

全真空製備之高度可靠鈣鈦礦感光二極體

Highly durable perovskite photodiode processed with all-vacuum fabrication

施淳仁^{1,2} 和 劉舜維^{1,2}

¹明志科技大學工程學院、²明志科技大學有機電子研究中心

摘要

鈣鈦礦(Perovskite)感光二極體近年展現低成本、高度可調控能隙、以及高吸收係數等本質優勢，但在導入實際應用上仍面臨許多關鍵挑戰，如影像捕捉應用面臨雜訊控制、陣列均一性與長時操作穩定等問題。本文提出一種全真空順序熱蒸鍍新式製程，建構「三明治」同質接面結構以解決上述問題——在鈣鈦礦有機前驅物前後分別引入無機鹵化物前驅物，並以額外的鹵化物複合層作為上層反應物。此一介面工程能有效鈍化鈣鈦礦晶體表面缺陷、調整其能帶對位，同時提供平整薄膜形貌，使元件呈現高感測能力同時保持低背景雜訊。本文採用之真空蒸鍍技術避免常見溶劑相容性與殘留問題，亦與既有薄膜工業的量產製程設備條件相容，提供鈣鈦礦感測器走向製程化、陣列化的務實途徑。

關鍵詞：鈣鈦礦、感光二極體、可量產技術

Abstract

Perovskite photodiodes (PDs) have demonstrated inherent advantages, including low cost, a highly tunable bandgap, and a high absorption coefficient, in recent years. However, their application in practical image capture still faces key challenges, such as noise control, array uniformity, and long-term operational stability. This paper proposes a novel all-vacuum sequential thermal evaporation process to construct a "sandwich" homogeneous interface structure to address these issues: inorganic halide precursors are introduced before and after the organic perovskite precursor, with an additional halide composite layer serving as the upper reactant. This interface engineering effectively passivates perovskite crystal surface defects, adjusts its bandgap alignment, and provides a flat film morphology, enabling the device to exhibit high sensing capability while maintaining low background noise. The vacuum evaporation technology employed in this paper avoids common solvent compatibility and residue issues and is compatible with existing mass-production process equipment in the thin-film industry, providing a pragmatic path for the industrialization and perovskite array sensors.

Keywords : perovskite, photodiode, 、 mass-producible technology

1. 前言

光電感測元件是影像感測的核心組成元件，它被用來將入射光子訊號轉換為可讀取的電訊號。目前，基於無機半導體，例如矽 (Silicon) 或 III-V 族化合物半導體，被用作光電探測器的主要感光材料。尤其是基於互補式金氧半導體影像感測器 (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS; CMOS image sensor, CIS) 的矽光電感測二極體，其高效性能、成熟加工技術以及與其他電子零組件的高度整合性，佔據了大部分的光電探測器市場份額。基於上述光電探測器技術並結合 CMOS 背板架構，目前已經開發出具備高靈敏度和高響應速度的光電感測器，這項技術也已廣泛被應用於消費性電子產品、行動裝置、車載設備和監控系統等。

儘管基於矽半導體材料技術已逐漸成熟且普及，並取得了巨大的商業成功，矽光電探測器仍面臨許多技術上的限制[1-4]。舉例來說，在弱光條件下容易表現失真、感測頻譜受限難以延伸(響應波長介於300 ~ 1100 nm)、像素尺寸微縮限制、以及彩色濾光片造成入射光強度損失等(多數無機半導體材料由於其寬頻吸收特性，需要額外使用紅色、綠色和藍色濾光片陣列來分辨色彩)，都顯示過去的感測架構逐漸面臨物理與系統瓶頸，亦伴隨成本上升與雜訊抑制的權衡。尤其當固定 CMOS 影像感測器的陣列尺寸時，實現高解析度影像感測器的唯一途徑便是透過縮小像素尺寸手段來達到。然而，以目前材料和設計架構而言，實現奈米級影像解析度的影像感測器極為困難且昂貴。一旦縮小單一像素物理尺寸，便伴隨著降低動態範圍、矩陣填充因子、低光強下的靈敏度以及訊號雜訊比。換言之，當像素本身過小，由於雜訊電流的存在，便無法使用現有晶片有效讀取感測光電訊號。此外，儘管矽的價格在過去幾十年中顯著下降，但化合物半導體仍然相當貴。這些無機半導體材料往往需要昂貴生長與加工工藝條件，例如需要高真空生長環境、高能量退火、

