

Manufacturing and Electrical Performance of Photodetectors

Shiu-Min Ma^{1,*}, Chi-Wei Ho^{2,*}, Shih-Chang Shei^{3,*}

^{1,2,3}Department of Electrical Engineering, National University of Tainan, Tainan, 70005, Taiwan

^{1*}E-mail : sherman.tuma@gmail.com

^{2*}Email : chiwei2000@gmail.com

^{3*}E-mail : scshei@mail.nutn.edu.tw

Abstract

This research is making photodetectors with zinc tin oxide (ZTO). By measuring the induced current for analysis and discussion, we found that the photodetectors made of ZTO thin film with an argon-oxygen ratio of 48:2 have maximum photo responsivity of $5.608(mA/W)$, and when the annealing temperature is $300^{\circ}C$ for 30 minutes, the photo responsivity exhibited is relatively stable ($0\sim 2mA/W$). It proved that annealing can effectively eliminate oxygen vacancies so that the oxygen concentration will no longer cause excessive differences. In addition, the wavelength of the photocurrent used in this research is 380nm, which belongs to the ultraviolet region. Therefore, this research result has the possibility of making ultraviolet photodetectors (UV PD).

Keywords: Zinc Tin Oxide (ZTO), Photodetector (PD), Oxygen Vacancy, RF Magnetron Sputter, Annealing, Photo Responsivity

^{2,*} equal contribution with the first author

* Corresponding author:
sherman.tuma@gmail.com
chiwei2000@gmail.com
scshei@mail.nutn.edu.tw

光感測器之製造與電特性

許世昌, 馬旭憫, 何頌威

國立臺南大學電機工程學系

摘要

本研究使用氧化鋅錫(ZTO)製造光感測器，藉由測量感應電流進行分析及探討，我們發現使用氫氧比為48:2的ZTO薄膜製作而成的光感測器，有最大的光響應度為 $5.608(mA/W)$ ，並且在退火溫度為 $300^{\circ}C$ 時加熱30分鐘，所呈現出的光響應度較為穩定($0\sim 2mA/W$)。可以證明退火能有效地使氧空缺消除，讓氧氣濃度不再造成過大的差異性。另外本次研究所使用的光波長為 $380nm$ ，屬於紫外光區域，所以此研究成果有做成紫外光感測器(UV PD)的可能性。

關鍵詞：氧化鋅錫，光感測器，氧空缺，射頻磁控濺鍍，退火，光響應度

1. 緒論

近年來，科學技術日新月異，光電產業的快速成長，許多新產品以及新材料逐漸被拿來做研發及研究。光電產品種類很多，其中顯示器最廣為使用，在 3C 產品的相關應用中都扮演著重要的角色。顯示器中影像顯示的方法，從傳統第一代的映像管顯示器(Cathode Ray Tube, CRT)進化到第二代的液晶顯示器(Liquid-Crystal Display, LCD)，電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDP)。最近，第三代的有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode, OLED)螢幕開始漸漸浮出檯面，LCD 技術成熟、價格較低，但由於不具備自發光特性，需要背光支援，因此螢幕較厚，且可拓展性遠不及 OLED。因為 OLED 還在研究階段，且其價格高居不下造成購買慾望降低，故 LCD 還是現在市場的主流。

而過去所使用的有機發光二極體(OLED)，雖然有低技術的優勢，但受限於驅動方式，解析度一直無法往上提升。而目前通過採用金屬氧化物的主動式矩陣有機發光二極體(Active-Matrix OLED)進行改良，使用帶有電容器的薄膜電晶體(Thin Film Transistor, TFT)來儲存訊號，作為開啟和關閉像素的電氣開關設備，雖然成本較昂貴且技術較複雜，但是每一個像素皆可連續與獨立驅動，並且能記憶驅動信號，不用在高脈衝電流下操作，效率提高，使用壽命也得以延長。而為了有更好的視覺體驗，又不想失去小螢幕的便攜性，折疊式螢幕開始興盛起來，螢幕型態的轉換也讓新的熱潮開始湧現。

隨著產業需求增加，人們對顯示器的要求也越來越高，當輕薄短小成為研究趨勢，同時又要兼顧低成本低技術，從改善薄膜電晶體的性能下手就成為不錯的選擇，因為無論是何種顯示影像的技術，都是利用電訊號來控制光，也因此帶動了薄膜的發展。

