

# 埋藏於氧化層的矽奈米微晶增益金氧半光偵測器

## Enhanced Photoresponse of a Metal-Oxide-Semiconductor Photodetector with Silicon Nanocrystals Embedded in the Oxide Layer

謝嘉民、劉士嘉

Jia-Min Shieh, Shia-Chia Liu

本文介紹於 *p*-型矽基板覆蓋含矽奈米微晶之奈米孔洞氧化矽複合光吸收層之二端金—氧—半 (MOS) 結構光偵測器。在逆偏壓下，320–1800 nm 波段的光都可觀察到響應電流，最高光電轉換效率可達 160%，其可解釋為此奈米量子點光偵測器操作在逆偏壓時，由於矽基底形成反轉層，且其上之奈米結構膜會捕獲正電荷，而增強載子由反轉層注入到上電極，此效應如同電晶體中載子由射極注入集極。最終形成奈米膜中產生之光激電流被放大之效應。

The work reported a two-terminal metal-oxide-semiconductor photodetector for which light is absorbed in a capping layer of silicon nanocrystals embedded in a mesoporous silica matrix on *p*-type silicon substrates. Operated at reverse bias, enhanced photoresponse from 320 to 1800 nm was observed. The highest optoelectronic conversion efficiency is as high as 160%. The enhancements were explained by a transistorlike mechanism, in which the inversion layer acts as the emitter and trapped positive charges in the mesoporous dielectric layer assist carrier injection from the inversion layer to the contact, such that the primary photocurrent could be amplified.

### 一、前言

光偵測器<sup>(1)</sup> 目前已廣泛地被應用，在生物醫學<sup>(2)</sup> 至光儲存<sup>(3)</sup> 等方面都有所貢獻。雖然矽材料在晶片製作等領域非常成功，但由於其能隙型態為 1.1 eV 大小的間接能隙，至今無法在光電轉換的領域上有元件程度的應用。在奈米尺度下，矽材料的電

子能階和其粒子大小的相關性使其極有可能成為下個世代的光電元件<sup>(4)</sup>。特別值得注意的是，現今有兩種矽製作的材料在紫外光至紅外光的波段被證實有較強的光響應：(1) 埋藏至二氧化矽內的矽奈米粒子結構 (矽奈米粒子大小為 1–2 nm)<sup>(5)</sup>，(2) 奈米孔洞二氧化矽<sup>(6,7)</sup>。

光偵測器元件的光響應放大效應也是值得討論

的課題，即使起始量測到的光電流不大，藉由此效應卻可得到可觀的光電流響應<sup>(8)</sup>。已知這類型的元件有：雪崩型光偵測器<sup>(9)</sup>(avalanche photodiodes)、光電晶體 (phototransistors)<sup>(10)</sup>、光金屬氧化層半導體場效電晶體<sup>(11)</sup> (photo-metal-oxide semiconductor field-effect transistors) 等。

本文敘述二端金-氧-半 (MOS) 結構光偵測器的光增益響應情形，元件中埋藏於奈米規則孔洞二氧化矽 (mesoporous silica, MS) 薄膜的半導體奈米微晶覆蓋層，在照光時產生光激載子，這些載子被奈米孔洞氧化矽結構表面的氧缺陷所捕捉。此元件電流放大機制類似於傳統的光電晶體：載子由射極 (即元件反轉層) 注入到集極。而殘留於 MS 層中的電洞進一步吸引電子由反轉層注入氧化銻錫電極，因而造成光激電流被放大之效應。

## 二、研究方法及成果

元件結構如圖 1 所示，先在 *p*-型矽基板上形成 220 nm 厚的奈米規則孔洞二氧化矽薄膜作為矽奈米粒子沉積的模板，再利用電漿沉積技術成長矽奈米微晶<sup>(12)</sup>。將此元件之奈米孔洞二氧化矽層結構部分以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析，所得影像如圖 1 的嵌入圖片，可看到明顯的晶格像 (lattice

