

# 國立交通大學

材料科學與工程學系  
奈米科技碩士班

碩 士 論 文

高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器之

氧化鋅電洞阻障層研究

The ZnO Hole Blocking Layer for High-gain Avalanche  
Rushing Photoconductor Devices(HARP) using Amorphous  
Selenium as the Photoconductor

研 究 生：胡 恬

指 導 教 授：潘 扶 民 教 授

中 華 民 國 一 百 零 二 年 七 月

高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器之  
氧化鋅電洞阻障層研究

The ZnO Hole Blocking Layer for High-gain Avalanche Rushing  
Photoconductor Devices(HARP) using Amorphous Selenium as the  
Photoconductor

研究生：胡 恬  
指導教授：潘扶民 博士

Student: Tian Hu  
Advisor: Dr. Fu-Ming Pan

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
奈米科技碩士班  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Graduate Program for Nanotechnology  
Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Nanotechnology

July 2013  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 二 年 七 月

# 高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器之

## 氧化鋅電洞阻障層研究

研究生:胡 恬

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低劑量 X 光檢測器的高增益雪崩式元件 (HARP) 中的氧化鋅電洞阻障層。HARP 元件是以在高電場條件下會發生雪崩倍增效應之非晶質硒(a-Se)做為光導電材料(photoconductor)。在低曝光劑量的 X 光顯影應用上, HARP 元件除了需要具備高靈敏度的特性之外, 也必須有極小的暗電流, 以提升影像對比, 所以 HARP 元件在非晶硒層與正極之間具有電洞阻障層來降低元件的暗電流。本研究以反應性濺鍍的方式製備氧化鋅電洞阻障層。本研究有兩個目標: 第一個目標, 在不影響亮電流大小的情況下, 優化氧化鋅電洞阻障層, 使 HARP 元件有最低的暗電流以達成高的明暗電流比。第二個目標, 藉由改變氧流量與濺鍍時的基板溫度, 探討此兩項製程對於氧化鋅電洞阻障層的影響, 並進一步分析其材料微結構和缺陷的特性與 HARP 元件的暗電流之間的關聯性。根據本研究的實驗結果, 我們推論, 氧化鋅電洞阻障層內部與氧空穴有關的深層電洞捕獲能階, 能夠捕獲從正極注入的電洞, 達成降低 HARP 元件暗電流的功效。

關鍵詞: 非晶硒、暗電流、X 光檢測器、雪崩倍增、氧化鋅、電洞阻障層、氧空穴

## Abstract

This research fabricated high-gain avalanche rushing amorphous photoconductors (HARP) for medical low dose X-ray detector applications, using amorphous selenium (a-Se) as the photoconductive layer. The greatest advantage of a-Se is its high photoconversion efficiency result from avalanche multiplication under high electric field. For application of low dose X-ray exposure, HARP devices should have a high photoconversion gain with a very low dark current so that a high image contrast can be obtained. In order to reduce dark current, a hole blocking layer is used between the photoconductive layer and the anode of HARP device. Here are two goals of this research about ZnO hole blocking layer prepared by rf magnetron reactive sputter deposition. First, we optimized the ZnO hole blocking layer. Second, by changing the oxygen flow rate and substrate temperature during deposition, we investigate how these parameter affect the ZnO hole blocking layer and discover the relationship between the microstructure and traps of ZnO hole blocking layer and the dark current of HARP. We concluded that because the deep hole traps related to oxygen vacancy in ZnO hole blocking layer can prevent hole from injecting into the photoconductive layer, the dark current of HARP can be reduce if ZnO hole blocking layer is introduced in HARP.

Keywords : amorphous Se, dark current, x-ray detector, avalanche multiplication, ZnO, hole blocking layer, oxygen vacancy

## 誌謝

首先感恩指導教授潘博士非常用心的帶領我，讓我得以一窺學術研究的殿堂，除了研究方向的帶領以及許多實驗結果的討論，讓我學習到解決問題以及做學問的方法之外，也很感恩老師對於我在待人處事上的提醒以及建議，讓我看見自己的盲點與缺點。還有，老師平時幽默的言語，以及對我們學生們的關懷和噓寒問暖，這些我也都點滴在心裏，永遠不會忘記。

再來要感謝的是實驗室的好夥伴們：感謝東原學長在許多實驗操作和儀器使用經驗的傳承和用心地指導，以及研究心得的分享。感恩昱儒學長對於我碩士論文規劃和寫作上面給的許多有用的建議。感謝德翰、小杰、心弘在我懵懵懂懂的碩一時期，在許多方面，不管是課業上還是研究上的提醒、幫助以及關心。感謝榮傑學長和正一在實驗上的幫忙和研究心得的分享。感謝均晏在這兩年各方面的陪伴和互相扶持，感謝逸傑和仲軒，為我們的研究生活增添笑點和歡樂，壓力大的時候跟均晏、逸傑和仲軒瞎聊真的會放鬆很多，感謝你們一直以來對我如此真心的鼓勵和支持，這份友誼我永遠放在心裡。感謝文賢學長總是在大咪時不厭其煩地仔細聆聽我們每個學弟妹的報告，並且提出許多有建設性的建議。感謝肇誠學長總是在大咪的時候為沉重的氣氛帶來歡樂與活力。感謝宥浦學長總是很慷慨的提供 NDL 的機台的協助，以及在我感到迷惘的時候，鼓勵我，並且提醒我什麼才是人生的真實義。

再來是感謝同樣來自清大材料 11 級的同学：感謝心如和育翠在許多公用分析儀器的使用經驗上的分享和協助。感謝谷神總是不厭其

煩地給予有關 TEM 分析的協助和解惑。

雖然交大材料對我來說還是不如清大熟悉，但是很幸運的我在這邊認識了許多很不錯的人以及知心的好友，陪伴我度過每個低潮。感謝幽默的呂明蔚學長在 EDX 的使用技巧上細心的指導，感謝熱心的周輔宣學長不厭其煩地指導我有關 AFM 的理論和操作技巧，感謝魏伶容學姊和邱坤安學長在拉曼圖譜分析上給予我的教導，感謝林郁斌學長在 PL 儀器使用上許多小細節的提醒以及建議。也感謝好同學思渝、舜強和筱淋，有你們陪伴的這兩年，豐富了我的生活，也讓我不至於跟奈米所的熱情與八卦脫節。

最後要感謝的是我的家人和柏宇。感謝爸、媽、和弟弟給我精神上的支持和實質上的幫助。感謝外公外婆雖然完全聽不懂研究生的生活面貌是什麼，每次我回台北卻總是要關心我，問我過得如何。感謝柏宇跟我一起分享彼此生活中酸甜苦辣的心情和對我的體貼與關心。感謝堂姊、小阿姨、三阿姨以及許許多多的親戚一直以來對我的關心和加油打氣。

這兩年對我來說，有衝擊、有體悟、有成長、也有感慨。我很珍惜在這裡所擁有的每個或深或淺的緣分，不管將來我到了哪裡，成為了什麼樣的人，由這些緣份所拼湊出的每個片段回憶，都是我內心獨一無二的瑰麗。

# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	xv
Chapter 1 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	5
Chapter 2 理論基礎與文獻回顧.....	7
2.1 HARP 非晶硒疊層膜之應用與演進.....	7
2.1.1 低照明環境之攝像管.....	7
2.1.2 醫療感光顯影系統.....	10
2.2 非晶硒.....	17
2.2.1 硒的化學與物理性質.....	17
2.2.2 非晶硒之相變化導致 HARP 元件失效的原因.....	18
2.2.3 量子效率與雪崩效應.....	21

2.2.4	提升元件效能之摻雜物 .....	27
2.3	電洞阻障層 .....	30
2.3.1	二氧化鈺 .....	32
2.3.2	氧化鋅 .....	33
2.4	金屬薄膜之濺鍍成長模型 .....	39
Chapter 3	實驗內容與儀器介紹 .....	41
3.1	HARP 元件製備流程 .....	41
3.2	薄膜製程儀器 .....	48
3.2.1	熱阻式蒸鍍機 .....	48
3.2.2	射頻磁控濺鍍機 .....	48
3.2.3	電子槍金屬蒸鍍系統 .....	50
3.3	光電特性量測系統 .....	51
3.4	材料分析 .....	53
3.4.1	場發射掃描式電子顯微鏡 .....	53
3.4.2	低掠角 X 光繞射儀 .....	53
3.4.3	光致螢光激發光譜儀 .....	54
3.4.4	X 光光電子能譜儀 .....	56
3.4.5	顯微拉曼光譜儀 .....	58
3.4.6	原子力顯微鏡 .....	59
Chapter 4	實驗結果與討論 .....	63
4.1	濺鍍時之氧通量對氧化鋅電洞阻障層的影響 .....	63



4.1.1	場發射掃描式電子顯微鏡分析 .....	63
4.1.2	低掠角 X 光繞射分析 .....	65
4.1.3	光致螢光激發光譜分析 .....	67
4.1.4	X 光光電子能譜分析 .....	69
4.1.5	拉曼光譜分析 .....	71
4.1.6	原子力顯微鏡分析 .....	72
4.1.7	光電特性量測 .....	75
4.2	沉積時之基板溫度對氧化鋅電洞阻障層之影響 .....	84
4.2.1	場發射掃描式電子顯微鏡分析 .....	84
4.2.2	低掠角 X 光繞射分析 .....	86
4.2.3	光致螢光激發光譜分析 .....	88
4.2.4	原子力顯微鏡分析 .....	91
4.2.5	光電特性量測 .....	94
4.3	總結 .....	103
4.3.1	暗電流 .....	103
4.3.2	失效電場 .....	104
Chapter 5	結論 .....	106
Chapter 6	未來工作 .....	107
Chapter 7	參考文獻 .....	108

## 圖目錄

圖 1-1 a-Se FPXI 應用於乳房攝影系統示意圖[4]。.....	3
圖 1-2 a-Se 與 a-Si:H 在各電場下雪崩效應的比較[5]。.....	3
圖 1-3 a-Se 和各種做為 FPXI 的多晶光導電層材料的暗電流密度[1]。.....	4
圖 2-1 不同靶電壓下 HARP 攝像管之亮電流與暗電流特性[2]。.....	8
圖 2-2 首次出現實驗性之 HARP 真空攝像管原型[2]。.....	8
圖 2-3 彩色相機(NTSC)所產生的顯示器圖像(照度 0.3 lx, 光圈 F1.7)。(a)由 HARP 相機拍攝(b)由 CCD 相機拍攝[12]。.....	9
圖 2-4 超靈敏度新超級 HARP 相機電子束掃描區域內部構造圖[11]。.....	10
圖 2-5 主動陣列平板 X 光感測器(active matrix flat panel X-ray imager)[15]。...	12
圖 2-6 主動陣列平板 X 光感測器(active matrix flat panel X-ray imager)單一像素示 意圖[10]。.....	12
圖 2-7 SHARP-AMFPI(scintillator HARP active matrix flat panel imager) [16]。.....	14
圖 2-8 含分散電阻層之單一像素固態電極 HARP 元件結構[18] (二氧化銻層厚 10 nm, 非晶硒層厚 15 $\mu\text{m}$ , 三硫化二銻層厚 0.5 nm, 金屬電極大小 0.8 $\text{mm}^2$ )。.....	16
圖 2-9 雪崩效應之 gain 隨著施加電場的變化(a)理論計算結果與固態電極元件量 測結果之比較(b)固態電極元件與電子束掃描之 HARP 元件量測結果之比較 [18]。.....	16
圖 2-10 (a)~(e)構成結晶硒的同素異形體的分子結構(f)構成非晶硒的分子結構。 原子之間距離的單位為 pm[20]。.....	18
圖 2-11 時間—溫度—結晶 圖(TTC diagram)[15]。橫軸是時間, 縱軸是溫度, 兩	

軸之間分成 a-Se(非晶硒)與 c-Se(結晶硒)的區域;圖中標示 “rapid discharge” 的虛線表示高電流流經非晶硒，圖中標示 “slow discharge” 的虛線表示低電流流經非晶硒。而不論是 rapid discharge 還是 slow discharge 的情況，因為元件皆在室溫下運作，所以假設非晶硒層散熱的速率是一樣的，如此一來，rapid discharge 的情況在非晶硒內累積焦耳熱的速度會比散熱的速度快很多，因此如圖中 rapid discharge 的箭頭方向所示，非晶硒有可能會跨越到結晶硒的區域，表示有可能發生相變化；而 slow discharge 的情況因為低電流累積焦耳熱的速度跟散熱速度比起來差不多，因此如 TTC 圖所示，圖中 slow discharge 的箭頭方向並無機會從非晶硒跨越到結晶硒的區域，表示不會發生相變化。.....20

圖 2-12 因為外加電場而降低之熱載子之間的庫倫障蔽[22]。.....22

圖 2-13 圓圈以及交叉符號為在不同電場以及不同波長照射下量測到的量子效率，(圓圈符號是厚度 3.4  $\mu\text{m}$  非晶硒的結果，交叉符號是厚度 44  $\mu\text{m}$  非晶硒的結果)，實線為由 Onsager mechanism 理論推導出的量子效率。 $r_0$  為不同激發光之波長所引起的電子電洞對的 initial separation[22]。.....23

圖 2-14 載子之量子效率與電場之關係(不同厚度之非晶硒電洞貢獻之量子效率： $\bullet$ 4， $\times$ 7， $+$ 33， $\square$ 103  $\mu\text{m}$ ；不同厚度之非晶硒電子貢獻之量子效率： $\blacktriangle$ 4， $\circ$ 5， $\nabla$ 59  $\mu\text{m}$ ) [23]。.....26

圖 2-15 不同厚度之非晶硒最高可能達到之電場(圓圈符號：實驗值；實線：理論計算值) [23]。.....26

圖 2-16 Te 在元件厚度方向上之濃度分布情形[14]。.....29

圖 2-17 如圖 2-16 之 Te 濃度分布的能帶模型[14]。.....29

圖 2-18 HARP 元件之電洞阻障結構的能帶模型示意圖[33]。.....31

圖 2-19 n-i-p 疊層膜結構與暗電流操作模式下的內部電場分布[10]。	32
圖 2-20 螢石結構圖[35]。	33
圖 2-21 氧化鋅的晶體結構(a)Cubic rocksalt；(b)Cubic zinc blend；(c)Hexagonal wurtzite(灰色圓球代表鋅原子，黑色圓球代表氧原子) [36]。	34
圖 2-22 根據 First- principles 理論計算之氧化鋅本質缺陷的生成能，其為費米能階的函數，費米能階為 0 處，是價帶頂端：(a)在富鋅環境下(b)在富氧環境下[36]。	36
圖 2-23 與氧空缺有關之氧化鋅少數載子捕獲能階之 DLTS 訊號[43]。	38
圖 2-24 Thornton 所提出的薄膜之濺鍍成長模型[46]。	40
圖 3-1 HARP 元件製備流程圖。	42
圖 3-2 本研究所使用之反應性濺鍍系統。	43
圖 3-3 本研究之實驗所使用之熱阻式蒸鍍系統。	46
圖 3-4 本研究之實驗所使用之旋轉塗佈機。	47
圖 3-5 磁控濺射原理圖[6]。	50
圖 3-6 HARP 元件之明暗電流量測系統示意圖。	51
圖 3-7 明暗電流量測方法與數據處理方法。	52
圖 3-8 低掠角 X 光繞射法示意圖。	54
圖 3-9 固態發光材料中可能之躍遷現象，圖中實心圓點代表電子，空心圓點為電洞。實線表示放光過程，虛線則為非放光過程[51]。	56
圖 3-10 原子內光電效應之示意圖[52]。	57
圖 3-11 拉曼散射的三種過程[53, 55]。	59
圖 3-12 AFM 基本架構與控制系統[49]。	62
圖 4-1 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的 SEM 影像(a)5 sccm(b)10	

sccm(c)20 sccm(d)30 sccm(e)40 sccm(f)50 sccm。.....	64
圖 4-2 不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層低掠角 X 光繞射分析圖譜。.....	66
圖 4-3 不同氧通量濺鍍之氧化鋅薄膜的光致螢光激發光譜。.....	68
圖 4-4 不同氧通量濺鍍之氧化鋅薄膜的綠光對紫外光之比值。.....	68
圖 4-5 不同氧通量濺鍍之氧化鋅 O 1s 電子束縛能譜圖。.....	70
圖 4-6 不同氧通量濺鍍之 ZnO 其 Oa、Ob 與 Oc 相對於 O 1s 能譜的面積比。.....	71
圖 4-7 不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層拉曼光譜(由下而上分別為:5 sccm、 10 sccm、20 sccm、30 sccm、40 sccm、50 sccm)。.....	72
圖 4-8 不同氧通量濺鍍之氧化鋅 3D AFM 表面形貌分析(面積大小: 100 nm × 100 nm):(a)氧通量 5 sccm(b)氧通量 10 sccm(c)氧通量 20 sccm(d) 氧通量 30 sccm(e)氧通量 40 sccm(f)氧通量 50 sccm。.....	73
圖 4-9 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅之表面 $R_{max}$ 粗糙度。.....	74
圖 4-10 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅之表面 $R_q$ 粗糙度。.....	74
圖 4-11 無電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。.....	76
圖 4-12 無電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。.....	76
圖 4-13 氧通量 5 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。.....	77
圖 4-14 氧通量 5 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。.....	77
圖 4-15 氧通量 10 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。.....	78
圖 4-16 氧通量 10 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。.....	78
圖 4-17 氧通量 20 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。.....	79
圖 4-18 氧通量 20 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。.....	79
圖 4-19 氧通量 30 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。.....	80
圖 4-20 氧通量 30 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。.....	80

圖 4-21 氧通量 40 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。	81
圖 4-22 氧通量 40 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。	81
圖 4-23 氧通量 50 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。	82
圖 4-24 氧通量 50 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。	82
圖 4-25 不同氧通量沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件在各電場下的暗電流比較。	83
圖 4-26 不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層 SEM 分析：(a)、(c)與(e)分別是以氧通量 5 sccm 基板溫度 25 °C、100 °與 C 250 °C 所沉積；(b)、(d)與(f)分別是以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C、100 °與 C 250 °C 所沉積。	85
圖 4-27 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度來沉積之氧化鋅電洞阻障層低掠角 XRD 分析。	87
圖 4-28 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度來沉積之氧化鋅電洞阻障層低掠角 XRD 分析。	88
圖 4-29 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層之 PL 光譜。	89
圖 4-30 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層之 PL 光譜。	90
圖 4-31 以不同基板溫度濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的綠光對紫外光之比值(方形符號：氧通量 5 sccm；圓形符號：20 sccm)。	90
圖 4-32 不同基板溫度沉積之氧化鋅 3D AFM 表面形貌分析(面積大小：100 nm × 100 nm)：(a)、(c)與(e)為以氧通量 5 sccm 沉積，基板溫度分別為 25 °C、100°C、250°C；(b)、(d)與(f)為以氧通量 20 sccm 沉積，基板溫度分別為 25 °C、100°C、250°C。	92

圖 4-33 氧通量 5 sccm(方形符號)與氧通量 20 sccm(圓形符號)改變不同基板溫度之 $R_{max}$ 粗糙度變化情形。 .....	93
圖 4-34 氧通量 5 sccm(方形符號)與氧通量 20 sccm(圓形符號)改變不同基板溫度之 $R_{max}$ 粗糙度變化情形。 .....	93
圖 4-35 以氧通量 5 sccm 基板溫度 25°C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。 .....	95
圖 4-36 以氧通量 5 sccm 基板溫度 25°C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。 .....	95
圖 4-37 以氧通量 5 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。 .....	96
圖 4-38 以氧通量 5 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。 .....	96
圖 4-39 以氧通量 5 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。 .....	97
圖 4-40 以氧通量 5 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。 .....	97
圖 4-41 以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。 .....	98
圖 4-42 以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。 .....	98
圖 4-43 以氧通量 20 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。 .....	99
圖 4-44 以氧通量 20 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V	

圖。	.....	99
圖 4-45 以氧通量 20 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。	.....	100
圖 4-46 以氧通量 20 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。	.....	100
圖 4-47 氧通量 5 sccm 以不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件在 各電場下的暗電流比較。	.....	101
圖 4-48 氧通量 20 sccm 以不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件 在各電場下的暗電流比較。	.....	101





# 表目錄

表 2-1 摻雜砷和氯對於非晶硒之載子傳輸性質的影響(箭頭數目代表的是影響的強度)[26]。 .....	28
表 3-1 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層沉積參數。 .....	44
表 3-2 以氧通量 5 sccm 濺鍍不同基板溫度之電洞阻障層沉積參數。 .....	44
表 3-3 以氧通量 20 sccm 濺鍍不同基板溫度之電洞阻障層沉積參數。 .....	44
表 4-1 具有不同氧通量沉積之氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件失效電場比較。 .....	83
表 4-2 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度沉積之電洞阻障層 HARP 元件失效電場比較。 .....	102
表 4-3 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度沉積之電洞阻障層 HARP 元件失效電場比較。 .....	102

# Chapter 1 緒論

## 1.1 前言

平板 X 光感測器(Flat panel x-ray imagers, 簡稱為 FPXI)在醫療成像上最主要的應用為乳房攝影(mammography)、胸腔攝影(chest radiology)、血管造影(angiography)、電腦斷層掃描(computed tomography)[1]

在製程上，滿足做為 FPXI 的光導電層(photoconductor)的第一個條件為必須能夠以低成本的方式做品質良好、厚度足夠並且均勻的大面積沉積(例如：應用於乳房攝影的 FPXI 面積為 24 cm × 30 cm)；第二個條件則是因為感光層是沉積在玻璃基板上的 TFT-AMA，所以沉積時的基板溫度也不能過高。因此單晶的感光層在製程上就顯得相當不具優勢，目前在學術研究的領域上主要由非晶或是多晶的材料做為 FPXI 的光導電層，例如：a-Se(amorphous selenium)、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ (CZT)、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbO}$ 。除了必須滿足前面所述的兩個條件，應用於人體不同組織部位的 FPXI，光導電層材料的選擇就必須有所不同，例如：高原子序的材料如  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{CdZnTe}$  較適用於必須使用較高能量的 X 光胸腔攝影與血管造影；而乳房攝影因為屬於例行性的檢查，必須為低輻射劑量，因此較適合的材料為非晶硒。

儘管如此，非晶硒因為具有許多的優點，FPXI 醫療感光成像系統的製造商仍然視穩定化非晶硒(非晶硒摻雜 0.3% 砷和幾 ppm 之氯)為 FPXI 之感光層的首選。非晶硒相較於其餘應用在 FPXI 的感光材料的

優點如下：

1. 穩定化之非晶硒可用傳統電阻式熱蒸鍍之方法沉積大面積且均勻的薄膜(例如：40 cm × 40 cm 甚至是更大)
2. 鍍膜過程不需要將基板溫度升至超過 60°C
3. 具有相當高的雪崩效應(參考圖 1-2)，所以能夠為元件帶來高靈敏度
4. 在使得 charge collection efficiency 夠高的電場下，相較於其他多晶的感光層，有較低的暗電流(參考圖 1-3)。

然而，為了達到在不影響亮電流的情況下降低暗電流的效果，在非晶硒與正極和負極之間會分別加入二氧化銻電洞阻障層與三硫化二銻電子阻障層，而此「正極—二氧化銻電洞阻障層—穩定化非晶硒—三硫化二銻電子阻障層—負極」的結構概念，最早是源自於 Kubota 等人於真空攝像管的研究[2]，他們稱此結構為高增益雪崩式光感測器 HARP(High-gain Avalanche Rushing Amorphous Photoconductor device)。

截至目前，固態式電極之 HARP 元件最新穎的發展為將電子阻障層省略，加入分散電阻層，除了不會影響光電流的大小之外，可有極低的暗電流與提高失效電場的優點[3]。

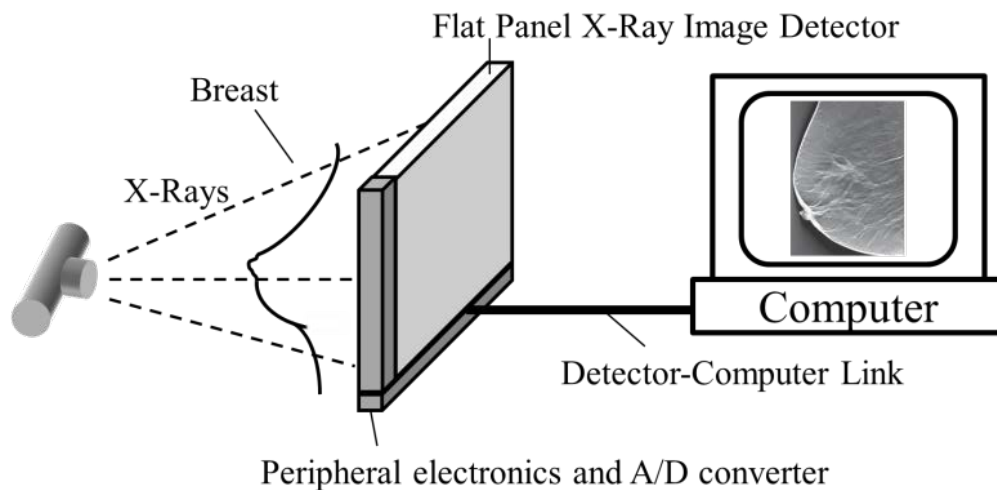


圖 1-1 a-Se FPXI 應用於乳房攝影系統示意圖[4]。

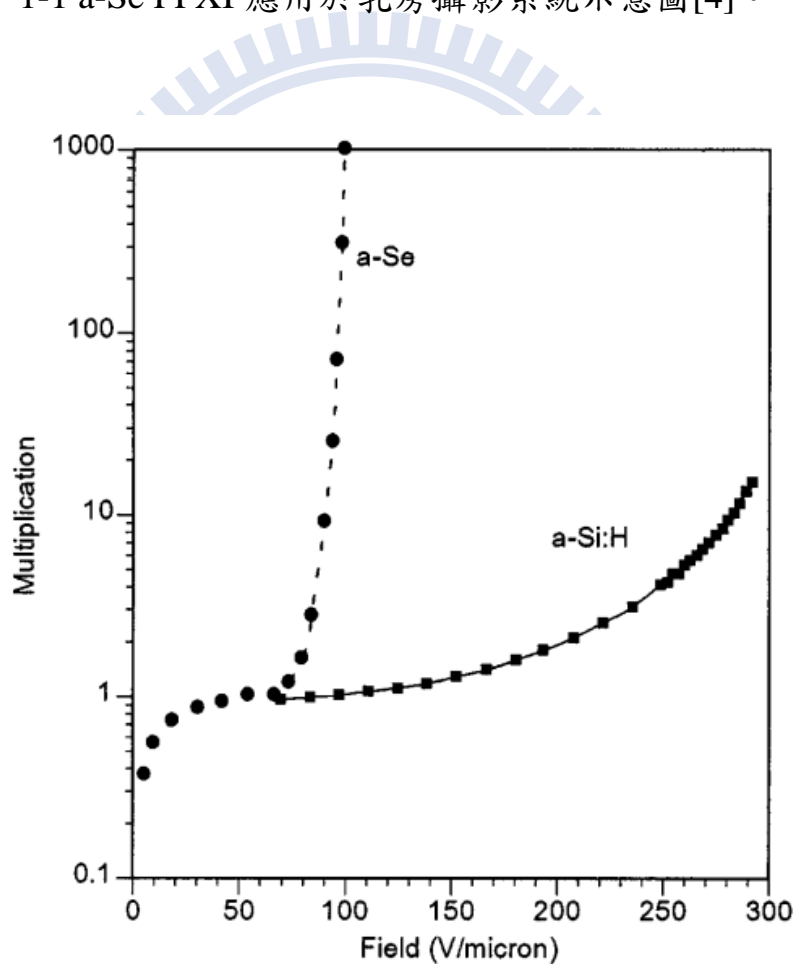


圖 1-2 a-Se 與 a-Si:H 在各電場下雪崩效應的比較[5]。

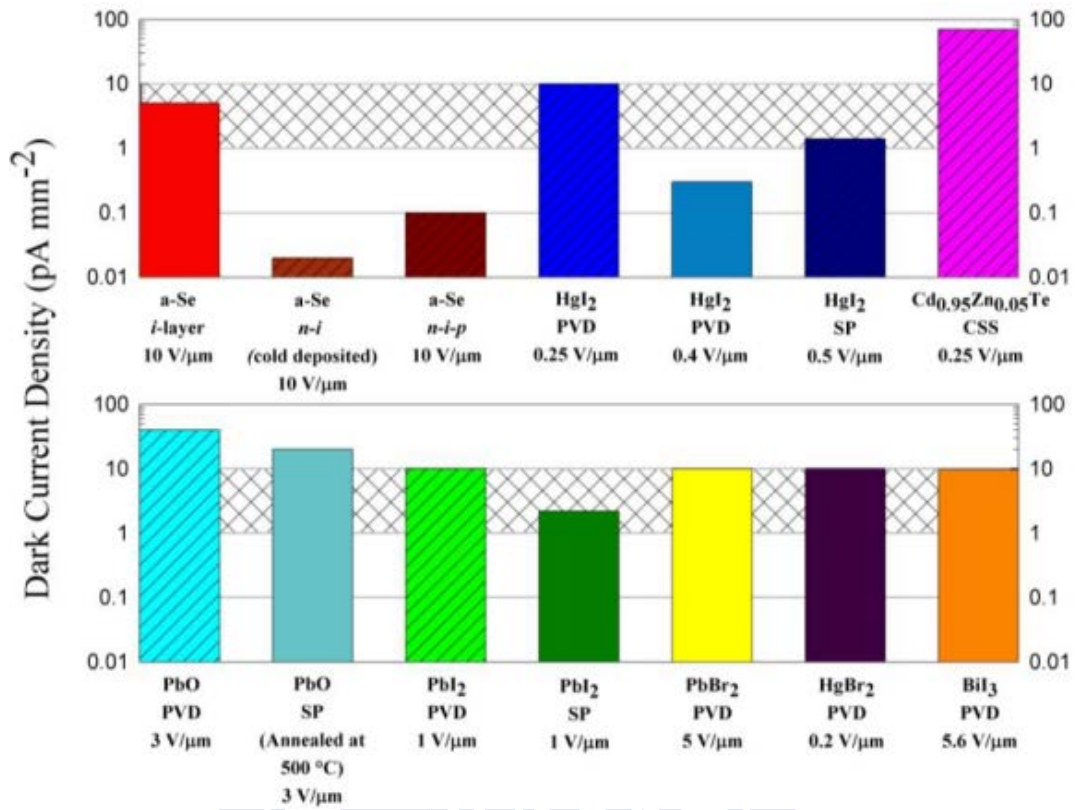


圖 1-3 a-Se和各種做為FPXI的多晶光導電層材料的暗電流密度[1]。

## 1.2 研究動機

除了於 1.1 節所述之乳房篩檢屬於低劑量的 X 光成像系統之外，電腦斷層掃描的檢驗系統因為必須從多角度來擷取平面影像以重建體內之 3D 影像，而各角度所用的劑量總和必須小於人體所能容許的劑量值內，所以也需要以低劑量 X 光來在各角度成像。HARP 元件中的非晶硒，因為有雪崩放大的效應，能夠滿足低劑量 X 光對高靈敏度之感光層的需求[1]，而我們對於電洞阻障層的開發與研究若是能夠在不影響亮電流的情況下，帶給 HARP 元件很低的暗電流，就有助於提高影像的對比(contrast)，如此一來便有助於醫師對病患體內腫瘤的診斷，達到「早期發現，早期治療」的效果。優化電洞阻障層，除了同時能有利於直接式 FPXI 與間接式 FPXI 的發展，也可促進低照明環境之攝像管的發展，所以本研究的重點就放在優化電洞阻障層與探討電洞阻障層降低暗電流的機制上。

在電洞阻障層的材料選擇上，我們以氧化鋅取代文獻中常用的二氧化鈾作為 HARP 元件的電洞阻障層，期望能比二氧化鈾作為電洞阻障層有更好的表現，主要原因如下：

1. 氧化鋅的光學能隙為直接能隙，大約在 3.1 eV~3.3 eV 之間，因此能讓入射的藍光穿透，在非晶硒層才發生光電效應，因此能滿足間接式平板 X 光感測器的需求。
2. 氧化鋅與二氧化鈾同樣屬於 n-type 二元氧化物，而且在一般製程下皆容易在材料內部形成氧空缺，成為非當量比的化合物。因此我們推測若是將氧化鋅作為 HARP 元件的電洞阻障層，也能夠依

照類似的機制來降低 HARP 元件的暗電流。

3. 相較於二氧化銻，氧化鋅在各種應用領域、材料分析和 DLTS 分析中較被廣泛探討與研究，所以我們較能夠基於前人的研究成果來研究氧化鋅作為電洞阻障層의各種特性。
4. 就材料本身的價錢來說，使用氧化鋅作為 HARP 的電洞阻障層，會比使用二氧化銻作為電洞阻障層來的經濟便宜。

在電洞阻障層的製程選擇上，本研究採用射頻磁控反應式性濺鍍的方式來沉積電洞阻障層。此製程對於本研究的優點主要有以下三點：

1. 可耗費較低的成本，大面積均勻的濺鍍出可做為電洞阻障層的 ZnO 薄膜。
2. 用濺鍍法形成的薄膜與基板之間有較強的附著力[6]。
3. 以反應性濺鍍的方式所製備之氧化物薄膜的物理以及化學性質取決於以下的參數：濺鍍功率、基板溫度、工作壓力、氧氣通量和氬氣通量的比例，工作距離以及靶材的特性[7]。所以射頻磁控反應性濺鍍法與一般化學法比起來，能夠經由人為調控的參數較多，因而可藉由濺鍍中的各種參數的調整，沉積出各種不同特性的薄膜，有利於將來多元化的研究與探討。
4. 以化學法(例如：溶膠凝膠法)製備的氧化鋅，薄膜中有可能會殘留水分或是未反應完全的有機物，這些物質可能會影響元件於高壓操作時的穩定性；而濺鍍法屬於物理氣相沉積(PVD)，所以較不會有這個缺點。

## Chapter 2 理論基礎與文獻回顧

### 2.1 HARP 非晶硒疊層膜之應用與演進

在 1980 年代，Juska 等人將一層厚約 20 至 200  $\mu\text{m}$  的非晶硒夾於兩層絕緣高分子聚對苯二甲酸乙二酯樹(polyethyleneteraphalate,PET)之間，藉由量測載子之遷移率以及量子效率隨著電場的變化以及理論公式之推演，發現以及定義了在非晶硒當中發生的雪崩倍增效應(avalanche- multiplication)[8, 9]。

然而在非晶硒之雪崩效應被發現並且被實際應用於各式感光元件以前，早已有人純粹將非晶硒的光導電特性應用於靜電印刷法(xerography)以及靜電放射攝影術中(xeroradiography)[10]。而在非晶硒之雪崩效應於 1980 年代被 Juska 等人發現之後，非晶硒於光感測器之應用面主要有兩個方向，由時間先後來區分的話，先是應用於低照明環境之攝像管(pickup- tube)，後來則是應用於醫學顯影。

#### 2.1.1 低照明環境之攝像管

在低照明環境之攝像管的演進上，Kubota 等人在非晶硒的雪崩效應被發現之後，隨即運用此特性(如圖 2-1)，結合傳統攝像管(如硒砷碲或氧化鉛光導攝像管)中的電洞阻障層與電子阻障層[11]，研發出 HARP(High-gain Avalanche Rushing Amorphous Photoconductor) broadcasting camera(如圖 2-2)。其感光層由厚度 2  $\mu\text{m}$  的非晶硒組成，並且沉積三硫化二銻於電子束掃描的那一面用來抑止電子束的注入與降低二次電子的發射，而在非晶硒層與電極之間則沉積二氧化鋅



