分子式結構圖[27]

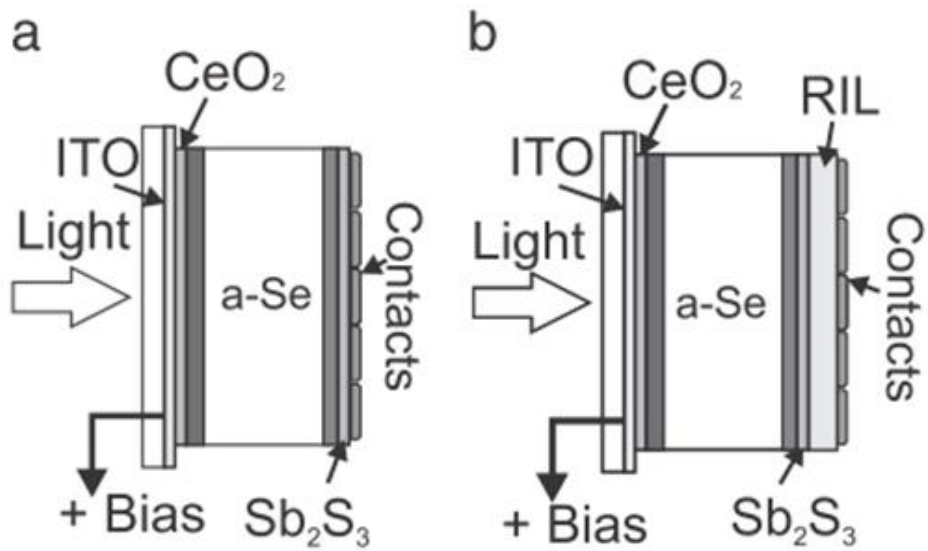


圖 2-21 分散電阻層 RIL 示意圖[28]

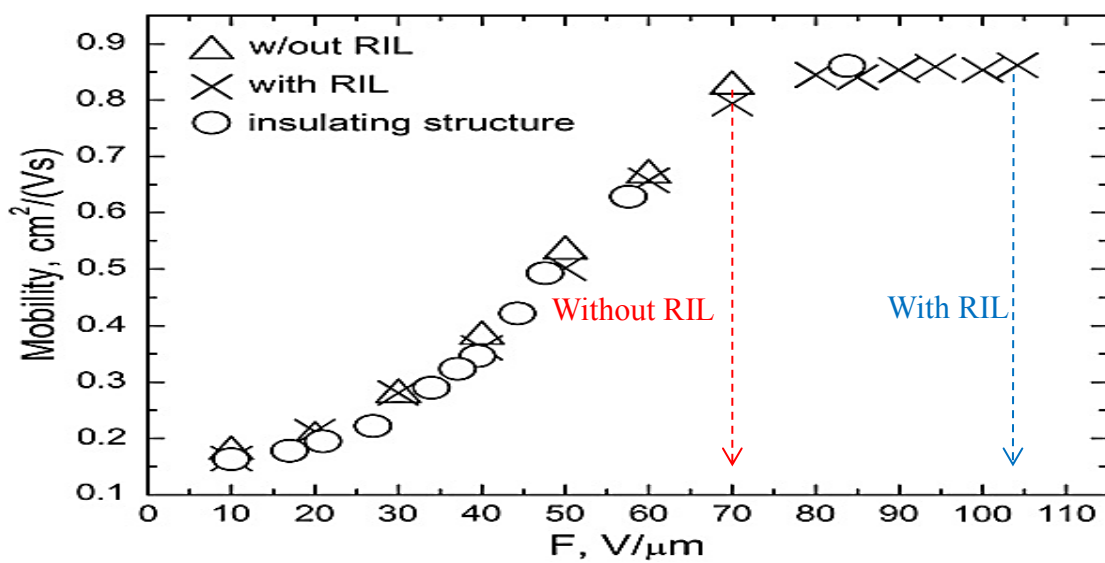
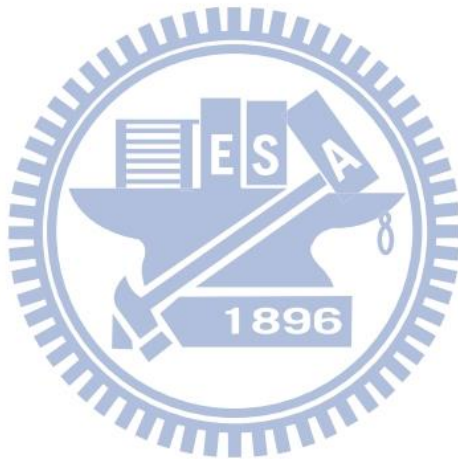


圖 2-22 RIL 比較[29]

2.2.5 正負電極

在正電極的選用上，使用 ITO 為 HARP 元件之陽極，其主要原因為，ITO 為透明導電玻璃，其折射率約為 1.7~2.2，不但有高的能隙 (≥ 2.9 eV) 讓可見光穿透，更有高濃度的導電載子 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 及高移動率 ($10 \sim 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)，因此除了不會影響入射光穿透外，更能提升其電子傳輸性能。[30]

在負電極選用上，由文獻[31]所示，以沉積 $500 \mu\text{m}$ a-Se (0.2-0.5% As 10-40 ppm) 於 ITO 基板，研究各種金屬電極材料長時間下對於暗電流的影響，如圖 2-23，可發現以 Al、In 當電極，時間穩定性較佳，其中又以 Al 電極暗電流較低，故本實驗選用鋁當做負電極。

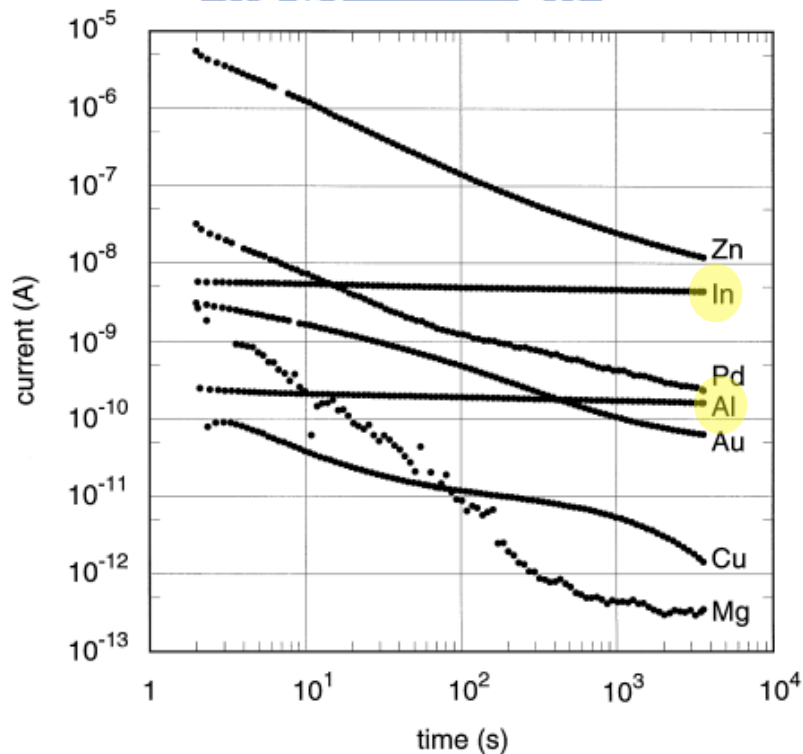


圖 2-23 各種電極 2000 V 定電壓 I-t 圖[31]

第三章 研究方法與實驗設計

由於 HARP 元件需有很高的光電轉換增益和極小的雜訊，本研究是利用濺鍍之方式沉積電洞阻障層(CeO_2 或 ZnO)，並控制氧流量來改變氧空缺進而降低暗電流以提升明暗電流比，實驗流程如圖 3-1 所示，首先將 ITO 試片做清潔，再來是利用濺鍍的方式來沉積 CeO_2 或 ZnO 薄膜，接著熱蒸鍍 a-Se 薄膜，最後再濺鍍上 Al 電極，即可完成本實驗所需的 HARP 元件。HAARP 元件完成後，將會做電性的量測，與微結構的分析，來印證實驗結果。

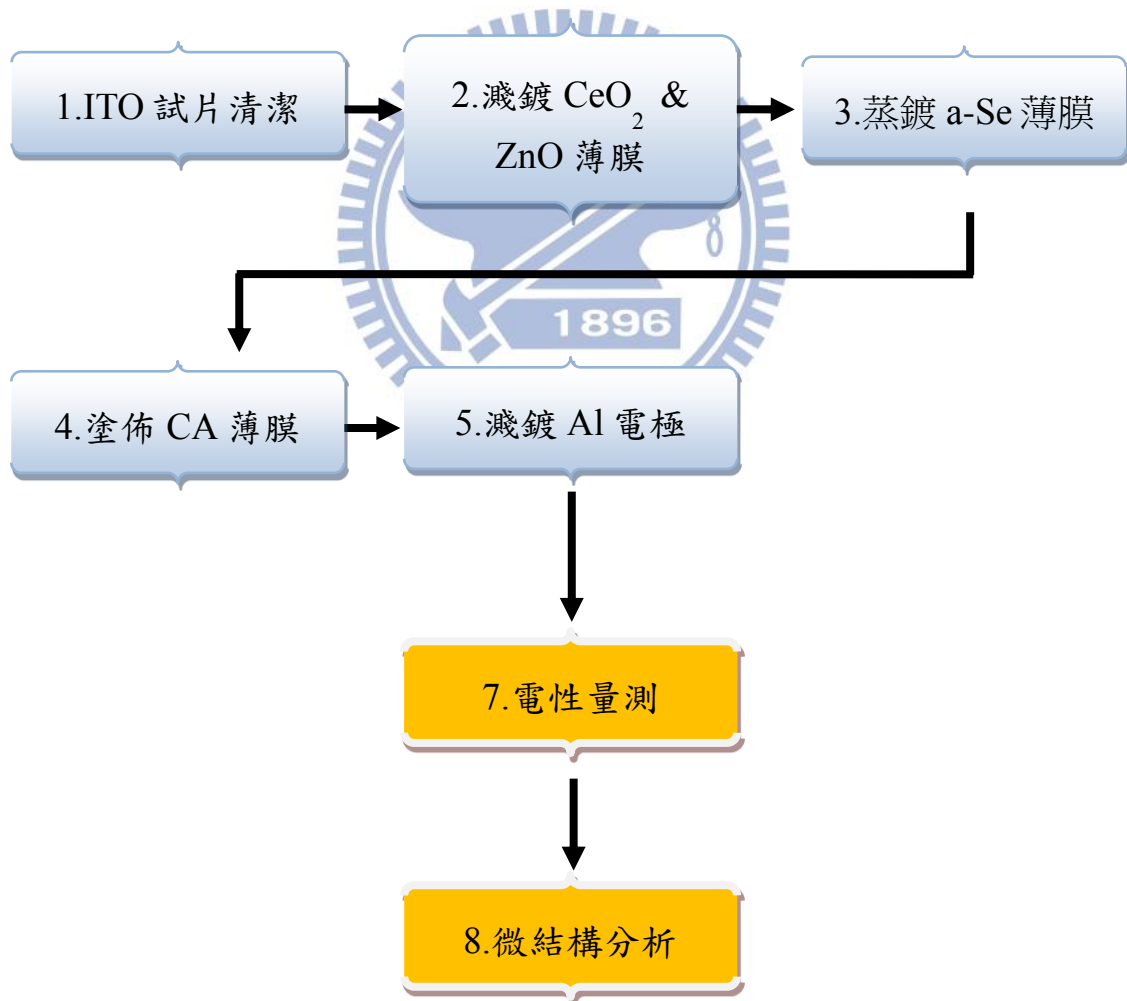


圖 3-1 實驗流程圖

3.1 HARP 疊層膜的製備

3.1.1 ITO 試片清潔

本實驗所使用之 ITO 試片大小長寬為 25 mm x 25 mm，首先將 ITO 試片淨泡於丙酮(Acetone)燒杯中，放置於超音波震盪槽內，震盪 5 分鐘，再用酒精(Alcohol)洗去丙酮，並置於酒精燒杯中超音波震盪槽內震盪 5 分鐘，最後以酒精洗淨並以氮氣槍吹去水漬，置入 60°C 烘箱 10 分鐘，以確保試片清潔乾燥，即完成試片清潔。步驟如圖 3-2 所示。

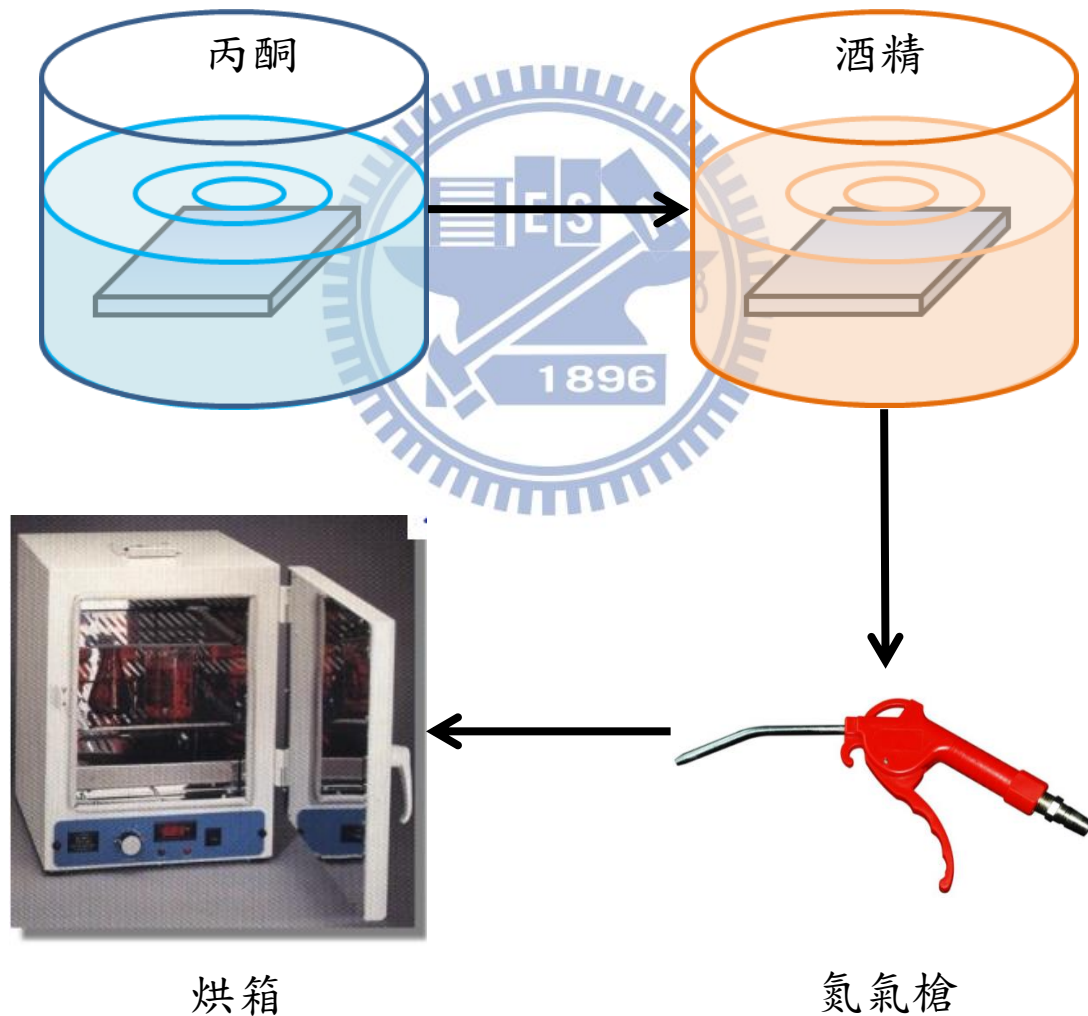


圖 3-2 試片清洗步驟

3.1.2 熱蒸鍍 a-Se 膜

在半導體製程的物理氣相沉積技術中，蒸鍍是發展較早的一種技術。蒸鍍系統主要由一個真空蒸鍍室，和一組用以提供蒸鍍所需之真空環境的抽氣幫浦系統所組成的，對欲鍍物以加熱的方式，可利用熱阻絲或電子槍等，蒸發氣體原子，並沉積在晶圓表面。

圖 3-3 顯示本實驗所使用的真空蒸鍍機(Vacuum Evaporator)，圖 3-4 為真空蒸鍍機的示意圖。它主要是由一個用以執行真空蒸鍍的蒸鍍室(Evaporation Chamber)，及一組用以提供蒸鍍所需之真空環境的真空系統所組成，包含一台機械 pump 與一台 turbo pump。在蒸鍍室內，固態的沉積材料，硒(Se)，將被放置在一個由耐高溫(Refractory)金屬材料所製成的坩堝(Crucible)內，且這個由導電材料所組成的晶舟，將與一個外界的直流電源相接。當 110A 的電流約通過晶舟後，藉著晶舟的電阻熱，晶舟內的硒(Se)溫度接近 180°C 熔點附近，處於固態的硒(Se)原子被蒸發出來，我們可以在離蒸鍍源上方不遠處的試片表面上，進行薄膜的沉積。

儀器操作方面首先將實驗試片置入腔體內，試片與晶舟之工作距離為 12cm，接著先將腔體壓力利用機械 pump 抽至 2×10^{-2} Torr 以下，再換 turbo pump 抽氣至高真空約 5×10^{-6} Torr 以下，即可將晶舟加熱電源開啓，以定電流 110A 加熱欲鍍物硒(Se)，進行預鍍動作，直至晶舟溫度達到 180°C，打開擋板，即可開始進行蒸鍍。在蒸鍍過程中擺放試片均維持在旋轉狀態，目的是為了使濺鍍薄膜達到均勻性，維持鍍膜品質。實驗參數如表 3-1 所示。



圖 3-3 真空蒸鍍機

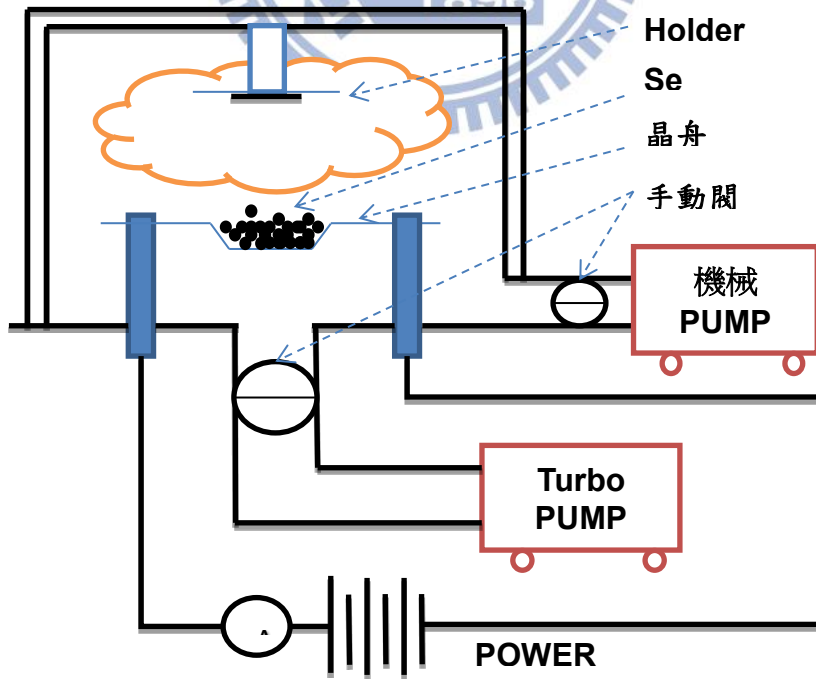
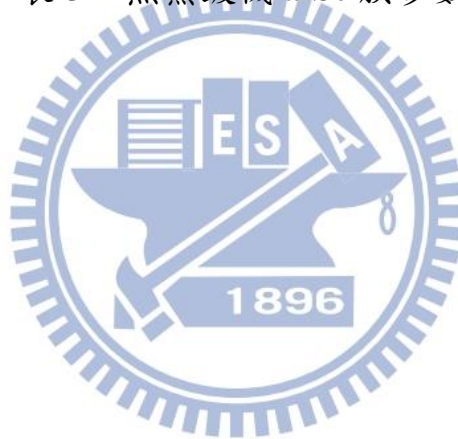


圖 3-4 真空蒸鍍機腔體示意圖

熱蒸鍍 a-Se 膜 參數	
工作距離	12 cm
晶舟溫度	180 °C~280°C
晶舟電流	110 A
鍍率(μm/min)	1.7
基板溫度 °C	25 °C ~34 °C
厚度 (μm)	10~13

表 3-1 熱蒸鍍機 a-Se 膜參數



3.1.3 濺鍍 CeO₂, ZnO, Sb₂S₃, Al 薄膜

本實驗濺鍍薄膜時採用自行組裝之真空磁控濺鍍機如圖 3-5 所示，腔體示意如圖 3-6 所示。一般利用電漿濺鍍系統進行鍍膜時，通常處於真空系統中，當真空度較高時，腔體內氣體分子及電子平均自由徑均提高使氣體分子不易與電子碰撞產生解離，而使得電漿濃度無法提高；提高壓力時，則由於腔體內氣體分子增多，電子碰撞機率提高，造成電子無法順利於兩電極間獲得解離氣體所需能量，而無法順利點燃電漿。當使用直流濺鍍及射頻濺鍍進行薄膜沉積時，不論是提高壓力或是降低壓力，皆無法有效增加電漿濃度來增進薄膜沉積速率，為了提高電子及氣體分子碰撞機率且不降低所具有的能量，磁控濺鍍法乃應運而生。磁控濺鍍法是於靶材表面上外加磁場，由於磁場可改變帶電粒子行進方向，以電子為例其方程式為

$$dV/dt = em (E + V \times B)$$

v 為電子速度、 t 為時間、 e 為電子帶電量、 m 為電子質量、 E 為電場，而 B 為外加磁場。由此方程式可得知，當電子在電漿中受到 B 磁場時，會產生垂直其運動方向之力改變運動軌跡，此垂直之力使得電子由垂直方向前進改變為螺旋狀前進，由於腔體真空度並沒有改變，電子平均自由徑仍舊維持，而電子能量亦沒有減少，故與氣體分子碰撞為有效碰撞的機率不變；而螺旋狀軌跡則可增長電子由電漿至靶材所行走路徑，以增加電子與氣體分子碰撞機率，故可順利將電漿濃度提高，以增進薄膜沉積速率。同時由於電子碰撞氣體分子造成解離現象，可將電子能量轉移至正離子或是二次電子上，故電子最終撞擊靶材時不至於急遽升高靶材溫度，此乃磁控濺鍍除了提高電漿濃度之外的另一優點。

本實驗使用純度 99.99% 的兩吋純金屬(Ce, Zn, Sb₂S₃)靶，濺鍍電洞阻障層(CeO₂ 與 ZnO)與電子阻障層 Sb₂S₃ 膜，並另外使用兩吋純金屬鋁(Al)靶，濺鍍電極。儀器操作步驟上，先將試片放入腔體內，調整試片與靶台的工作距離為 15cm，再把腔體抽氣至壓力低於 4 x 10⁻⁶ torr 以下，通入氬氣(Ar)與氧氣(O₂)，並利用手動閥控制壓力，維持在 1 x 10⁻² torr，打開頻率 13.56 MHz 的 RF generator 產生電漿，進行濺鍍薄膜，在濺鍍過程中試片均維持在旋轉狀態，目的是為了使濺鍍薄膜達到均勻性，在薄膜濺鍍前需進行預鍍步驟(Pr*10sputter)，預鍍時間 5~10 分鐘，其目的是為了清除靶材表面雜質，維持鍍膜品質。實驗鍍膜參數如表 3-2 所示。

濺鍍機鍍膜參數							
Film	Target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (min:sec)	厚度 (nm)
CeO ₂	Ce	30	1x10 ⁻²	20	10	1:11:26	50
					20	1:23:20	
					30	1:40:00	
ZnO ₂	Zn	50	1x10 ⁻²	20	10	38:04	50
					20	40:29	
					30	40:35	
Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	50	8x10 ⁻³	20	0	9:47	90
Al	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100

