

準分子雷射退火技術開發低成本、低耗能及高光電響應之硫化鎘光電元件

Using Excimer Laser Treatment to Develop Low-Cost, Ultralow Power Consumption, and High Photo-Response Cadmium Sulfide (CdS) Photoconductors

林耕德、陳學禮、賴宇紳、曾紹欽

Keng-Te Lin, Hsuen-Li Chen, Yu-Sheng Lai, and Shao-Chin Tseng

本文將介紹以準分子雷射對硫化鎘 (CdS) 光導體元件進行表面改質之技術，利用此種快速、高光子能量以及無需真空環境與製程氣體便可直接於大氣下進行之表面改質技術，可以大量的製作出低成本、低耗能、高光電響應之硫化鎘光偵測器。文中將描述透過準分子雷射照射於市售低價之光敏電阻元件上，透過雷射劑量與照射次數之調控，而使得其上之硫化鎘產生差排減少與結晶性變好等特性，並發現此具有良好結晶性之硫化鎘元件在外加極低偏壓的情況下仍對於光源強度極為敏感，因而使得此元件於弱光下仍具有極佳的光電響應能力 (Responsivity) 與偵測能力 (Detectivity)，非常適用於低耗能之弱光偵測相關應用上。

In this study we describe a cadmium sulfide (CdS) photoconductor that behaves as a highly sensitive and rapidly responding detector through surface treatment by an excimer laser. Such laser treatment of CdS photoconductors could be conducted in air and completed within a few seconds. The degree of crystallization of CdS films increased and their dislocation defects were removed effectively after treatment with several shots from a KrF excimer laser. At a very low bias voltage, the laser-treated CdS device provided high responsivity and detectivity. Accordingly, KrF laser annealing is a simple and rapid process that can significantly enhance the low-light detection properties of CdS. Our strategy proposed herein appears to hold great potential for ultralow-light image detection with ultralow power consumption.

一、前言

隨著時代的演進與科技發展，高靈敏度之光偵測器逐漸地受到重視，其中於光通訊、環境監控、太空偵測、生醫感測等領域皆扮演著重要的角色。

於日常生活之應用更不乏有數位相機、光學感測式之體感控制器、夜間視覺光偵測器等，也因而快速地帶動了光偵測器市場之發展與成長。然而，於過往發表之文獻與市售之光偵測器中，不難發現這些光偵測器於實際應用上，仍然面臨著許多挑戰。

例如：操作時需施加較大的偏壓，亦即較為耗能，因而降低元件於操作時之續航力。因此類型之元件往往需搭配高容載量且體積龐大之電源供應系統，因而嚴重地阻礙電子產品輕薄短小之發展趨勢。此外，元件之光響應度過低也是問題之一，此將嚴重地限制元件於弱光環境下之偵測能力。因此於實際之元件設計上，往往需搭配額外的電路設計，以放大微小之電訊號輸出以供辨識。因此，要如何開發兼具有低成本、低耗能且高靈敏度之光偵測器為極重要之課題。

而於上述之應用又以夜間視覺光偵測器之相關用途(如：防盜、監控、救援、生物檢測儀器與野生動物之觀察等)對於低耗能、高靈敏度弱光偵測能力之提升與開發最為迫切。常見的夜間視覺偵測系統可分為：熱輻射／紅外光影像偵測 (thermal radiation/infrared (IR) image detection)⁽¹⁾ 與可見光波段之弱光偵測 (low-light image detection in the visible regime)。當於完全黑暗 (沒有可見光) 之環境下時，熱／紅外光影像偵測技術為最佳的選擇。然而此項技術現今仍存在著許多問題有待克服，如：低解析度、低偵測能力、穩定度較差、無法運用於一些高速的應用上，且需要搭配較大體積之冷卻系統來降低偵測器因熱所產生之雜訊 (thermal noise)⁽²⁾ 等，因而大幅地限制此項技術所能運用的範圍。然而，當元件操作於較弱光強度之可見光環境時，利用熱／紅外光影像偵測技術來取得環境影像便不再是唯一的選擇。過往之技術中，已提出可藉由光聚焦之方式以增加進入元件之光強度，而後搭配電路之設計以放大元件輸出之電訊號，來達到弱光偵測之能力。然而，此項技術所面臨到之問題為：不適用於快速強／弱光切換與光強度太強之環境，且於光強度太強之環境時，可能會造成元件之損壞。因此，於此技術中往往需搭配光圈與快門來控制所欲進入元件之入光量。於快門之控制上，往往為了使更多的光子能夠進入元件之中以增加電訊號之輸出，而拉長了快門所需的時間；然而，所輸出之電訊號於後續放大的過程中，除了會放大所欲取得之光強度訊號外，亦會同時放大於環境中之背景雜訊與元件本身所產生之雜訊 (如：熱雜訊)，因而降低了此項技術的解析度及所能操作的環境條

件。因此，如何能縮短快門所需時間與開發出符合各種光強度環境下皆適用之元件，為非常重要之研究主題。

一般而言，光偵測器是藉由光來激發材料內部之載子以作為偵測光強度訊號之元件。而其操作機制主要包含以下三個基本步驟：(1) 入射光被材料吸收而產生載子；(2) 光激載子傳輸或是藉由電流增益機制造成的倍增現象，以及 (3) 收集載子以提供電流輸出訊號⁽³⁾。而於操作形式上，可約略地分為接面式 (junction-type) 與光導體 (photoconductor) 光偵測器。隨著半導體製程之發展與進步，其中又以矽基 (silicon-based) 接面式光偵測器最為廣泛使用。矽之吸收波段涵蓋了可見光與近紅外光波段，因此開啟了矽基影像感測器之廣大市場。然而此類型之光偵測器仍然是有其限制，如：製作過程繁複、單價較高、於低操作偏壓 (~毫伏特) 時之光電轉換效率不佳等。因此，於本文中有別於傳統上常使用之矽基接面式光偵測器，將介紹如何透過雷射處理之表面改質技術來使得低成本之硫化鎘 (cadmium sulfide, CdS) 光導體元件成為低耗能且高光電轉換效率之弱光偵測元件。