(約 100 Å)與二氧化銻(約 100Å)作為電洞阻障層。此三層皆由真空蒸鍍的方式製備[2]。此 HARP 攝像管由日本日立公司投入市場，並命名為 HARPICON。

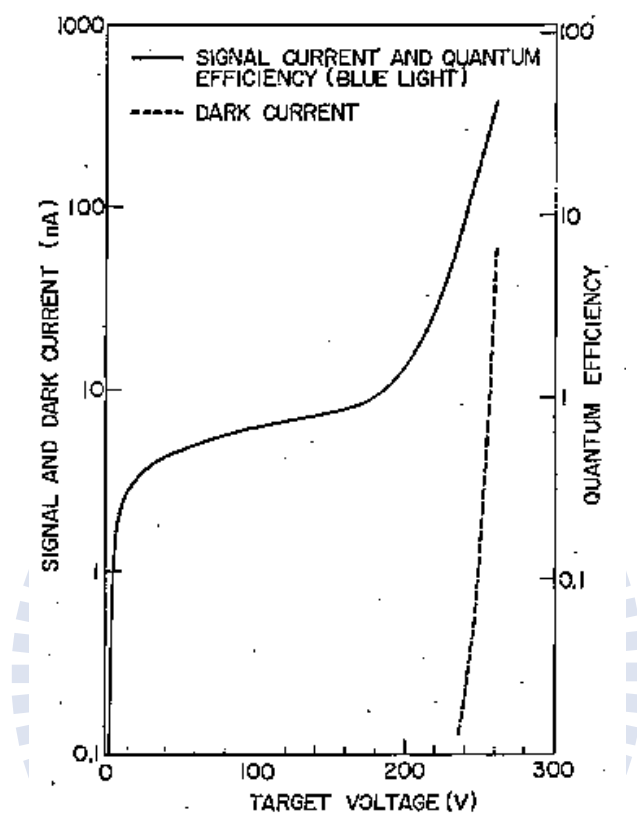


圖 2-1 不同靶電壓下 HARP 攝像管之亮電流與暗電流特性[2]。

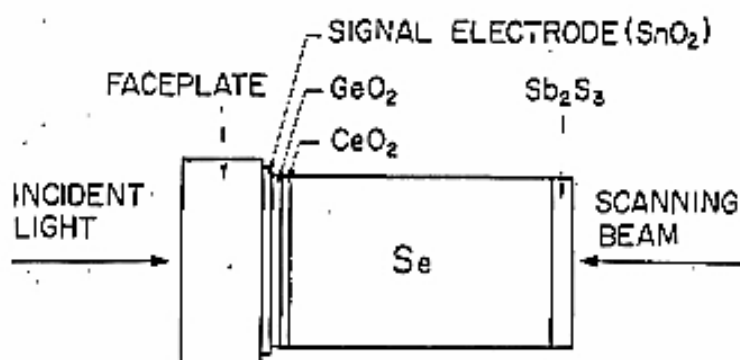


圖 2-2 首次出現實驗性之 HARP 真空攝像管原型[2]。

到了 1991 年，NHK 放送技術研究所(NHK Science and Technical Research Laboratories)聯合 Hitachi Device Engineering 股份有限公司研發出第三代 HARP 攝像管，並將它命名為「超靈敏度新超級 HARP 攝像機(Ultrahigh-sensitivity New Super-HARP camera)」。此相機之非晶硒層厚達  $25\ \mu\text{m}$ ，靈敏度為 CCD 相機之靈敏度的一百倍。它可用於拍攝極光與日蝕等天文現象，也可用於拍攝幾乎終年見不著陽光的深海景觀。除此之外，它為深夜緊急新聞之採集以及低照明的科學節目製作的一項相當有利的工具。

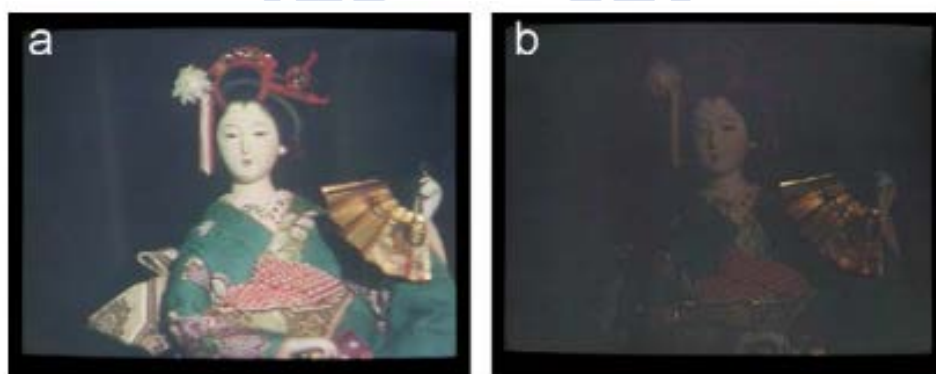


圖 2-3 彩色相機(NTSC)所產生的顯示器圖像(照度  $0.3\ \text{lx}$ ，光圈 F1.7)。(a)由 HARP 相機拍攝(b)由 CCD 相機拍攝[12]。

但是此「超靈敏度新超級 HARP 攝像管」的非晶硒靶厚達  $25\ \mu\text{m}$ ，故如果要使此攝像管於雪崩效應的模式下操作，靶電壓就必須施加至將近  $2500\ \text{V}$ 。在如此的高電壓下，在電子束掃描區域以外的表面電位會有升高的傾向，就使得電子束彎向高電位的地方。此現象會造成邊緣影像的扭曲，而從硒靶增加的二次電子也會有散雜圖像的產生。為了解決這個問題，此構造加厚了無電子束掃描，也無雪崩現象發生

的區域。

圖 2-4 之超靈敏度新超級 HARP 相機的構造中，添加砷之目的為降低非晶硒的結晶溫度，以增進整個攝像管的熱穩定性；添加 Te 的目的則是使頻譜響應的範圍擴展至紅光，以符合彩色攝像機紅色信號通道之靈敏度的標準；而添加氟化鋰的目的則是為增加捕獲電洞的能階[11, 13]，而關於在非晶硒層內主要的添加物的添加方法、原理與目的，將留待 2.2 節做更深入之文獻回顧。

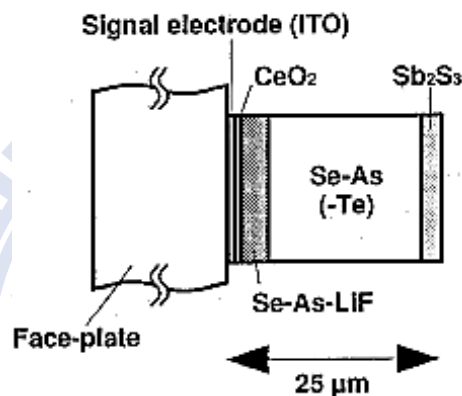


圖 2-4 超靈敏度新超級 HARP 相機電子束掃描區域內部構造圖[11]。

總結而言，HARP 攝像管演變到現在，它除了因為雪崩現象而有的高靈敏度的優點之外，因為其無晶粒(*grainless*)、均勻的結構，使它也能夠帶給 HARP 攝像管高解析度的優點[14]。

除了用於低照明環境，HARP 攝像管也可用於像日光等照明充足環境之拍攝，因為可利用控制靶電壓的大小，來選擇要在雪崩效應的模式下或非雪崩效應的模式下來做拍攝。

### 2.1.2 醫療感光顯影系統

非晶硒(或是穩定化的非晶硒)，曾經被運用於靜電複印術

(xerography)上，第一個自動化的商業辦公用複印機 Xerox 914 於 1959 年在市場上販售。其構造為厚達 50 至 60  $\mu\text{m}$  厚之非晶硒鍍在鋁製滾筒上。其在影印業上的應用一直到 1980 年代被價格較低廉的有機光導體取代之後才逐漸式微。

而非晶硒於靜電複印術應用上之概念，也延伸到 X 光醫療感光顯影上，稱為「靜電放射攝影術(xeroradiography)」。其構造為在鋁盤鍍上厚度 320  $\mu\text{m}$  的非晶硒，並且於非晶硒上再披覆一層有機層(例如醋酸纖維素)，作為保護層並提供靜電電荷延遲的效果。此靜電放射術能提供高品質與高對比的影像，因此加速了醫療早期診斷之發展。後來，Philips Medical Imaging Systems 開發的商用數位胸腔 X 光顯影系統(Thoravision system)以靜電計讀出光所產生的電荷的訊號，來替代以往碳粉的成像，成功的將醫療感光顯影系統數位化。然而，此時的靜電放射攝影術的主要運作概念仍脫離不開靜電複印術的概念——先將非晶硒光感受器的表面帶正電荷，然後再依照 X 光經過物體之後所產生的強弱變化，到達光感受器之後，選擇性的「photodischarged」。

一直到以 a-Si:H 薄膜電晶體組成的主動陣列(hydrogenated amorphous silicon thin film transistor based active matrix arrays)的製程技術成熟之後，非晶硒感測器於醫療感光顯影系統上的應用才有了長足的進步，由靜電放射攝影術(xeroradiography)轉變為主動陣列平板 X 光感測器(active matrix flat panel X-ray imager)，如圖 2-5 所示。其單一像素的運作原理如圖 2-6 所示，非晶硒層吸收了 X 光並將光子轉換為電子電洞對之後，此光載子即被收集並且儲存於存儲電容器內(Cpx)，如果對薄膜電晶體的閘極施以一電訊號，存儲電容器內的載

子即會被傳輸至 data line 中，最後抵達外部系統[10]。

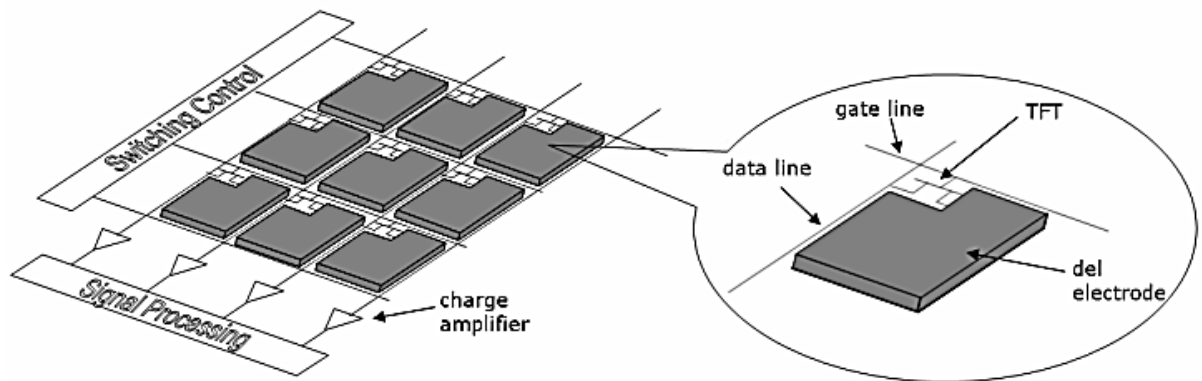


圖 2-5 主動陣列平板 X 光感測器(active matrix flat panel X-ray imager)[15]。

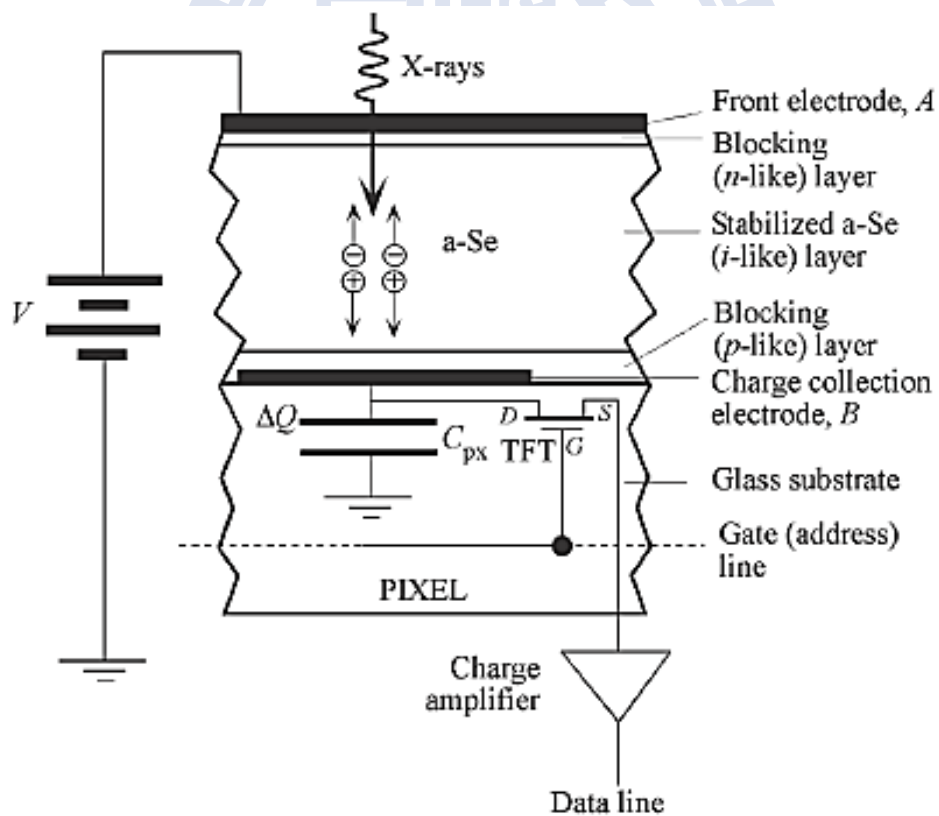


圖 2-6 主動陣列平板 X 光感測器(active matrix flat panel X-ray imager)單一像素示意圖[10]。

非晶硒平板 X 光感測器又分為直接式與間接式。直接式非晶硒平板 X 光感測器之優點為較高的影像空間解析度，較簡單的 TFT 陣列結構也使它可以用製造 AMLCD(active matrix liquid crystal displays) 的標準設備來生產[16]，缺點為產品使用壽命較短；間接式非晶硒平板 X 光感測器(如圖 2-7)與直接式非晶硒平板 X 光感測器在運作上的不同之處為入射 X 光會先經過 CsI:Tl 閃爍體(thallium-doped caesium iodide scintillator)，閃爍體會將 X 光轉換成可見光，所以其非晶硒層所接收到的為可見光，非 X 光，間接式非晶硒平板 X 光感測器的優點為產品使用壽命較長。

截至目前，閃爍體直接接觸技術的發展，可使從閃爍體出來的光直接由二極體接收，不用經過封裝材料，如此可以減少光的損失，使間接式非晶硒平板 X 光感測器的量子檢測效率大幅提升，降低病患照射所需的劑量[17]。

間接式非晶硒平板感測器除了應用於 X 光的感測之外，也有應用於  $\gamma$  射線的感測，而應用於  $\gamma$  射線的感測所需要的閃爍體材料為鈾摻雜鐳酸乙酯(Cerium doped lutetium yttrium orthosilicate, 簡稱為 LYSO)[8]。正子造影(Positron Emission Tomography)技術即屬於間接式非晶硒平板  $\gamma$  射線感測器的應用之一。正子造影一般簡稱為 PET，是檢查及判斷癌症復發最有效的方法之一。

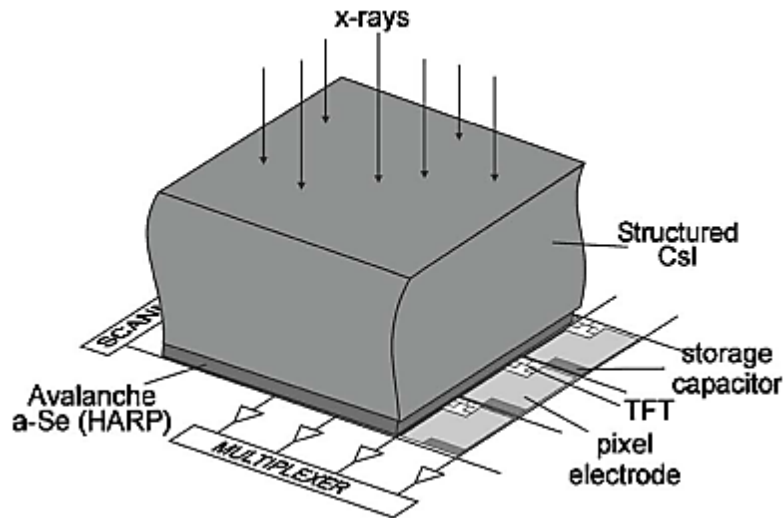


圖 2-7 SHARP-AMFPI(scintillator HARP active matrix flat panel imager) [16]。

為了將 HARP 應用於醫療感光顯影系統，必須以固態形式之電極取代應用於 HARP 攝像管之真空電子束作為元件負極的像素電極陣列。然而在技術面上卻有許多問題需要克服。第一個問題，金屬電極在元件運作過程中會漸漸退化(degrade)。Bubon 等人曾用金(Au)電極來取代電子束，他們發現元件之雜訊相較於用電子束做偵測時產生的雜訊還多，他們推測此多出來的雜訊是因為在量測過程中，金原子漸漸擴散進入非晶硒層中所造成的。第二個問題，零星的擊穿現象(sporadic dielectric breakdown)容易在金屬電極之邊緣(the edges of metal electrodes)產生。這是因為，為了使元件發生雪崩效應所施加之高電場，在電極邊緣處(contact edge)有增強的現象。此現象在發生的初期只會使得暗電流上升，但此上升之暗電流所產生之焦耳熱會使得非晶硒發生不可逆的相變化，使鄰近電極處的非晶硒結晶，結晶硒之導電度大於未發生雪崩現象之非晶硒，故暗電流會依此惡性循環逐漸

增加，最後導致整體元件失效[18]。

Bubon 等人於 2012 年發表的文獻[18]當中指出，固態形式之電極引入 HARP 元件所產生的問題，可藉由在鍍金屬電極之前，於半完成的元件上旋塗一層厚度為  $1\ \mu\text{m}$  之分散電阻層(醋酸纖維素，cellulose acetate)，即可解決上一段所述之問題。該文獻所研究之 HARP 元件結構圖如圖 2-8。此分散電阻層之製程是在無塵室中進行，控制適當的旋塗參數(例如加速度、減速度，轉速以及溫度)來旋塗溶於丙酮之醋酸纖維素溶液。

一般認為，在固態電極以及非晶硒層之間多加一層薄膜(像是分散電阻層)會增加載子在介面間被捕獲的機率，因而影響到光感測器瞬變性能(transient performance)的表現。所以 Bubon 等人藉由 time-of-flight (TOF) 光電導的量測結果對照實驗結果，證明他們將分散電阻層引入 HARP 元件之後，除了能夠避免元件提早崩壞，非晶硒載子之傳輸性質並不會被影響。理論計算之雪崩效應的 gain、電子束之 HARP 元件和固態電極之 HARP 元件經由 time-of-flight(TOF) 光電導之量測結果所推算出來之 gain，三者之結果相當吻合(如圖 2-9)



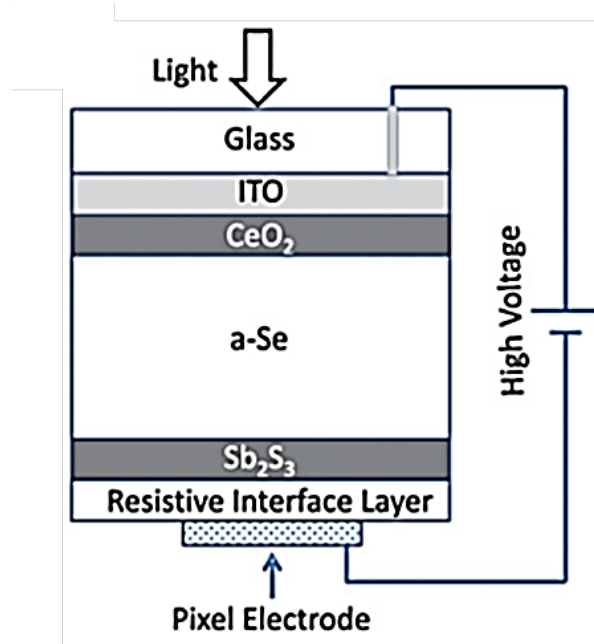


圖 2-8 含分散電阻層之單一像素固態電極 HARP 元件結構[18]  
 (二氧化鈣層厚 10 nm，非晶硒層厚 15  $\mu\text{m}$ ，三硫化二銻層厚 0.5 nm，  
 金屬電極大小 0.8  $\text{mm}^2$ )。

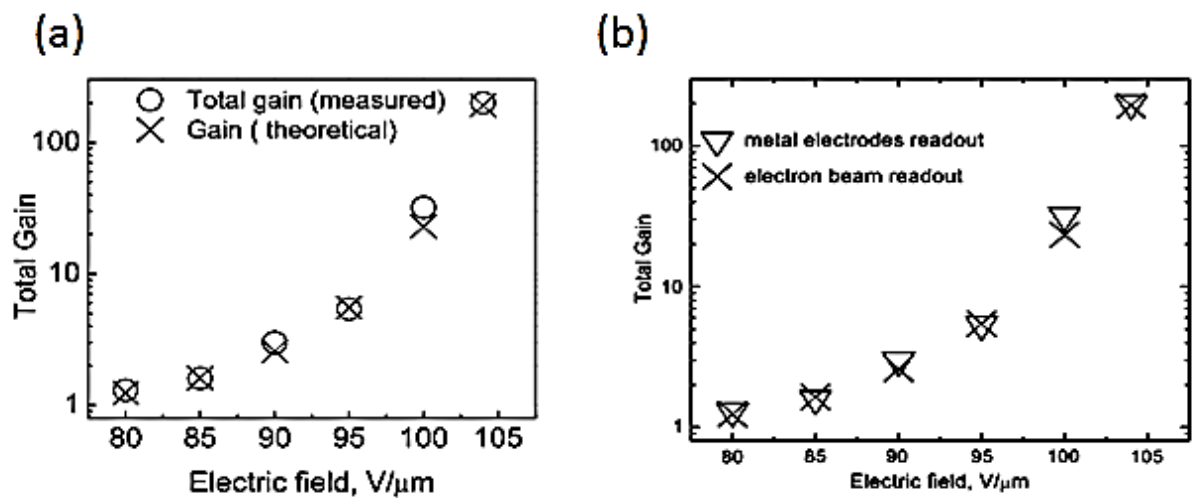


圖 2-9 雪崩效應之 gain 隨著施加電場的變化(a)理論計算結果與固態電極元件量測結果之比較(b)固態電極元件與電子束掃描之 HARP 元件量測結果之比較[18]。

## 2.2 非晶硒

### 2.2.1 硒的化學與物理性質

硒屬於元素週期表的 6A 族，原子序 34，原子量(atomic mass)78.96，在地殼中的含量為  $8 \times 10^{-5}$  at.%，原生(native)的硒相當稀少，大部分是存在於硫化物礦物(sulphide minerals)中，以 CdSe、Ag<sub>2</sub>Se、PbSe、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等化合物的形式存在[19]。

硒原子中總共有六個價電子，兩個位於 4s 軌域，四個位於 4p 軌域，但是只有 4p 軌域其中的兩個電子有參與共價鍵的鍵結，因此容易與鄰近的兩個硒原子形成配位 2 鍵角 105° 的長鏈或環狀分子結構。原子間形成共價鍵，因此以互換交互作用力(exchange force)為主，鏈間作用力則以凡德瓦力(van der Waals)為主[20]。如圖 2-10 所示，雖然硒有許多同素異形體的分子結構，但是常溫常壓下最穩定的晶體結構是由平行的 Trigonal(有些研究團隊會將它稱為 hexagonal)螺旋鍊狀分子結構所構成，如圖 2-10(a)所示。其熔點在 217 °C 到 221 °C 之間 [20]。

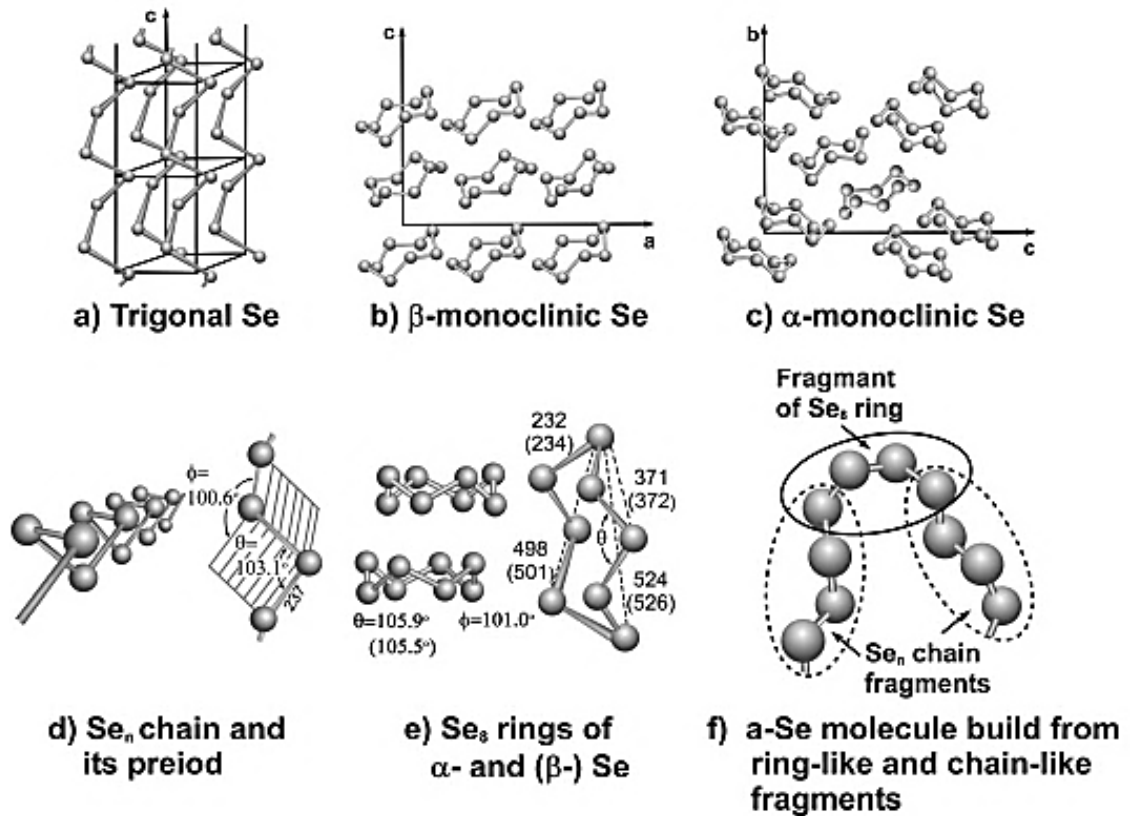


圖 2-10 (a)~(e)構成結晶硒的同素異形體的分子結構(f)構成非晶硒的分子結構。原子之間距離的單位為 pm[20]。

## 2.2.2 非晶硒之相變化導致 HARP 元件失效的原因

非晶硒是由無序性(disordered)的硒分子鍊與硒分子環所構成[14, 19]，而分子中硒原子與硒原子之間的距離、鍵角、分子鍊或分子環之間的距離，大部分會與熱力學中的穩定態 Trigonal 結構相似，但仍有一部分的分子結構會取決於非晶硒的製程方法(例如：蒸鍍源的性質，焯火溫度與速度...等等)，所以仍會發現非晶硒中的某些分子內部結構與其他硒的同素異構物相似[20]。非晶硒中分子鍊或分子環之間的作用力仍是以凡德瓦爾力為主，但是通常非晶硒的密度要比結晶硒的密度低大約 10%，這表示非晶硒內分子的堆疊情形(the packing of the structural unit)並非最緊密堆疊[19]。若是加熱非晶硒，隨著溫度的

上升，這些無序性的非晶硒分子內部結構會從非平衡(non-equilibrium)的狀態，像是恢復記憶一般，回復到原本各個同素異形體典型的分子結構。例如，非晶硒內部類似 Trigonal 結構的分子鍊片段，隨著溫度的上升，會漸漸恢復 Trigonal 分子結構特有的鍵角與原子間距等性質。若是將非晶硒加熱至 180 °C 以上，則幾乎所有硒分子的同素異形體所構成的各個結晶相都會轉變成 Trigonal 分子結構的結晶相[19, 20]。用 DSC 升溫的量測來分析這一個加熱非晶硒的相變化過程，會發現非晶硒會在大約 40 °C ~50 °C 發生玻璃轉換，在 100°C 左右開始結晶[19] [20, 21]。

根據焦耳第一定律(Joule's first law)：

$$Q \propto I^2 \times R$$

在元件運作過程中產生的焦耳熱會與電流的高低呈正相關。如果元件內部某一處因為電場集中效應導致突然有很高的暗電流出現，在流經過非晶硒層之後，如圖 2-11 中“rapid discharge”的過程所示，很可能也會使得非晶硒發生結晶甚至是蒸發的現象，而結晶硒的電阻率(約  $10^5$  至  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )比非晶硒的電阻率( $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ )還低很多[14]，因此在外部施加電壓不變的情況下會進一步提高元件的電流值，形成正向回饋過程(positive feedback process)[15]，而此正向回饋過程就會逐漸使得非晶硒層內有更多的區域發生結晶，最後導致元件整體失效(breakdown)。

非晶硒的玻璃轉換溫度為 40 °C ~50 °C，結晶溫度約為 100 °C 左右，因此如何透過製程的改變來提高玻璃轉換溫度與結晶溫度，延緩非晶硒隨著溫度上升而逐漸劇烈的正向回饋過程，對 HARP 元件

的應用面來說就是一项相當重要的課題。關於提高非晶硒的玻璃轉換溫度與結晶溫度的方法將於 2.2.4.1 小節提及。

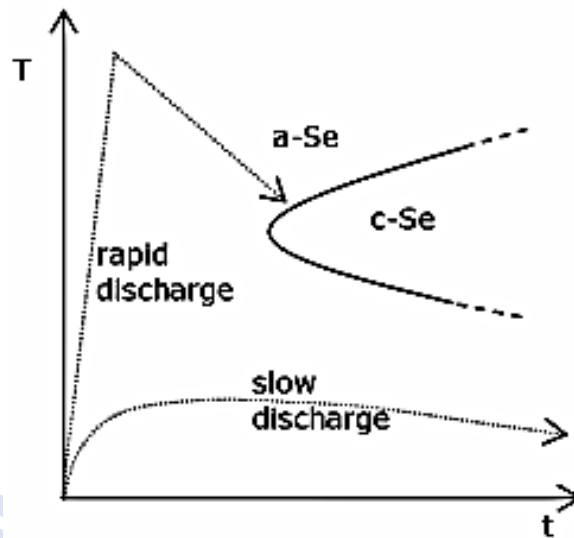


圖 2-11 時間—溫度—結晶 圖(TTC diagram)[15]。橫軸是時間，縱軸是溫度，兩軸之間分成 a-Se(非晶硒)與 c-Se(結晶硒)的區域；圖中標示“rapid discharge”的虛線表示高電流流經非晶硒，圖中標示“slow discharge”的虛線表示低電流流經非晶硒。而不論是 rapid discharge 還是 slow discharge 的情況，因為元件皆在室溫下運作，所以假設非晶硒層散熱的速率是一樣的，如此一來，rapid discharge 的情況在非晶硒內累積焦耳熱的速度會比散熱的速度快很多，因此如圖中 rapid discharge 的箭頭方向所示，非晶硒有可能會跨越到結晶硒的區域，表示有可能發生相變化；而 slow discharge 的情況因為低電流累積焦耳熱的速度跟散熱速度比起來差不多，因此如 TTC 圖所示，圖中 slow discharge 的箭頭方向並無機會從非晶硒跨越到結晶硒的區域，表示不會發生相變化。

## 2.2.3 量子效率與雪崩效應

### 2.2.3.1 Onsager mechanism

在非晶硒之雪崩效應被發現之前，Pai 等人曾於 1975 年發表的文獻當中以 Onsager mechanism 來解釋非晶硒之光電特性[22]。在此之前，Onsager 理論的提出，原本主要是為了解釋弱電解質與固體介電質背離歐姆行為(ohmic behavior)的現象，其正負電荷分離的理論，則是依照庫倫吸引力和外加電場對粒子之布朗運動造成的綜合影響來比擬以及分析。

Pai 等人依據 Onsager mechanism 以及他們的幾個實驗量測結果所提出的結論為，對於像 Se 這樣無序性(disordered)之光電半導體，每個被吸收的光子一開始產生的是一對被彼此之庫倫吸引力侷限住之熱化的電子電洞對(thermalized carriers)，彼此之間的距離在文中被稱為 initial separation(如圖 2-12 中的  $r_m$ )，其大小取決於激發光的波長。至於最後這對電子電洞對會被分開還是又復合(recombination)，則取決於熱激發(thermal excitation)和外加電場所造成的綜合影響。

如圖 2-12 所示，外加電場能夠降低熱化的電子電洞對之間的庫倫障蔽(Coulombic barrier)，有利於電子電洞對的分離。因此從圖 2-13 單一入射光波長的量子效率中，需有足夠高的電場，才能提高量子效率。除此之外，觀察圖 2-13 也能夠發現，較長的入射光波長，會有較小的 initial separation，在同樣電場下相較於較短的入射光波長就有較低的量子效率；換言之，如果是以較長的入射光波長來照射非晶硒，就需要較高的電場來提升量子效率至 1。