表 3-2 濺鍍機鍍膜參數



圖 3-5 真空磁控濺鍍機

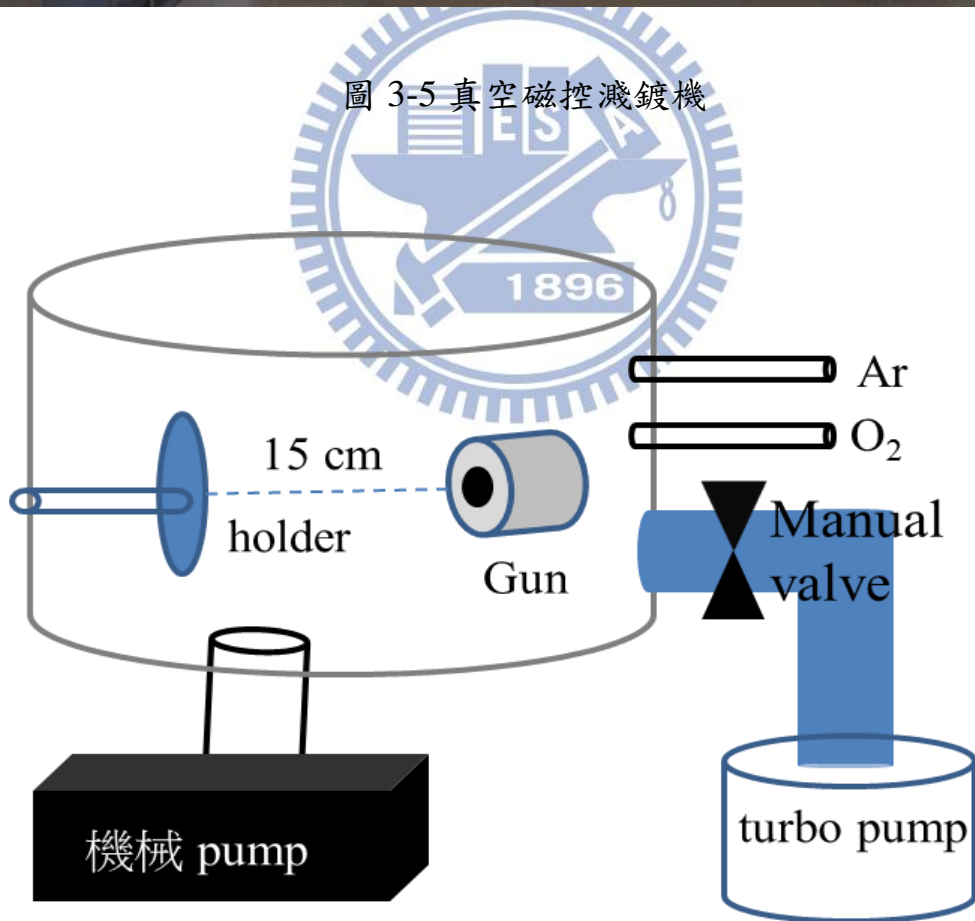


圖 3-6 真空磁控濺鍍機腔體示意圖

3.1.4 旋轉塗佈 CA 薄膜

圖 3-7 顯示一個用來進行旋轉塗佈的旋轉器(Spinner)正面圖。旋轉器的軸心裏將提供適當的真空度以吸住置於其上方的試片。當旋轉器帶動試片旋轉之後，灑在試片表面上的醋酸纖維素(Cellulose Acetate, CA)溶液，將因為試片轉動所產生的離心力(Centrifugal Force)，而往試片的外圍移動，最後如圖 3-8 形成一層厚度極均勻的 RIL 層。這層 RIL 的厚度除了與 CA 溶液本身的黏性(Viscosity)有關之外，亦受旋轉器的轉動速度的影響，相同的 CA 溶液，轉速較快，厚度將愈薄，且厚度的均勻性也愈理想。厚度與轉速 w 的平方根呈反比，如下所示：厚度 $\propto \frac{1}{\sqrt{w}}$ 。

在實驗操作部分，我們先將 CA 粉末與丙酮(Acetone)配製成 6wt% 比例之溶液，藉由加熱器加熱攪拌使之溶解，接著放於室溫中冷卻後，再將 1ml 的 CA 溶液滴在長寬各 1.5cm 大小的試片上，以 500 rpm 的低轉速維持 5 秒，接著轉速再增加到 2000rpm 的高轉速 10 秒，即可得到約 $1\mu\text{m}$ 的 RIL 厚度。實驗參數如表 3-3 所示。

旋轉塗佈 CA 薄膜參數		
RIL 濃度	1st	2nd
6wt%	500rpm5s	2000rpm 10s

表 3-3 旋轉塗佈 CA 薄膜參數



圖 3-7 旋轉器正面圖

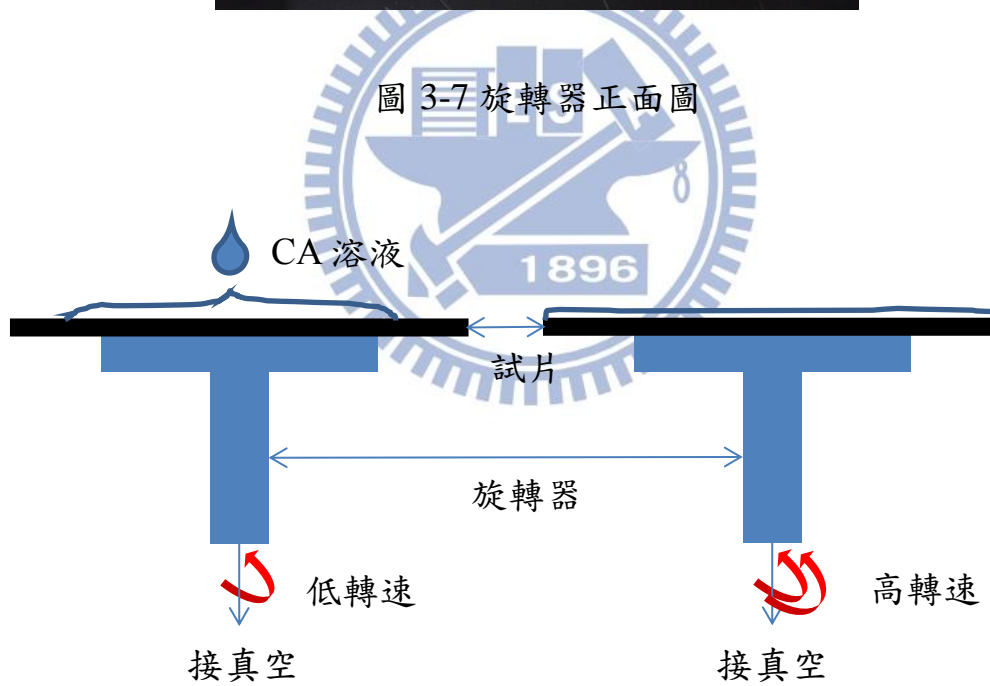


圖 3-8 旋轉器腔體示意圖

3.1.5 大氣退火爐

如圖 3-9 所示為本實驗所採用之大氣退火爐，其溫度控制開關為前、中、後共計三個，溫度最高可達 600°C，工作壓力大約為一大氣壓，在此環境中，高溫處理過後的金屬表面會和大氣反應，生成氧化物。

退火的步驟說明如下：當溫度達到設定需求時，先將試片放置在大氣退火爐出口處的晶舟上，再利用 L 型石英棒將晶舟推至退火爐的中央，使試片加熱均勻。當退火完成時，必須戴上專用隔熱手套，利用 L 型石英棒將晶舟移置退火爐出口處，並放置 30 分鐘，為試片做第一步冷卻動作，再拿取試片。



圖 3-9 大氣退火爐

3.2 HARP 疊層微結構分析儀器介紹

3.2.1 低掠角 X 光繞射儀(XRD)

XRD 儀器基本原理是以高能電子撞擊金屬靶材產生 X 光，晶體中的原子對具有單一波長的 X 光射線會進行建設性干擾反射，使晶體產生繞射現象，由繞射峰與 2θ 關係，經布拉格定律： $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ ，可得到相對應的平面間距 d 值。當 X 光入射角改變時，由於穿透的深度不同，材料內部產生繞射訊號的區域也就不一樣。所以，改變 X 光的入射角，可以分析材料在距離表面不同深度下的結構差異或變化。由於薄膜或材料表面反應層的厚度，一般遠小於 X 光在材料內部的行進距離，若是在做 X 光繞射測量時，將入射光束固定在很低的入射角，使 X 光僅穿透材料的表層深度，以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。

本實驗使用之 X 光繞射儀(XRD)是使用 Bruker D8 機型，操作電壓為 40Kv、電流為 40mA，銅靶光源($\text{CuK}\alpha=0.15406\text{ nm}$)，經 Ni-Filter 後，X 光與薄膜間的角度固定為 0.5 度與 1 度，偵測器於 $2\theta=30\sim60$ 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，則可分析出試片的晶體結構。

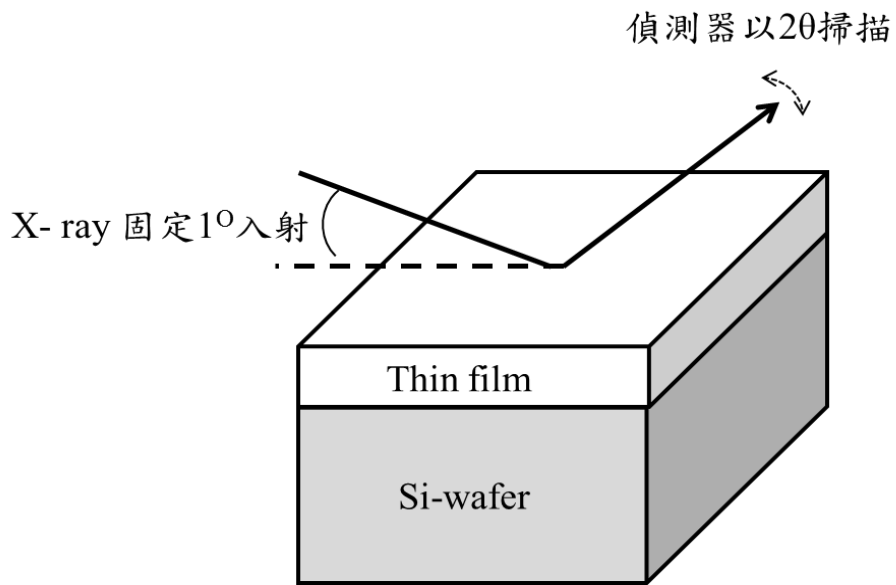


圖 3-10 低掠角 X 光繞射法示意圖

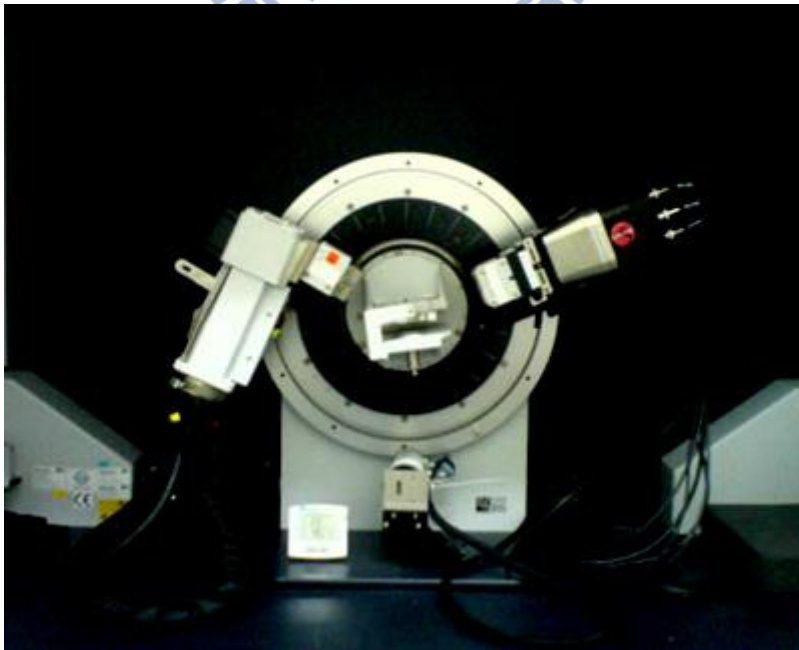


圖 3-11 低掠角 X 光繞射儀

3.2.2 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)

本研究中所使用的場發射電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)的機台型號為 JOEL JSM 6500F(熱場發射式)。傳統掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束，經過一組磁透鏡聚焦，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擷取二次電子或背向散射電子成像。因此，SEM 主要用來觀察物體的表面形態，特點為影像解析度極高，放大倍率可達一萬倍以上，並且具有較長的景深，可以清晰觀察如破斷面這類起伏程度較大的物體。

傳統的熱游離掃描式電子顯微鏡，其電子能量散佈約為 2eV，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 0.2~0.3eV，因此有相當好的解析度(可達 1nm 以下)。

場發射掃描式電子顯微鏡又可細分為熱場發射式(thermal field emission,TF)、冷場發射式(cold field emission,FE)與蕭基發射式(Schottky emission,SE)三種。當在真空中的金屬表面受到 10^8 V/cm 大小的電子加速電場時，會有可觀數量的電子發射出來，此過程就叫場發射，其原理是高電場使電子的電位障礙產生 Schottky 效應，亦即使能障寬度變窄，高度變低，因此電子可以直接”穿隧”通過此狹窄能障並離開陰極。

熱場發射式電子槍是在 1800K 溫度下操作，因此不會有氣體分子吸付在針尖表面而降低電流的現象，免除了針尖 flashing 的需要，熱場發射式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下(10^{-9} torr)操作，其電子槍壽命長。雖然亮度與冷場發射式相類似，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。

冷場發射式最大的優點為電子束直徑最小，亮度最高，因此影像解析度最佳。能量散佈最小，故能在改善在低電壓操作的效果。為了避免針尖被外來氣體吸附，而降低場發射電流，並使發射電效不穩定，冷場發射式電子槍必需在 10^{-10} torr 的真空度下操作，雖然如此，還是需要定時短暫加熱針尖至 2500K (flashing)，以去除所吸付的氣體原子。它的另一缺點是發射的總電流最小，對於需要大而且穩定電流的一些應用，像 WDS、陰極發光及 EBIC 等，並不適合。

蕭基發射式的操作溫度為 1800K，它係在鎢(100)單晶上鍍 ZrO 覆蓋層，ZrO 將功函數從純鎢的 4.5eV 降至 2.8eV，而外加高電場更使電位障壁變窄變低，使得電子很容易以熱能的方式跳過能障(並非穿隧效應)，逃出針尖表面，所需真空度約 10^{-8} ~ 10^{-9} torr。其發射電流穩定度佳，而且發射的總電流也大。而其電子能量散佈很小，僅稍遜於冷場發射式一點。總之蕭基發射式因為兼具了熱游離式的總電流大及電流穩定性優，與冷場發射式的影像解析度高及陰極壽命長等優點，使用上較為普及。



圖 3-12 JOEL JSM 6500F 熱場發射式電子顯微鏡

3.2.3 UV-VIS 光譜儀

紫外/可見光吸收光譜儀又名分光光譜儀，原理為將不同波長的光連續地照射到一樣品時，電子吸收光能，而被躍遷到高能階，可分析試片的電子結構與確認薄膜透光性及利用量測之吸收率(Abs)換算 Band gap。

我們將波長 (λ nm) 為橫座標，吸收強度 (Abs.) 為縱座標，即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。而為了求得 Band gap，我們以 E(eV) 為極座標，直接能隙 $(\alpha h \nu)^{1/2}$ or 間接能隙 $(\alpha h \nu)^2$ 為縱座標繪圖，取切線即可以得知 Band gap。[32] [33]

$$A = \alpha \times l$$

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$$

$$\alpha h \nu = \text{const} \tan t * (h \nu - E_g)^2$$

$$C = \lambda \times \nu$$

$$C = 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

$$\lambda : \text{wavelength (cm)}$$

$$\alpha : \text{absorption - coefficient}$$

$$A : \text{absorbance (AU)}$$

$$h : 6.63 \times 10^{-34} \text{ (J-s)} = 4.136 \times 10^{-15} \text{ (eV * s)}$$

$$\nu : \text{frequency}$$

$$E_g : \text{bandgap}$$

$$T : \text{transmittance}$$

$$d : \text{thickness}$$

$$1 \text{ eV} == 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$l = \text{thickness (cm)}$$

3.2.4 光激螢光量測(PL)

光激螢光(photoluminescence, 簡稱 PL)光譜, 是將一道激發光能量必須大於材料的能隙照射在樣品上, 對半導體材料而言, 在吸收此激發光能量後, 價帶中的電子會激發至導電帶中上, 價帶上則產生一電洞, 形成電子-電洞對(electron-hole pair), 由於庫倫力的吸引, 使電子-電洞對以激子的形式存在。II-VI 半導體晶體的 PL 光譜主要是激子的放射, 激子可視為是類氫原子組態, 因此可像氫原子般建立束縛態的能階結構, 激子能階是位於導電帶減去一個激子結合能處。具較高能量的激子會因局域化效應損失部份能量而至較低能態上。在沒有外來光子的情形下, 激子具有一定的生命期, 電子會與電洞輻射性的復合放出光子, 如圖 3-13 所示, 其中可能也包含非輻射性的放射, 例如以熱的形式釋出。

光激螢光分析是一種無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光波長, 可以由光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分, 及缺陷的相對性, 或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息, 同時可以做為材料結構、成分與品質的判斷依據, 一個較理想的晶體, 其 PL 光譜是呈現半高寬較窄、峰值較尖銳的曲線。[34]

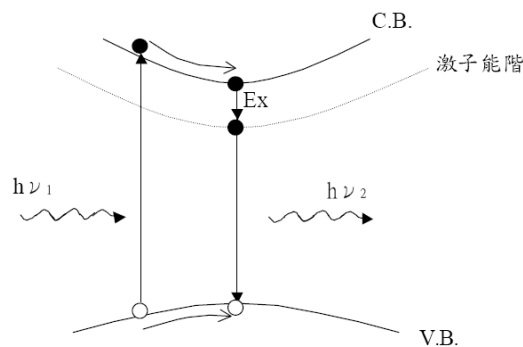


圖 3-13 光激發光示意圖[34]

3.2.5 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)

本實驗所使用的型號為 VEECO 公司所製造之 Innova AFM，如圖 3-14 所示，其主要結構如圖 3-15 所示，可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分，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。

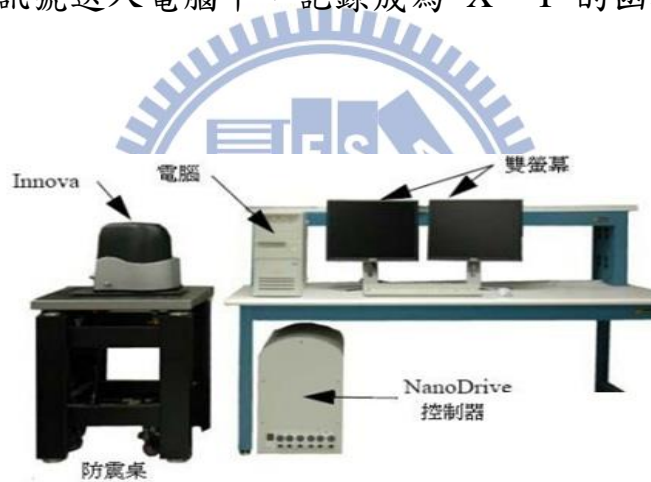


圖 3-14 原子力顯微鏡

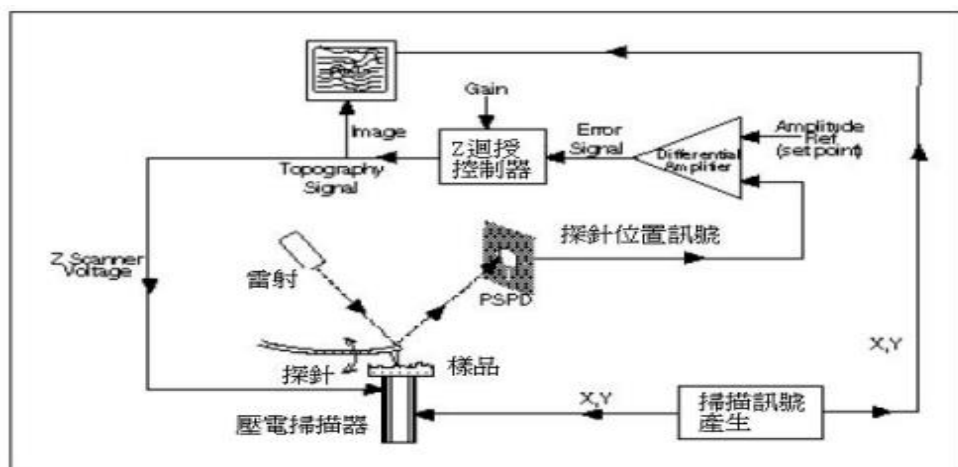


圖 3-15 原子力顯微鏡系統示意

3.3 HARP 疊層結構光電特性分析

3.3.1 電性量測系統

量測系統如圖 3-17 所示，為一密閉黑箱，外層包覆鋁箔紙以隔絕雜訊並防止外部光源干擾，示意圖如圖 3-16 所示，HARP 元件放置在載台高為 15 公分，下方為光源強度 5 Lux 藍光之 LED，並以手動方式開啟光源；彈簧探針的正極下在 HARP 的 ITO 上，負極彈簧探針壓附在鋁金屬電極(電極大小為 1mm x 1mm)，以 Keithley 237 定壓測得的電流隨時間的變化由電腦紀錄繪圖。

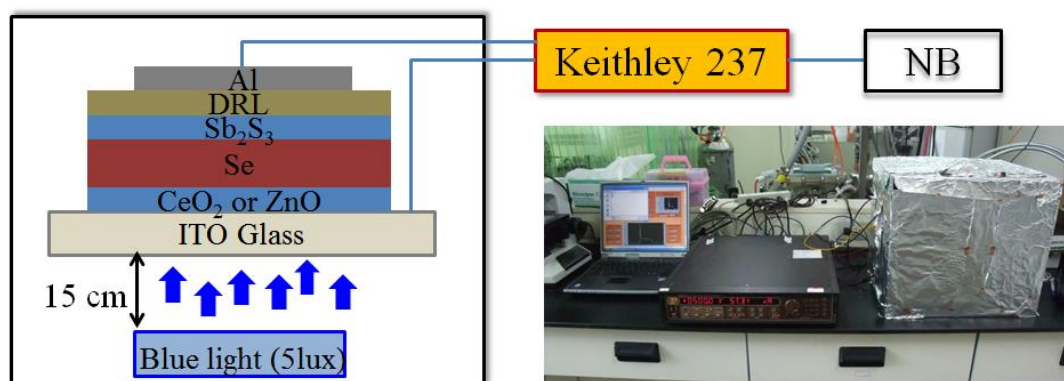


圖 3-16 電性量測系統示意圖



圖 3-17 電性量測系統

3.3.2 電性量測方法

利用光度計確定光源強度為 5 lux 後，由 Keithley 237 施加定電壓量測，量測步驟如下：

1. 暗電流(dark current)：量測時間為 200 sec ~ 500 sec。
2. 光電流(light current)：量測完暗電流後，手動開啟 5 lux 藍光 LED，量測其光電流，量測時間為 10 sec~200 sec
3. 量測完亮電流後，手動關閉 LED，至量測時間結束後，停止供應電壓、停止量測。
4. 重覆步驟 1~3，定電壓量測由低加至高直至 HARP 元件電極失效產生不可逆破壞，此即為失效電場。特別注意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。
5. 經由量測其 I-T 圖，再轉換成 I-V 圖與明暗電流比。如圖 3-18 所示。

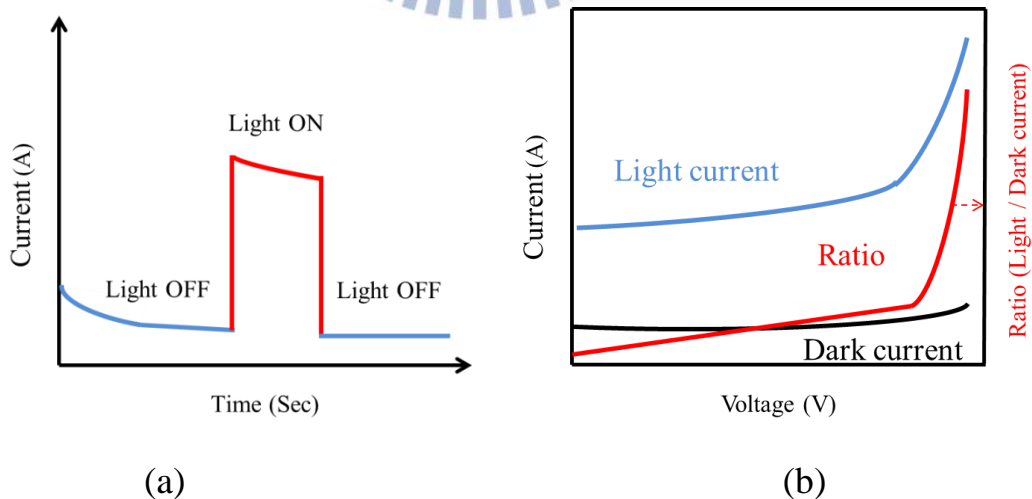


圖 3-18 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

3.4 實驗設計

為了要確定電洞阻障層對 HARP 元件的暗電流與明暗對流比的影響，實驗設計共分為三大項，如表 3-4 所示，分別為(1) 有無電洞阻障層之比較，(2) CeO₂ 改質，(3) ZnO 改質。各組實驗詳細參數介紹請參考 3.4.1 ~ 3.4.3 章節。

實驗設計	Item
(1)有無電洞阻障層之比較	無電洞阻層
	CeO ₂
	ZnO
(2)CeO ₂ 改質	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:10
	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:20
	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:30
	無熱處理
	真空熱處理 200 °C
	大氣熱處理 200 °C
(3)ZnO 改質	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:10
	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:20
	改變氧通量 Ar:O ₂ =20:30
	無熱處理
	大氣熱處理 100 °C
	大氣熱處理 300 °C

表 3-4 實驗設計總表

3.4.1 有無電洞阻障層之比較

在本實驗中，為了要確定電洞阻障層對 HARP 元件的暗電流與明暗對流比的影響，設計了三組實參數做比較，如表 3-5 所示，分別為：(1)無電洞阻障層，(2)ZnO 電洞阻障層，(3)CeO₂ 電洞阻障層。

圖 3-19 為有無電洞阻障層之比較示意圖，以 ITO 玻璃為元件之基板，沉積電洞阻障層後(或無沉積電洞阻障層)，再沉積非硒薄膜，接著 spin coating RIL，最後鍍上鋁電極，即完成 HARP 元件製作，實驗參數如表 3-5 所示。