硫化鎘為便宜且廣泛使用之材料，過往之研究中，由於其吸收頻譜符合太陽光入射地表之光譜分佈，因此於薄膜太陽能電池 (thin film solar cell) 之相關研究中已被廣泛的使用與討論。而於提升硫化鎘元件之光電轉換效率上，最直接的方法為改善硫化鎘之結晶特性，以提升其載子產生量 (generation) 與降低載子復合 (recombination) 之機率。而於傳統之結晶性改質方法，不外乎為透過熱退火 (thermal annealing) 之方式，以達成晶格之修復與缺陷密度 (defect densities) 降低。然而此種方法往往伴隨著較長的操作時間，且需於真空系統中搭配精準之氣體流量控制來進行，因而無法快速的製作出具有高結晶特性之硫化鎘。本文中有別於傳統之熱退火方法，將利用具有高光子能量 (波長 = 248 奈米) 之準分子雷射，搭配硫化鎘於此波段具有高吸收係數⁽⁴⁾ (大約 $7.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) 之特性，可於大氣 (無需真空環境與精準地氣氛控制) 下，快速地改善硫化鎘之結晶特性，以提升整體元件之光電轉換特性。本文中將分別於實驗方法、光學分

析、材料分析、電性分析進行介紹，並於最終將呈現此改質後具有良好結晶特性之硫化鎘元件於極弱光強度下仍具有極佳的影像偵測能力。

二、實驗方法

於本文中將採用市售低價 (僅約美金 1 元) 之硫化鎘光敏電阻元件 (ALLGUY ; type number : 5001) ⁽⁵⁾ 進行表面改質之處理。而準分子雷射退火表面改質方法之示意圖，如圖 1(a) 所示，於過程中，我們將於大氣下把硫化鎘元件放至於準分子雷射之光路中，透過雷射功率密度 (power densities of laser) 與照射次數 (number of shot) 之調控，來觀察雷射退火對於硫化鎘元件之電性增益。於材料分析的部分，我們將利用聚焦離子束 (FEI, Vion Plasma focused ion beam (FIB)) 製作穿透式電子顯微鏡觀測試片，並搭配穿透式電子顯微鏡 (JEOL, JEM-2010F, 200 keV) 來觀測於微觀上硫化鎘之結晶特性改變；此外，我們也透過微拉曼光譜儀 (micro-Raman spectroscopy) 搭配雷射激發光源 (波長 532 奈米) 來分析退火前後硫化鎘元件之頻譜變化，以推斷其結晶特性之轉變。並將此兩種材料分析方法加以比對，以確認其材料特性之變化。而於光電特性分析之部分，量測架構之示意如圖 1(b) 所示，氙燈所產生之光源將會經過單色儀 (monochromator) 進行分光並照射至硫化鎘元件之上，於過程中將搭配電性量測系統 (Keithley 2400) 分別記錄該元件於不同的施加偏壓情況下，照光與不照光時之電流值變化，而後可藉由電流值之變化，分析與判斷各種雷射退火條件對於硫化鎘元件所造成之直接影響。此外，我們亦將市售之光敏電阻的光電響應頻譜與人眼於強光與弱光下之頻譜⁽⁶⁾ 疊合如圖 1(c) 所示，此光敏電阻之光電響應頻譜可橫跨可見光波段，且於波長 540 奈米處具有最高的光電響應特性，於圖中更可發現這幾條曲線之頻譜分佈是非常靠近的，故當此元件於弱光下之光電轉換能力有所提升後，這一類型之元件將非常適合用於人眼視覺之相關應用上，而於本文章後續之光電轉換特性的討論上，將分別對於寬波段氙燈光源與光波長於 540 奈米照射下之電訊號輸出來進行分析與探討。

三、光學模擬分析

於此節中我們將探討當準分子雷射光 (波長 248 奈米) 進入至硫化鎘光導體元件時所產生的光學行為 (如：穿透深度、光場分佈等)，於此我們採用三維有限時域差分法 (three-dimensional finite-difference-time-domain method, 3D-FDTD) 法來進行光學模擬分析。於過往之文獻中可發現硫化鎘於波長 248 奈米時具有很大的吸收係數⁽⁴⁾ (大約 $7.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)，因此也暗示著此具有高光子能量之雷射