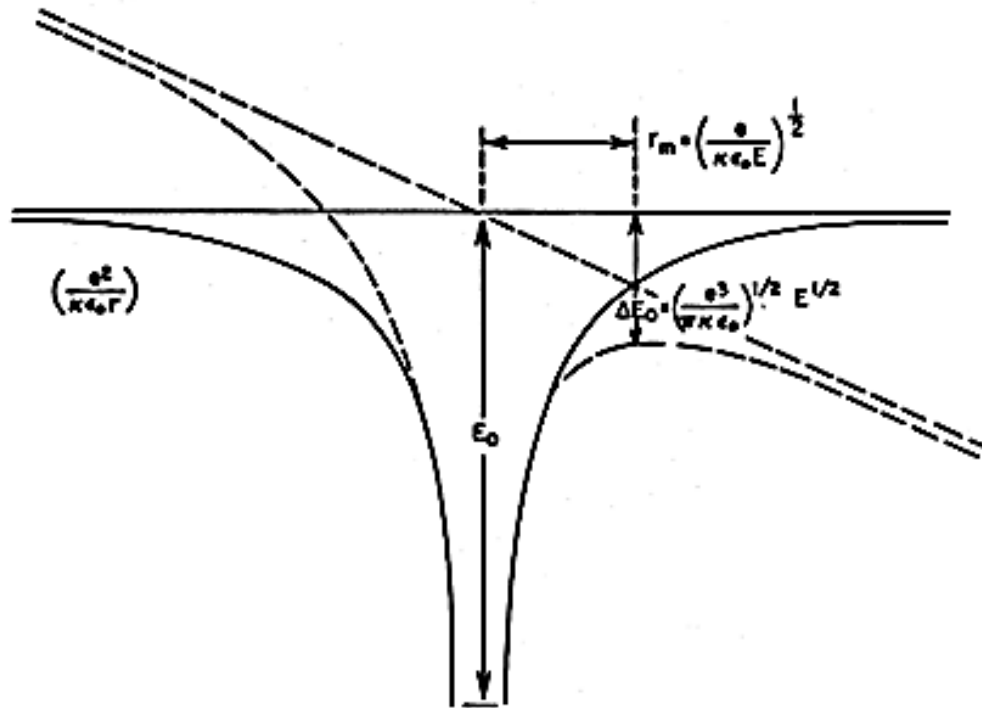


圖 2-12 因為外加電場而降低之熱載子之間的庫倫障蔽[22]。



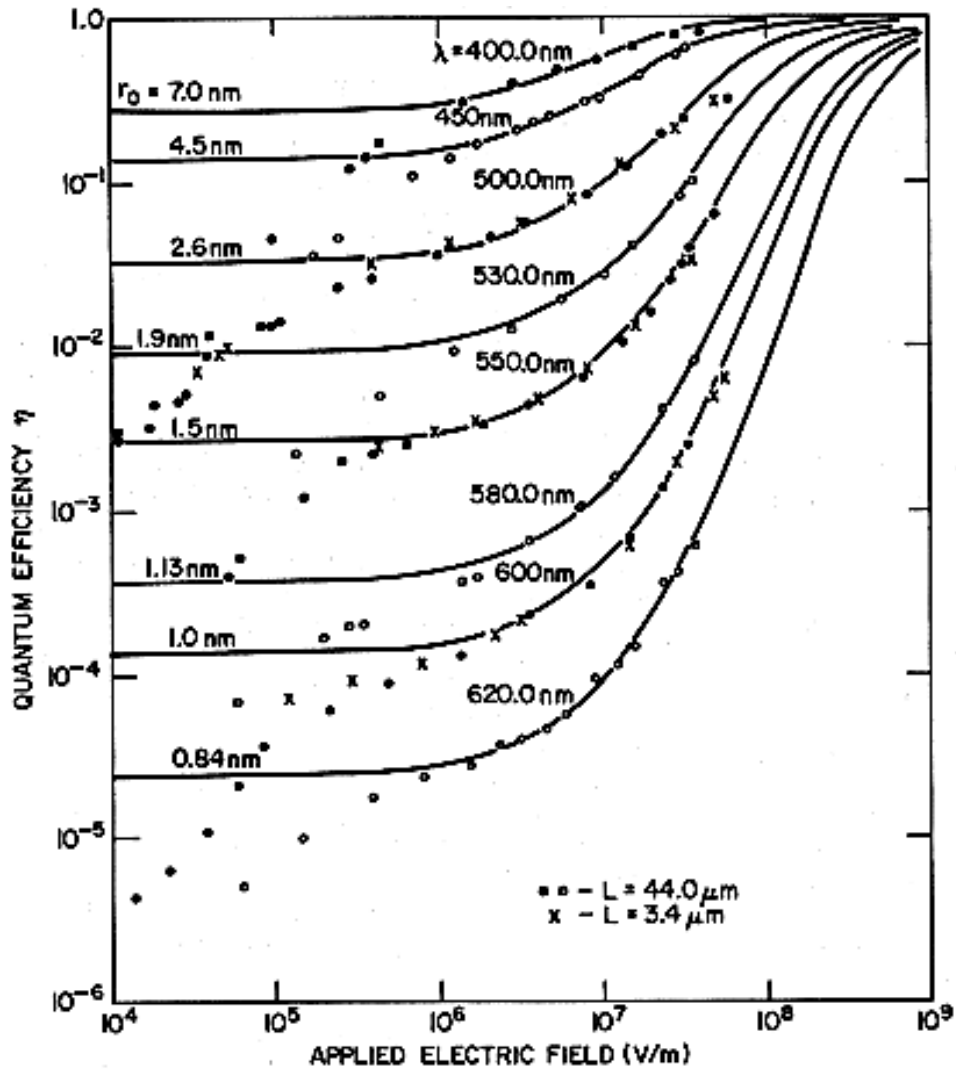


圖 2-13 圓圈以及交叉符號為在不同電場以及不同波長照射下量測到的量子效率，(圓圈符號是厚度  $3.4 \mu\text{m}$  非晶硒的結果，交叉符號是厚度  $44 \mu\text{m}$  非晶硒的結果)，實線為由 Onsager mechanism 理論推導出的量子效率。 $r_0$  為不同激發光之波長所引起的電子電洞對的 initial separation[22]。

### 2.2.3.2 雪崩效應

Juska 等人於 1980 年代發現非晶硒之雪崩現象之後，即發表了一些文獻探討非晶硒內電子與電洞在接近以及發生雪崩效應時之載子



遷移率和量子效率的變化情形[9, 23]。

圖 2-14 為電子電洞之量子效率，電洞的量子效率量測方法為從元件正極照光，電子之量測方法為從元件之負極照光。由圖可知，不論是厚度的非晶硒，當電場值升高到達其臨界電場(threshold voltage)之時，雪崩效應發生，量子效率也從 1 急遽攀升。

從圖 2-14 與圖 2-15 可知，臨界電場會隨著非晶硒的厚度增加而遞減，非晶硒層越厚，發生雪崩效應之後的量子效率也越高。這也是本文於 2.1.1 節所提到的 HARP 攝像機的演進過程中，非晶硒層會逐漸加厚的原因。

此外，因為在非晶硒中電洞之遷移率是電子之遷移率的三十倍以上，所以電洞之衝擊游離效應會比電子還強，如圖 2-14 所示。所以在後來 HARP 的應用當中，都讓光子從正極進入，這是因為使電洞產生衝擊游離的路徑越長，雪崩現象的強度會越高，亮電流也就越高 [23] [9]。除此之外，也因為電洞之衝擊游離效應比電子強，電洞阻障層在 HARP 元件的應用上就比電子阻障層來得重要許多。

儘管在無數的實驗中都早已證明了非晶硒內雪崩效應的存在，其雪崩效應的特性也已應用於商業化 HARP 光感測器中，關於非晶半導體雪崩效應的起源和此現象的本質仍未有明確的解釋。Safa Kasap 等人以 Lucky Drift 模型來描述非晶硒內因碰撞游離(impact ionization)而發生的雪崩現象[5]。此 Lucky Drift 模型假設的特點是載子於非晶硒內發生的碰撞可分為兩種，一種是彈性碰撞(elastic collisions)，一種是載子完全失去動能的非彈性碰撞(inelastic collisions)；而載子於每一次彈性碰撞發生的間隔，在電場中飄移而

獲得發生雪崩效應所需能量。但是 Safa Kasap 等人提出的 Lucky Drift 模型仍然有缺失，例如，它並無法解釋為何能隙較寬的非晶矽的雪崩效應會比能隙較窄的 a-Si:H 還劇烈。Rubel 等人提出的 modified Lucky Drift 模型補充了原本的 Lucky Drift 模型不足之處，他們將載子因為與聲子(phonon)碰撞而失去一部分動能的情形也考慮進非彈性碰撞的可能性當中[24]。A. Reznik 等人即以此 modified Lucky Drift 模型結合他們的光電特性量測與拉曼分析結果來解釋非晶矽的雪崩效應為何優於 a-Si:H[25]。A. Reznik 等人表示，因為 a-Si:H 中由較高能量的聲子主導非彈性碰撞，所以 a-Si:H 因為非彈性碰撞所損失的能量較高，使得載子難以獲得足夠的能量來啟動雪崩倍增效應，因此即便 a-Si:H 內載子之游離能(ionization energy)比非晶矽還低，a-Si:H 仍需要較高的電場來啟動內部雪崩倍增的效應。

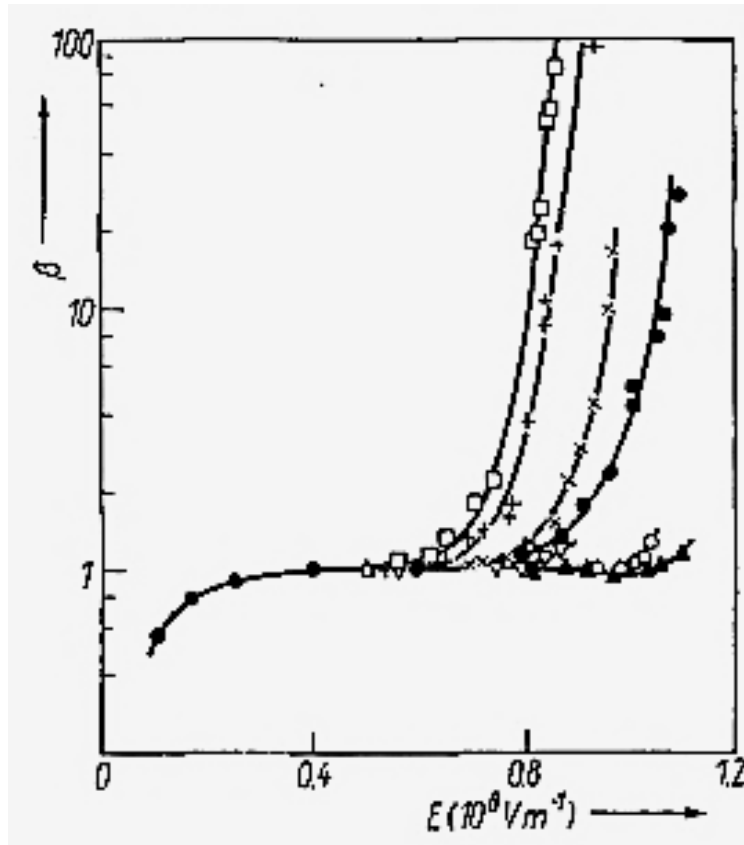


圖 2-14 載子之量子效率與電場之關係(不同厚度之非晶硒電洞貢獻之量子效率： $\bullet$ 4， $\times$ 7， $+$ 33， $\square$ 103  $\mu\text{m}$ ；不同厚度之非晶硒電子貢獻之量子效率： $\blacktriangle$ 4， $\circ$ 5， $\nabla$ 59  $\mu\text{m}$ ) [23]。

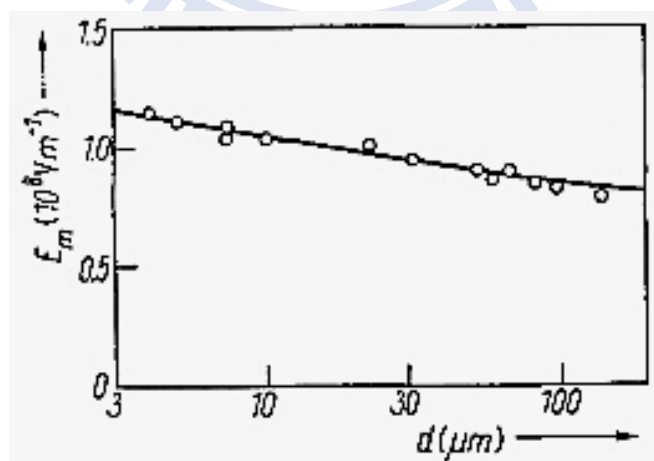


圖 2-15 不同厚度之非晶硒最高可能達到之電場(圓圈符號：實驗值；實線：理論計算值) [23]。

## 2.2.4 提升元件效能之摻雜物

在非晶硒之禁帶(forbidden gap)中有許多的定域態(localized states)，靠近導帶或價帶邊緣之定域態稱為「淺層陷阱(shallow trap)」，遠離導帶或價帶邊緣之定域態稱為「深層陷阱(deep trap)」，淺層陷阱與深層陷阱之差別主要在於活化能之大小，而不論是深層陷阱還是淺層陷阱，都是源自於各種在室溫當中穩定存在的不同結構上的缺陷。

載子於 HARP 元件中的漂移特性深受陷阱(traps)的影響，淺層陷阱會降低載子之遷移率，深層陷阱則可能使得載子無法順利從感光層流出。既然非晶硒感光層中電洞與電子之傳輸性質深受缺陷影響，在製程的選擇以及摻雜物的選擇上，就必須考慮因此而引入非晶硒當中的缺陷種類以及影響，適當的調控以及選擇就能為 HARP 元件帶來正向的提升。

### 2.2.4.1 穩定化非晶硒

將 0.2-0.5 wt% 的砷摻雜入非晶硒中，因為砷會形成硒分子長鏈之間的 crosslink，增加非晶硒的黏滯性，可將非晶硒的玻璃轉換溫度由 50 °C 左右提升至大約 180 °C，也能夠將非晶硒的結晶溫度由原本的 100 °C 左右提升至大約 300 °C(更確切的值取決於溫度改變的速率)，因此能夠抑制 HARP 元件在運作過程中因為焦耳熱而發生的結晶，增加元件之穩定度[4, 26, 27]。但是砷的添加卻會增加非晶硒內會捕獲電洞之深層陷阱(deep hole traps)，對電洞之 life time 有不利的影響，因此為了避免影響亮電流的大小，必須透過鹵素(例如：氯)之摻雜才能使得電洞之 life time 增加，抵銷添加砷所帶來的負面效應(如表 2-1)。摻雜 0.2-0.5% 的砷與 10-20 ppm 的氯之非晶硒因此被統稱

為「穩定化之非晶硒(stabilized a-Se)」[28]。

表 2-1 摻雜砷和氯對於非晶硒之載子傳輸性質的影響(箭頭數目代表的是影響的強度)[26]。

	Holes			Electrons		
	$\tau$	$\mu$	$\mu\tau$	$\tau$	$\mu$	$\mu\tau$
As	↓	0	↓	↑	↓	↑
Cl	↑↑	0	↑↑	↓↓	0	↓↓

除了砷以外，也有其他的物質被發現能夠增加非晶硒的玻璃轉換溫度，如銦(In)、錫(Sn)、銻(Sb)[29]，然而摻雜之後對於載子的傳輸性質的影響，目前則缺乏文獻探討。

#### 2.2.4.2 增加紅光感測之靈敏度

添加碲(Te)於非晶硒層內能夠增加 HARP 元件之光敏性 (photosensitivity)，但是會引入一些缺陷，影響光載子傳輸[14]。1981年，Maruyama 等人於 Saticon 攝像管的研究中即有提出一個添加碲於非晶硒層的方法，此法能夠增進元件對紅光的靈敏度，卻又能同時不影響亮電流的傳輸以及避免阻障結構(blocking structure)失效[14]。

如圖 2-16，他們設計了一個碲濃度在元件厚度方向上的 profile 來達成上述目標。此 profile 有兩個特點：第一個特點，他們將碲只添加於非晶硒內吸收入射光之處，而非均勻添加在整層非晶硒內，以避免降低光載子的遷移率；第二個特點，根據方程式 2-1，與此碲濃度之 profile 相對應的能帶模型在元件運作過程中的示意圖如圖 2-17 所示，此能帶結構中因為添加碲所形成的位能井(potential well)為三角

形，所以光電效應所產生的電子電洞對一旦被侷限在位能井中，就可透過足夠高的電場抽取(extract)出來。如此一來，亮電流的傳輸不會因為位能井的存在而受阻，從另一方面來看，位能井內沒有被侷限住的電子電洞對，感光層內也就不會有內部電場的存在，阻障結構也就不會失效。

方程式 2-1  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$  合金的能隙大小  $E_g$  ( $E_g(\text{Se})$  為純非晶硒的能隙大小，約 2 eV； $E_g(\text{Te})$  為純非晶碲的能隙大小，約 0.3 eV)。

$$E_g = E_g(\text{Se})x + E_g(\text{Te})(1 - x)$$

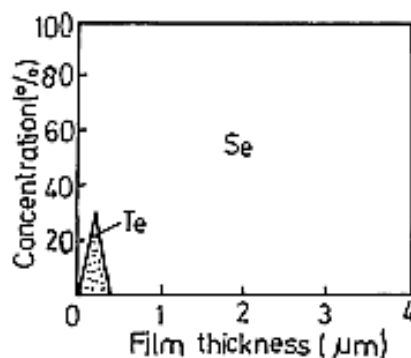


圖 2-16 Te 在元件厚度方向上之濃度分布情形[14]。

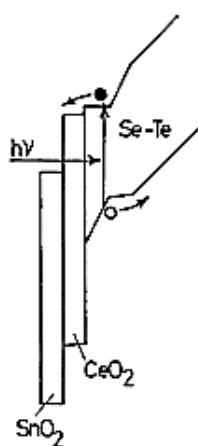


圖 2-17 如圖 2-16 之 Te 濃度分布的能帶模型[14]。

## 2.3 電洞阻障層

電子阻障層與電洞阻障層的概念早在 SATICON 攝像管中就已出現[14]，而在 1987 年被引入 HARPICON 的結構(如圖 2-2)，後來的 Se 於 FPXIs 上的應用也是結合了電子阻障層與電洞阻障層。本文之研究重點是電洞阻障層，因此將只對電洞阻障層相關之文獻做回顧。

先排除電洞阻障層與非晶硒層之間的介面形貌狀況，有效的電洞阻障層之評斷依據在於 carrier range，carrier range 為載子之遷移率和 lifetime 的乘積，表示單位電場下載子被深層缺陷捕獲之前平均所走的距離。所以電洞於該電洞阻障層當中之 carrier range 越小越好，而電子於電洞阻障層當中之 carrier range 越大越好[31]。即便有清楚的評斷依據，電洞阻障層降低暗電流同時又不影響亮電流之原因以及機制究竟為何，仍具有爭議。以下整理出文獻當中最主要的三種表述。

1. Mahmood 等人在 Applied Physics Letters 發表的文獻“Dark current in multilayer amorphous selenium x-ray imaging detectors”中表示，初始之暗電流大小與隨著時間而穩定的暗電流大小，分別取決於 barrier height 與 n-layer 中的缺陷中心[32]。
2. Kikuchi 等人在 Physica Status Solidi C 發表的文獻“Hole-blocking mechanism in high-gain avalanche rushing amorphous photoconductor (HARP) film”中，他們發現，不同厚度與不同製程溫度之二氧化銻電洞阻障層對於 HARP 元件的暗電流表現有影響。他們將 XPS 的分析結果與光電特性量測做對照之後所發表的結論是，若能夠藉由製程上的改良，來降低二氧化銻內氧空缺造成

的缺陷(如圖 2-18 中標示的 “defect level” )，提高電洞進入之 potential barrier(如圖 2-19 中 ITO 的費米能階和二氧化鈾的價帶之間形成的 potential barrier)，將能夠提高二氧化鈾阻障電洞的能力[33]。

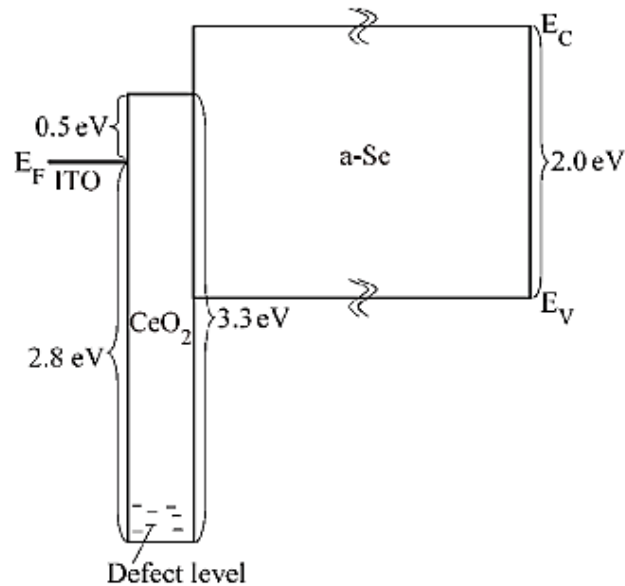


圖 2-18 HARP 元件之電洞阻障結構的能帶模型示意圖[33]。

3. Kasap 等人在 Physica Status Solidi B 發表的文獻“Amorphous selenium and its alloys from early xeroradiography to high resolution X-ray image detectors and ultrasensitive imaging tubes”當中表示，n-i-p 多層膜結構在元件運作之始( $t=0$  時)，元件內的電場是均勻的(uniform)，但是當載子開始注入元件，電洞會在 n-layer 被捕獲(trapped)，電子會在 p-layer 被捕獲，因而改變了元件內部的電場分布(如圖 2-19)，達成阻擋外部暗電流進來的效果[1, 10]



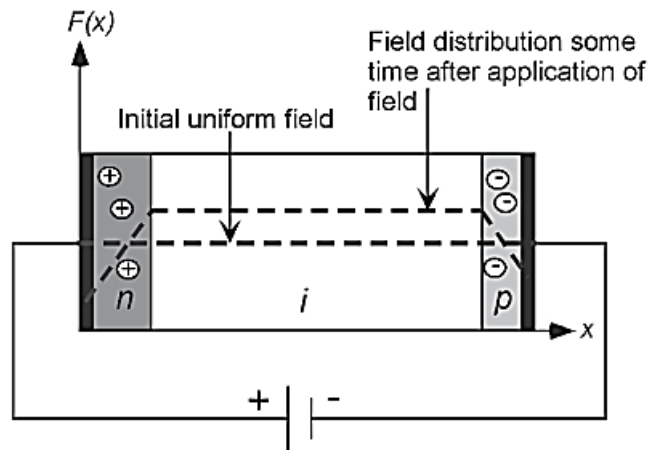


圖 2-19 n-i-p 疊層膜結構與暗電流操作模式下的內部電場分布[10]。

在材料的選擇上，大部分探討 HARP 元件相關之文獻的電洞阻障層是由二氧化鈣組成，除此之外，也有文獻以摻雜鎂(magnesium)之非晶硒[34]和低溫基板(7°C)沉積之非晶硒作為電洞阻障層[31]。

### 2.3.1 二氧化鈣

在傳統的 HARP 應用上，是以熱蒸鍍的二氧化鈣薄膜作為電洞阻障層。然而，目前學術界中缺乏二氧化鈣作為 HARP 之電洞阻障層在材料分析上面的研究。

二氧化鈣為可傳導氧離子之螢石結構，螢石結構為  $AO_2$  如圖 2-20，A 為四價陽離子， $O_2$  為兩個氧離子。結構特徵為陽離子，如  $Zr^{4+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Bi^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$  佔據在面心立方(FCC)晶格位置，而陰離子如  $O^{2-}$  佔據在四面體(T-site)位置。因為螢石結構為開放性的結構，具有很大的晶格扭曲能力，故可摻雜不同價數的陽離子於此電解質材料中。例如，若是將釷(Gd)離子摻雜入氧化鈣中，為了使塊材保持電荷平衡，材料結構中就會形成額外的氧空缺(Oxygen Vacancy)，使氧離子可藉著氧空缺位置來移動。適當運用類似這樣的特性，即可將二氧化鈣應

用於氣體感測器中。

除此之外，二氧化鈾可應用於燃料電池，也有研究團隊利用二氧化鈾高介電係數的特質，摻雜鋯或矽做閘極氧化層的研究。

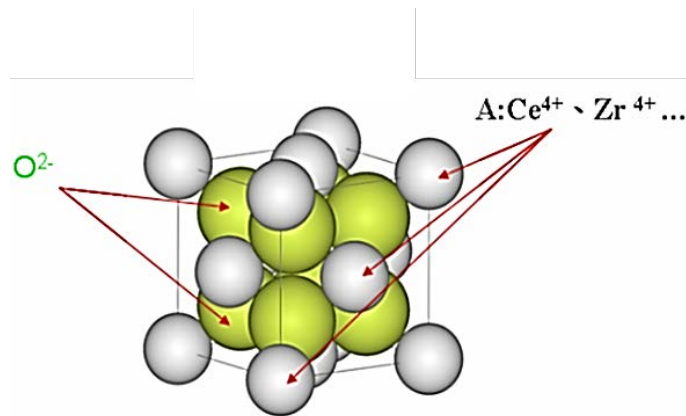


圖 2-20 螢石結構圖[35]。

### 2.3.2 氧化鋅

氧化鋅為一種直接寬能隙半導體材料，它除了具有在可見光波段有高穿透性的這個優點可運用在 HARP 元件以及其他的光電元件之外，其寬能隙所帶來的優點還有高的崩潰電場、高電場的耐受力、低雜訊和能夠在高溫、高功率下運作[36]。

#### 2.3.2.1 氧化鋅之晶體結構

ZnO 是一種 II-VI 族半導體，其晶體結構主要分成三種：Wurtzite, Zinc-blende, Rocksalt，如圖 2-21 所示。在一般大氣環境下，熱力學穩定相是 Wurtzite 結構，在其晶體結構中，鋅原子以  $sp^3$  軌域與四個氧原子作共價鍵結，形成四面體結構，但因氧原子與鋅原子電負度 (electronegativities) 的差異，故其鍵結也有一點離子鍵特性。

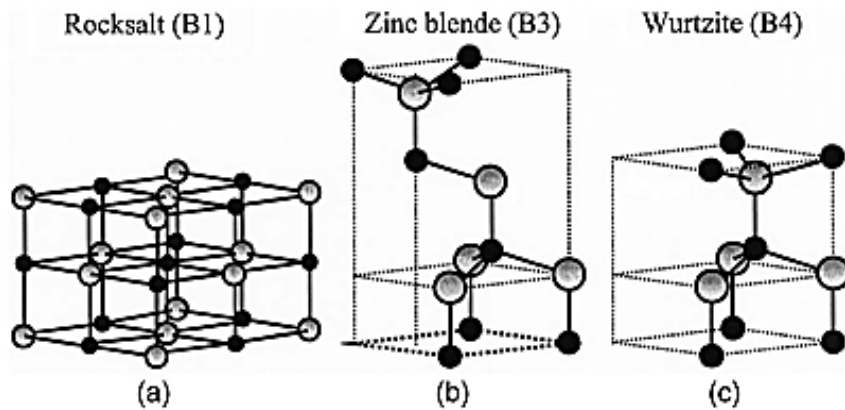


圖 2-21 氧化鋅的晶體結構(a)Cubic rocksalt；(b)Cubic zinc blend；(c)Hexagonal wurtzite(灰色圓球代表鋅原子，黑色圓球代表氧原子) [36]。

### 2.3.2.2 氧化鋅之電傳導機制與常見之本質缺陷

氧化鋅薄膜電傳導機制由化學計量比的偏離所產生，一般文獻認為由帶電自由載子由氧空缺(oxygen vacancy)及間隙鋅原子(interstitial zinc)所形成的淺層施體能階所提供，所以其在未摻雜的狀態下，已為 n-type 特性的半導體。除此之外，有研究團隊利用第一原理模擬氫原子在 ZnO 中扮演的角色[37]，發現氫原子也會形成淺層施體能階，貢獻 ZnO n-type 的傳導特性。而氫原子因為高的遷移率，所以不論在何種 ZnO 的成長方法當中都會無意地引入，所以就算是未摻雜的本質氧化鋅(intrinsic zinc oxide)，其中都很可能存在著或多或少氫原子所貢獻的淺層施體能階。

Kohan[37]和 Van de Walle[38]的團隊利用 First-principle 及 Plane-wave pseudopotential technique 計算氧化鋅中的本質缺陷的生成能及缺陷濃度。在其理論中缺陷濃度與缺陷的生成能是

有關係的，如方程式 2-2 所示：

$$C = N_{\text{sites}} \times \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad \text{方程式 2-2}$$

$E^f$  = 缺陷生成能(Formation energy)；

$N_{\text{site}}$  = 在晶體中可能產生該種缺陷的位置數目；

$c$  = 缺陷濃度；

越低的缺陷生成能，表示缺陷存在的平衡濃度越高。其計算結果如圖 2-22 所示。



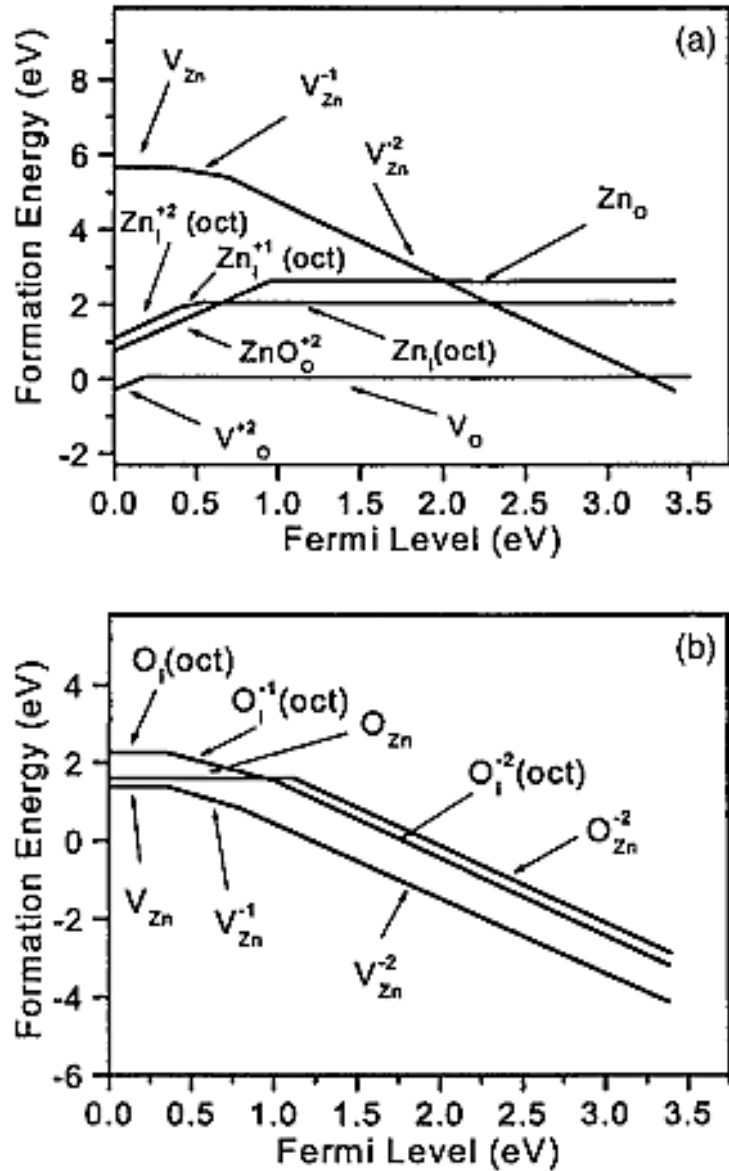


圖 2-22 根據 First- principles 理論計算之氧化鋅本質缺陷的生成能，其為費米能階的函數，費米能階為 0 處，是價帶頂端：(a)在富鋅環境下(b)在富氧環境下[36]。

對氧化鋅而言，在富鋅環境下，受子能階型式的缺陷(acceptor-type defect)生成能比施子能階形式的缺陷(donor-type defect)生成能還大，因此較容易生成施子能階形式的缺陷；在富氧環境下，施子能階形式

的缺陷生成能比受子能階型式的缺陷生成能還大，因此較容易生成受子能階形式的缺陷[39-41]。

### 2.3.2.3 氧化鋅之深層能階暫態頻譜分析(DLTS)

在上一小節中介紹了氧化鋅在製程當中容易引入的缺陷種類，而關於氧化鋅內部本質的以及雜質的缺陷，其活化能(activation energy)、濃度、捕獲之載子類型...等等特性則需要以導納量測(Admittance spectroscopy)、光電容或深層能階暫態頻譜分析(DLTS)技術來得知[42-45]。Hooyoung Song 研究群於 2009 年發表在 Microelectronics Journal 中的文獻中，探討以脈衝雷射蒸鍍的方式沉積出的氧化鋅薄膜在經過氮氣退火、氧氣退火以及氫電漿處理之後，分別會產生的缺陷。圖 2-23 為文中所探討的氧化鋅薄膜在經過 1000°C 氧氣氮退火之後的試片所量得的 DLTS 圖譜。從圖中得知在量測偏壓(measure bias)為 -2 V、脈衝偏壓(pulse bias)為 0 V 的量測條件下，取速率窗(rate window)為 0.924 Hz 可在溫度為 350 K 時觀測到一個捕獲氧化鋅少數載子(電洞)的訊號。在改變了許多不同的速率窗量測之後所做的阿瑞尼士圖得知，造成此訊號的缺陷其活化能為  $E_c - 0.930$  eV、捕獲截面積為  $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ，經由與其他文獻之阿瑞尼士圖的比對，Hooyoung Song 研究群表示，此缺陷之來源應與氧空缺陷有關[37, 43]，而氧空缺陷在許多以物理氣相沉積(PVD)的方式成長之氧化鋅薄膜中都會出現。

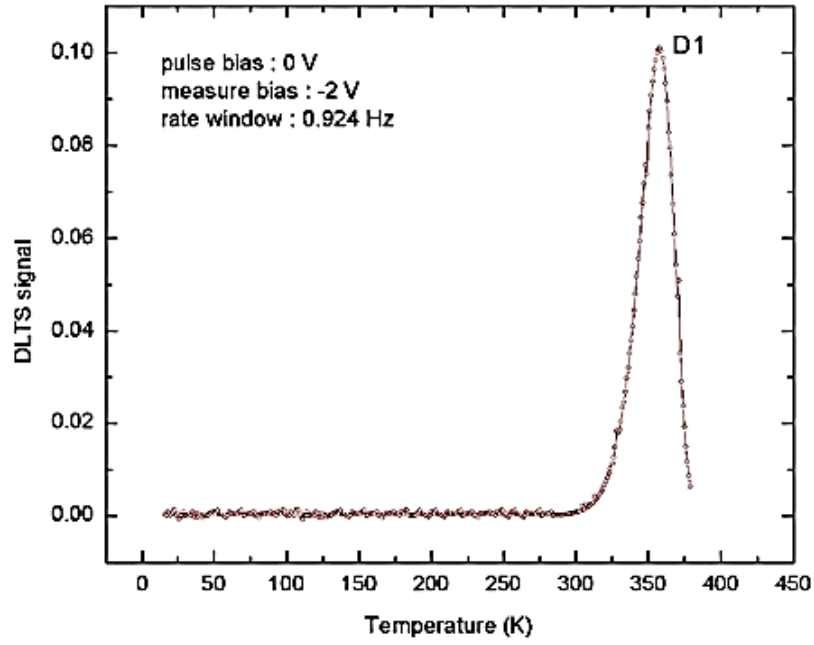


圖 2-23 與氧空缺有關之氧化鋅少數載子捕獲能階之 DLTS 訊號 [43] 。



## 2.4 金屬薄膜之濺鍍成長模型

本研究所探討的 HARP 元件中的電洞阻障層是以金屬鋅為靶材，通入氧氣與氫氣作反應性濺鍍來沉積氧化鋅電洞阻障層。Van De Pol 研究群也探討以鋅靶反應性濺鍍沉積之氧化鋅，並且歸納不同濺鍍參數對氧化鋅微結構的影響。他們發現儘管 Thornton 提出的金屬薄膜之濺鍍成長模型對於氧化物的濺鍍成長來說少考慮了瓦數、基板類型和鍍率的因素，但是在表面形貌、晶粒大小和晶粒密度的整體趨勢上 Thornton 提出的金屬薄膜之濺鍍成長模型與他們反應性濺鍍成長氧化鋅的結果十分的吻合。因此 Van De Pol 研究群認為，surface diffusion 和 bulk diffusion 對薄膜成長和最終微結構的影響，在概念上是能夠用於解釋反應性濺鍍的氧化鋅的成長機制。因此本研究將於此小節深入介紹 Thornton 提出的金屬薄膜之濺鍍成長模型。

圖 2-24 是 Thornton 提出的金屬薄膜的濺鍍成長模型，其中有兩個軸，一個軸與基板溫度的高低有關，另一個軸則與濺鍍時的氫氣壓力大小有關，在這兩個軸之間則分成四個 zone，這四個 zone 的薄膜成長情形以及微結構分別為：

Zone 1：以此區域的參數所濺鍍的過程中，最表層獨立的原子(adatom)的動能較低，若是搭配上了遮蔽效應(shadow effect)，就會成長出以錐形晶粒組成的孔洞性結構(porous with tapered crystallites)。