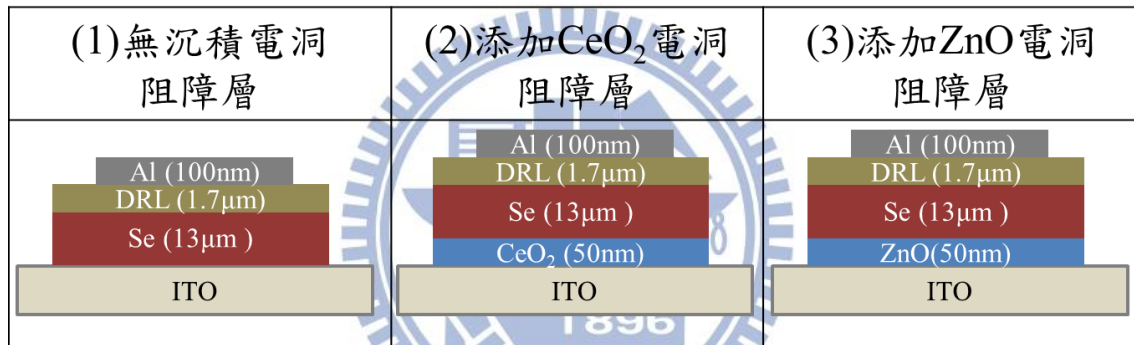


圖 3-19 有無電洞阻障層之比較示意圖

有無電洞阻障層之比較實驗參數							
Al	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100
CA	濃度	1st 轉數、時間		2nd 轉數、時間		次數	厚度 (μm)
	6wt%	500rpm 5s		2000rpm 10s		1	1.7
a-Se	蒸鍍源	晶舟溫度	晶舟電流	工作距離		基板溫度 °C	厚度 (μm)
	Se	180 °C~ 280°C	110 A	12 cm		25 °C~ 34°C	10~13
ZnO CeO ₂	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Ce	30	1x10 ⁻²	20	10	1:11:26	50
	Zn	50	1x10 ⁻²	20	10	38:04	50

表 3-5 有無電洞阻障層實驗參數



3.4.2 CeO₂ 改質

藉由不同氧通量與不同熱處理 CeO₂ 改質實驗研究電洞阻障層是否因為氧空缺而影響 HARP 元件之光電性能。在 CeO₂ 改質實驗可分為二大方向：

- (1) 改變氧通量實驗，當使用濺鍍機沉積 CeO₂ 時，改變通入氬氣(Ar)與氧氣(O₂)的比例，實驗設計如圖 3-20 所示，分別為 Ar:O₂=20:10、Ar:O₂=20:20 與 Ar:O₂=20:30，實驗參如表 3-6 所示。

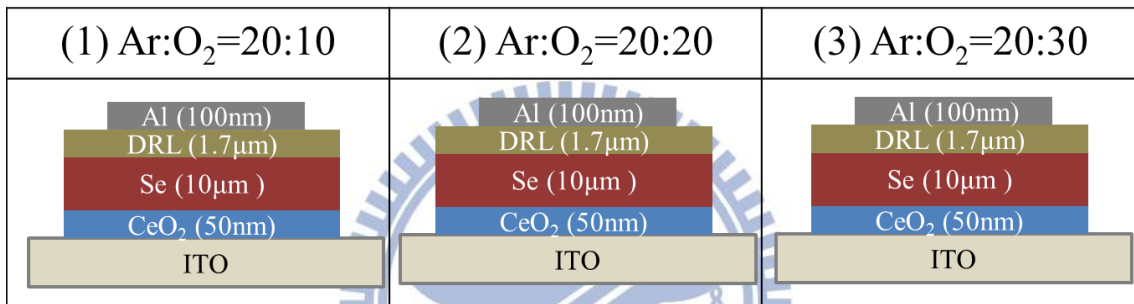


圖 3-20 CeO₂ 改變氧通量比較之示意圖

- (2) 不同熱處理實驗，經由改變氧通量實驗得到最佳電性的 CeO₂ (Ar:O₂=20:10)，再去做無熱處理、真空熱處理 200°C 30 min、大氣熱處理 200°C 30 min 實驗的比較，實驗設計如圖 3-21 所示，實驗參如表 3-7 所示。

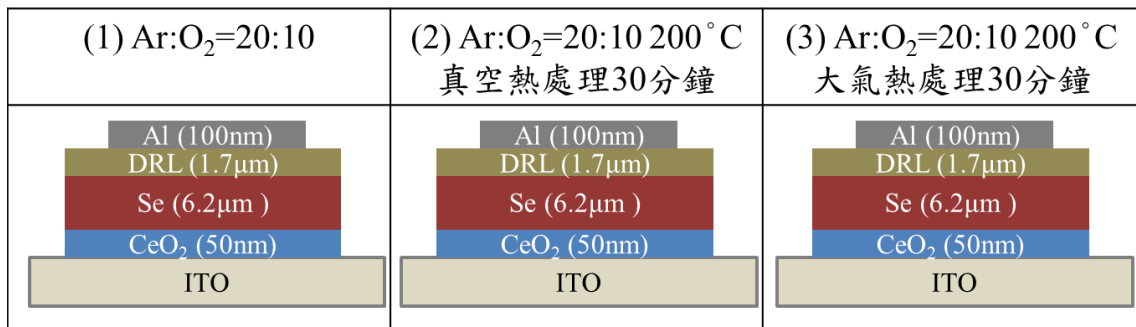


圖 3-21 CeO₂ 不同熱處比較之示意圖

CeO ₂ 改質：改變氧通量實驗參數							
Al	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100
CA	濃度	1st 轉數、時間		2nd 轉數、時間		次數	厚度 (μm)
	6wt%	500rpm 5s		2000rpm 10s		1	1.7
a-Se	蒸鍍源	晶舟溫度	晶舟電流	工作距離		基板溫度 °C	厚度 (μm)
	Se	180 °C ~ 280 °C	110 A	12 cm		25 °C ~ 34 °C	10~13
CeO ₂	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Ce	30	1x10 ⁻²	20	10	1:11:26	50
					20	1:23:20	
					30	1:40:0	

表 3-6 CeO₂ 改質：改變氧通量實驗參數



CeO ₂ 改質：不同熱處理實驗參數							
Al	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100
CA	濃度	1st 轉數、時間		2nd 轉數、時間		次數	厚度(μm)
	6wt%	500rpm 5s		2000rpm 10s		1	1.7
a-Se	蒸鍍源	晶舟溫度	晶舟電流	工作距離		基板溫度 °C	厚度 (μm)
	Se	180 °C ~ 280 °C	110 A	12 cm		25 °C ~ 34 °C	10~13
CeO ₂	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	退火
	Ce	30	1x10 ⁻²	20	10	1:11:26	無熱處理
							真空熱處理 200 °C 30 min
							大氣熱處理 200 °C 30 min

表 3-7 CeO₂ 改質：不同熱處理實驗參數

3.4.3 ZnO 改質

藉由不同氧通量與不同熱處理 ZnO 改質實驗研究電洞阻障層是否因為氧空缺而影響 HARP 元件之光電性能。在 ZnO 改質實驗可分為二大方向：

(1) 改變氧通量實驗，當使用濺鍍機沉積 ZnO 時，改變通入氬氣(Ar)與氧氣(O₂)的比例，實驗設計如圖 3-22 所示，分別為 Ar:O₂=20:10、Ar:O₂=20:20 與 Ar:O₂=20:30，實驗參如表 3-8 所示。

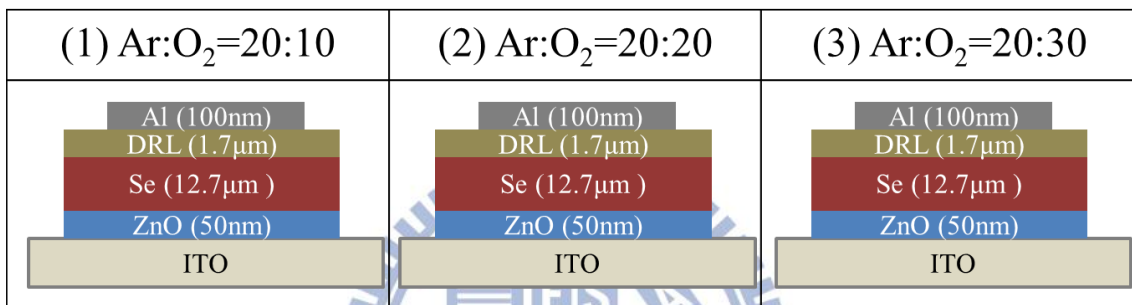


圖 3-22 ZnO 改變氧通量比較之示意圖

(2) 不同熱處理實驗，將 ZnO (Ar:O₂=20:10)濺鍍後，再去做無熱處理、大氣熱處理 100°C 30 min 與大氣熱處理 300°C 30 min 實驗的比較，實驗設計如圖 3-23 所示，實驗參如表 3-9 所示。

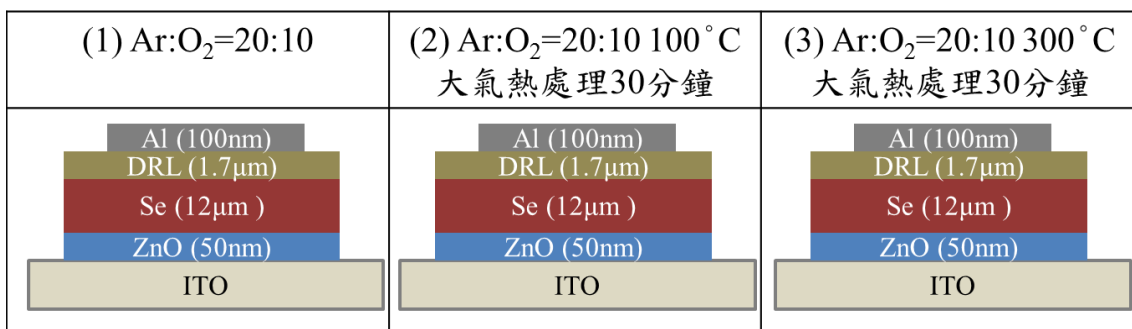


圖 3-23 ZnO 不同熱處比較之示意圖

ZnO 改質：改變氧通量實驗參數							
Al	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100
CA	濃度	1st 轉數、時間		2nd 轉數、時間		次數	厚度 (μm)
	6wt%	500rpm 5s		2000rpm 10s		1	1.7
a-Se	蒸鍍源	晶舟溫度	晶舟電流	工作距離		基板溫度 °C	厚度 (μm)
	Se	180 °C ~ 280 °C	110 A	12 cm		25 °C ~ 34 °C	10~13
ZnO	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Zn	50	1x10 ⁻²	20	10	38:04	50
					20	40:29	
					30	40:35	

表 3-8 ZnO 改質：改變氧通量實驗參數



ZnO 改質：不同熱處理實驗參數							
Al	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	厚度 (nm)
	Al	30	8x10 ⁻³	20	0	3:00:00	100
CA	濃度	1st 轉數、時間		2nd 轉數、時間		次數	厚度(μm)
	6wt%	500rpm 5s		2000rpm 10s		1	1.7
a-Se	蒸鍍源	晶舟溫度	晶舟電流	工作距離		基板溫度 °C	厚度 (μm)
	Se	180 °C ~ 280 °C	110 A	12 cm		25 °C ~ 34 °C	10~13
ZnO	target	功率 (W)	壓力 (torr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	時間 (h:m:s)	退火
	Zn	50	1x10 ⁻²	20	10	38:04	無熱處理
							大氣熱處理 °C 100 30 min
							大氣熱處理 °C 300 30 min

表 3-9 ZnO 改質：不同熱處理實驗參數

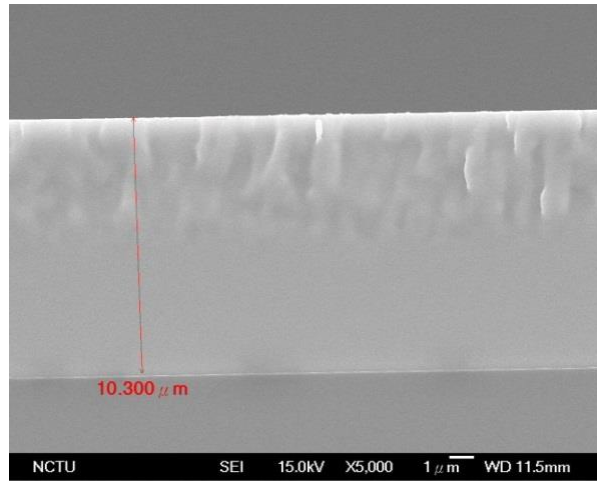
第四章 實驗結果與討論

4.1 有無電洞阻障層比較

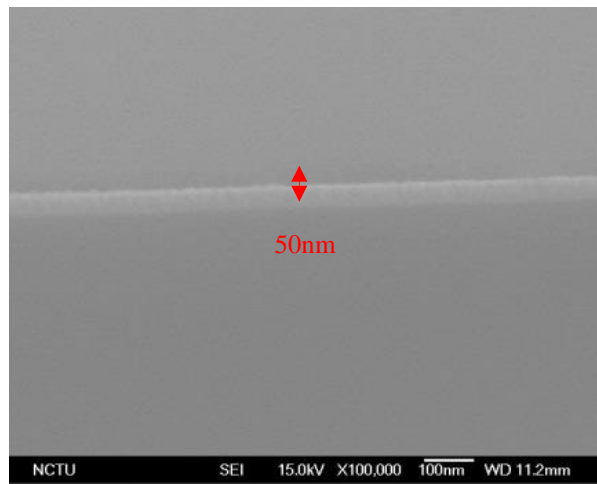
在本實驗中，為了確定電洞阻障層對 HARP 元件的暗電流、失效電場與明暗對流比的影響，設計了三組實參數做比較，分別為：(1) 無沉積電洞阻障層，(2) 沉積 CeO_2 電洞阻障層，(3) 沉積 ZnO 電洞阻障層。

實驗結果分析如下，由圖 4-1(a) SEM 斷面所示，可得知本實驗沉積的非晶硒薄膜厚度為 $10.3 \mu\text{m}$ ；圖 4-1(b) CeO_2 與圖 4-1(c) ZnO 薄膜厚度皆約為 50nm ，以利在相同厚度下做為比較。

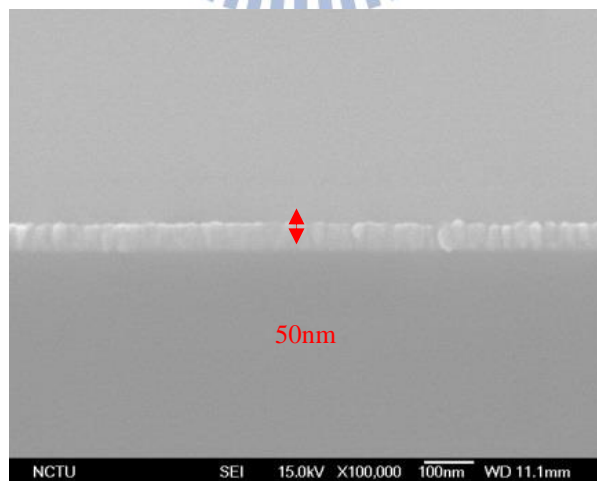
圖 4-2 為無添加電洞阻障層、圖 4-3 為添加 CeO_2 電洞阻障層、圖 4-4 為添加 ZnO 電洞阻障層電性量測圖，電性分析如表 4-1 所示，三組實驗結果的暗電流都非常低，不過如果在相同電場 $32 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下做比較，可發現添加 CeO_2 或 ZnO 電洞阻障層後，暗電流有下降，明電流上升的趨勢。另外，添加 CeO_2 或 ZnO 電洞阻障層後的失效電場最高可達 $45\text{V}/\mu\text{m}$ ，明暗電流比最高 5200 倍(在電場 $32 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時)，遠比無添加電洞阻障層的失效電場 $36\text{V}/\mu\text{m}$ ，明暗電流比 2500 倍(在電場 $23 \text{ V}/\mu\text{m}$ 時)，來的好，因此在有無電洞阻障層比較實驗中證實了添加了 CeO_2 或 ZnO 電洞阻障層後，能夠降低暗電流、及提高失效電場與提高明暗電流比的功用，對於 HARP 元件性能有突破性的改善。



(a)



(b)



(c)

圖 4-1 (a)Se 薄膜 SEM 斷面 (b)CeO₂ 薄膜 SEM 斷面 (c)ZnO 薄膜 SEM 斷面

Electric Field (V / μm)	Dark current (A)	Light current (A)	Ratio	
No hold blocking layer	9	1.27×10^{12}	2.55×10^{10}	201
	14	1.71×10^{12}	1.94×10^9	1132
	18	3.23×10^{12}	7.76×10^9	2402
	23	5.19×10^{12}	1.33×10^8	2556 (Max)
	27	8.22×10^{12}	1.93×10^8	2342
	32	9.74×10^{12}	2.33×10^8	2389
	36	2.16×10^{11}	2.60×10^8	1207
CeO ₂ hold blocking layer	9	1.20×10^{12}	1.68×10^{10}	140
	14	1.33×10^{12}	1.54×10^9	1160
	18	1.46×10^{12}	4.27×10^9	2926
	23	2.21×10^{12}	8.86×10^9	4007
	27	3.29×10^{12}	1.66×10^8	5036
	32	3.60×10^{12}	1.87×10^8	5182 (Max)
	36	5.19×10^{12}	2.16×10^8	4162
	41	7.08×10^{12}	2.34×10^8	3309
	45	1.41×10^{11}	2.57×10^8	1822
ZnO hold blocking layer	9	1.33×10^{12}	2.35×10^{10}	177
	14	1.46×10^{12}	6.35×10^{10}	435
	18	1.84×10^{12}	2.91×10^9	1582
	23	2.09×10^{12}	8.40×10^9	4018
	27	3.10×10^{12}	1.31×10^8	4211
	32	4.11×10^{12}	2.17×10^8	5278 (Max)
	36	5.56×10^{12}	2.09×10^8	3759
	41	7.78×10^{12}	2.33×10^8	2999
	45	1.44×10^{11}	2.65×10^8	1839

表 4-1 有無電洞阻障層比較之電性量測

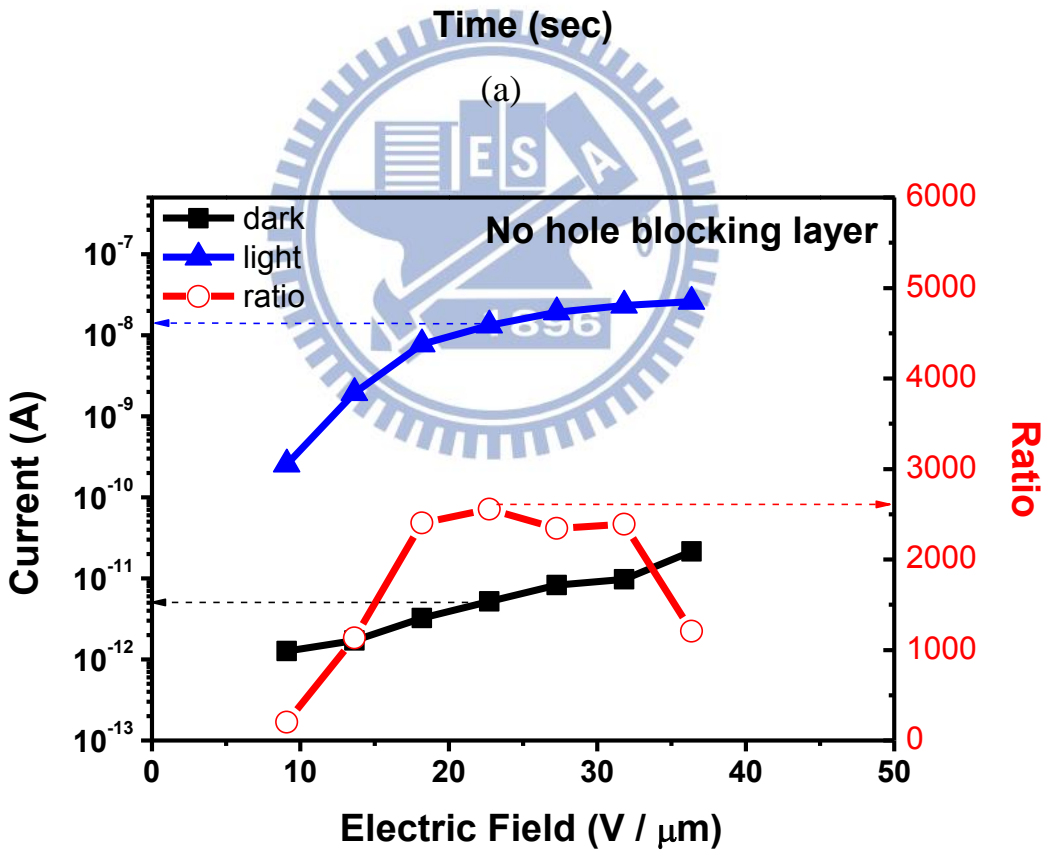
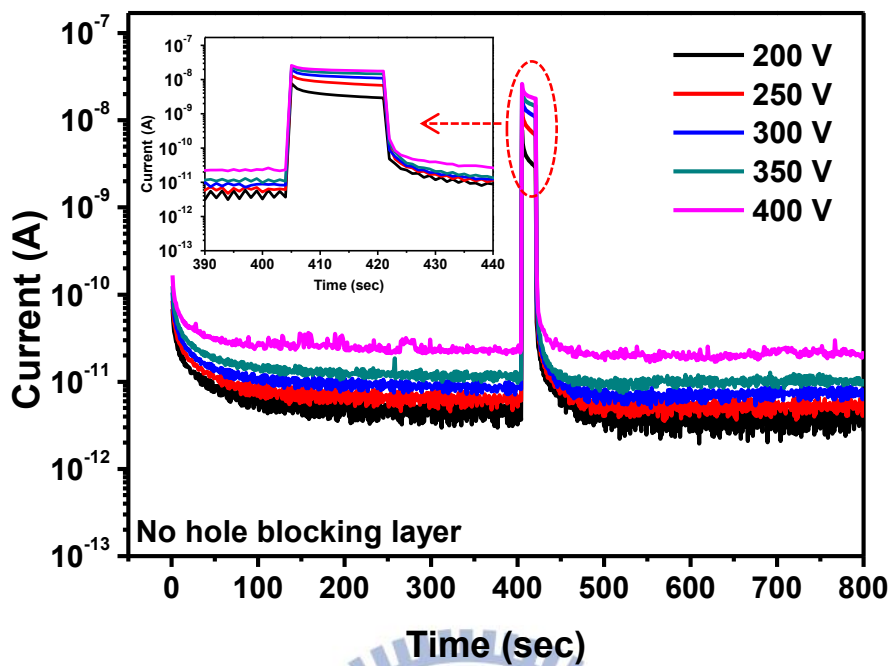


圖 4-2 (a)無電洞阻障層 I-T (b)無電洞阻障層 I-V 與明暗電流比

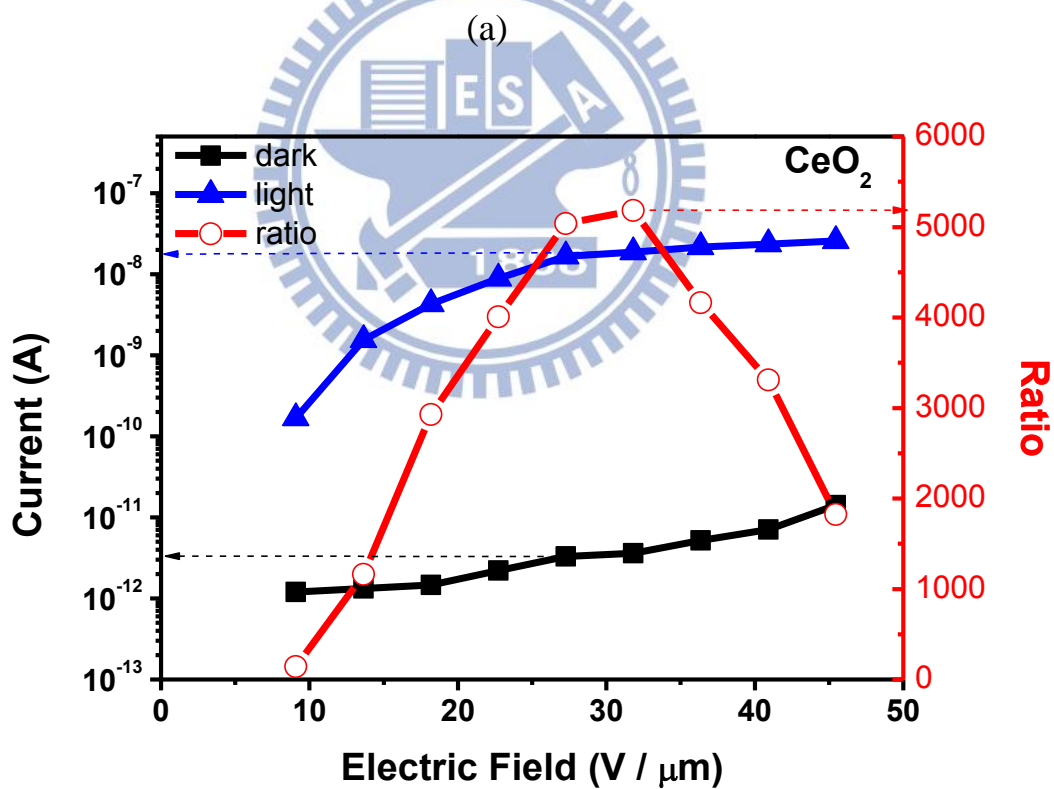
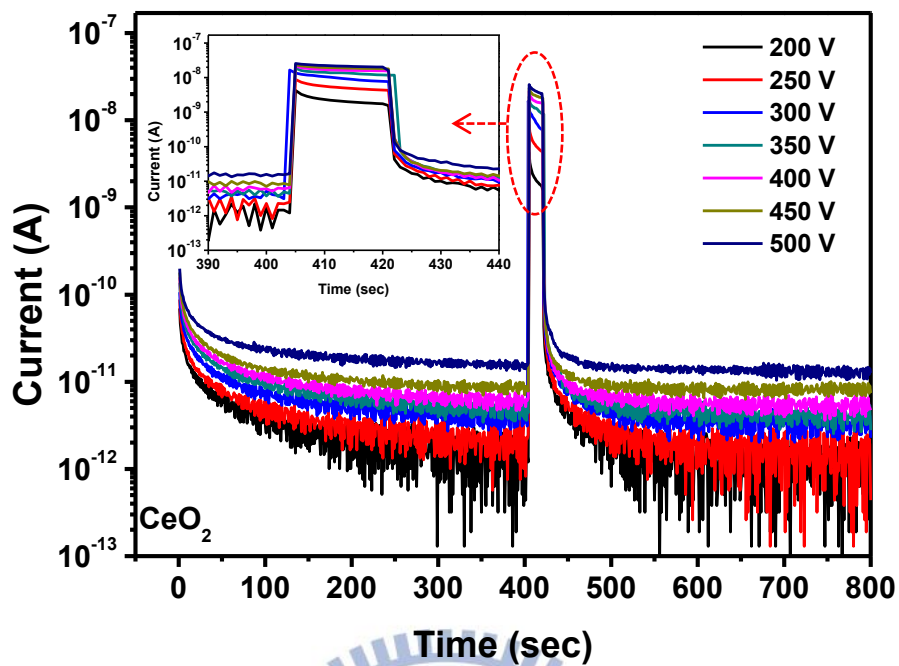