在金屬氧化物的選擇上，現在使用最廣泛的材料為氧化銦錫(ITO)，有著低電阻率和高穿透率，但因材料的金屬銦(Indium, In)為稀有元素，集中在少數國家，所以價格較為昂貴，且銦元素是有毒的元素，在高溫製程上也較不穩定。與此相比，氧化鋅(ZnO)被認為是最具有取代ITO的潛力的透明導電薄膜材料，其金屬鋅(Zinc)含量豐富且無毒，也比ITO容易蝕刻，寬能隙(約為3.36eV)使其在可見光範圍下有著高透明度，在薄膜電晶體的應用上可增加畫素開口率，但因純ZnO的電阻過高，當環境溫度高於150°C以上時，其電性的穩定度不佳，所以才有了後來的氧化鋅鋁(AZO)、氧化銦鎵鋅(IGZO)的研發。

一般認為高透明度及高載子遷移率是無法兼具的，因為大能隙差距造成電子從價電帶躍遷到導電帶變得十分不易。大多時候我們會摻雜III族元素來做改善，例如本實驗所使用的非晶矽氧化鋅錫(Amorphous Zinc Tin Oxide, a-ZTO)，在氧化鋅(ZnO)的基礎上加上二氧化錫(SnO₂)來提升載子遷移率，與原理與氧化銦鎵鋅(IGZO)相同，利用金屬的S軌域與氧空缺之2P軌域中跳躍的方式傳遞電子而非能帶躍遷^[9]，獨特的電子傳遞方式使得其同時具備高透明度與高電子傳遞能力。

除此之外，金屬氧化物的電性能主要和氧缺陷的含量有關，由於金屬氧化物半導體在沉積薄膜的時候會因為氧氣的不足或是外在環境的影響而形成氧空缺，

它會提供薄膜額外的載子，如公式1.1，下標的“O”表示最初鍵合的氧和產生的空位都位於氧晶格位置，而上標表示電荷。

$$O_O^x = \frac{1}{2} O_2 + V_O'' + 2e^- \quad (\text{公式 1.1})$$

基於上述因素可得知，不同參數的非晶矽氧化鋅錫(ZTO)半導體的氧空缺與缺陷密度亦會不同，進而影響薄膜中載子的數量多寡，對於元件的穩定性來說差異非常之大。我們透過製作光感測器來觀察，因為ZTO在可見光區域幾乎為透明，所以實驗分別照射不同波長的光來觀察其感應，進而了解其光電特性。而PN接面雖然有內建電場可以將電子-電洞對分開，但其結構較複雜，且接面處有晶格不匹配導致暗電流過大、靈敏度過低等問題^[1]；使用MS接面製造光感測器結構簡單，並且因為所需能量變大，能感應的波長降低，使其能剛好對紫外光(UV)區域有較大的響應。儘管ZTO是一種寬能隙半導體，但對於ZTO光感測器的研究很少^[2,3]，我們希望藉由分析以上變化，找出可能的物理機制來解釋實驗的結論。

2. 實驗方法

本實驗總共包含兩個部分：第一部分為ZTO導電薄膜分析，我們使用射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputter)機台濺鍍氧化鋅錫(ZTO)，並給予不同的氧氣流量以及退火溫度來加以分析。

第二部分利用ZTO製造金屬-半導體-金屬(Metal-Semiconductor-Metal, MSM)光感測器(Photodetectors, PD)。我們同樣使用射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputter)機台濺鍍氧化鋅錫(ZTO)，再來使用熱蒸鍍機(Thermal Evaporation)將70nm的鋁，透過金屬遮罩沉積於玻璃基板作為指叉狀電極(Interdigital Electrode)，並進行光響應度的測量，圖1為ZTO MSM的截面圖。

