

國立臺灣師範大學科技與工程學院光電工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electro-Optical Engineering

National Taiwan Normal University

Master's Thesis

微共振腔鈣鈦礦量子點異質接面光偵測器元件之特性探討

Microcavity perovskites quantum dots heterojunction

photodetector

吳文凱

Wu, Wen-Kai

指導教授：李亞儒、李敏鴻 博士

Advisors: Lee, Ya-Ju, Ph.D., Lee, Min-Hung, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July 2023

致謝

光陰似箭，兩年的碩士生涯在轉眼間稍縱即逝，在短短的這兩年期間我學到的非常多，不管是實驗方面還是待人處事方面，都有了連自己都無法置信的飛速成長，但最讓我感謝的是這一路上遇到了許許多多的貴人，在這坎坷的兩年碩士裡能夠幫助我面臨和解決各種實驗上或是非實驗上的問題。

首先我想感謝我的指導老師李亞儒教授，提供非常多實驗上的建議，讓我了解實驗解果的正確性和實驗的後續規劃，再來我要感謝李家榮學長和姚詠祺學長，為我們實驗室提供了非常多的實驗器材且解決非常多實驗以外的事，讓我能夠更加的專注在解決自己的實驗部分，不會讓我被實驗以外的雜事綁手綁腳。我也要感謝嚴孟城學長，不但教會了我各種實驗上所需的各種機台使用做法，而且也提供了實驗的各種技術和做法，讓我在實驗上不會繞太多路。我還要感謝我的實驗室同學們爰伶和釋慧，感謝他們在我做實驗做到身心俱疲的時候給予了我精神上的支持。

最後我想感謝我的家人，提供給我一個舒適的環境，讓我可以專注於課業和實驗上。

摘要

本篇最初使用化學氣象沉積法製作鈣鈦礦層，將鈣鈦礦作為增益介質，結合一個 P 型材料氧化鎳和一個 N 型材料氧化鋅製作成光偵測器，並加入金屬電極銀和布拉格反射鏡形成塔米電漿結構。由於本實驗利用化學氣象沉積法製作的鈣鈦礦層無法達成 COMSOL 模擬所需的厚度，因此改由熱注入法來製作，將鈣鈦礦層變成量子點的型態。

熱注入法製作出的鈣鈦礦量子點彼此間有許多的不連續的邊界，因此我們利用 PMMA 溶液覆蓋於鈣鈦礦層上方，不但填補了鈣鈦礦量子點裡晶粒間的空缺，也可以避免上方的氧化鋅與下方的氧化鎳接觸。量測方面利用 COMSOL 模擬了解該結構的低反射模態位置，並使用 470 nm 的 LED 作為光訊號來源使鈣鈦礦層產生光電流，最後比較有無布拉格反射鏡對鈣鈦礦光偵測器的影響。

關鍵字：化學氣象沉積法、熱注入法、鈣鈦礦量子點、布拉格反射鏡、塔米電漿、光偵測器



Abstract

In this experiment, the perovskite layer are used as the gain medium that make by the chemical vapor deposition method at first, and then combine with the P-type material NiO and the N-type material ZnO are made into the photodetector. The photodetector adds metal electrode and distributed bragg reflector to form the Tamm plasma structure. The perovskite layer is made by chemical vapor deposition can't achieve the thickness required by COMSOL simulations, so we transform the perovskite layer into the form of two-dimensional quantum dots are made by thermal injection method.

The perovskite quantum dots have pretty much grain boundary between each other, so we use the PMMA solution that cover on the top of them. Not only fill the hole between the perovskite quantum dots, but avoid the NiO layer which under the perovskite and the ZnO layer which on the perovskite are contact. In the measurement, we use the COMSOL simulation to know where low- reflection mode in that structure, and use 470 nm LED as optical signal to let perovskite product the photocurrent. Finally, compare the effect of the perovskite photodetector structure with and without the DBR.

Keywords: *Chemical vapor deposition method* · *Thermal injection method* · *Perovskite quantum dots* · *Distributed bragg reflector* · *Tamm plasma* · *Photodetector*

目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	2
1.3 論問架構.....	3
第二章 基本原理與文獻回顧.....	4
2.1 鈣鈦礦(Perovskite).....	4
2.2 分散式布拉格反射器(Distributed Bragg Reflector).....	7
2.3 光學塔米結構.....	10
2.4 光偵測器(Photodetector).....	14
2.5 異質界面(Heterojunction).....	18
2.6 文獻回顧.....	20
第三章 實驗設備與方法.....	22
3.1 實驗設備.....	22

3.1.1 烘箱(Oven).....	22
3.1.2 電子天秤(Electronic scale).....	22
3.1.3 溫控加熱包.....	23
3.1.4 加熱攪拌器(Hot plate).....	23
3.1.5 旋轉離心機(Centrifuge).....	24
3.1.6 試管震盪器(Vortex mixer).....	24
3.1.7 旋轉塗佈機(Spin coater).....	25
3.1.8 超音波震盪機.....	25
3.1.9 光學顯微鏡(Optical microscope).....	26
3.1.10 多功能電源電表.....	26
3.1.11 示波器(oscilloscope).....	27
3.1.12 訊號產生器(Function generator).....	27
3.1.13 高溫爐管系統.....	28
3.1.14 射頻磁控濺鍍機(Sputter).....	29
3.1.15 電子束蒸鍍機(E-gun).....	30
3.1.16 掃描式電子顯微鏡(SEM).....	31
3.1.17 穿透反射系統.....	32
3.2 實驗藥品.....	33
3.3 實驗步驟.....	34

3.3.1 基板清潔.....	34
3.3.2 化學氣象沉積法鈣鈦礦合成.....	34
3.3.3 熱注入鈣鈦礦合成.....	34
3.3.4 PMMA 溶液合成.....	36
3.3.5 元件製作.....	37
第四章 結果與討論.....	38
4.1 COMSOL 數據模擬與分析.....	38
4.2 材料特性分析.....	39
4.2.2 化學氣象沉積鈣鈦礦.....	39
4.2.2 熱注入鈣鈦礦.....	43
4.2.3 NiO 和 ZnO 分析.....	44
4.3 鈣鈦礦光偵測器測量與數據分析.....	45
4.3.1 光偵測器機制與量測.....	45
4.3.2 無 DBR 的光偵測器性能.....	46
4.3.3 有 DBR 的光偵測器性能.....	47
第五章 結論與未來展望.....	49
參考文獻.....	50

圖目錄

圖 2-1. 鈣鈦礦結構示意圖.....	4
圖 2-2. 鈣鈦礦製成示意圖(a)化學氣相沉積法 (b)室溫合成法 (c)熱注射法.....	5
圖 2-3. 分散式布拉格反射鏡結構示意圖.....	7
圖 2-4. SEM 下的布拉格反射鏡結構圖.....	7
圖 2-5. 薄膜干涉示意圖.....	8
圖 2-6. 兩種不同週期的結構堆疊後的光學特性.....	10
圖 2-7. 光學塔米結構示意圖.....	13
圖 2-8. 30 nm 的金和無限層週期性結構的電場分布.....	13
圖 2-9. (a)垂直型 (b)水平型光偵測器示意圖.....	14
圖 2-10. 響應時間示意圖.....	17
圖 2-11. 異質接面的能隙排列種類.....	18
圖 2-12. 結合有機和無機的混合型鈣鈦礦光偵測器性能.....	20
圖 2-13. 異質結構鈣鈦礦 LED 性能.....	21
圖 3-1. 恆溫烘箱.....	22
圖 3-2. 微量電子秤.....	22
圖 3-3. 溫控加熱包.....	23
圖 3-4. 旋轉加熱盤.....	23
圖 3-5. 旋轉離心機.....	24

圖 3-6. 試管震盪器.....	24
圖 3-7. 旋轉塗佈機.....	25
圖 3-8. 超音波震盪機.....	25
圖 3-9. 光學顯微鏡.....	26
圖 3-10. Keithley 2400 多功能電源電表.....	26
圖 3-11. Keithley DSOX1204G 示波器.....	27
圖 3-12. Agilent 33220A 訊號產生器.....	27
圖 3-13. 高溫爐管系統.....	28
圖 3-14. 射頻磁控濺鍍機示意圖.....	29
圖 3-15 射頻磁控濺鍍機.....	29
圖 3-16. 電子束蒸鍍機示意圖.....	30
圖 3-17. 電子束蒸鍍機.....	30
圖 3-18. 掃描式電子顯微鏡示意圖.....	31
圖 3-19. 多功能環境場發掃描式電子顯微鏡.....	31
圖 3-20. 穿透反射系統.....	32
圖 3-21. Cs 源合成示意圖.....	35
圖 3-22. 熱注入鈣鈦礦合成示意圖.....	36
圖 3-23. PMMA 溶液合成示意圖.....	36
圖 3-24. 元件製作流程示意圖.....	37

圖 4-1. COMSOL 模擬光偵測器 (a)結構示意圖 (b)光譜圖.....	38
圖 4-2. 爐管內部溫度分布、實際鈣鈦礦沉積位置與沉積結果在 OM 下的樣貌.....	39
圖 4-3. 在不同流量下的鈣鈦礦沉積與 XRD 結果.....	40
圖 4-4. 在小於 10 sccm 的流量下鈣鈦礦晶體 SEM 與 XRD 結果.....	41
圖 4-5. 不同持溫時間下鈣鈦礦晶體 SEM 與 XRD 結果.....	42
圖 4-6. 鈣鈦礦 CsPbBr ₃ 的(a)PL 和吸收光譜 (b)SEM (c)AFM.....	43
圖 4-7. NiO 和 ZnO 的薄膜 XRD 結果.....	44
圖 4-8. 光偵測器能帶 (a)結構示意圖 (b)能帶示意圖 (c)(d)光、暗電流的 I-V 圖.....	45
圖 4-9. 無 DBR 的光偵測器結構示意圖.....	46
圖 4-10. 無 DBR 的光偵測器的頻率響應.....	46
圖 4-11. 有 DBR 的光偵測器結構示意圖.....	47
圖 4-12. 有 DBR 的光偵測器的頻率響應.....	47
圖 4-13. (a)無 DBR 光偵測器 (b)有 DBR 光偵測器光偵測器線性動態範圍.....	48
圖 4-14. (a)無 TPs 光偵測器 (b)有 TPs 光偵測器光偵測器運作示意圖.....	48

第一章 緒論

1.1 前言

近幾年來鈣鈦礦量子點已經是半導體界最為熱門且最為熟悉不過的材料，在世界各地不斷地創新與發展。由於使用鈣鈦礦量子點製成的光電元件比起傳統半導體擁有更多的優點，包含了製程方式簡單、製作成本低、尺寸維度小、發光效率高、強太陽能吸收、載子遷移率高等，因此至現今各式各樣的光電元件半導體，包括太陽能電池(Solar cell)[1]、半導體雷射(Semiconductor laser[2]、發光二極體(Light emitting diode)[3-4]、光偵測器(Photodetector)[5-7]...等，都可以看得到鈣鈦礦材料的身影。但由於鈣鈦礦材料其先天的特性，對於氧氣和水分極為敏感，容易造成鈦礦材料的結構和性能瓦解，所以對於如何保存元件和性能更新進步至今仍是需要面臨的問題與挑戰。



1.2 研究動機與目的

光偵測器至今已經發展出各種不同的應用，不管是醫學、軍事、天文...等，或是與平常最常使用的手機、電腦和汽車等，都與我們的日常生活離不開關係，因此這些光偵測器需要被大量製造來運用於各個領域，為我們的生活帶來更多的便利，但是大量製造必定會面臨各式各樣的問題，比如怎麼壓低成本、怎麼短時間內大批量產和性能如何更加優化等，也是本篇對於鈣鈦礦光偵測器期望能解決的問題。

鈣鈦礦至今已經發展出許多的合成方法與運用，其低廉的材料成本、簡易的加工手法和其本身高直接能隙、吸收係數、可調控之能帶結構等擁有各種物理性質的優勢，本篇利用其各種優點結合布拉格反射器(DBR)並在結構上做一些加工，形成一個具有光學塔米結構的鈣鈦礦光偵測器，期望能達成低成本、簡易手法和不錯的性能等目的。



1.3 論文架構

本論文一共分成五大章節。第一章為緒論；第二章淺談基本薄膜光學原理和文獻回顧；第三章詳細介紹實驗室設備和本篇的各種實驗步驟；第四章為實驗的結果比較與問題分析；第五章為本篇的結論與未來的展望，說明對未來的看法。



第二章 基本原理與文獻回顧

2.1 鈣鈦礦(Perovskite)

鈣鈦礦已經成為當今用於各種光電元件應用中最有前途、最有效率且製程成本較低的能源材料。1839 年俄國礦物學家古斯塔夫·羅斯(Gustav Rose)在烏拉爾山發現鈦酸鈣(CaTiO_3)被公認為是鈣鈦礦的起源，之後便以俄國礦物學家列夫·佩羅夫斯基(Lev Perovski)的姓氏來命名，所以往後與 CaTiO_3 有相同化學結晶結構的材料統一稱為鈣鈦礦(Perovskite)，此結構用於描述的一般化學式為 ABX_3 ，其中 A 與 B 為陽離子(A 陽離子半徑大於 B 陽離子半徑)，X 為陰離子(通常是氧或是氯、溴和碘等鹵素)。若 A、B 和 X 離子形成體面立方的正交晶體，則理想的立方結構如圖 2-1，B 陽離子與六個 X 陰離子形成八面體配位，A 陽離子則位於八面體的空缺內。

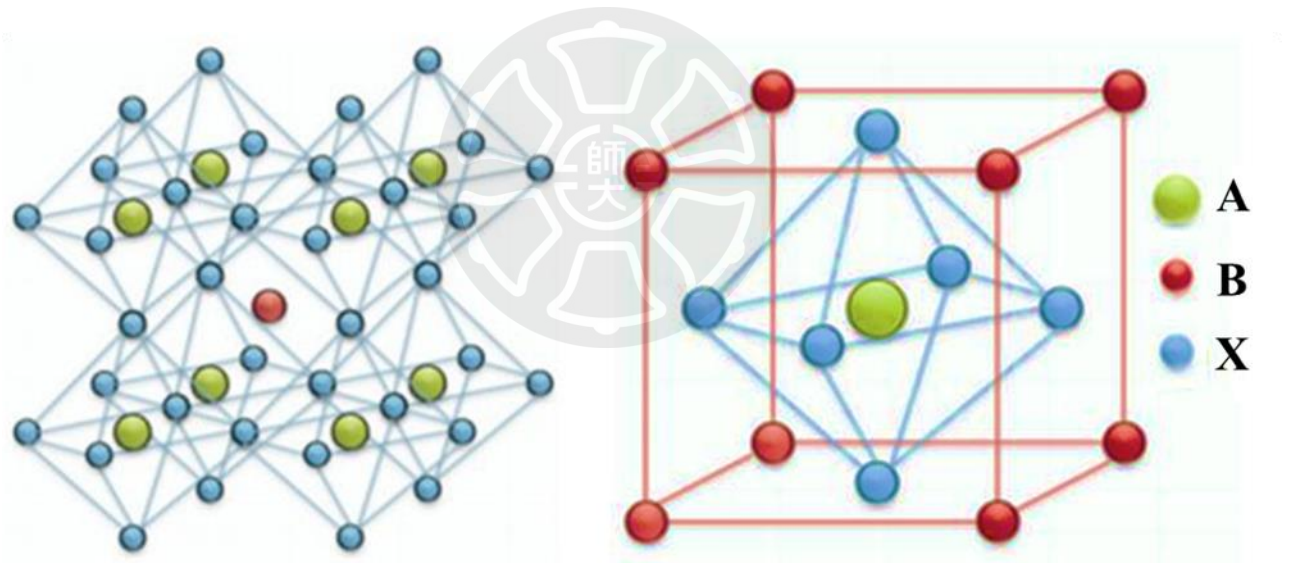


圖 2-1. 鈣鈦礦結構示意圖

現今鈣鈦礦晶體已經發展出非常多的製做方式，例如熱蒸鍍法[8]、旋轉塗佈法[9]、離子層吸附反應法[10]、化學氣相沉積法[11]、過飽和再結晶法[12]和熱注入合成法[13]...等，其中又以室溫合成法、化學氣相沉積法、熱注入合成法最為常見，此三種製成方法也是本實驗室合成鈣鈦礦最常使用的方式。

過飽和再結晶法利用合成鈣鈦礦所需的原料先緩慢的加熱使其溶解至適當溶劑中，

在完全溶解後，倒入另一種反溶劑中，利用鈣鈦礦對兩種溶劑的溶解度不同，使鈣鈦礦強制析出並結晶，最後再經由離心純化來提高晶體純度，如圖 2-2(a)。

化學氣相沉積法，為本篇最初使用的製程方法，其原理是在高溫爐管裡使合成鈣鈦礦材料的原料加溫氣化後，利用 N_2 或 Ar 等惰性氣體將前驅鹽氣體吹送至基板上做化學反應，並在基板上沉積出鈣鈦礦晶體，如圖 2-2(b)。