圖 4-3 (a) CeO_2 電洞阻障層 I-T (b) CeO_2 電洞阻障層 I-V 與明暗電流比

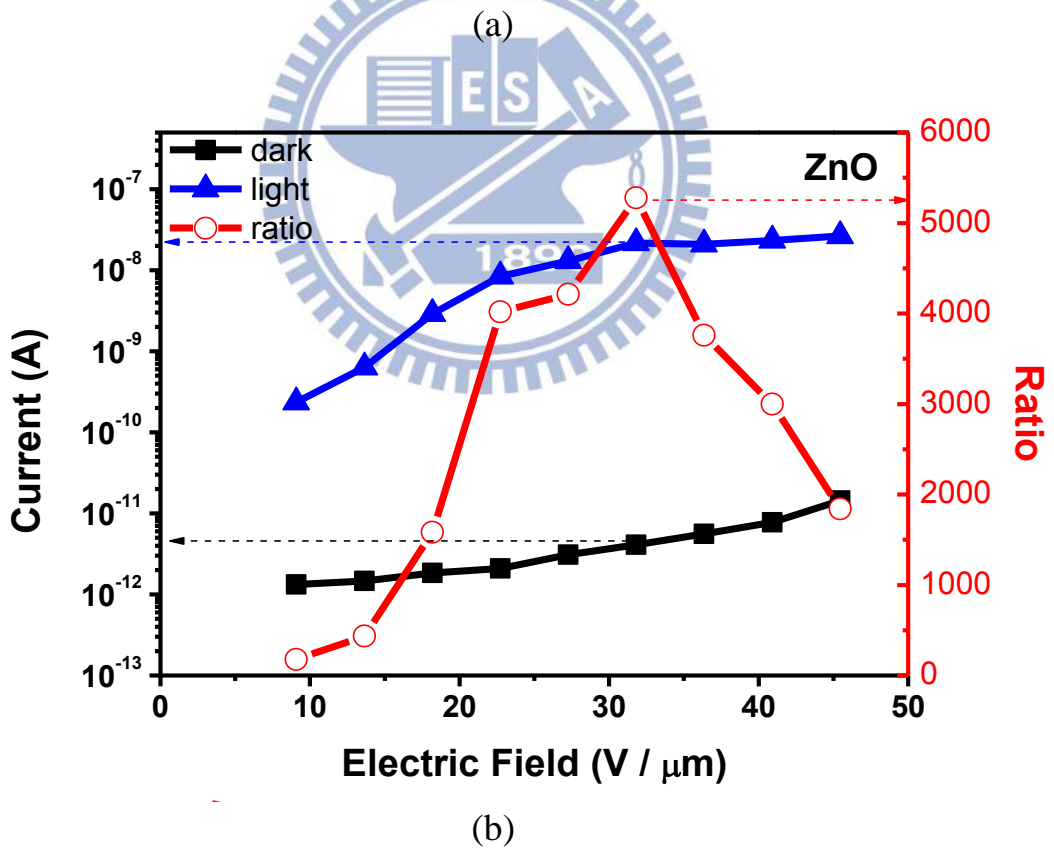
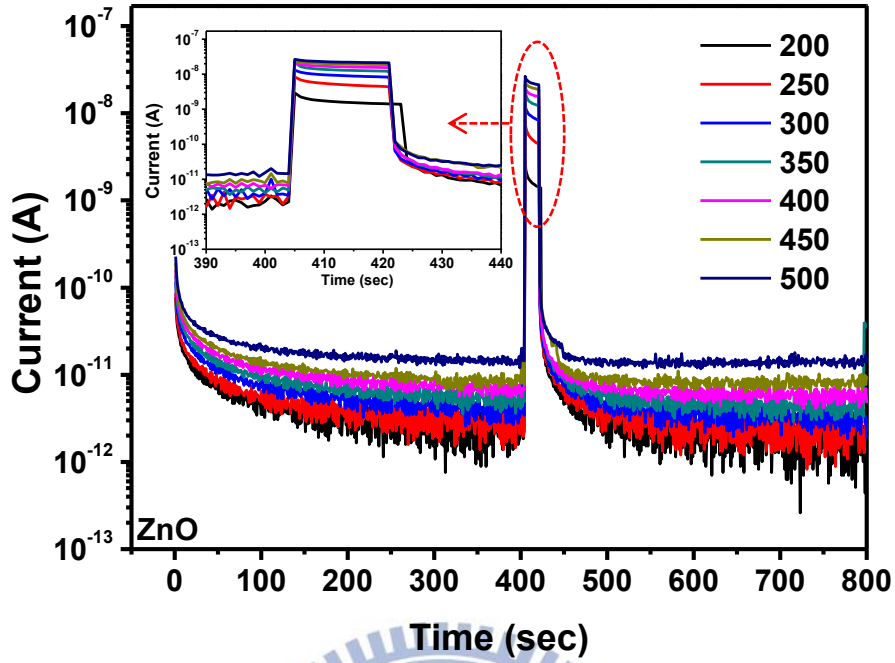


圖 4-4 (a)ZnO 電洞阻障層 I-T (b)ZnO 電洞阻障層 I-V 與明暗電流比

4.2 CeO₂ 改變氧通量比較

經 4.1 章節，有無添加電洞阻障層實驗證實添加電洞阻障層能降低暗電流、及提高失效電場與提高明暗電流比的功用後，藉由改變氧通量實驗可以研究不同氧通量之 CeO₂ 電洞阻障層是否因為氧空缺而影響了 HARP 元件的性能。在實驗中，使用濺鍍機沉積 CeO₂ 時，改變通入氬氣(Ar)與氧氣(O₂)的比例，薄膜厚度皆控制在 50nm，以利在相同厚度下做為比較，設計了三組實參數做比較，分別為：(1) Ar:O₂=20:10，(2) Ar:O₂=20:20，(3) Ar:O₂=20:30。

實驗結果分析如下，由圖 4-5 XRD 顯示，比對 JCPDS，於 $2\theta=28^\circ(111)$ 、 $33^\circ(200)$ 、 $47^\circ(220)$ 、 $56^\circ(311)$ 、位置出現 CeO₂ 峰值訊號，觀察到不同氧通量所沉積的 CeO₂ 晶粒大小差不多，結晶性也差異不大，皆屬於 FCC 面心立方晶系螢石結構。由圖 4-6(a) CeO₂ Ar:O₂ = 20:10，(b) CeO₂ Ar:O₂ = 20:20，(c) CeO₂ Ar:O₂ = 20:30 薄膜 SEM 所示，不同氧通量所沉積的 CeO₂，觀察其 grain size 與薄膜緻密性並無隨著氧通量多寡而產生明顯差異。另外為了確定 CeO₂ 是否會因為能隙大小而影響到對藍光的吸收，進而影響到 HARP 元件光電性能，同時也做了 UV-VIS 的分析，經由圖 4-7 UV-VIS 換算後得知以 CeO₂ Ar:O₂ = 20:20 能隙最大，約 3.6 eV，其次是 CeO₂ Ar:O₂ = 20:10，約 3.57 eV，最小是 CeO₂ Ar:O₂ = 20:30，約 3.55 eV，結果並無明顯趨勢變化。

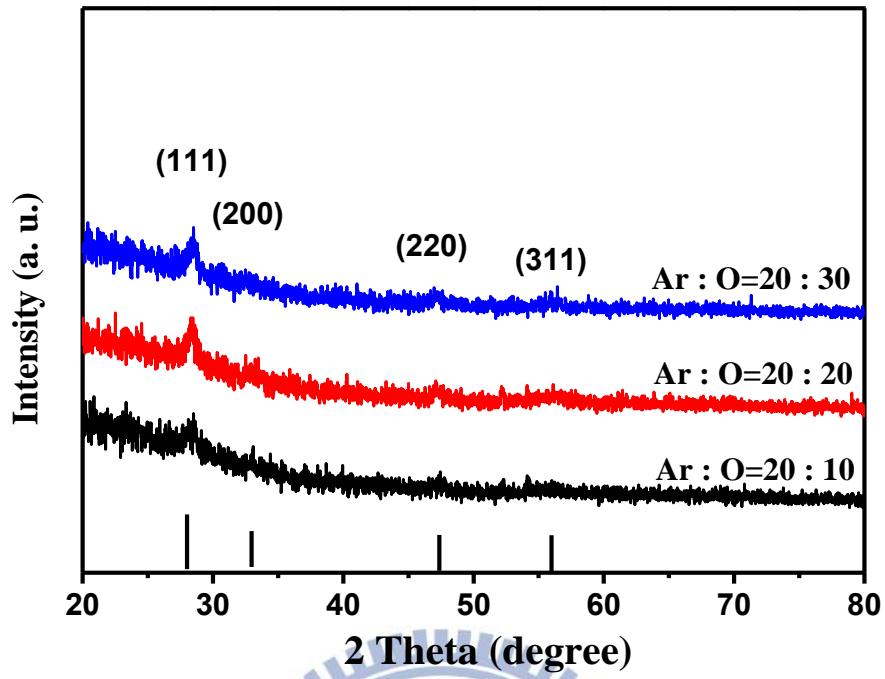
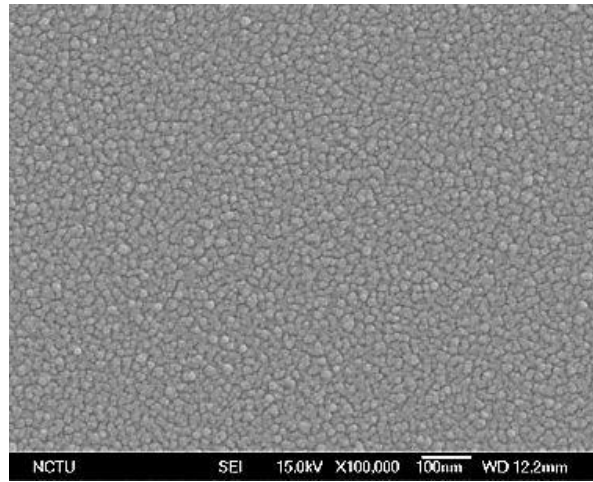
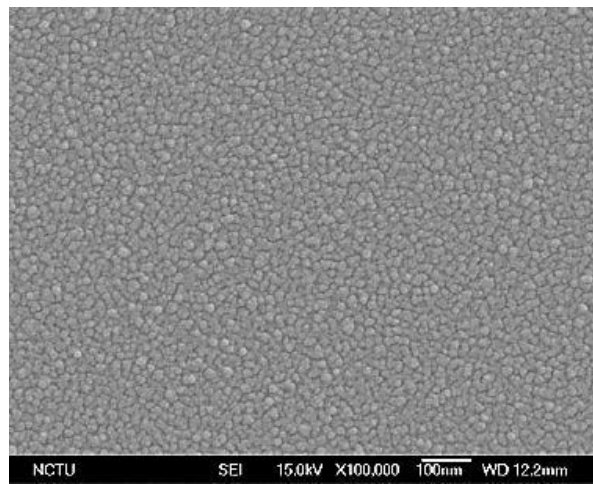


圖 4-5 不同氧通量沉積 CeO_2 之 XRD 分析圖譜

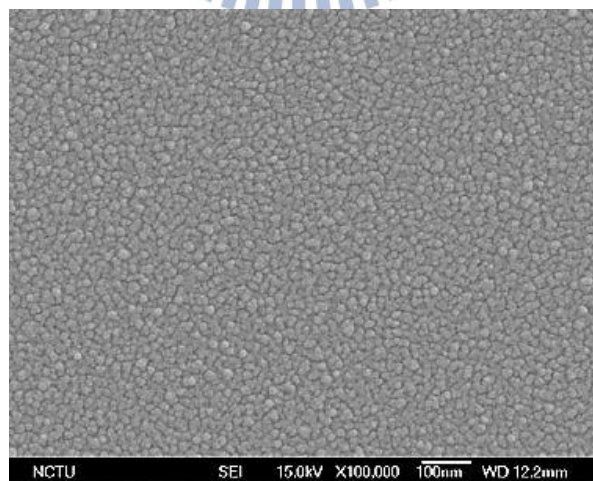




(a)

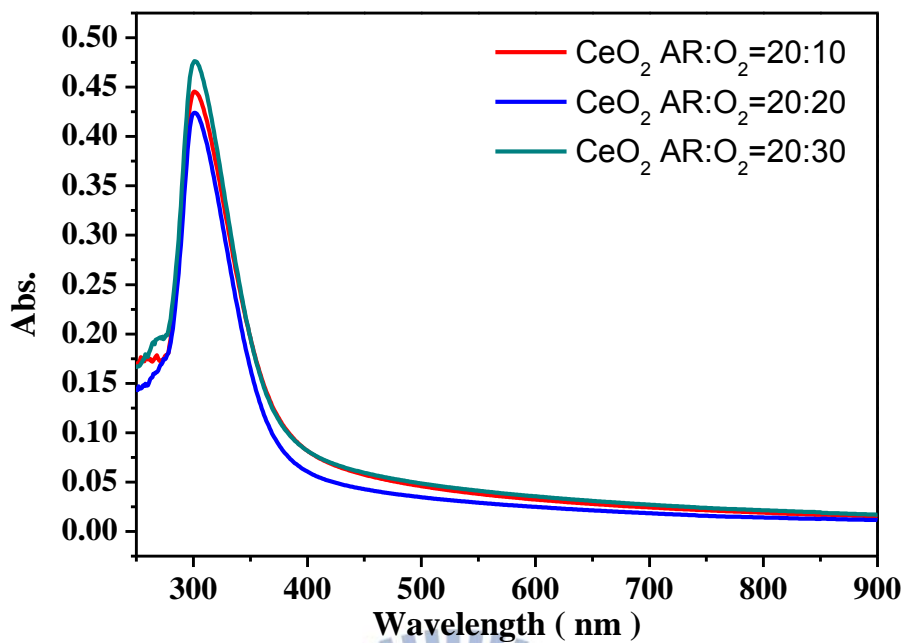


(b)

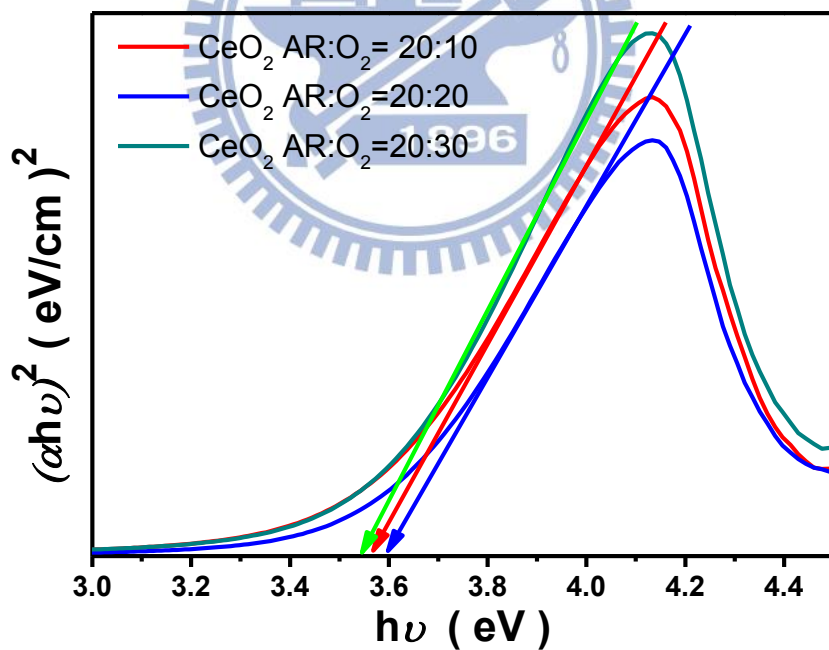


(c)

圖 4-6 CeO₂ 不同氧通量之 SEM (a)CeO₂ Ar:O₂ = 20:10 (b)CeO₂ Ar:O₂ = 20:20 (c)CeO₂ Ar:O₂ = 20:30



(a)



(b)

圖 4-7 不同氧通量沉積 CeO_2 之 (a)吸收 (b)能隙光譜

在 CeO_2 Ar: O_2 不同氧通量電性分析分面，圖 4-8 為 CeO_2 Ar: $\text{O}_2=20:10$ ，圖 4-9 為 CeO_2 Ar: $\text{O}_2=20:20$ ，圖 4-10 為 CeO_2 Ar: $\text{O}_2=20:30$ 之 HARP 電性量測圖，由表 4-2 電性分析得知， CeO_2 Ar: $\text{O}_2=20:10$ 為最佳光電性能表現參數，主要原因是失效電場最高為 $68\text{V}/\mu\text{m}$ ，比氧通量 20:20 ($55\text{V}/\mu\text{m}$) 及 20:30 ($45\text{V}/\mu\text{m}$) 來的好。可是經由 XRD、SEM、UV-VIS 分析來看，無法說明為什麼 CeO_2 Ar: O_2 會隨著氧通量愈高，其暗電流會升高，而失效電場會降低，推測出可能的原因是由氧缺陷所造成，使電洞會被 deep trap 捕獲，形成阻隔電洞的機制，未來還尚需利用深層能階動態能譜(DLTS)來做進一步缺陷的分析比較。

	Electric Field (V / μm)	Dark current (A)	Light current (A)	Ratio
CeO_2 20:10	27	4.68×10^{12}	9.25×10^9	1977
	36	7.71×10^{12}	1.76×10^8	2288
	45	1.05×10^{11}	2.49×10^8	2378 (Max)
	55	1.57×10^{11}	3.25×10^8	2066
	64	3.07×10^{11}	3.67×10^8	1196
	68	6.49×10^{11}	3.78×10^8	584
CeO_2 20:20	27	6.20×10^{12}	1.26×10^8	2038
	36	9.10×10^{12}	2.13×10^8	2339 (Max)
	45	4.00×10^{11}	3.14×10^8	785
	55	2.46×10^{10}	3.82×10^8	155
CeO_2 20:30	27	3.98×10^{12}	1.07×10^8	2679 (Max)
	36	1.06×10^{11}	2.51×10^8	2379
	45	1.07×10^{10}	3.22×10^8	302

表 4-2 CeO_2 改變氧通量比較電性量測

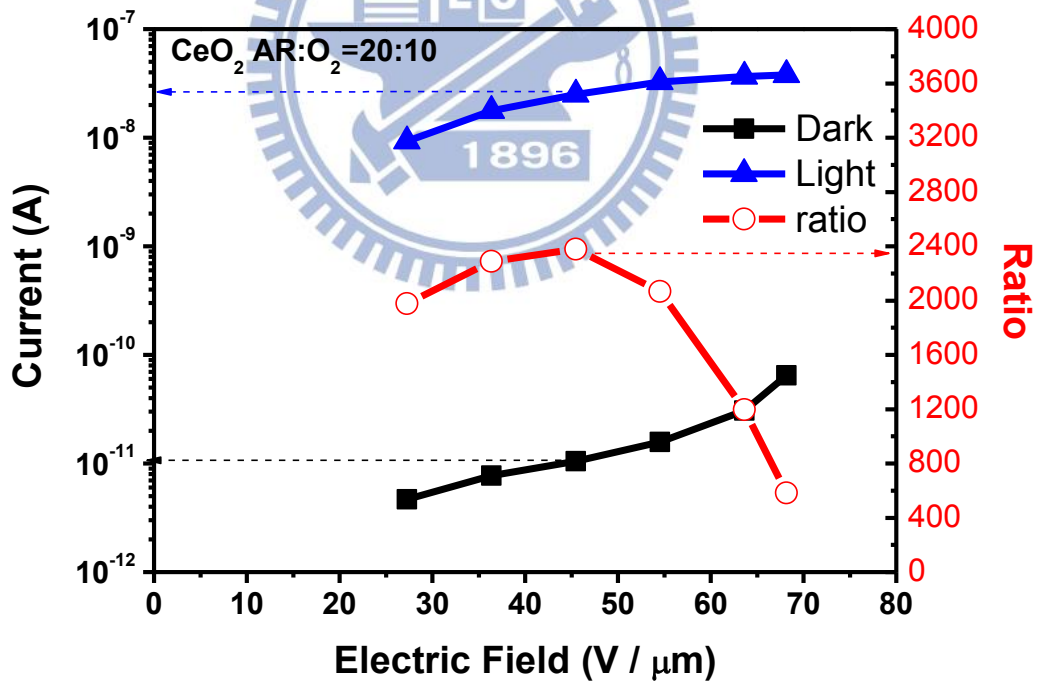
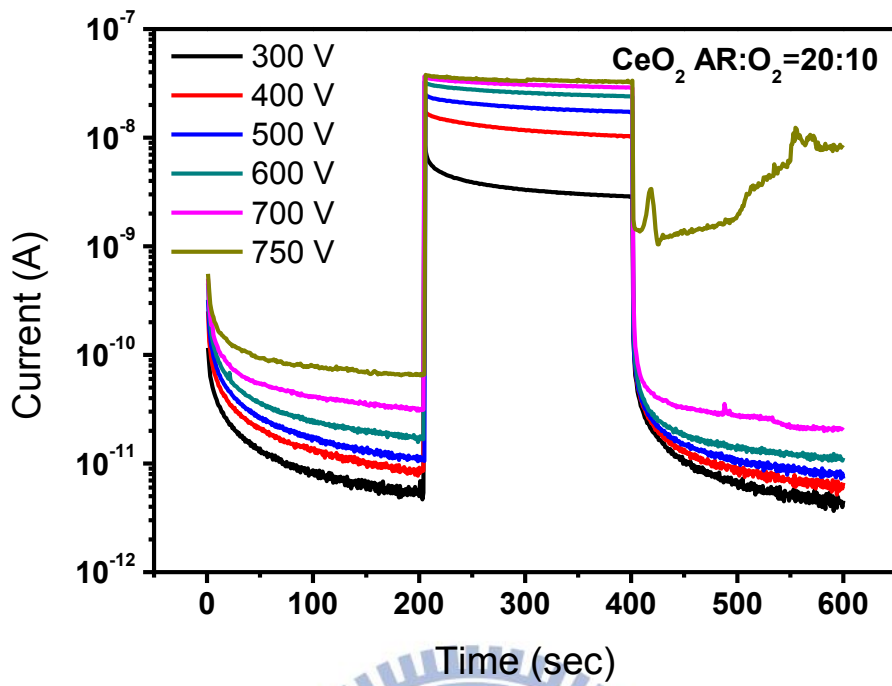


圖 4-8 CeO_2 Ar: O_2 =20:10 之 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比

