

化學浴法製備硒化鋅花瓣狀奈米片薄膜

ZnSe Flower-like Nanosheet Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition

摘要

本文主要探討化學浴沉積硒化鋅花瓣狀奈米片薄膜的優化，以應用於短波長(紫外光~藍光)感測器。不論沉積時間為何，X射線繞射頻譜(XRD)顯示薄膜結晶方向皆以(111)為主，呈現立方閃鋅礦結構。但沉積時間對薄膜的光學特性改變十分明顯，從光學吸收率圖可以發現長時間沉積可大幅提升薄膜對於短波長的吸收。我們進一步提出改良式的兩次沉積法，可以得到較均勻較緻密的硒化鋅花瓣狀奈米片薄膜，短波長光吸收率從小於13%增加到75%，有利於後續光感測的應用。此外，我們以離子交換的方式進行銅摻雜來調控薄膜的導電性，能量色散X射線譜(EDS)顯示薄膜中的銅比率為0~11.68%。後續將進行光、暗電流測量期望能找出最適合的短波長光感測條件。

介紹

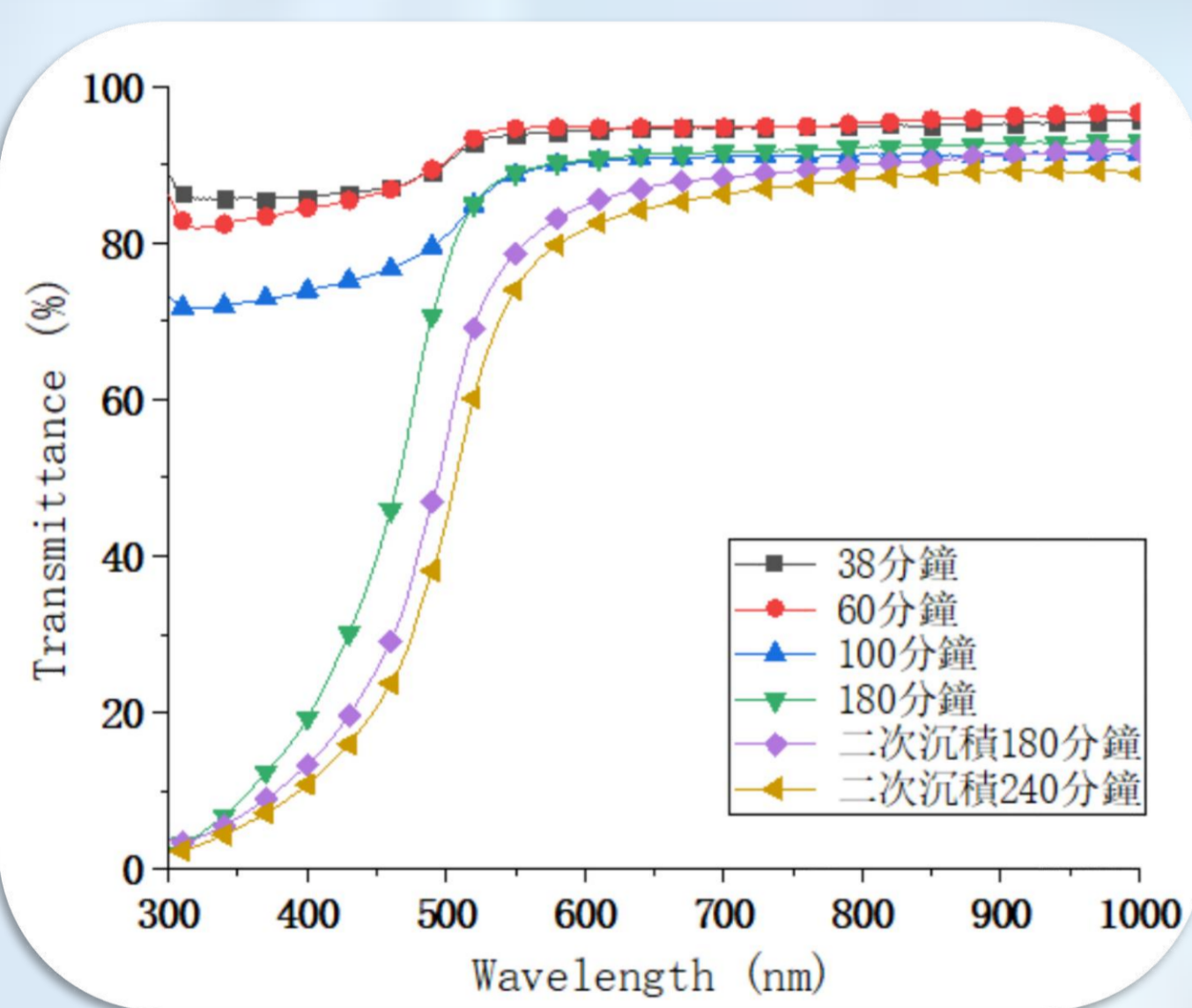
1. 化學浴是常見的沉積薄膜方法之一，將基板浸入化學溶液中以化學的機制在基板上沉積薄膜。其對於設備要求低，能以較低的成本達到實驗的需求，並且能進大規模的生產。
2. 離子交換為一種簡便的摻雜方式。將固體材料浸入需摻雜之金屬離子溶液，溶液中的離子會跟固體材料中的金屬做置換，其可由浸泡的時間、溶液的濃度去控制摻雜的量，最後再由退火使摻入的金屬擴散至內部。