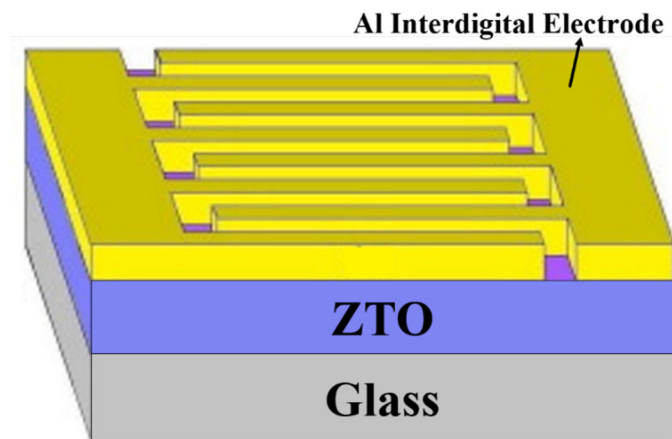


圖 1 ZTO MSM 截面圖

3. 結果與討論

3.1 穿透率分析

圖2為ZTO在製作MSM薄膜的的穿透率圖，我們藉由分析氬氣/氧氣流量比為50/0、49/1、48/2、47/3、46/4、45/5(即 $O_2/(Ar + O_2) = 0\%、2\%、4\%、6\%、8\%、10\%$)在不同退火溫度下的穿透率，可以得到以下幾點資訊。其中退火溫度只有不加熱、300°C跟400°C，並且各自加熱30分鐘。

- (1) 在不退火的情況下，薄膜的穿透率雖然隨著氧氣流量的增加而上升，但在可見光範圍內(380nm~750nm)，穿透率大概是50~80%，這顯然不足以使其成為一種好的TCO材料。而在波長200nm~380nm時，可以發現穿透率隨著波長降低而下降，這有助於光的吸收並轉換成電子，以產生感應電流，顯示其或許能做為紫外光感測器的可能性。
- (2) 在退火溫度為300°C時，薄膜的穿透率同樣隨著氧氣流量的增加而上升，並且在可見光範圍內(380nm~750nm)的穿透率有所提升，幾乎都能在70%以上，符合TCO材料的特性。而在波長540nm處穿透率有明顯的凹槽，這與PL光譜中的峰值相對應，顯示綠光的強度與氧空缺呈正比，因此氧氣流量越高，凹槽就越明顯。在退火溫度為400°C時，薄膜的穿透率不再隨著氧氣流量的增加而上升，雖然在可見光的範圍內(380nm~750nm)，穿透率都高於70%，但與退火300°C時的穿透率來比較可以發現，其穿透率的峰值並沒有比300°C時高，整體排列也不規律。
- (3) 為了證明此實驗能拿來做為紫外光感測器使用，我們同樣觀察波長200nm~380nm時，可以發現此範圍的穿透率與可見光範圍有著極大的落差，在波長380nm~280nm之間穿透率呈急遽下降的趨勢，直到波長< 280nm，也就是深紫外光(Deep Ultraviolet)的範圍內，穿透率才逐漸穩定落在30%以下，說明此區間波長的光能有較好的吸收率，有做為日盲(Solar-Blind)紫外感測器的潛能。
- (4) 我們另外比較不退火、退火溫度為300°C以及400°C在不同氬氧比下的穿透率，可以發現退火後的穿透率比不退火的穿透率高出許多，如圖3所示。圖3(a)顯示在氧氣流量較高時，所呈現的穿透率為退火溫度300°C > 400°C > 不退火，而圖3(b)顯示氧氣流量降低後，退火溫度400°C的穿透率逐漸超過300°C，這是因為加入氧氣會產生氧空缺，使材料結構排列混亂，而退火能消除缺陷，並且能改善材料的性質，穿透率也隨之提升，不過溫度要控制適宜，否則會出現不符合預想的情形。

綜合以上，退火可以改善穿透率，並且在退火溫度為300°C時最能感受到薄膜的穿透率隨著氧氣流量增加而上升的現象。另外，退火後可見光區域(穿透率> 70%)與日盲區域(穿透率< 30%)有明顯落差，不僅符合TCO在可見光區域的高穿透率，而且在深紫外光區域也有好的吸收，顯示有做為日盲紫外感測器(Solar-Blind UV PD)的可能性。