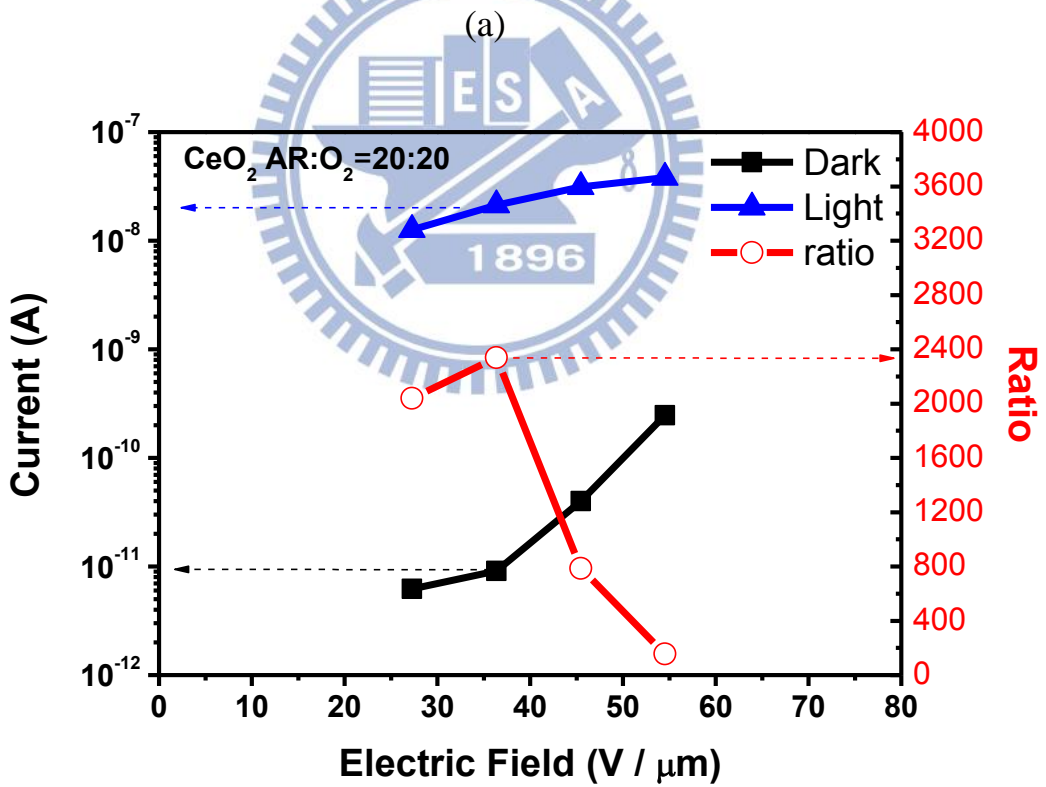
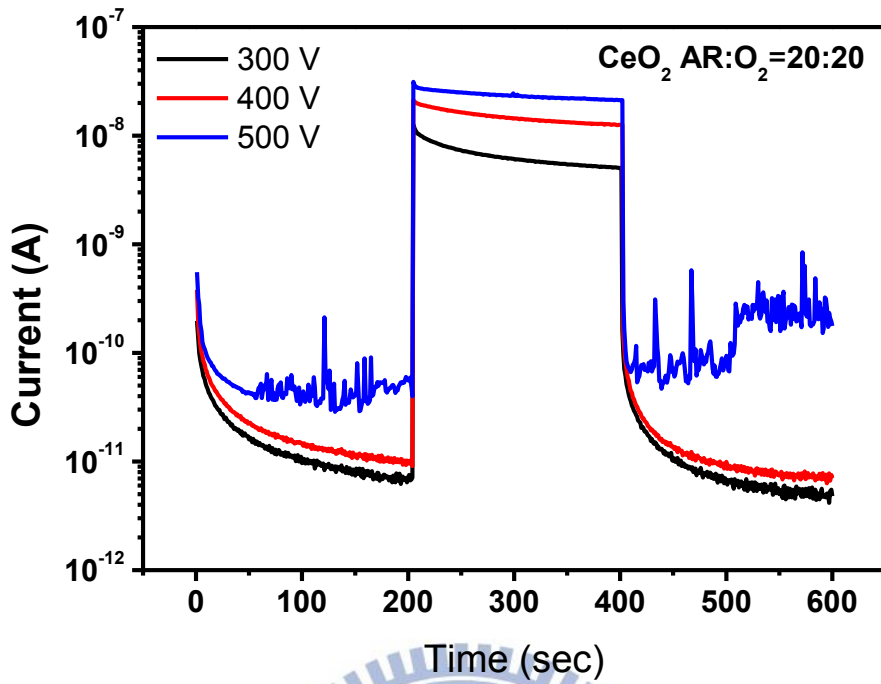


圖 4-9 CeO_2 Ar:O₂=20:20 之 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

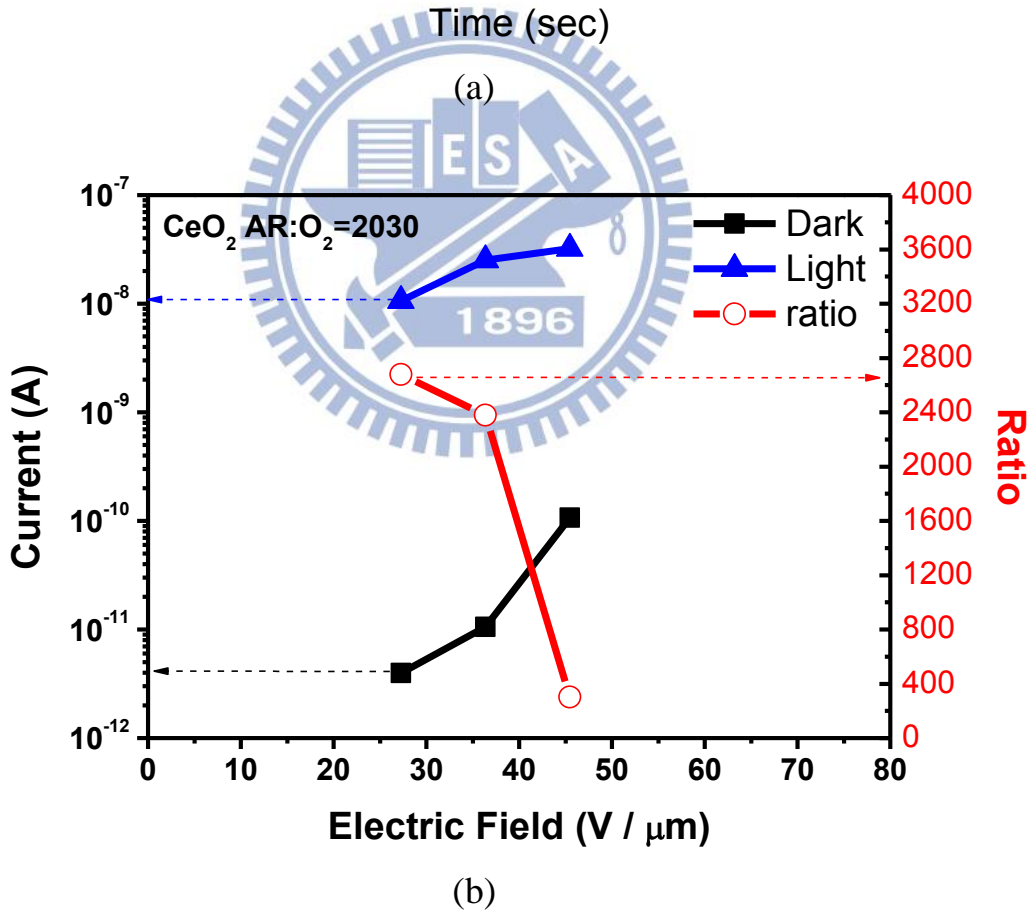
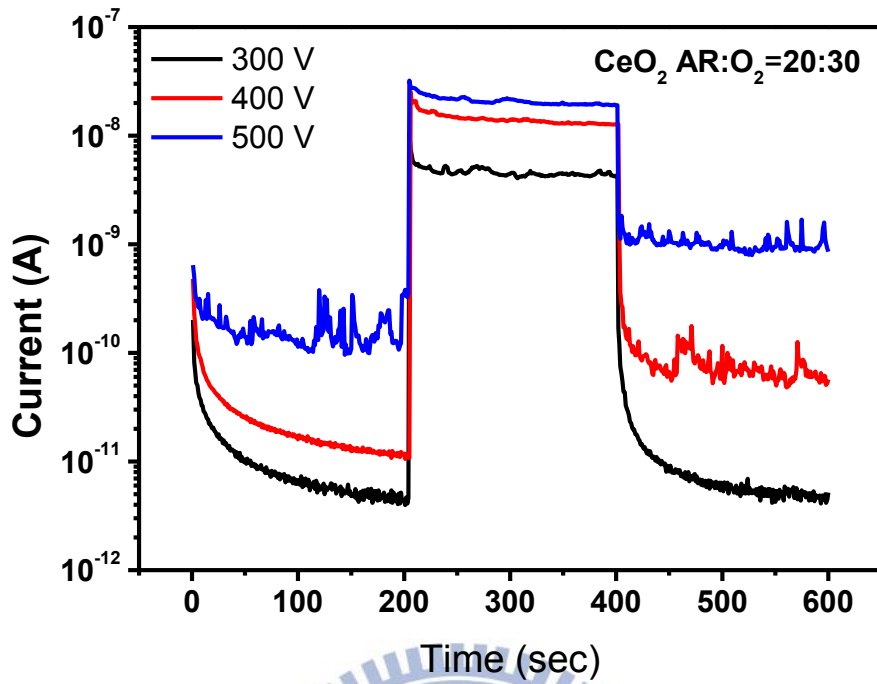


圖 4-10 CeO_2 Ar:O₂=20:30 之 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

4.3 CeO₂ 不同熱處理比較

本實驗的主要研究是探討 CeO₂ 是否能因不同熱處理而提升 HARP 元件之光電性能。實驗中，經由改變氧通量實驗得到最佳電性的 CeO₂ (Ar:O₂=20:10)，再進行 200°C 真空熱處理 30 分鐘、200°C 大氣熱處理 30 分鐘實驗，並比較熱處理後之 HARP 元件光電性能的變化。

實驗結果分析如下，XRD 如圖 4-11 所示，比對 JCPDS 於 $2\theta=28^\circ(111)$ 、 $33^\circ(200)$ 、 $47^\circ(220)$ 、 $56^\circ(311)$ 、位置出現 CeO₂ 峰值訊號，顯示出屬於 FCC 面心立方晶系螢石結構，發現經由 200°C 真空熱處理 30 分鐘後的 CeO₂ 薄膜，繞射峰較明顯，由此可知，其結晶性變好了；SEM 如圖 4-12 所示，經熱處理後 grain size 並無明顯差異；經由圖 4-13 之 UV-VIS 吸收光譜換算後，無熱處理 CeO₂ 能隙為 3.52 eV，200°C 真空熱處理 30 分鐘過後及 200°C 大氣熱處理 30 分鐘過後 CeO₂ 能隙皆為 3.55 eV，明顯經熱處理過後的 CeO₂ 薄膜，能隙變大。

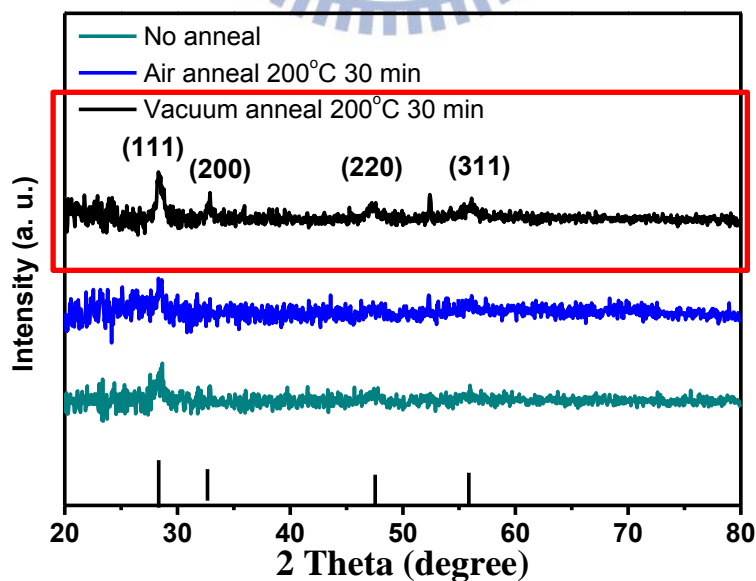
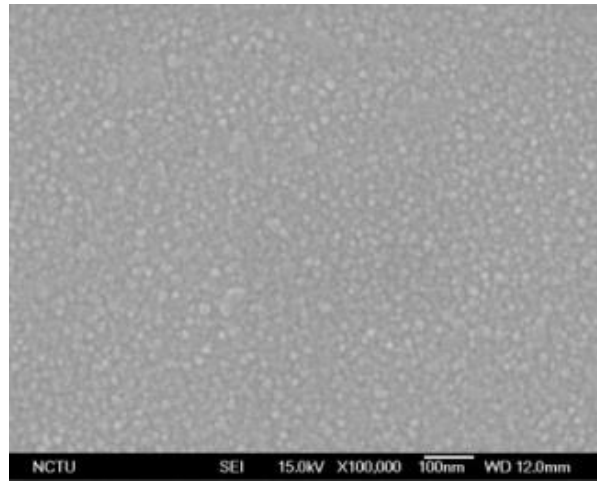
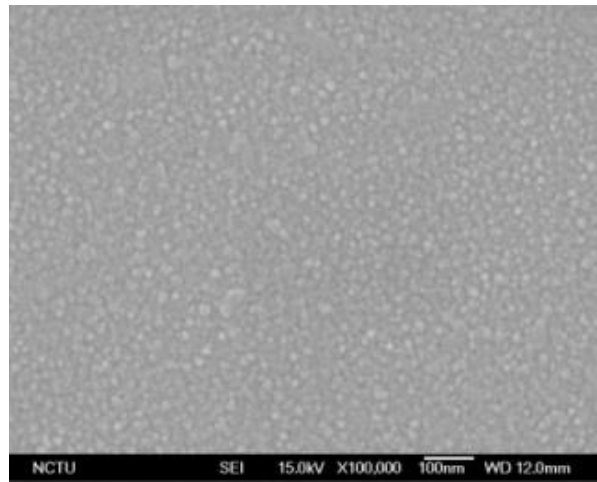


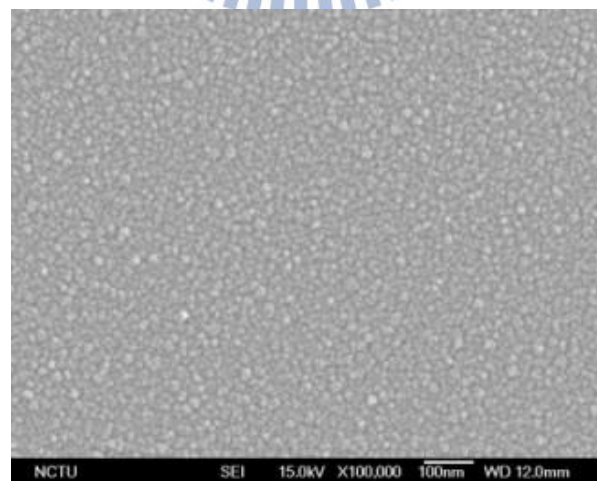
圖 4-11 CeO₂ 經不同熱處理後之 XRD 分析圖譜



(a)

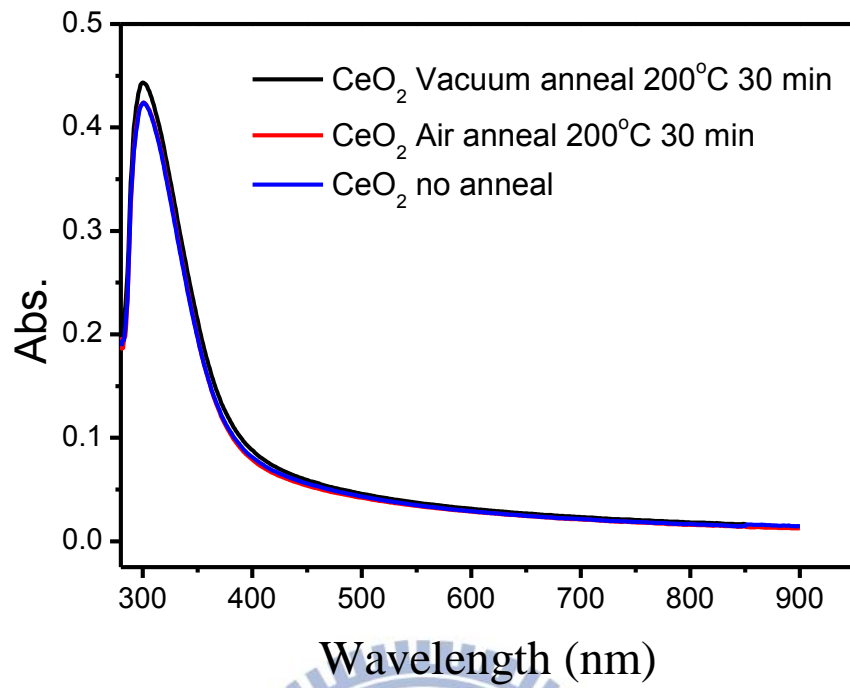


(b)

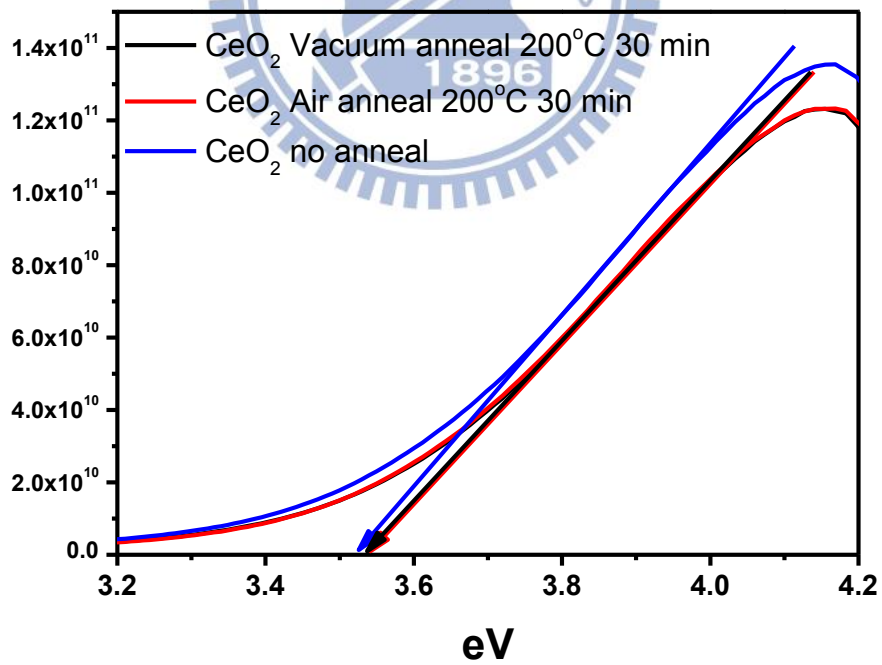


(c)

圖 4-12 CeO₂ 不同熱處理之 SEM (a) 熱處理 (b)200°C 真空熱處理 30 分鐘 (c)200°C 大氣熱處理 30 分鐘



(a)



(b)

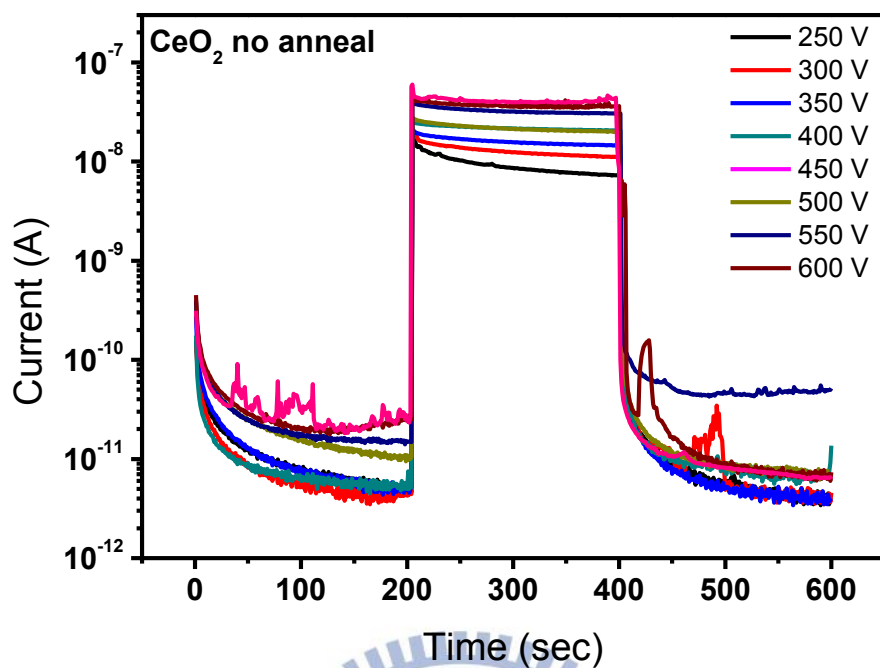
圖 4-13 不同熱處理 CeO_2 之(a)吸收(b) 能隙光譜

在電性分析分面，圖 4-14 為沉積 CeO_2 後，無熱處理之 HARP 電性分析；圖 4-15 為沉積 CeO_2 後，再經由真空熱處理 200°C 30 分鐘之 HARP 電性分析；圖 4-16 為沉積 CeO_2 後，再經由大氣熱處理 200°C 30 分鐘之 HARP 電性分析；由表 4-3 實驗結果來看，三組參數其暗電流都非常低，約為 $4 \times 10^{-12} \sim 2.4 \times 10^{-11} \text{A}$ 之間，明電流也都非常接近，可是在失效電場方面，以真空熱處理 200°C 30 分鐘之 CeO_2 最高，為 $89 \text{V}/\mu\text{m}$ ，明暗電流比以無熱處理之 CeO_2 最高，可達到 5289 倍(電場 $57 \text{V}/\mu\text{m}$ 時)，比真空熱處理 200°C 30 分鐘及大氣熱處理 200°C 30 分鐘的來的 CeO_2 好。

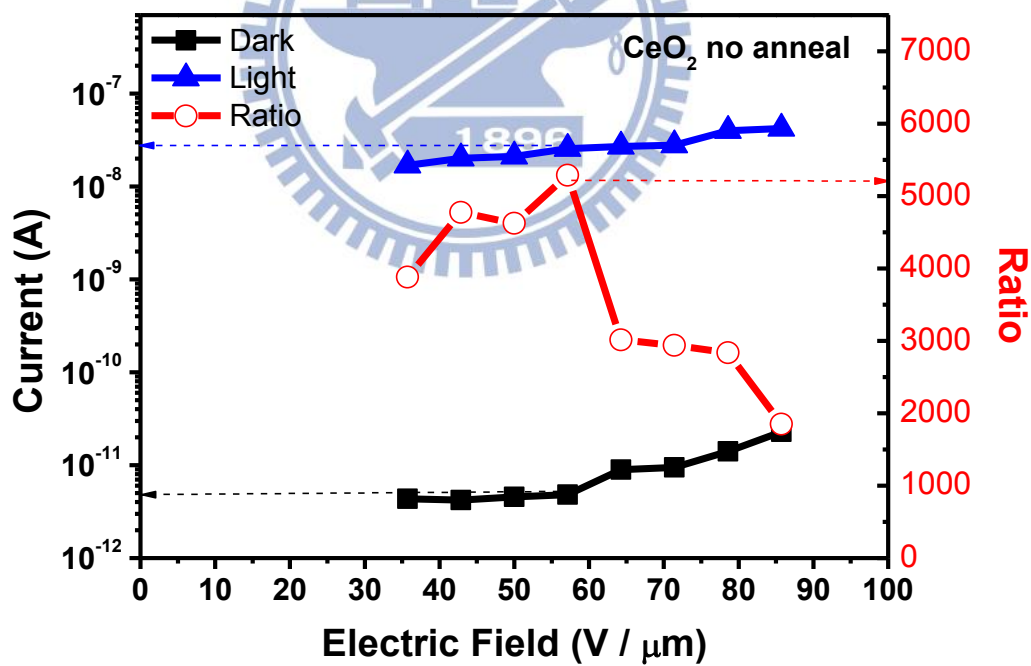
我們得知真空熱處理 200°C 30 分鐘之 CeO_2 為本實驗最佳光電性能表現參數，擁有較高的失效電場，推測可能原因是在真空熱處理過程中，減少了氧氣進入，而形成了較多的氧空缺，對映到圖 4-11 XRD 分析，顯示出空熱處理 200°C 30 分鐘之 CeO_2 有較佳的結晶性，而影響了 HARP 元件之光電性能。

Electric Field (V / μ m)	Dark current (A)	Light current (A)	Ratio	
無熱處理	36	4.36×10^{12}	1.69×10^8	3883
	43	4.22×10^{12}	2.01×10^8	4774
	50	4.55×10^{12}	2.10×10^8	4624
	57	4.81×10^{12}	2.54×10^8	5289 (Max)
	64	8.98×10^{12}	2.71×10^8	3014
	71	9.48×10^{12}	2.79×10^8	2939
	79	1.40×10^{11}	3.98×10^8	2836
	86	2.28×10^{11}	4.21×10^8	1852
真空熱處理 200°C 30 分鐘	36	7.33×10^{12}	1.14×10^8	1553
	43	5.63×10^{12}	1.79×10^8	3181
	50	1.42×10^{11}	2.37×10^8	1666
	57	1.01×10^{11}	2.69×10^8	2662
	64	1.20×10^{11}	2.74×10^8	2296
	71	1.01×10^{11}	3.41×10^8	3395 (Max)
	79	8.91×10^{12}	3.45×10^8	3873
	86	1.45×10^{11}	3.56×10^8	2464
	87	1.61×10^{11}	3.97×10^8	2461
	89	2.49×10^{11}	4.17×10^8	1675
大氣熱處理 200°C 30 分鐘	36	6.96×10^{12}	1.18×10^8	1692
	43	9.55×10^{12}	1.70×10^8	1776
	50	8.79×10^{12}	2.25×10^8	2557
	57	8.60×10^{12}	2.88×10^8	3347 (Max)
	64	1.01×10^{11}	3.24×10^8	3226
	71	1.87×10^{11}	3.89×10^8	2080
	79	1.39×10^{11}	4.06×10^8	2916

表 4-3 CeO₂ 不同熱處理比較電性量測

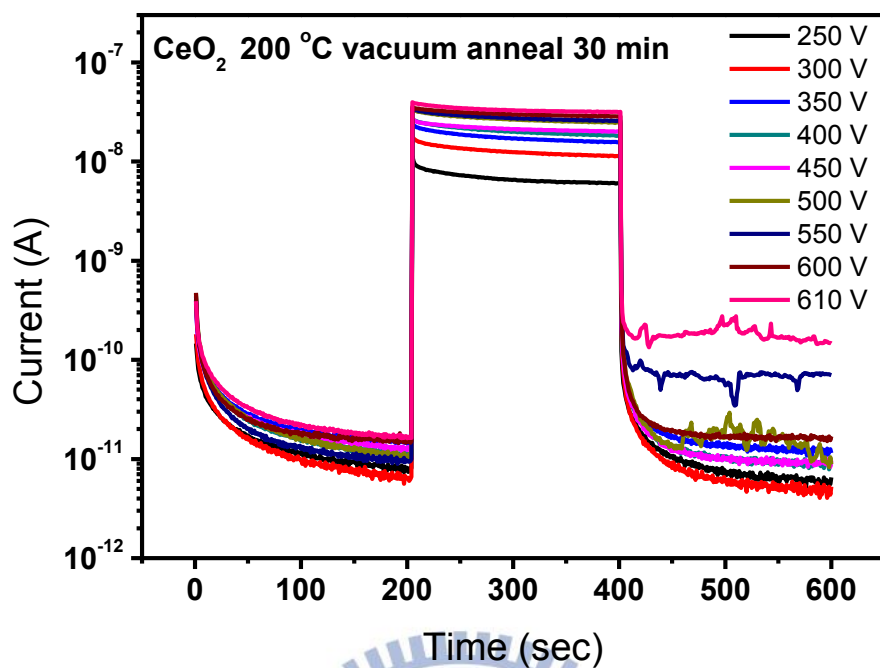


(a)