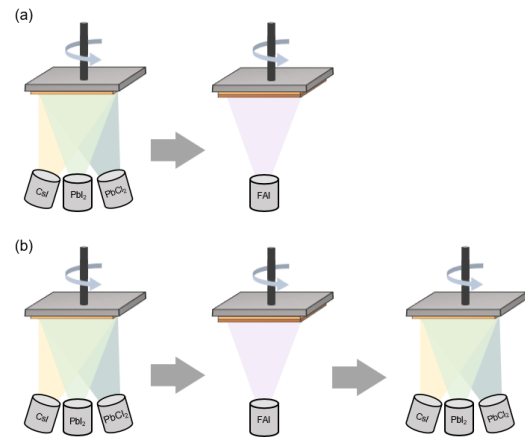


圖1、以傳統雙層堆疊(a)以及三層堆疊(b)鈣鈦礦前驅物之熱蒸鍍流程示意圖。注意：為避免材料相互汙染，特將無機前驅物與有機前驅物空間上隔離。和複雜的光刻圖案化技術。這些特性都不適用於柔性穿戴式感測器等先進應用。

鹵化鈣鈦礦 (Halide perovskite) 半導體材料憑藉其可調控能隙、高吸收係數與長激子擴散長度等特性，近年被視為可與矽互補或在特定場域取代之材料體系[5-9]；然而，要進入「影像級系統應用」，鈣鈦礦感光元件之暗電流與雜訊機理控制、像素間一致性與可量產製程仍是關鍵門檻[9-13]。在半導體製程面上，物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD) 如熱蒸鍍技術已證實具有均勻、可監控、可放大等優勢，充分應用在薄膜光電產業中 (如 OLED、CdTe/CIGS 商業應用)。從近年經濟效益評估指出，在動態沉積率足夠以及加工設計合理下，真空氣相製程在成本與產能上可與溶液法相競爭，甚至更有利於大面積一致性生產與源頭前驅物管理，對於大面積感測、成像陣列製作尤其重要[14-19]。本文即依循此脈絡，提出一套全真空順序蒸鍍製備之鈣鈦礦 PD 結構，透過同質界面與介面工程，同時解決鈣鈦礦缺陷、能帶與均一性三個面向，並以一系列表徵量測予以驗證。

2. 方法

鈣鈦礦薄膜元件製備如下：首先在圖案化導電基板上 (ITO 玻璃)，在低於 10^{-6} Torr 等級真空

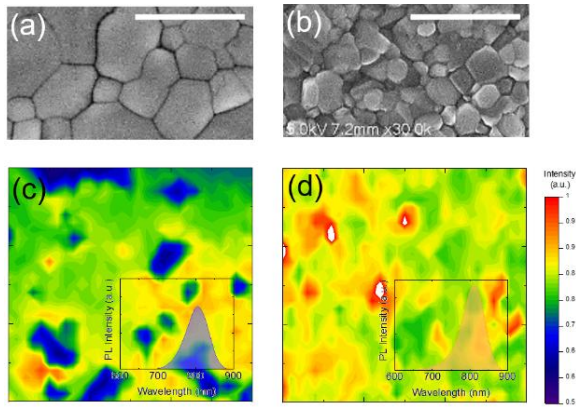


圖2、基於雙層堆疊(a)(c)以及三層堆疊(b)(d)熱蒸鍍鈣鈦礦薄膜之 SEM 影像(a,b)以及 PL mapping(c,d)影像。

SEM 影像中顯示晶粒尺寸較小。環境下，熱蒸鍍 Spiro-TTB 作為電洞傳輸介面層。接著，將無機鹵化物三源共蒸鍍形成複合薄膜（包含碘化銻 CsI、碘化鉛 PbI_2 、氯化鉛 $PbCl_2$ ），再於一獨立蒸鍍腔內沉積有機鹵化物，甲脒碘化物(Formamidinium Iodide, FAI)，形成對照組。相比於常見雙層堆疊，額外再以相同組成之無機鹵化物複合物重複覆蓋，完成鈣鈦礦反應物推疊之「三明治」式前驅物結構，則為本文實驗組，兩者對照見圖1。在電子傳輸層則採用 富勒烯(C_{60})、氟化鋰(LiF)、氟化鋰3',3'',3'''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三([1,1'-聯苯]-3-脞)) (CN-T2T)之複合式疊層結構，上電極為 Ag。製程末段以 $135\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ 單次退火完成晶化與界面重整，並於手套箱內完成封裝。