Zone T：此區域為 Zone 1 與 Zone 2 的過渡區，呈現緊密排列的纖維狀晶粒(fibrous grains)。



Zone 2：此區域的參數所濺鍍的過程中，最表層獨立的原子的動能足以克服遮蔽效應，此時晶粒的成長主要由表面原子的擴散 (surface diffusion) 來主導，所以此區之微結構呈現緊密而細小的柱狀晶粒。

Zone 3：此區域的參數所濺鍍的過程中，除了會發生 surface diffusion 以外，還會發生 bulk diffusion，小的晶粒會發生 coalesce 的現象，因再結晶的程度很劇烈，最後生成的晶粒未必會呈現柱狀的結構。

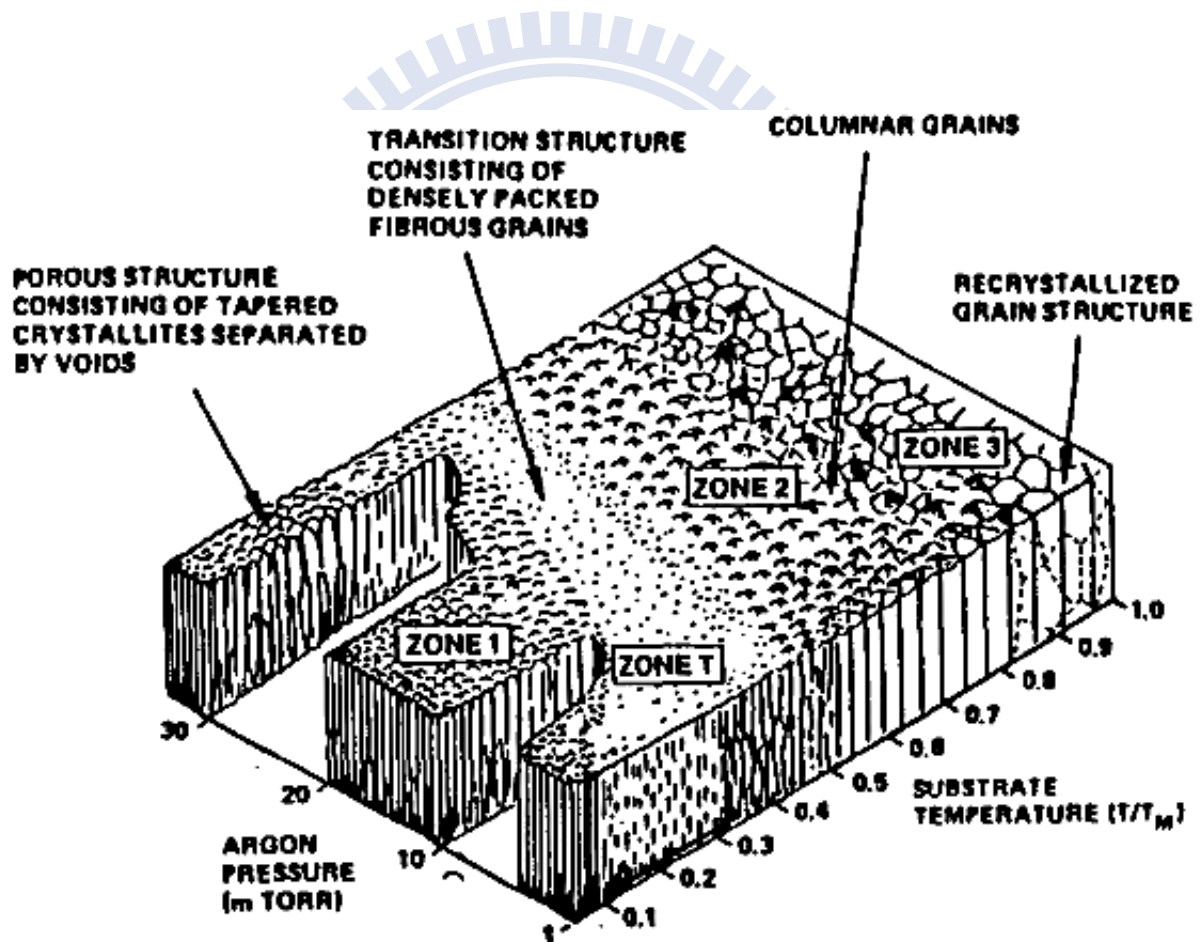


圖 2-24 Thornton 所提出的薄膜之濺鍍成長模型[46]。

## Chapter 3 實驗內容與儀器介紹

本研究推測，反應性濺鍍時的氧通量大小會影響氧化鋅電洞阻障層內與氧有關係的缺陷的多寡，因此會進一步影響它降低 HARP 元件的暗電流的能力，因此於 4.1 節透過改變氧通量來分析氧化鋅電洞阻障層的微結構以及光學性質，期望除了光電特性量測方面的優化之外，也能夠從材料分析的角度去推論氧化鋅電洞阻障層降低 HARP 元件暗電流的機制；本研究於 4.2 節在製程上改變濺鍍時的基板溫度，則主要是為了得知電洞阻障層與感光層之間的介面起伏對於 HARP 元件的暗電流的影響。

### 3.1 HARP 元件製備流程

圖 3-1 為 HARP 元件的製備流程示意圖，製程的先後順序如圖中所示為清洗 ITO 玻璃、濺鍍氧化鋅電洞阻障層、熱蒸鍍非晶矽感光層、旋塗分散電阻層、蒸鍍鋁電極。各層薄膜的製程細節將分別介紹如下：

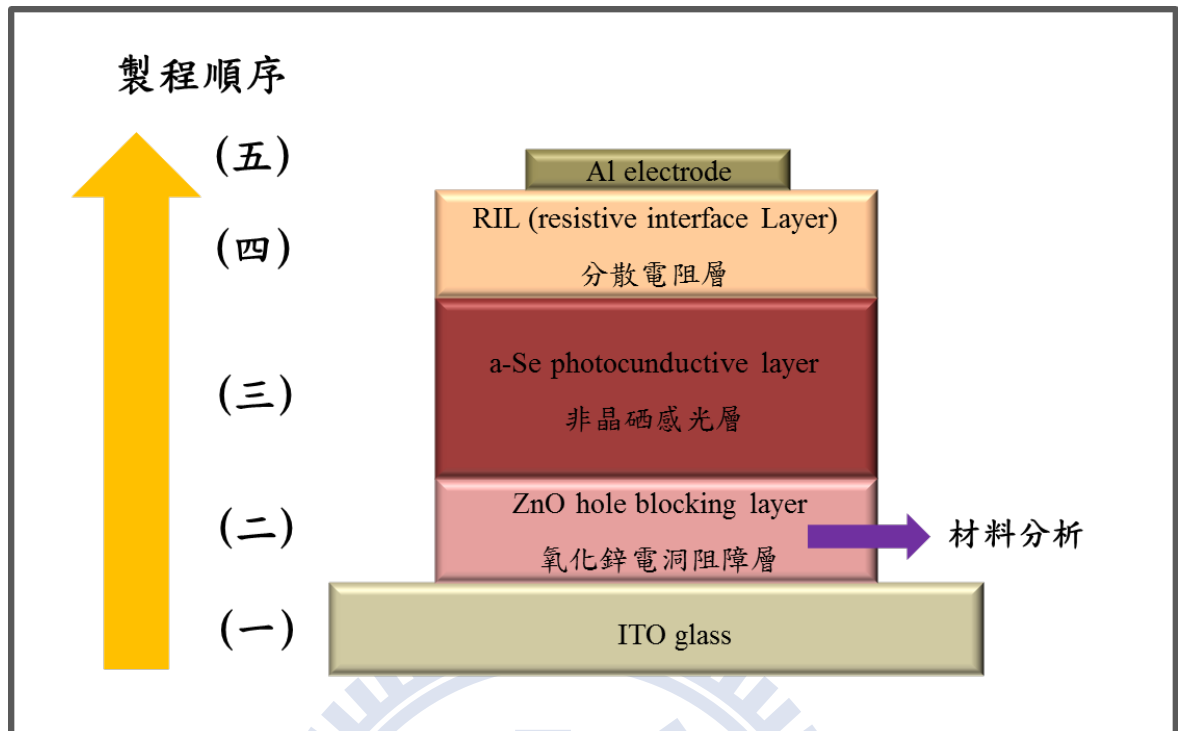


圖 3-1 HARP 元件製備流程圖。

#### 一、清洗 ITO 玻璃

將 ITO 玻璃以「丙酮、去離子水、酒精、去離子水」之順序各用超音波震盪器清洗十分鐘，再以氮氣槍噴去殘留於 ITO 玻璃表面之殘留液體。

#### 二、濺鍍氧化鋅電洞阻障層

圖 3-2 為本研究製備氧化鋅電洞阻障層所使用的射頻磁控濺鍍系統以及控制面板。將硬遮罩(Hard Mask)黏貼於清洗完畢之 ITO 玻璃之上後，以真空膠帶將其黏貼於射頻磁控濺鍍機腔體內之基板(Holder)上，裝上鋅靶，先以機械幫浦(mechanical pump)粗抽至腔體內壓力為 $5 \times 10^{-2}$  torr，再以渦輪幫浦(turbo pump)細抽至腔體內壓力為 $8 \times 10^{-6}$  torr。

在濺鍍參數的選擇上，為了能夠使電洞阻障層與感光層之間有良好平整的介面，以避免電場集中的效應，故選擇高的工作壓力與低瓦數，以較低的鍍率來濺鍍電洞阻障層。

待真空度達到 $8 \times 10^{-6}$  torr 之後，即開始在無氧之狀態下通氫氣預鍍十分鐘，目的為將靶材表面被毒化的部分去除掉。以無氧的狀態預鍍十分鐘之後，再以元件的製程參數預鍍十分鐘。

預鍍完成之後，即以本論文各個欲探討之實驗參數於 ITO 玻璃之上鍍上氧化鋅電洞阻障層。表 3-1 是探討不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的製程參數，表 3-2 與表 3-3 是探討不同基板溫度濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的製程參數。

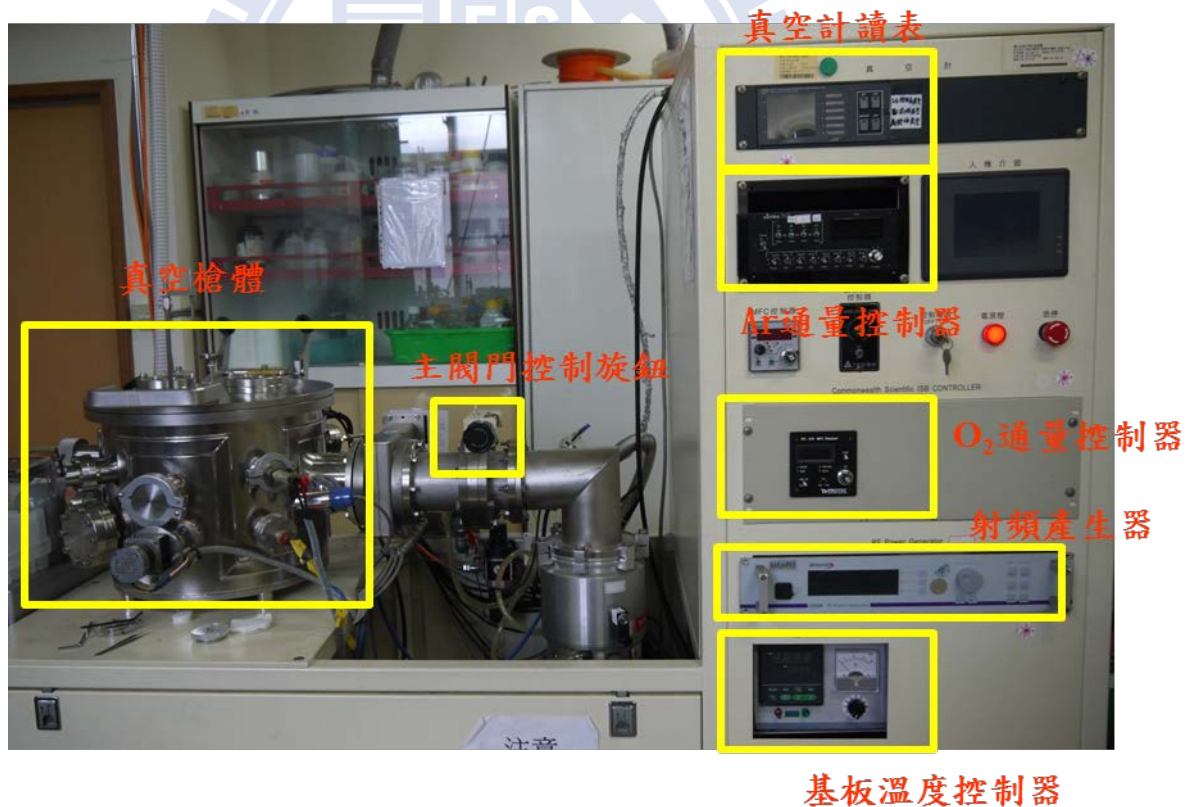


圖 3-2 本研究所使用之反應性濺鍍系統。

表 3-1 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層沉積參數。

target	功率(W)	壓力(torr)	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	基板溫度(°C)	厚度(nm)
Zn	50	$1 \times 10^{-2}$	20	5	25	50
				10		
				20		
				30		
				40		
				50		

表 3-2 以氧通量 5 sccm 濺鍍不同基板溫度之電洞阻障層沉積參數。

target	功率(W)	壓力(torr)	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	基板溫度(°C)	厚度(nm)
Zn	50	$1 \times 10^{-2}$	20	5	25	50
					100	
					250	

表 3-3 以氧通量 20 sccm 濺鍍不同基板溫度之電洞阻障層沉積參數。

target	功率(W)	壓力(torr)	Ar (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	基板溫度(°C)	厚度(nm)
Zn	50	$1 \times 10^{-2}$	20	20	25	50
					100	
					250	

### 三、蒸鍍非晶硒感光層

圖 3-3 為本研究製備非晶硒感光層所使用的熱阻式蒸鍍系統以及控制面板。在第二步驟完成了電洞阻障層之沉積之後，即將半完成之 HARP 元件以真空膠帶黏貼於熱阻式蒸鍍機腔體內的基板上。以氮氣槍吹淨鎢舟之後，將 2.8 克之 Se 放入鎢舟，即開始先以機械 pump 將槍體抽真空至  $5 \times 10^{-2}$  以下，再以渦輪 pump 將槍體真空抽至  $5 \times 10^{-6}$ 。

待真空度到達  $5 \times 10^{-6}$  之後，將輸出電流控制器打開，每分鐘將電流提升 15 A，待鎢舟溫度提升至  $185^{\circ}\text{C}$  之後即打開擋板(shutter)，開始以定電流的方式鍍 Se 到  $30^{\circ}\text{C}$  的基板上。在達到欲蒸鍍溫度前的預鍍目的是以擋板阻隔來自非晶硒顆粒表面的水氣或雜質，以確保熱蒸鍍非晶硒之薄膜品質。待鎢舟內之非晶硒全數鍍完之後即關電流結束此製程。



圖 3-3 本研究之實驗所使用之熱阻式蒸鍍系統。

#### 四、旋塗分散電阻層

將醋酸纖維素溶於丙酮，配製成 4 wt% 的溶液。利用攪拌和加熱的方式加速它溶解。完全溶解完畢之後，即以圖 3-4 所示的旋轉塗佈機設定 700 rpm 與 10 秒來旋塗此溶液於完成非晶硒蒸鍍的元件上面。

本實驗利用兩個方式來延緩旋塗完畢之分散電阻層中丙酮揮發的時間：

1. 於旋轉塗佈機內放置試片的腔體內放置兩杯丙酮溶液，目的為使腔體內部的丙酮蒸氣趨近於飽和。
2. 機器旋塗完畢之後，不馬上將上蓋打開，而是等待五分鐘之後再將上蓋打開，目的是避免分散電阻層中殘留的丙酮因為接觸到沒

有丙酮氣氛的大氣而快速揮發。



圖 3-4 本研究之實驗所使用之旋轉塗佈機。

## 五、蒸鍍鋁電極

將旋塗完分散電阻層之元件貼上硬遮罩後，放入國家奈米元件實驗室之電子槍蒸鍍系統鍍上鋁電極，或以熱阻式蒸鍍機蒸鍍上鋁電極，電極大小為  $0.8 \text{ mm}^2$ 。

因本研究所探討之 HARP 元件必須在高電場下做光電特性量測，故在製程當中必須避免雜質顆粒於層與層之間的介面引入，每一層的沉積過程結束之後都需以氮氣槍清淨(purge)表面，降低介面之雜質顆粒所造成的電場集中現象。



## 3.2 薄膜製程儀器

### 3.2.1 熱阻式蒸鍍機

熱蒸鍍技術原理上是以高溫來熔融靶材，由固態直接昇華到氣態。氣態的靶材分子或原子，因得到熱能而被加速通過真空腔體，在基板上凝結沉積成薄膜。在此過程中，真空是一個非常重要的條件。若是腔體中充滿了空氣分子，將會使靶材原子在行進過程被氣體分子不斷的碰撞，撞離原本該行進的方向。如此一來，大多數的靶材原子將無法到達基板的表面，也就沒辦法生成薄膜了。而熱蒸鍍技術中的熱阻式加熱法則是使大電流通過一個連接靶材的電阻器，利用電阻器產生的高溫來昇華靶材材料。其中電阻器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。

### 3.2.2 射頻磁控濺鍍機

#### 3.2.2.1 基本原理

濺射法屬於物理氣相沉積的一種，所謂「濺射」是指荷能粒子轟擊固體表面(靶)，使固體原子(或分子)從表面射出的現象。這些被濺射出來的原子帶有一定的動能與方向性，應用這一個現象將被濺射出來的原子物質沉積到基片或工件表面形成薄膜的方法因此而被稱為「濺射(鍍膜)法」。用於轟擊靶的荷能粒子可以是電子、離子或中性粒子，因為離子在電場下較容易加速並且獲得動能，因此大多採用離子作為轟擊粒子，該離子又被稱為入射離子，而整個濺射過程都是建立在輝光放電的基礎之上，輝光放電的產生則是源於真空度約為 10 Pa 至 1 Pa 的稀薄氣體中，兩個電極之間加上電壓時所產生的一種穩

定的自持放電[6]。

### 3.2.2.2 射頻濺射

在濺射靶上加的射頻電壓類的濺射稱為射頻濺射。普遍來說，在濺射中使用的高頻電源頻率屬於射頻範圍，其頻率區間為 5 MHz 到 30 MHz 之間。國際上通常採用的射頻頻率多為美國聯邦通訊委員會 (FCC) 建議的 13.56 MHz。

在射頻電場的作用下，電子在被陽極吸收之前，能在陰極與陽極之間的空間來回震盪，因而有更多的機會與氣體分子產生碰撞電離，因此射頻濺射可以在低氣壓(低到  $2 \times 10^{-2} Pa$ ) 下進行。射頻濺射的主要特點為可以濺射任何材料，包括導體、半導體和絕緣體材料作的靶。這主要是因為在絕緣靶表面上建立起負偏壓的緣故[6]。

### 3.2.2.3 磁控濺射

磁控濺射的原理如圖 3-5 所示，濺射產生的二次電子在陰極位降區內被加速成為高能電子，但他們並不能直接飛往陽極，而是在電場和磁場的聯合作用下進行類似擺線的運動。在運動中高能電子不斷地與氣體分子發生碰撞，將能量轉移給氣體，使氣體電離，而電子本身就成為了低能電子。這些低能電子沿磁力線飄移至陰極附近的輔助陽極而被吸收，因此能夠避免高能電子對工件或基板的強烈轟擊。由於在磁控濺射中引入正交電磁場，電子要經過大約上百米的飛行才能到達陽極，碰撞頻率大約為  $10^7 s^{-1}$ ，因此磁控濺射的電離效率高。使氣體的離化率提高了 5% 至 6% [6]。

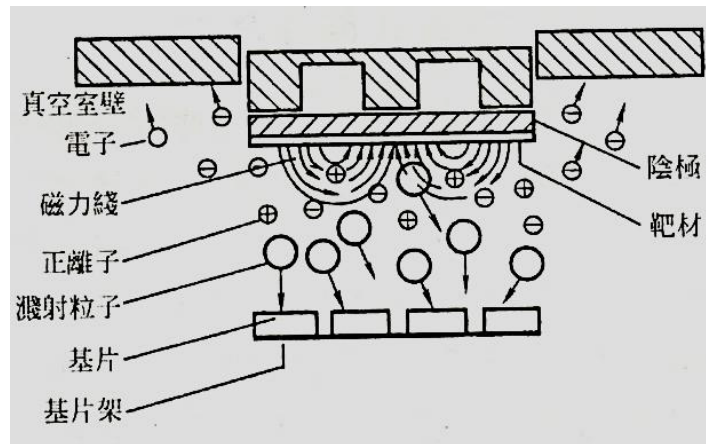


圖 3-5 磁控濺射原理圖[6]。

### 3.2.3 電子槍金屬蒸鍍系統

電子槍蒸鍍系統的操作是在高真空環境下，將所要蒸鍍至元件的材料以高熔點金屬材料所製成的載鉢 (boat) 或坩堝盛裝。用電子束轟擊加熱，使原子熔化蒸發，讓原子蒸氣到達並且附著於元件形成薄膜。本文所使用之電子束蒸鍍系統的型號為 AST Peva 600I。

### 3.3 光電特性量測系統

光電特性量測系統如圖 3-6 所示，放置 HARP 元件在比 LED 光源高 15 公分的載台上，並置入包裹鋁箔紙的黑箱中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[47]在上金屬電極，由電腦 Labview 軟體紀錄以 Keithley 237 定電壓測得的電流隨時間的變化。

DC power supply 固定輸出電壓為 3 V，將電流計、手動開關、可變電阻與藍光 LED 串聯，藉由調整可變電阻的電阻大小，可控制流過藍光 LED 的電流大小，因而得以控制 LED 的光輸出瓦數。本實驗固定照度為 5 lux，輻射照度 (Irradiance) 為  $2 \times 10^{-1} W/m^2$ 。

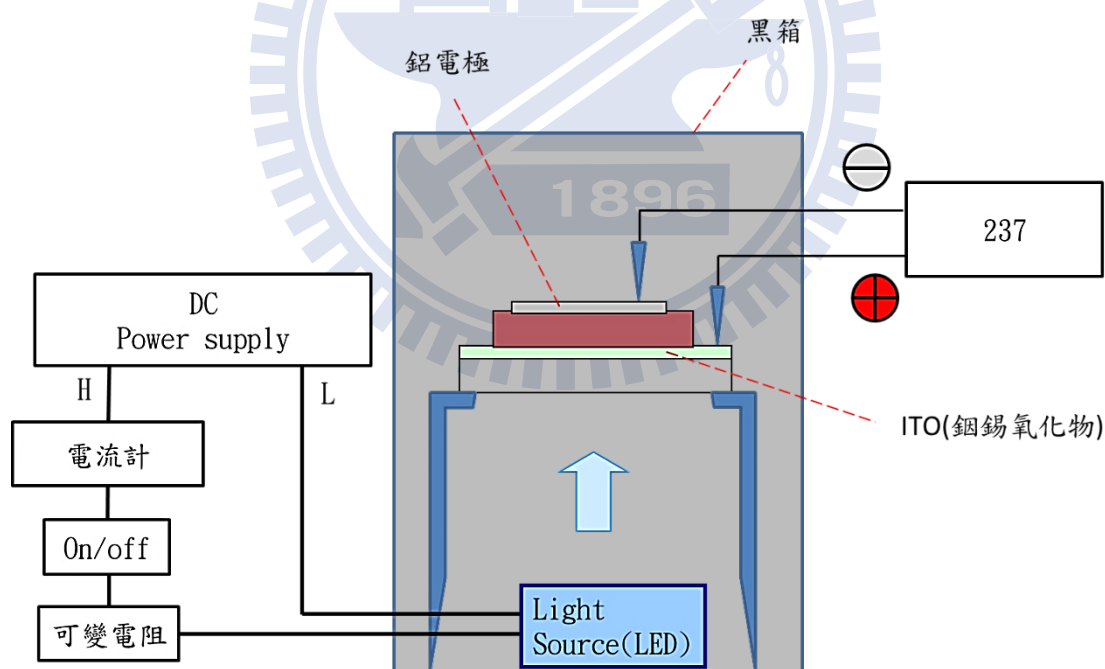


圖 3-6 HARP 元件之明暗電流量測系統示意圖。

本實驗之明暗電流量測以及分析方法如圖 3-7 所示，「電流—電場」圖上的每一點，是由 HARP 元件在定電場下所量得的「電流—時間」圖轉變而來。在量測 HARP 元件之「電流—時間」圖時，於第 200 秒手動開光，在第 205 秒時再手動關光，總共紀錄 300 秒的電流值。最後，再取每個電場下所量得的「電流—時間」圖中開光前 5 秒的平均電流值為「電流—電場」圖中的暗電流；開光後電流的最大值為「電流—電場」圖中的明電流。

本實驗在不同電場下的明暗電流比則是由「電流—電場」圖中的明電流除以暗電流得來，如圖 3-7 所示。而關於失效電場的定義，則是在固定電場量測元件之「電流—時間」特性的時候，如果突然有暗電流發生非連續性地劇升達五倍以上的情形發生，則稱該量測電場為所量測的 HARP 元件的「失效電場」。

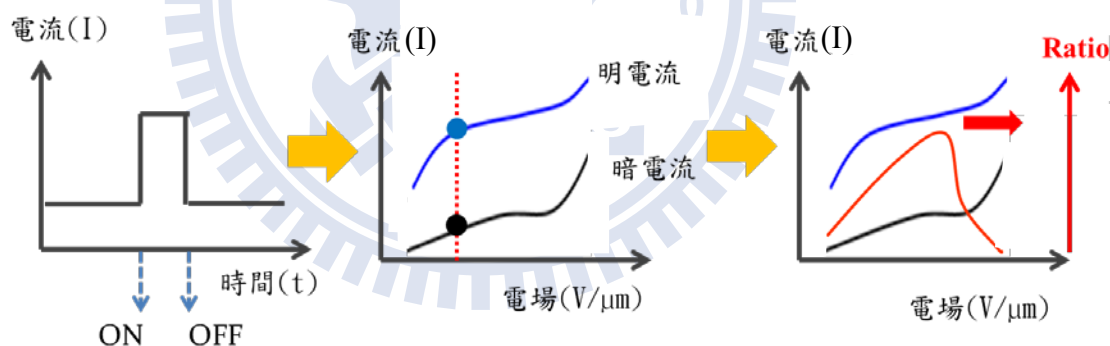


圖 3-7 明暗電流量測方法與數據處理方法。

## 3.4 材料分析

### 3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡的原理為電子束在發射出來以後，經過一組磁透鏡(condenser lens)聚焦，用遮蔽孔徑(condenser aperture)選擇電子束的尺寸(beam size)之後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡(objective lens)聚焦，打到試片後與試片交互作用產生二次電子(secondary electron)或背向散射電子(backscattered electron)，再經由偵測器接收訊號而得到影像。傳統的熱游離掃描式電子顯微鏡，其電子能量散布為約為 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尖銳的陰極尖端在高電場的作用下，藉由場發射原理射出，其電子能量散布僅為 0.2 eV 至 0.3 eV，因此解析度可達 1 nm 以下。

場發射掃描式電子顯微鏡又可分為熱場發射式與冷場發射式。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附在針尖表面而降低電流的現象，電子槍壽命較長；冷場發射式最大的優點則是電子束直徑最小，亮度最高，因此影像的解析度最好[48]。

本研究中使用的掃描式電子顯微鏡型號為 JOEL JSM 6500 熱場發射式。

### 3.4.2 低掠角 X 光繞射儀

X 光繞射儀是利用高電壓、低電流的燈絲產生的熱電子激發靶材產生特性 X 光來照射試片，再以偵測器收集訊號而得到繞射圖譜，經由比對繞射圖譜即可得知物質的種類與結構。因 X 光對材料的穿透深度與  $\sin\theta/\mu$  成正比( $\theta$  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，在此情況下所量得之繞射訊號，來自薄層的訊號僅佔有很低的比例，甚至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，為了能獲得較佳的量測結果，必須改用低掠角 X 光入射 (grazing incidence angle XRD) 法，可明顯增強薄膜貢獻的繞射訊號。

本實驗使用之 X 光繞射儀是 Bruker D8，操作電壓 40 KV、電流 40 mA，光源  $\text{Cu K}\alpha=0.15406 \text{ nm}$ 。如圖 3-8 所示，X 光與薄膜間的角度固定為 1 度，偵測器於  $2\theta=20\sim 80$  度間對基板旋轉，進行表面訊號的擷取。

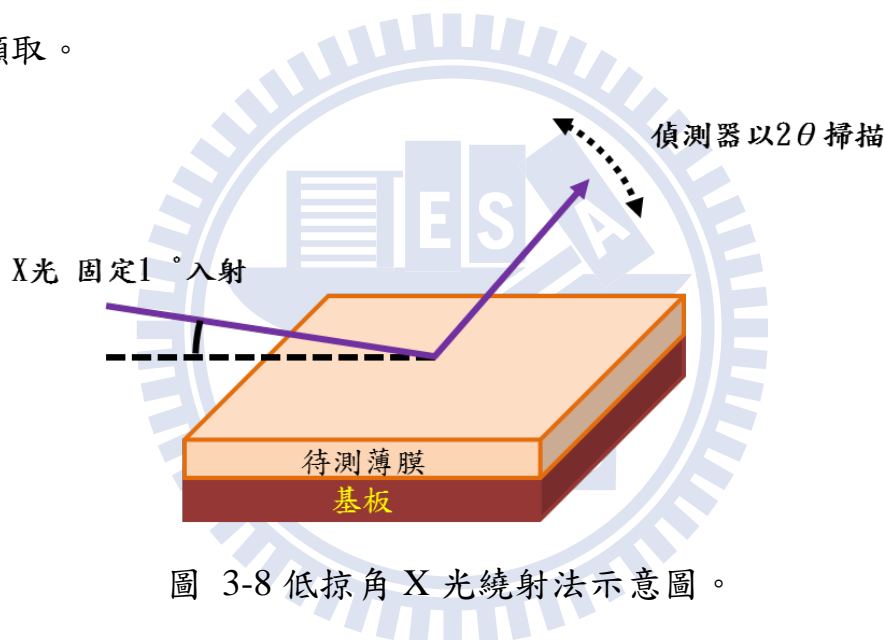


圖 3-8 低掠角 X 光繞射法示意圖。

### 3.4.3 光致螢光激發光譜儀

螢光材料(phosphor)的電子吸收外界的激發能量 $E \geq E_g$ 時會產生電子電洞對，當較高能階的電子弛緩到低能階時，電子電洞再結合而發光，這叫激發光或冷光(luminescence)，溫度較低，發光效率較高[49]。產生冷光放射的激發方式有很多種，只要 $E \geq E_g$ 就能進行激發作用，像電視機 CRT 銀幕是以高能量電子撞擊幕上的螢光物質產生電子電洞對後電子電洞對再結合所發的光，這叫陰極電子激發光(CL)。像雷

射、發光二極體(LED)等，對二極體施加順向偏壓使電子與電洞在 p-n 接面載子空乏區再結合所發的光叫電致激發光(EL)。像日光燈是以燈管內惰性氣體的紫外光激發管壁內的螢光物質所發的冷光的過程就稱為光致螢光(PL) [49]。本研究所使用的激發光譜分析法即為光致螢光。

對於半導體而言，入射光子的能量大於等於能隙時，會激發價帶電子到導帶，等到達成熱平衡之後，當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子(acceptor)能階激發到更高的能態，也可以從價帶遷至離子化的施子(donor)能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶[50]。

而電子與電洞復合的過程則可經由非放射結合路徑(non-radiative recombination paths, NR paths)與放射結合路徑(radiative recombination paths)，激發光的光譜分布即與結合的路徑有關。如圖 3-9 所示固體中可能產生之光學躍遷的現象，其中(1)與(2)表示導電帶與價帶之間的吸收與發射，其中包含直接躍遷與聲子參與之間接躍遷，即與激子有關之躍遷過程。(3)~(6)為雜質與缺陷相關之躍遷，其中(3)為帶—施子(band to donor)或帶—受子(band to acceptor)之間可能的兩種躍遷方式。(4)為施子—受子對(donor-acceptor pair)之躍遷。(5)為復合中心(recombination center)之間的躍遷，包含電子陷阱(electron trap)和發光中心(activator)，以及增感劑(sensitizer)之間躍遷，能量於此中心之間發生傳遞。(6)為異質離子(foreign ion)，其能階獨立於價帶和導電帶間，光學躍遷之現象主要發生於其離子之激態和激發態之間，而非能帶與能帶之間。(7)為多聲子緩解(multiphonon relaxation)之非輻射緩



解過程(non-radiative relaxation)，電子激發後能量受聲子發射之影響而耗盡。(8)為兩種可能之歐傑(Auger)過程，前者(8a)激發後將能量交給另一個電子，後者(8b)則是將能量交給另一個電洞[51]。

本研究之光致螢光激發光譜所使用之雷射源為 He-Cd laser，波長為 325 nm

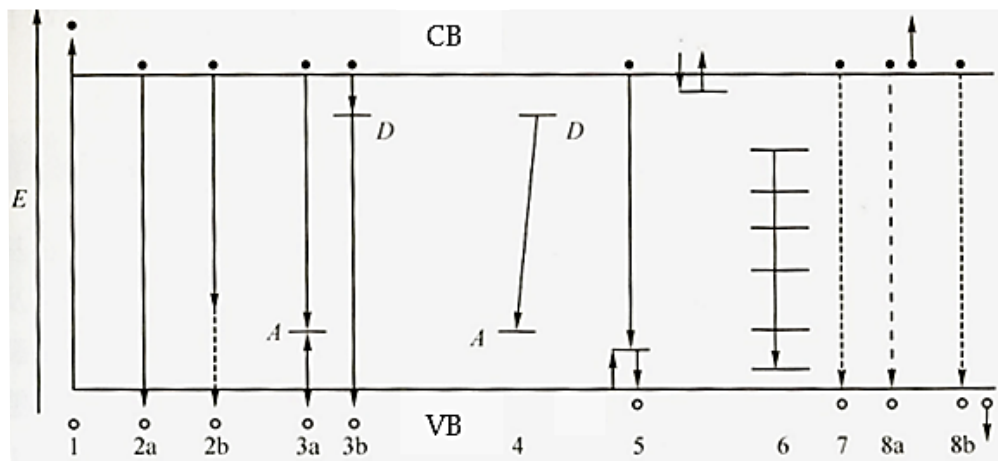


圖 3-9 固態發光材料中可能之躍遷現象，圖中實心圓點代表電子，空心圓點為電洞。實線表示放光過程，虛線則為非放光過程[51]。

### 3.4.4 X 光光電子能譜儀

X 光光電子能譜分析的基礎原理如圖 3-10 所示，是以光電效應為基礎，分析被入射 X 光所激發出來自原子內層的光電子(core level excitation)的能量來得知固體表面的組成。

在 XPS 的分析中，電子束縛能可以表示為：

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad \text{方程式 3-1}$$

方程式 3-1 中， $\nu$  為入射 X 光的頻率， $E_k$  為光電子的動能， $W$  為儀器材料的功函數。對於一台儀器而言，當儀器條件不變的時候，他

的功函數就是固定的，一般在 4eV 左右。因此只要測量出光電子的動能  $E_k$ ，就能夠推算出樣品中某一原子不同殼層電子的電子束縛能  $E_b$ 。各種原子和分子的不同軌道電子的束縛能是一定的，具有標識性。因此，在入射 X 光波長固定的情況下，只要借助 X 光光電子能譜儀得到束縛能  $E_b$ ，就可以方便地鑑別出物質的元素組成和官能團類別。