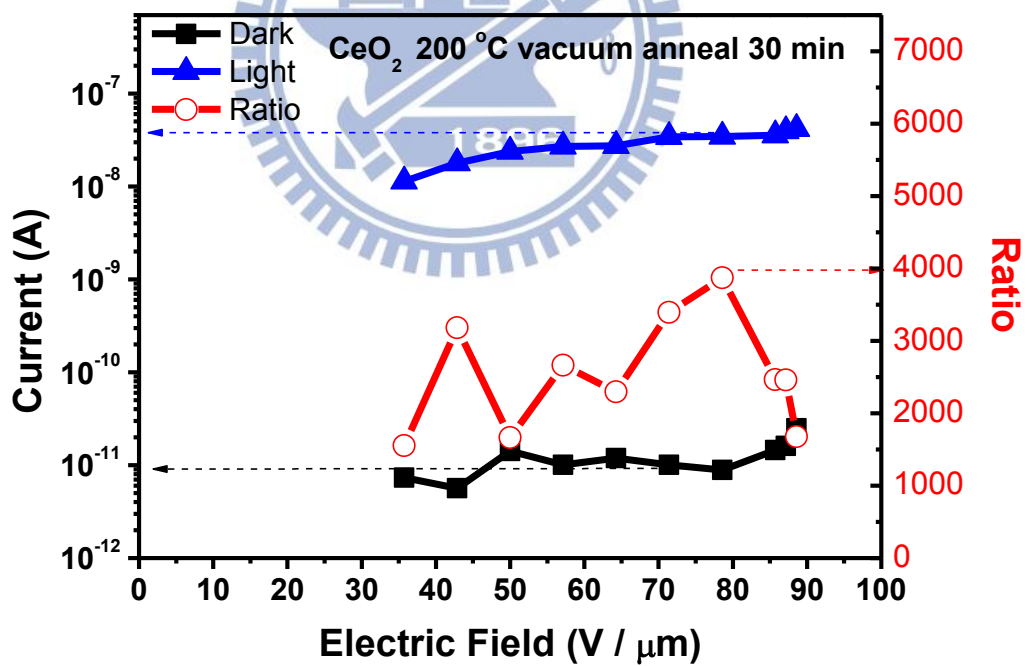


(b)

圖 4-14 CeO₂ 無熱處理 (a) I-T (b) I-V 與明暗電流比

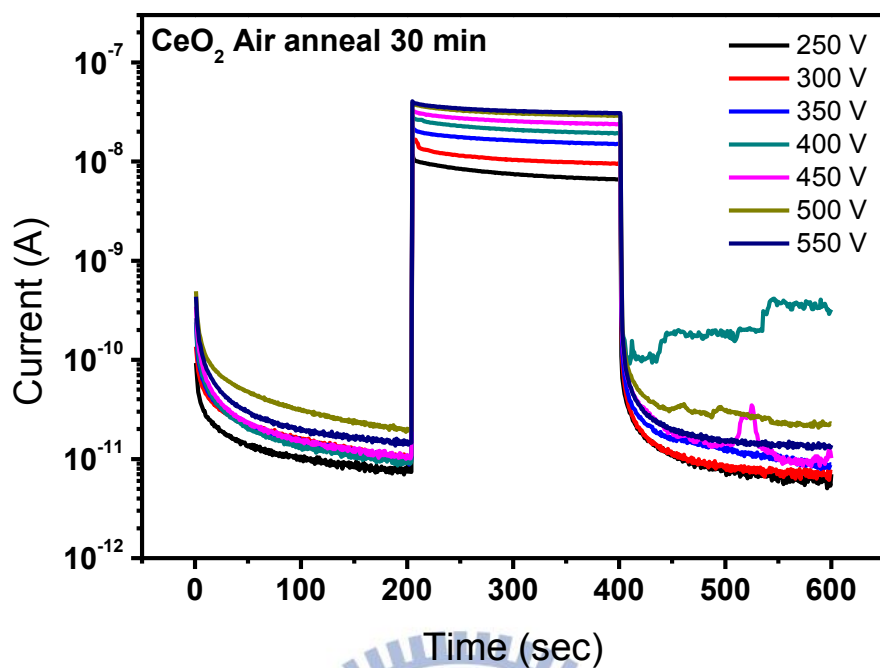


(a)

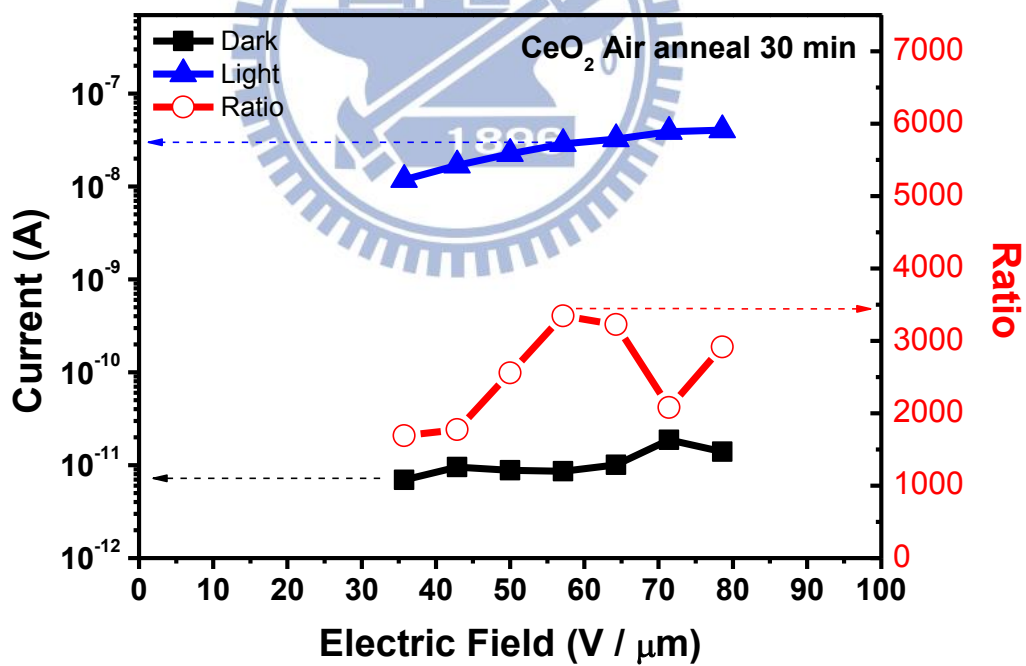


(b)

圖 4-15 CeO₂ 真空熱處理 200 °C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比



(a)



(b)

圖 4-16 CeO_2 大氣熱處理 200°C 30 分鐘(a) I-T (b) I-V 與明暗電流比

4.4 ZnO 改變氧通量比較

藉由改變氧通量實驗可以研究不同氧通量之 ZnO 電洞阻障層是否因為氧空缺而影響 HARP 元件之性能。在實驗中，使用濺鍍機沉積 ZnO 時，改變通入氬氣(Ar)與氧氣(O₂)的比例，薄膜厚度皆控制在 50nm，以利在相同厚度下做為比較，設計了三組實參數做比較，分別為：(1) Ar:O₂=20:10，(2) Ar:O₂=20:20，(3) Ar:O₂=20:30。

由圖 4-17 XRD 得知，在不同氧通量沉積之 ZnO 於繞射角度 34~35 度出現一繞射峰值，經 ZnO 之 JCPDS，比對鑑定為 c 軸(002)方向，顯示出具有良好的結晶性，晶粒大小無太大差異。由圖 4-18 (a) ZnO Ar:O₂ = 20:10，(b) ZnO Ar:O₂ = 20:20，(c) ZnO Ar:O₂ = 20:30 薄膜 SEM 所示，不同氧通量所沉積的 ZnO，觀察其 grain size 與薄膜緻密性並無隨著氧通量多寡而產生明顯差異。圖 4-19 (a)為不同氧通量之 ZnO 電洞阻障層 UV-VIS 吸收光譜，經由換算後可得到圖 4-19 (b)，以 ZnO Ar:O₂ = 20:20 能隙約為 3.2 eV 最大，其次為 ZnO Ar:O₂ = 20:10 能隙約為 3.18 eV，ZnO Ar:O₂ = 20:30 能隙約為 3.15 eV 最小。圖 4-20(a)為不同氧通量沉積 ZnO 之 PL，在激發波長 384 nm，以氧通量 Ar:O₂=20:20 時的 PL Intensity 最低，發光波長 550 nm，以氧通量 Ar:O₂=20:30 時的 PL Intensity 最低。(b)為 $I_{\text{green}(550\text{ nm})}/I_{\text{uv}(384\text{ nm})}$ 比較，可發現在氧通量 Ar:O₂=20:20 比值最大，表示其缺陷最多。圖 4-21(a)為 ZnO Ar:O₂ = 20:10 薄膜之 AFM，其 RMS 為 2 nm，(b)為 ZnO Ar:O₂ = 20:20 薄膜之 AFM，其 RMS 為 2.2 nm，(c)為 ZnO Ar:O₂ = 20:30 薄膜之 AFM，其 RMS 為 1.4 nm，(d)由分析顯示在氧通量 Ar:O₂=20:20 RMS 最高，其表面最粗糙。

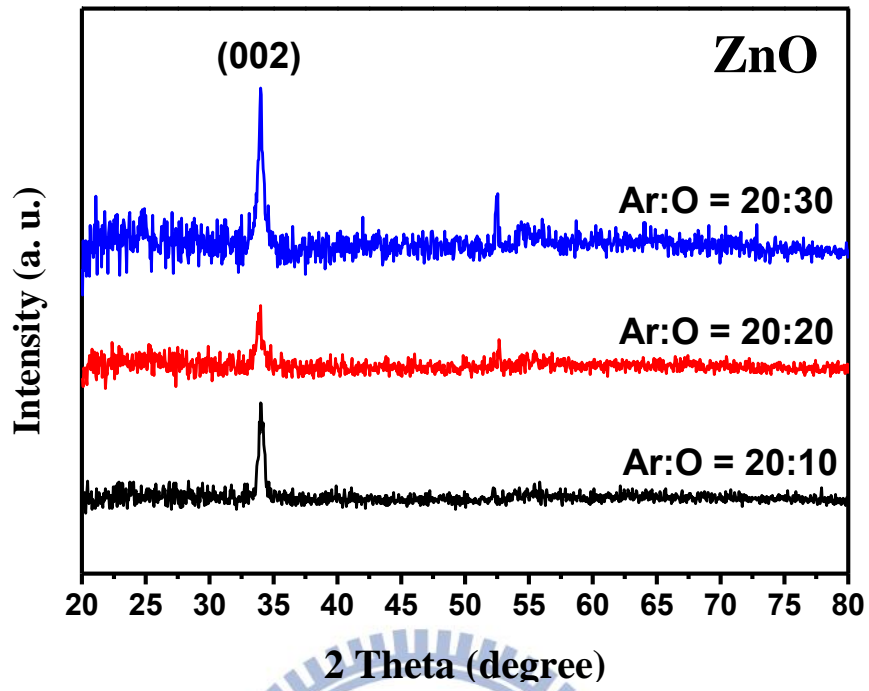
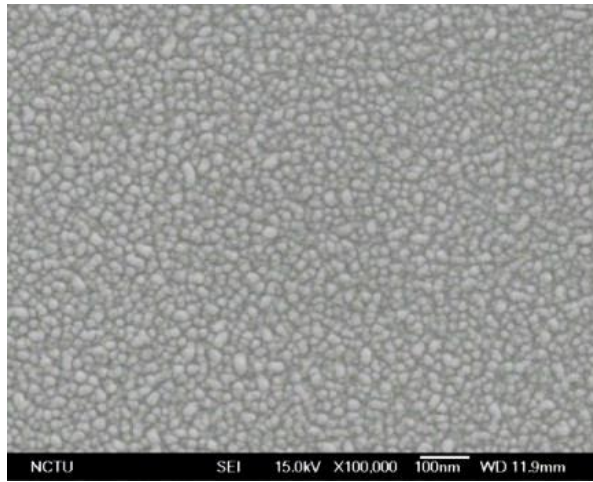
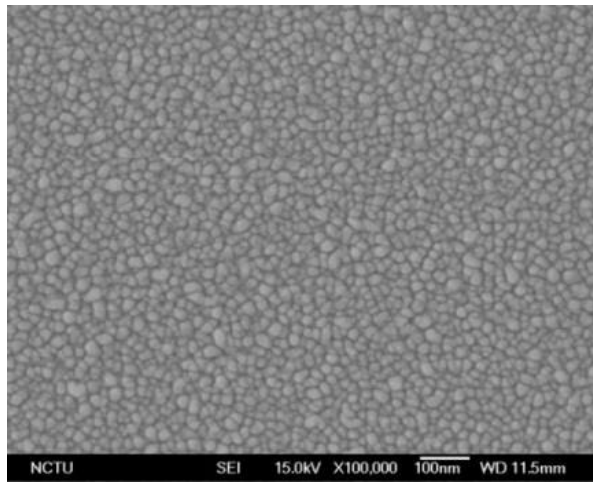


圖 4-17 不同氧通量沉積 ZnO 之 XRD 分析圖譜

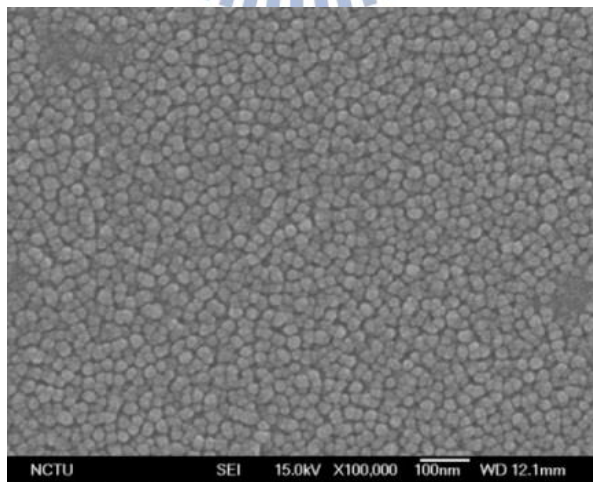




(a)



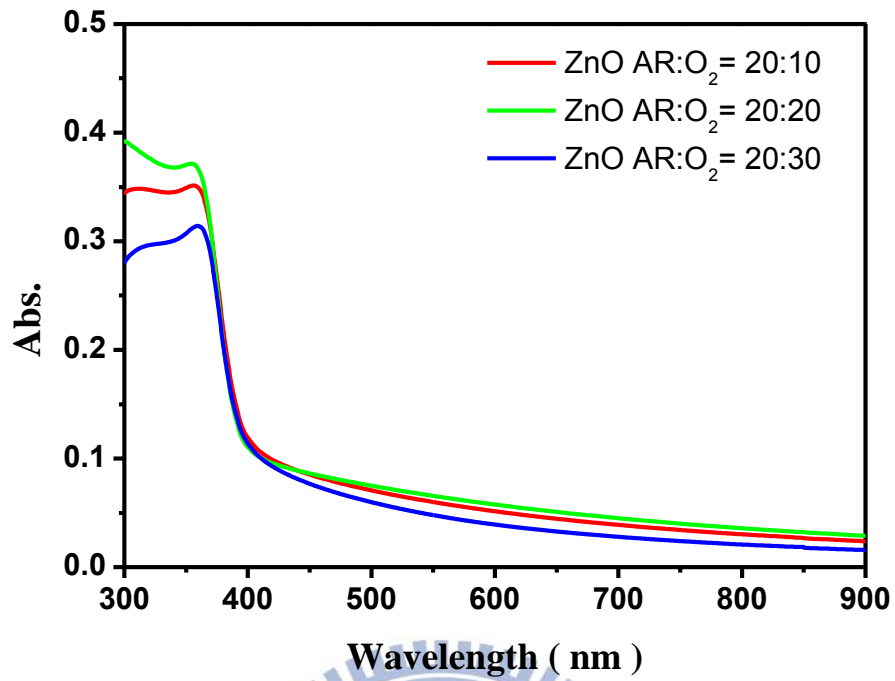
(b)



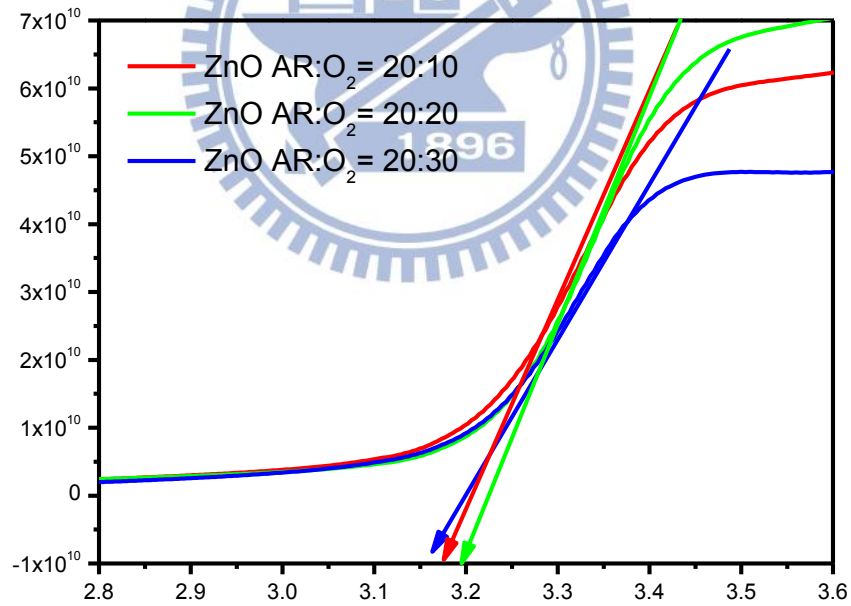
(c)

圖 4-18 ZnO 不同氧通量之 SEM (a)Ar:O₂ = 20:10 (b)Ar:O₂ = 20:20 (c)

Ar:O₂ = 20:30

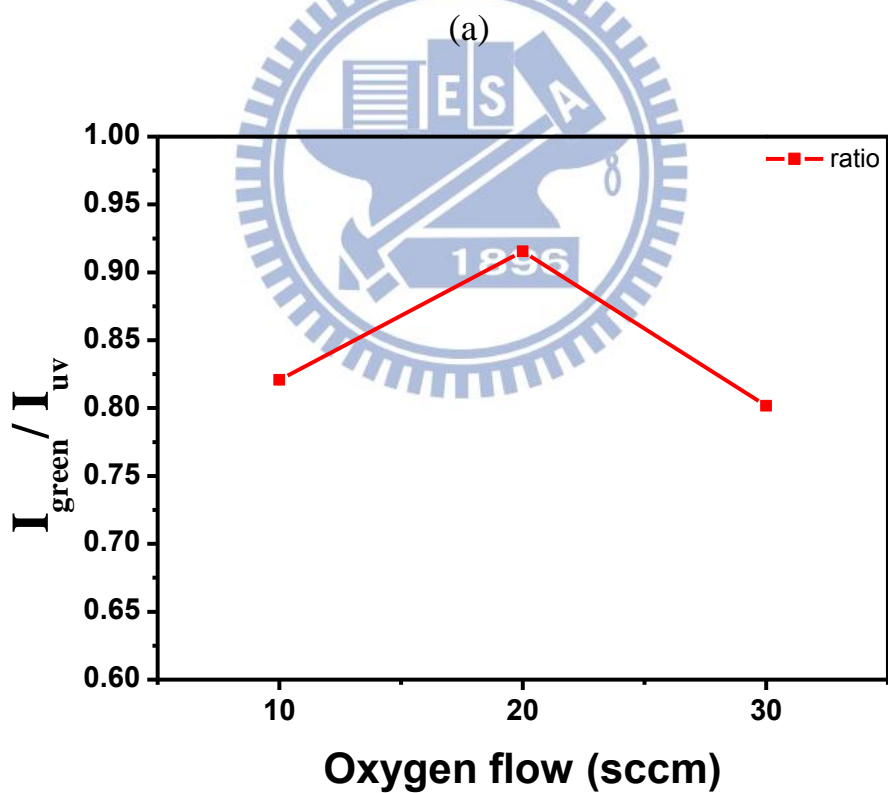
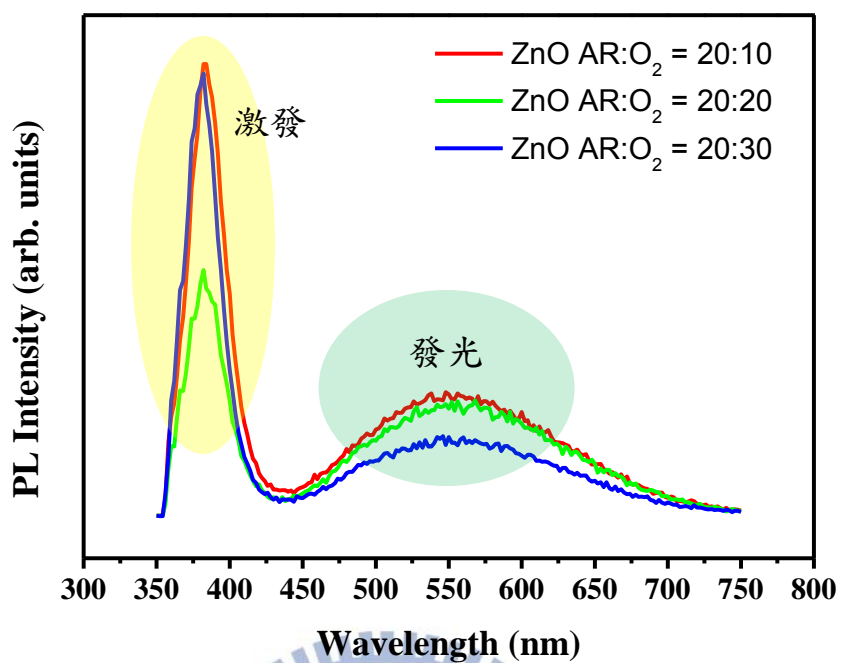


(a)



(b)

圖 4-19 不同氧通量沉積 ZnO 之(a)吸收(b) 能隙光譜



(b)

圖 4-20 不同氧通量沉積 ZnO 之(a) PL (b)不同氧通量之 $I_{\text{green}}/I_{\text{uv}}$

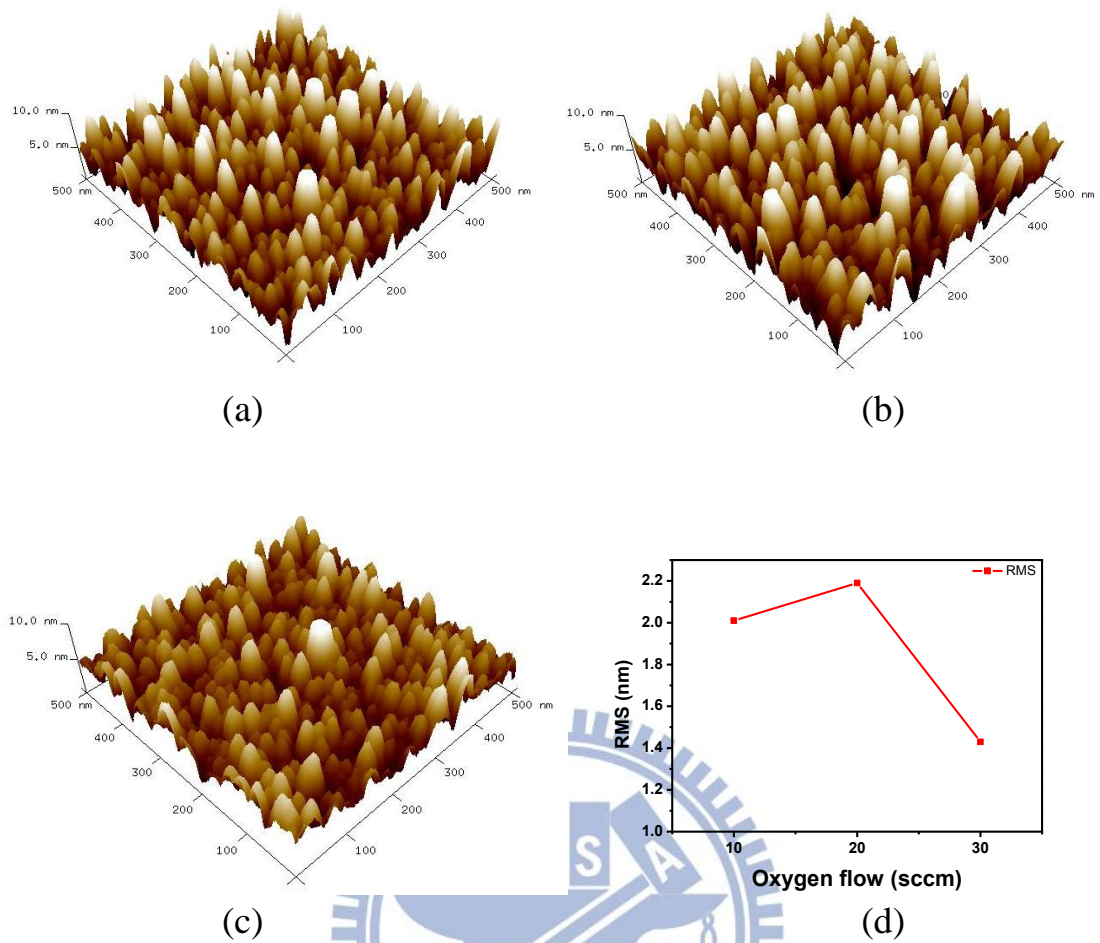


圖 4-21 (a)ZnO Ar:O₂=20:10 薄膜 AFM (b)ZnO Ar:O₂=20:20 薄膜 AFM (c)ZnO Ar:O₂=20:30 薄膜 AFM (d)不同氧通量沉積 ZnO 之 AFM-RMS 比較