在形貌與均一性上，將透過掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察鈣鈦礦薄膜橫截面與表面特徵，並配合光致發光影像 (Photoluminescence mapping, PL mapping) 來檢視其非輻射復合缺陷與空間均勻性。此外，本文也透過紫外光電子能譜量測 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)，進一步解析不同鈣鈦礦反應物的薄膜表面功函數、價帶結構、以及能級排列。在整體元件光電特性表現驗證，基礎電特性 J-V 量測外，為避免僅以暗電流推估而低估噪聲貢獻，也量測噪聲電流頻譜以量化絕對感測度 (Specific Detectivity, D^*)。此外，為了評估本技術作為導入

表1、不同頂層厚度對鈣鈦礦薄膜 UPS 影響

	VBM (eV)	Eg (eV)	CBM (eV)
Control (0)	5.48	1.53	3.95
Sandwich (20)	5.60	1.54	4.06
Sandwich (40)	5.65	1.54	4.11
Sandwich (70)	6.03	1.55	4.48

實際應用可行性，本文也遵循 ISOS-L-1 準則[20]，觀察元件在連續光照下的操作穩定性。

3. 結果

3.1 形貌缺陷與形貌

首先以 SEM 影像解析兩種蒸鍍製程對於鈣鈦礦薄膜的差異，結果如圖2所示。圖2a 和圖2b 分別為雙層以及三層製程條件下沉積的鈣鈦礦晶體形貌和結構差異，可以看到雙層鈣鈦礦晶體的晶粒尺寸分佈較不一致，從小於100 nm 的小晶粒到大於500 nm 的大晶體均有分佈，並且可以看到明顯的晶界間隙。然而，三層製程下的晶體形貌與 SEM 俯視圖截然不同，其晶粒尺寸更小，影像對比度更高。可以推斷，在完成退火結晶過程後，額外引入的第三層無機前驅體在薄膜表面形成結晶成核點，而不是完全擴散至鈣鈦礦薄膜晶體內部。此外，額外的無機前驅物能夠有效作為裝飾層填平底層鈣鈦礦薄膜不規則的表面，減少晶界缺陷裸露同時降低粗糙度，並為後續膜層結構提供更平坦的基礎。

為進一步評估鈣鈦礦薄膜性質，我們透過 PL mapping 影像來解析非輻射復合缺陷密度分布，並將結果對比於圖2c 和圖2d。從量測結果來說，與 SEM 觀察到的表面形貌相符，雙層製程鈣鈦礦薄膜存在許多局部性的低強度放光區域(圖中以藍色表示)，可歸因於鈣鈦礦晶體的非輻射陷阱中心，並且應盡量減少這些非輻射缺陷。然而，以三層製程製備之鈣鈦礦薄膜與此結果形成鮮明對比，

不只表現出更高的均勻性，沒有出現低強度的局部區域，整體放光強度亦增強(請見圖中插圖)。從此結果表明，在蒸鍍鈣鈦礦薄膜上方額外引入過量無機前驅物，可在無需外加鈍化分子的情況下，以乾式同質物「原位」重塑表面，有效鈍化晶體表面缺陷，有效抑制整體非輻射複合損失。

3.2 能帶分析

以元件操作原理來說，在不額外施加外部偏壓下，通常可以有效抑制背景電噪聲生成，因此若能在此操作條件下有效將光響應電荷提取到相對應電極上，便可大幅提升整體感測能力。換言之，為了能夠獲得良好的電荷提取能力，鈣鈦礦與界面材料的能階匹配更顯重要。為了進一步了解鈣鈦礦介面的電荷提取效率，我們透過量測鈣鈦礦 UPS 圖譜，以深入了解介面電子結構，並與元件結構中相鄰層關係(即為電子傳輸層)。從 UPS 量測過程，二次電子截止能量提供了費米能階 (Fermi level, E_F) 相對於真空的功函數 (Work function, W_F) 演化資訊，而訊號起始則代表了價帶 (Valence band maximum, VBM) 以及 E_F 之間能量差異。在此，我們將上層無機鹵化物複合材料的厚度從 0 nm (雙層製程) 一路增加至 70 nm (三層製程)，透過改變其對導帶 (Conduction band minimum, CBM) 的影響，進一步探討元件電子萃取的結果，相關數據統整於表 1 中。相較於雙層製程的標準鈣鈦礦薄膜的 CBM，當在其上方額外建構無機複合材料時，可以觀察到 CBM 能階逐漸移動。當厚度分別為 20 nm、40 nm 和 70 nm 時，CBM 能階一路降低，分別變為 -4.06 eV、-4.11 eV 和 -4.48 eV。考量接續材料為電子傳輸層材料，如此能階向下移動可以有利於電子向相鄰電子傳輸層的提取，推測將提高元件光電流萃取。事實上，這與後續在元件特性中觀察到的結果一致，即採用額外無機複合材料不僅鈍化表面缺陷，更提升整體光電表現。