原子的一個內殼層電子的束縛能同時受核內電荷與核外電荷分布的影響，當這些電荷分布發生變化時，就會引起束縛能的變化，反映在 XPS 圖譜上就是發生譜線的位移。因此，XPS 還可以分析出試片元素的化學態或氧化態[6]。

本實驗之 XPS 分析儀器廠牌：英國 VG Scientific 型號：Microlab 350

激發源：Mg  $K\alpha$

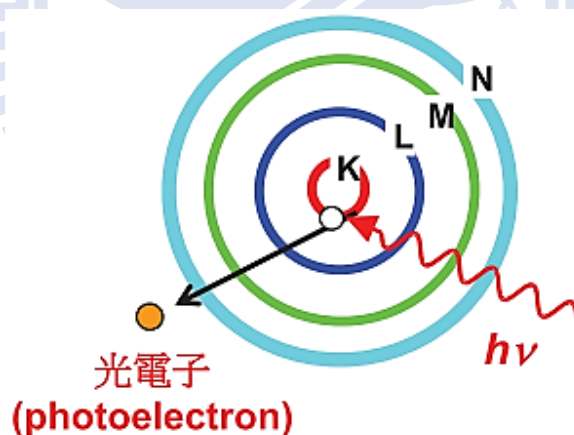


圖 3-10 原子內光電效應之示意圖[52]。

### 3.4.5 顯微拉曼光譜儀

當光照射到物質時，除了穿透與吸收外，有一部分的光是以散射的形式放出。絕大多數的散射光頻率都與入射光相同，從量子的語言來講，這是光子與物質作彈性碰撞的結果，稱為 Rayleigh 散射。有少部分的散射光頻率與入射光不相同，這是光子與物質間作非彈性碰撞，使得光子有一部分的能量轉移到物質上所造成的。如果這份能量是以熱的形式存於物質中，此種情況下的散射光稱為 Brillouin 散射；但是如果這份能量是以分子轉動或振動甚至電子激發態的形式存於物質中，此情況下的散射光稱為拉曼(Raman)散射[53]，而發生拉曼散射時物質與入射光子之間能量轉換的基本方程式為：

$$h\nu_1 + E_1 = h\nu_2 + E_2 \quad \text{方程式 3-2 [54]}$$

$$\Delta E = h\nu_1 - h\nu_2 = \pm h\Delta\nu \quad \text{方程式 3-3 [54]}$$

其中  $\nu_1$  與  $\nu_2$  分別為入射光子與散射光子的輻射頻率，而  $E_1$  與  $E_2$  則為物質與光子發生散射前與發生散射後之能量。

而拉曼散射的過程有三種，從量子理論來看，可以由圖 3-11 來說明。經由圖 3-11 的 B 途徑的散射光來源是分子在基態受光子  $h\nu_0$  照射後躍遷到虛激發態，隨即躍遷回基態放出能量  $h\nu_0$  的瑞利散射光，此時方程式 3-3 之  $\Delta E = 0$ ；而經由 A 途徑的散射光來源有些許不同，其分子吸收了其中一部分的能量  $h\nu$ ，即躍遷回振動態，所以此途徑所放出的拉曼散射光能量為  $h(\nu_0 - \nu)$ ，這種能量比瑞利散射光小的譜線稱為斯托克(stoke)譜線，此時方程式 3-3 之  $\Delta E > 0$ ；假如分子原先處於振動態，激發後躍遷回基態，則此為圖 3-11 中的 C 途徑，此時拉曼散射光的能量為  $h(\nu_0 + \nu)$ ，散射光子之能量比瑞利散

射光大，稱為反斯托克(anti-Stoke)譜線，此情況下方程式 3-3 之  $\Delta E < 0$ [53]，此種散射線為輻射物質的振動型之特徵，因此為該物質的指模(fingerprint) [54]。

而關於拉曼譜線的頻率移動(frequency shift)與移轉(transition)過程中所涉及的振動能階(vibrational energy)成正比，故頻率移動為分子的兩個振動能階分離的衡量，而與入射光的頻率無關[54]。

本研究所使用之拉曼光譜儀系統之分光鏡為 LABRAM HR 800，雷射光源為 Ar- ion laser，波長 514.5 nm。

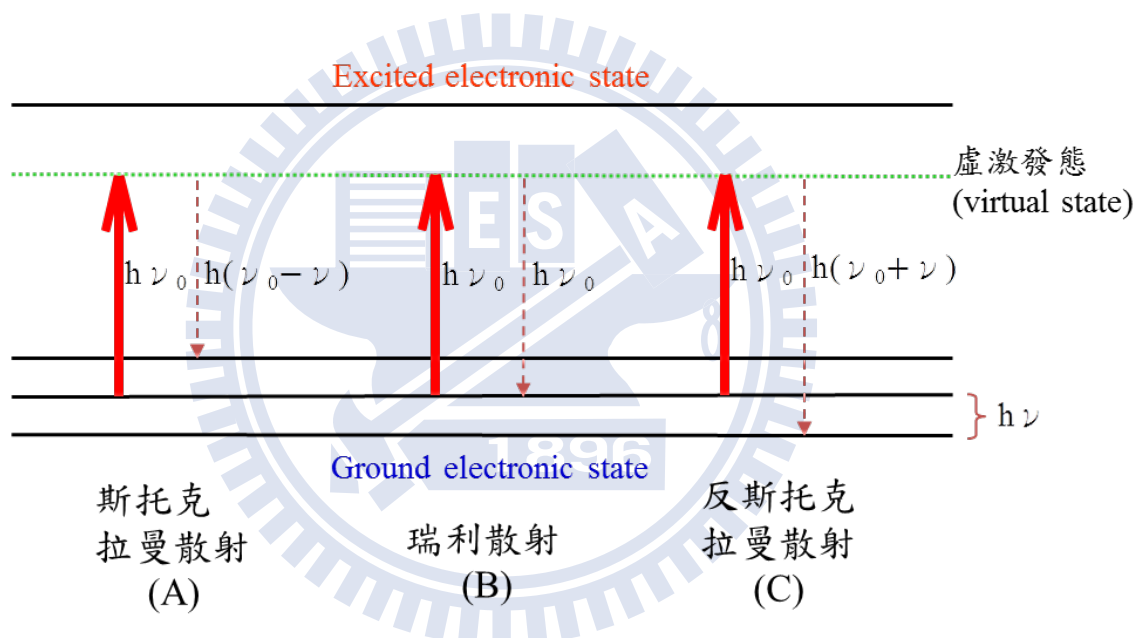


圖 3-11 拉曼散射的三種過程[53, 55]。

### 3.4.6 原子力顯微鏡

在 1986 年的時候，諾貝爾得獎者 Binnig 等人發明了 AFM，AFM 是利用一個對力敏感的探針探測針尖與樣品之間的相互作用力來實現表面成像的，工作原理圖 3-12 所示。將一個對微弱力極敏感的彈性微懸臂一端固定，另一端的針尖與樣品表面輕輕接觸，當針尖尖端

原子與樣品表面間存在極微弱的作用力時，微懸臂會發生微小的彈性形變。針尖和樣品之間的力  $F$  與微懸臂的形變  $\Delta z$  之間遵守虎克定律 (Hook Law)：

$$F = k \times \Delta z$$

其中， $k$  為微懸臂的力常數。測定微懸臂形變量的大小，就可以獲得針尖與樣品之間作用力的大小[56]。

在掃描過程中利用回饋迴路保持針尖和樣品之間的作用力固定，即保持微懸臂的變形量不變，針尖就會隨表面的起伏上下移動，紀錄針尖上下運動的軌跡就能得到表面形貌的資訊。這種檢測方式被稱為「定力」模式(Constant Force Mode)，是使用最廣泛的掃描方式。AFM 的圖像也可以使用「定高」模式(Constant Height Mode)來獲得，也就是在  $x$ 、 $y$  掃描過程中，不使用回饋迴路，保持針尖與樣品之間的距離一定，檢測器直接量測微懸臂  $z$  方向的形變量來成像。這種方式由於不使用回饋迴路，可採用更高的掃描速度，通常在觀察原子、分子像時用的比較多，而對於表面起伏較大的樣品不適合。

AFM 不但能夠觀察導體和半導體的表面形貌，而且可以觀察非導體的表面形貌，適用於所有的樣品，彌補了掃描隧道顯微鏡 (STM) 只能直接觀察導體和半導體之不足[6]。除了觀察表面形貌，根據表面不同的結構特徵、材料特性以及不同的研究需要，有各種不同的合適的操作模式，較常用的模式主要有五種：接觸式(Contact mode)、非接觸式(non-contact mode)、輕敲式(Tapping mode)、插行掃描(Interleave)模式、力調制(Force Modulation)模式。以下將介紹常用於觀察表面結構的接觸模式與輕敲模式。

接觸模式是 AFM 的常規操作模式，在此模式中，針尖始終與樣品接觸，探針所感受到的主要是探針尖端的離子核心與試片表面離子核心之間的庫倫斥力[49]，以等距或等力的模式進行掃描。在大部分情況下，此模式都能夠產生穩定的、解析度高的圖像。但是這種模式不適合用於研究生物大分子、低彈性係數樣品以及容易移動和變形的樣品。

在輕敲模式中，用一個小壓電陶瓷元件驅動微懸臂振動，當把這種受迫振動的探針調節到樣品表面時(2~20 nm)，探針與樣品表面之間會產生微弱的吸引力。在半導體和絕緣體材料上的這一吸引力，主要是凝聚在探針尖端與樣品間的水表面張力產生的，但范德華作用也促進這一吸引力的生成。雖然這種吸引力比在接觸模式下記錄到的原子之間的斥力要小一千倍，但是這種吸引力也會使探針的共振頻率降低，驅動頻率和共振頻率的差距增大，探針尖端的振幅減小。由振幅的變化可推測出樣品表面的起伏變化。當探針經過表面隆起的部位時，這些地方吸引力最強，其振幅便變小；而經過表面凹陷處時，其振幅便增大，反饋裝置根據探針尖端振動情況的變化而改變加在 Z 軸壓電掃描器上的電壓，從而使振幅（也就是使探針與樣品表面的間距）保持固定，再用 Z 驅動電壓的變化來表現樣品表面的起伏圖像。在輕敲模式下，針尖與樣品表面兩者間只有瞬間接觸，克服了接觸模式下因針尖被拖過樣品而受到摩擦力、粘附力、靜電力等的影響，並有效地克服了掃描過程中針尖劃傷樣品的缺點[57]。

本實驗所使用之模式為輕敲式。所使用之廠牌及型號為 Digital instrument NS3a controller with D3100 stage。

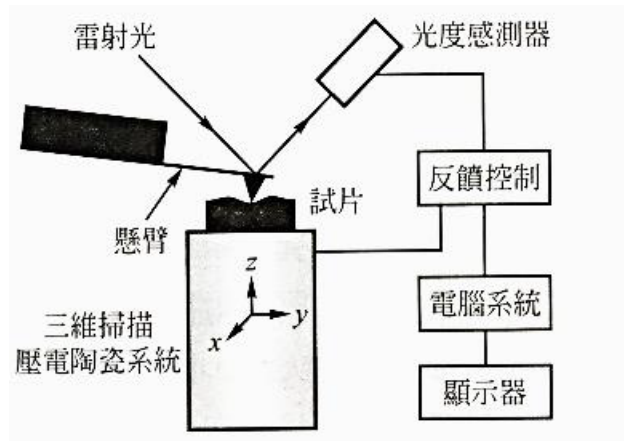


圖 3-12 AFM 基本架構與控制系統[49]。



## Chapter 4 實驗結果與討論

本論文將於本章藉由晶體結構、缺陷性質與表面微結構的分析，來探討濺鍍時的氧通量與基板溫度對氧化鋅電洞阻障層的影響，並進一步將這些材料分析的結果與光電特性的量測結果做對照，討論氧化鋅電洞阻障層中何種微結構以及缺陷性質有利於降低 HARP 元件的暗電流，並推測導致 HARP 元件失效的可能原因。

### 4.1 濺鍍時之氧通量對氧化鋅電洞阻障層的影響

本研究是以反應性濺鍍的方式成長 HARP 元件中的氧化鋅電洞阻障層，我們認為氬氣與氧氣通量比例的改變，會影響氧化鋅中與氧空缺有關的缺陷濃度，因此在此節就改變濺鍍時的氧通量濺鍍氧化鋅電洞阻障層，期望能透過這個方法優化氧化鋅電洞阻障層，並歸納和推論氧化鋅電洞阻障層降低 HARP 元件的暗電流的機制。在本節的實驗中，氧化鋅電洞阻障層濺鍍時的氧通量分別是 5 sccm、10 sccm、20 sccm、30sccm、40 sccm、50 sccm，其餘濺鍍氧化鋅電洞阻障層的參數請詳見表 3-1。

#### 4.1.1 場發射掃描式電子顯微鏡分析

圖 4-1 是以不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層由 SEM 放大 100k 倍所得到的表面微結構圖。由於晶粒呈現十分細小而不規則的形狀，晶粒與晶粒之間也會有一些合併(coalesce)的現象，因此不太能夠在這個倍率下從表面的微結構直接辨認不同氧通量濺鍍的氧化鋅電洞阻障層在晶粒大小上的差異，尚須從 4.1.2 節的低掠角 X 光繞射分析來進一步推論和確認。但是從圖中我們能夠得知，以氧通量 5 sccm、10 sccm、20 sccm、



30 sccm、40 sccm 與 50 sccm 所沉積的電洞阻障層在這個尺度下都呈現出平坦而均勻起伏的表面，而且表面沒有龜裂的現象。

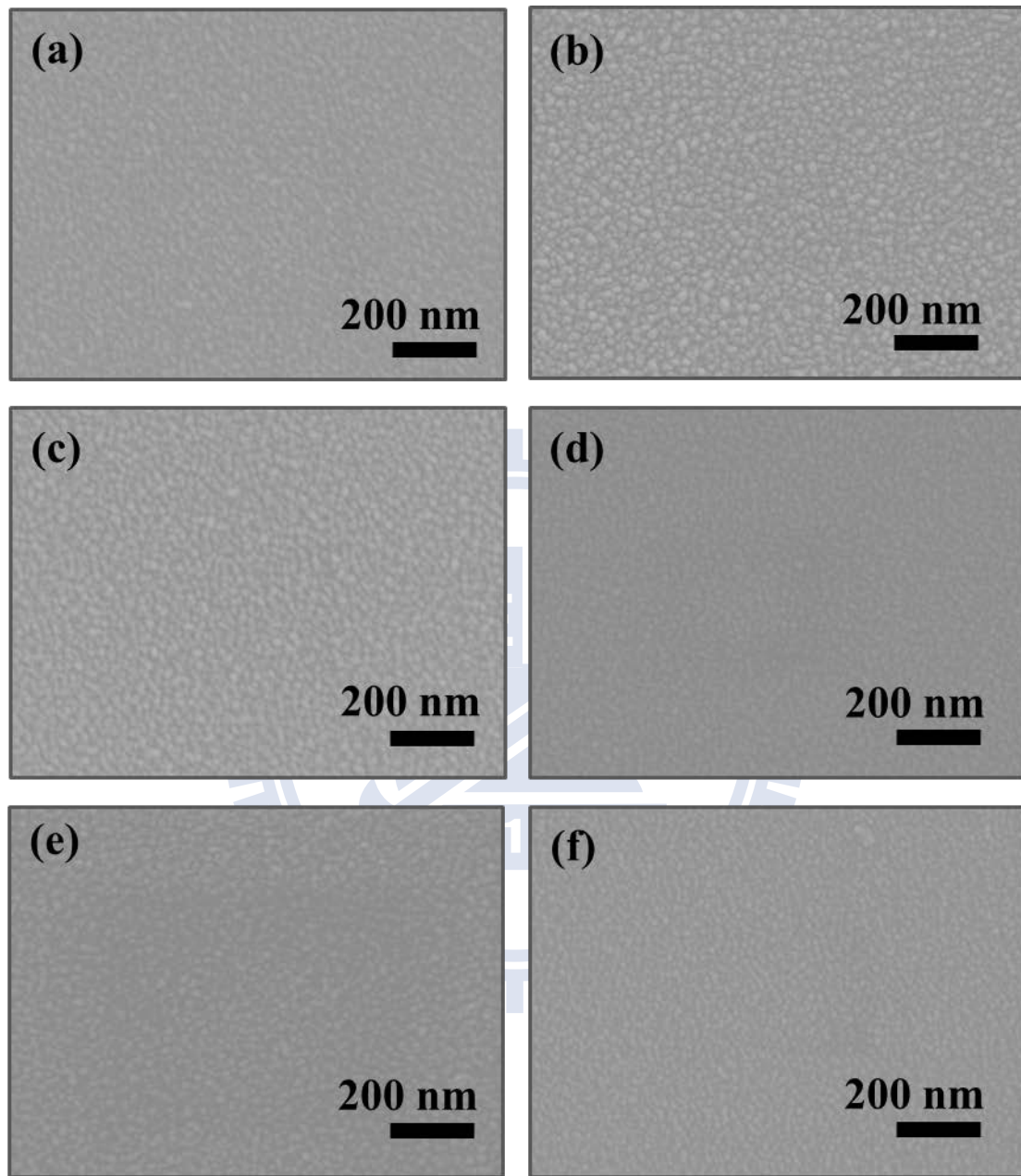


圖 4-1 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的 SEM 影像(a)5 sccm(b)10 sccm(c)20 sccm(d)30 sccm(e)40 sccm(f)50 sccm。

#### 4.1.2 低掠角 X 光繞射分析

由圖 4-2 低掠角 X 光繞射分析出的圖譜可得知，氧通量 5 sccm 至 50 sccm 之間所濺鍍出之氧化鋅皆具有一般大氣下的穩定相 hexagonal wurtzite structure。在  $20^\circ$  至  $80^\circ$  之間，只有在  $34.1^\circ$  左右有 (0002) 平面的峰值，其餘峰值皆無法由低掠角 XRD 偵測出。

在氧通量 5 sccm 至 50 sccm 之間所濺鍍出之氧化鋅皆具有 (0002) 晶面的織構(Texture)。根據 Fujimura 等學者的研究，以濺鍍方式成長的氧化鋅，因 (0002) 平面與氧化鋅的其他晶面比起來具有最低的表面自由能(surface free energy)，所以若是以偏低的鍍率或是稍高的基板溫度下濺鍍成長氧化鋅，就有利於達到薄膜成長時的平衡態(equilibrium state)，而成長出具有 c 軸優選取向的氧化鋅薄膜[58] [59]。只有在一些比較極端的情況，像是很高的鍍率、極高的氧通量或是極低的氧通量，薄膜以非平衡態(non-equilibrium state)來成長，才會出現其他像是  $(11\bar{2}0)$  和  $(10\bar{1}0)$  優選方向的氧化鋅薄膜。

氧通量 5 sccm 至 50 sccm 之間所濺鍍出之氧化鋅，其 XRD 圖譜不論在半高寬或是 (0002) 繞射峰的位置都觀察不到太大的差異，所以由低掠角 XRD 的分析我們推測氧通量 5 sccm 至 50 sccm 之間所濺鍍出之氧化鋅在結晶度、內應變力以及 (0002) 面之間的 d-spacing 上沒有太大的差異。雖然觀察 (0002) 繞射峰的波峰強度，會發現氧通量 20 sccm 以下所濺鍍的氧化鋅電洞阻障層，波峰強度隨著氧通量增加而遞增，氧通量 20 sccm 以上所濺鍍的氧化鋅電洞阻障層，波峰強度隨著氧通量增加而遞減，由於其他非 (0002) 的平面所產生的繞射峰訊號強度與雜訊比起來不夠強，所以目前無從比較不同氧通量濺鍍之氧化

鋅電洞阻障層在 c 軸成長優選方向上的差異性。

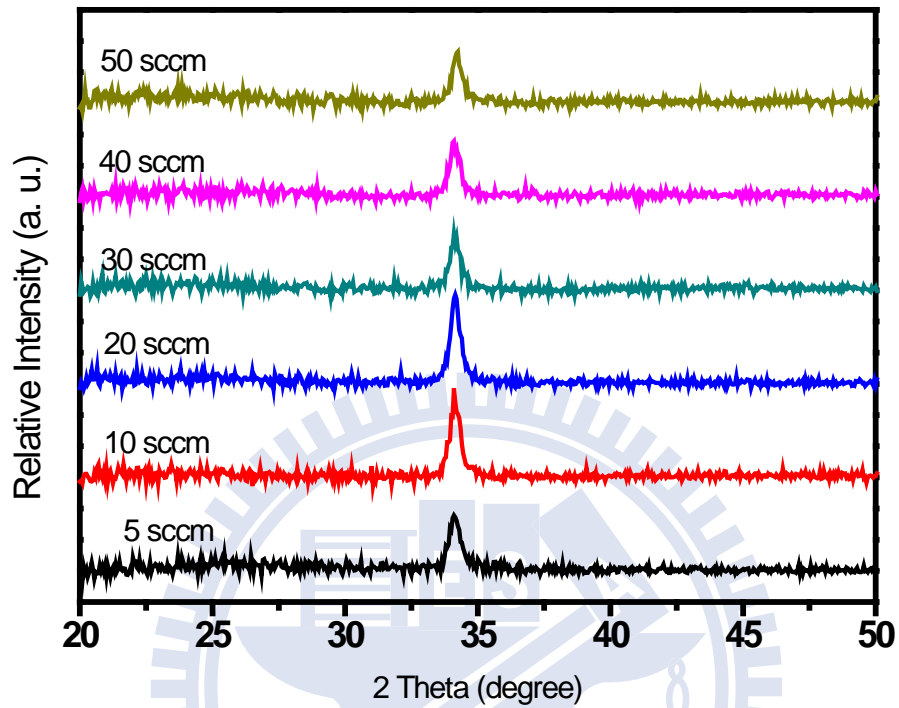


圖 4-2 不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層低掠角 X 光繞射分析圖譜。

### 4.1.3 光致螢光激發光譜分析

一般來說，氧化鋅在室溫下的 PL 光譜，能夠分成兩個部分：第一部份是近能隙發光(near band edge emission)，光致螢光激發光譜位置大約在 350 nm 到 450 nm 之間，主要由自由激子(Free exciton, FX)的結合、有聲子參與非輻射途徑的自由激子與被缺陷束縛的激子(Bound exciton, BX)結合放光所組成。在室溫下通常看不到被缺陷束縛的激子發光，這是因為在室溫下的量測，激子能夠獲得足夠的能量來脫離缺陷的束縛能，形成自由激子；第二部分是缺陷發光(defect emission)，光致螢光激發光譜位置大約在 450 nm 到 800 nm 之間，是由材料中的深層缺陷捕捉與釋放載子所發的光。許多研究 ZnO 的團隊會藉由比較 UV 近能隙發光與缺陷發光的相對強度來得知 ZnO 內缺陷的濃度狀況[60-62]。

從圖 4-4 中可以發現，在氧通量 20 sccm 以下時，隨著製程當中氧通量的增加，比值上升，氧通量 20 sccm 製備出的氧化鋅薄膜有最高的比值；然而氧通量大於 20 sccm 所製備出的氧化鋅薄膜則是隨著氧通量的增加，比值下降。

氧化鋅中非化學計量成分的性質會導致可見光波段的發光，而氧化鋅在可見光波長的發光主要是由綠光組成[63-67]。但是，究竟是什麼種類的缺陷導致可見光的發光，則仍然具有爭議。一般文獻認為，氧化鋅在室溫下的光致螢光激發光譜中的綠光是由與氧空缺有關的深層缺陷導致[59, 62, 68-71]，但也有少數其他文獻認為與 oxygen antisite ( $O_{Zn}$ )或鋅空缺相關的缺陷也會貢獻綠光的發光[39, 72]。

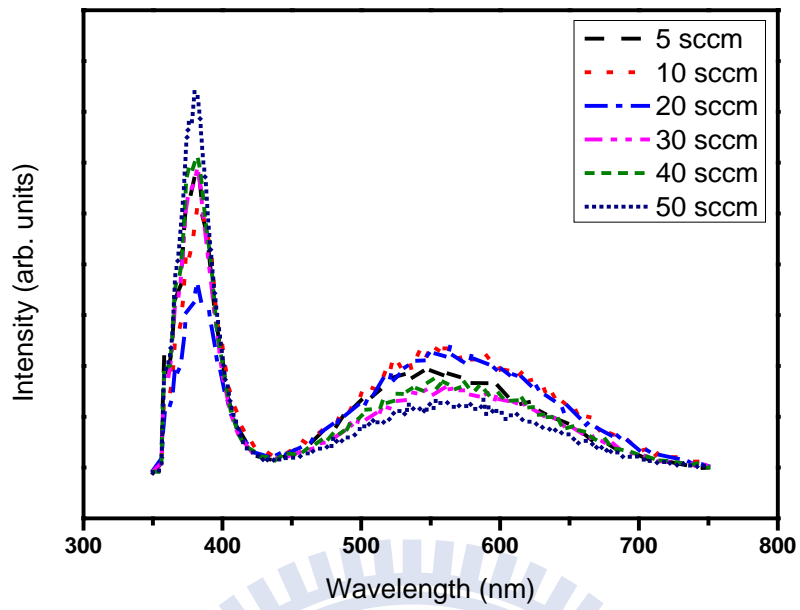


圖 4-3 不同氧通量濺鍍之氧化鋅薄膜的光致螢光激發光譜。

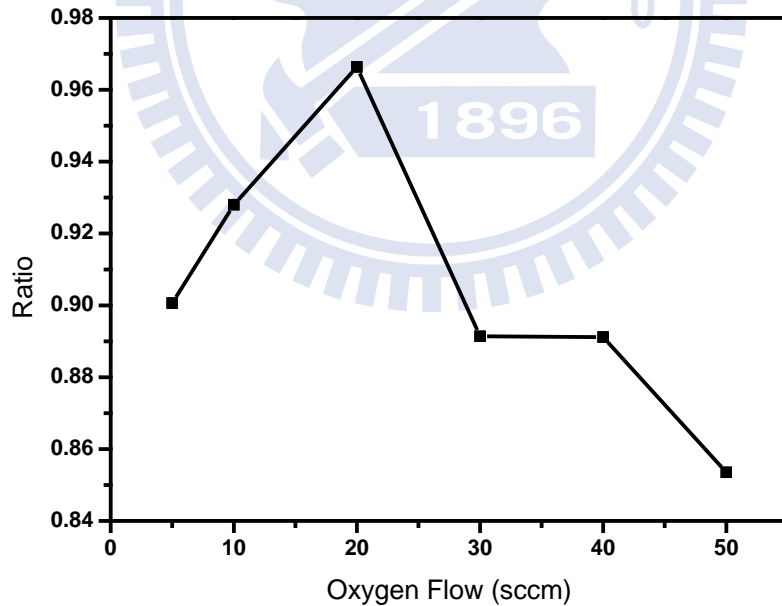


圖 4-4 不同氧通量濺鍍之氧化鋅薄膜的綠光對紫外光之比值。

#### 4.1.4 X 光光電子能譜分析

在富鋅情況下成長之 ZnO，主要的缺陷是 metal interstitial 還是氧空位，尚無明確之定論[36, 37]，所以我們無法由濺鍍時所使用的氧通量來直接判斷氧空位在不同氧通量所濺鍍之氧化鋅電洞阻障層內的濃度高低。為了進一步確認我們在 4.1.3 節所做的光致螢光激發光譜綠光的缺陷來源是氧空位，我們就做了 X 光光電子能譜的分析。

圖 4-5 為不同氧通量濺鍍之氧化鋅 O 1s 的 X 光光電子能譜圖擬合出的三根波峰。擬合方法是以 Shirley background subtraction 和固定半高寬的方式來做近高斯分布的波峰擬合。本研究所擬合出的三根波峰頂點位置分別為 530.5 eV、531.18 eV 和 532.32 eV，本文分別將此三根波峰標示為 Oa、Ob 與 Oc。此三個波峰的位置(束縛能大小)與 P. T. Hsieh 研究群[62]、X. Q. Wei 研究群、Z.G. Wang 研究群和 T.G.G. Maffei 研究群[73-75]很接近。

Oa 的位置在這三根擬合出來的波峰當中屬於束縛能較低的一側，一般文獻皆認為它是來自位在 wurtzite 結構中滿足 ZnO 化學當量比的 O 1s 軌域電子的訊號[62, 76]。Oc 位於束縛能較高的一側，一般文獻認為其訊號是來自於吸附在 ZnO 表面的水氣與 O<sub>2</sub> 中的氧[62, 77]。Ob 波峰則被一般 XPS 的研究群認為其來源是位在缺氧的晶格區域內的 O<sup>2-</sup> 離子[62, 78]。

圖 4-6 是不同氧通量濺鍍之 ZnO 其 Oa、Ob 與 Oc 相對於 O 1s 能譜的面積比。從圖中可以看出的趨勢為 Oa peak area/sum area 隨著氧通量的增加，有下降的趨勢，但是當氧通量大於 20 sccm 的時候，Oa peak area/sum area 變成隨著氧通量的增加而上升的趨勢；Ob peak

area/sum area 隨著氧通量變化的趨勢則是與 Oa 完全相反，這代表了氧通量 20 sccm 濺鍍出的 ZnO，相較於小於 20 sccm 濺鍍出的 ZnO 與大於 20 sccm 濺鍍出的 ZnO，可能有最多的氧空位。

X 光光電子能譜對氧空位多寡的分析結果與 4.1.3 小節的光致螢光激發光譜的綠光相對強度分析結果相當吻合，皆是以氧通量 5 sccm 至 20 sccm 濺鍍的氧化鋅電洞阻障層，隨著氧通量的增加，氧空位濃度有增加的趨勢，但是以氧通量 20 sccm 至氧通量 50 sccm 濺鍍的氧化鋅電洞阻障層，則是呈現隨著氧通量的增加，氧空位濃度逐漸減少的趨勢。因此從這裡我們可以驗證光致螢光激發光譜的分析當中，綠光波段主要是由與氧空位有關的缺陷能階所貢獻。

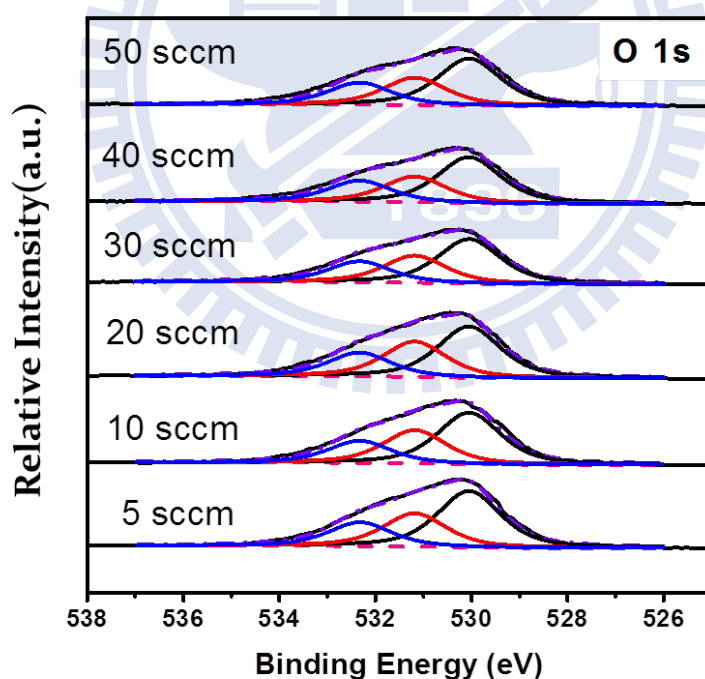


圖 4-5 不同氧通量濺鍍之氧化鋅 O 1s 電子束縛能能譜圖。

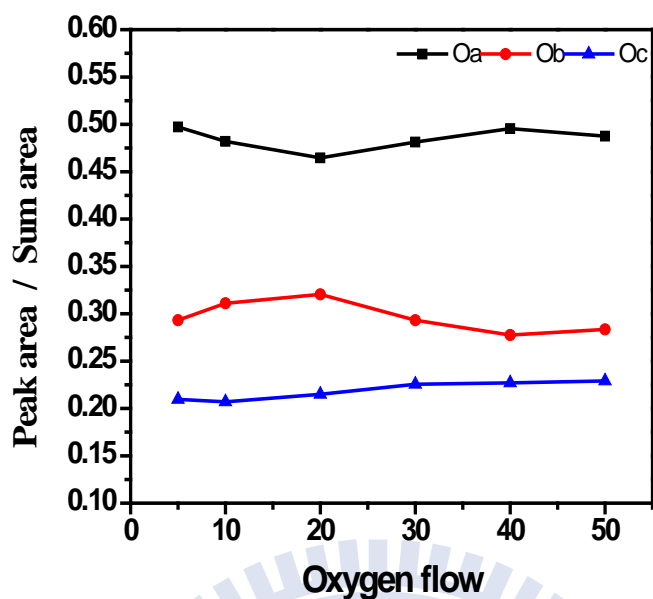


圖 4-6 不同氧通量濺鍍之 ZnO 其 Oa、Ob 與 Oc 相對於 O 1s 能譜的面積比。

#### 4.1.5 拉曼光譜分析

圖 4-7 為在不同氧通量下沉積的氧化鋅電洞阻障層拉曼光譜。其中橫軸(Raman shift)數值越大，表示震盪頻率越高。圖上所標示的  $E_2(\text{high})$  為  $E_2$  的高頻震盪模式，它的波峰強度(Intensity)被認為與氧化鋅 wurtzite 結構中的 c 軸優選取向有關連性[72, 79, 80]。而圖中所標示的  $E_1(\text{LO})$  為  $E_1$  的縱向光波模式，它的震盪頻率被認為與 ZnO 材料中空缺形式的缺陷(vacancy point defect)有關， $E_1(\text{LO})$  對應到的 Raman shift 數值變小，代表了空缺形式的點缺陷的存在[81]。圖 4-7 當中，以氧通量 20 sccm 濺鍍的氧化鋅跟以其他氧通量濺鍍的氧化鋅比起來， $E_1(\text{LO})$  對應到的 Raman shift 數值最小，所以推測它的材料內部存在比較多空缺形式的點缺陷。

由拉曼光譜的量測結果，我們可得知晶體結構以及空缺形式的點



缺陷濃度多寡的資訊，並且與低掠角 X 光繞射分析、光致螢光激發光譜的分析結果相吻合。因此在 4.2 節探討不同沉積時之基板溫度對氧化鋅電洞阻障層的影響，就以低掠角 X 光繞射分析以及光致螢光激發光譜的結果來分析氧化鋅在晶體結構以及缺陷濃度的變化。

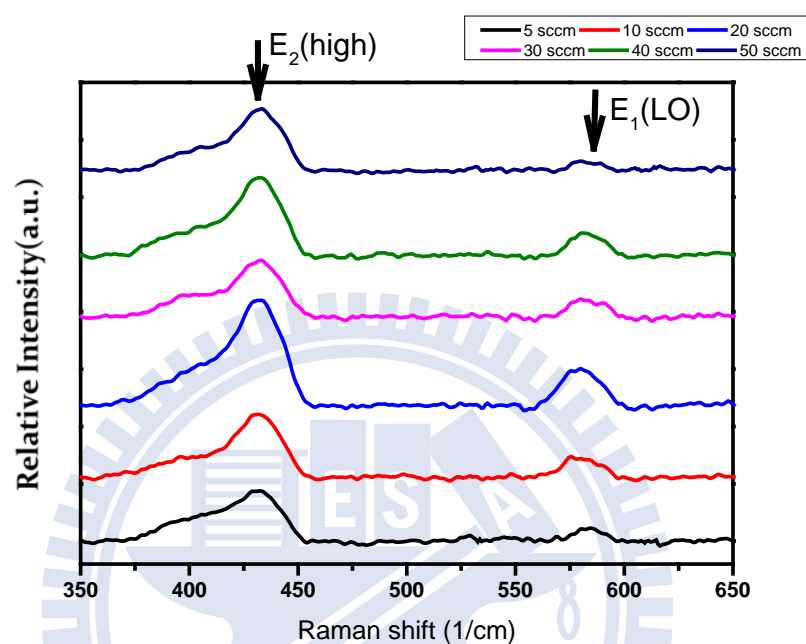


圖 4-7 不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層拉曼光譜(由下而上分別為：5 sccm、10 sccm、20 sccm、30 sccm、40 sccm、50 sccm)。