熱注射法，為本篇改用的製程方法，是將兩種合成鈣鈦礦的材料分別和不同的溶劑作用，加熱直到完全溶解(讓前驅鹽離子被溶劑的配位基保護)，在 $120\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 的反應溫度下，讓前驅鹽 B 熱注入於前驅鹽 A 溶液中，並快速地形成鈣鈦礦晶體，反應完成後經由快速降溫後離心純化以提高鈣鈦礦晶體的純度，如圖 2-2(c)。熱注射法能夠獲得奈米尺寸等級的鈣鈦礦量子點，也是目前元件開發研究中最常使用的方法，利用改變鈣鈦礦材料的化學組成、大小和樣貌來控制所需的發光波段，進而覆蓋全部的可見光波段，也可以利用不同的表面處理來提高發光效率。

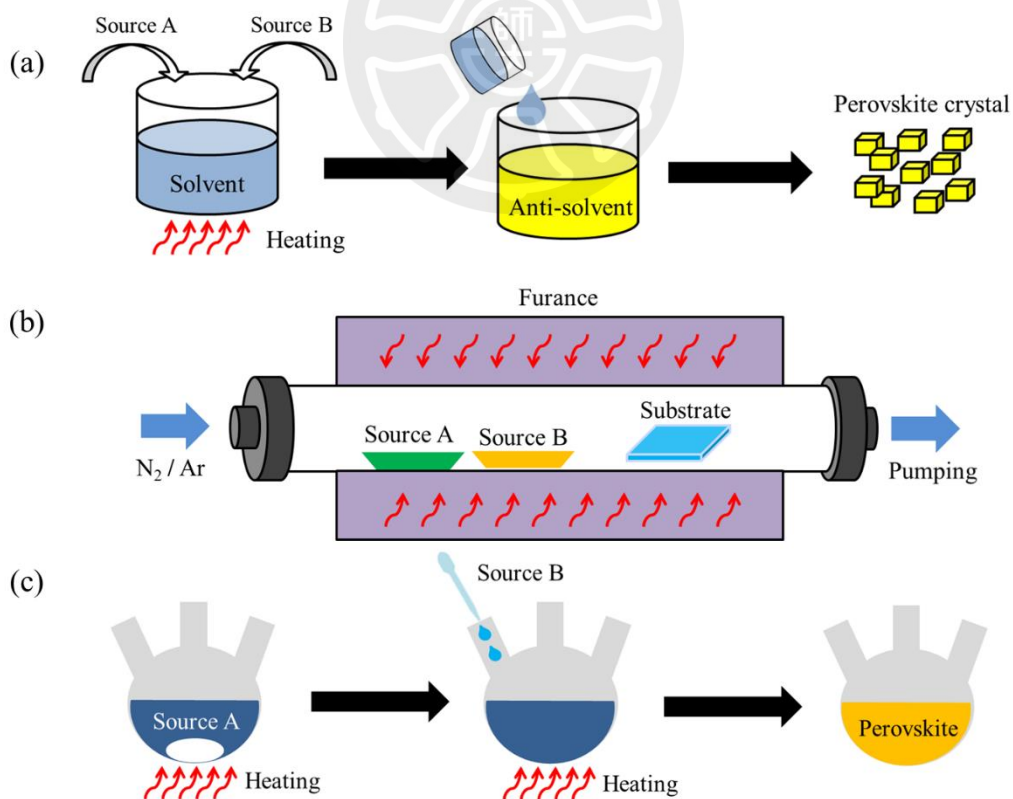


圖 2-2. 鈣鈦礦製成示意圖。(a)過飽和再結晶法 (b)化學氣象沉積法 (c)熱注射法

鈣鈦礦擁有許多出色的物理特性，像是直接能隙、高吸收係數、長電子擴散距離、低激子結合能、高介電常數、鐵電性質和簡易的加工性等，這些特性讓它在雷射、二極體和太陽能電池等領域中變得非常熱門，其中又以無機鹵化物 CsPbX_3 和有機鹵化物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 這兩種鈣鈦礦最為受歡迎，且近年來人們對於低維度(Low-Dimensional)鈣鈦礦材料的開發和探索光子和光電器件應用特性越來越有興趣，低維度鈣鈦礦材料的特性主要是因為量子尺寸效應及其機械柔韌性而具有可調的光學和電學特性，在半導體材料和光電器件中受到越來越多的關注，並積極地開發不同形態的二維鈣鈦礦，例如鈣鈦礦量子點 (Quantum dots, 零維) [13]、鈣鈦礦奈米柱或奈米線 (Nanowire, 一維) [14] 和鈣鈦礦奈米片 (二維) [15]。這些低維度鈣鈦礦材料的優勢在於其光電特性上十分出色，至今已經廣泛用於 LED、太陽能電池、光偵測器和雷射光等，顯示了鈣鈦礦材料在半導體中無限的開發潛力。



2.2 分散式布拉格反射器(Distributed Bragg Reflector)

分散式布拉格反射器 (DBR, 也稱為布拉格反射器) 是一種反射鏡結構, 其包含了兩種不同折射率的光學材料所組成的可控多層結構, 其優勢在於可以藉由厚度和堆疊層數的調整來控制布拉格反射鏡的反射波段以及反射率, 如圖 2-3 和圖 2-4 結構圖所示, 普遍常用布拉格反射鏡為四分之一反射鏡, 其中每一層的厚度都對應四分之一的波長且兩種不同材料的折射率相差大。

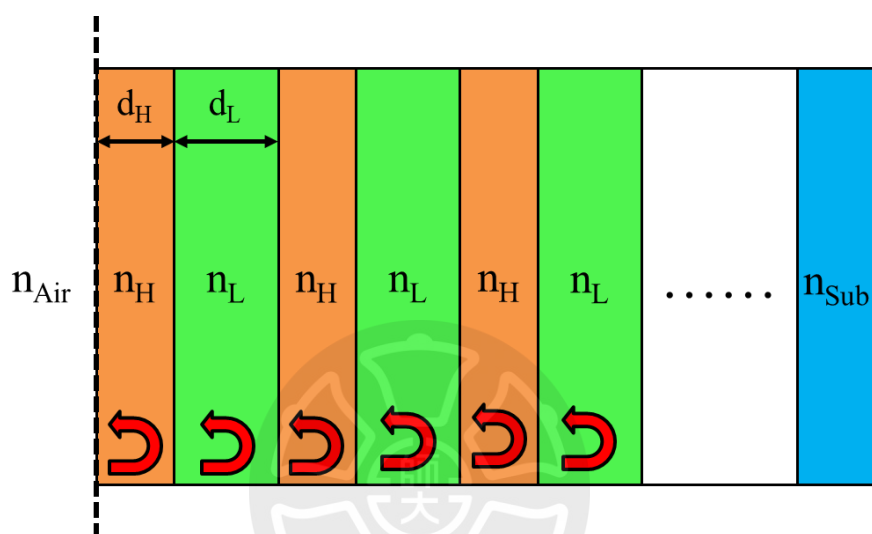


圖 2-3. 分散式布拉格反射鏡結構示意圖

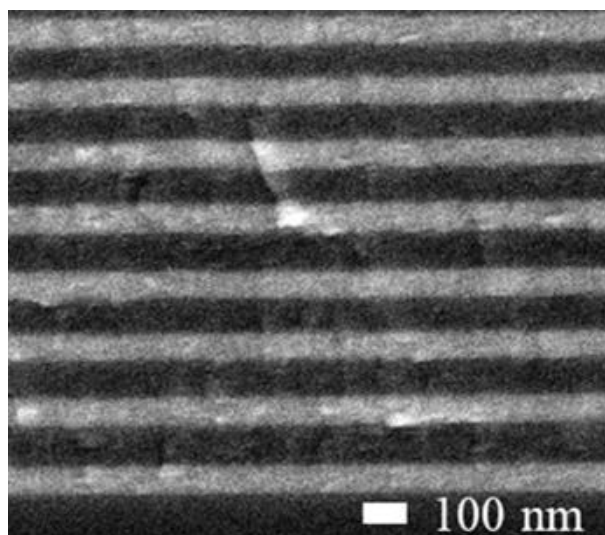


圖 2-4. SEM 下的布拉格反射鏡結構圖

布拉格反射鏡的工作原理為光在兩種不同材料堆疊的界面處都發生反射和折射，此時兩個相鄰材料界面處的入射光和反射光，其光程差為相差半個波長(一個 π 的相位差)，若要產生建設性干涉，則其餘材料界面處的反射光之光程差皆與初始反射光相差 2π (一個波長)的整數倍。藉由以下公式(2.1)了解：

$$d = \frac{(2m-1)\lambda}{4n} \quad (2.1)$$

其中 d 為材料膜厚、 $m=1,2,3, \dots$ 、 λ 為光波長、 n 為材料折射率，由公式可知，若需要特定波長的光產生建設性干涉，則初始的反射光與後續的反射光產生的光程差必須是奇數倍的 π (相位差)，如圖 2-5 所示，

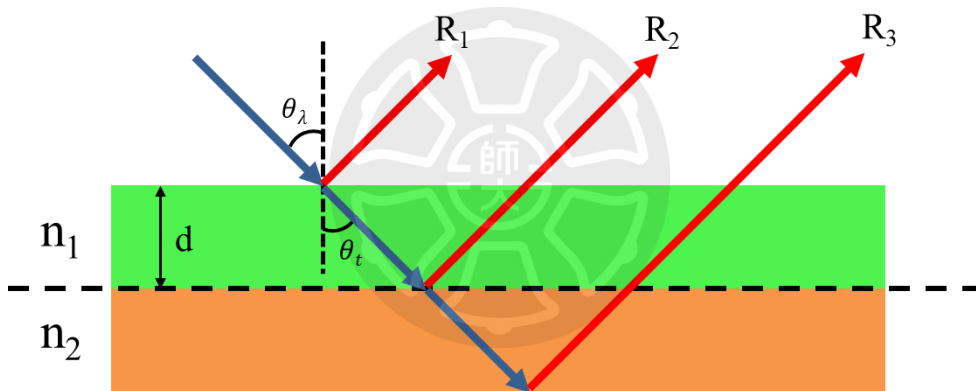


圖 2-5. 薄膜干涉示意圖

一般布拉格反射鏡的製程方式大部分使用蒸鍍(Evaporation)或濺鍍(Sputtering)，而使用的材料普遍為常見的氧化物材料，例如二氧化矽(SiO_2)、五氧化二鉍(Ta_2O_5)、二氧化鈦(TiO_2)...等，此類的介電材料不僅可以提供較高的材料折射係數，且可以提供較大的折射率差異，因此較少的疊層數即可達到高反射效果，可以由以下公式(2.2)了解：

$$R = \left[\frac{n_0(n_2)^{2N} - n_s(n_1)^{2N}}{n_0(n_2)^{2N} + n_s(n_1)^{2N}} \right]^2 \quad (2.2)$$

其中 R 為布拉格反射鏡的反射率、 n_0 為初始介質折射率(通常是空氣折射率， $n_0=1$)、 n_1 和 n_2 分別代表兩種不同材料介質之折射率、 n_s 為終止介質折射率(通常是基板折射率)、 N 為兩種不同材料的堆疊對數。若想要一個高反射率的布拉格反射鏡，除了拉高兩種不同材料的堆疊層數外，也可以使用兩種不同折射率相差較大的材料來達成。



2.3 光學塔米結構

在 1932 年，理想表面產生表面態(Surface states)的成因是由塔姆(Tamm)首先提出，他認為周期性的材料晶體在表面處發生中斷引起了附加能級，這種表面能級稱為塔姆能級(Tamm level)，且侷域的電子態會存在於表面，並在原本材料的能隙裡產生塔姆態(Tamm states)。

到了 2005 年時 Kavokin 等人提出一種能夠產生低損耗界面的結構，稱為光學塔米態(Optical Tamm states, OTS)，藉由高低不同折射率的介電材料相互堆疊，再利用兩種不同週期性的堆疊結構相互結合如圖 2-6(a)示意圖所示(n_a 和 n_b 分別對應兩種不同材料的折射率、兩種結構的週期大小分別是 $a_l + b_l$ 和 $a_r + b_r$)，就能在兩者對應的光子能係重疊區產生 OTS 如圖 2-6(b)。簡單來說，若將使用兩種不同週期性的布拉格反射鏡(DBR)交疊在一起，即可在兩個 DBR 的界面處附近觀察到強侷限電場的存在如圖 2-6(c)，並且光學塔米態不管是使用 TE 或是 TM 的極化光，都可以有效的被誘發產生，甚至利用正向光入射也會有光學塔米態產生。因此可以直接使用垂直入射光入射光學塔米結構，不管入射光為何種極化偏振態，都能夠在兩種週期性結構的重疊界面間產生光學塔米態，並以拋物線的色散曲線關係如圖 2-6(d)。[16]

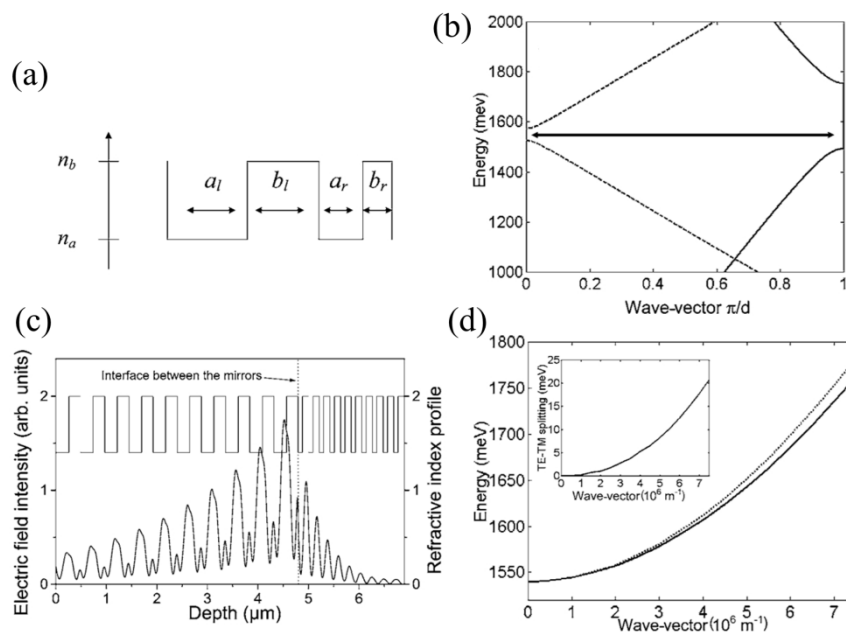


圖 2-6. 兩種不同週期的結構堆疊後的光學特性

直到 2007 年時英國以及俄羅斯團隊 Kaliteevski 等人受到了光學塔米能態原理和其結構的啟發，經由理論計算出如果將光學塔米結構的其中一個 DBR (周期性堆疊的介電材料)利用金屬(負折射係數材料)來取代，且使入射光頻率小於金屬電漿頻率，即可在金屬薄膜與 DBR 之間的界面產生電場侷域現象，並且在金屬中會發生表面電漿共振 (Surface plasmon resonance, SPR)效應。[17]

Kaliteevski 等人經由計算的結果提出，金屬加 DBR 的結構主要依靠金屬的高反射率和 DBR 的光子能隙形成類似法布立-培若 (Fabry-Perot) 的光學腔體，使得光被侷限在該兩種材料的界面理，並使金屬產生表面電漿子。相比於傳統的表面電漿共振，金屬/DBR 的結構可以不需要借助三稜鏡或光柵，只要被 TE 或是 TM 的極化光在不同的角度下入射，金屬電漿子都可以被有效的誘發產生(圖 2-8)，所以 Kaliteevski 等人將此稱作塔米電漿子(Tamm plasmons, TPs)，該復合結構稱為光學塔米結構。

光學塔米結構如圖 2-7，假設左右兩邊為均勻介面所構成的層狀堆疊結構，其反射係數分別為 r_{left} 和 r_{right} ，則該結構的模態可以表示成以下的轉換矩陣：

$$A \begin{bmatrix} 1 \\ r_{left} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(i\phi) & 0 \\ 0 & \exp(-i\phi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_{right} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

其中 A 是常數、 $\phi = nd\omega/c$ 為該層的折射率為 n、角頻率為 ω 的光波在距離為 d 界面之間的相位變化。將常數 A 消去後可以得到以下式子：

$$r_{left}r_{right} \exp(2i\phi) = 1 \quad (2.4)$$

當兩個介面(金屬和 DBR)距離非常小時(趨近於零)，上方是式子可以再改成：

$$r_M r_{DBR} = 1 \quad (2.5)$$

其中 r_M 和 r_{DBR} 分別為入射光入射到金屬和 DBR 上的反射振幅係數。反射係數 r_M 由菲涅爾公式(Fresnel formula)給出：

$$r_M = (n_A - n_M)/(n_A + n_M) \quad (2.6)$$

其中 n_A 為 DBR 裡 A 和 B 週期性堆疊的結構中，A 材料和金屬接觸的折射係數、 n_M 為金屬的折射率係數，再藉由德汝德模型公式(Drude model formula)可以得到：

$$n_M^2 = \epsilon_b \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}\right) \quad (2.7)$$