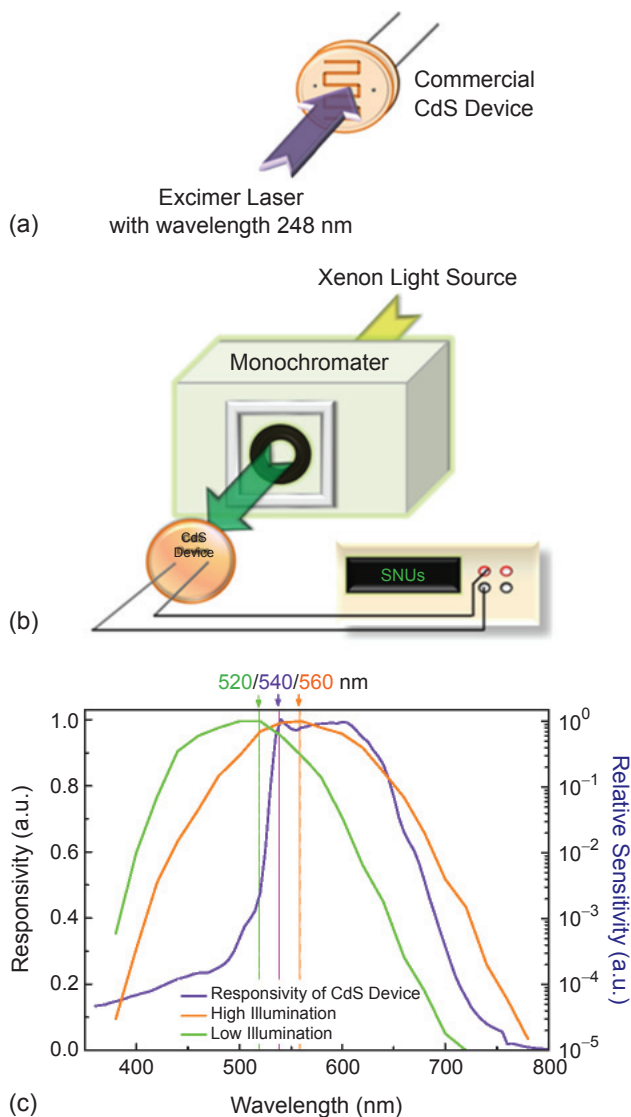


圖 1. (a) 硫化鎘元件進行雷射退火之示意圖。(b) 光電特性量測架構之示意圖。(c) 市售光敏電阻之光電響應頻譜與人眼於強光與弱光下之頻譜疊合。

光可被硫化鎘於極淺的深度內便吸收完。如圖 2(a) 所示，入射之 248 奈米光波將會於 100 奈米內吸收完，其中更有絕大部分的光將會於極淺層之 50 奈米內被吸收，值得一提的是由於我們是將整個硫化鎘光導體元件直接進行雷射退火，可見於圖 2(a) 中之靠近電極下方處亦會有部分的光強度分佈，代表於靠近電極處之硫化鎘亦可被雷射所照射到而結晶性變好，此結果將有利於後續之電訊號輸出。此外，由於電場強度之平方成正比於光之能量密度，於圖 2(b) 中，我們將入射之光場強度平方對於進入硫化鎘元件後之深度進行量化與分析，很明顯地可看出當深度深於 50 奈米時，其電場強度之平方 ($|E^2|$) 值便已小於 0.01，說明僅有極少量的 248 奈米光會穿透過 50 奈米的硫化鎘，換而言之，極大部分的 248 奈米光波將被極淺層之硫化鎘所吸收。如此我們可以預期結晶性變好之區域將會非常靠近硫化鎘元件之表面，亦即靠近表面之指狀電極，故當此具良好結晶特性之硫化鎘於吸收光後，所產生之載子將可直接透過上方之電極萃取出，因此於光電轉換特性上有所提升亦是預期之結果。

四、硫化鎘之材料特性分析

於本節中我們將分別透過穿透式電子顯微鏡影像與拉曼頻譜分析來探討雷射退火前後之硫化鎘結晶特性與缺陷密度轉變。

一般而言，材料結晶性之好壞與其內部所含有的差排、缺陷密度之多寡將直接地影響該元件於光電轉換上之表現，而其主要的原因來自於材料內部之缺陷往往為載子再結合之中心 (recombination center)，進而會大幅地耗費掉照光後所產生的載子，故使得最終所呈現之電訊號輸出是較差的。然而，於本文中所提出的準分子雷射表面改質技術，將可大幅地改善硫化鎘之結晶特性，並有效地降低其內部之缺陷密度。如圖 3(a)–(c) 所示。我們分別將雷射退火前與後 (雷射功率密度： 130 mJ cm^{-2}) 之硫化鎘元件藉由聚焦離子束之方法，來製作出符合穿透式電子顯微鏡可觀測之試片。而於觀測上，由於結晶性變好之區域若越靠近電極處則將越有利於載子的收集，因此我們將專注於靠近電極與

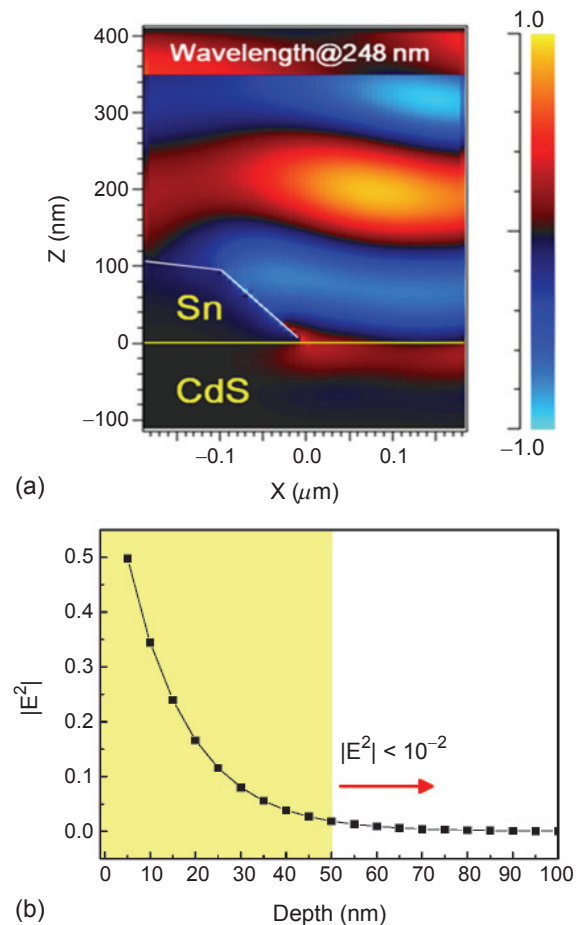


圖 2. 以三維有限時域差分法模擬計算當準分子雷射光 (波長 248 奈米) 進入硫化鎘元件之光學行為 (a) 光場分佈圖，(b) 硫化鎘內部各深度下之電場強度平方 ($|E^2|$) 值。

硫化鎘之接面處，如圖 3(a) 紅色標記所示。而於圖 3(b) 與 3(c) 中分別呈現雷射退火前與後之高解析度 (high resolution, HR) 穿透式電子顯微鏡影像，我們可以明確地分辨出於退火前硫化鎘之結晶特性較差且存在些微的差排於其內部，如圖 3(b) 所示；然而，於雷射退火後，硫化鎘之結晶性不但被大幅的提升且於其內部之缺陷密度更可被有效的消除，如圖 3(c) 所示。有此影像證實，我們將可預期此具有良好結晶特性之硫化鎘元件於照光後所產生之光載子將較不易被缺陷所再結合，因而可大幅的提升光電流之輸出。