圖 4-22 為 ZnO Ar:O₂=20:10 之 HARP 電性量測，圖 4-23 為 ZnO Ar:O₂=20:20 之 HARP 電性量測，圖 4-24 為 ZnO Ar:O₂=20:30 之 HARP 電性量測，在電性分析方面如表 4-4 所示，在相同電場 21 V/ μ m 下做比較，可得知 Ar:O₂=20:20 的 ZnO 擁有較低的暗電流，及較高的亮電流，其明暗電流比最高可達到 3569 倍，比 Ar:O₂=20:10 的 2346 倍和 Ar:O₂=20:30 的 1009 倍來的好。而在失效電場方面，也以 Ar:O₂=20:20 的 ZnO 為最高，為 61 V/ μ m，遠比 Ar:O₂=20:10 和 Ar:O₂=20:30 的 36 V/ μ m 來的好。

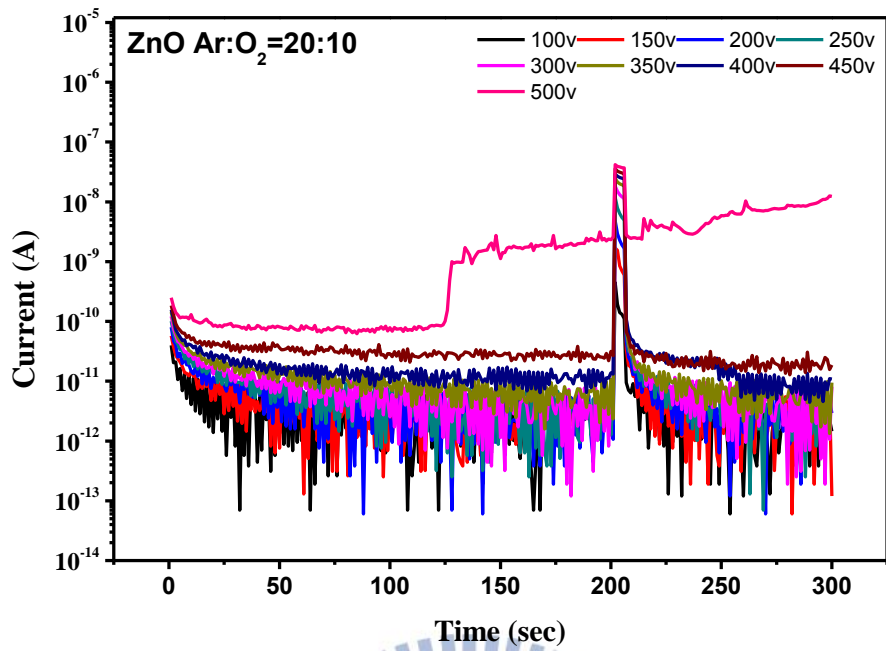
在 ZnO 改變氧通量比較實驗中，由電性分析結果得知，ZnO Ar:O₂=20:20 為本實驗最佳光電性能參數，電性結果並無隨者氧通量變多而呈現趨勢的變化，因此氧通量多寡對於 ZnO 電洞阻障層來說並無絕對關係，推測可能的原因有二點：

1. 缺陷：在圖 4-20 的 PL 分析，顯示出 ZnO Ar:O₂=20:20 在 $I_{\text{green}(550\text{ nm})}/I_{\text{uv}(384\text{ nm})}$ 的比值最大，表示其缺陷最多，使電洞會被 deep trap 捕獲，形成阻隔電洞的機制，未來還尚需利用深層能階動態能譜 (DLTS) 來做進一步缺陷的分析比較。

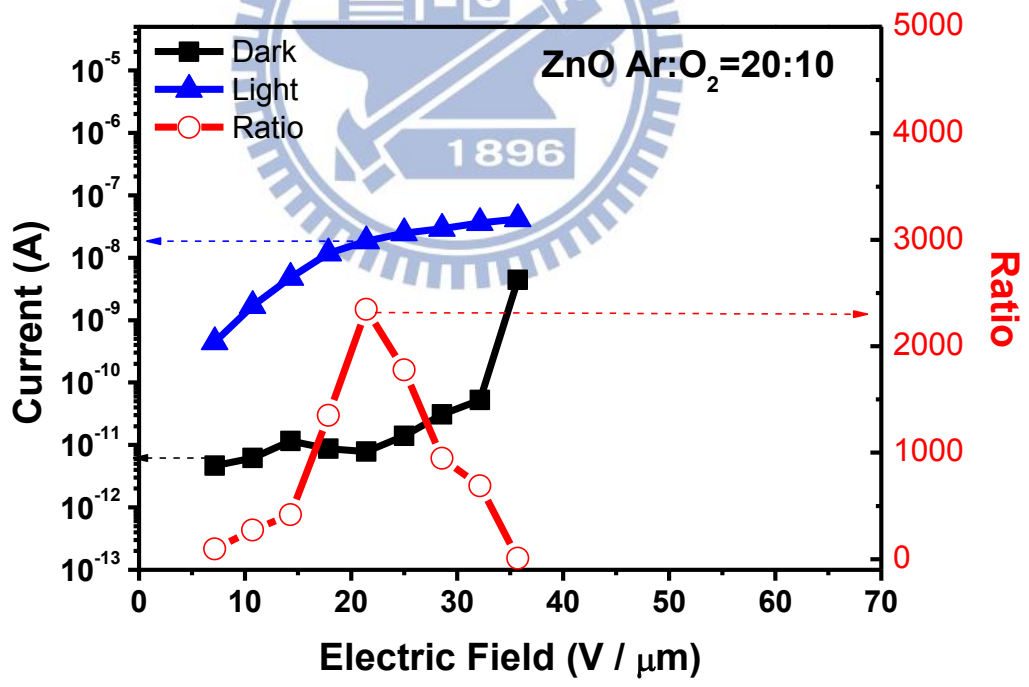
2. 粗糙度：由圖 4-21 的 AFM 分析顯示出，ZnO Ar:O₂=20:20 薄膜的粗糙度最高，推測是在沉積 ZnO 薄膜時，薄膜的表面的粗糙度會影響到與 a-Se 薄膜介面的變化。

Electric Field (V / μ m)	Dark current (A)	Light current (A)	Ratio	
Ar:O ₂ =20:10	7	4.68*10 ¹²	4.45*10 ¹⁰	95
	11	6.20*10 ¹²	1.69*10 ⁹	272
	14	1.15*10 ¹¹	4.81*10 ⁹	417
	18	8.72*10 ¹²	1.18*10 ⁸	1350
	21	7.84*10 ¹²	1.84*10 ⁸	2346 (Max)
	25	1.39*10 ¹¹	2.48*10 ⁸	1778
	29	3.10*10 ¹¹	2.93*10 ⁸	947
	32	5.22*10 ¹¹	3.60*10 ⁸	689
	36	4.41*10 ⁹	4.17*10 ⁸	9
Ar:O ₂ =20:20	7	3.46*10 ¹²	1.88*10 ¹⁰	54
	11	4.09*10 ¹²	2.75*10 ⁹	672
	14	3.94*10 ¹²	6.95*10 ⁹	1766
	18	5.34*10 ¹²	1.15*10 ⁸	2154
	21	6.77*10 ¹²	2.42*10 ⁸	3569 (Max)
	25	7.78*10 ¹²	2.72*10 ⁸	3498
	29	9.85*10 ¹²	2.88*10 ⁸	2930
	32	1.22*10 ¹¹	3.30*10 ⁸	2698
	36	1.59*10 ¹¹	3.86*10 ⁸	2428
	39	2.13*10 ¹¹	4.20*10 ⁸	1973
	43	4.07*10 ¹¹	4.57*10 ⁸	1122
	46	3.62*10 ¹¹	5.02*10 ⁸	1385
	50	5.08*10 ¹¹	5.45*10 ⁸	1071
	54	6.72*10 ¹⁰	5.70*10 ⁸	85
	57	3.26*10 ¹⁰	5.98*10 ⁸	184
61	3.66*10 ⁹	6.86*10 ⁸	19	
Ar:O ₂ =20:30	7	3.10*10 ¹²	4.07*10 ¹⁰	131
	11	3.67*10 ¹²	1.67*10 ⁹	454
	14	5.25*10 ¹²	3.34*10 ⁹	637
	18	9.61*10 ¹²	7.60*10 ⁹	791
	21	1.64*10 ¹¹	1.65*10 ⁸	1009 (Max)
	25	2.81*10 ¹¹	2.19*10 ⁸	779
	29	4.13*10 ¹¹	2.72*10 ⁸	660
	36	1.53*10 ⁹	3.29*10 ⁸	21
		8.94*10 ⁸	2	

表 4-4 ZnO 改變氧通量比較電性量測

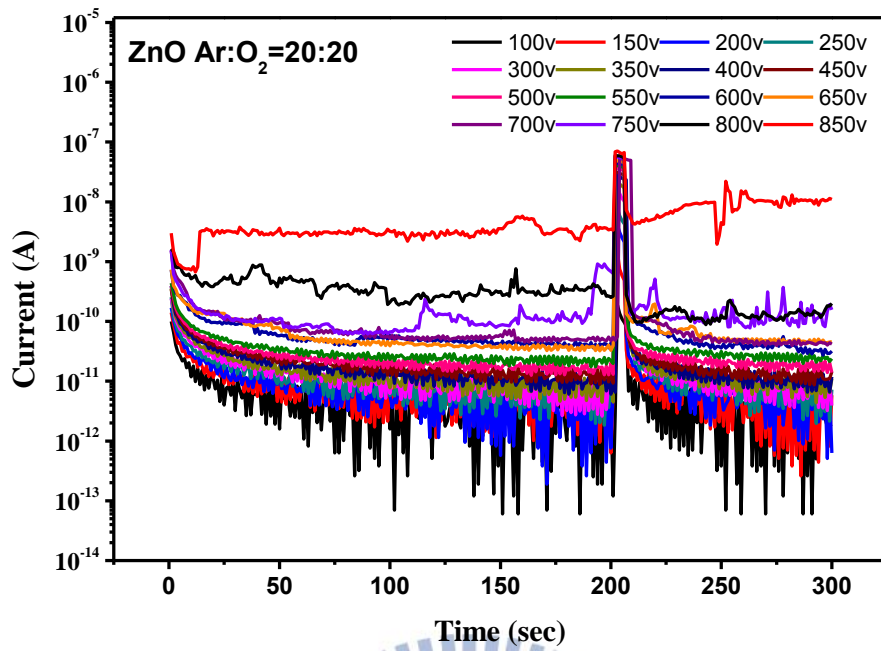


(a)

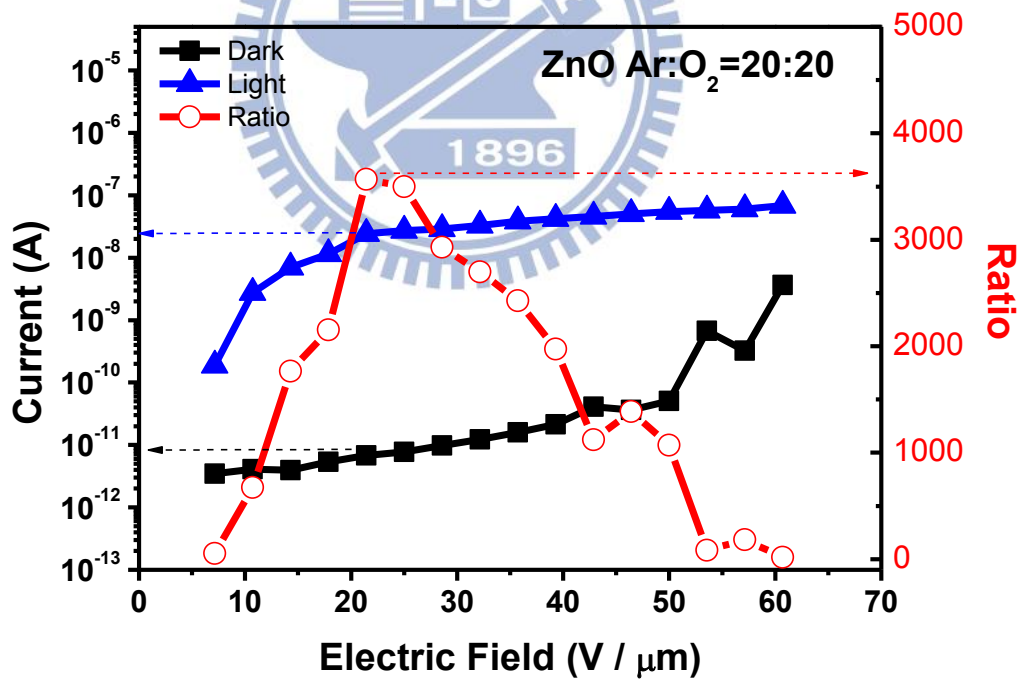


(b)

圖 4-22 ZnO Ar:O₂=20:10 之 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

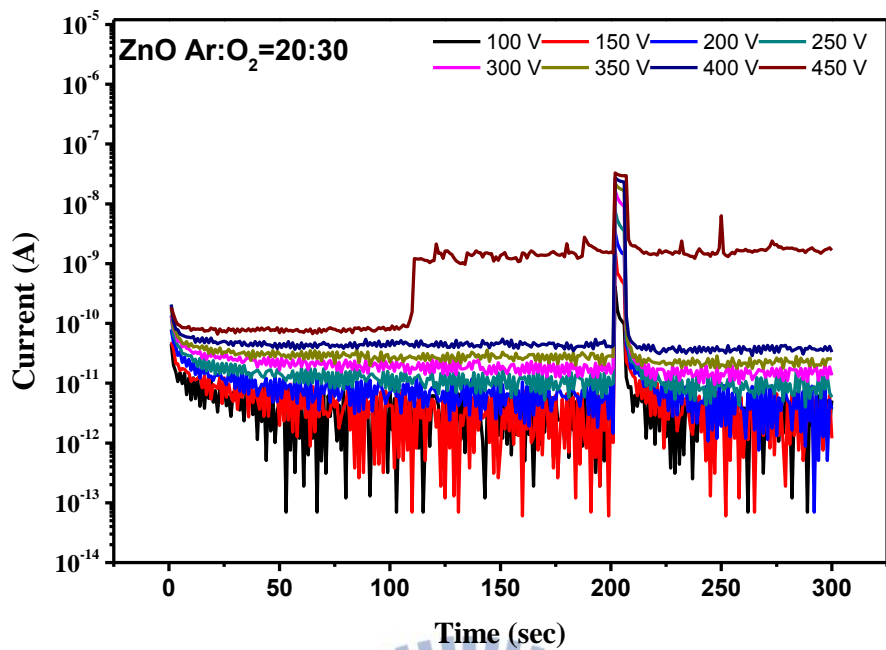


(a)

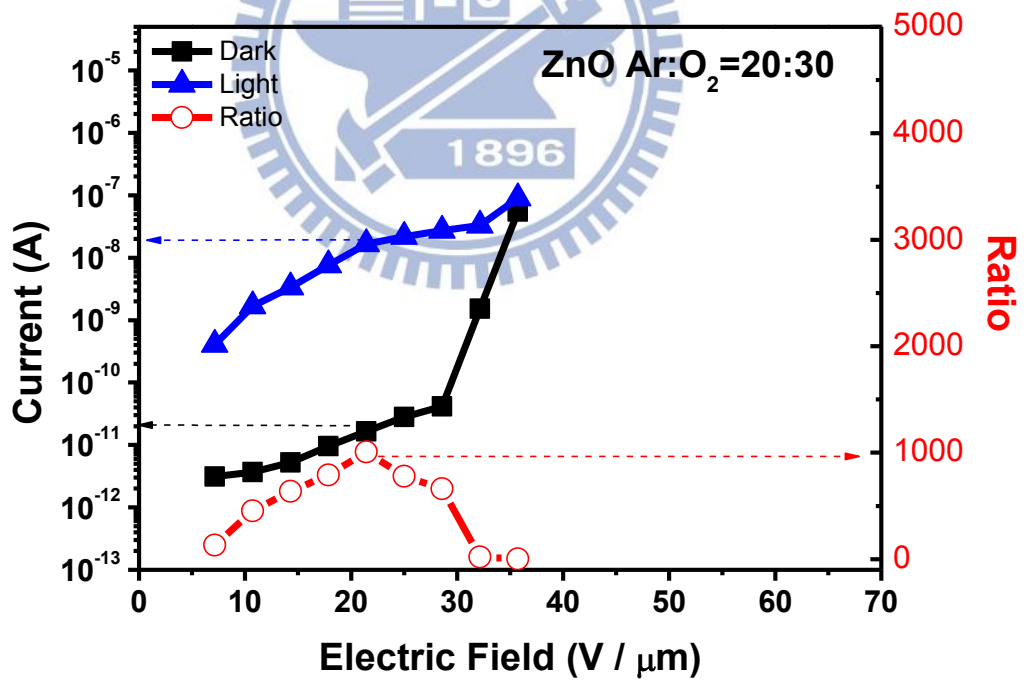


(b)

圖 4-23 ZnO Ar:O₂=20:20 之 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比



(a)



(b)

圖 4-24 ZnO Ar:O₂=20:30 之 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

4.5 ZnO 不同熱處理比較

本實驗的主要是探討，藉由不同熱處理實驗來研究不同氧通量之 ZnO 電洞阻障層是否因為氧空缺而影響 HARP 元件之性能。實驗中，已濺鍍完成之 ZnO 試片(Ar:O₂=20:10)，約 50 nm 厚度，經 100°C 大氣熱處理 30 分鐘與 300°C 大氣熱處理 30 分鐘後，我們比較熱處理對 HARP 元件之光電性能的影響。

實驗結果分析如下，XRD 如圖 4-25 所示，於繞射角度 34~35 度出現一繞射峰值，經 ZnO 之 JCPDS，比對鑑定為 c 軸(002)方向，顯示出 ZnO 熱處理前後，其晶粒大小差不多，結晶性都很好，無明顯差異。而 SEM 如圖 4-26 所示，顯示出 ZnO 熱處理前後，grain size 並無明顯差異。圖 4-27(a)為不同熱處理 ZnO 之 UV-VIS 吸收光譜，經由換算後可得到圖 4-28(b)，無熱處理 ZnO 及 100°C 大氣熱處理 30 分鐘過後能隙皆為 3.16 eV，300°C 大氣熱處理 30 分鐘過後 ZnO 能隙為 3.14 eV，顯示出 ZnO 經高溫熱處理過後，能隙變小。

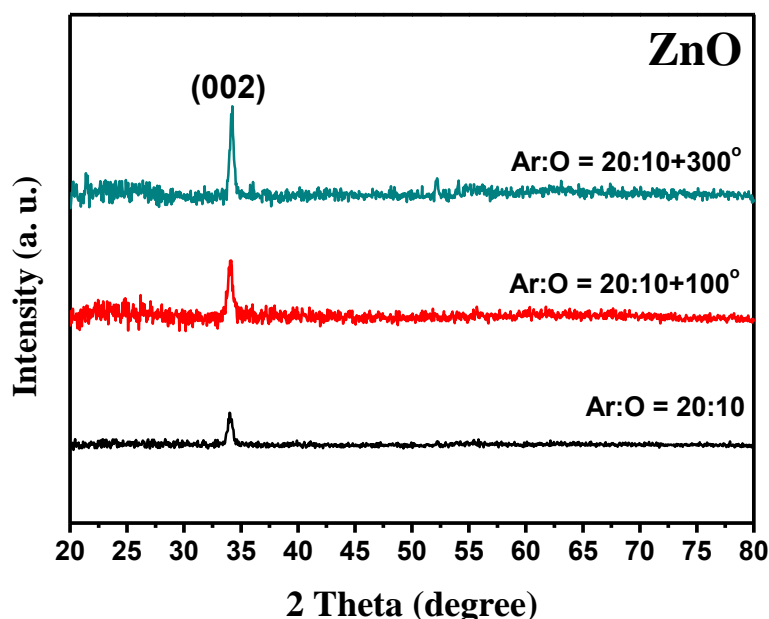
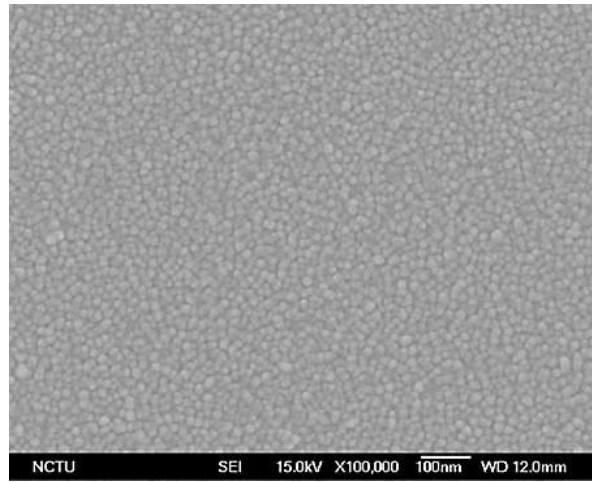
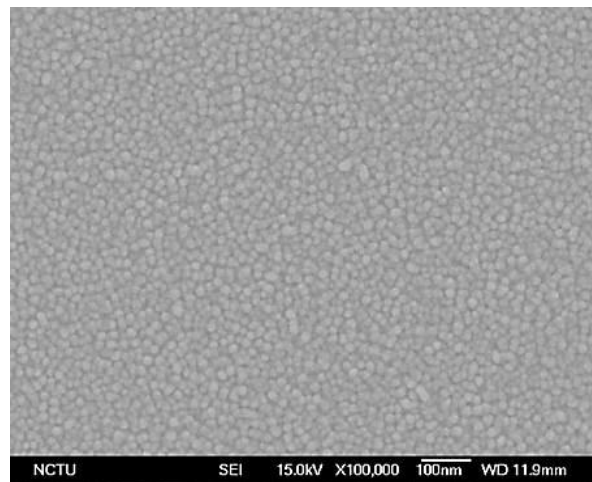


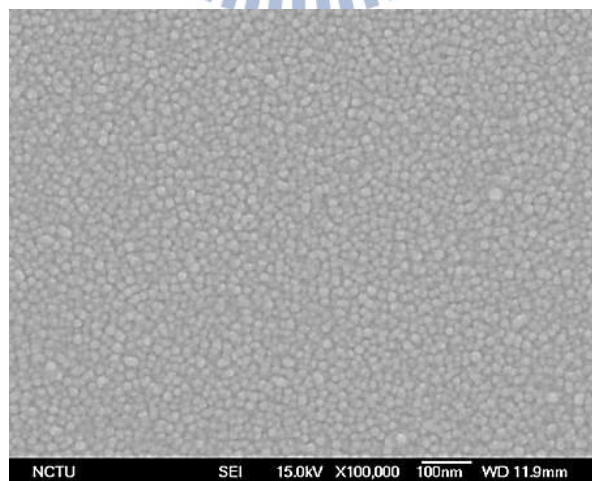
圖 4-25 ZnO 經不同熱處理後之 XRD 分析圖譜



(a)

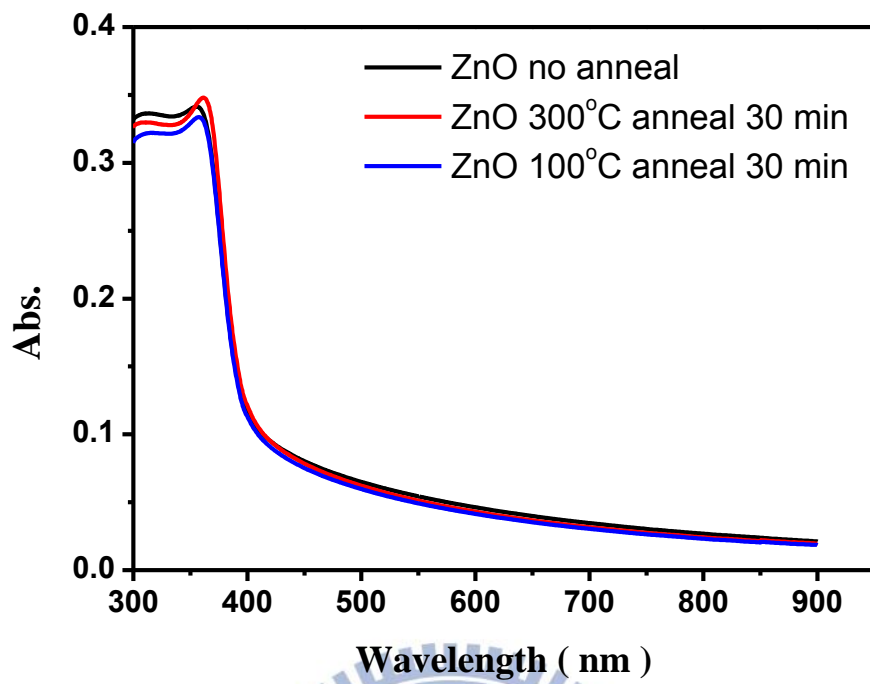


(b)