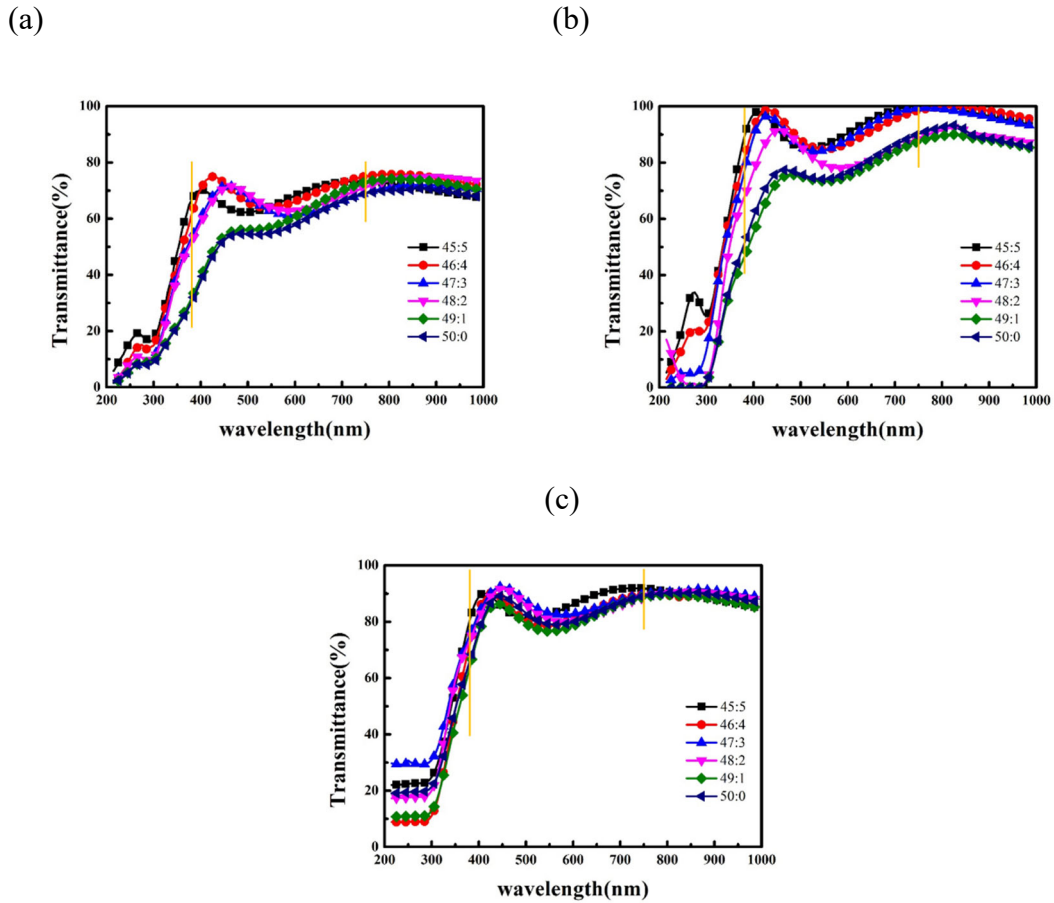


圖 2 不同氬氧比下的穿透率(MSM) (a)不退火 (b)退火300°C (c)退火400°C

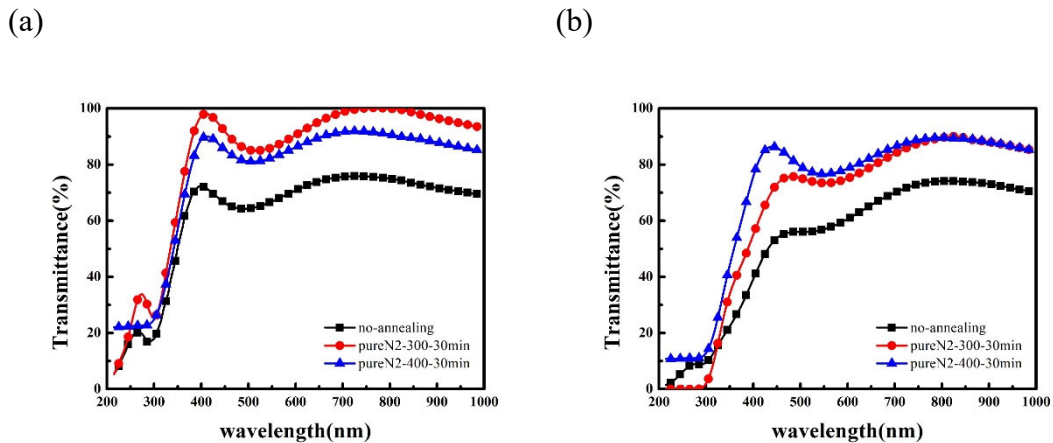


圖 3 不同退火溫度下的穿透率(MSM) (a) 45:5 (b) 49:1

黑線、紅線、藍線分別為

無退火、純氮退火 300 度 30 分鐘、純氮退火 400 度 30 分鐘

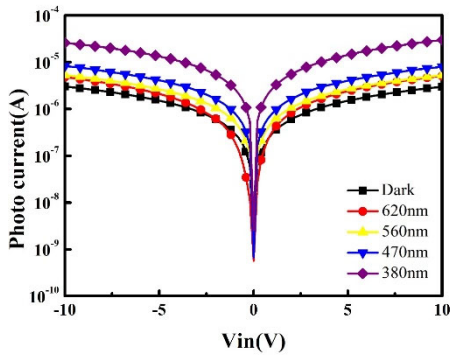
3.2 光響應度測量(未退火)