此外，於材料特性之分析上，除了微觀的穿透式電子顯微鏡影像外，於本文中亦採用光學非破

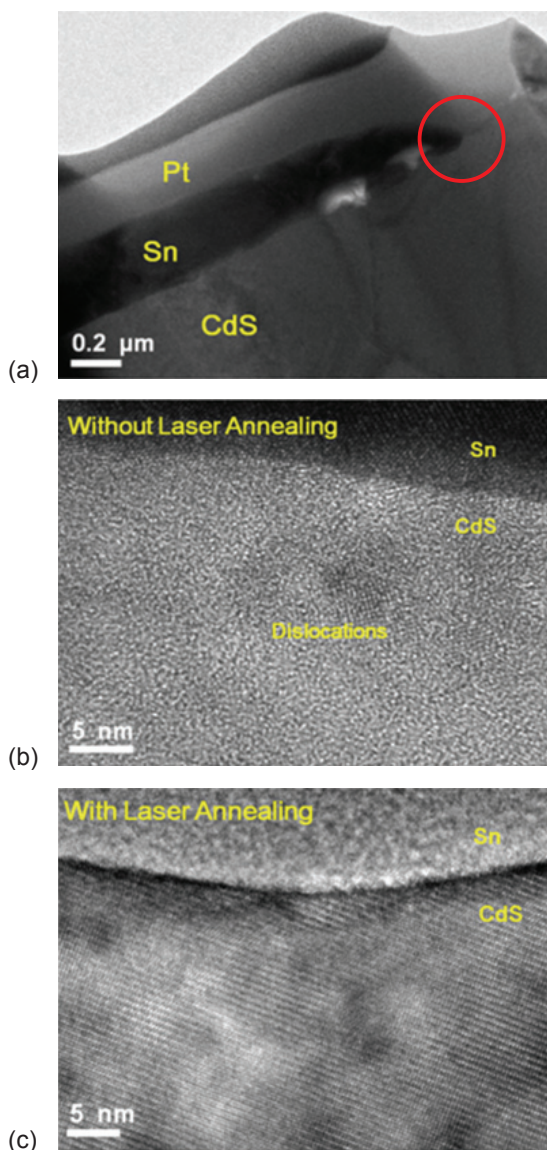


圖 3. (a) 低倍率之穿透式電子顯微鏡影像。(b) 雷射退火前與 (c) 雷射退火後之高解析度穿透式電子顯微鏡影像。

壤式之拉曼頻譜分析方法來探討退火前後之結晶性與缺陷密度差異。於過去的文獻中可發現單晶的硫化錳拉曼頻譜峰值位置將座落於靠近 305 cm^{-1} 處，亦即為其 1 縱向光學 (1 longitudinal optical, 1 LO) 模態 (mode)，因此於觀測上，我們將鎖定 305 cm^{-1} 附近之拉曼頻譜區間進行分析與比較，如圖 4 所示。於試片之準備上，我們將固定雷射之功率密度 (130 mJ cm^{-2})，但改變不同的照射次數，以比較雷射照射次數之差異對於結晶特性與缺陷密度之影

響。於圖 4 中我們可看出，雖然於退火後硫化錳元件之 1 LO 模態相較於退火前之元件並沒有變得更靠近 305 cm^{-1} ，但於圖 4 的插圖中卻可以明顯地看到於退火後拉曼頻譜之半高波寬 (full width at half maximum, FWHM) 將會變得比退火前來的窄，且雷射照射次數較多次之元件會得到較窄的半高波寬。而以此結果對照過往發表過之文獻，可以發現半高波寬變窄之原因主要來自於結晶性之提升與缺陷密度的減少。因此，於拉曼頻譜分析所得到之結果是與穿透式電子顯微鏡所觀測到之影像非常一致的，於此我們可以更加確定雷射退火之表面改質技術的確可以增益硫化錳之結晶特性並減少其內部之缺陷密度。且隨著雷射照射次數之不同亦會造成不同的硫化錳材料特性。因此我們將製作出不同雷射退火條件 (調變雷射功率密度與照射次數) 之硫化錳光導體元件來進行電性之量測，以探討不同條件之雷射退火參數對於元件電性上之影響，並嘗試找出最佳的雷射退火條件。