3.3 元件表現

綜合上述薄膜分析，可以推斷覆蓋額外無機鈣鈦礦前驅物於雙層製程，將有效抑制缺陷生成，並且有助於光電流產生。因此，我們以不同上層無機鹵化物複合材料的厚度製備了感光二極體元件，如圖 3a 所示。我們透過全真空製程陸續堆疊功能性薄膜，並將元件整體結構設計為 p-i-n，其中 2,2',7,7'-四(N,N-二對甲苯基)氨基-9,9-螺二芴 (Spiro-TTB) 作為電動傳輸層、 C_{60} 則是電子傳輸層、LiF 作為缺陷鈍化材料、CN-T2T 則是激子阻擋層、以及 Ag 作為上電極。首先研究了電流密度 (J) 與操作電壓 (V) 特性關係，各元件暗電流特性表現如圖 3b，整體來說暗電流確實在覆蓋額外無機反應物後，暗電流可以有效下降，雙層和三層製程的鈣鈦礦最佳元件暗電流密度分別為 $7.685 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$ 和 $1.31 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$ 。然而，若分別統計基於兩種製程的 20 個獨立元件，可以看到極大的特性分布，說明雖然由雙層和三層製程所製備的元件均呈現相近的最佳化最低暗電流表現，但三層製程所製備的元件暗電流密度分佈更為集中 (兩者數據平均值相差甚)。這個結果與圖 2 PL mapping 觀察到的圖像結果相符，即三層蒸鍍製程具有更加平坦且一致的表面形貌。在此，也可以推斷，三層連續蒸鍍製程所製備的感光二極體可以有效降低異常元件，降低製程不良率，有利於大面積、均勻地大量生產運用，從而實現工業化應用。我們進一步探討採用兩種不同製程製備的鈣鈦礦元件，從圖 3c 外部量子效率 (EQE) 頻譜可以有效評估整體薄膜堆疊元件的光電流生成效率。可以觀察到採用三層製程的鈣鈦礦元件在整個可見光譜範圍內均表現出超過 80% 的 EQE，不同於雙層製程元件，在響應波長超過 550 nm 之後 EQE 便急劇下降。雖然三層製程元件整體效率較雙層製程元件表現更加，在此額外解釋紅光波段的效率損失，此現象主要由薄膜光學干涉現象引起。由於當薄膜厚度過低時，其光學性質超出傳統比爾-朗伯定律，光場強度及其對應的吸收效率主要

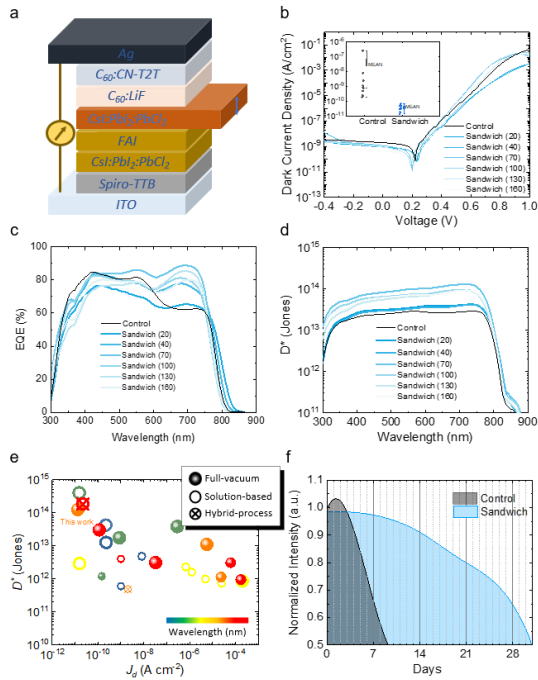


圖3、不同頂層無機前驅物厚度之熱蒸鍍鈣鈦礦薄膜對感光二極體元件特性影響。(a)元件結構示意圖。(b)元件偏壓暗電流特性。(c)外部量子效率頻譜。(d)絕對感測度特性表現。(e)以及 PL mapping(c,d)影像。SEM 影像比例尺為0.5微米。(f)封裝元件在持續一個月穩定性測試中光電響應器結構與性能取決於所建構共振腔，並非材料本質特性。