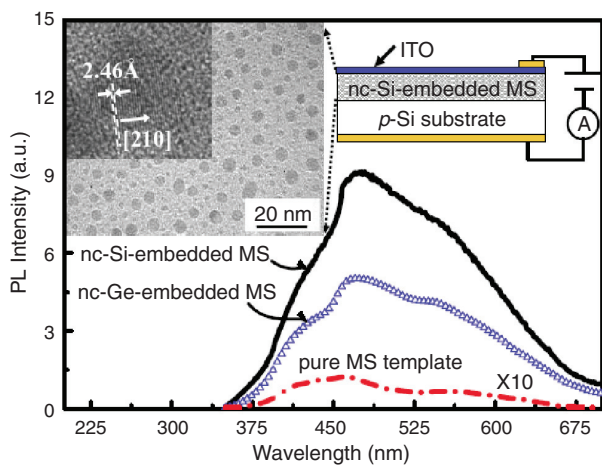


圖 1. 埋藏矽或鍺奈米微晶的奈米孔洞二氧化矽層光激螢光圖形及元件結構圖。嵌入圖為元件截面的穿透式電子顯微鏡影像圖，可見到高密度矽奈米微晶。

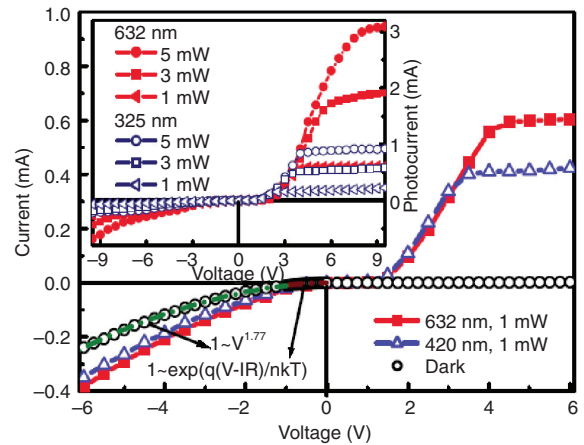


圖 2. 元件在不同光照條件下的電流電壓特性曲線。整流比在  $\pm 3$  V 約 87。

fringes)，表示此矽奈米粒子具有高的結晶品質，矽結晶尺寸約為 2–5 nm，其密度可達  $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。最後，於奈米孔洞二氧化矽層上沉積一氧化銻錫 (indium tin oxide, ITO) 層，且隨後分別於 *p*-型矽基板與氧化銻錫層的表面上設置一電性連接點，以完成一金氧半結構的紫外光偵測器，如圖 1 所示，完成的元件面積大小為  $2 \times 2.5 \text{ mm}^2$ 。

圖 1 的下半部為此一元件光激螢光強度 (photoluminescence) 對波長的圖形。埋藏矽奈米微晶的奈米規則孔洞二氧化矽薄膜在 2.7 eV (=460 nm) 能量位置有一相當寬的峰值。同樣的，不論是埋藏有鍺奈米微晶或是單純只有奈米規則孔洞二氧化矽薄膜的元件都有類似的光激發輻射圖形<sup>(12)</sup>，但強度遠不如前者。其意謂光激發輻射不是與埋藏量子點之量子侷限效應有關。我們認為所觀測到的光激發藍光乃是奈米規則孔洞二氧化矽薄膜中中性的氧缺乏缺陷 ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ )<sup>(13)</sup> 之表面能階作用造成的。埋藏於奈米規則孔洞二氧化矽薄膜的半導體奈米微晶在照光時產生光激載子，這些載子被晶體表面的氧缺陷所捕捉，電子電洞對重新結合後發出高強度、波長為 460 nm 的光激發輻射。另外，在 550–575 nm 波段中發現有另一強度較低的峰值，推測是由於具雙氧鍵結量子點之量子侷限效應所關聯能帶躍遷所造成<sup>(14)</sup>。

元件在低順偏壓 (0 至 -0.9 V) 範圍內的 *I-V* 特性相當符合參考文獻 15 提出的方程式。圖 2 顯示

比對方程式得到元件模型可由電阻約 75 kΩ 與二極體 (具 ideality factor 2.1) 串聯所描述。在更高電壓範圍，其光電流大小正比於  $V^{1.77}$ ，這表示空間電荷侷限電流主導此  $I-V$  特性<sup>(16)</sup>。在正偏壓 (0 至 -6 V) 的部分，420 及 632 nm 波段、強度 1 mW 的光僅造成微弱的電流響應。

在元件施加逆偏壓電壓後，我們觀察到完全不同的電壓電流特性。在 320–1150 nm 波段的光照條件 (在此只列出幾個特定波長的光照條件) 及 1.5 V 的偏壓下，原本和暗電流大小幾乎相同的光響應電流急劇上升。在未達飽和電流 ( $I_s$ ) 的情形下，光電流的大小和增加的電壓呈線性的關係。我們也注意到隨著固定波長入射光強度的增加，飽和電流的大小也隨之增加。在同樣的光強度下，長波長的入射光有較大的光響應 (如圖 2 嵌入圖)。