圖4為ZTO在製作MSM光感測器的 $I-V$ 特性圖，我們藉由分析氬氣/氧氣流量比為 50/0、49/1、48/2、47/3、46/4、45/5 (即 $O_2/(Ar + O_2) = 0\%、2\%、4\%、6\%、8\%、10\%$) 在不同波長的光照射下的感應電流(Photo

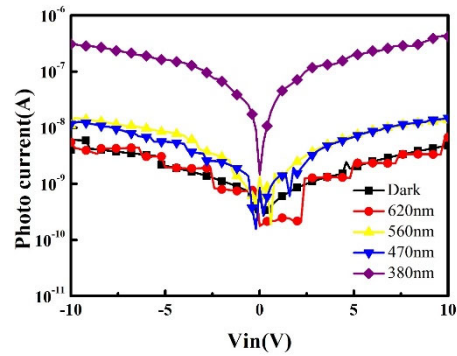
Current)，可以得到以下幾點資訊。其中為了方便觀察，我們設定感應電流坐標為對數坐標，並且把施加負偏壓所產生的感應電流加上絕對值。

- (1) 無論何種氬氧比都可以發現，波長越低電流就越大，證明了使用MS接面所需的能量較大，因此波長越低感應越明顯，而此次實驗中電流最大的為波長380nm時所測得的數據，為紫外光區域，此時最大的光響應度為氬氧比為48:2，在施加正偏壓10V時光響應度為5.608(mA/W)，表1整理出了各個氬氧比在施加偏壓為10V時光響應度，其中光波長使用波長最低的380nm。
- (2) 雖然光波長於380nm的電流相比於暗電流(Dark)來得大，但並沒有有較大的差異，且有些氬氧比下不同波長的光所感應的電流有混亂的情況(例如氬氧比46:4、47:3)，根據前面分析的穿透率可以得知，在退火溫度為300°C時穿透率在不同區域有較明顯的差異，我們嘗試進行退火來改善感應電流以及光響應度。

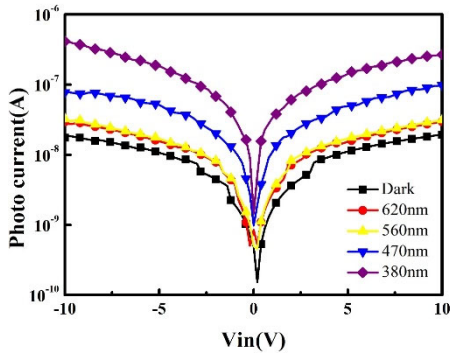
(a)



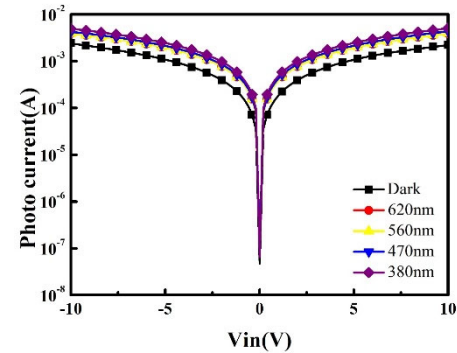
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