#### 4.1.6 原子力顯微鏡分析

除了電洞阻障層 bulk 的性質會影響暗電流高低之外，我們推測電洞阻障層與非晶硒層之間的介面狀況會影響電場集中效應的強弱，進一步會影響到暗電流和失效電場的大小，所以在本節我們做了不同氧通量在  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  大小的區域內 AFM 的分析，如圖 4-8 所示。另外，也將粗糙度大小整理成圖 4-9 與圖 4-10。

由  $R_{\max}$  與  $R_q$  值來看，兩者的趨勢都是隨著氧通量的增加，粗糙

度先是上升的趨勢；而當氧通量增加到大於 20 sccm 以上，粗糙度隨著氧通量的增加轉變成下降的趨勢。

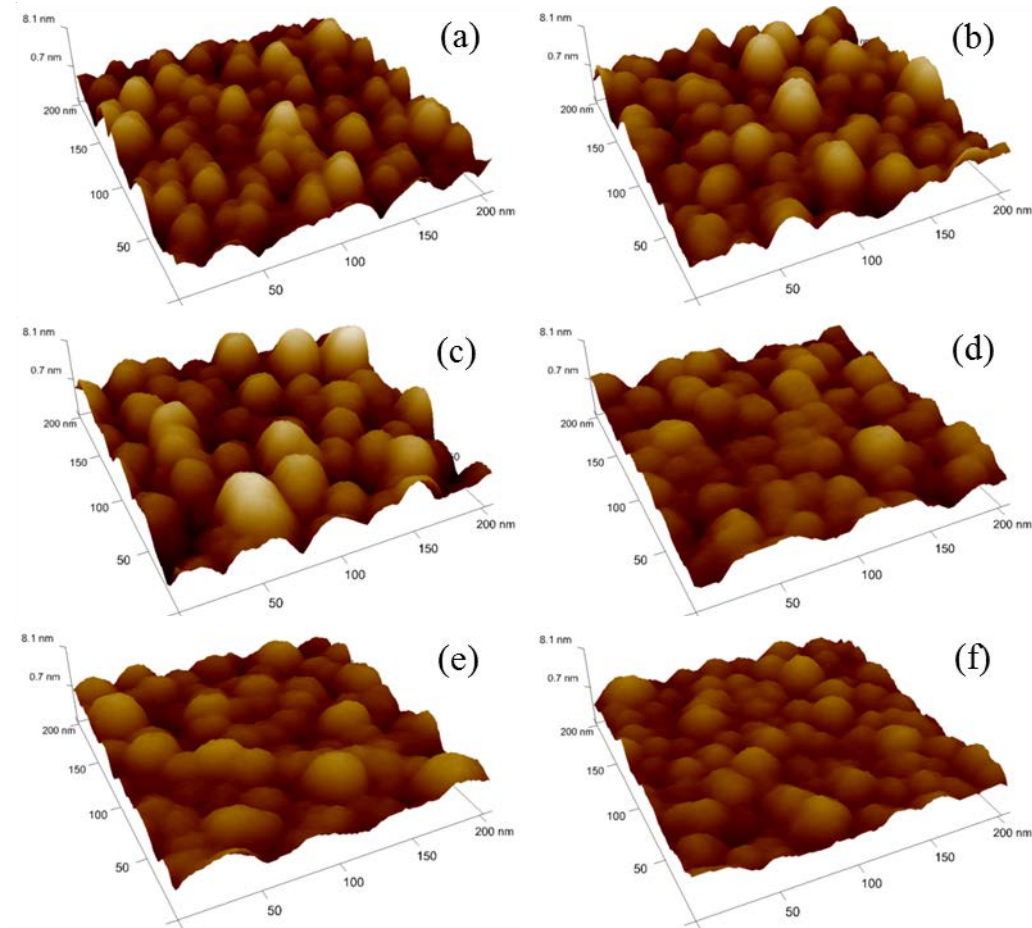


圖 4-8 不同氧通量濺鍍之氧化鋅 3D AFM 表面形貌分析(面積大小： $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ )：(a)氧通量 5 sccm(b)氧通量 10 sccm(c)氧通量 20 sccm(d)氧通量 30 sccm(e)氧通量 40 sccm(f)氧通量 50 sccm。

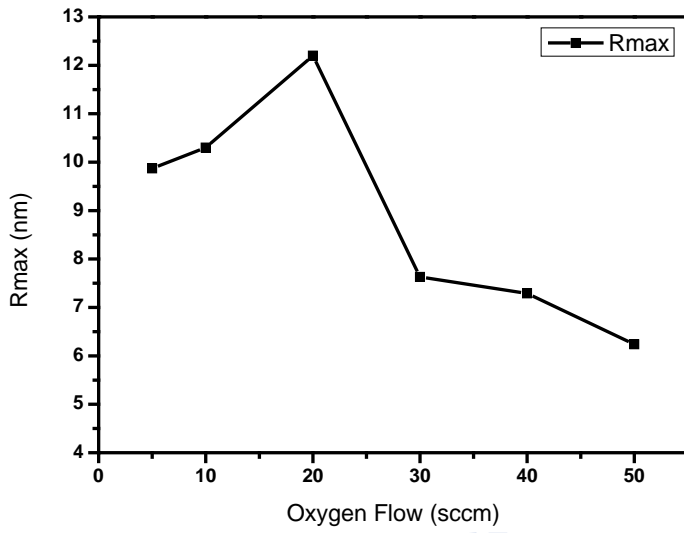


圖 4-9 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅之表面  $R_{max}$  粗糙度。

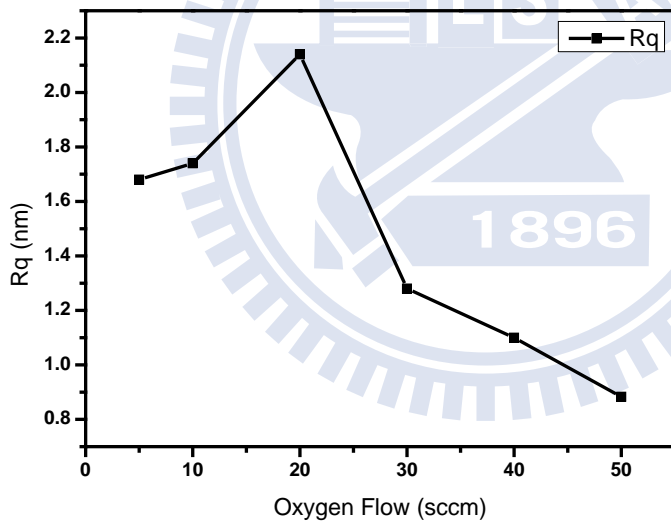


圖 4-10 以不同氧通量濺鍍之氧化鋅之表面  $R_q$  粗糙度。

#### 4.1.7 光電特性量測

圖 4-12、圖 4-14、圖 4-16、圖 4-18、圖 4-20、圖 4-22、圖 4-24 是具有不同氧通量濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件「電流—電場」特性圖，它們分別是由圖 4-11、圖 4-13、圖 4-15、圖 4-17、圖 4-19、圖 4-21、圖 4-23 轉換得來，至於此數據處理與轉換方式在 3.3 節已作了說明。為了便於比較同一電場下不同 HARP 元件暗電流的高低情形，我們將圖 4-12、圖 4-14、圖 4-16、圖 4-18、圖 4-20、圖 4-22、圖 4-24 中的暗電流置於圖 4-25 來作比較。我們發現，分別由氧通量 5 sccm、10 sccm、20 sccm 所濺鍍的氧化鋅電洞阻障層所組成的 HARP 元件，其暗電流是呈現隨著氧通量的增加而下降的趨勢；然而分別由氧通量 20 sccm、30 sccm、40 sccm、50 sccm 所濺鍍的氧化鋅電洞阻障層所組成的 HARP 元件，其暗電流是呈現隨著氧通量的增加而上升的趨勢。

從圖 4-11、圖 4-13、圖 4-15、圖 4-17、圖 4-19、圖 4-21、圖 4-23 整理出來的不同 HARP 元件的失效電場如表 4-1 所示。失效電場先是隨著氧通量的增加而遞增，但是當氧通量大於 20 sccm 之後，失效電場是呈現隨著氧通量的增加而遞減的趨勢。

對照 4.1.1 小節至 4.1.6 小節材料分析和光電特性量測的結果，我們發現濺鍍時氧通量的多寡會對氧化鋅的氧空缺濃度和粗糙度造成影響，而氧化鋅電洞阻障層內氧空缺如果比較多，HARP 元件之暗電流越低，失效電場越高；氧化鋅電洞阻障層的表面粗糙度越高，暗電流越低，失效電場越高。為了進一步研究氧化鋅電洞阻障層與非晶硒之間的介面起伏情形對失效電場的影響，也為了確認晶體結構和缺陷

性質與暗電流之間的關聯性，接下來就進行改變基板溫度濺鍍氧化鋅電洞阻障層的實驗。

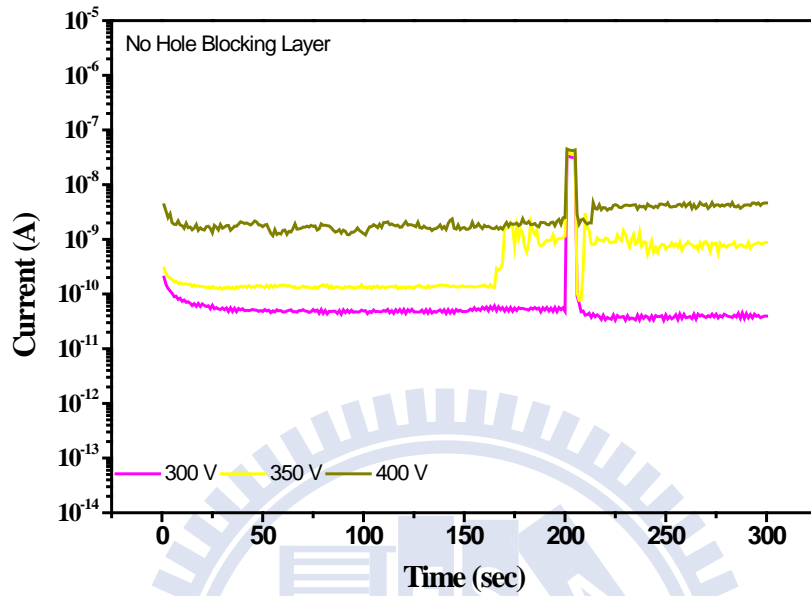


圖 4-11 無電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

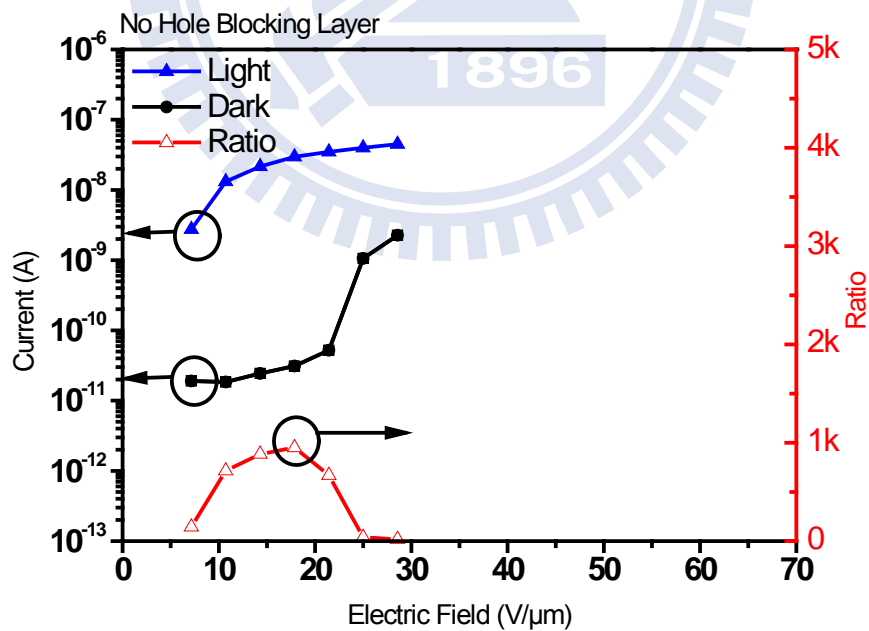


圖 4-12 無電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

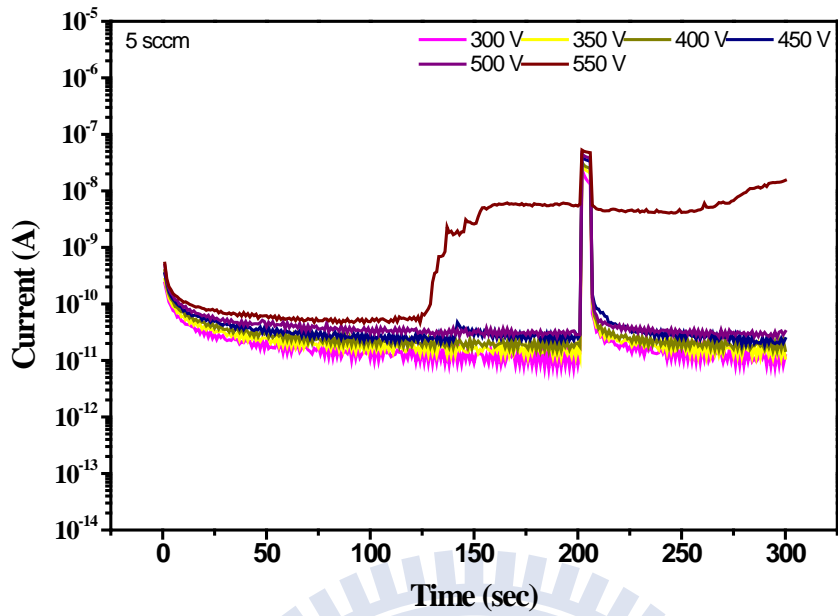


圖 4-13 氧通量 5 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

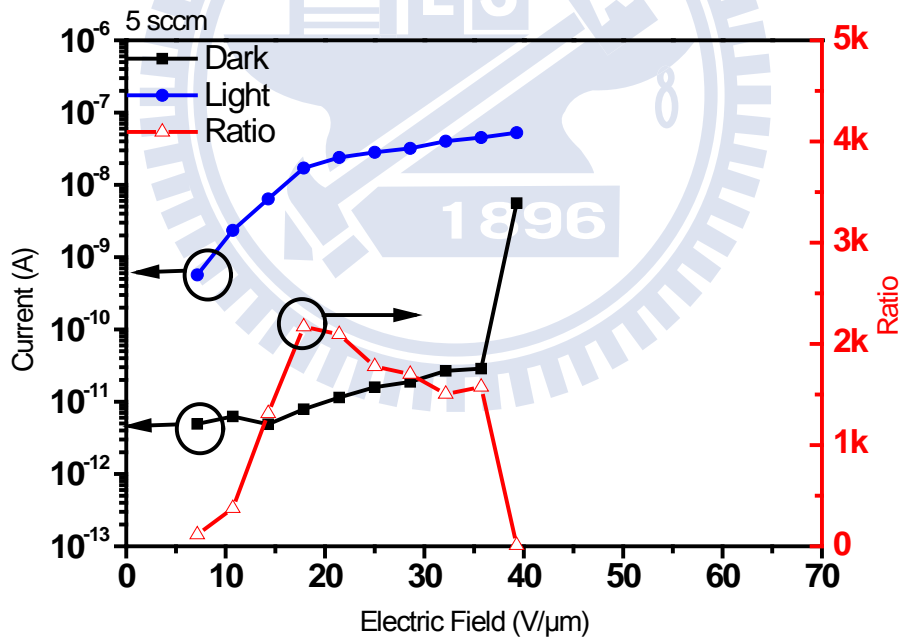


圖 4-14 氧通量 5 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

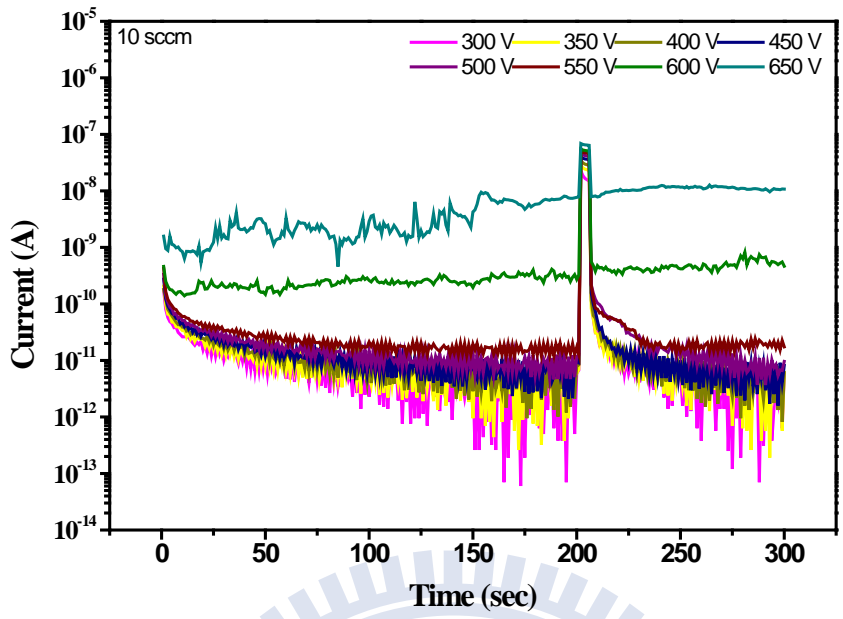


圖 4-15 氧通量 10 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

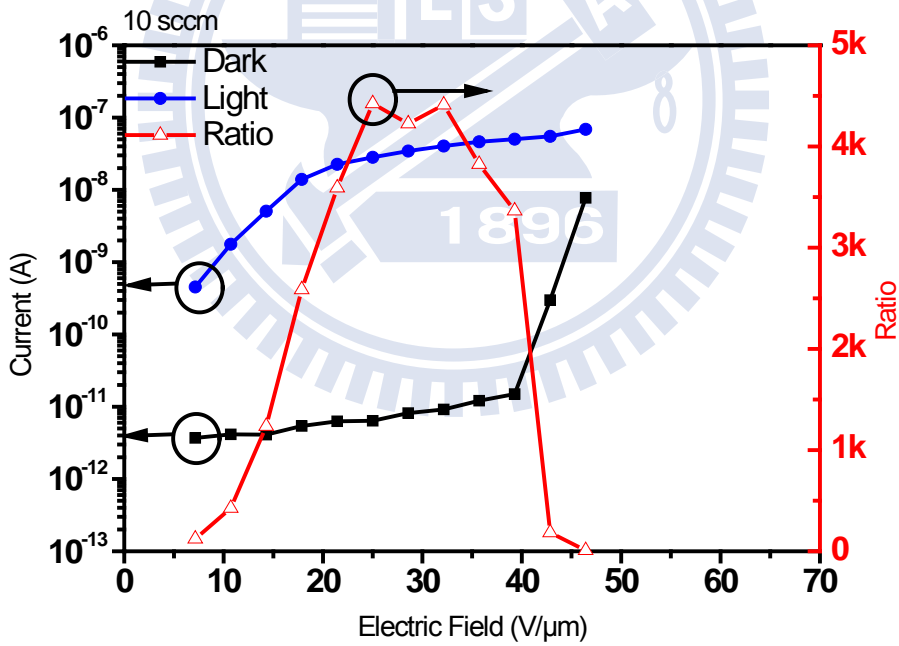


圖 4-16 氧通量 10 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

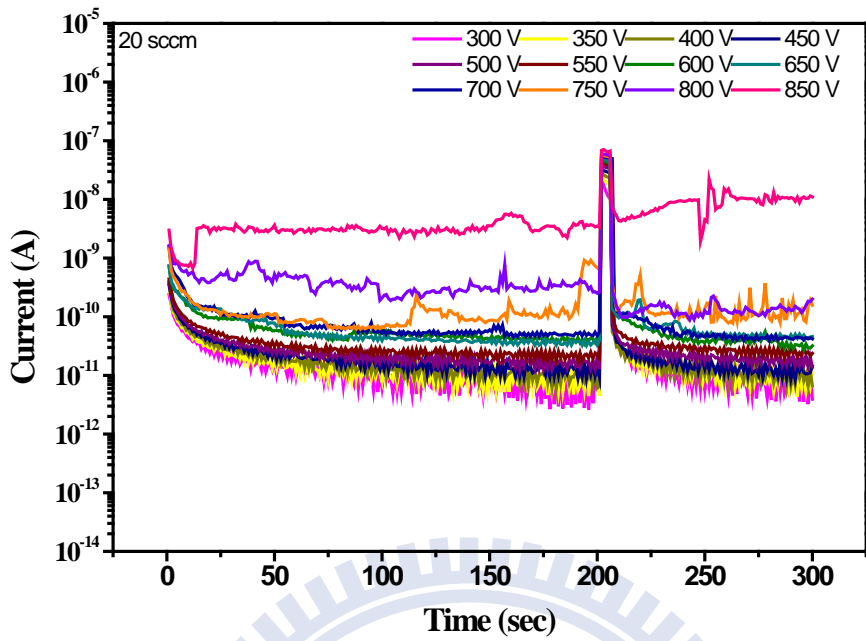


圖 4-17 氧通量 20 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

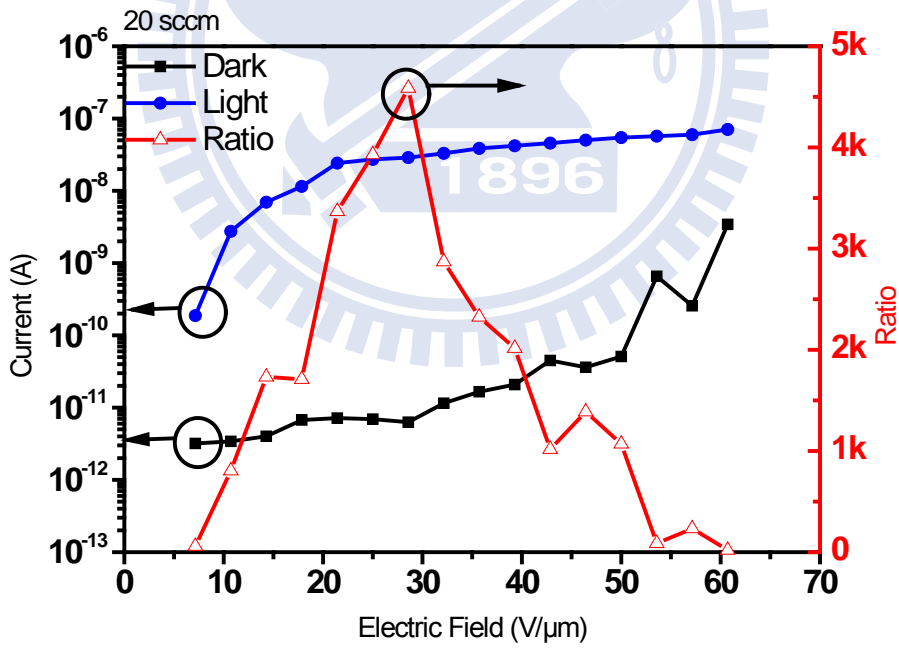


圖 4-18 氧通量 20 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。



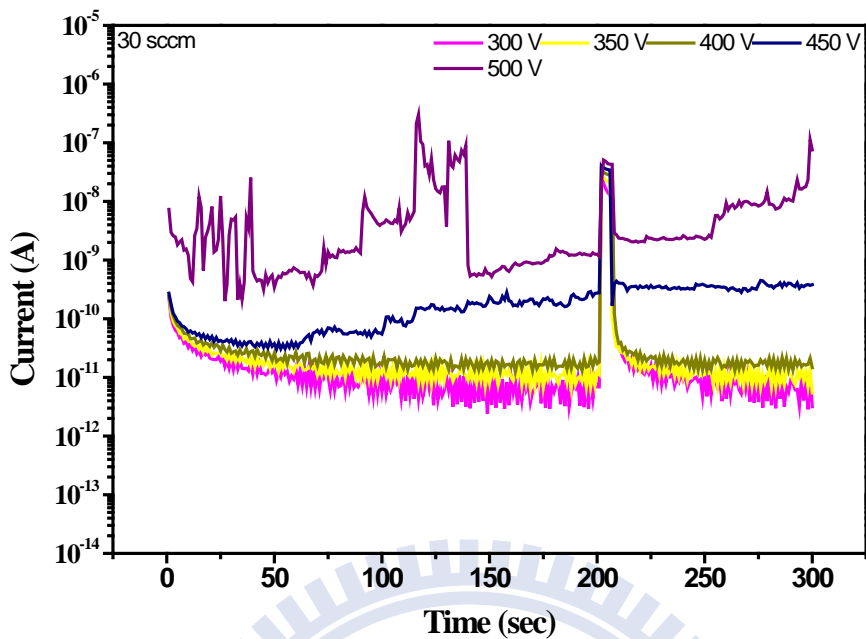


圖 4-19 氧通量 30 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

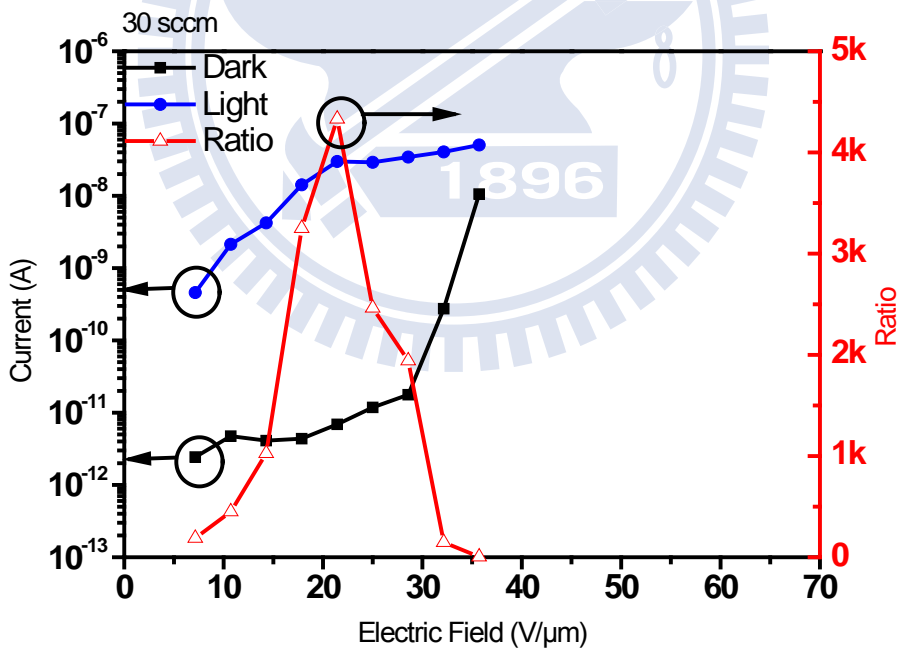


圖 4-20 氧通量 30 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

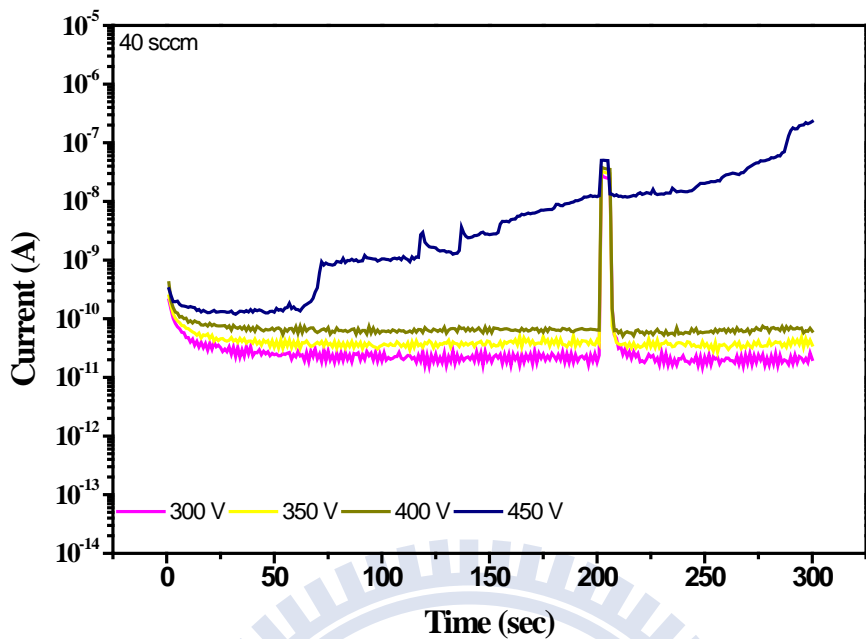


圖 4-21 氧通量 40 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

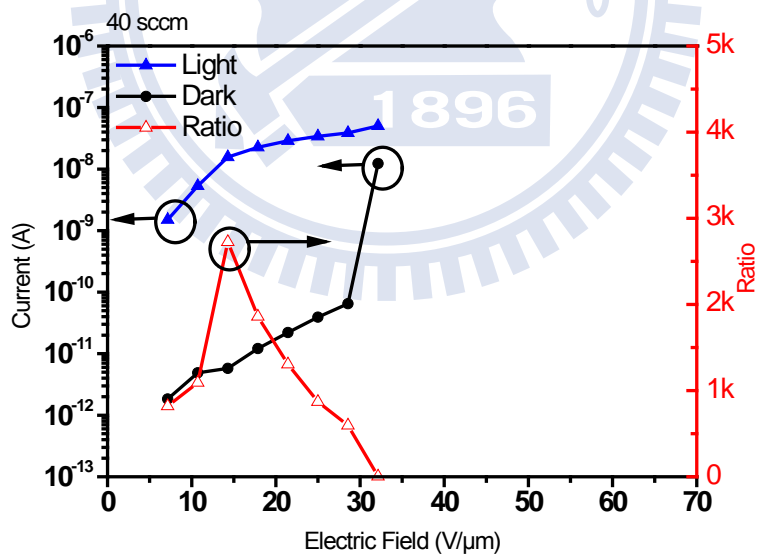


圖 4-22 氧通量 40 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

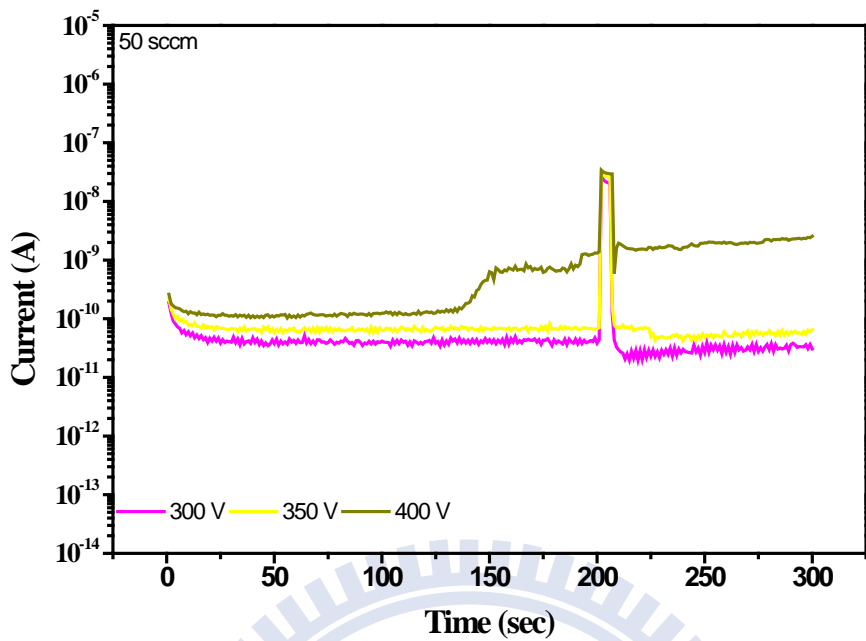


圖 4-23 氧通量 50 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 圖。

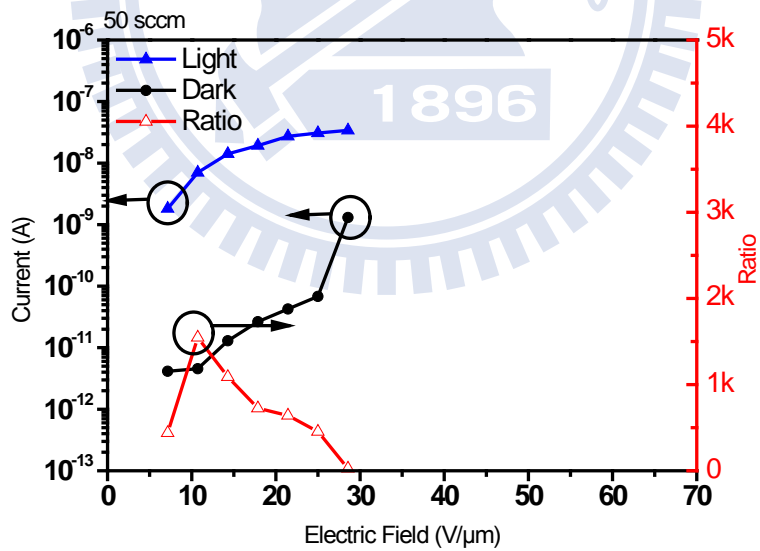


圖 4-24 氧通量 50 sccm 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

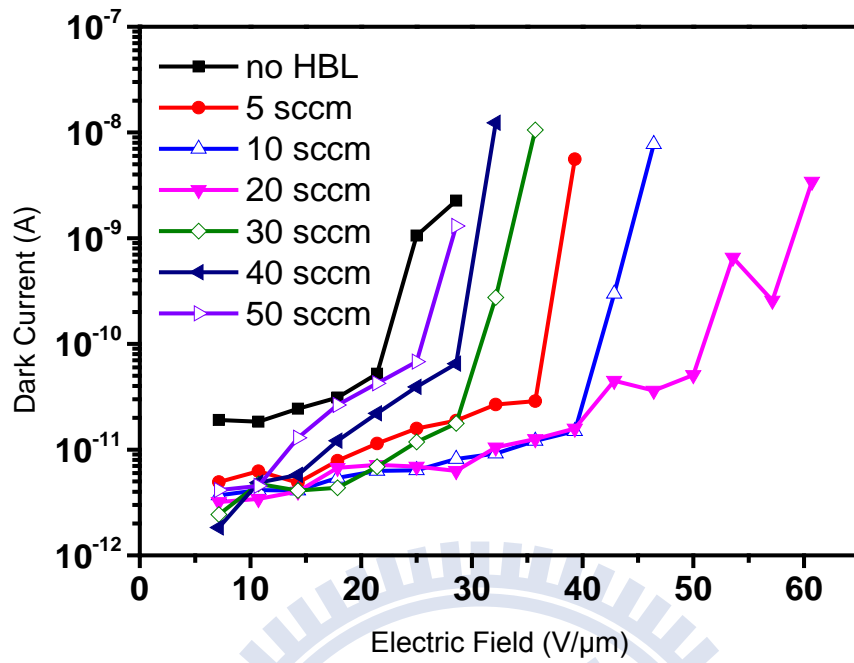


圖 4-25 不同氧通量沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件在各電場下的暗電流比較。

表 4-1 具有不同氧通量沉積之氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件失效電場比較。

oxygen flow(sccm)	no HBL	5	10	20	30	40	50
breakdown field (V/μm)	25	39.29	46.43	53.57	35.71	32.14	28.57