五、硫化錳光導體元件之光電特性

我們已討論雷射退火對於硫化錳結晶特性之影響，於本節中將針對雷射退火對於硫化錳元件於光電性質上之表現進行介紹。

為了更詳細的探討不同雷射退火參數對於硫化錳元件於電性上之影響，首先我們固定準分子雷射

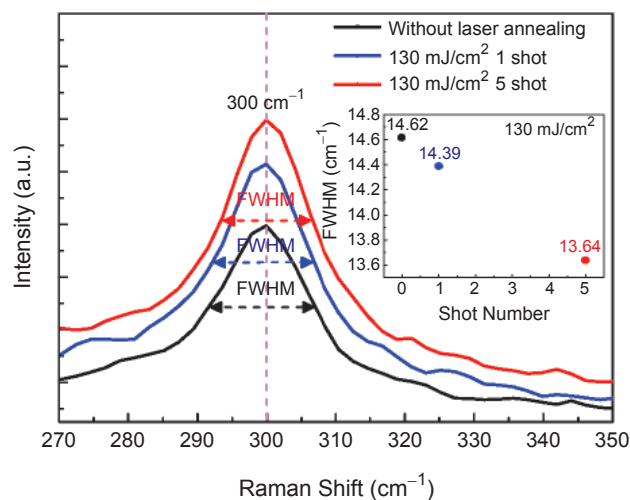


圖 4. 雷射退火前後之拉曼頻譜。

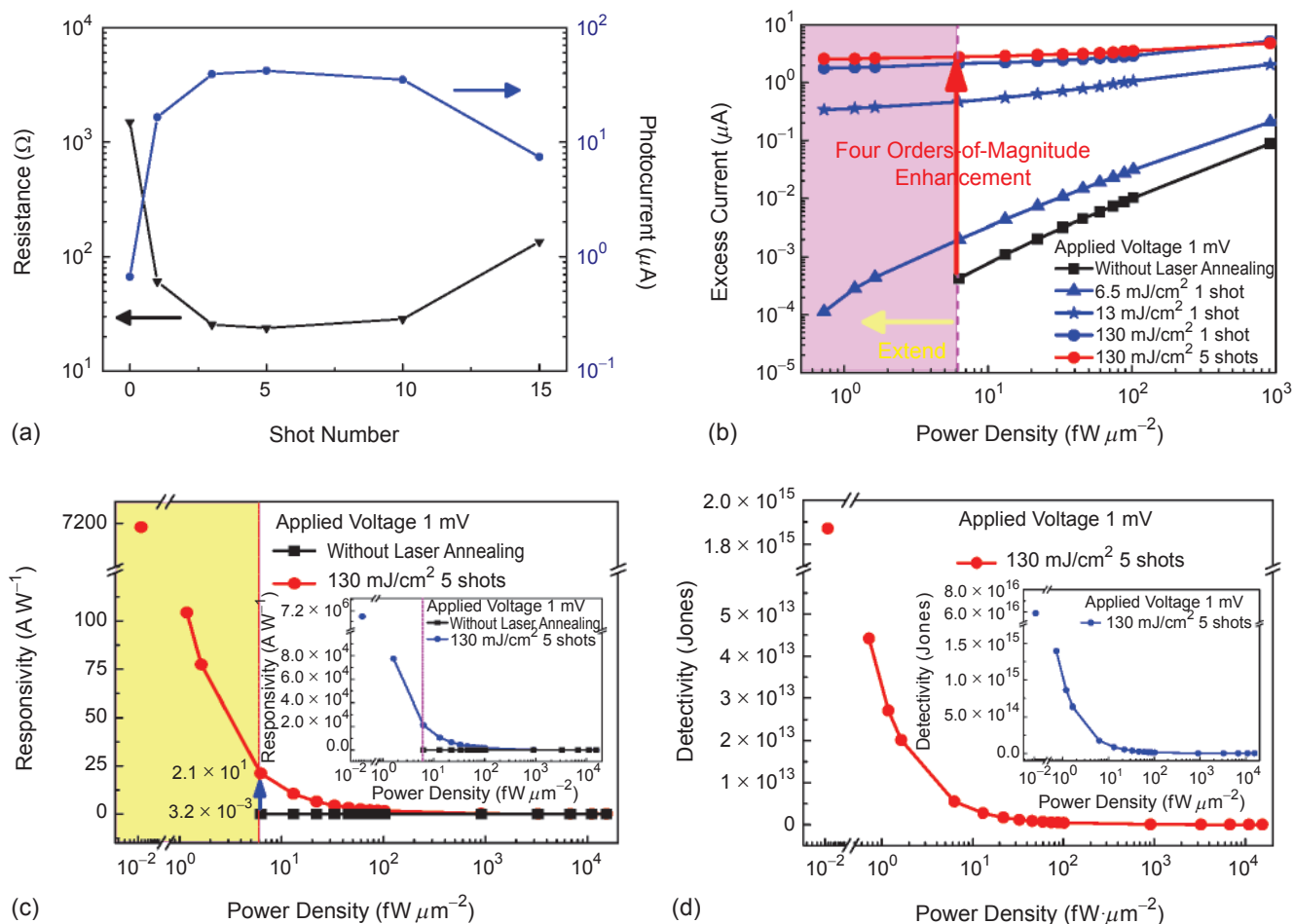


圖 5. 不同雷射退火條件之硫化鎘元件 (施加偏壓 1 毫伏特) 之 (a) 於寬波段氬燈光源照射 (能量密度: $100 mW \cdot cm^{-2}$) 下之光電流與電阻值。於不同入射光功率密度下之 (b) 過剩電流、(c) 響應度與 (d) 偵測能力。(c) 與 (d) 之插圖分別為施加偏壓為 1 伏特時, 於不同入射光功率密度之響應度與偵測能力。

之功率密度 ($130 mJ cm^{-2}$), 接著透過改變雷射照射次數 (分別為 1, 3, 5, 10, 15 次) 之方法, 以找出最佳的雷射照射次數參數。而後再將此表面改質過之硫化鎘元件於寬波段氬燈光源 (能量密度: $100 mW cm^{-2}$) 照射且施加偏壓為 1 毫伏特之情況下量測其光電流, 並同時計算出該元件於照光之下的電阻值, 如圖 5(a) 所示。如圖中所呈現, 所有經過雷射照射之硫化鎘元件所呈現出的光電特性皆較雷射退火前之元件有所增益, 其中更於照射五次之元件表現出最高的光電流與最低的電阻值。然而當照射次數高於五次時 (如: 10, 15 次), 可明顯的看出隨著次數的增加, 光電流將逐漸地下降, 亦即電阻值將有所提升, 此原因主要來自於雷射退火之表面改質技術於進行之過程中, 除了可達到退火之效

果外, 亦會同時伴隨著剝蝕 (ablation) 材料之可能性, 故當雷射次數高於五次時, 於表面原先結晶性已變好之硫化鎘可能會被剝蝕掉, 因而露出結晶性較差之硫化鎘, 也因此於光電特性之表現上, 越多的雷射照射次數並不會無限的增益電訊號之輸出, 而是有一最佳照射參數存在。此外, 當雷射照射次數僅有一次時, 相較於雷射退火前之元件, 便已具有極大的光電特性增益, 且相對於雷射退火照射五次之元件於光電流與電阻值上之表現並不會有太大的差異, 因此也暗示著可僅使用單一次的雷射照射便可完成高光電轉換特性之硫化鎘元件, 以達快速製程之目的。