其中 ϵ_b 為背景介電常數、 γ 為阻尼係數和 ω_p 為金屬電漿頻率。當入射光頻率遠小於金屬電漿頻率($\omega \ll \omega_p$)且阻尼係數很小可忽略時， r_M 可以再改成以下式子：

$$r_M \approx -1 - \frac{2in_A\omega}{\sqrt{\epsilon_b}\omega_p} \approx -\exp\left(\frac{2in_A\omega}{\sqrt{\epsilon_b}\omega_p}\right) = \exp\left[i\left(\pi + \frac{2n_A\omega}{\sqrt{\epsilon_b}\omega_p}\right)\right] \quad (2.8)$$

。而當 DBR 裡 A 和 B 週期性堆疊的結構層數足夠多，且入射光頻率很接近布拉格頻率 ω_0 時，反射係數 r_{DBR} 則可以表示成：

$$r_{DBR} = \pm \exp[i\beta(\omega - \omega_0)/\omega_0] \quad (2.9)$$

其中的正負號分別代表 n_A (金屬與 DBR 的 A 材料層接觸的折射率)和 n_B (DBR 的 B 材料層折射率)、 β 定義為：

$$\beta = \frac{\pi n_A}{|n_A - n_B|} \quad (2.10)$$

。綜合上述所有的式子，並假設 DBR 裡 A 和 B 週期性結構中 $n_A > n_B$ ，再加上入射光進入金屬/DBR 的結構中要產生建設性干涉需要 2π 整數倍的相位變化，可以得到以下式子：

$$\pi + \beta \frac{(\omega - \omega_0)}{\omega_0} + \pi + \frac{2n_A\omega}{\sqrt{\epsilon_b}\omega_p} = 2M\pi \quad (2.12)$$

其中 M 為 0 或整數。為了使 ω 的值接近布拉格頻率 ω_0 ，所以需要將共振光在結構中的衰減降低，因此將 $M = 0$ 帶入上式，可以得到塔米電漿子的共振頻率(ω_{TP})：

$$\omega_{TP} \approx \frac{\omega_0}{(1 + 2n_A\omega/\sqrt{\epsilon_b}\beta\omega_p)} \quad (2.13)$$

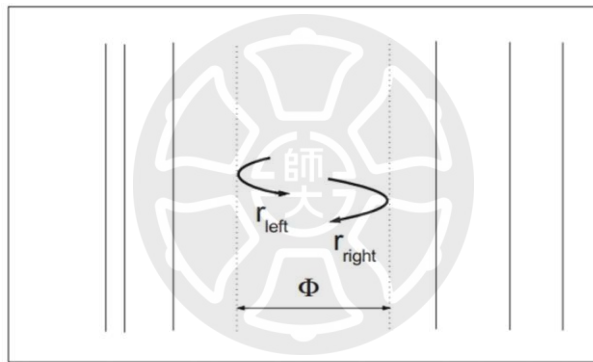


圖 2-7. 光學塔米結構示意圖。

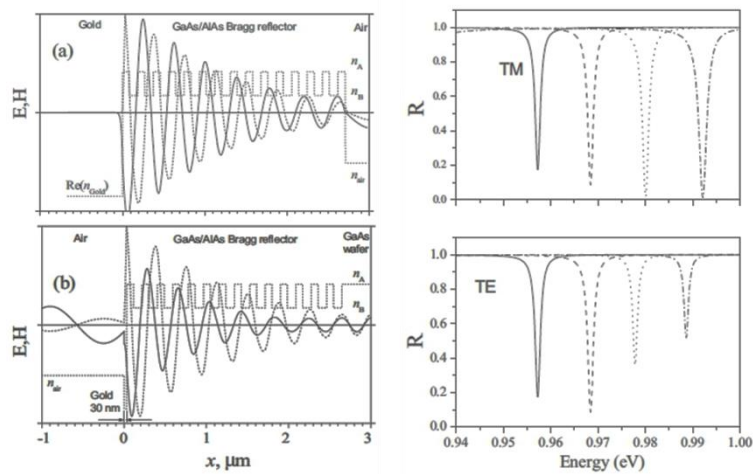


圖 2-8. 30 nm 的金和無限層週期性結構的電場分布

2.4 光偵測器(Photodetector)

光偵測器為偵測光的元件，其原理為讓元件材料吸收光子，若光子能量大於元件內材料的低陷頻率使其產生光電流，便可達到偵測之目的。根據光偵測器材料和元件作法上的不同可控制偵測各種不同波長的光，可依使用需求設計偵測範圍。

光偵測器在製作方面會根據活性層和電極做空間，普遍半導體做成光偵測器在結構上一般會分為光電二極體(Photodiode)和光電晶體(Phototransistor)兩種：

第一種為光電二極體(Photodiode)[18]，結構為垂直型如圖 2-11(a)所示，其結構由上到下為電極(陰極)/電子傳輸層(ETL)/活性層(Active layer)/電洞傳輸層(HTL)/電極(陽極)做配置。當入射光能量大於活性層的材料能隙時會產生電子電洞對，在藉由本身受到相反的電力使電子電洞分離，電子和電洞分別進入 n 型和 p 型的中性區形成光電流。由於 ETL、HTL 和界面層可以有效抑制暗電流，所以易獲得高偵測率，又因為電極間距小，使垂直型的光偵測器與有高響應的特性。

第二種為光電晶體(Phototransistor)[19]，結構為水平型如圖 2-11(b)所示，與垂直型結構不同的地方在於其利用光導電性，將活性層上的電極分別做於元件兩側的位置，形成橫向結構，相較於垂直型結構其表現出優異的響應速度。

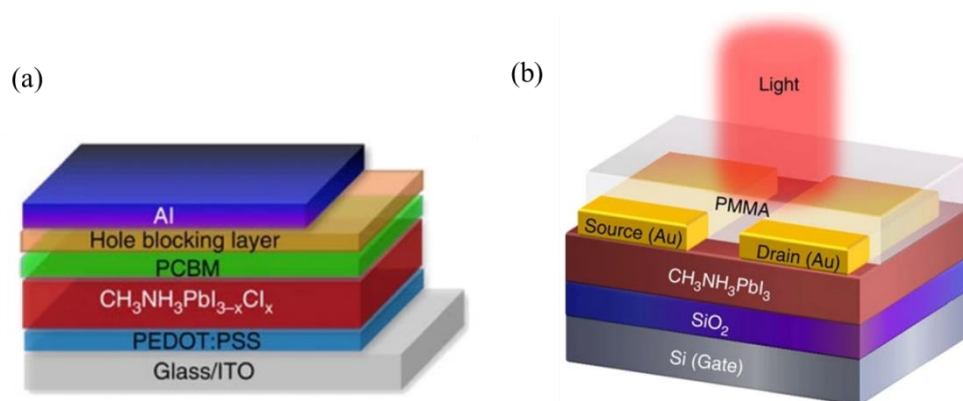


圖 2-9. (a)垂直型 (b)水平型光偵測器示意圖

如果要描述一個光偵測器的好或壞，一般會測試其光響應度(R)、等效雜訊功率(NEP)、偵測能力(D^*)、線性動態範圍(LDR)、外部量子效率(EQE)和響應時間等性能參

數：

(1) 光響應度(Responsivity)：

響應度定義為光電導模式下產生的光電流與光訊號強度的比值，是各種光偵測器、太陽能電池等元件的光電轉換能力重要的指標，如以下公式(2.15)所表示：

$$R = \frac{I_{photo}}{PA} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{PA} \quad (2.15)$$

其中 R 表示光電轉換效率、 I_{photo} 為入射光光電流(光電流－暗電流)、P 為入射光功率、A 為元件面積、 I_{light} 為光電流、 I_{dark} 為暗電流，單位為安培/瓦特 (A/W) 或伏特/瓦特 (V/W)。

(2) 等效雜訊功率(Noise-Equivalent Power, NEP)：

等效雜訊功率定義為能夠產生有效光電流所需的最小光功率，由於光入射進光偵測器時所形成的光電流裡包含許多的雜訊，雜訊的源頭通常來自於暗電流(Dark current)和熱雜訊(Johnson-Nyquist noise)這兩種，其中又以暗電流為主要雜訊源，所以等效雜訊功率可以表示成公式(2.16)：

$$NEP = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{D^*} = \frac{i_n}{R} \quad (2.16)$$

其中 A 是元件面積、 Δf 為帶寬、 D^* 為感測率、 i_n 為雜訊電流、R 是光響應度。

(3) 感測率(Specific detectivity, D^*)：

感測率是反映元件靈敏度的關鍵因數，其與等效雜訊功率成反比，如公式(2.17)所表示：

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{i_n} R = R \sqrt{\frac{A}{2qI_d}} \quad (2.17)$$

其中 A 是元件面積、 Δf 為頻寬、 i_n 為雜訊電流、R 是光響應度、q 為電子電荷 (1.6×10^{-19} C)、 I_d 為暗電流。

(4) 外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)：

外部量子效率定義為每特定波長之入射光子能夠轉換成傳輸到外部電子的能力，計算時須將入射光的能量轉換為光子數，產生的光電流轉換為電子數，如以下公式：

$$EQE = R \frac{hc}{q\lambda} \times 100\% \quad (2.18)$$

其中 R 是光響應度、h 為普朗克常數、c 為光速、q 為電子電荷、 λ 為入射光波長，單位為%。

(5) 線性動態範圍(Linearity Dynamic Range, LDR)：

線性動態範圍是評估光電器件特性的重要因數，由光電流與光強的比值得到響應度變化，用於描述了一個光強範圍，在這個範圍內光偵測器的電流響應與光強成指數關係，可以表示為以下公式：

$$LDR = 20 \log \left(\frac{I_{Max} - I_d}{I_{Min} - I_d} \right) \quad (2.19)$$

其中 I_{Max} 為高光電流、 I_{Min} 為低光電流、 I_d 為暗電流，單位為 dB。

(6) 響應時間(Response Time)：

響應時間描述了光電元件在接收訊號到輸出結果(光電流的瞬間變化)所花費的反應時間,分為上升時間(Rising time)和下降時間(Falling time),上升時間定義為光電流從 10% 到 90% 所花費的時間,下降時間則定義為光電流從 90% 到 10% 所花費的時間,如圖 2-12 所示。

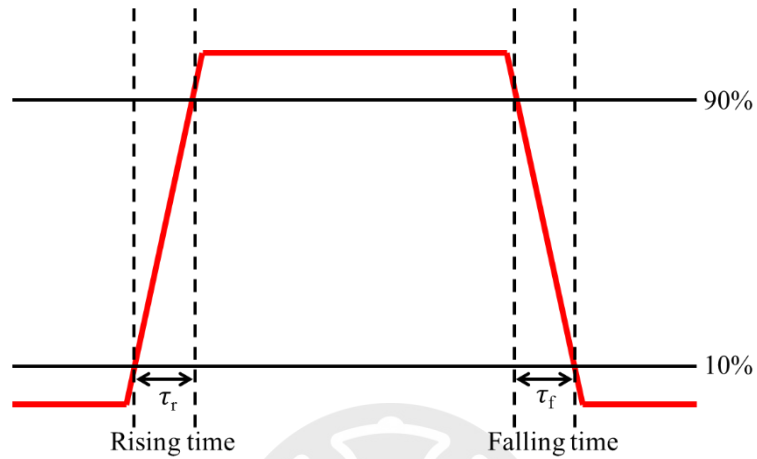


圖 2-10. 響應時間示意圖

2.5 異質接面(Heterojunction)

異質接面為半導體 PN 接合的特殊製程方法，其為兩種不同的材料接合時，介面兩邊的材料一定要是不同能隙(Bandgap)。

異質接面排列(Band line-up)種類擁有三種型式，第一種為材料能隙小的導帶(Conduction band, CB)小於材料能隙大的 CB、材料能隙小的價帶(Valence band, VB)大於材料能隙大的 VB，完全包含進材料能隙大的如圖 2-13(a)，稱作 Type I；第二種為材料能隙大的 CB 和 VB 都分別大於材料能隙小的 CB 和 VB，但材料能隙大的 VB 小於材料能隙小的 CB 如圖 2-13(b)，稱作 Type I'；第三種為材料能隙大的 CB 和 VB 都分別大於材料能隙小的 CB 和 VB，但材料能隙大的 VB 大於材料能隙小的 CB 如圖 2-13(c)，稱作 Type II。

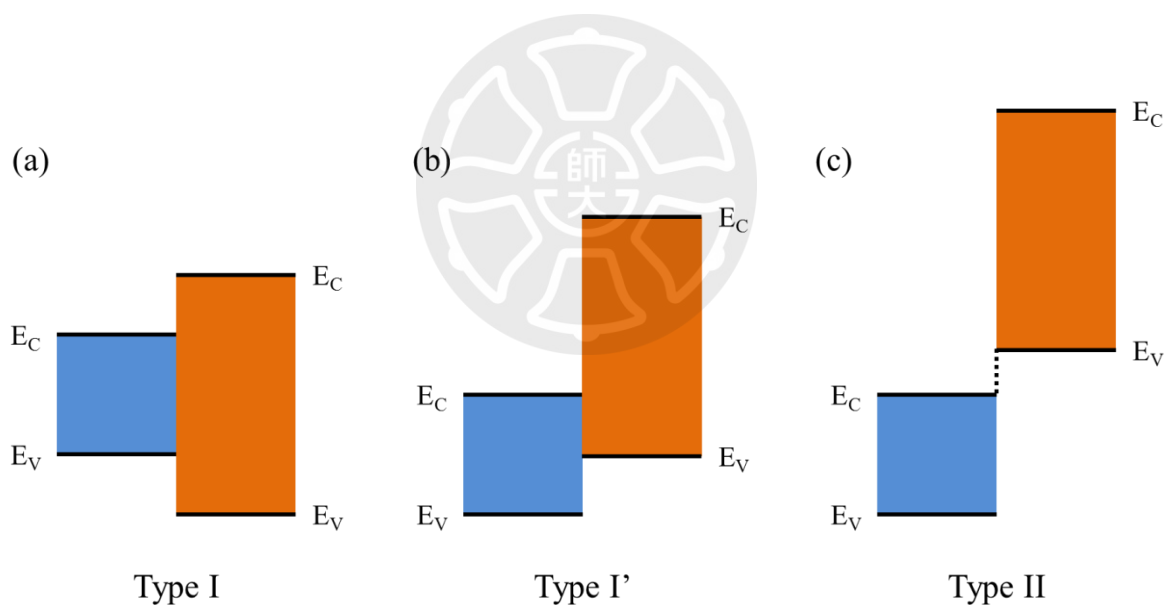


圖 2-11. 異質接面的能隙排列種類

形成異質接面的半導體稱作化合物半導體(Compound semiconductors)，通常半導體的形成方法為利用 III 族元素結合 V 族元素、II 族元素結合 VI 族元素或是 IV 族元素本身為半導體稱作元素半導體(Elemental semiconductor)。其中的 III-V 半導體裡常見的又分為三種：二元化合物(Binary compounds)，為一個 III 族結合一個 V 族。

異質接面的半導體在製作方面常見的分為物理氣相沉積法(Physical vapor deposition, PVD)、化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)和磊晶沉積法(Epitaxial deposition)。



2.6 文獻回顧

Letian 等人運用有機結合無機的混合型鈣鈦礦結合了電洞傳輸層 PEDOT:PSS 和電子傳輸層 PCBM 的結構，並在其上方多加一層電動阻擋層來提高其光偵測器的性能。藉由 550 nm 波長的 LED 提供光脈衝訊號測量，不但具有超過 100 分貝(dB)的線性動態範圍，且高達 3 MHz 的 3 dB 頻寬的快速光響應之外，其中也比較了在光脈衝 1 MHz 下元件大小 0.1 cm^2 (藍線)和 0.01 cm^2 (紅線)對其光偵測器的性能影響，發現元件越小預期其光響應可以再提高。[18]