圖 3 整理出各個波長對應的光響應強度，針對結構為 ITO/nc-Si-embedded MS/p-Si 元件分別量測在 +5 V 及 -5 V 的光響應強度，值得注意的是，在圖 3 中 900–1100 nm 有相當明顯的光電流響應，尤其是在波長為 940 nm 時更高達 6 A/W。我們推測可能有雪崩反應 (avalanche effect)<sup>(9)</sup>，但詳細光電流增益機制仍待更詳細之分析與釐清。此 MOS 矽量子點光偵測器之光電流響應頻譜也顯示極有趣之震盪現象。我們在含矽量子點之奈米孔洞氧化矽複合材料上製作金屬指叉狀電極 (inter-digital)，形成金-半-金 (MSM) 光偵測器，量測其光電流響應 (圖 4)，也發現此震盪現象，其不是介面干涉現

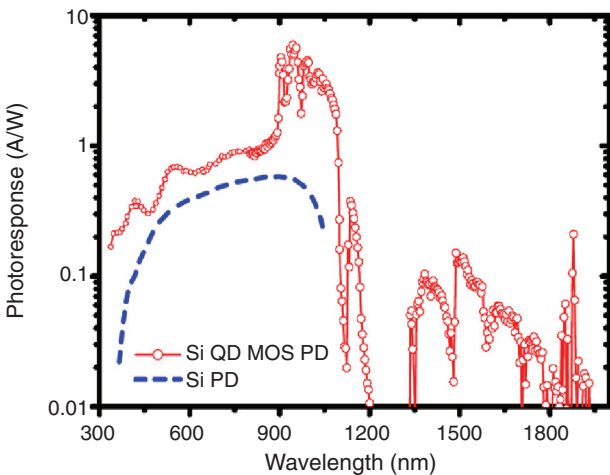


圖 3. 元件對不同波段光的響應頻譜。

象，目前我們朝激子與介面聲子交互作用機制作進一步研究。

在 1.3 μm–1.5 μm 波段也量測到高達 0.2 A/W 的光電流響應，這甚至優於文獻報導之銻量子點光偵測器之光電流響應，0.08 mA/W<sup>(17)</sup>。由於一般量子點光偵測器內之量子點較大，所以產生較小量子帶內能隙，應用於遠紅外光偵測<sup>(18)</sup>。穿透吸收譜量測結果證實我們的奈米結構化矽薄膜中由於埋藏 3–4 nm 量子點，可誘發近紅外光激量子帶內能隙躍遷效應<sup>(18, 19)</sup>，而能有顯著光通訊波長之吸收 (圖 5)，產生明顯光電流效應。

如圖 6 所示，此元件的響應時間約為 10 ns，其假設由同類型材料之非輻射生命週期 2.5 奈秒所侷限<sup>(20)</sup>，此反應時間較光導型光偵測器快上許多<sup>(5, 8)</sup>，因此我們排除了此元件是以光導放大機制為主的可能性<sup>(5, 8, 21)</sup>。