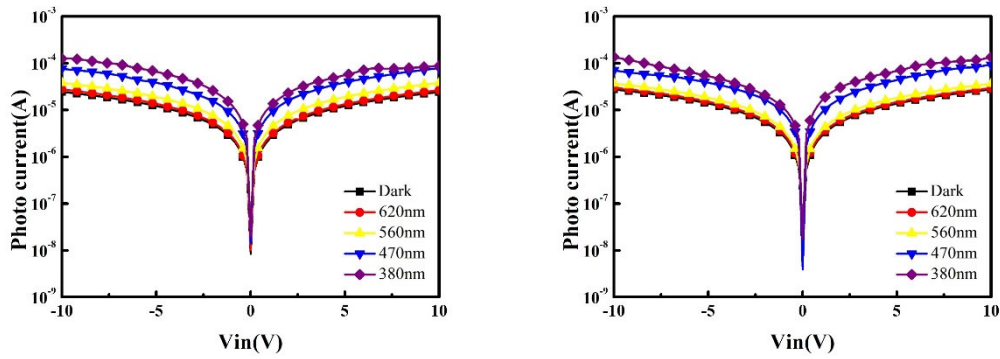


圖 4 不同波長的光照射下的 $I - V$ 特性(退火前)
 氬氧比(a) 45:5 (b) 46:4 (c) 47:3 (d) 48:2 (e) 49:1 (f) 50:0

氬氧比	響應度(Responsivity)	氬氧比	響應度(Responsivity)
45 : 5	$5.39 \times 10^{-2}(mA/W)$	48 : 2	5.608(mA/W)
46 : 4	$8.33 \times 10^{-4}(mA/W)$	49 : 1	0.127(mA/W)
47 : 3	$4.96 \times 10^{-4}(mA/W)$	50 : 0	0.213(mA/W)

表 1 退火前的響應度

3.3 光響應度測量(退火後)

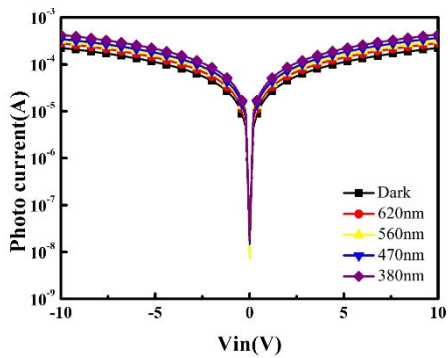
圖5為經過退火後，ZTO在製作MSM光感測器的 $I - V$ 特性圖，我們藉由分析氬氣 / 氧氣流量比為 50/0、49/1、48/2、47/3、46/4、45/5 (即 $O_2/(Ar + O_2) = 0\%、2\%、4\%、6\%、8\%、10\%$) 在不同波長的光照射下的感應電流(Photo Current)，可以得到以下幾點資訊。其中為了方便觀察，我們同樣設定感應電流坐標為對數坐標，並且把施加負偏壓所產生的感應電流加上絕對值。

- (1) 表2整理出了退火後各個氬氧比在施加偏壓為10V時的光響應度，其中光波長為最低的380nm。經過退火300°C且加熱30分鐘後，可以發現氧氣流量較高時的光響應度有很大的改善，不過對於氧氣流量較低時的光響應度有稍微降低。
- (2) 整體來看，退火後的光響應度較為穩定，大約落在0~2(mA/W)，代表退火能使材料性質回復，且加入氧氣產生氧空缺的問題也隨著退火而消除，讓氧氣流量多寡不再造成過大差異性。另外也改善了光電流(380nm)相比於暗電流(Dark)沒有較大差異的問題，而因為我們所使用的光波長為380nm，屬於紫外光區域，因此證明此實驗成果能應用於紫外光感測器(UV PD)。

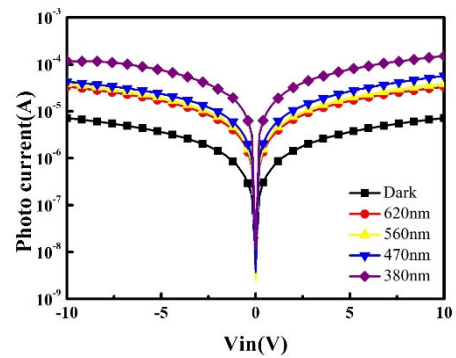
氫氧比	響應度(Responsivity)	氫氧比	響應度(Responsivity)
45 : 5	0.421(mA/W)	48 : 2	0.305(mA/W)
46 : 4	0.289(mA/W)	49 : 1	0.193(mA/W)
47 : 3	1.954(mA/W)	50 : 0	0.161(mA/W)

表 2 退火後的響應度

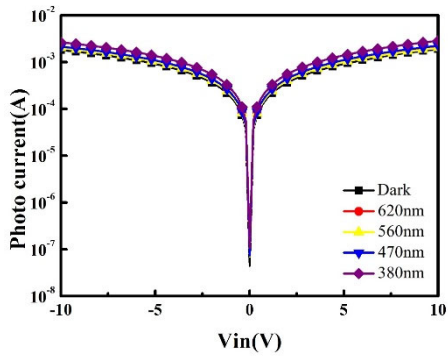
(a)