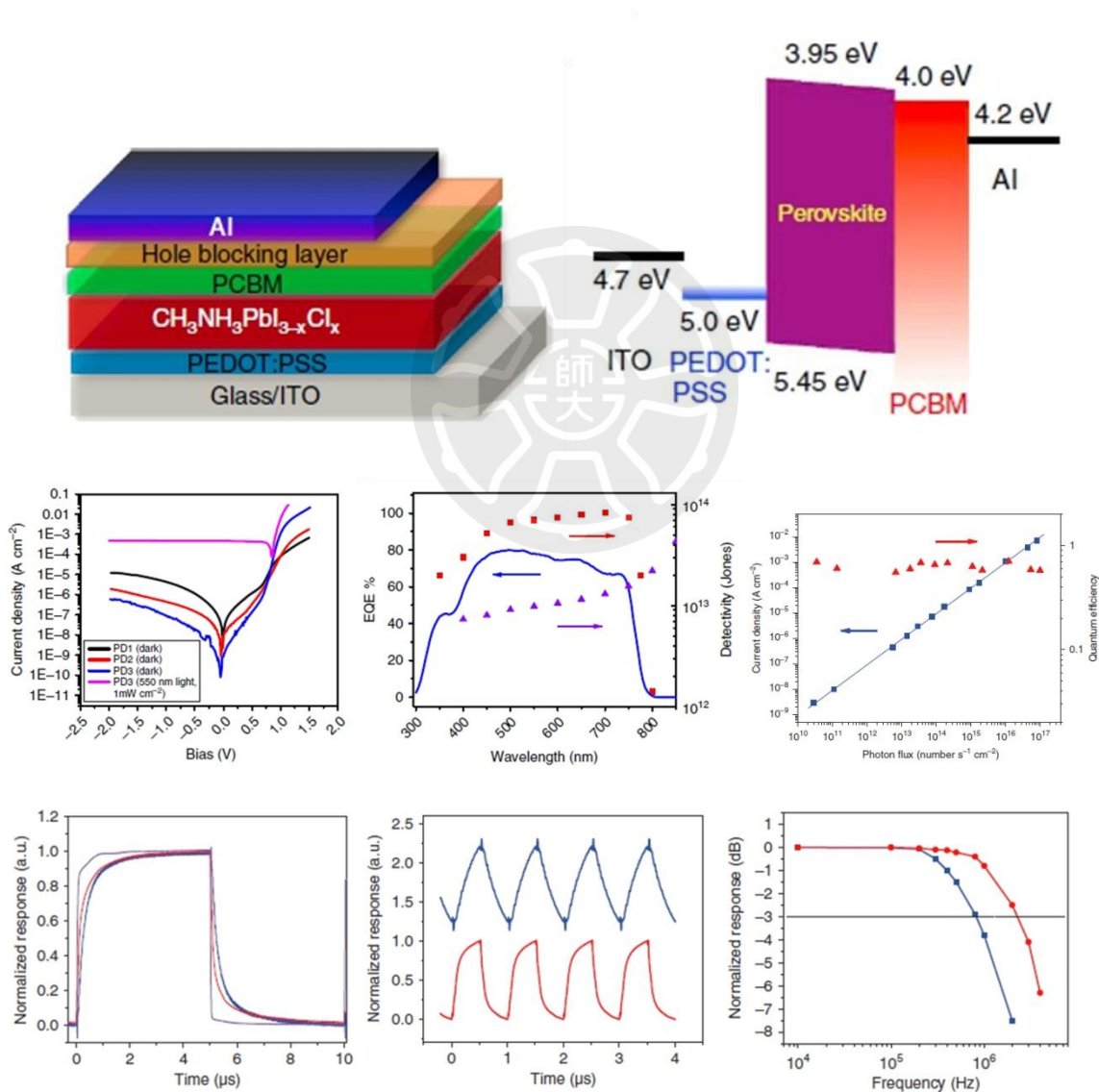


圖 2-12. 結合有機和無機的混合型鈣鈦礦光偵測器性能

Zhifeng 等人利用 CsPbBr₃ 量子點，結合 N 型的 ZnO 量子點和 P 型的 NiO，製作成異質結構鈣鈦礦 LED，利用 ZnO 和 NiO 結合鈣鈦礦的方法不但提高了亮度，且整體的放光效率和電流轉換效率也有所提升，後續測試該元件的高溫、高濕度的耐性，也擁有較好的表現。[20]

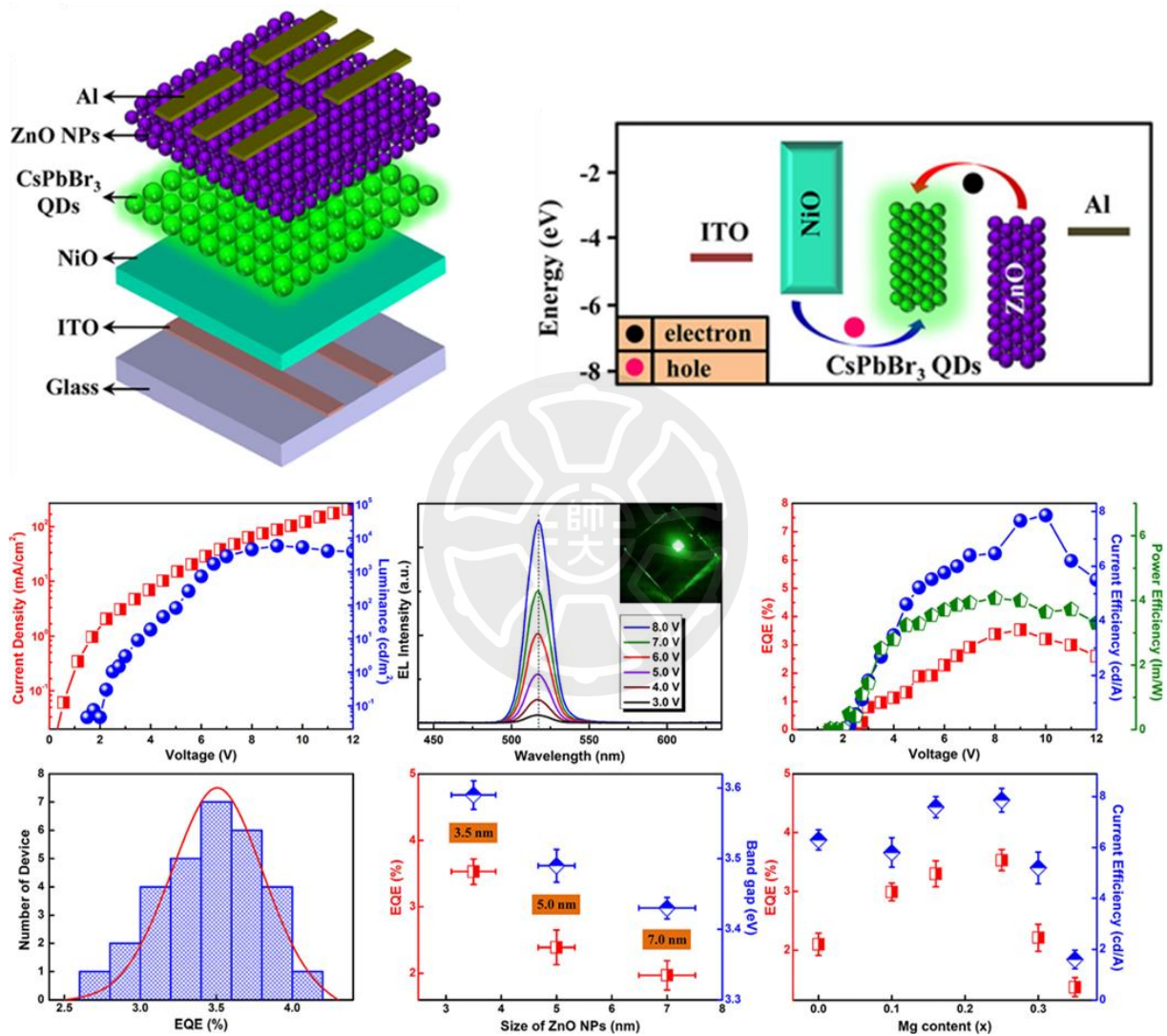


圖 2-13. 異質結構鈣鈦礦 LED 性能

第三章 實驗設備與方法

3.1 實驗儀器介紹

3.1.1 烘箱(Oven)：

在本實驗中用於加熱烘乾經由旋轉塗佈機旋塗後的基板，為定時定溫的保存系統，溫度的控制範圍在 5 ~ 250°C，能讓旋塗在樣品上的化學溶液中的溶劑加速揮發來達到乾燥的效果。



圖 3-1. 恆溫烘箱

3.1.2 電子天秤(Electronic scale)：

在本實驗中用於測量藥粉、離心管和合成鈣鈦礦的重量，其共有 ct(克拉)、g(公克)和 mg(毫克)三種重量單位可使用，且可以精準測量到 0.1 mg。

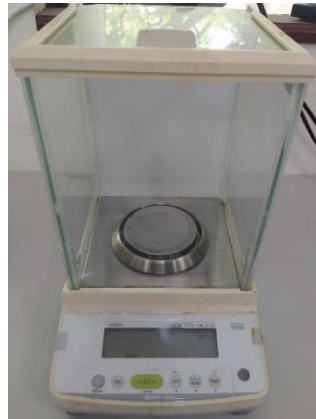


圖 3-2. 微量電子秤

3.1.3 溫控加熱包

在本實驗中用於合成熱注入的鈣鈦礦量子點。其可調控攪拌速率和溫度，攪拌速率的控制範圍在 50 ~ 1000 rpm、溫度控制範圍在 30 ~ 300°C，常配合三頸瓶來合成各種化學溶液。



圖 3-3. 溫控加熱包

3.1.4 加熱攪拌器(Hot plate)

在本實驗中用於加熱 Cs 源，提供加熱和攪拌的功能，攪拌速率的控制範圍在 250 ~ 1500 rpm、溫度控制範圍在 25 ~ 280°C，常配合磁石來合成各種化學溶液。



圖 3-4. 旋轉加熱盤

3.1.5 旋轉離心機(Centrifuge)

在本實驗中用於離心純化鈣鈦礦的粗溶液，提供定時、定速的離心和六個試管底座，離心速率範圍在 0 ~ 6000 rpm、時間範圍在 0 ~ 30 分鐘，常用於純化各種化學溶液。



圖 3-5. 旋轉離心機

3.1.6 試管震盪器(Vortex mixer)

在本實驗中用於回溶試管內純化過後的鈣鈦礦量子點，分為連續式和按壓式，旋轉速率在 2500 rpm，常用於試管攪拌。



圖 3-6. 試管震盪器

3.1.7 旋轉塗佈機(Spin coater)

在本實驗中利用旋轉塗佈機將鈣鈦礦量子點和 PMMA 均勻的旋塗在樣品上，配合真空幫浦將樣品以真空的方式吸住固定，再利用離心力將滴在樣品上多餘的化學溶液甩出，形成均勻的薄膜。



圖 3-7. 旋轉塗佈機

3.1.8 超音波震盪機

在本實驗中用於清潔基板，其震盪頻率在 40 MHz 並且可以加溫至 70°C，通常用於清潔實驗室各種常用的合成實驗器材和基板。



圖 3-8. 超音波震盪機

3.1.9 光學顯微鏡(Optical microscope)

在本實驗中用於觀察鈣鈦礦量子點經由旋轉塗佈機旋塗後，初步判斷樣品表面的薄膜平整性。光學顯微鏡利用兩組或兩組以上的光學透鏡，將人眼無法觀察到的物品影像放大，並通過 CCD(Charge-coupled Device)將影像呈現出來，最小可以觀察到微米尺寸。



圖 3-9. 光學顯微鏡

3.1.10 多功能電源電表

在本實驗中用於測量暗電流、光電流的大小，配合其驅動軟體可以給定特定電壓後量測到電流變化，最低電流可測量到 10^{-9} A。



圖 3-10. Keithley 2400 多功能電源電表

3.1.11 示波器(oscilloscope)

在本實驗中用於測量樣品和訊號產生器所提供的訊號。示波器是一種能夠顯示電壓動態訊號波形的測量儀器，電壓在時間軸上變化，而波形就是電壓的動態變化顯示在時間軸上。



圖 3-11. Keysight DSOX1204G 示波器

3.1.12 訊號產生器(Function generator)

在本實驗中用於提供示波器波型和 LED 光源之儀器，可以調控波形不同的震幅大小、頻率和工作週期之外，也可以選擇弦波、方波、三角波或脈衝等不同輸入訊號。



圖 3-12. Agilent 33220A 訊號產生器

3.1.13 高溫爐管系統

高溫爐管系統由高溫加熱包、耐高溫石英管、氫氣瓶、流量計、壓力偵測計、蝴蝶閥和機械幫浦所組成，藉由高溫加熱包提高石英管的溫度使材料在爐管內做化學反應，並經由流量計控制氫氣瓶送入氫氣的流量大小，使反應後的合成物吹送至基板，最後利用機械幫浦將廢氣抽出。

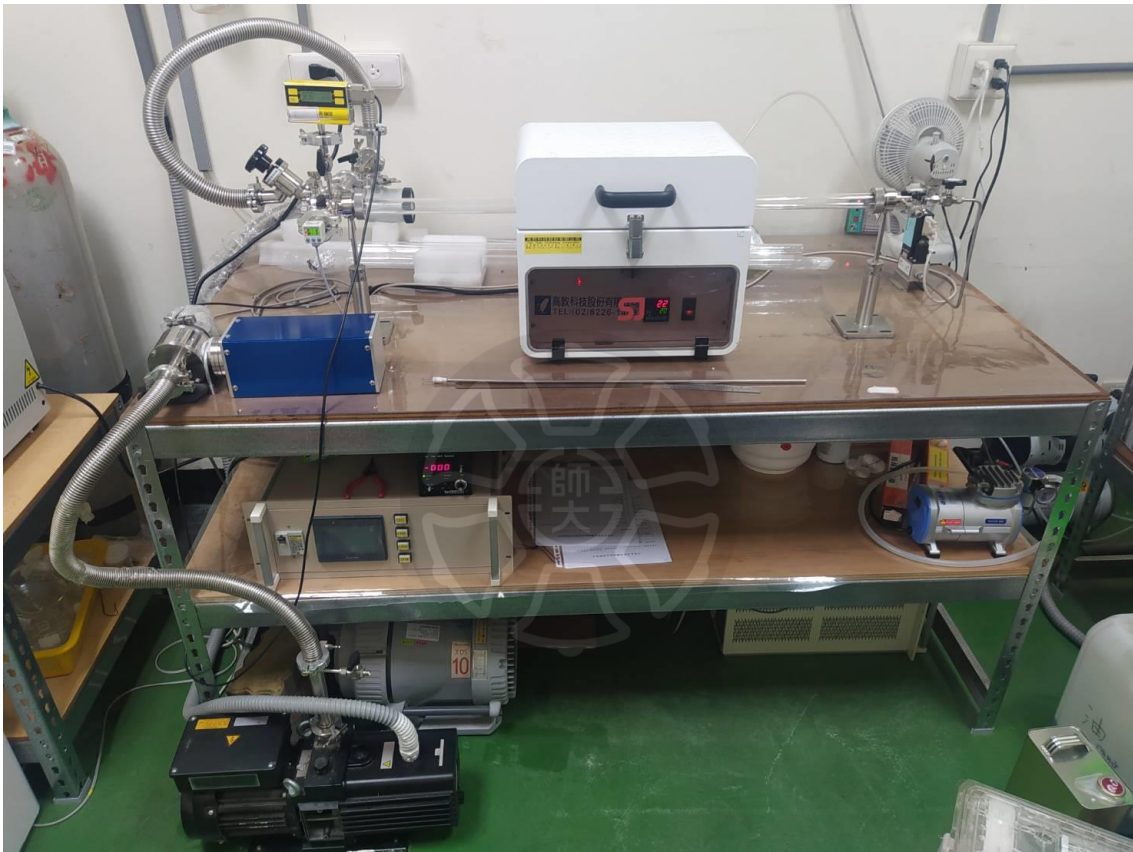


圖 3-13. 高溫爐管系統

3.1.14 射頻磁控濺鍍機(Sputter)

在本實驗中用於濺鍍 ITO、NiO 和 ZnO 薄膜之機台。濺鍍機原理為在高真空(10^{-6} torr)腔體內通入 Ar 氣體，在基板和預鍍的靶材表面間施加高電壓(基板為陽極、靶材為陰極)，此高電壓讓 Ar 氣體游離為 Ar^+ ，此時 Ar^+ 會撞擊靶材的表面，使靶材表面材料和二次電子擊出，靶材材料沉積到基板表面形成薄膜，而剩餘的二次電子再撞擊出更多 Ar^+ 。磁控則是在濺鍍源內多加裝一磁控裝置，藉由磁場與電場間的電磁效應來改變電漿內電子的移動，使電子以螺旋式而非直線式的運動。電子以螺旋式運動使其再電漿裡消失前的路徑加長，增加電子與 Ar 氣體間的撞擊機會，則會有更多的 Ar^+ 撞擊靶材，使更多的材料沉積於基板上，因此可大幅增加鍍膜速度。

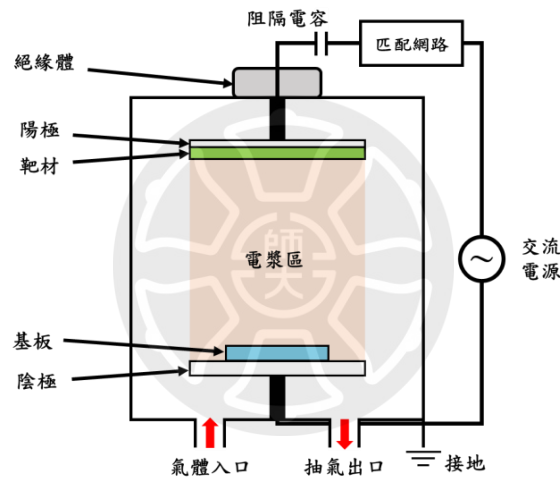


圖 3-14. 射頻磁控濺鍍機示意圖



圖 3-15. 射頻磁控濺鍍機

3.1.15 電子束蒸鍍機(E-gun)

在本實驗中用於製作 DBR 和 Ag 薄膜之機台。蒸鍍機原理為在高真空(10^{-7} torr)腔體內，利用高壓電使燈絲線圈產生電子後，藉由加速電極將電子引出，再透過永久磁鐵讓電子束轉彎 270 度打進坩堝內的靶材上，使靶材局部熔解後氣化並產生蒸氣流，此時氣化的靶材因具有加溫後的動能而沉積在基板上。