實驗步驟

1. 溶液的配置：硒代硫酸鈉溶液、鋅混合溶液
2. 薄膜沉積：將上述配置的溶液加入燒杯後，把玻璃插在支架上以保鮮膜覆蓋。於沉積溫度 80°C，轉速分成150跟300轉，沉積時間又分別以38和180分鐘進行。pH13短時間 pH11.5長時間
3. 退火：將沉積完的薄膜在500torr 氮氣環境下，進行 300°C 退火 1 小時
4. 參雜：浸泡 0.005M 乙酸銅的溶液進行離子交換，浸泡時間分別為20秒、40秒、60秒和120秒，使銅離子摻入硒化鋅薄膜，提升薄膜電性。另也會以二次離子交換的方式進行參雜，試著提升薄膜的光響應。首先浸泡60秒，經退火後，再浸泡60秒後進行退火

結果與討論

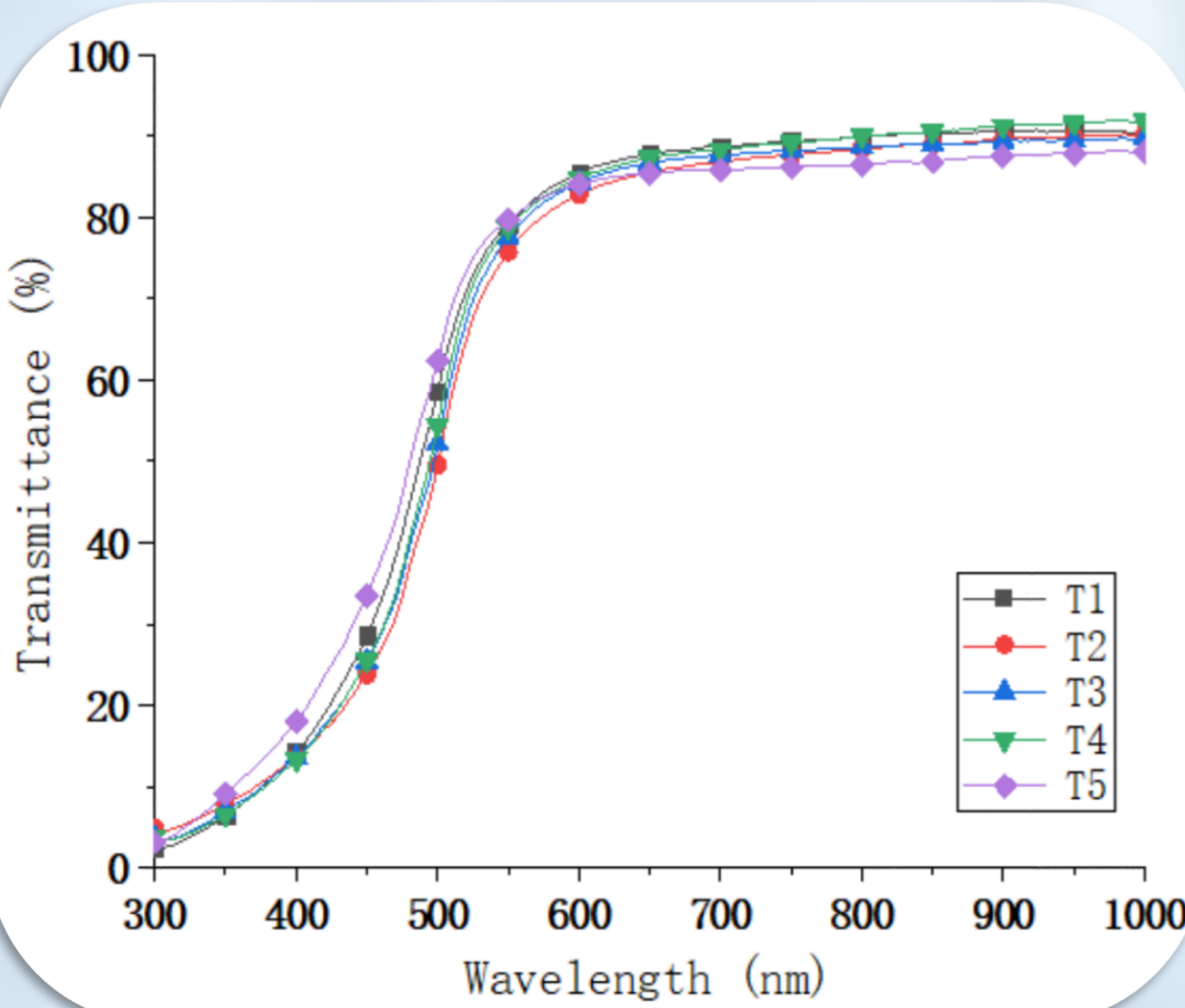
穿透率：



左圖 各個參數穿透率圖

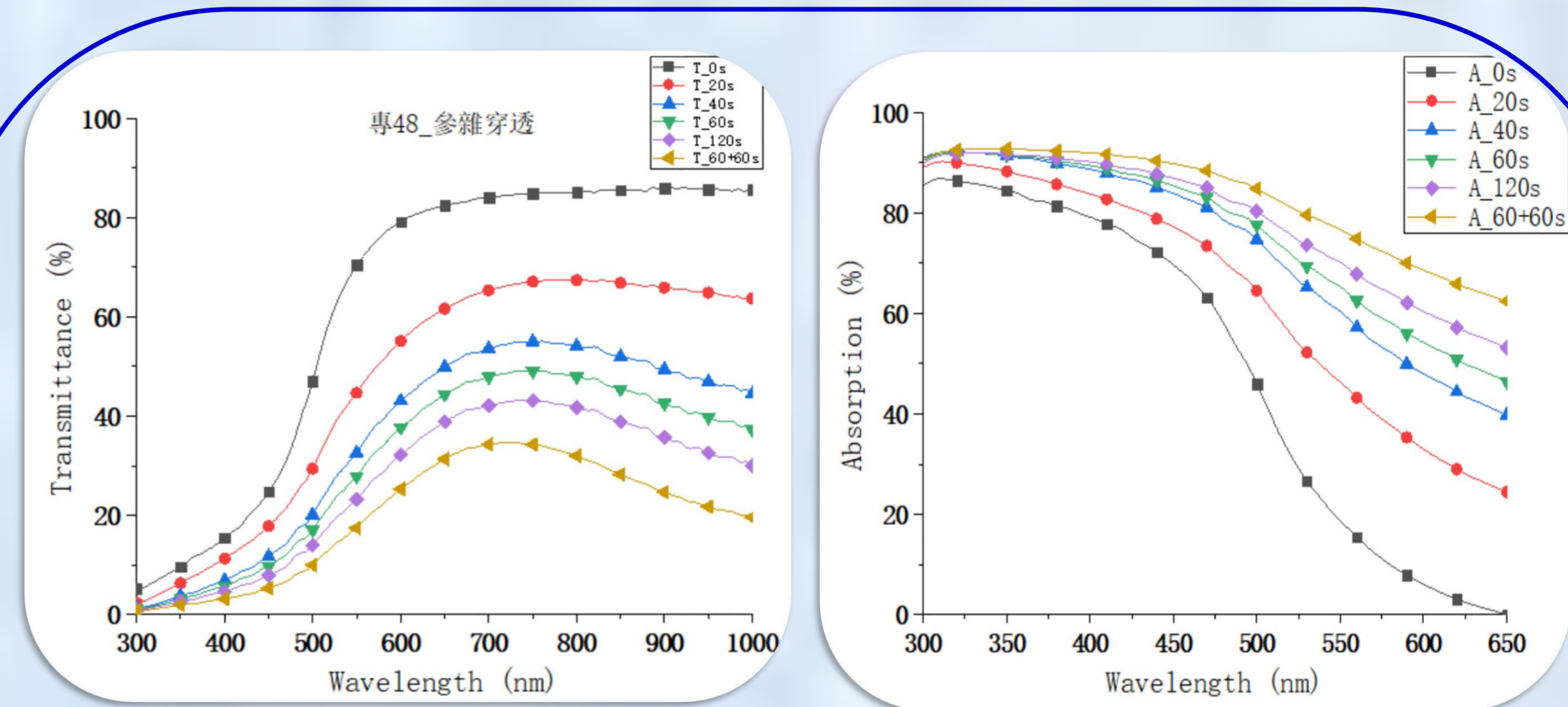
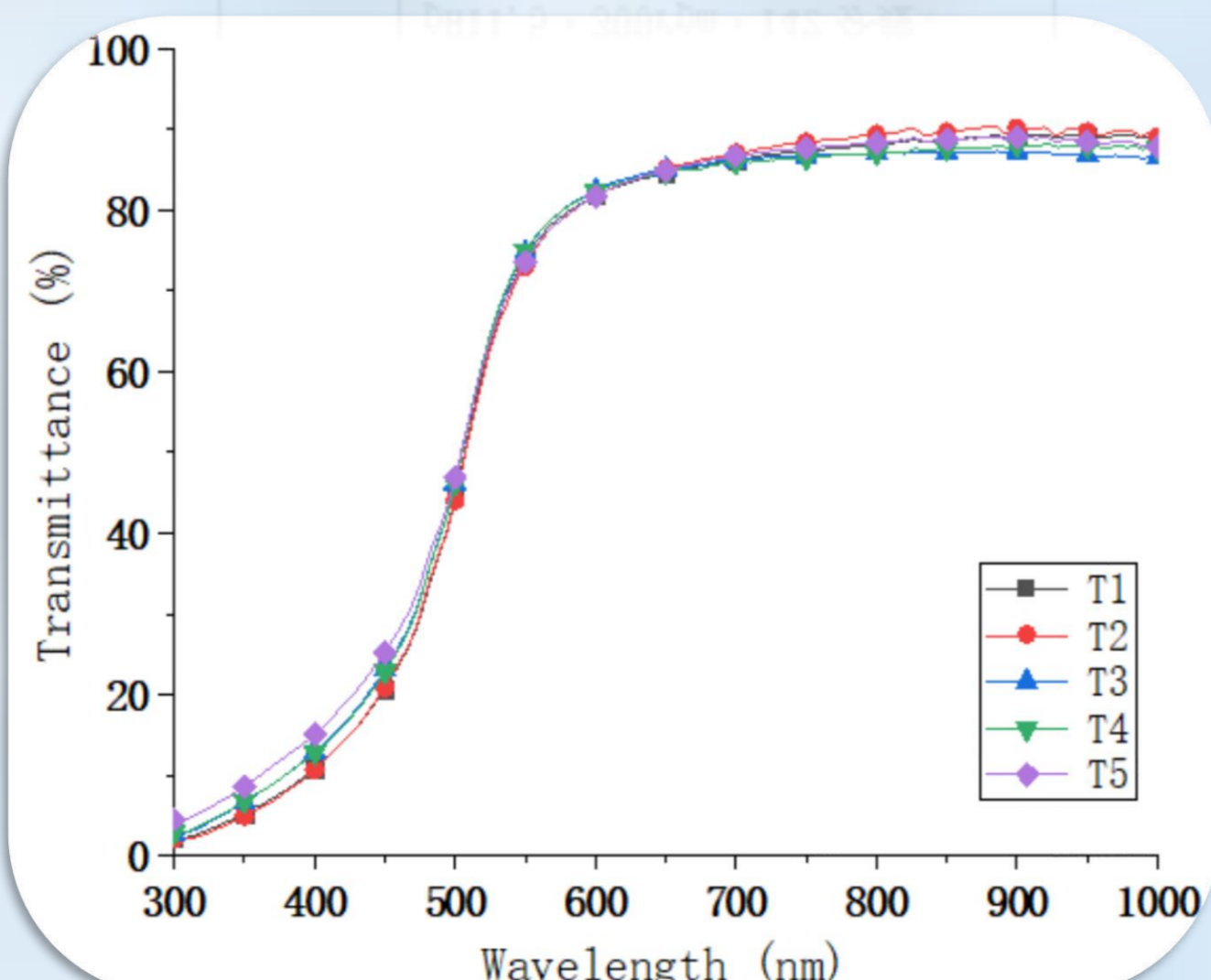
右表 各個參數於藍紫光和紅綠光的平均穿透率