此外, 我們亦固定雷射之照射次數為一次, 藉由改變準分子雷射之功率密度 ($6.5, 13, 130 mJ \cdot$

cm^{-2})，以探討單一次雷射退火對於硫化鎘元件於光電特性上之增益，如圖 5(b)–(d) 所示。我們亦將對於光偵測器中常見的幾個參數進行定義如下以方便於後續之討論：

過剩電流 (excess current, I_{ex}) = 光電流 (photocurrent, I_{ph}) – 暗電流 (dark current, I_{dk})。

$$I_{\text{ex}} = I_{\text{ph}} - I_{\text{dk}} \text{ (單位: A)}$$

響應度⁽⁷⁾ (responsivity, R) = 過剩電流密度 (excess current density, I_{ex}) / 入射光功率密度 (power density of light, P_{light})。

$$R = \frac{J_{\text{ex}}}{P_{\text{light}}} \text{ (單位: A} \cdot \text{W}^{-1}\text{)}$$

偵測能力⁽⁷⁾ (detectivity, D) = 響應度 (R) / $\{2 \times \text{電子電荷 (value of electronic charge, } 1.6 \times 10^{-19}, q) \times \text{暗電流密度 (dark current density, } I_{\text{dk}})\}^{0.5}$ 。

$$D = \frac{R}{\sqrt{2qJ_{\text{dk}}}} \text{ (單位: cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1} \text{ 或 Jones)}$$

於圖 5(b) 中將呈現雷射退火前與後之硫化鎘元件於施加偏壓為 1 毫伏特 (mV) 時，對於不同入射光功率密度之過剩電流。很明顯地所有經過雷射退火處理過之元件相較於未處理過之元件，於相同入射光功率密度下時，都可表現出較高的過剩電流。於此我們發現未經雷射退火之元件，當入射光之功率密度低於 $6 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，則此元件所產生之光電流會變得與暗電流非常相近，亦即過剩電流小於 1 微微安培 (pA) 而不易被量測到，也因此限制住了此元件於弱光下之偵測能力；然而，於單一次雷射退火後，當入射之光功率密度為 $6 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，雷射功率分別為 $13 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 與 $130 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之硫化鎘元件相較於未退火之元件將會表現出一千倍 (1000-fold) 與一萬倍 (10000-fold) 之過剩電流增益。此外，縱使當入射光之功率密度低於 $1 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，有經雷射退火過之元件仍可產生約微安培 ($\sim \mu\text{A}$) 之過剩電流，也充分地表現出此經過雷射退火之硫化鎘元件將非常適用於弱光下之偵測。於此，我們亦

發現當雷射照射次數固定為一次時，以雷射功率密度為 $13 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 與 $130 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 處理過之硫化鎘元件於照光下所得到的過剩電流差異不大，且於弱光下皆可產生足夠大之過剩電流以供辨識，亦即代表著我們可僅使用單一次雷射照射搭配較低之雷射功率密度，便可完成硫化鎘之表面改質，以形成具有良好光電轉換特性之元件。

我們更進一步的探討雷射退火後之硫化鎘元件於響應度與偵測能力上之表現。首先，基於所量測到之光電流密度、暗電流密度與入射之光功率密度，我們可以分別計算出元件之響應度與偵測能力，如圖 5(c) 與 5(d) 所示。於圖 5(c) 中，當照射於元件上之光功率密度為 $6 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，縱使所施加的偏壓僅有 1 毫伏特，有經雷射退火處理之元件 (雷射功率密度 $130 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射五次) 相較於未進行雷射退火之元件於響應度之變化上，可大幅度地由 $0.0032 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 增益至 $21.2 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。而於光偵測能力上之變化，如圖 5(d) 所示，當所入射之光功率密度由 $10 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 降低至 $0.01 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，光偵測能力將有極大的增益由 10^{13} Jones 提升至 10^{15} Jones。因此，此雷射退火過之元件縱使於較低的施加偏壓 (1 毫伏特) 且於極弱光強度之環境操作下，仍可表現出極佳的響應度與偵測能力，而當所施加的偏壓變得更大 (如 1 伏特) 時，此元件將表現出更高的響應度與偵測能力。如於圖 5(c)、5(d) 與其各別之插圖中，當光功率密度僅有 $0.01 \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ 時，此雷射退火過之硫化鎘元件可於施加偏壓分別為 1 毫伏特與 1 伏特時，表現出約 $7200 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 與 $7.2 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 之響應度，和約 2×10^{15} Jones 與 6×10^{16} Jones 之偵測能力，亦即代表著此雷射退火後之元件將非常適用於弱光下之偵測。因此，本文所介紹之雷射退火表面改質技術為一簡單且快速之方法，可使得低成本之硫化鎘元件於極低的施加偏壓操作下，便達到弱光偵測之效果。而於下一節中，我們將實際測試此雷射退火之硫化鎘元件於弱光下之影像偵測能力。

於此，我們將具有良好結晶特性之硫化鎘元件與過往文獻發表或市售之光偵測器⁽⁸⁻¹²⁾ 於光電轉換特性上之表現進行比較，如表 1 所示。於表 1 中所列舉出之光偵測器響應度與偵測能力分別介於

0.011 至 $100\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 與 1.15×10^{11} 至 10^{14} Jones 之間。於前述之偵測能力公式中，我們可以發現較佳的偵測能力來自於較高的響應度與較低的暗電流密度，雖然於過去所報導過或市售之光偵測器大多皆可具有高偵測能力之特性，但此特性之展現往往需於較大的施加偏壓下才可達成，亦即代表著這些光偵測器於操作的過程中是較為耗能的，也因而嚴重的限制住了於實際應用上可使用之範圍。然而於本文中所介紹之表面改質硫化鎘元件，若操作於一般光偵測器所施加之偏壓 (如：1 伏特) 下，則此硫化鎘元件可於極低之光強度照射下，表現出極高的光響應度 ($7.2 \times 10^6\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$) 與極佳的光偵測能力 (6×10^{16} Jones)；此外，縱使於極低 (1 毫伏特) 之操作偏壓下，於弱光的環境中仍可表現出高於一般光偵測器之響應度與光偵測能力，也因此凸顯出此硫化鎘元件將非常適用於低耗能弱光偵測之相關應用上。