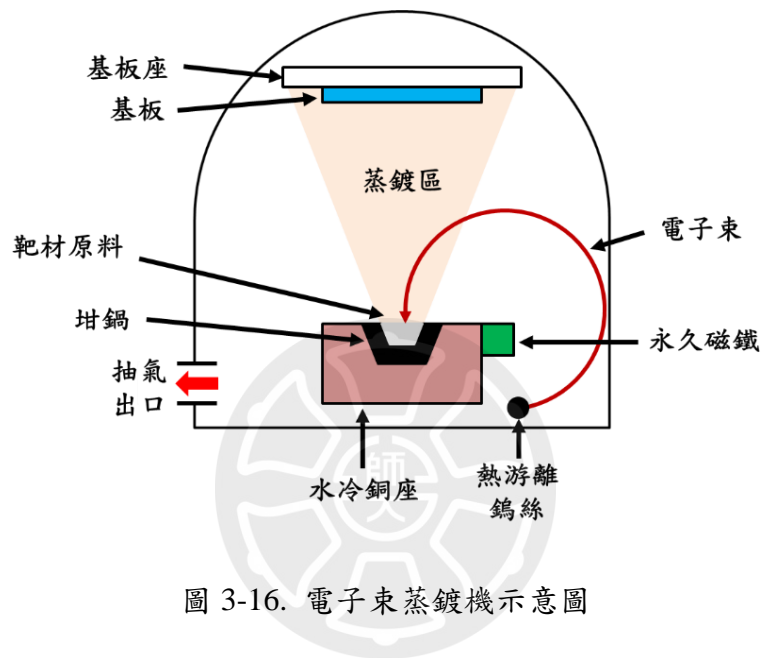


圖 3-17. 電子束蒸鍍機

3.1.16 掃描式電子顯微鏡(SEM)

在本實驗中用於觀察薄膜表面和斷面的品質狀況。其原理為利用一束具有高能量(大約 5~30 kV)的電子束並用電磁透鏡控制電子的路徑來掃描樣品的表面，接收表面產生的二次電子、背向反射電子等訊號以顯現試片圖形的影像。因為電子束的斑點可以小到奈米等級，因此解析度可以達到奈米級別。

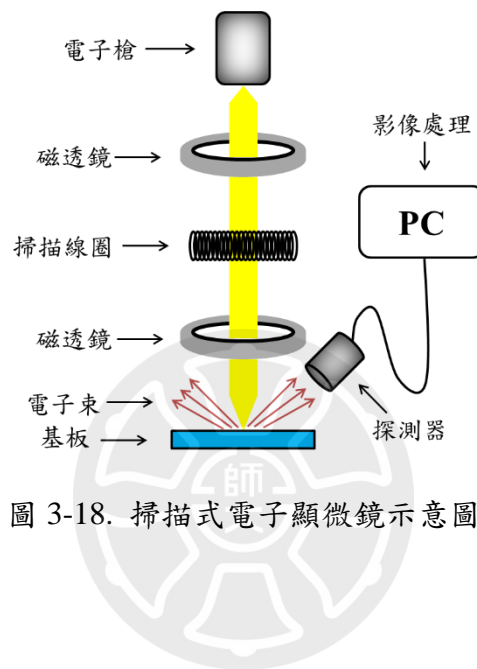


圖 3-19. 多功能環境場發掃描式電子顯微鏡

3.1.17 穿透反射系統

穿透反射系統由白光燈源(氙燈)、光解析度光柵、積分球、光功率計和其他光學器件所組成，可以藉由此系統量測材料的穿透率、反射率以及吸收率。

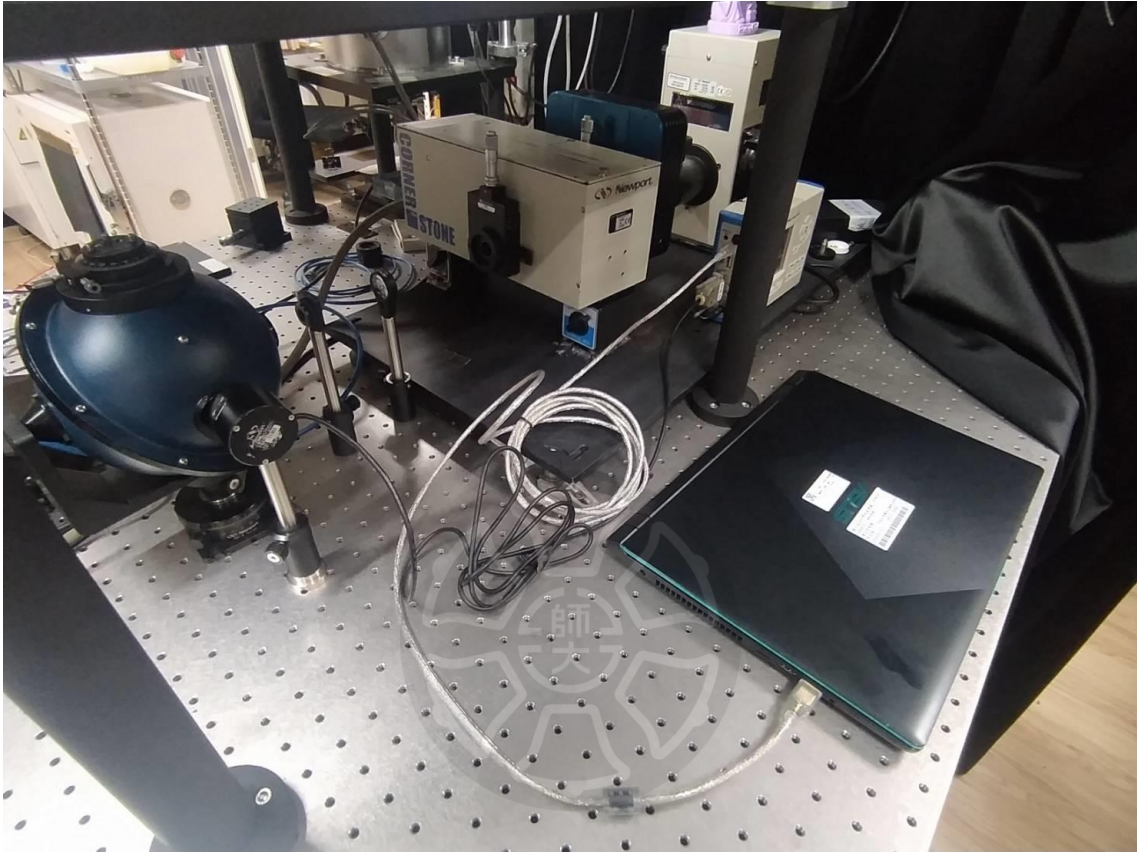


圖 3-20. 穿透反射系統

3.2 實驗藥品

表 3.1 化學藥品明細表

藥品名稱	英文名稱	化學式	CAS	供應廠商
溴化鉛	Lead dibromide	PbBr ₂	10031-22-8	景名化工
溴化銫	Caesium bromide	CsBr	7787-69-1	景名化工
碳酸銫	Caesium carbonate	Cs ₂ CO ₃	534-17-8	景名化工
十八烷烯	1-Octadecene	C ₁₈ H ₃₆	112-88-9	景名化工
油酸	Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	景名化工
油胺	Oleyl amine	C ₁₈ H ₃₇ N	112-90-3	景名化工
乙酸乙酯	Ethyl ethanoate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	141-78-6	景名化工
正己烷	n-Hexane	C ₆ H ₁₄	110-54-3	景名化工
正辛烷	n-Octane	C ₈ H ₁₈	111-65-9	景名化工
甲苯	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	108-88-3	景名化工
丙酮	Acetone	CH ₃ COCH ₃	67-64-1	景名化工
異丙醇	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	景名化工
乙醇	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	64-17-5	景名化工
去離子水	DI water	H ₂ O	7732-18-5	成功大學

3.3 實驗步驟

3.3.1 基板清潔

ITO 玻璃基板(銳隆光電購買)先使用丙酮放入燒杯在超音波震盪機裡清洗 10 分鐘來去玻璃基板除表面的有機物，再依序使用異丙醇、酒精和 DI 水在超音波震盪機裡清洗 5 分鐘來去除前一道溶液殘留；DBR 基板(兆鈞光學購買)則是先使用丙酮放入玻璃培養皿浸泡 10 分鐘後，再依序使用異丙醇、酒精和 DI 水在玻璃培養皿裡浸泡 5 分鐘來去除前一道溶液殘留。最後利用氮氣槍將基板表面吹乾以後，放入烘箱以 50°C 烘烤 10 分鐘來乾燥基板。

3.3.2 化學氣象沉積法鈣鈦礦合成

先將放原料和基板的兩種石英舟依序使用鹽酸和 DI 水清洗後用吹風機吹乾，再把 0.551 g 的 PbBr_2 和 0.213g 的 CsBr 兩種粉末充分混和，並依序放入石英舟裡。將放原料和基板的石英舟依序放入石英管裡的加熱源中心和距離加熱中心 11cm 的下游處，並把石英管口封住，將控制機械幫浦抽氣大小的蝴蝶閥完全打開，利用幫浦將管內壓力抽至 30 mtorr 後，以 100 sccm 的流速通入 Ar 氣體清洗 10 分鐘。10 分鐘後設定蝴蝶閥自動控制壓力並讓 Ar 氣體持續通入使管內壓力上升，上升至 50 torr 後將流速下降至 10 sccm 並啟動加熱爐以每分鐘 20°C 的升溫速率加熱至 600°C 並持溫 10 分鐘。加熱完畢後使其自然降溫至室溫即可將樣品拿出。

3.3.3 熱注入法鈣鈦礦合成

(1) Cs 源合成

先將三頸瓶依序使用丙酮、正己烷、異丙醇和酒精清洗後用吹風機吹乾，再將 0.407 g 的 Cs_2CO_3 、20 ml 的 ODE(十八烷烯)和一顆磁石加入三頸瓶中，並將其放入溫控加熱包裡且通入氮氣。設定溫控加熱包 300 rpm 和目標溫度 120°C，在達到目標溫度 120°C 後再等 30 分鐘即可加入 1.25 ml 的 OA(油酸)，並同時將目標溫度調整到 150°C。最後在

達到目標溫度 150°C 後再等 3 小時即可把三頸瓶裡的化學溶液和磁石一併倒入小玻璃瓶裡。

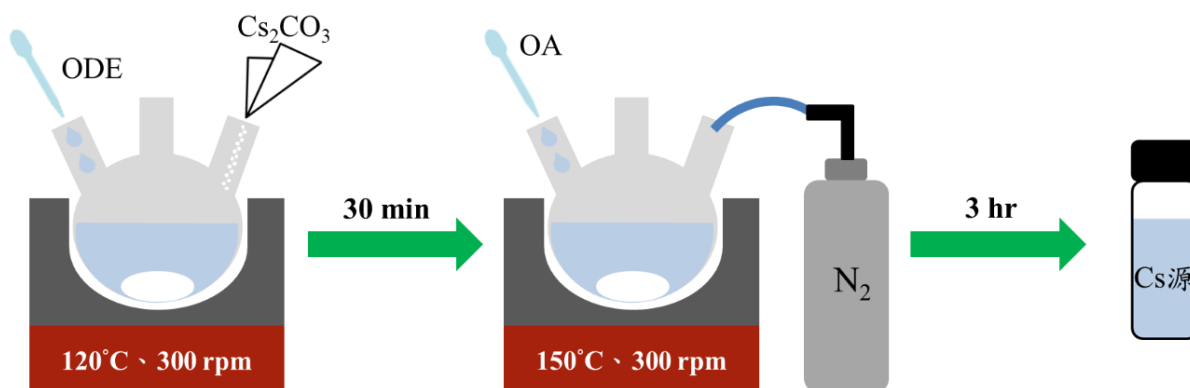


圖 3-21. Cs 源合成示意圖

(2) 鈣鈦礦合成

將三頸瓶依序使用丙酮、正己烷、異丙醇和酒精請洗後用吹風機吹乾，再將 0.276 g 的 Cs₂CO₃、20 ml 的 ODE(十八烷烯)和一顆磁石加入三頸瓶中，並將其放入溫控加熱包裡，同時把小玻璃瓶裡的 Cs 源以 300 rpm 和溫度 100°C 做加熱。設定溫控加熱包 300 rpm 和目標溫度 120°C 並通入氮氣，在達到目標溫度 120°C 後再等 30 分鐘即可加入 2 ml 的 OA(油酸)和 OAM(油胺)，並同時將目標溫度調整到 160°C 且準備冰塊水。

在達到目標溫度 160°C 後加入 1.6 ml 的 Cs 源並快速將三頸瓶泡入冰塊水中降溫，降溫至約 50°C 後倒入離心瓶裡，將離心瓶放入離心機裡以 4500 rpm 離心 15 分鐘後，倒掉上清液取沉澱物並加入 6 ml 的正己烷。藉由試管震盪器充分地將沉澱物溶入正己烷後，將離心瓶放入離心機裡以 4500 rpm 離心 2 分鐘，並測量新的離心瓶重量且紀錄於瓶身上。2 分鐘後，將原本的離心瓶裡的上清液倒入新的離心瓶裡，再加入 75 μl 的 OA、120 μl 的 OAM 和 6 ml 的乙酸乙酯並使用試管震盪器充分攪拌後，將離心瓶放入離心機裡以 4500 rpm 離心 15 分鐘。

15 分鐘後倒掉上清液取沉澱物並秤重，將秤出的重量減去瓶身上的重量即為沉澱物的重量，再以 50 mg 的沉澱物比 1 ml 的辛烷的比例將辛烷加入。

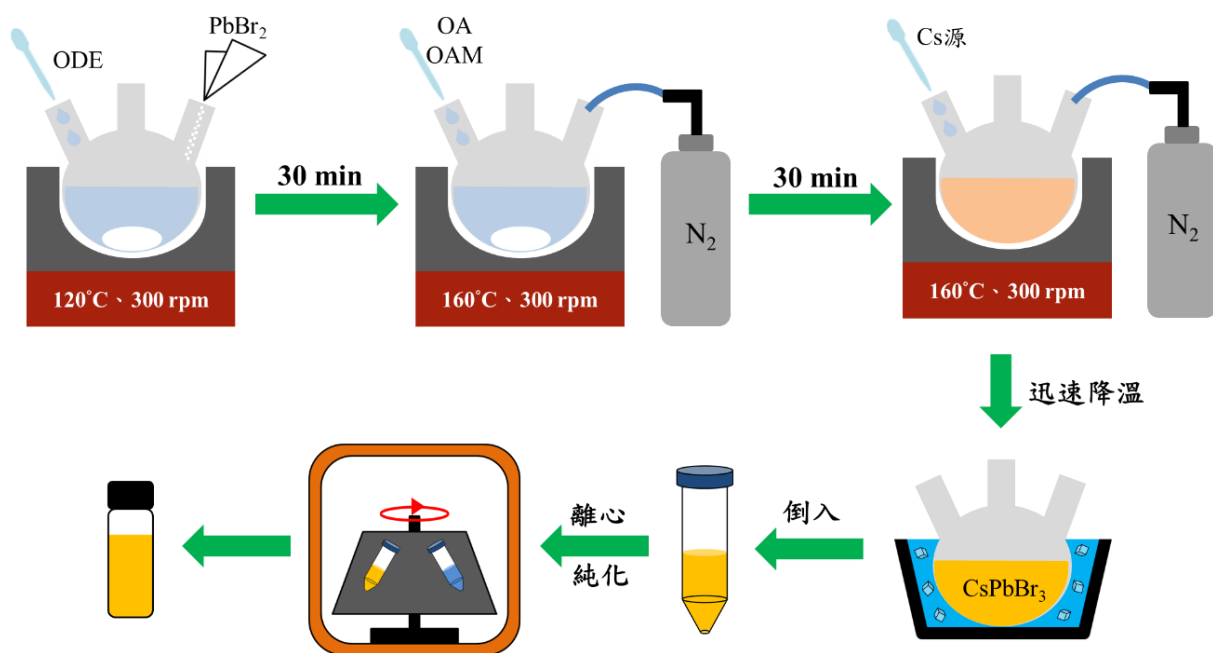


圖 3-22. 熱注入鈣鈦礦合成示意圖

3.3.4 PMMA 溶液合成

本實驗使用 PMMA 溶液之重量百分濃度為 2.5%，先將 10 ml 的甲苯(重量大約 866.9 mg)和 22.2 mg 的 PMMA 加入玻璃小瓶子，再把蓋子鎖緊並使用封口膜封住蓋子和瓶身的交界處後，放入超音波震盪機裡加熱 50°C 震盪 1 小時。