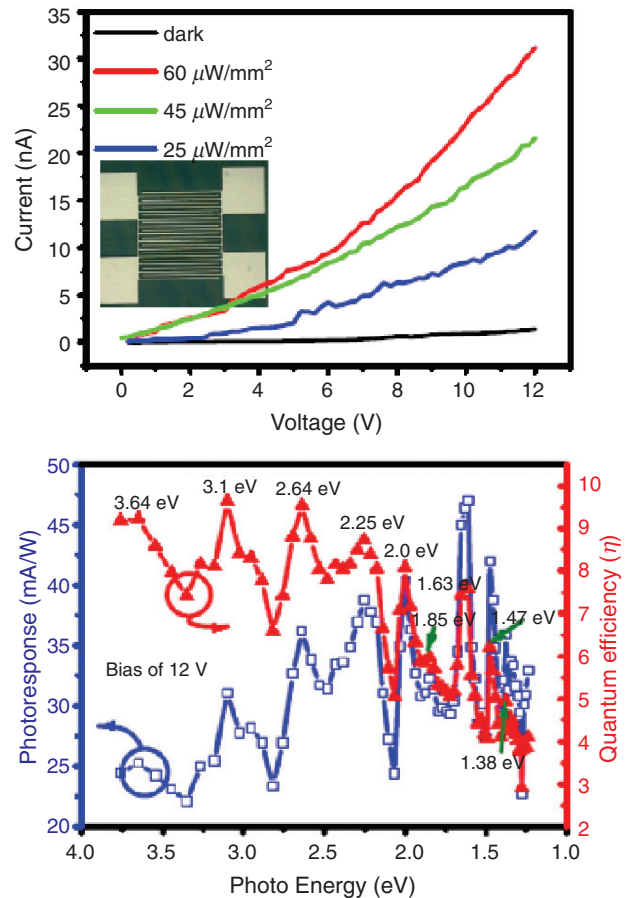


圖 4. MSM 光偵測器之光電流與偏壓關係圖 (上圖)，此元件對不同波段光的響應頻譜 (下圖)。

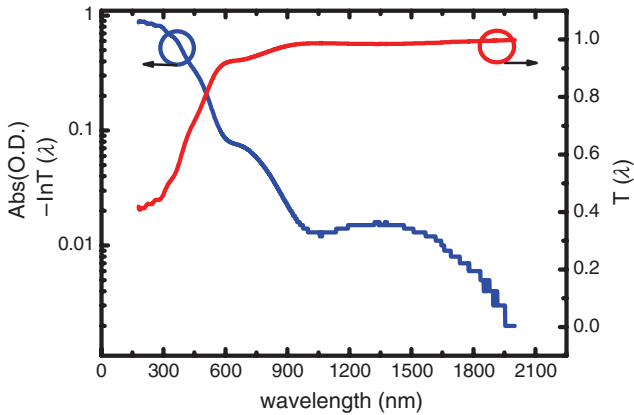


圖 5. 含矽量子點之奈米孔洞氧化矽複合材料之光穿透譜圖，其顯示在長波長 (1.3  $\mu\text{m}$ –1.5  $\mu\text{m}$ ) 有吸收反應。

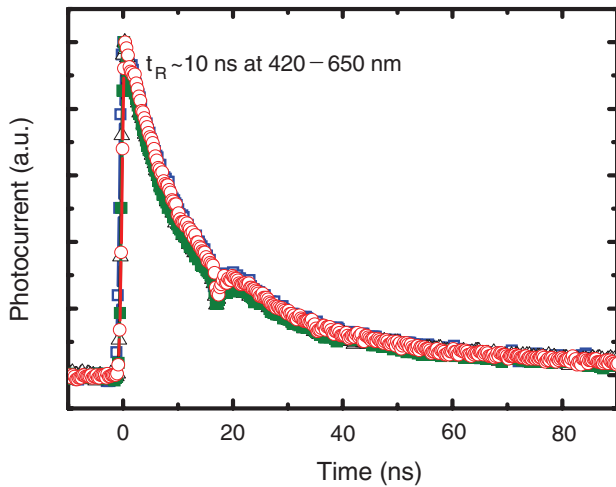


圖 6. MOS 光偵測器在不同波長光照條件下的反應速度測試。

從上述的各種實驗證據可推論出以下的機制可用來解釋為何偵測器的轉換效率可大於 100%。請參考圖 7 所示，如同一 MOS 電容結構，在未照光時，由於元件在逆向偏壓下感受到一能量阻障，大量的電子累積在矽基材／奈米孔洞二氧化矽介面，形成一  $n$  型的反轉層，故暗電流極低，表現出二極體的特性。在照光後，若入射光子的能量符合表面能階之電洞基態 ( $E_h^0$ ) 至電子基態 ( $E_e^0$ ) 或是電洞基態 ( $E_h^0$ ) 至電子受激態 ( $E_e^*$ ) 間的能差<sup>(14)</sup>，則在光照的情形下，受激至電子基態 ( $E_e^0$ ) 或電子受激態 ( $E_e^*$ )

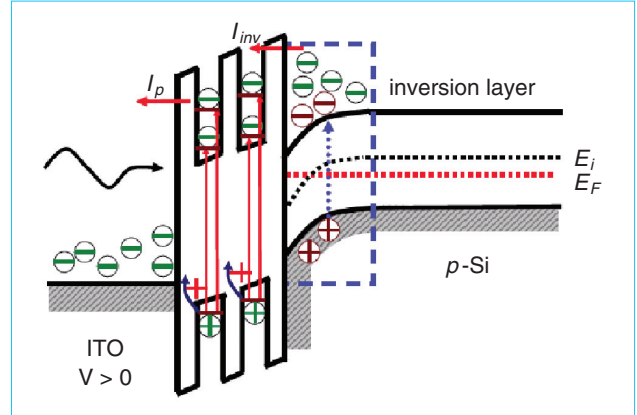


圖 7. MOS 光偵測器元件在逆偏壓下的能帶圖，圖中的  $I_p$  與  $I_{inv}$  分別代表光激電流和注入電流。

的電子會穿隧至氧化銻錫端電極，而電洞則會被 Si-O 表面能階所捕捉。

這些殘留於奈米規則孔洞二氧化矽薄膜的電洞<sup>(22)</sup> 將進一步吸引電子穿過奈米規則孔洞二氧化矽薄膜到達氧化銻錫層，因此最後所量得的光電響應電流來源可分為兩個部分，也就是光激電子及再注入的電子。這種電流放大的機制類似傳統的光電晶體<sup>(10)</sup>。此外，在 425 及 580 nm 兩波段得到的光電響應峰值可解釋為此矽氧奈米結構物之前述兩共振能帶結構<sup>(4, 14, 22)</sup>。