任何「感測器元件」(例如光電二極體便是一種針對光的感測單元)，最基礎的性能指標即是其感測度。更加直觀地說，就是輸入與輸出訊號的轉換效率，以及其與輸出雜訊的比值。對於感光元件而言，這項指標傳統上以雜訊等效功率(Noise equivalent power, NEP)來進行表示，而將面積以及頻率考量過後的參數即以表示 D^* 。最終透過計算，可以比較不同蒸鍍製程元件的 D^* ，如圖3d所示。可以看到所有鈣鈦礦元件都實現超過 10^{12} Jones 的優異表現，並且涵蓋整個可見光頻譜區域，展現了鈣鈦礦材料在可見光感光應用的巨大潛力。尤其，當上層鈣鈦礦前驅物厚度為 70 nm 表現最為優越，以人眼視覺最為敏感的550 nm 波長下，三層(70 nm)和雙層(0 nm)蒸鍍製程的鈣鈦礦元件其 D^* 值分別為 9.80×10^{13} Jones 和 2.87×10^{13} Jones。值得強調，此性能表現與過往發表文獻中採用塗佈溶液製程的元件性能相當，甚至優

於本團隊先前採用全真空製程開發的鈣鈦礦感測元件成果，相關文獻特性表現統整於圖3e中。根據過往文獻發表，本文不僅實現了過往文獻中性能最佳的鈣鈦礦感光二極體特性，並是首次實現以全真空製程鈍化大面積缺陷的方法。

除了上述元件特性表現外，我們進一步依照國際有機光伏穩定性高峰會所製定的程序評估了鈣鈦礦元件的整體穩定性。在圖3f中，我們持續一個月追蹤元件照光穩定性。測試條件為將元件放置大氣下，以相當於一個太陽光照強度下進行測試。可以看到雙層製程鈣鈦礦元件在一開始短時間特性上升後便急劇下降，尤其在經過約5天的連續光照老化後，元件效率下降至原先的80%，然而三層製程鈣鈦礦最佳元件則需要花費長達三周(21天)才會損失到相同程度。總結上述，透過有效鈍化缺陷以及均勻的製程條件，如此明顯的穩定性差距凸顯了採用三層連續蒸鍍的結構製程在製造穩定且可靠的可見光光電探測器方面的潛力，其性能與市面上現有的光電探測器相媲美。

4. 結論

在本文中，我們提出了一種全真空、連續氣相沉積的三層「三明治」結構策略，該策略能夠有效鈍化鈣鈦礦本質界面並調整能階，從而提高整體感光二極體的電荷提取效率。覆蓋的鹵化複合材料降低了表現缺陷密度，改善了大面積形貌，進一步將元件暗電流降低，從而在整個可見光範圍內抑制背景暗電流噪聲和提升外部量子效率。此外在連續強光老化穩定性測試表明，三層製程的鈣鈦礦感光二極體元件穩定性遠超雙層製程的對照組元件。上述這些結果展示一種可靠且高效率的鈣鈦礦感光元件，其高品質、高良率的製程技術建為商用成像陣列、低光強度感測以及與其他薄膜電子元件整合開關更多機會。