六、硫化鎘元件弱光影像偵測能力

於本節中，我們將介紹此雷射退火之硫化鎘元件於極低光強度之可見光環境中，仍可具有極佳的影像偵測能力。圖 6(a) 為此弱光影像偵測能力測試之實驗架構示意圖，我們將入射光波長為 540 奈米且強度為 $10^{-2}\text{ fW}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ 之可見光通過含有形狀

為“NTU”之狹縫，而於其後方放置雷射退火過之硫化鎘元件，我們可藉由移動元件的過程中，同時記錄元件於空間中之相對位置與於該位置所產生之電訊號，以於最終還原建構出通過狹縫之光強度於空間中的分佈；於此同時，我們亦以含有聚焦透鏡 (f-number：3.5) 之數位相機 (Nikon D90) 拍攝此通過狹縫之影像，以比較此兩光偵測元件於極低光強度下之偵測能力。於日常生活中，當處於光強度較弱的環境中拍攝影像時，數位相機往往需要拉長的曝光的時間 (降低快門的速度) 以拍出清晰之影像，於圖 6(b) 中呈現數位相機於 ISO100 且快門速度分別為 2、1、1/2、1/5、1/10 與 1/25 秒時所拍攝出之影像，很明顯地當快門速度快於 1/2 秒 (500 毫秒) 時，所拍攝出之影像便已無法清楚的辨識出。而此原因主要來於現今數位相機中的 CMOS (complementary metal oxide semiconductor)-based 感光元件操作於極低光強度之環境下時，需透過拉長曝光時間之方法，來增加所產生之載子量以提供影像之辨識，而我們亦稱此為一種「劑量累積 (dosage accumulation)」之現象。而於圖 6(c) 中所呈現的為硫化鎘元件於照光與不照光的過程中所表現出之響應時間 (response time)。於照光時，硫化鎘元件僅需約 40 毫秒的時間輸出之光電流便可達到穩定的狀態，而此時間相對於數位相機中 1/25

表 1. 過往文獻發表之光偵測器於弱光影像偵測之元件特性 (響應度、偵測能力、施加偏壓) 比較。

Authors	Device Type	Material	Responsivity ($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	Detectivity (Jones)	Applied Voltage (V)	Ref
J. P. Clifford <i>et al.</i>	Photodiode (quantum dots)	PbS	0.17	1.15×10^{11}	-1	8
Hamamatsu Corporation (USA)	Photodiode (p-n junction)	Si	0.3-0.6	$10^{13}-10^{14}$	0.01-10	9
Digi-Key Corporation (USA)	Phototransistor	Si	50-100	ca. 10^{14}	5.5-70	10
H. Zhu <i>et al.</i>	Photodiode (M-O-S)	MgZnO	0.011	1.26×10^{13}	0	11
G. Konstantatos <i>et al.</i>	Photoconductor (quantum dots)	PbS	ca. 95	ca. 5.7×10^{12}	10	12
This work (National Taiwan University)	Photoconductor (film)	CdS	7.2×10^3	ca. 2×10^{15}	0.001	
			7.2×10^6	ca. 6×10^{16}	1	

秒之快門速度，亦即代表著此硫化鎘元件可於極短的時間內便記錄下此極弱的光強度；此外，當光源關掉時，此硫化鎘元件亦可於約 70 毫秒的時間內便回復到暗電流之情況，突顯出此元件於弱光環境之操作下是可以相當快速的。而於圖 6(d) 中，我們將呈現依據圖 6(a) 之描述方法所掃描建構出之點陣影像圖形。很明顯地縱使於極弱光強度 ($10^{-2} \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) 之環境下，此雷射退火後具有良好結晶特性之硫化鎘元件可於僅施加 1 毫伏特之偏壓下，清楚地將“NTU”之影像呈現出。因此，相較於數位相機內之 CMOS-based 感光元件，此表面改質之硫化鎘元件可無需光劑量的累積，便可於極短的時間內取得光電流以推斷出相對應之光強度並建構出影像；此外，亦可於較低的施加偏壓下，便有良好的光電轉換特性，以達到低耗能之目的。故將有利於弱光環境下長時間的影像偵測。

七、結論

本文詳細的介紹準分子雷射退火表面改質技術對於硫化鎘光導體元件於光學、材料與光電特性上之影響，且於實驗上已證實此技術為一簡單且快速的方法。並可大量的製作出低成本、低耗能、高光電響應之硫化鎘光偵測器。於光學特性上，絕大部分的準分子雷射光 (波長 248 奈米) 將會被淺層 (約 50 奈米) 之硫化鎘所吸收完，亦即非常靠近於上方之指狀電極，將有利於電訊號之輸出。於材料特性上，雷射退火後之硫化鎘具有較佳的結晶特性且於其內部之差排與缺陷密度亦會有所下降，如此便可大幅的降低光激載子再結合機率，提升此元件於光電特性上之表現。於光電轉換之特性上，我們已成功的證實此具有良好結晶性之硫化鎘元件於極低的施加偏壓下仍對於光源強度極為敏感，使得此元件在極弱光強度之環境中，仍具有極佳的光電響應能力與偵測能力。相較於市售數位相機之感光元件，此表面改質之硫化鎘元件可於較低的施加偏壓 (1 毫伏特) 且無需光劑量累積之情況下，便可於極短的時間內快速的建構出清晰之弱光影像。可以預期此雷射退火之硫化鎘元件將非常適用於極微量可見光強度變化之檢測亦或是於極弱光強度之環境中需