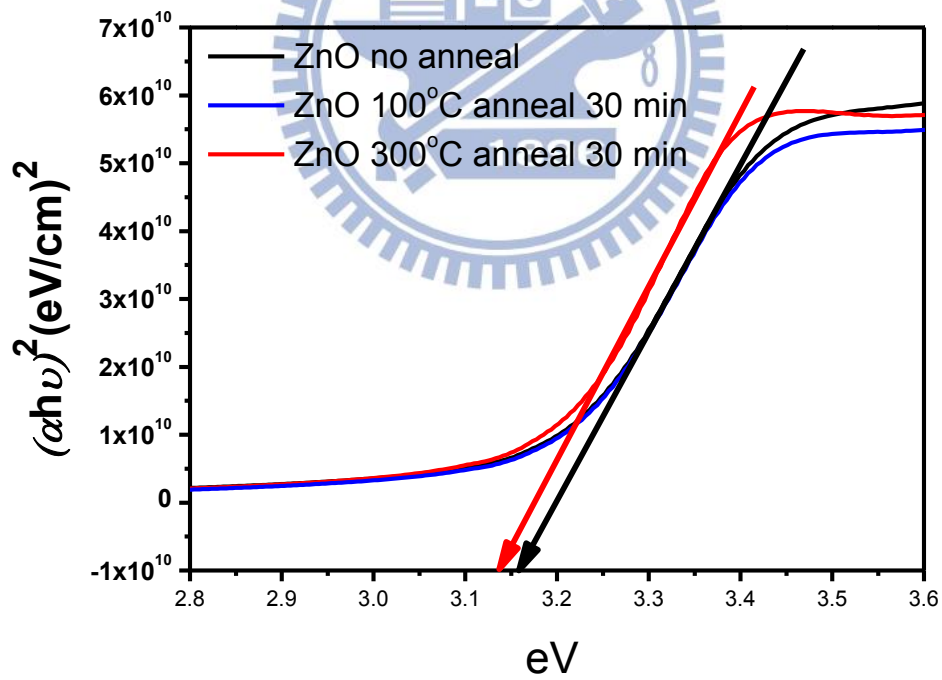


(c)

圖 4-26 ZnO 不同熱處理之 SEM (a)無熱處理 (b)100°C 大氣熱處理 30
(c)300°C 大氣熱處理 30 分鐘



(a)



(b)

圖 4-27 不同熱處理 ZnO 之(a)吸收(b) 能隙光譜

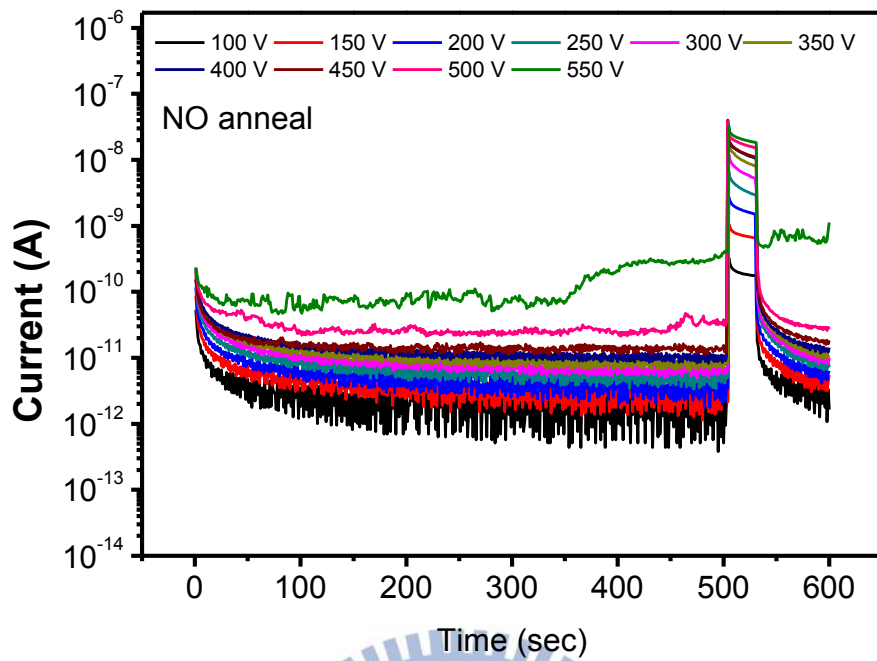
圖 4-28 為沉積 ZnO 後，無熱處理之 HARP 電性分析，圖 4-29 為沉積 ZnO 後，再經由大氣熱處理 100°C 30 分鐘之 HARP 電性分析，圖 4-30 為沉積 ZnO 後，再經由大氣熱處理 300°C 30 分鐘之 HARP 電性分析，在電性分析上，如表 4-5 所示，以相同電場 27 V/ μ m 來看，無熱處理的暗電流約 7.59×10^{-12} A，而熱處理過後暗電流約為 1.6×10^{-11} A，很明顯的暗電流上升了，明電流則差不多。

明暗電流比以未經熱處理的 ZnO 最高，為 3849 倍(電場 31 V/ μ m)，比大氣熱處理 100°C 30 分鐘 2618 倍(19 V/ μ m)與大氣熱處理 300°C 30 分鐘的 1434 倍(15 V/ μ m)來的好。失效電以無熱處理的 ZnO 為最佳，可達到 42 V/ μ m，比大氣熱處理 100°C 30 分鐘(27 V/ μ m)與大氣熱處理 300°C 30 分鐘(35 V/ μ m)來的高。

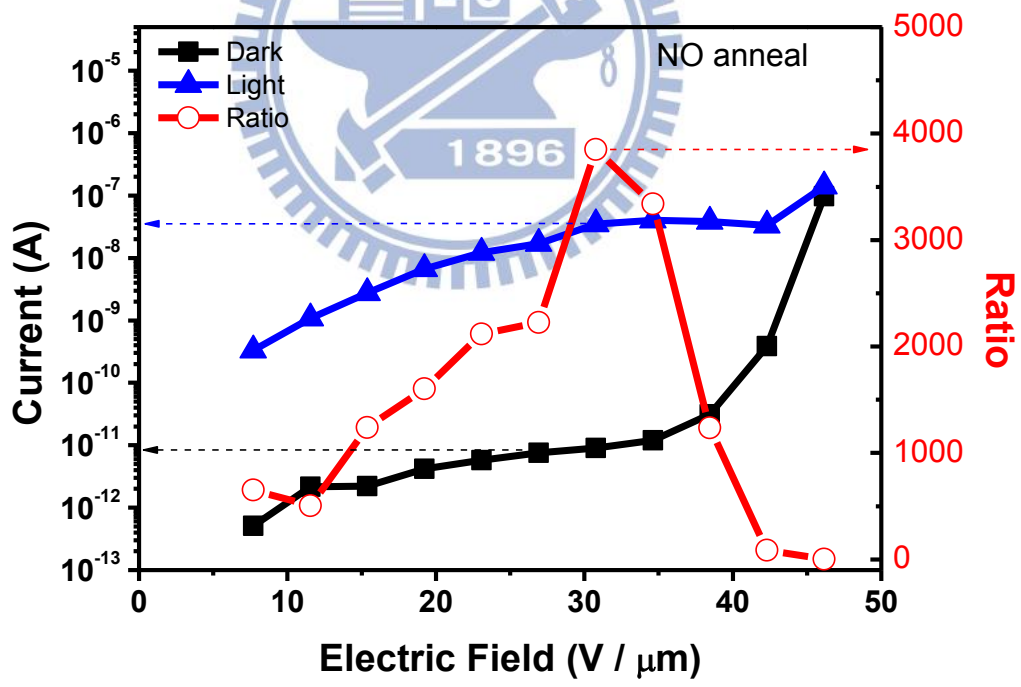
由電性分析結果得知，ZnO 經由熱處理過後，其電性整個變差了，暗電流上升，明暗電流比也下降，失效電場下降，故在本實驗中，以無熱處理過後之 ZnO 為最佳光電性能表現參數，可是經由 XRD、SEM、UV-VIS 分析來看，無法說明為什麼 ZnO 經熱處理過後電性變差，推測出可能的原因是由氧缺陷所造成，使電洞會 trap 在 deep trap 內，形成阻隔電洞的機制，未來還尚需利用深層能階暫態能譜(DLTS)來做進一步缺陷的分析比較。

Electric Field (V / μm)	Dark current (A)	Light current (A)	Ratio	
無熱處理	8	5.10×10^{13}	3.32×10^{10}	651
	12	2.15×10^{12}	1.08×10^9	504
	15	2.21×10^{12}	2.74×10^9	1239
	19	4.17×10^{12}	6.69×10^9	1604
	23	5.75×10^{12}	1.22×10^8	2117
	27	7.59×10^{12}	1.69×10^8	2227
	31	9.04×10^{12}	3.48×10^8	3849 (Max)
	35	1.20×10^{11}	4.01×10^8	3338
	38	3.10×10^{11}	3.84×10^8	1236
	42	3.89×10^{10}	3.33×10^8	86
46	9.74×10^8	1.40×10^7	1	
大氣熱處理 100°C 30分鐘	8	6.30×10^{13}	2.88×10^{10}	457
	12	1.84×10^{12}	1.00×10^9	546
	15	2.21×10^{12}	2.95×10^9	1335
	19	4.24×10^{12}	1.11×10^8	2618 (Max)
	23	6.58×10^{12}	1.48×10^8	2249
	27	1.66×10^{11}	1.88×10^8	1136
大氣熱處理 300°C 30分鐘	8	5.70×10^{13}	2.78×10^{10}	488
	12	1.39×10^{12}	9.95×10^{10}	716
	15	1.90×10^{12}	2.72×10^9	1434 (Max)
	19	5.12×10^{12}	6.54×10^9	1277
	23	9.10×10^{12}	1.14×10^8	1251
	27	1.61×10^{11}	1.37×10^8	854
	31	2.66×10^{11}	1.62×10^8	610
35	3.84×10^{10}	2.24×10^8	58	

表 4-5 ZnO 不同熱處理比較電性量測

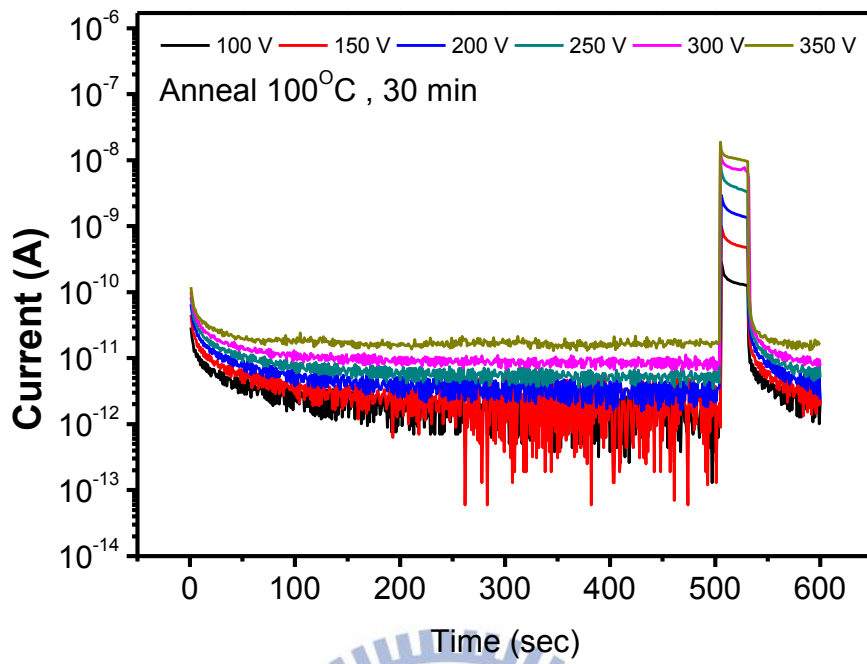


(a)

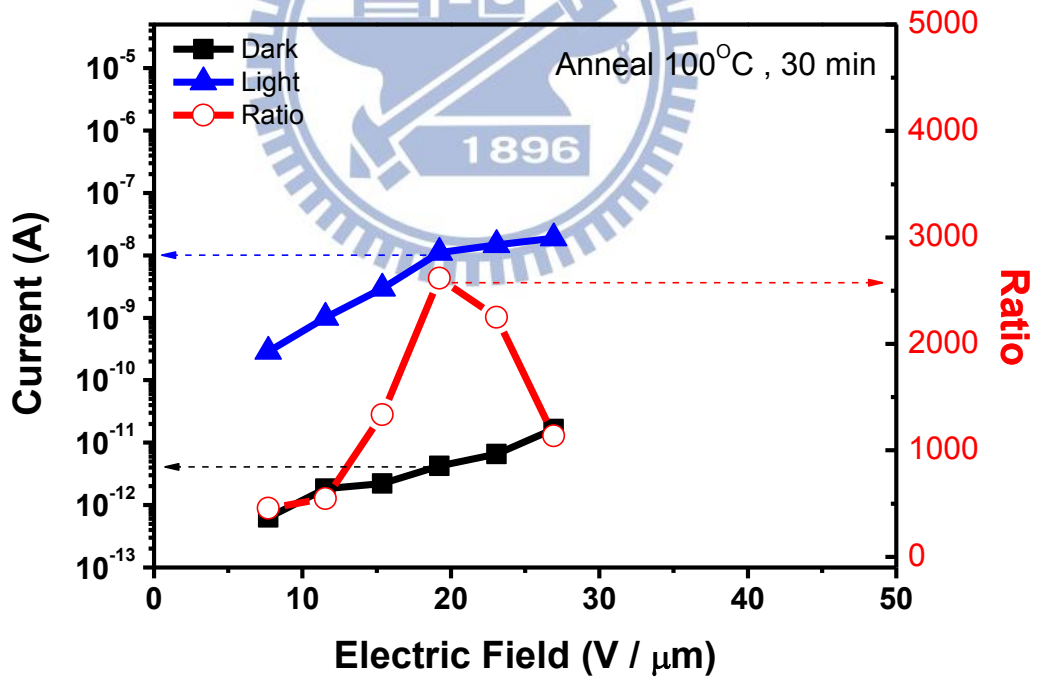


(b)

圖 4-28 ZnO 無熱處理 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

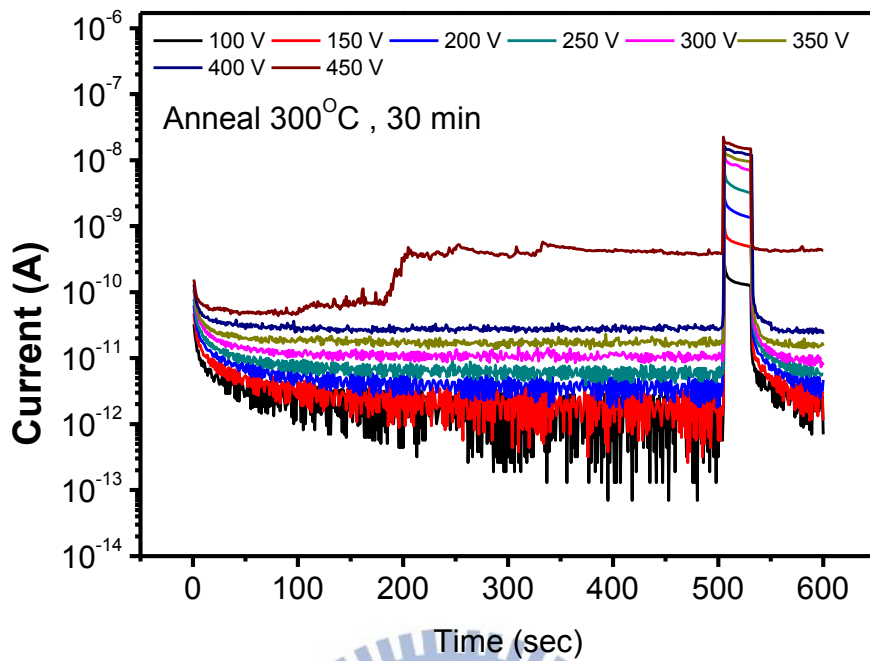


(a)

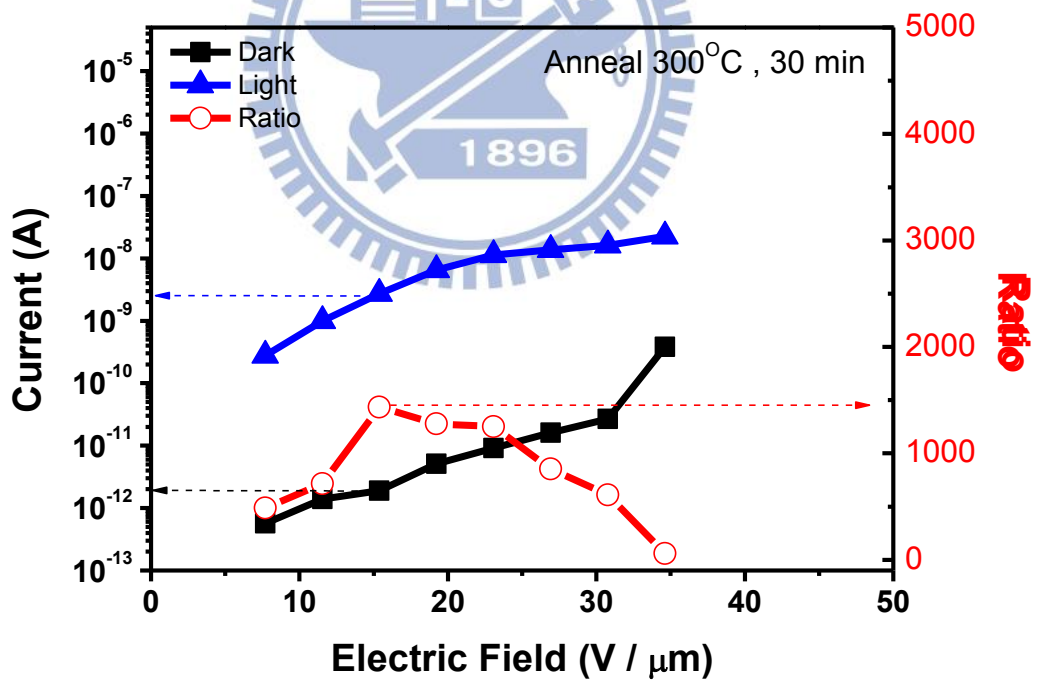


(b)

圖 4-29 ZnO 大氣熱處理 100°C 30 分鐘 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比



(a)



(b)

圖 4-30 ZnO 大氣熱處理 300°C 30 分鐘 (a)I-T (b)I-V 與明暗電流比

第五章 結論

由於 HARP 元件需有很高的光電轉換增益和極小的雜訊，而其中暗電流是劣化影像品質的主要條件，本研究是利用濺鍍之方式沉積電洞阻障層(CeO_2 & ZnO)，並控制氧流量來改變氧空缺進而降低暗電流以提升明暗電流比，由實驗結果得知結論如下：

- (1) 在有無電洞阻障層比較實驗中證實了添加了 CeO_2 或 ZnO 電洞阻障層後，能夠降低暗電流、及提高失效電場與提高明暗電流比的功用，對於 HARP 元件性能有突破性的改善。
- (2) 在電洞阻障層(CeO_2)改變氧通量實驗中，發現隨著 CeO_2 氧通量愈高，其暗電流愈高，失效電場也愈低，推測出可能的原因是由氧缺陷所造成，使電洞會被 deep trap 捕獲，形成阻隔電洞的機制。
- (3) 由 CeO_2 不同熱處理比較實驗中我們得知真空熱處理 200°C 30 分鐘之 CeO_2 為本實驗最佳光電性能表現參數，擁有較高的失效電場，推測可能原因是在真空熱處理過程中，阻隔了氧氣的進入，而形成了較多的氧空缺，使其結晶性變好，而影響了 HARP 元件之光電性能。
- (4) 在電洞阻障層(ZnO)改變氧通量實驗中，以 $\text{Ar}:\text{O}_2=20:20$ 為最佳光電性能參數，由 AFM 來看，以氧通量 $\text{Ar}:\text{O}_2=20:20$ 之 AFM 表現最為粗糙，PL 顯示其缺陷最多，因此， ZnO 表面粗糙度與缺陷多寡證實會影響到 HARP 元件之光電性能。
- (5) 在電洞阻障層(ZnO)熱改質實驗中，可發現 ZnO 經由熱處理過後，薄膜結晶性並無明顯變化，但其電性整個變差了，暗電流上升，明暗電流比也下降，失效電場下降，由本實驗結果得知， ZnO 經熱處理過後並不會使 HARP 元件光電性能變好。

第六章 未來工作

(1)現行非晶硒玻璃轉換溫度約 40~50°C，其容易在製程或量測上的高溫而產生結晶，文獻中提到非晶硒參雜 0.2~0.5%元素砷，可有效使非晶硒薄膜的玻璃轉換溫度提高，如表 6-1 所示。未來非晶硒將以不純物參雜，添加 As、P(與 As 同族元素)...等雜質，增加熱穩定性，提升 HARP 元件光電性能。[13]

性質	a-Se	a-As ₂ Se ₃
密度(g/cm ³)	4.29	4.55
玻璃轉換溫度(DSC 5°C/min)	50°C	~180°C
結晶溫度(DSC 5°C/min)	100°C	300°C
光學能隙 (eV)	2.5	1.8
電阻率(Ω-cm)	10 ¹⁴	10 ¹²

表 6-1 a-Se 及 a-As₂Se₃ 物理性質[13]

(2)在電洞阻障層改質實驗中，ZnO 薄膜存在著許多的缺陷(defect)，其中包括外來之雜質缺陷及原生(native)之缺陷，截至目前為止，關於 ZnO 材料應用在 HARP 元件上的研究仍然不多，雖然經實驗證實，缺陷多寡會影響到 HARP 元件之光電性能，但無法分析是何種缺陷造成，因此未來在缺陷分析上，利用深層能階暫態能譜(DLTS)之量測結果，可用來說明電洞阻障層 ZnO 不同氧通量所造成的缺陷分析。

參考文獻

- [1] G. Navarrete, H. Maquez, L. Cota, J. Siqueiros and R. Machorro, *Appl. Opt.* 2850, 19 (1990).
- [2] G. Juska and K. Arlauskas, *phys. stat. sol.* 389, (a) 59 (1980) 389.
- [3] A. Reznik, S. D. Baranovskii, O. Rubel, G. Juska, S. O. Kasap, Saskatoon, Y. Ohkawa, K. Tanioka, and J. A. Rowlands, *J. Appl. Phys.* 053711, 102 (2007).
- [4] S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, L. Laperriere, A. Reznik and J. A. Rowlands, *Phys. Status Solidi B* 246, 1794–1805, 8 (2009)
- [5] F. Taghibakhsh, K. S. Karim, G. Belev and S. O. Kasap, *IEEE Sensors J.* 51, 9 (2009).
- [6] S. A. Mahmood, M. Z. Kabir, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan and P. Botka, *Appl. Phys. Lett.* 223506, 92 (2008).
- [7] J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani and S. O. Kasap, *Phys. Status Solidi C* S251–S254, 6 (2009).
- [8] K. Kukuchi, Y. Ohkawa, K. Miyakawa, T. Matsubara, K. Tanioka, M. Kubota and N. Egami, *Phys. Status Solidi C* 1-4,1 (2011).
- [9] MOHAMMAD ZAHANGIR KABIR “Modeling of X-ray photoconductors”, PhD_thesis(2005)
- [10] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, “Direct-conversion flat panel X-ray image detectors,” *IEE Proc.-CDS*, 149, pp. 85-96, (2002).
- [11] 孫德翰, 高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器研究碩士論文, 國立交通大學, (2012)
- [12] K. Tanioka. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A* 608, S15-S17. (2009)
- [13] S. O. KASAP, J. A. ROWLANDS “Review X-ray photoconductors and stabilized a-Se for direct conversion digital flat-panel X-ray imag*10detectors”, *J. Mater. sci.* (2000) 179-298.
- [14] 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)
- [15] MOHAMMAD ZAHANGIR KABIR “Modeling of X-ray photoconductors”, PhD_thesis(2005)
- [16] S. O. KASAP, J. A. ROWLANDS “Review X-ray photoconductors and stabilized a-Se for direct conversion digital flat-panel X-ray
- [17] A.A. Joraid, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1268–1273
- [18] H. Kumar, N. Mehta, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012)
- [19] S. O. Kasap, J. “ Lucky drift impact ionization in amorphous semiconductors” *Appl. Phys.*, 96 (2004)
- [20] 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
- [21] Wug-Dong Park, Kenkichi Tanioka “Dependence of Thickness on Avalanche Characteristics of T*10Doped Amorphous Selenium Photoconductive Target” Appl. Phys. 48 (2009)
- [22] L. R. Carley, G. Declerck, F. M. Klaassen “Non-Crystalline halcogenides” Chap.1-2,(2002)
- [23] Biswajit Choudhury, Amarjyoti Choudhury, “ Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles” Materials Chemistry and Physics 131 (2012) 666–671
- [24] D.j.Kim, “Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorit*10structure MO₂ oxide (M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) solid solution” J.Am.Ceram. Soc.72,1415(1989)
- [25] P. J. Pauzauskie, and P. Yang, “Nanowire photonics” Mater. Today 9 (2006)
- [26] Robert Fairman, Boris Ushkov “Semiconducting chalcogenide glass III: applications of chalcogenide glasses”,(2012)
- [27] 張志純, “纖維混合復合材料之應用” (1986)。
- [28]]Oleksandr Bubon, Giovanni DeCrescenzo, John A. Rowlands, Alla Reznik “Amorphous selenium (a-Se) avalanche photosensor with metal electrodes” J.Non-Cryst.Solids.(2012)
- [29] Journal of Non-Crystalline Solids (2012)
- [30] 洪文進,許登貴,萬明安,郭書璋,蘇昭瑾 CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) September. 2005 Vol. 63, No.3, pp.409~418
- [31] 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.
- [32] T.Prasada Rao*,M.C.Santhoshkumar,Applied Surface Science ,255, 4579 (2009)
- [33] I. Hamberg,physical Review B, 30,3240(1984).
- [34] J.M.Shieh, Y.F.Lai,Y.C.Lin, J.Y.Fang 奈米通訊 Photoluminescence: Principles, Structure, and Applications.