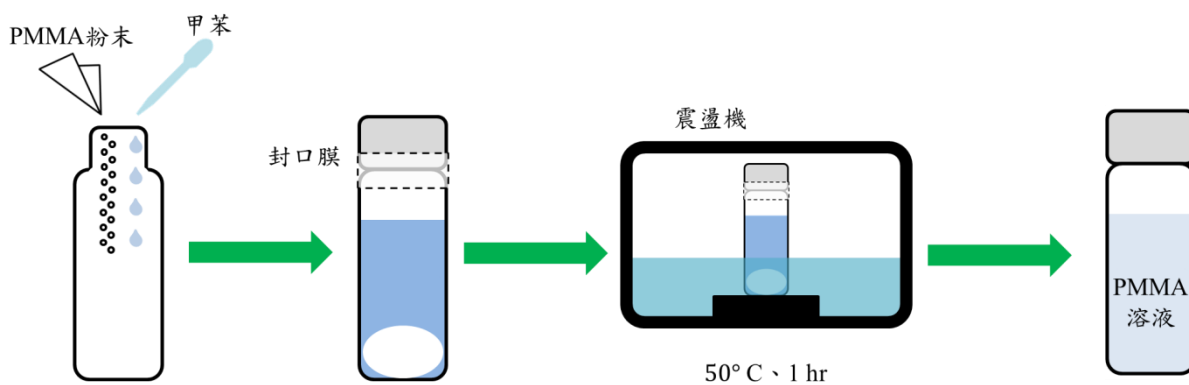


圖 3-23. PMMA 溶液合成示意圖

3.3.5 元件製作

將清潔過後的玻璃或 DBR 基板放進磁控濺鍍機(Sputter)裡分別依序鍍上 75 nm 的 ITO 和 30 nm 的 NiO，完成後使用 Pipette 定量將 200 μ l 的 CsPbBr₃ 溶液滴在 NiO 層上，利用旋轉塗佈機以 2500 rpm 旋塗 60 秒後，放入烘箱乾燥 5 分鐘。5 分鐘後，再將 200 μ l 的 PMMA 溶液滴在 CsPbBr₃ 層上，利用旋轉塗佈機以 4000 rpm 旋塗 60 秒後，再放入烘箱乾燥 5 分鐘。乾燥完成後，再依序使用 Sputter 鍍上 30 nm 的 ZnO 和電子束蒸鍍機(E-Gun)鍍上 40 nm 的銀電極。

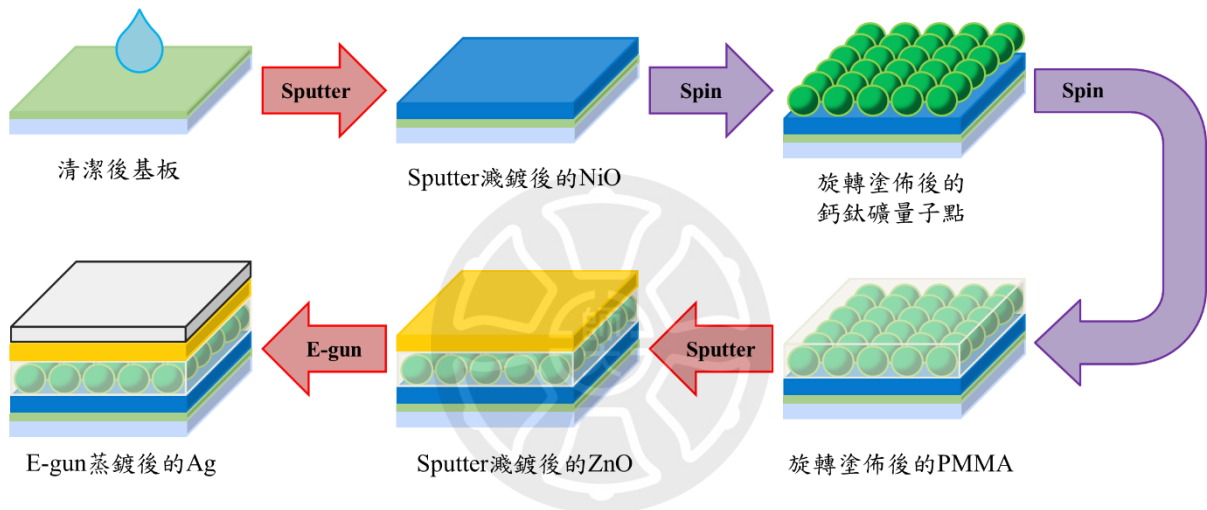


圖 3-24. 元件製作流程示意圖

第四章 結果與討論

本實驗製作鈣鈦礦光偵測所使用的布拉格反射鏡(DBR)為商用市售，其規格為截止帶範圍在 450~600 nm 之間且該波段反射率為 90%，其餘結構皆為可變動因素，因此使用 COMSOL 模擬來預先測試了解整體元件之低反射率位置是否可以位在 450~515 nm 之間形成(大於布拉格反射鏡的截止帶:450 nm、小於鈣鈦礦量子點的 PL 中心波長:515 nm)。由第二章節裡的光學塔米結構中提及基本 TPs 結構為金屬加 DBR，由於金屬銀(Ag)在 450~515 nm 的波段具有較高反射率，因此選用銀擔任本篇光偵測器的 TPs 材料要素和電極。其中光偵測器需要將鈣鈦礦層因激發光源所產生之光電流引出，因此選用 NiO 擔任電洞傳輸層(電子阻擋層)和 ZnO 擔任電子傳輸層(電洞阻擋層)並分別連結 ITO 和 Ag 兩電極。

4.1 COMSOL 數據模擬與分析

首先利用 COMSOL 模擬軟體來設計本篇的鈣鈦礦光偵測器所需的低反射率位置 (450~515 nm)，模擬結果如圖 4-1 所示，低反射率位置在 470 nm 的位置附近出現，因此採用此模擬數據之參數來製作光偵測器，並選用 470 nm 的 LED 作為光脈衝訊號的訊號源。

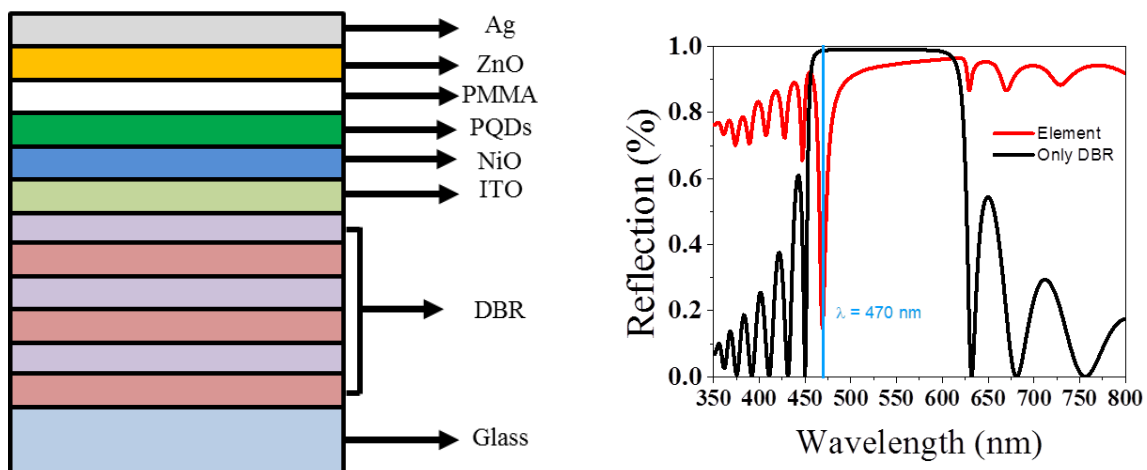


圖 4-1. COMSOL 模擬光偵測器 (a)結構示意圖 (b)光譜圖

4.2 材料特性分析

4.2.1 化學氣象沉積鈣鈦礦

由於 CsPbBr_3 的熔化點落在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 之間，實際測試溫度在 600°C 以下材料長不上去基板上，且越高的溫度對基板越不友善，因此本實驗最後選擇 600°C 作為化學氣象沉積的工作溫度。下圖 4-2 為實際的爐管內部溫度分布與鈣鈦礦沉積位置， 0 cm 處為加熱源中心和原料擺放位置，鈣鈦礦大約都落在距離加熱源中心的 9 cm 之後的位置冷卻沉積，且由圖 4-2 裡的底下四張俯視圖可以看出在大約 $11\sim 12\text{ cm}$ 位置處非常光滑平整，沒有像其他位置有顆粒感的沉積狀況。

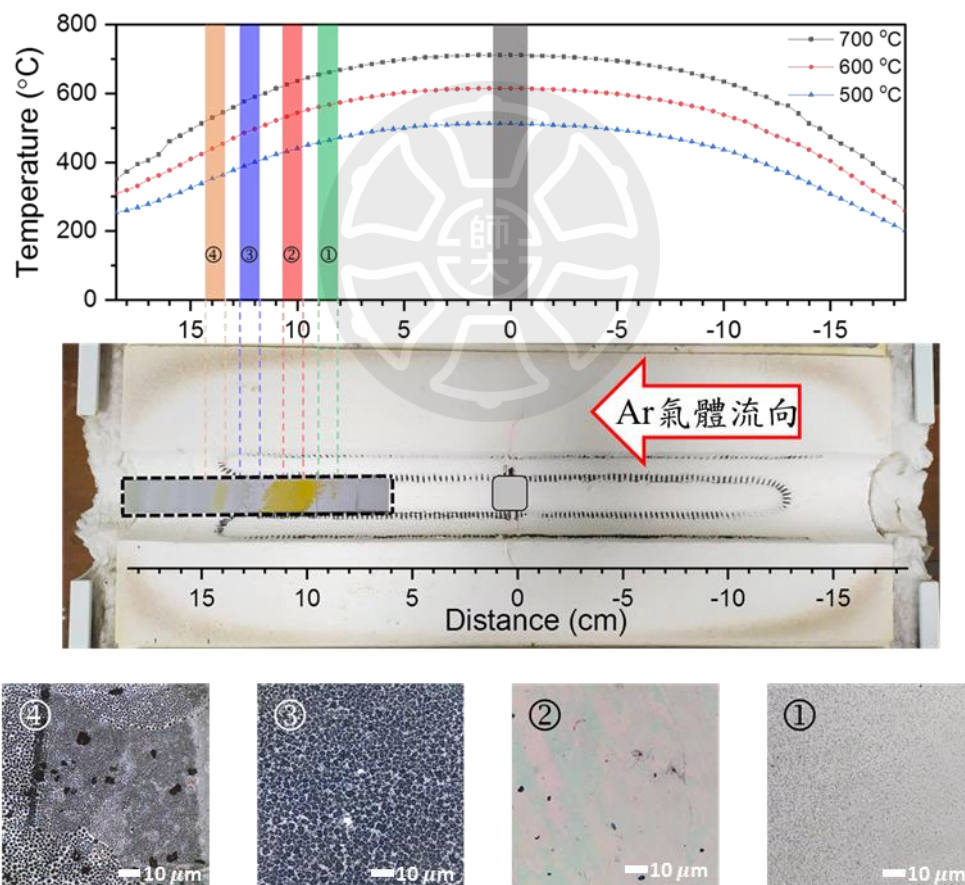


圖 4-2. 爐管內部溫度分布、實際鈣鈦礦沉積位置與沉積結果在 OM 下的樣貌

由上方得知鈣鈦礦在 9 cm 之後才開始沉積，並以此結果改變 Ar 氣體流量觀察沉積範圍並以 XRD 判斷結晶成度的好壞如圖 4-3 所示，發現在圖中虛線紅框的沉積位置 11 cm 處在 XRD 的結果裡，在(110)和(220)擁有最強的訊號，並以此虛線紅框為中心強度依序向兩側遞減，並且 5~15 sccm 的沉積結果中，虛線紅框面積大小為：5 sccm > 10 sccm > 15 sccm，因此流量控制上選擇 ≤ 10 sccm。

再由 ≤ 10 sccm 的結果測試流量與厚度的關係如圖 4-4 和表 4-1 所示，3~10 sccm 的鈣鈦礦結晶後度在 10 sccm 時來到最薄的 468.9 nm，而且由 XRD 的繞射結果可知結晶度也保持一定以上，因此可知當流量下降，鈣鈦礦薄膜的結晶厚度會上升。

所以結合以上兩點結論：Ar 氣體流量小於等於 10 sccm 形成鈣鈦礦薄膜的面積越大、流量越大形成鈣鈦礦薄膜的厚度就越小，因此本實驗選用 10 sccm 作為成長晶體鈣鈦礦薄膜的參數。

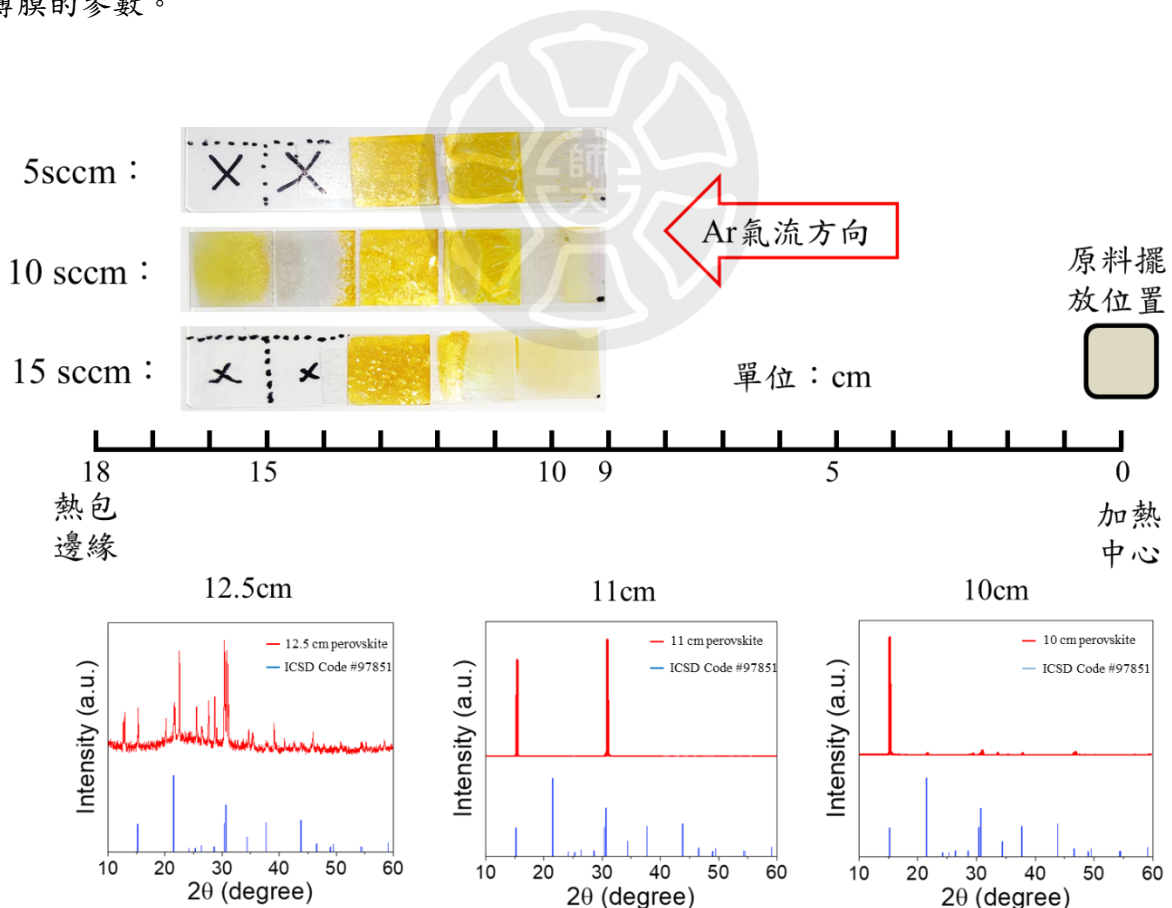


圖 4-3. 在不同流量下的鈣鈦礦沉積與 XRD 結果

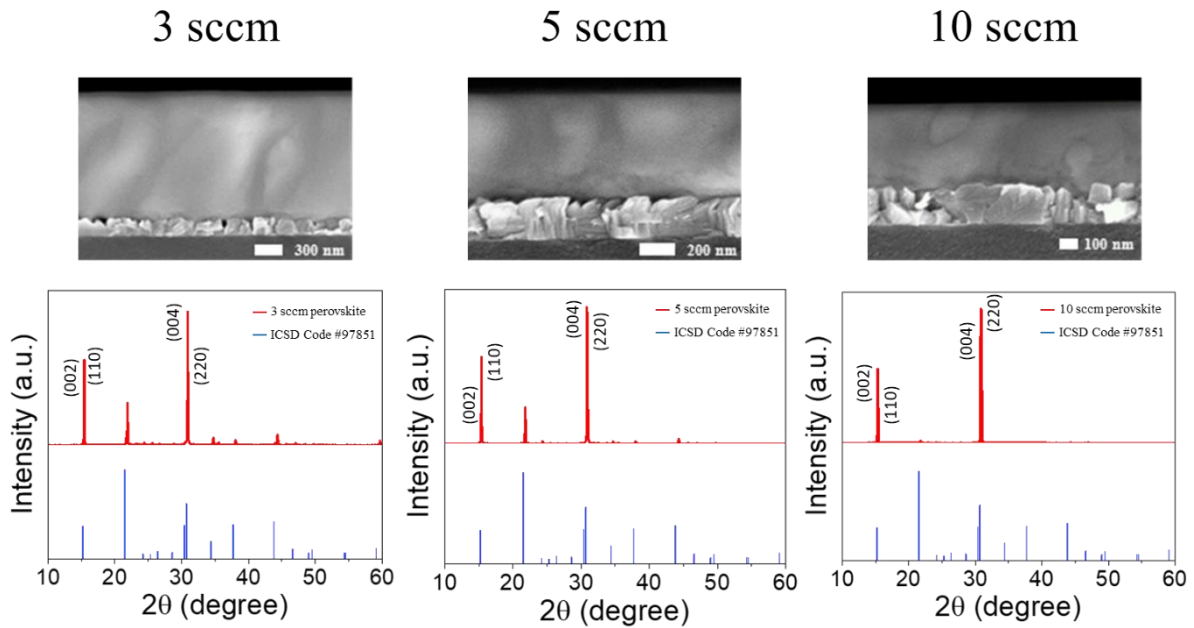


圖 4-4. 在小於 10 sccm 的流量下鈣鈦礦晶體 SEM 與 XRD 結果

表 4-1. 在小於 10 sccm 的流量下鈣鈦礦晶體厚度

流量 (sccm)	厚度範圍 (nm)
3	1481 ~ 1779
5	669.9 ~ 762.9
10	468.9 ~ 472.7

最後在這些條件下比較了持溫時間對鈣鈦礦薄膜的厚度和結晶品質影響如圖 4-5 和表 4-2 所示，可以由 SEM 的厚度比較出當持溫時間越少時，鈣鈦礦能夠在基板上結晶的時間就越少，因此厚度就會越薄。再由 XRD 的結果可以看出再持溫 5 分鐘的鈣鈦礦薄膜相比於 10 和 15 分鐘的訊號強度要來的強，這表示持溫 5 分鐘的結晶品質比大於 5 分鐘的藥來的好，因此當持溫時間越短，不但可以壓低薄膜的厚度，也可以提升薄膜的品質。