5. 參考文獻

1. Lian, X., Luo, L., Dong, M., Miao, Z., Qi, X., Cai, Z. & Wang, L. A review on the recent progress on photodetectors. *Journal of Materials Science* **59**, (2024) 21581–21604.
2. Liu, J., Cristoloveanu, S. & Wan, J. A Review on the Recent Progress of Silicon-on-Insulator-Based Photodetectors. *physica status solidi (a)* **218**, (2021).
3. Ma, T., Xue, N., Muhammad, A., Fang, G., Yan, J., Chen, R., Sun, J. & Sun, X. Recent Progress in Photodetectors: From Materials to Structures and Applications. *Micromachines* **15**, (2024) 1249 .
4. Shi, L., Chen, K., Zhai, A., Li, G., Fan, M., Hao, Y., Zhu, F., Zhang, H. & Cui, Y. Status and Outlook of Metal–Inorganic Semiconductor–Metal Photodetectors. *Laser & Photonics Reviews* **15**, (2020).
5. Green, M. A., Ho-Baillie, A. & Snaith, H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**, (2014) 506–514.
6. Zhang, L., Mei, L., Wang, K., Lv, Y., Zhang, S., Lian, Y., Liu, X., Ma, Z., Xiao, G., Liu, Q., Zhai, S., Zhang, S., Liu, G., Yuan, L., Guo, B., Chen, Z., Wei, K., Liu, A., Yue, S. & Niu, G. Advances in the Application of Perovskite Materials. *Nano-Micro Letters* **15**, (2023) 177.
7. Dou, L., Yang, Y., You, J., Hong, Z., Chang, W.-H., Li, G. & Yang, Y. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nature Communications* **5**, (2014) 5404 .
8. Li, L., Ye, S., Qu, J., Zhou, F., Song, J. & Shen, G. Recent Advances in Perovskite Photodetectors for Image Sensing. *Small* **17**, (2021).
9. Zhang, L., Zhang, M., Wang, H., Li, Z., Zhang, Z., Song, Y., Song, X., Wang, S., Chen, J., Li, W., Dong, H., Wang, F., Liu, Y., Li, X., Yuan, J., Ma, W., Zhang, Y., Liu, S. (Frank), Gao, F. & Wu, Z. Diverse Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials* **38**, (2025) e12221.
10. Seyisi, T., Fouda-Mbanga, B. G., Mnyango, J. I., Nthwane, Y. B., Nyoni, B., Mhlanga, S., Hlangothi, S. P. & Tywabi-Ngeva, Z. Major challenges for commercialization of perovskite solar cells: A critical review. *Energy Reports* **13**, (2025) 1400–1415.
11. Yang, J., Wang, W., Bao, C., Huang, W. & Wang, J. Toward practical applications of perovskite photodetectors: Advantages and challenges. *Matter* **8**, (2025) 102207.
12. Mo, Y., Huang, X., Hu, Q., Hu, C., Chu, P. K. & Li, J. Recent progress in perovskite photodetectors: from carrier dynamics to device structures and applications. *Materials Horizons* **12**, (2025) 7221–7243.
13. Hu, C., Li, B., Wang, X., Liu, C., Sun, D. & Cheng, H. Recent progress in the patterning of perovskite films for photodetector applications. *Light: Science & Applications* **14**, (2025).
14. Li, H., Liu, M., Li, M., Park, H., Mathews, N., Qi, Y., Zhang, X., Bolink, H. J., Leo, K., Graetzel, M. & Yi, C. Applications of vacuum vapor deposition for perovskite solar cells: A progress review. *iEnergy* **1**, (2022) 434–452.
15. Lee, J., Kim, B. S., Park, J., Lee, J. & Kim, K. Opportunities and Challenges for Perovskite Solar Cells Based on Vacuum Thermal Evaporation. *Advanced Materials Technologies* **8**, (2022) 2200928.
16. Yuan, Q., Lohmann, K. B., Oliver, R. D. J., Ramadan, A. J., Yan, S., Ball, J. M., Christoforo, M. G., Noel, N. K., Snaith, H. J., Herz, L. M. &

- Johnston, M. B. Thermally Stable Perovskite Solar Cells by All-Vacuum Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, (2022) 772–781.
17. Chiang, Y.-H., Anaya, M. & Stranks, S. D. Multisource Vacuum Deposition of Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **5**, (2020) 2498–2504.
18. Ávila, J., Momblona, C., Boix, P. P., Sessolo, M. & Bolink, H. J. Vapor-Deposited Perovskites: The Route to High-Performance Solar Cell Production? *Joule* **1**, (2017) 431–442.
19. Vaynzof, Y. The Future of Perovskite Photovoltaics—Thermal Evaporation or Solution Processing? *Advanced Energy Materials* **10**, (2020) 2003073.
20. Khenkin, M. V., Katz, E. A., Abate, A., Bardizza, G., Berry, J. J., Brabec, C., Brunetti, F., Bulović, V., Burlingame, Q., Di Carlo, A., Cheacharoen, R., Cheng, Y.-B., Colmann, A., Cros, S., Domanski, K., Dusza, M., Fell, C. J., Forrest, S. R., Galagan, Y. & Di Girolamo, D. Consensus statement for stability assessment and reporting for perovskite photovoltaics based on ISOS procedures. *Nature Energy* **5**, (2020) 35–49.