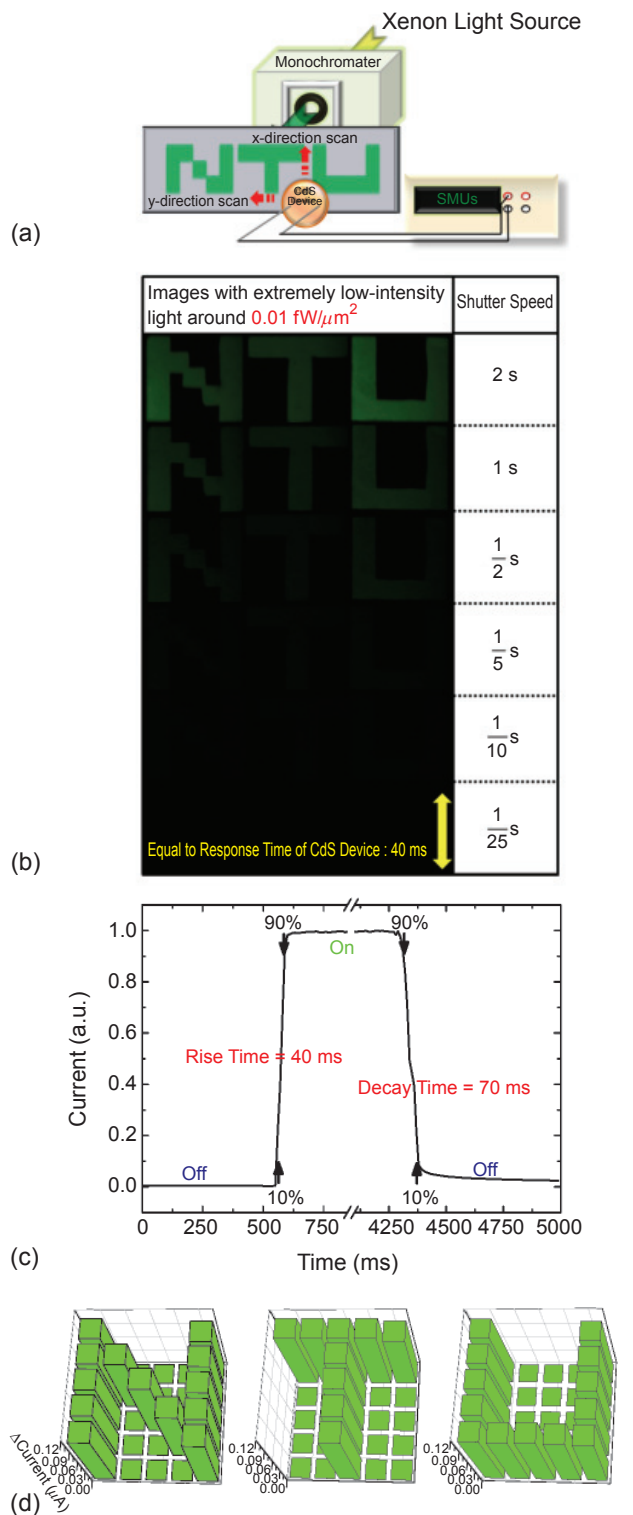


圖 6. (a) 硫化鎘元件之弱光影像偵測能力測試實驗架構示意圖。(b) 以數位相機於不同快門速度下所拍攝之弱光($10^{-2} \text{ fW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) 影像。(c) 硫化鎘元件之響應時間。(d) 表面改質之硫化鎘元件於極低操作偏壓 (1 毫伏特) 下所掃描建構出之弱光影像。

長時間拍攝之相關應用上。此外，我們亦認為此具有高光子能量且無須真空環境與精準氣氛控制之雷射退火表面改質技術亦可適用於各種材料之上，預期可以此方法開發與製作出符合各個光波段偵測之低耗能、高靈敏度光偵測器。

參考文獻

1. Electrophysics Corporation (USA), Electrophysics, Inc., July 2014, <http://www.nightvisioncameras.com/>
2. A. Rogalski, *Infrared detectors: an overview*, Infrared Phys. & Technol., **43**, 187(2002).
3. D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw-Hill, 2003.
4. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1997.
5. ALLGUY international Corporation (Taiwan), ALLGUY, Ltd., July 2014, <http://www.newtouch.com.tw/>
6. A. Zukauskas, M. Shur, R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting*, Wiley, 2002.
7. X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, A. J. Heeger, *High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm*, Science, **325**, 1665(2009).
8. J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, E. H. Sargent, *Fast, sensitive, and spectrally tuneable colloidal-quantum-dot photodetectors*, Nature Nanotechnology, **4**, 40(2009).
9. Hamamatsu Corporation (USA), Hamamatsu, Inc., July 2014, <http://www.hamamatsu.com/>
10. Digi-Key Corporation (USA), Digi-Key, Inc., July 2014, <http://www.digikey.com/> [Online]
11. H. Zhu, C. X. Shan, L. K. Wang, J. Zheng, J. Y. Zhang, B. Yao, D. Z. Shen, *Metal–Oxide–Semiconductor-Structured MgZnO Ultraviolet Photodetector with High Internal Gain*, J. Phys. Chem. C, **114** (15), 7169(2010).
12. G. Konstantatos, J. Clifford, L. L. Levina, E. H. Sargent, *Sensitive solution-processed visible-wavelength photodetectors*, Nature Photonics, **1**, 531(2007).



林耕德先生為國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所博士班學生。

Keng-Te Lin is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National

Taiwan University.



陳學禮先生為國立台灣大學光電工程博士，現任台灣大學材料科學與工程學系教授。

Hsuen-Li Chen received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Taiwan University. He is

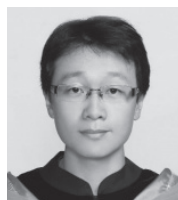
currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.



賴宇紳先生為國立清華大學電子工程博士，現任為國家實驗研究院國家奈米元件實驗室副研究員。

Yu-Sheng Lai received his Ph.D. in electronics engineering from National

Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at National Nano Device Laboratories National Applied Research Laboratories.



曾紹欽先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士，現任國家同步輻射研究中心實驗設施組助研究員。

Shao-Chin Tseng received his Ph.D. in materials science and engineering from

National Taiwan University. He is currently an assistant scientist in the experimental facility division of National Synchrotron Radiation Research Center.