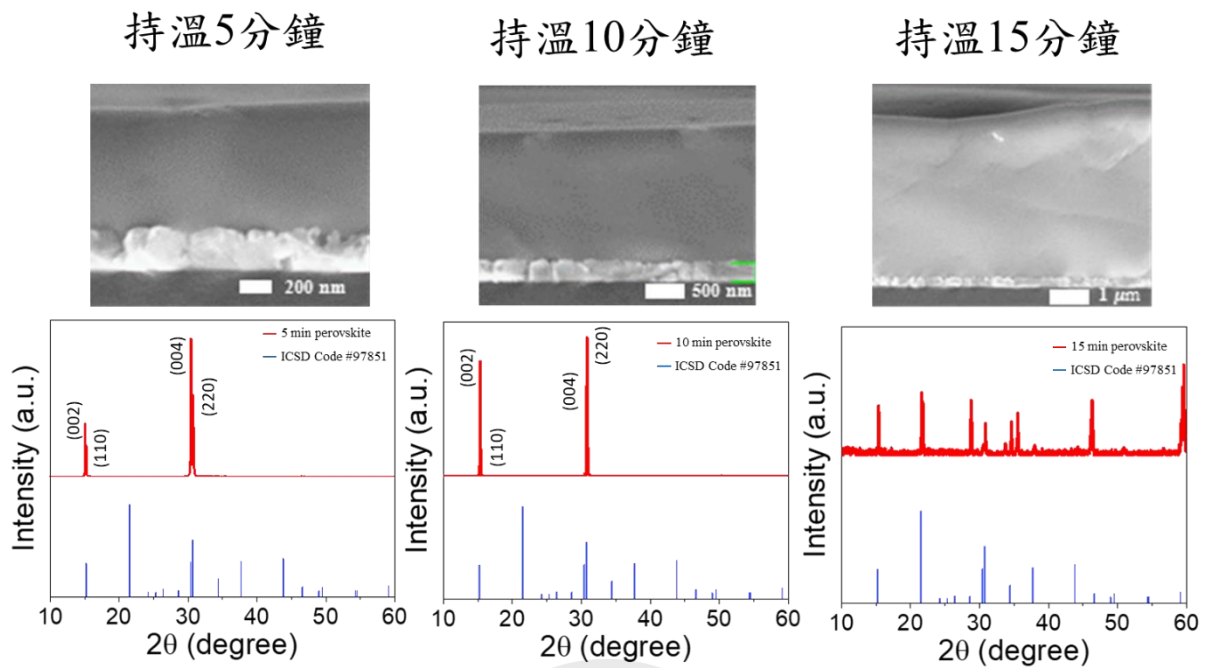


圖 4-5. 不同持溫時間下鈣鈦礦晶體 SEM 與 XRD 結果

表 4-2. 不同持溫時間下的鈣鈦礦晶體厚度

持溫時間(分鐘)	厚度範圍(μm)
5	0.653~0.857
10	1.429~3.841
15	4.533~5.500

4.2.2 熱注入鈣鈦礦

本篇光偵測器的鈣鈦礦層因厚度原因改使用熱注入法合成。CsPbBr₃ 量子點經由三步驟純化後，以 50 mg CsPbBr₃ 和 1 ml 辛烷之比例分散於辛烷內，由圖 4-6(a)可知鈣鈦礦 PL 的中心波長位於 515 nm 並且其吸收光譜位於此波段前具有較高的吸收(大於六成)，因此激發光源選用 515 nm 之前的波長。由圖 4-6(b)(c)可知量子點大小大約落在 10~30 nm 之間且表面粗糙度大約為 16.8 nm，均勻性和平坦度佳。

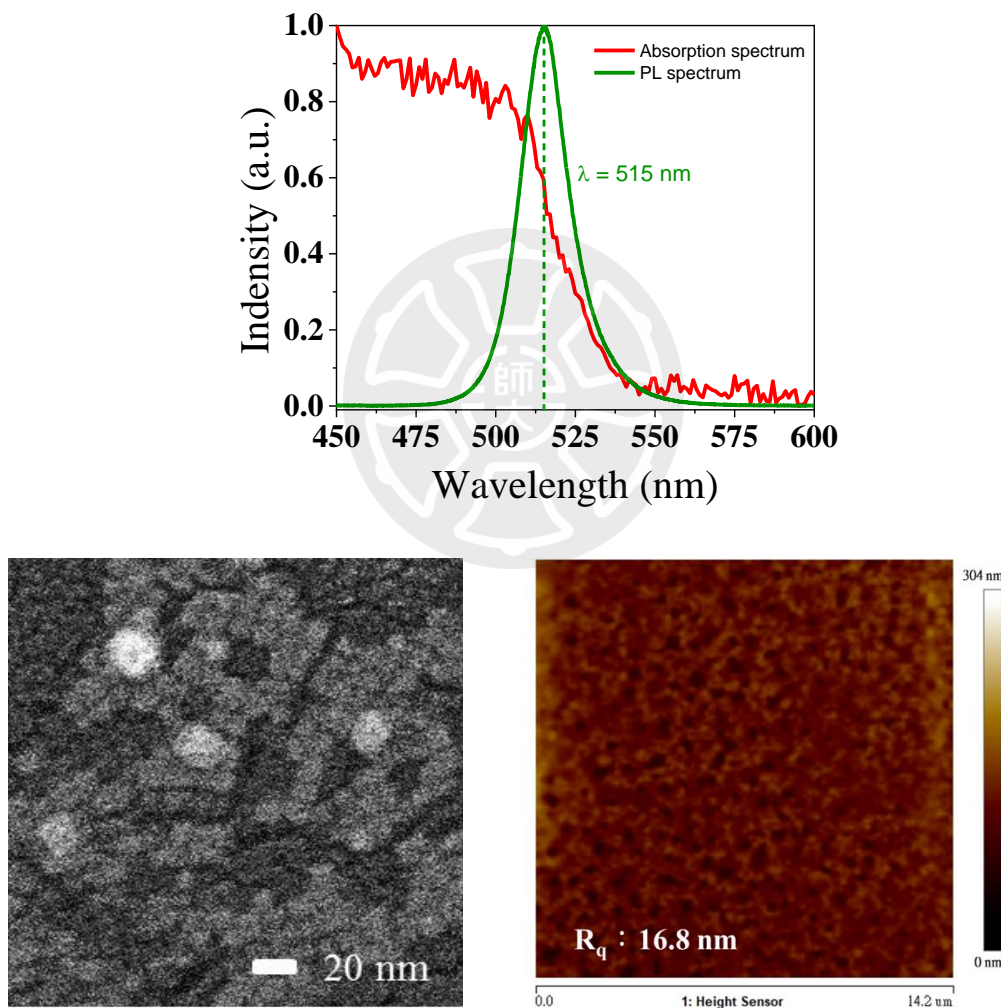


圖 4-6. 鈣鈦礦 CsPbBr₃ 的(a)PL 和吸收光譜 (b)SEM (c)AFM

4.2.3 NiO 和 ZnO 分析

本實驗中的固態形式的電子阻擋層 ZnO 與電洞阻擋層 NiO，經由 XRD 分析其晶格性的優劣。其一，經由濺鍍出的固態氧化鋅薄膜其二次電子繞射(XRD)數據其不像化學合成法的奈米粒子晶格一樣這麼凸顯，但由於水溶液的奈米粒子並不適合應用於此原件上，其原因為水溶液的製程法容易破壞結構之穩定性，所以依舊採用固態形式的氧化鋅薄膜來充當電子傳輸層。其二，大多的電洞傳輸層皆是有機高分子溶液，在大氣環境下極其不穩定，所以利用氧化鎳其能隙的匹配度來擔任本實驗的電洞阻擋層，以利於本實驗中該元件在室溫大氣環境下之特性探討。

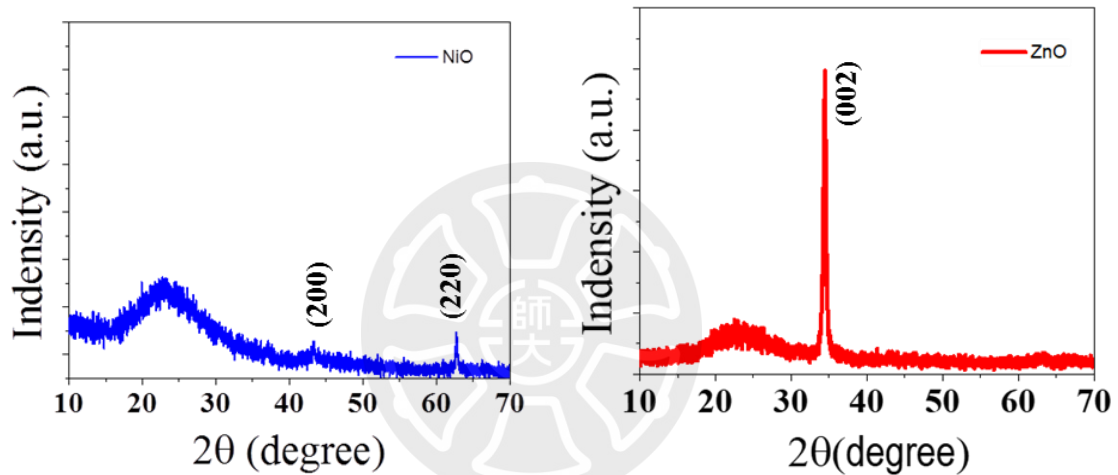


圖 4-7. NiO 和 ZnO 的薄膜 XRD 結果

4.3 鈣鈦礦光偵測器測量與數據分析

4.3.1 光偵測器機制與量測

本篇的光偵測器結構和能帶分別如圖 4-8(a)、(b)所示，利用 P 型材料的氧化鎳(NiO)和 N 型材料的氧化鋅(ZnO)並將單層的鈣鈦礦量子點夾入其中形成 PiN 結構，因此鈣鈦礦層會變成空乏區，由於 PiN 結構裡的空乏區缺乏可移動載子，因此利用 470 nm 的光源使鈣鈦礦吸收，將共價鍵打斷形成電子電洞對，使其產生光電流，並施加一個負偏壓使空乏區變寬，藉此可以產生更大的光電流如圖 4-8(c)，且為了使將 470 nm 的激發光源能通過，本篇將此光偵測器的低反射位置調整至該波段如圖 4-8(d)。

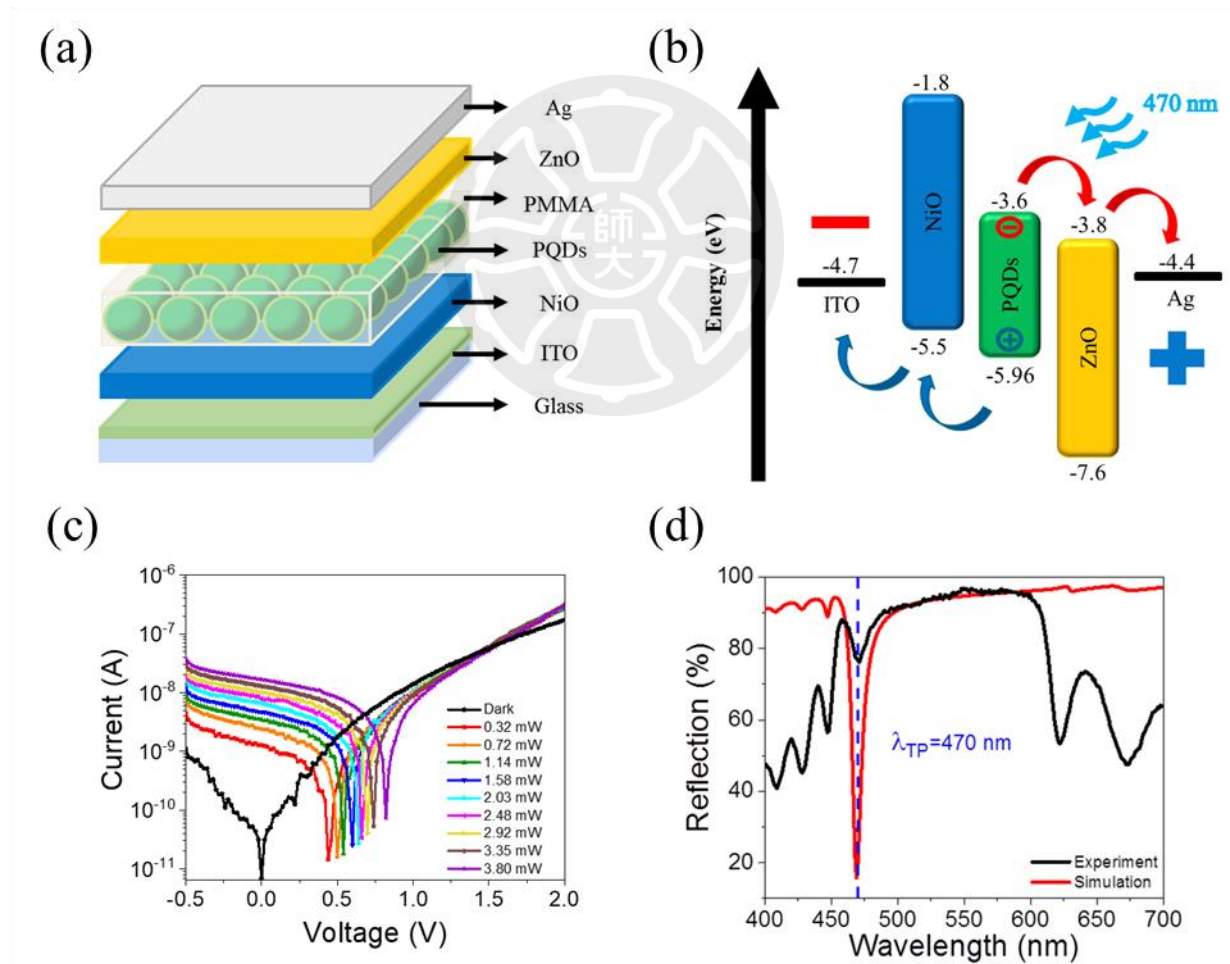


圖 4-8. 光偵測器 (a)結構示意圖 (b)能帶示意圖 (c)模態 (d)光、暗電流 I-V 圖

4.3.2 無 DBR 的光偵測器性能

無 TPs 光偵測器的結構是以玻璃作為基板，將 470 nm 的光源由玻璃面垂直入射進鈣鈦礦層如圖 4-9。由於玻璃和 ITO 在 470 nm 的波段屬於高穿透，而 Perovskite QDs 在此波段屬於可吸收，因此鈣鈦礦層可以幾乎完全吸收 470 nm 的能量產生光電流。由圖 4-10 所示，紅色為 470 nm LED 的光訊號，黑色線為元件產生的光電流訊號，可以看得出無 TPs 光偵測器的頻率響應來到 100 Hz 時開始有出現訊號延遲的樣子，到 1 kHz 時有出現類似沙魚鰭的現象，甚至來到 10 kHz 時逐漸壓縮成一條線(完全失真)。