若開極外加電壓由正轉負，則受激電子向矽基板方向移動。不同的是，電子在移動過程中會和矽基板表面累積的電洞複合，故載子的傳輸大為減少。同時在此偏壓下，光激電洞向氧化銻錫層方向移動，但因大量的光激電洞被 Si-O 表面能階所捕捉，所以量測到的光響應電流和暗電流相去不遠。

### 三、結論

本研究計畫製作了 ITO/nc-Si-embedded MS/p-Si 結構的增強型光偵測器，其響應範圍為紫外至可見光波段。也對光電響應的放大機制作出解釋：逆偏壓時累積在矽基材／奈米孔洞二氧化矽介面的電子，經由高密度之量子點穿隧至正極，而缺陷捕捉的光激電洞進一步造成電子的移動，造成光電流響應的放大。

## 參考文獻

1. P. Yu, J. Topolancik, and P. Bhattacharya, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **40**, 1417 (2004).
2. H. Ouyang, C. C. Striemer, and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163108 (2006).
3. F. Gan, L. Hou, G. Wang, H. Liu, and J. Li, *Materials Science and Engineering*, **B76**, 63 (2000).
4. M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 197 (1999).
5. O. M. Nayfeh, S. Rao, A. Smith, J. Therrien, and M. H. Nayfeh, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **16**, 1927 (2004).
6. J. P. Zheng, K. L. Jiao, W. P. Shen, W. A. Anderson, and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 459 (1992).
7. M. K. Lee, C. H. Chu, Y. H. Wang, and S. M. Sze, *Optics Letters*, **26**, 160 (2001).
8. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., New York: Wiley, 743 (1981).
9. R. McClintock, A. Yasan, K. Minder, P. Kung, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 241123 (2005).
10. A. Elfving, M. Larsson, G. V. Hansson, P. O. Holtz, and W.-X. Ni, invited paper in *Optoelectronics of Group-IV-Based Materials, Proceedings of the Materials Research Society*, **770**, I2.2, San Francisco (2003).
11. A. Elfving, A. Karim, G. V. Hansson, and W.-X. Ni, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 083510 (2006).
12. A. T. Cho, J. M. Shieh, J. Shieh, Y. F. Lai, B. T. Dai, F. M. Pan, H. C. Ku, Y. C. Lin, K. J. Chao, and P. H. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, G143 (2005).
13. J. Y. Zhang, X. M. Bao, Y. H. Ye, and X. L. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1790 (1998).
14. A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 097401 (2002).
15. T. A. Burr, A. A. Seraphin, E. Werwa, and K. D. Kolenbrander, *Phys. Rev.*, **B56**, 4818 (1997).
16. M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, Shigeyasu Uno, Z. A. K. Durrani, and W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182101 (2005).
17. B. C. Hsu, S. T. Chang, T. C. Chen, P. S. Kuo, P. S. Chen, Z. Pei, and C. W. Liu, *IEEE Electron Device Letters*, **24** (5), 318 (2003).
18. B. C. Hsu, C. H. Lin, P. S. Kuo, S. T. Chang, P. S. Chen, C. W. Liu, J. H. Lu, and C. H. Kuan, *IEEE Electron Device Letters*, **25** (8), 544 (2004).
19. J. L. Liu, W. G. Wu, A. Balandin, G. L. Jin, and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (2), 185 (1999).
20. Y. L. Liu, W. Z. Lee, J. L. Shen, Y. C. Lee, P. W. Cheng, and C. F. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6350 (2004).
21. S. K. Zhang, W. B. Wang, I. Shtau, F. Yun, L. He, H. Morkoc, X. Zhou, M. Tamargo, and R. R. Alfano, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4862 (2002).
22. S. H. Choi and R. G. Elliman, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3987 (1999).

- 
- 謝嘉民先生為國立交通大學光電工程研究所博士，現任國家實驗研究院國家奈米元件實驗室研究員。
  - 劉士嘉先生為國立交通大學光電工程研究所學生。
  - Jia-Min Shieh received his Ph.D. in electro-optics from National Chiao Tung University. He is currently a researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratory .
  - Shia-Chia Liu is currently a M.S. student in the Institute of Electro-Optics in National Chiao Tung University.