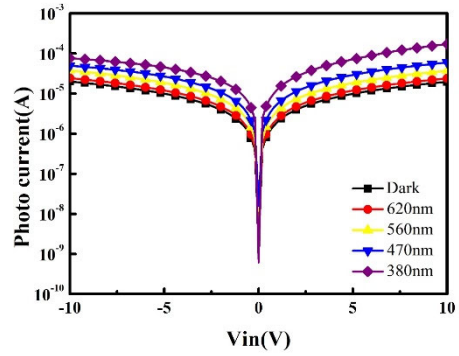
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

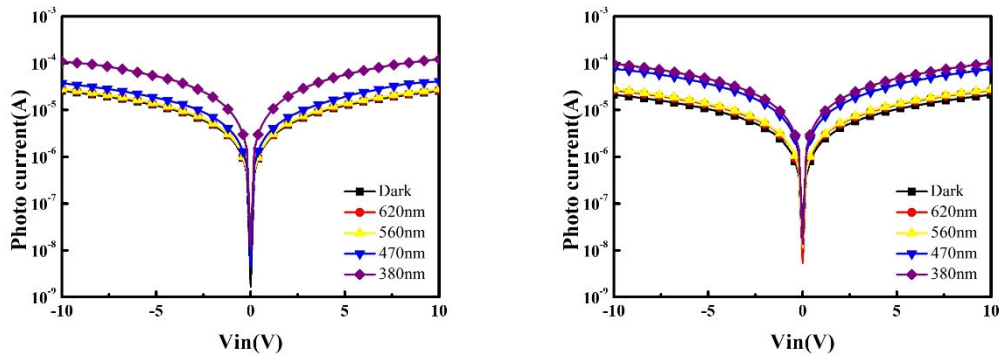


圖 5 不同波長的光照射下的 $I - V$ 特性(退火後)
 氬氧比(a) 45:5 (b) 46:4 (c) 47:3 (d) 48:2 (e) 49:1 (f) 50:0

4. 結論與未來展望

我們首先進行導電薄膜的分析，使用UV-Vis測量穿透率時發現，在退火溫度為 300°C 時薄膜的穿透率隨氧氣流量增加而上升的現象最為明顯。且此溫度下可見光區域有著高穿透率，紫外光區域有著高吸收率，形成的落差可拿來作為光感測器來使用。

我們應用ZTO薄膜的特性，製造MSM光感測器並分析其光響應度。我們使用半導體元件參數分析儀(Agilent 4155B)來測量不同波長的光所得到的感應電流，發現在施加正偏壓 10V 時最大的光響應度為不退火時氬氧比為48:2的 $5.608(\text{mA}/\text{W})$ 。而退火溫度為 300°C 時，雖然最大的光響應度稍微下降，但整體相比不退火而言，此溫度下的光響應度較為穩定，都落在 $0\sim 2(\text{mA}/\text{W})$ 之間，證明了退火能改善氧空缺的問題，也能消除其差異性。

在光感測器的製造上，可以發現退火的參數對電性能有很大的影響，為了能符合氧氣流量變化所造成的影響，未來可以對於退火的溫度以及時間，或是所使用的氣氛比來進行改變，才能更了解成果與其原因。針對紫外光感測器(UV PD)也能通過測量更低波長的光來判斷其感應電流的變化程度，例如測量深紫外光(波長 $200\sim 280\text{nm}$)來觀察是否有作為日盲紫外感測器(Solar-Blind UV PD)的可能。

5. 參考文獻

- [1] Y. Gao, J. Xu, S. Shi, H. Dong, Y. Cheng, C. Wei, X. Zhang, S. Yin, L. Li, TiO₂ nanorod arrays based self-powered UV photodetector: **heterojunction with NiO nanoflakes and enhanced UV photo response**, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 11269–11279.
- [2] Q. Jiang, C. Wu, L. Feng, L. Gong, Z. Ye, J. Lu, **High-response of morphous ZnSnO sensors for ultraviolet and ethanol detections**, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 1536–1540.
- [3] W. Wang, X. Pan, W. Dai, Y. Zeng, Z. Ye, **Ultrahigh sensitivity in the amorphous ZnSnO UV photodetector**, RSC Adv. 6 (2016) 32715–32720.