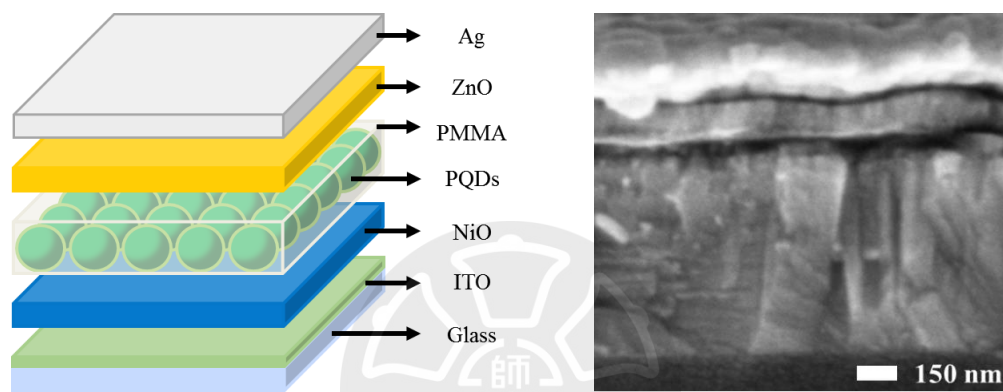


圖 4-9. 無 DBR 的光偵測器結構示意圖

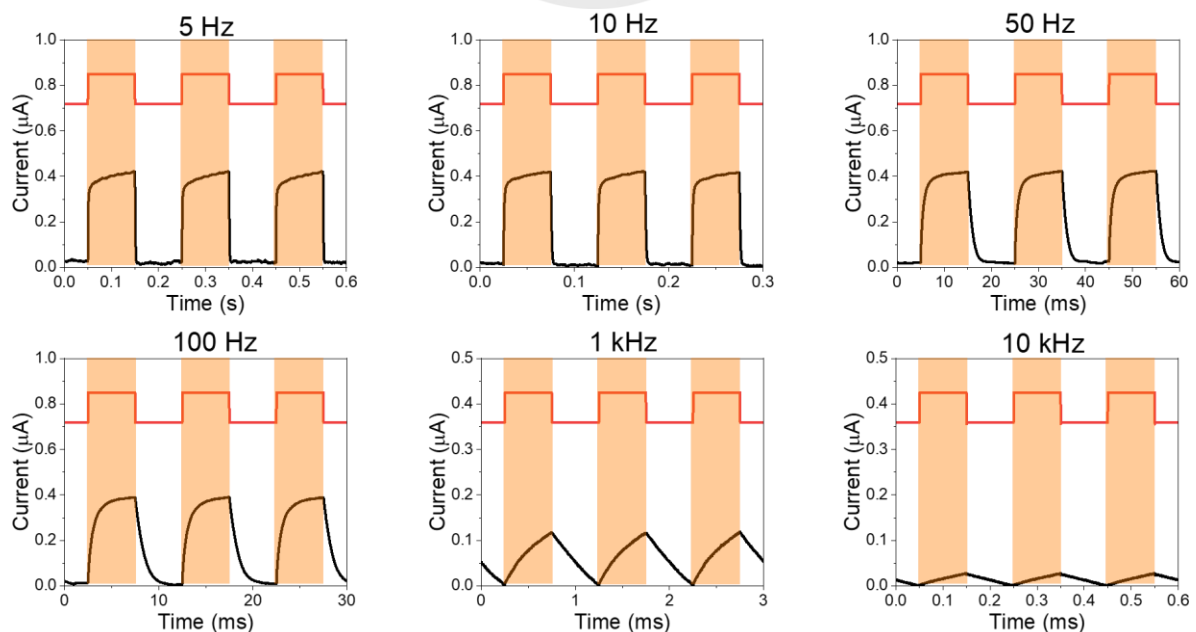


圖 4-10. 無 DBR 的光偵測器的頻率響應

4.3.3 有 DBR 的光偵測器性能

有 TPs 光偵測器的結構為在玻璃和 ITO 之間將 DBR 夾入其中如圖 4-11，對其進行響應的結果如圖 4-12 所示，紅色為 470 nm LED 的光訊號，黑色線為元件產生的光電流訊號，可以看得出有 TPs 的光偵測器在 LED 的光訊號頻率 100 Hz ~1 kHz 時有出現延遲的現象，來到 10 kHz 甚至到 100 kHz 時，雖然光電流非常小但有 TPs 光偵測器還是可以跟得上 LED 的光訊號頻率。

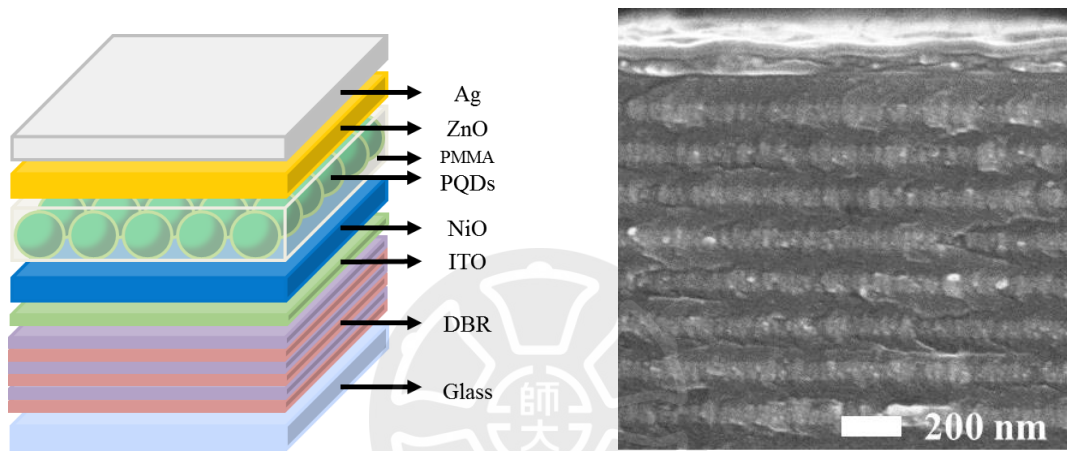


圖 4-11. 有 DBR 的光偵測器結構示意圖

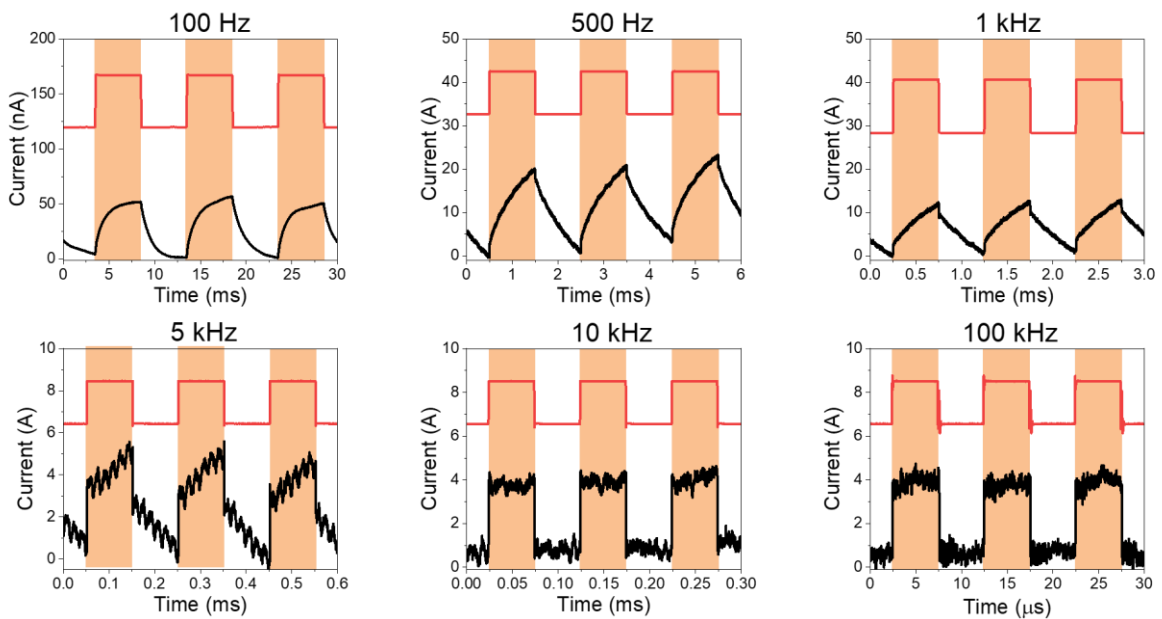


圖 4-12. 有 DBR 的光偵測器的頻率響應

如圖 4-13 所示，有 TPs 的光偵測器的工作範圍(3 dB 頻寬)為 200 Hz，大於無 TPs 的光偵測器的工作範圍為 100 Hz，由此可知有無 TPs 結構會影響光偵測器的運作。

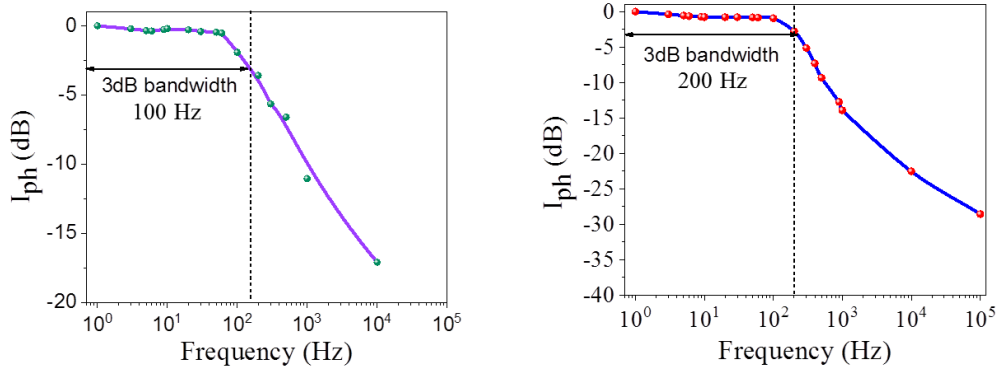


圖 4-13. (a)無 TPs 光偵測器 (b)有 TPs 光偵測器光偵測器線性動態範圍

由以上有無 TPs 結構的比較發現有 TPs 結構的光偵測器不管是響應或是線性動態範圍都會優於無 TPs 結構的光偵測器，其推測原因為當入射光進入光偵測器時，無 TPs 結構的光偵測器由於無此共振腔結構，因此一部分沒被材料所吸收的入射光會損失掉，如圖 4-14(b)所示；相反的有 TPs 結構的光偵測器能夠將光強制侷限在由金屬和 DBR 形成的共振腔結構內，使光電材料可以強迫吸收，因此在高頻訊號下還能夠運作如圖 4-14(a)所示。

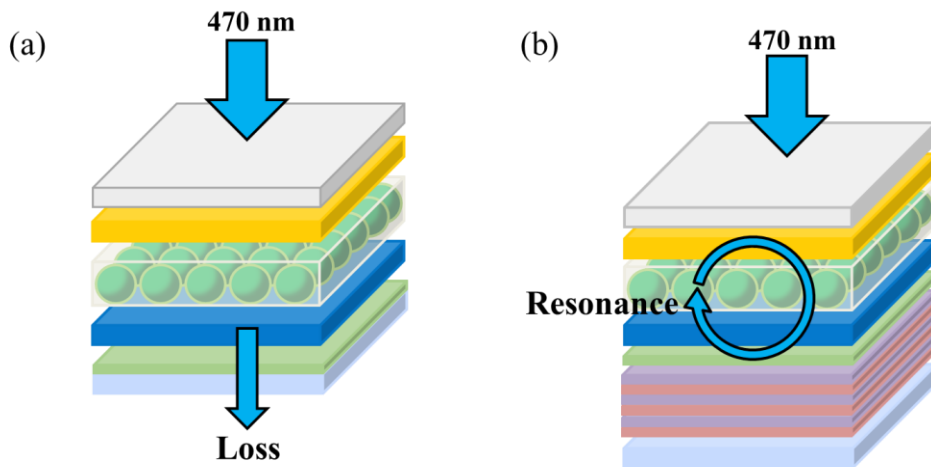


圖 4-14. (a)無 TPs 光偵測器 (b)有 TPs 光偵測器光偵測器運作示意圖

第五章 結論與未來展望

最初選擇了化學氣象沉積法製作可連續分佈且晶界較少的三維塊材鈣鈦礦。利用化學氣象沉積法製作的 CsPbBr_3 溫度條件需要高於 600°C 以上，且基板需要距離加熱源中心 11 cm 的位置處結晶性較佳。Ar 氣體流量越小形成鈣鈦礦薄膜的面積越大、流量越大則形成鈣鈦礦薄膜的厚度就越小，且持溫時間越久鈣鈦礦薄膜的厚度會上升結晶品質會下降。但由於此方法依照本實驗的長晶參數，其最小厚度可縮減至 468.9 nm，但還是遠遠大於 COMSOL 模擬所需的厚度範圍，且 600°C 容易影響下方導電反射鏡(ITO/DBR)基板的光電特性，為了與 COMSOL 模擬的理想結構相似，因此本篇改由厚度可來到 50 nm 以下的熱注入法製作鈣鈦礦量子點，並以旋塗的方式製作成光偵測器。

本實驗最後比較了光偵測器的結構裡有和無 TPs 結構的特性差異，光響應的部分兩者在 100~1 kHz 的部分逐漸有響應下降的趨勢，但和無 TPs 結構的光偵測器在 1 kHz 已經幾乎無響應的結果相比，有 TPs 結構的光偵測器可以在 10~100 kHz 的光訊號下，響應依舊可以維持。線性動態範圍(3dB)的部分有 TPs 的光偵測器的頻寬與無 TPs 的光偵測器相比要來的寬，表示有 TPs 結構不但可以影響光偵測器的運作，甚至還可以提升其效能。在未來可以對光偵測器裡加入 TPs 結構，只需要簡單加入金屬和 DBR，即可進一步提高其效能。

參考文獻

- [1] J. Y. Kim, J.-W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, and N.-G. Park, "High-efficiency perovskite solar cells," *Chemical reviews*, vol. 120, no. 15, pp. 7867-7918, 2020.
- [2] Y. Xu *et al.*, "Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 11, pp. 3761-3768, 2016.
- [3] K. Lin *et al.*, "Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent," *Nature*, vol. 562, no. 7726, pp. 245-248, 2018.
- [4] H. Cho *et al.*, "Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes," *Science*, vol. 350, no. 6265, pp. 1222-1225, 2015.
- [5] C. Li *et al.*, "Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 172, pp. 341-346, 2017.
- [6] S. F. Leung *et al.*, "A self-powered and flexible organometallic halide perovskite photodetector with very high detectivity," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 8, p. 1704611, 2018.
- [7] H. Lu, W. Tian, F. Cao, Y. Ma, B. Gu, and L. Li, "A self-powered and stable all-perovskite photodetector-solar cell nanosystem," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 1296-1302, 2016.
- [8] Q. Ma, S. Huang, X. Wen, M. A. Green, and A. W. Ho-Baillie, "Hole transport layer free inorganic CsPbIBr₂ perovskite solar cell by dual source thermal evaporation," *Advanced energy materials*, vol. 6, no. 7, p. 1502202, 2016.
- [9] X. Liu *et al.*, "Boosting the efficiency of carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells by a modified multistep spin-coating technique and interface engineering," *Nano energy*, vol. 56, pp. 184-195, 2019.
- [10] L. Qiu *et al.*, "Highly efficient and stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots by

- encapsulation in dual-shell hollow silica spheres for WLEDs," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 7, no. 10, pp. 2060-2071, 2020.
- [11] Y. Zhong *et al.*, "Large-scale thin CsPbBr₃ single-crystal film grown on sapphire via chemical vapor deposition: Toward laser array application," *ACS nano*, vol. 14, no. 11, pp. 15605-15615, 2020.
- [12] J. Zeng *et al.*, "Interfacial- tunneling- effect- enhanced CsPbBr₃ photodetectors featuring high detectivity and stability," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 51, p. 1904461, 2019.
- [13] D. Parobek, Y. Dong, T. Qiao, and D. H. Son, "Direct hot-injection synthesis of Mn-doped CsPbBr₃ nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 9, pp. 2939-2944, 2018.
- [14] D. Zhang, S. W. Eaton, Y. Yu, L. Dou, and P. Yang, "Solution-phase synthesis of cesium lead halide perovskite nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 29, pp. 9230-9233, 2015.
- [15] W. Deng, X. Jin, Y. Lv, X. Zhang, X. Zhang, and J. Jie, "2D Ruddlesden–Popper perovskite nanoplate based deep- blue light- emitting diodes for light communication," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 40, p. 1903861, 2019.
- [16] A. Kavokin, I. Shelykh, and G. Malpuech, "Lossless interface modes at the boundary between two periodic dielectric structures," *Physical Review B*, vol. 72, no. 23, p. 233102, 2005.
- [17] M. Kaliteevski *et al.*, "Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric Bragg mirror," *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165415, 2007.
- [18] L. Dou *et al.*, "Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity," *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 5404, 2014.

- [19] F. Li *et al.*, "Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, p. 8238, 2015.
- [20] Z. Shi *et al.*, ". Strategy of Solution-Processed All-Inorganic Heterostructure for Humidity/Temperature-Stable Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes," *ACS Nano*, vol. 12, no. 2, 1462–1472, 2018.