## 4.2 沉積時之基板溫度對氧化鋅電洞阻障層之影響

因為在 4.1 節的實驗中我們發現，氧化鋅電洞阻障層的粗糙度越高，暗電流越低，失效電場越高，為了進一步確認粗糙度所帶來的電場集中效應對暗電流以及失效電場的影響，我們於本節改變濺鍍氧化鋅電洞阻障層時的基板溫度。除此之外，我們也分析基板溫度對於氧化鋅電洞阻障層其餘微結構以及缺陷性質的影響，並進一步歸納這些材料性質對 HARP 元件整體電性表現的影響。在本節的實驗中分別以氧通量 5 sccm 與氧通量 20 sccm 來改變不同基板溫度去沉積電洞阻障層，其餘電洞阻障層濺鍍參數請詳見表 3-2 與表 3-3。

### 4.2.1 場發射掃描式電子顯微鏡分析

圖 4-26 是放大倍率 100k 的 SEM 分析，從中我們得知，提高基板溫度至 100°C 與 250°C 來濺鍍沉積氧化鋅，與基板溫度維持在室溫時的濺鍍過程相比，裸露在最表面區域可辨認的晶粒大小分布(size distribution)變集中了。除此之外，隨著濺鍍時基板溫度的提升，裸露出來並且能夠由 SEM 圖辨認的晶粒大小只有些許變大的情形，形狀上的改變則是由不規則形狀轉變為較趨近於圓弧形。至於氧化鋅電洞阻障層內部實際上的晶粒大小須由 4.2.2 節低掠角 X 光繞射分析來推論。

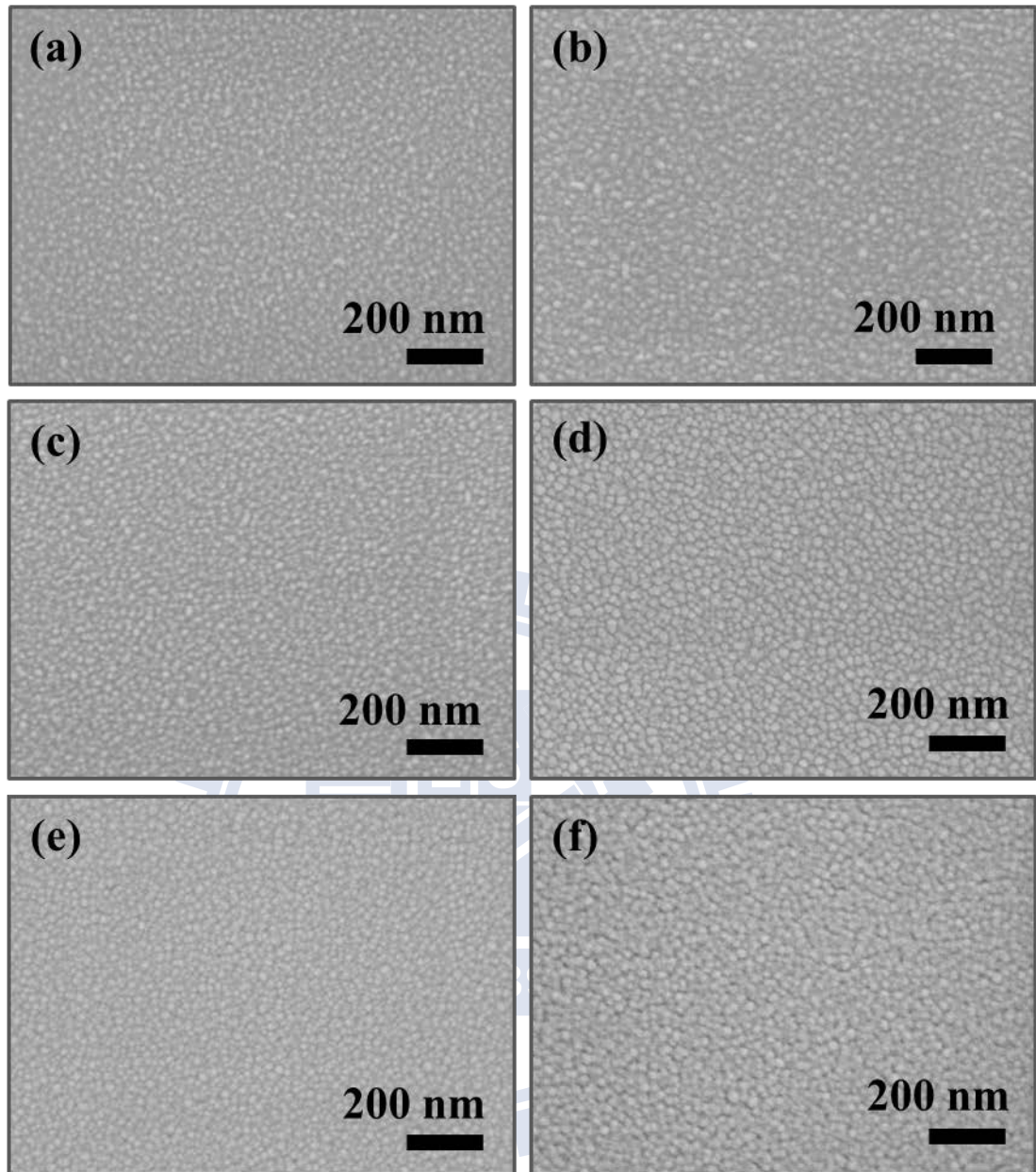


圖 4-26 不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層 SEM 分析：(a)、(c)與(e)分別是以氧通量 5 sccm 基板溫度 25 °C、100 °與 C 250 °C 所沉積；(b)、(d)與(f)分別是以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C、100 °與 C 250 °C 所沉積。

## 4.2.2 低掠角 X 光繞射分析

不論是以氧通量 5 sccm 或是以氧通量 20 sccm 來提升基板溫度濺鍍氧化鋅，在 20°至 80°之間，仍然只有在 34.1°左右有(0002)平面的峰值，沒有產生其他可由 XRD 偵測到的繞射峰。觀察圖 4-27 與圖 4-28，我們得知，提升濺鍍時的基板溫度，其 XRD 圖譜不論在半高寬或是(0002)繞射峰的位置都觀察不到太大的差異，所以由低掠角 XRD 的分析，我們推測提升基板溫度所濺鍍出之氧化鋅在結晶度、內應變力以及(0002)平面的 d-spacing 上沒有太大的差異。唯一可觀察到的差異是(0002)繞射峰的強度，其強度隨著濺鍍時基板溫度的提升而變強。

Fujimura 研究群表示，氧化鋅是以  $sp^3$  混成軌域組成的四面體配位結構(tetrahedral coordination)，些微地提升濺鍍時的基板溫度，會促進氧化鋅四面體配位結構的頂點(apex)以平行 C 軸的方向來排列，以使得具有最低表面能的面平行基板來成長[58, 82]。由氣化熱所計算出來的氧化鋅各晶面的表面能密度，就屬(0002)的平面具有最低的表面能，所以在他們的實驗中提升基板溫度至 300 °C 和 600 °C 會使得以濺鍍方式成長的氧化鋅(0002)平面的織構程度變高。Shinho Cho 研究群在提升基板溫度至 100 °C 至 400 °C 濺鍍氧化鋅的實驗中，也發現了(0002)平面的織構程度變高的現象[82]。

根據以上研究群的論述，我們推測，當從鋅靶材被濺射出來的物質與氧電漿反應，並且到達基板之後，升高基板溫度有助於提升這些物質和氧化鋅分子/離子團的動能，使它們以具最低表面能的面平行基板來成長，因此理論上提升基板溫度能夠使得(0002)的織構變強，

但是因為其他非(0002)的平面所產生的繞射峰訊號強度與雜訊比起來不夠強，因此那些平面的結晶性值隨基板溫度提升的變化我們無從得知，所以並無法確認我們的氧化鋅電洞阻障層隨著濺鍍時基板溫度的提升，c 軸成長的優選性是不是真的有跟著提升。

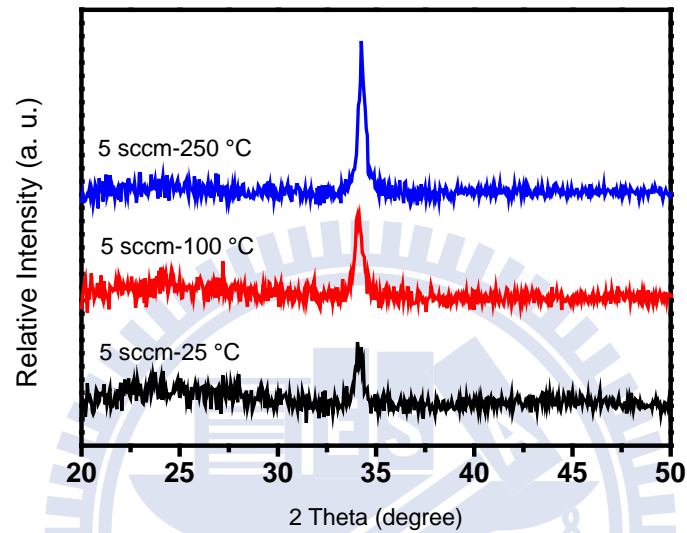


圖 4-27 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度來沉積之氧化鋅電洞阻障層低掠角 XRD 分析。



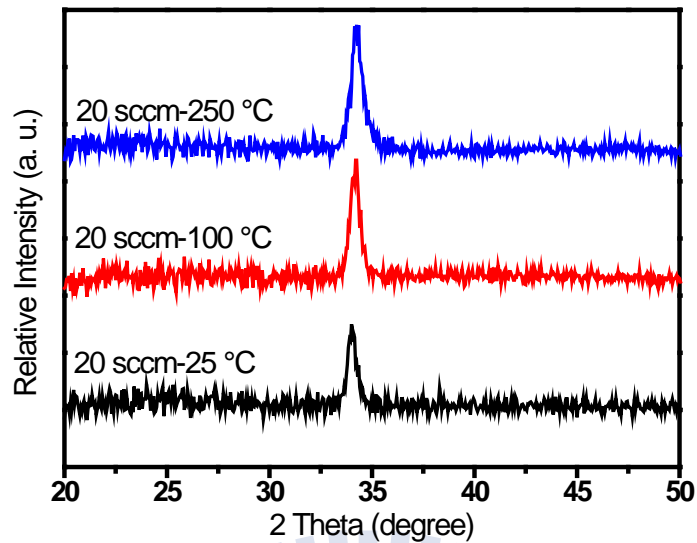


圖 4-28 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度來沉積之氧化鋅電洞阻障層低掠角 XRD 分析。

### 4.2.3 光致螢光激發光譜分析

由量子局限效應(quantum confinement)可知半導體的躍遷能量(transition energy)與晶粒尺寸有關[39]，躍遷能量隨晶粒尺寸的變大而減少。但是如圖 4-29 與圖 4-30 所示，以氧通量 5 sccm 與氧通量 20 sccm 提升基板溫度來濺鍍沉積氧化鋅，從 PL 光譜中並沒有發現很明顯的波峰紅移的現象，故我們可以從 PL 分析結果進一步確認在 4.2.2 小節 XRD 的分析結果，提升基板溫度為 100 °C 與 250 °C，在晶粒大小與結晶度上面並無法因此而有很大的改變。

由圖 4-31 我們可以得知，不論是以氧通量 5 sccm 還是氧通量 20 sccm 來提升基板溫度沉積氧化鋅電洞阻障層，綠光與紫外光強度的比值都會變小，顯示出能夠貢獻綠光的缺陷濃度會隨著基板溫度的提高而降低。推測是因為提升了薄膜成長時的溫度至 100 °C 與 250 °C，

能夠藉由促進薄膜成長過程中的 surface diffusion，來移除薄膜內部的缺陷，所以導致與氧空位有關的缺陷濃度也跟著降低了[36] [82]。

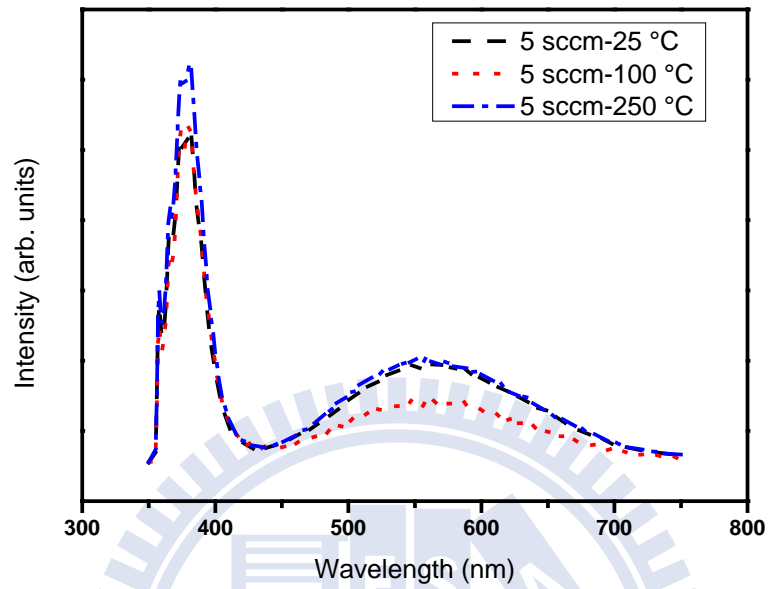


圖 4-29 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層之 PL 光譜。

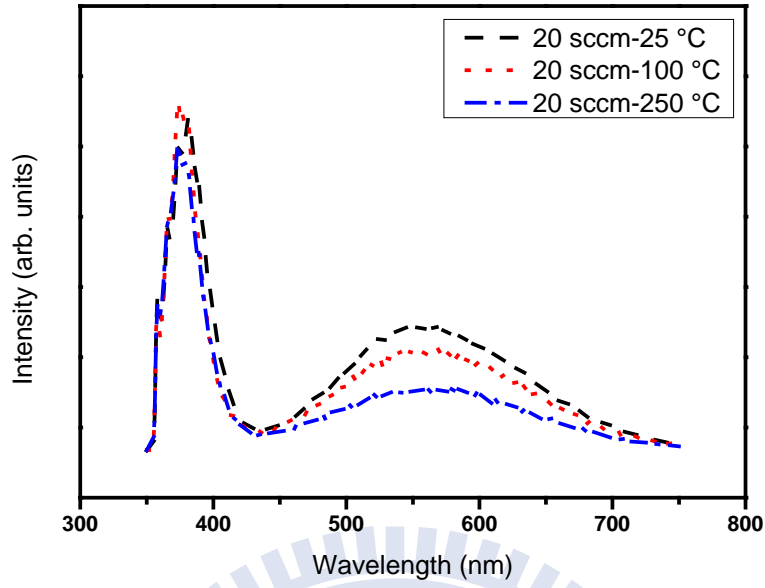


圖 4-30 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度所沉積之氧化鋅電洞阻障層之 PL 光譜。

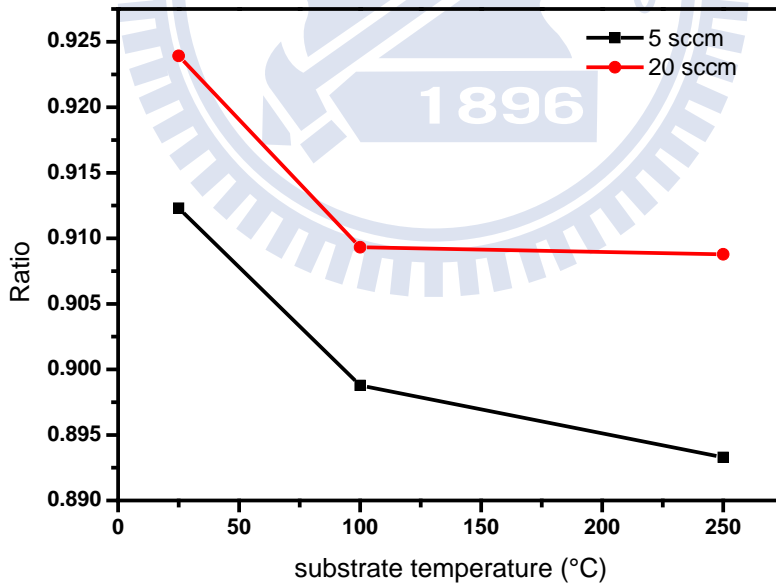


圖 4-31 以不同基板溫度濺鍍之氧化鋅電洞阻障層的綠光對紫外光之比值(方形符號：氧通量 5 sccm；圓形符號：20 sccm)。

#### 4.2.4 原子力顯微鏡分析

由圖 4-33 與圖 4-34 我們可以得知，不論是以氧通量 5 sccm 還是以氧通量 20 sccm 來提升基板溫度到 250 °C 沉積氧化鋅電洞阻障層，都會使得粗糙度  $R_q$  與  $R_{max}$  降低。我們推測，提升基板溫度，能使得濺鍍過程中到達基板的物質有足夠的動能發生 surface diffusion，所以能夠降低表面粗糙度[46]。然而，可能是因為此溫度低於鋅的熔點以及氧化鋅的熔點非常多，根據 Thornton 所提出的薄膜成長模型(請參考 2.4 節)，此溫度所提供的熱能僅能促進成長中的薄膜的 surface diffusion，並不足以讓成長中的薄膜發生強烈的 bulk diffusion，所以只能使得氧化鋅電洞阻障層的粗糙度下降，並無法使氧化鋅電洞阻障層的結晶度有很大的提升，所以在 4.2.2 小節低掠角 X 光繞射分析當中並沒有觀察到結晶度有隨著基板溫度的上升而變好。

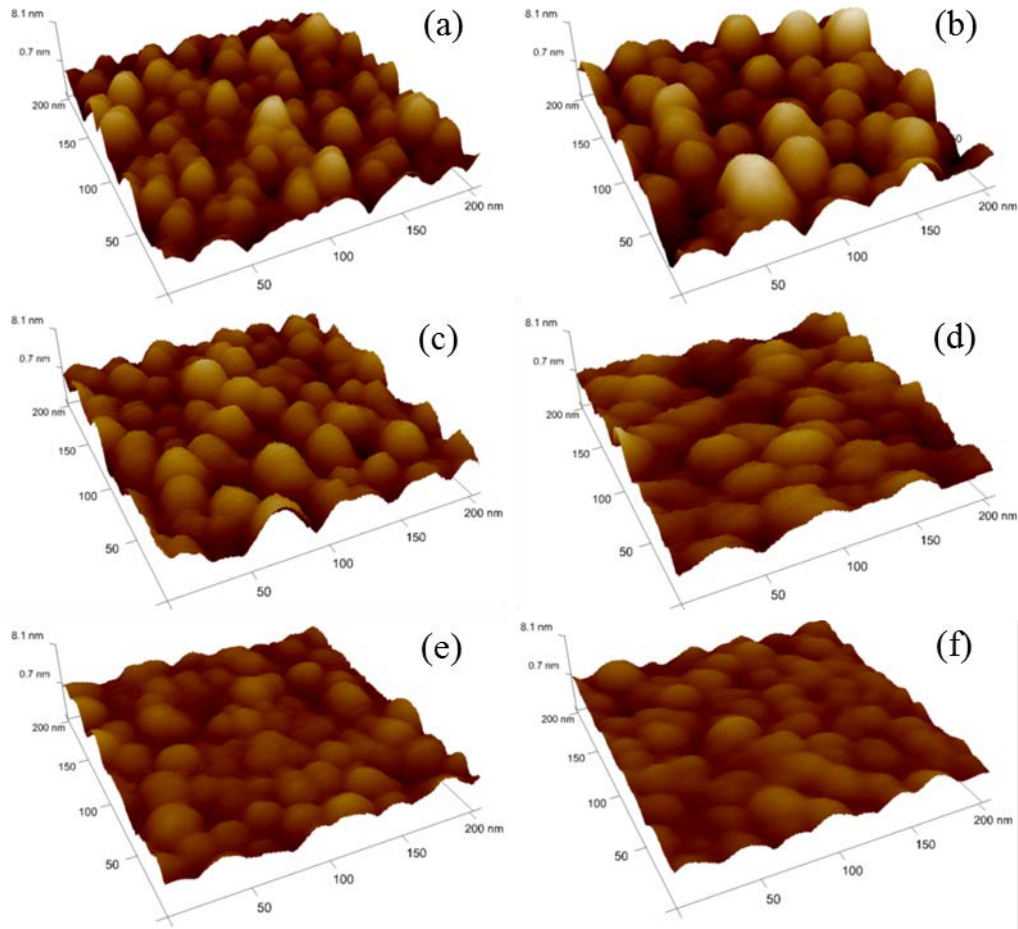


圖 4-32 不同基板溫度沉積之氧化鋅 3D AFM 表面形貌分析(面積大小： $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ )：(a)、(c)與(e)為以氧通量  $5\text{ sccm}$  沉積，基板溫度分別為  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；(b)、(d)與(f)為以氧通量  $20\text{ sccm}$  沉積，基板溫度分別為  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

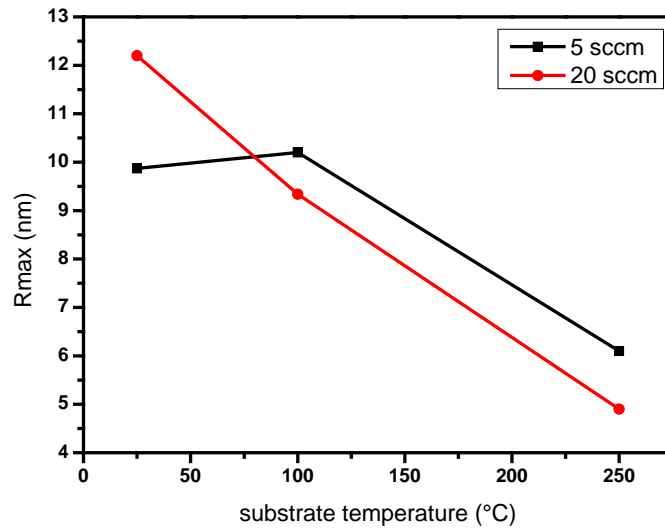


圖 4-33 氧通量 5 sccm(方形符號)與氧通量 20 sccm(圓形符號)改變不同基板溫度之  $R_{\max}$  粗糙度變化情形。

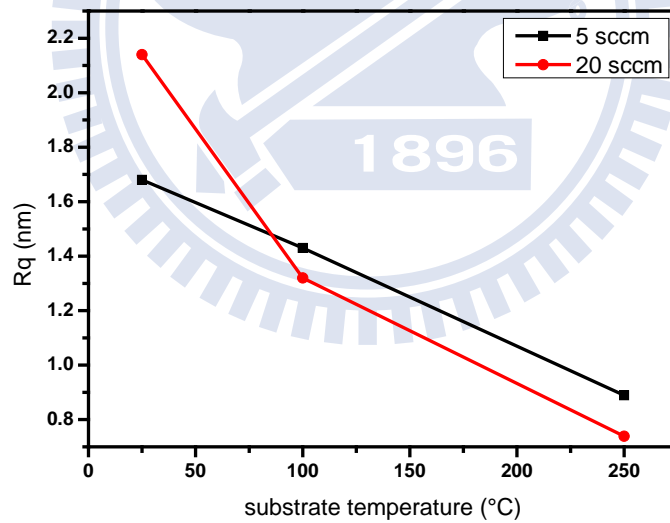


圖 4-34 氧通量 5 sccm(方形符號)與氧通量 20 sccm(圓形符號)改變不同基板溫度之  $R_{\max}$  粗糙度變化情形。

#### 4.2.5 光電特性量測

圖 4-36、圖 4-38、圖 4-40 是具有氧通量 5 sccm 不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件「電流-電場」特性圖，圖 4-42、圖 4-44、圖 4-46 是具有氧通量 20 sccm 不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件「電流-電場」特性圖，這六張圖分別是由圖 4-35、圖 4-37、圖 4-39 與圖 4-41、圖 4-43、圖 4-45 轉換得來，至於此數據處理與轉換方式在 3.3 節已作了說明。為了便於比較同一電場下，不同 HARP 元件暗電流的高低情形，我們將圖 4-36、圖 4-38、圖 4-40 中的暗電流一起置於圖 4-47 來作比較，將圖 4-42、圖 4-44、圖 4-46 中的暗電流一起置於圖 4-48 來做比較。我們發現，不論是以氧通量 5 sccm 還是以氧通量 20 sccm 去改變不同基板溫度沉積電洞阻障層，在大部分的電場下，是呈現基板溫度越高，HARP 元件的暗電流就越高的趨勢。

從圖 4-35、圖 4-37、圖 4-39 與圖 4-41、圖 4-43、圖 4-45 整理出的失效電場數據如表 4-2 與表 4-3 所示。不論是以氧通量 5 sccm 還是以氧通量 20 sccm 來提升基板溫度沉積氧化鋅電洞阻障層，其 HARP 元件的失效電場都會降低。

結合 PL 分析與光電特性量測結果發現，提升濺鍍時的基板溫度，會使得氧化鋅電洞阻障層內的氧空缺減少，而氧空缺的濃度較少的时候，HARP 元件的暗電流較高，失效電場較低。結合 AFM 分析與光電特性量測結果發現，提升濺鍍時的基板溫度，會使得氧化鋅電洞阻障層的表面粗糙度下降，粗糙度較低的时候，暗電流較高，失效電場較低。

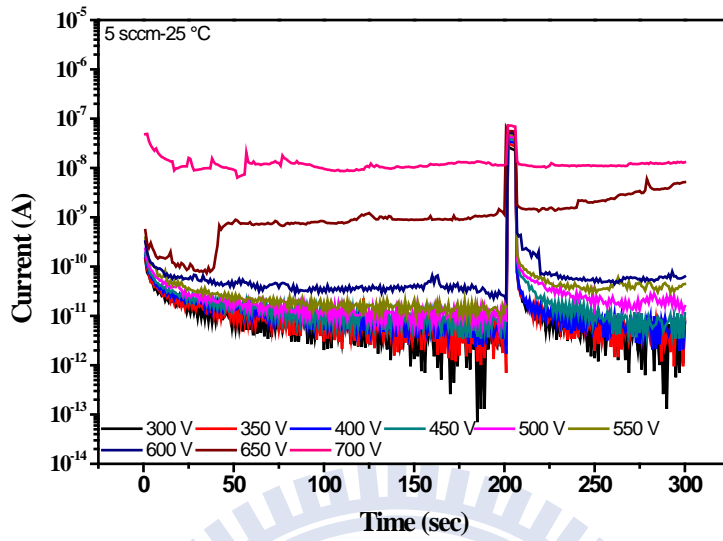


圖 4-35 以氧通量 5 sccm 基板溫度 25°C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

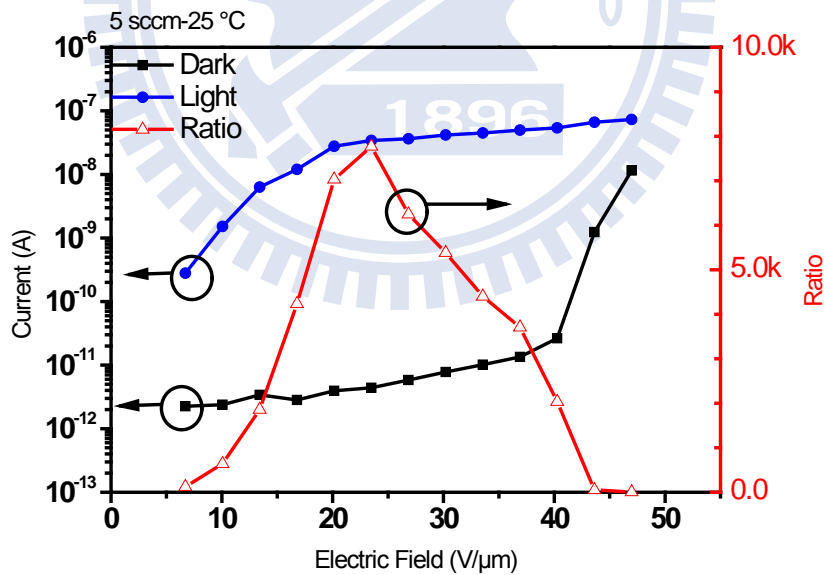


圖 4-36 以氧通量 5 sccm 基板溫度 25°C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。



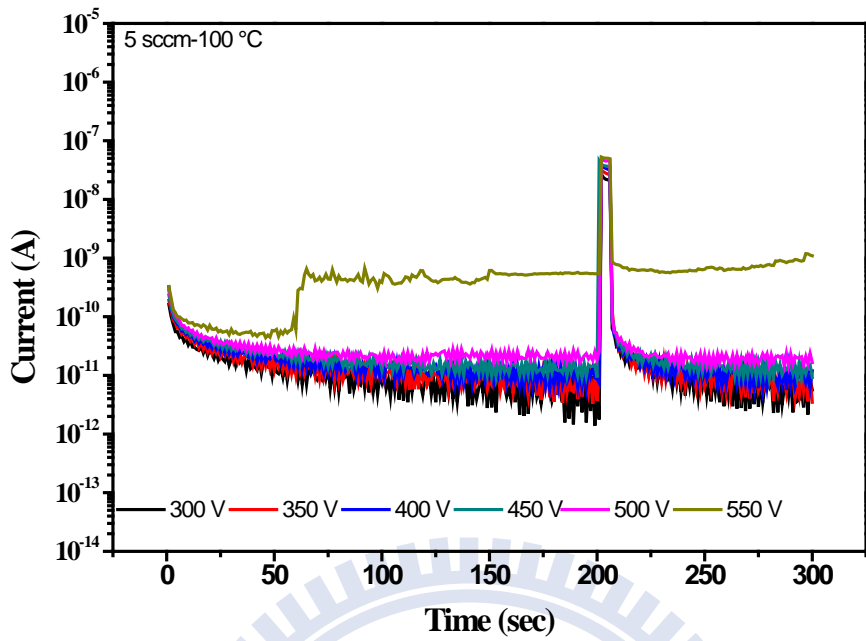


圖 4-37 以氧通量 5 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

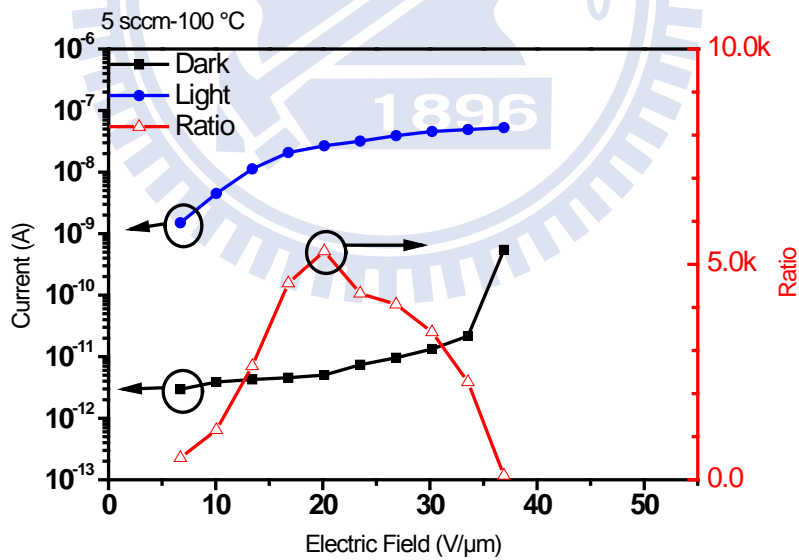


圖 4-38 以氧通量 5 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

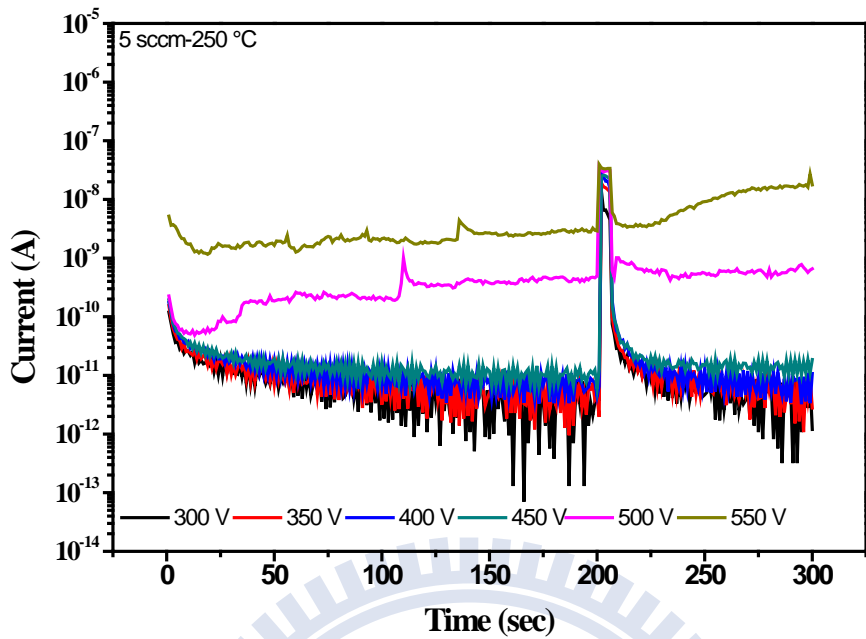


圖 4-39 以氧通量 5 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

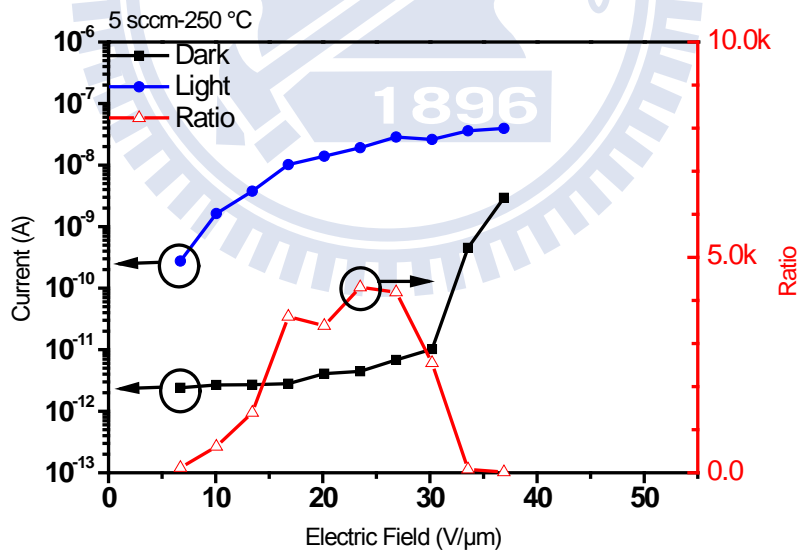


圖 4-40 以氧通量 5 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

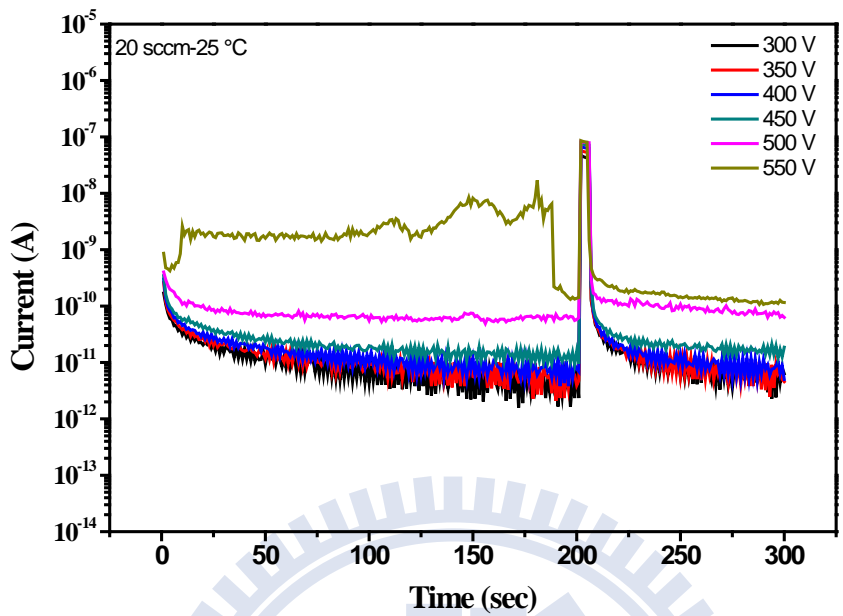


圖 4-41 以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

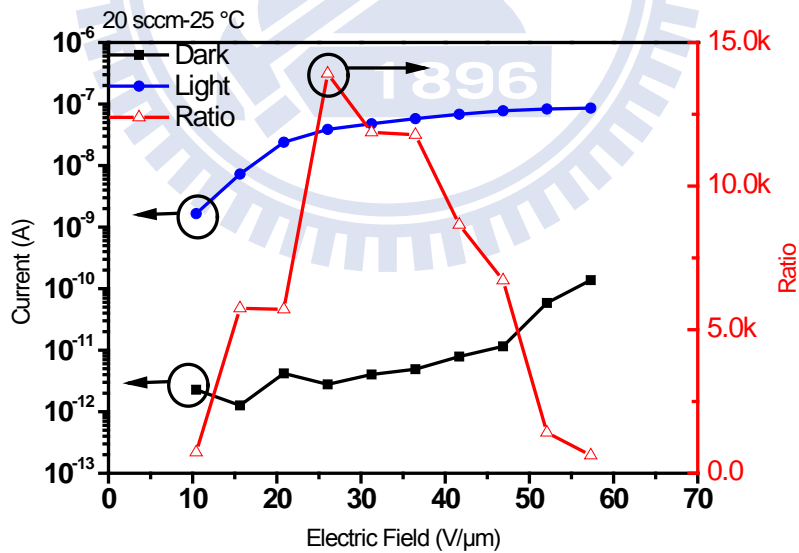


圖 4-42 以氧通量 20 sccm 基板溫度 25 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

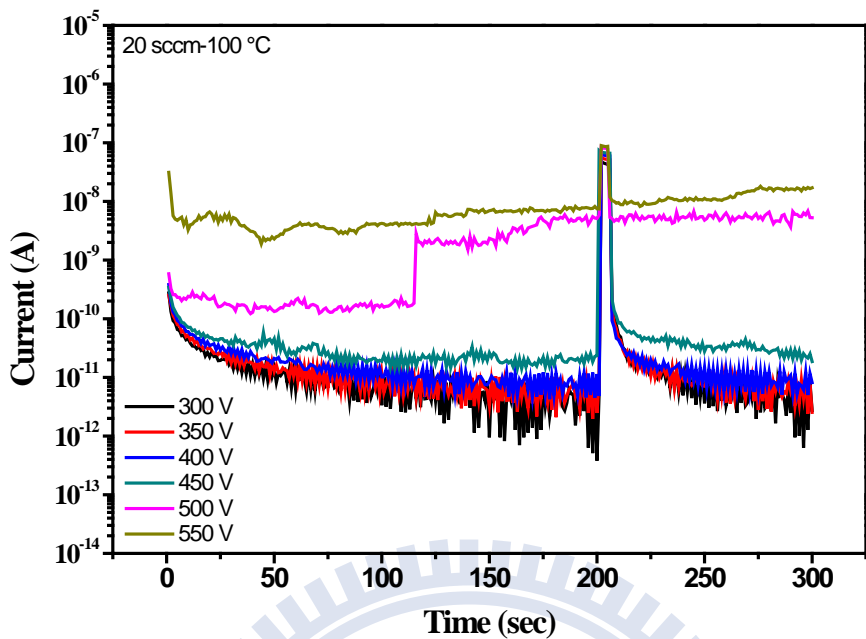


圖 4-43 以氧通量 20 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

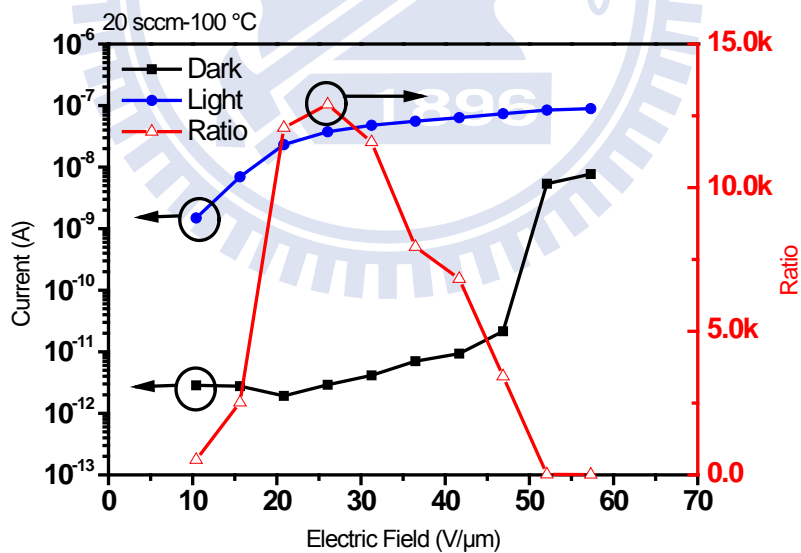


圖 4-44 以氧通量 20 sccm 基板溫度 100 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

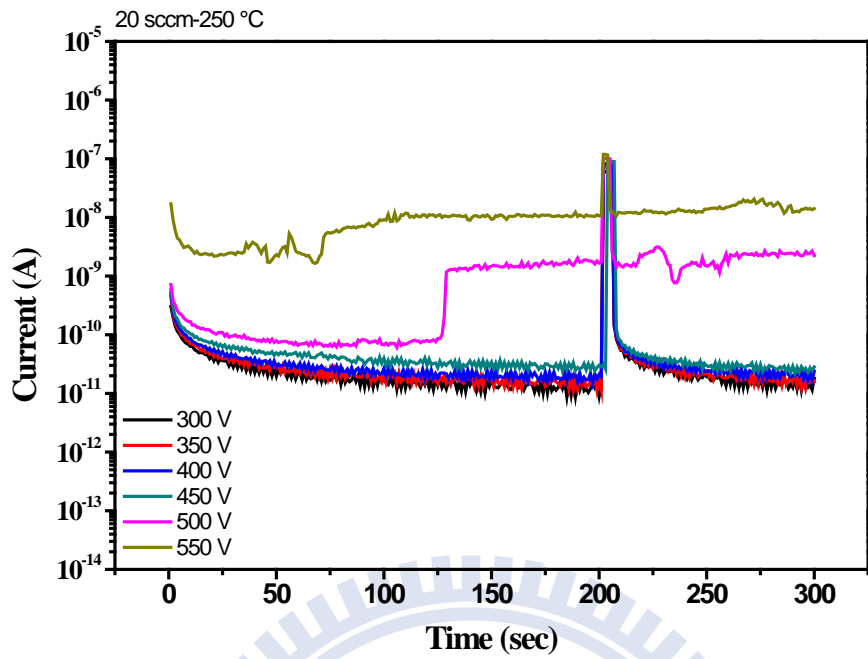


圖 4-45 以氧通量 20 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-t 光電特性量測。

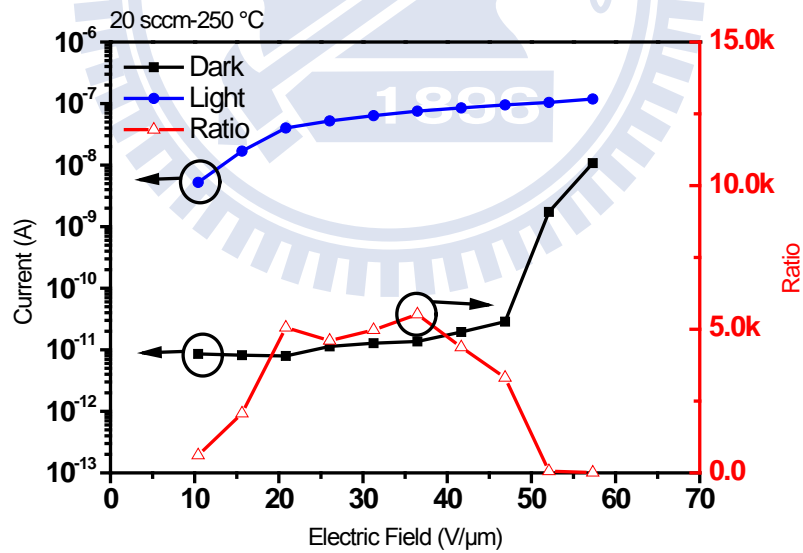


圖 4-46 以氧通量 20 sccm 基板溫度 250 °C 沉積之電洞阻障層之 HARP 元件 I-V 圖。

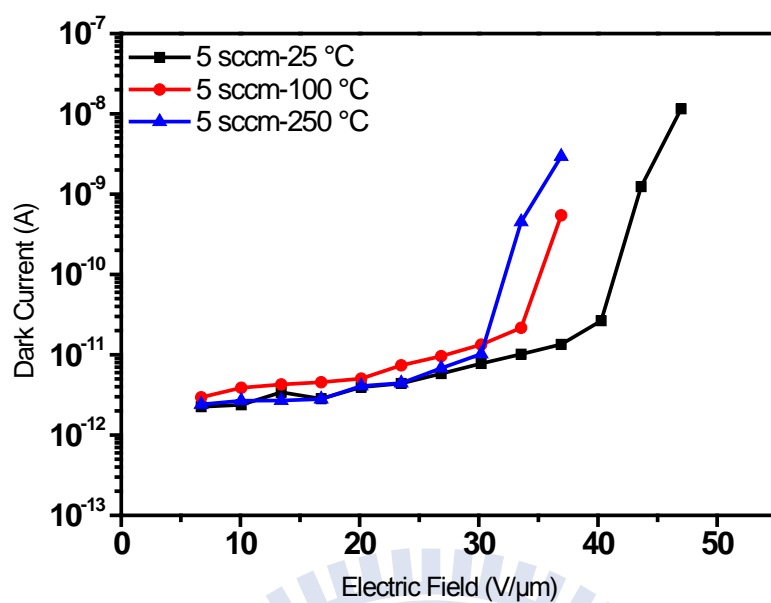


圖 4-47 氧通量 5 sccm 以不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件在各電場下的暗電流比較。

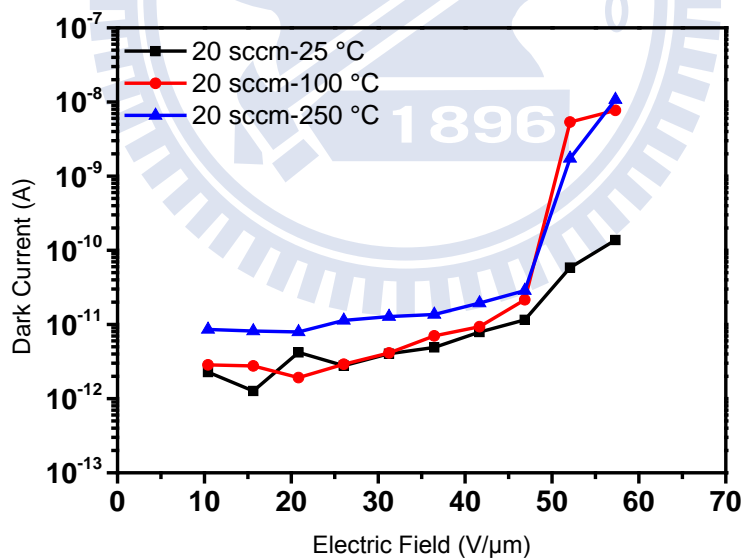


圖 4-48 氧通量 20 sccm 以不同基板溫度沉積之氧化鋅電洞阻障層之 HARP 元件在各電場下的暗電流比較。

表 4-2 以氧通量 5 sccm 改變不同基板溫度沉積之電洞阻障層 HARP 元件失效電場比較。

<b>substrate temperature (°C)</b>	<b>25</b>	<b>100</b>	<b>250</b>
breakdown field (V/ $\mu\text{m}$ )	43.62	36.91	33.55

表 4-3 以氧通量 20 sccm 改變不同基板溫度沉積之電洞阻障層 HARP 元件失效電場比較。

<b>substrate temperature (°C)</b>	<b>25</b>	<b>100</b>	<b>250</b>
breakdown field (V/ $\mu\text{m}$ )	57.29	52.08	52.08

## 4.3 總結

### 4.3.1 暗電流

在 4.1.2 小節與 4.2.2 小節低掠角 XRD 的分析當中我們得知，不論是改變氧通量 5 sccm 至 50 sccm 的實驗還是提升基板溫度至 250 °C 的實驗，都無法使氧化鋅電洞阻障層的結晶度有很大的改變，所以我們無從推論它的結晶度、晶粒大小和晶界面積對 HARP 元件的暗電流大小是否有直接或間接的影響。

不論是改變氧通量 5 sccm 至 50 sccm 的實驗還是提升基板溫度至 250 °C 的實驗，都會影響氧化鋅電洞阻障層的表面粗糙度，但是 HARP 元件的暗電流並不會因為粗糙度提高所帶來的較強的電場集中效應而提升，具有較高粗糙度的氧化鋅電洞阻障層的 HARP 元件的暗電流反而還比較低。因此我們推論，在 4.1 與 4.2 節的兩個實驗中，粗糙度並非主導 HARP 元件暗電流高低的主要因素。

在 4.1 節和 4.2 節的 PL 分析和光電特性量測結果中，我們都發現，HARP 元件中的電洞阻障層如果具有比較多與氧空缺有關的缺陷，該 HARP 元件的暗電流就比較低。而在 2.3.2 小節氧化鋅之 DLTS 分析的文獻回顧當中，Hooyoung Song 研究群表示，他們在量測溫度 300k 至 400k 之間發現了一個深層電洞捕獲能階所貢獻的訊號，並且推測該能階是與氧空缺有關係的深層電洞捕獲能階。所以我們推論，HARP 元件中的電洞阻障層若是有比較高濃度的氧空缺，表示內部有較多與氧空缺相關的、能夠捕獲電洞的深層能階，所以該電洞阻障層降低 HARP 元件的暗電流的效果也就越好。此推論結果與 Kasap 研



究群對於電洞阻障層降低 HARP 元件暗電流的機制的推論結果相吻合[10]。

不論是改變氧通量 5 sccm 至 50 sccm 還是改變基板溫度至 250 °C 的實驗，都影響了氧化鋅電洞阻障層內氧空缺席位濃度的大小；但是氧化鋅的晶粒大小都沒有太大的改變，所以晶界的面積大小也就沒有太大的改變。根據這兩個結果我們推論，與氧空缺席位有關的深層電洞捕獲缺陷，並非分布於氧化鋅的晶界中。T. K. GUPTA 研究群於 1985 所提出的 grain-boundary defect model 中也表示，多晶氧化鋅的晶界中主要的缺陷是鋅空缺席位所造成的電子捕獲缺陷，而電洞捕獲缺陷則主要是位於晶粒內部[83, 84]。所以我們推論，本研究於 4.1 與 4.2 節所探討的各種製程參數的電洞阻障層，影響其 HARP 元件暗電流大小的與氧空缺席位有關的深層電洞捕獲缺陷主要是分布於晶粒內部或電洞阻障層與非晶矽之間的介面，而非分布於氧化鋅的晶界中。

### 4.3.2 失效電場

在 4.1.2 小節與 4.2.2 小節低掠角 XRD 的分析當中我們得知，不論是改變氧通量 5 sccm 至 50 sccm 的實驗還是提升基板溫度至 250 °C 的實驗，都無法使氧化鋅電洞阻障層的結晶度有很大的改變，所以我們無從推論它的結晶度、晶粒大小和晶界面積對 HARP 元件的失效電場是否有直接或間接的影響。

不論是改變氧通量 5 sccm 至 50 sccm 的實驗還是提升基板溫度至 250 °C 的實驗，都會影響氧化鋅電洞阻障層的表面粗糙度，但是 HARP 元件的失效電場並不會因為粗糙度升高所帶來的較強的電場集中效應而降低，反而還升高了。所以我們推測，在 4.1 與 4.2 節的

實驗中，粗糙度並非是主導 HARP 元件失效電場大小的主要因素。

觀察 4.1 節與 4.2 節的實驗中，暗電流大小與失效電場大小之間的趨勢，會發現當 HARP 元件的暗電流越高，該 HARP 元件的失效電場就越低。因此我們推測，較高的暗電流會在非晶硒層內部累積較多的焦耳熱，所以非晶硒在元件運作過程中結晶甚至蒸發的部分較多(如圖 2-11「時間—溫度—結晶」圖所示)，加速了 Wronski 博士提出的「正向回饋過程」[15](關於此過程的形成因素請參考本研究 2.2.2 小節)，所以若是 HARP 元件中的電洞阻障層降低暗電流的效果不夠好，暗電流較高，就會使得該 HARP 元件在較低的電場失效。



## Chapter 5 結論

本研究以 ZnO 取代一般文獻和業界常用的 CeO<sub>2</sub> 做為 HARP 元件的電洞阻障層，期望能夠對 HARP 在醫療低劑量 X 光平板感測器的應用上帶來更高的影像對比。然而，為了有利於將來 ZnO 電洞阻障層的其他種類的製程開發，我們勢必要了解 ZnO 有哪些材料特性有利於降低 HARP 元件的暗電流，並且不至於影響到亮電流的傳輸特性。因此本研究透過晶體結構、缺陷性質與表面結構的分析，探討濺鍍時的氧通量以及基板溫度對 ZnO 電洞阻障層的影響，並討論 ZnO 電洞阻障層的微結構對 HARP 元件暗電流的影響。依據本研究的實驗結果，與 ZnO 電洞阻障層的粗糙度有關的電場集中現象並非主導暗電流的提升與失效電場的下降的主要因素，ZnO 電洞阻障層內與氧空缺有關的深層電洞捕獲能階能夠捕獲從正極注入的電洞、降低 HARP 元件的暗電流。而暗電流在非晶硒內累積的焦耳熱和焦耳熱所導致的相變化，可能是導致 HARP 元件失效的原因之一。

本研究之最佳電洞阻障層為以氧通量 20 sccm、基板溫度 25 °C 所濺鍍沉積(其餘濺鍍參數請參照 3.1 節)，以其所構成的 HARP 光感測器施加電場約 30 V/μm 以下時，暗電流低於 10 pA/mm<sup>2</sup>，優於醫療用 X 光感測器的暗電流標準(施加電場在 10-20 V/μm 時，暗電流不可高於 10 pA/mm<sup>2</sup>)。

## Chapter 6 未來工作

關於氧化鋅電洞阻障層降低 HARP 元件暗電流的機制以及電洞阻障層對元件失效電場的影響，還須要進一步的分析與製程改善才能夠使本研究的推論更加完備，以下整理我們認為能夠使目前的研究更具發展性的未來工作：

1. 因為本研究的 HARP 元件中的非晶硒不是穩定化的非晶硒，導致我們的 HARP 元件無法承受足以發生亮電流雪崩效應的高電場，所以無法確認我們所研究的電洞阻障層，在大於崩潰電場時的暗電流表現是否跟低電場時相同。未來可嘗試將能夠提升非晶硒的玻璃轉換溫度和結晶溫度的物質參雜入非晶硒層中。
2. HARP 元件的失效機制是否真的是因為暗電流所累積的焦耳熱，需考慮亮電流於失效電場的表現情形，所以仍需進一步的材料分析來驗證。
3. 目前未知 ITO 正極與電洞阻障層之間是否形成 potential barrier，如果有的話，potential barrier 的大小以及它對於 HARP 元件的電性是否有影響，需要進一步做功函數以及能隙大小的材料分析。
4. 氧化鋅電洞阻障層內是否有其他的深層電洞捕獲能階缺陷，以及是否與失效電場和降低 HARP 元件暗電流的表現有關聯性，尚須由 DLTS 的分析來進一步確認。

## Chapter 7 參考文獻

- [1] S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, L. Laperriere, O. Bubon, A. Reznik, G. DeCrescenzo, K. S. Karim, and J. A. Rowlands, "Amorphous and Polycrystalline Photoconductors for Direct Conversion Flat Panel X-Ray Image Sensors," *Sensors*, vol. 11, pp. 5112-5157, 2011.
- [2] K. Tanioka, J. Yamazaki, K. Shidara, K. Taketoshi, T. Kawamura, S. Ishioka, and Y. Takasaki, "An avalanche-mode amorphous Selenium photoconductive layer for use as a camera tube target," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 8, pp. 392-394, 1987.
- [3] O. Bubon, G. DeCrescenzo, J. A. Rowlands, and A. Reznik, "Amorphous selenium (a-Se) avalanche photosensor with metal electrodes," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 2431-2433, 2012.
- [4] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, "Review X-ray photoconductors and stabilized a-Se for direct conversion digital flat-panel X-ray image-detectors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 11, pp. 179-198, 2000/04/01 2000.
- [5] S. Kasap, J. A. Rowlands, S. D. Baranovskii, and K. Tanioka, "Lucky drift impact ionization in amorphous semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 2037-2048, 2004.
- [6] 陳光華、鄧金祥、陳鵬、宋雪梅, *新型電子薄膜材料*, 2006.
- [7] Ş. K. N. EKEM, S. PAT \*, M. Z. BALBAG , N. E. ÇETİN, M. ÖZMUMCU, R. VLADOIU ,G. MUSA "ZnO thin film preparation using RF sputtering at various oxygen contents " *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, vol. 10, pp. 3279 - 3282 2008.
- [8] A. Reznik, S. D. Baranovskii, O. Rubel, K. Jandieri, S. O. Kasap, Y. Ohkawa, M. Kubota, K. Tanioka, and J. A. Rowlands, "Avalanche multiplication in amorphous selenium and its utilization in imaging," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2691-2696, 2008.
- [9] G. Juška and K. Arlauskas, "Impact ionization and mobilities of charge carriers at high electric fields in amorphous selenium," *physica status solidi (a)*, vol. 59, pp. 389-393, 1980.
- [10] S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, L. Laperriere, A. Reznik,

- and J. A. Rowlands, "Amorphous selenium and its alloys from early xeroradiography to high resolution X-ray image detectors and ultrasensitive imaging tubes," *physica status solidi (b)*, vol. 246, pp. 1794-1805, 2009.
- [11] M. Kubota, T. Kato, S. Suzuki, H. Maruyama, K. Shidara, K. Tanioka, K. Sameshima, T. Makishima, K. Tsuji, T. Hirai, and T. Yoshida, "Ultrahigh-sensitivity New Super-HARP camera," *Broadcasting, IEEE Transactions on*, vol. 42, pp. 251-258, 1996.
- [12] K. Tanioka, "High-Gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor (HARP) detector," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 608, pp. S15-S17, 2009.
- [13] Y. Ohkawa, K. Miyakawa, T. Matsubara, K. Kikuchi, S. Suzuki, M. Kubota, N. Egami, and A. Kobayashi, "Temperature dependence of carrier traps in high sensitivity HARP photoconductive film," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S224-S226, 2009.
- [14] H. Maruyama, "Amorphous Built-in-Field Effect Photoreceptors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 21, pp. p.213-223, 1982.
- [15] M. M. WRONSKI, "DEVELOPMENT OF A FLAT PANEL DETECTOR WITH AVALANCHE GAIN FOR INTERVENTIONAL RADIOLOGY " degree of Doctor of Philosophy Graduate Department of Medical Biophysics University of Toronto 2009
- [16] W. Zhao, D. Li, A. Reznik, B. J. Lui, D. C. Hunt, J. A. Rowlands, Y. Ohkawa, and K. Tanioka, "Indirect flat-panel detector with avalanche gain: fundamental feasibility investigation for SHARP-AMFPI (scintillator HARP active matrix flat panel imager)," *Med Phys*, vol. 32, pp. 2954-66, Sep 2005.
- [17] "「 醫用數位 X 光系統開發計畫-北美放射線協會 RSNA 2012 」出國報告."
- [18] O. Bubon, G. Decrescenzo, W. Zhao, Y. Ohkawa, K. Miyakawa, T. Matsubara, K. Kikuchi, K. Tanioka, M. Kubota, J. A. Rowlands, and A. Reznik, "Electroded avalanche amorphous selenium (a-Se) photosensor," *Curr Appl Phys*, vol. 12, pp. 983-988, May 2012.
- [19] G. D. L. R. Carley, F. M. Klaassen, *Non-Crystalline chalcogenides*, 2002.
- [20] G. S. BELEV, "ELECTRICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SELENIUM BASED PHOTOCONDUCTIVE DEVICES FOR APPLICATION IN X-RAY IMAGE DETECTORS " PhD Thesis, 2007.

- [21] A. A. Joraid, S. N. Alamri, A. A. Abu-Sehly, and M. Benghanem, "Nonisothermal crystallisation kinetics of amorphous selenium prepared by high-energy ball milling: A comparison with the melt-quenching and thin-film techniques," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 1268-1273, 2012.
- [22] D. M. Pai and R. C. Enck, "Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium," *Physical Review B*, vol. 11, pp. 5163-5174, 1975.
- [23] G. Juška and K. Arlauskas, "Features of Hot Carriers in Amorphous Selenium," *physica status solidi (a)*, vol. 77, pp. 387-391, 1983.
- [24] O. Rubel, S. D. Baranovskii, I. P. Zvyagin, P. Thomas, and S. O. Kasap, "Lucky-drift model for avalanche multiplication in amorphous semiconductors," *physica status solidi (c)*, vol. 1, pp. 1186-1193, 2004.
- [25] A. Reznik, S. D. Baranovskii, O. Rubel, G. Juska, S. O. Kasap, Y. Ohkawa, K. Tanioka, and J. A. Rowlands, "Avalanche multiplication phenomenon in amorphous semiconductors: Amorphous selenium versus hydrogenated amorphous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 053711, 2007.
- [26] S. O. Kasap, K. V. Koughia, B. Fogal, G. Belev, and R. E. Johanson, "The influence of deposition conditions and alloying on the electronic properties of amorphous selenium," *Semiconductors*, vol. 37, pp. 789-794, 2003/07/01 2003.
- [27] S. O. Kasap and C. Juhasz, "Kinematical transformations in amorphous selenium alloys used in xerography," *Journal of Materials Science*, vol. 21, pp. 1329-1340, 1986/04/01 1986.
- [28] "MODELING OF X-RAY PHOTOCONDUCTORS FOR X-RAY IMAGE DETECTORS."
- [29] H. Kumar and N. Mehta, "Kinetic parameters of glass transition and crystallization for glassy Se and glassy Se<sub>98</sub>M<sub>2</sub> (M=In, Sb and Sn) alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, pp. 834-838, 2012.
- [30] C. Haugen, S. O. Kasap, and J. Rowlands, "X-ray irradiation induced bulk space charge in stabilized a-Se x-ray photoconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 5495-5501, 1998.
- [31] G. Belev, S. Kasap, J. Rowlands, D. Hunter, and M. Yaffe, "Dependence of the electrical properties of stabilized a-Se on the preparation conditions and the development of a double layer X-ray detector structure," *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 383-387, 2008.

- [32] S. A. Mahmood, M. Z. Kabir, O. Tousignant, H. Mani, J. Greenspan, and P. Botka, "Dark current in multilayer amorphous selenium x-ray imaging detectors," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 223506, 2008.
- [33] K. Kikuchi, Y. Ohkawa, K. Miyakawa, T. Matsubara, K. Tanioka, M. Kubota, and N. Egami, "Hole-blocking mechanism in high-gain avalanche rushing amorphous photoconductor (HARP) film," *physica status solidi (c)*, vol. 8, pp. 2800-2803, 2011.
- [34] I. Dash, D. Tonchev, G. Belev, H. Mani, and S. Kasap, "Electronic and thermal properties of magnesium-doped a-Se films," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S98-S101, 2009.
- [35] 林志名, "以磁控濺鍍法製備氧化銻及摻雜釷與銀薄膜之電阻式氧氣感測器與性能比較 " 碩士學位論文, 材料科技研究所, 國立台灣科技大學, 2008.
- [36] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [37] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 15019-15027, 2000.
- [38] C. G. Van de Walle, "Defect analysis and engineering in ZnO," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308–310, pp. 899-903, 2001.
- [39] T.-B. Hur, G. S. Jeon, Y.-H. Hwang, and H.-K. Kim, "Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 5787-5790, 2003.
- [40] E.-C. Lee, Y. S. Kim, Y. G. Jin, and K. J. Chang, "Compensation mechanism for N acceptors in ZnO," *Physical Review B*, vol. 64, p. 085120, 2001.
- [41] E.-C. Lee, Y. S. Kim, Y. G. Jin, and K. J. Chang, "First-principles study of the compensation mechanism in N-doped ZnO," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308–310, pp. 912-915, 2001.
- [42] D. Seghier and H. P. Gislason, "On the oxygen vacancy in Co-doped ZnO thin films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 4800-4802, 2009.
- [43] H. Song, J.-H. Kim, and E. K. Kim, "Studies of defect states of ZnO thin films under different annealing conditions," *Microelectronics Journal*, vol. 40, pp. 313-315, 2009.
- [44] L. Dobaczewski, A. R. Peaker, and K. Bonde Nielsen, "Laplace-transform



- deep-level spectroscopy: The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, p. 4689, 2004.
- [45] W. Mtangi, F. D. Auret, W. E. Meyer, M. J. Legodi, P. J. J. van Rensburg, S. M. M. Coelho, M. Diale, and J. M. Nel, "Effects of hydrogen, oxygen, and argon annealing on the electrical properties of ZnO and ZnO devices studied by current-voltage, deep level transient spectroscopy, and Laplace DLTS," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, pp. 094504-6, 2012.
- [46] F. C. M. van de Pol, F. R. Blom, and T. J. A. Popma, "R.f. planar magnetron sputtered ZnO films I: Structural properties," *Thin Solid Films*, vol. 204, pp. 349-364, 1991.
- [47] 孫德翰, "高增益雪崩式非晶硒疊層膜光感測器研究," 2012.
- [48] 鄭心怡, "優選性氧化鈦金屬閘極以改進表面傳導電子場發射顯示器之發射效率," 碩士, 材料科學與工程學系, 國立交通大學, 2010.
- [49] 羅吉宗, *薄膜科技與應用*: 全華科技圖書股份有限公司, 2005.
- [50] 謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯. 光激發螢光量測的原理、架構及應用. *奈米通訊*.
- [51] 劉如熹、紀曉勝, *紫外光發光二極體用螢光粉介紹*: 全華科技圖書股份有限公司, 2003.
- [52] 潘扶民, "X光—光電子儀," ed. 交通大學材料系, 2012.
- [53] 伍秀菁、汪若文、林美吟, *儀器總攬*: 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心, 1998.
- [54] 邱承美, "儀器分析原理," ed: 科文出版社, 1987.
- [55] 潘扶民, "拉曼散射的三種過程," in *拉曼光譜原理*, ed, 2013.
- [56] 黃惠忠, *奈米材料分析*: 滄海書局, 2004.
- [57] 谷亦杰、宮聲凱、衛英慧、宋曉平, *材料分析檢測技術*: 教育部高等學校材料科學與工程教學指導委員會規劃教材, 2009.
- [58] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, and T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture," *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, pp. 269-279, 1993.
- [59] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, C. M. Wang, Y. Z. Tsai, and C. C. Hu, "Structural and photoluminescence characteristics of ZnO films by room temperature sputtering and rapid thermal annealing process," *Applied Physics A*, vol. 84, pp. 345-349, 2006.
- [60] J. Lim, K. Shin, H. W. Kim, and C. Lee, "Effect of annealing on the

- photoluminescence characteristics of ZnO thin films grown on the sapphire substrate by atomic layer epitaxy," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 107, pp. 301-304, 2004.
- [61] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, "Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 52, pp. 138-140, 1988.
- [62] P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, and C. M. Wang, "Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement," *Applied Physics A*, vol. 90, pp. 317-321, 2007.
- [63] H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, S.-L. Chen, W.-T. Wu, C.-C. Kao, L.-J. Lin, and W.-F. Hsieh, "Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol – gel method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 277, pp. 192-199, 2005.
- [64] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 403-405, 1996.
- [65] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 7983-7990, 1996.
- [66] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoç, "Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN," *Solid State Communications*, vol. 101, pp. 643-646, 1997.
- [67] C. M. Mo, Y. H. Li, Y. S. Liu, Y. Zhang, and L. D. Zhang, "Enhancement effect of photoluminescence in assemblies of nano-ZnO particles/silica aerogels," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 4389-4391, 1998.
- [68] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, "Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese," *Journal of Luminescence*, vol. 54, pp. 35-42, 1992.
- [69] J. Zhao, L. Hu, Z. Wang, Y. Zhao, X. Liang, and M. Wang, "High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn," *Applied Surface Science*, vol. 229, pp. 311-315, 2004.
- [70] S. J. Chen, Y. C. Liu, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, and X. W. Fan, "High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn," *Journal of Crystal Growth*, vol. 240, pp. 467-472, 2002.
- [71] Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, and H. H. Hng,

- "Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 354-358, 2003.
- [72] B. Zhou, A. V. Rogachev, Z. Liu, D. G. Piliptsov, H. Ji, and X. Jiang, "Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 5759-5764, 2012.
- [73] X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, and C. Yang, "Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 388, pp. 145-152, 2007.
- [74] Z. G. Wang, X. T. Zu, S. Zhu, and L. M. Wang, "Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 35, pp. 199-202, 2006.
- [75] T. G. G. Maffei, M. W. Penny, A. Castaing, O. J. Guy, and S. P. Wilks, "XPS investigation of vacuum annealed vertically aligned ultralong ZnO nanowires," *Surface Science*, vol. 606, pp. 99-103, 2012.
- [76] M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen, "X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films," *Applied Surface Science*, vol. 158, pp. 134-140, 2000.
- [77] T. Szorenyi, L. D. Laude, I. Bertoti, Z. Kantor, and Z. Geretovszky, "Excimer laser processing of indium-tin-oxide films: An optical investigation," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 6211-6219, 1995.
- [78] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, "Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides," *Applied Physics Letters*, vol. 49, pp. 394-396, 1986.
- [79] W. W. Li, Z. G. Hu, J. D. Wu, J. Sun, M. Zhu, Z. Q. Zhu, and J. H. Chu, "Concentration Dependence of Optical Properties in Arsenic-Doped ZnO Nanocrystalline Films Grown on Silicon (100) Substrates by Pulsed Laser Deposition," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 18347-18352, 2009/10/22 2009.
- [80] D. Song, "Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 4171-4178, 2008.
- [81] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D.

- Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, and B. Monemar, "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 126-133, 2003.
- [82] S. Cho, "Effects of Growth Temperature on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering," *TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS*, vol. 10, 2009.
- [83] T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor," *Journal of Materials Science*, vol. 20, pp. 3487-3500, 1985/10/01 1985.
- [84] A. B. Balashov, N. P. Golubeva, and B. S. Skidan, "Oxide zinc ceramics for varistors," *Glass and Ceramics*, vol. 56, pp. 58-60, 1999/01/01 1999.