樣本名稱	沉積階段	沉積條件	藍紫光/紅綠光平均穿透率
S1-38	1.	pH13, 150rpm, 38分鐘	87.1%/94.75%
S1-60	1.	pH13, 150rpm, 60分鐘	84.8%/95.18%
S1-100	1.	pH13, 150rpm, 100分鐘	74.5%/90.4%
S1-180	1.	pH11.5, 300rpm, 180分鐘	26.34%/91.17%
S2-180	2.	pH13, 150rpm, 38分鐘+ pH11.5, 300rpm, 142分鐘	17.75%/86.9%
S2-240	2.	pH13, 150rpm, 100分鐘+ pH11.5, 300rpm, 140分鐘	14.24%/85.8%

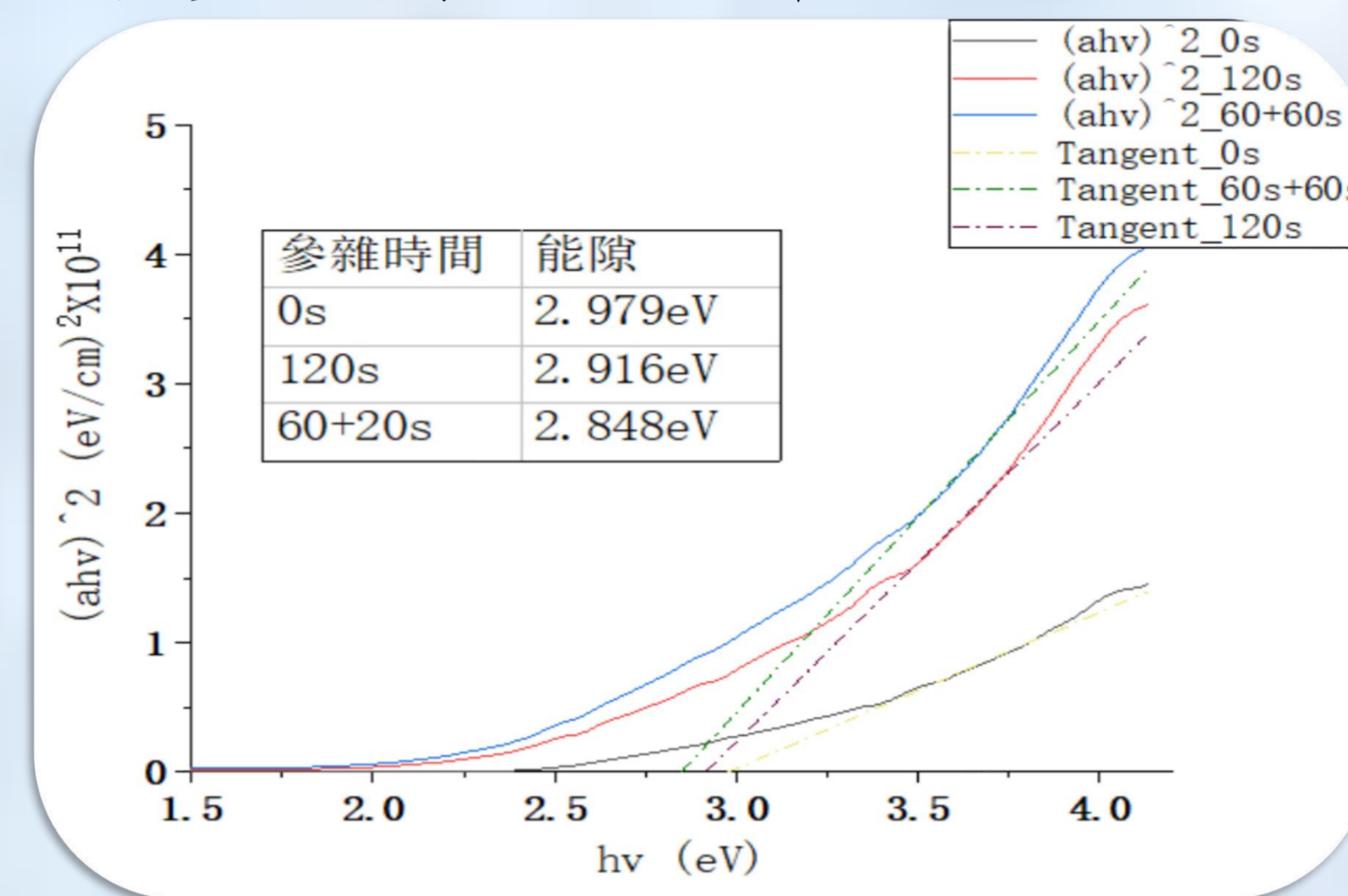


左圖 pH13, 150轉38分鐘+ pH11.5, 300轉沉積142分鐘

右圖 pH13, 150轉100分鐘+ pH11.5, 300轉沉積140分鐘

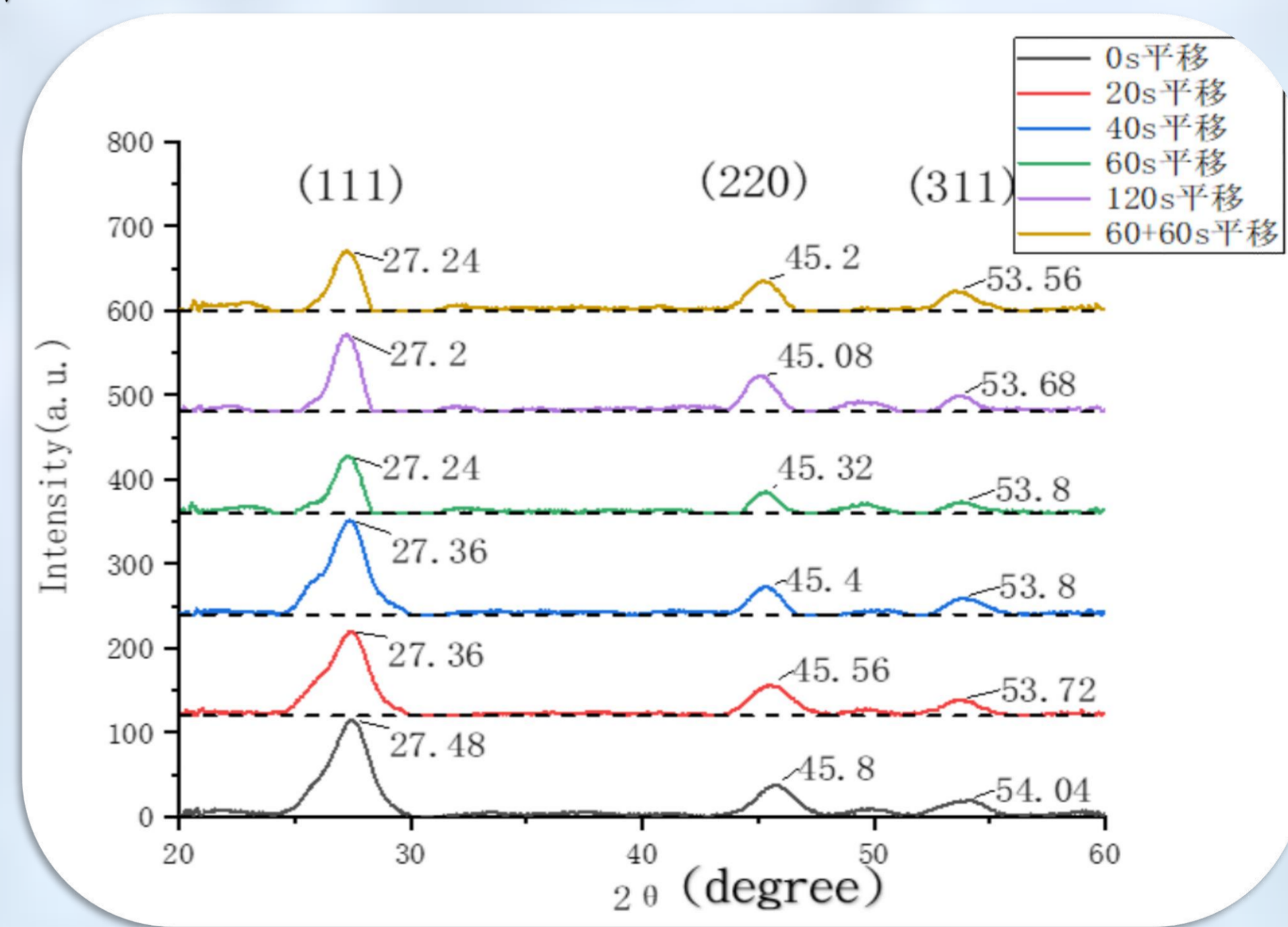


左圖 參雜後的pH13, 150轉100分鐘+ pH11.5, 300轉沉積140分鐘
右圖 參雜後薄膜的吸收率



參雜後0、120和60+60秒的能隙圖

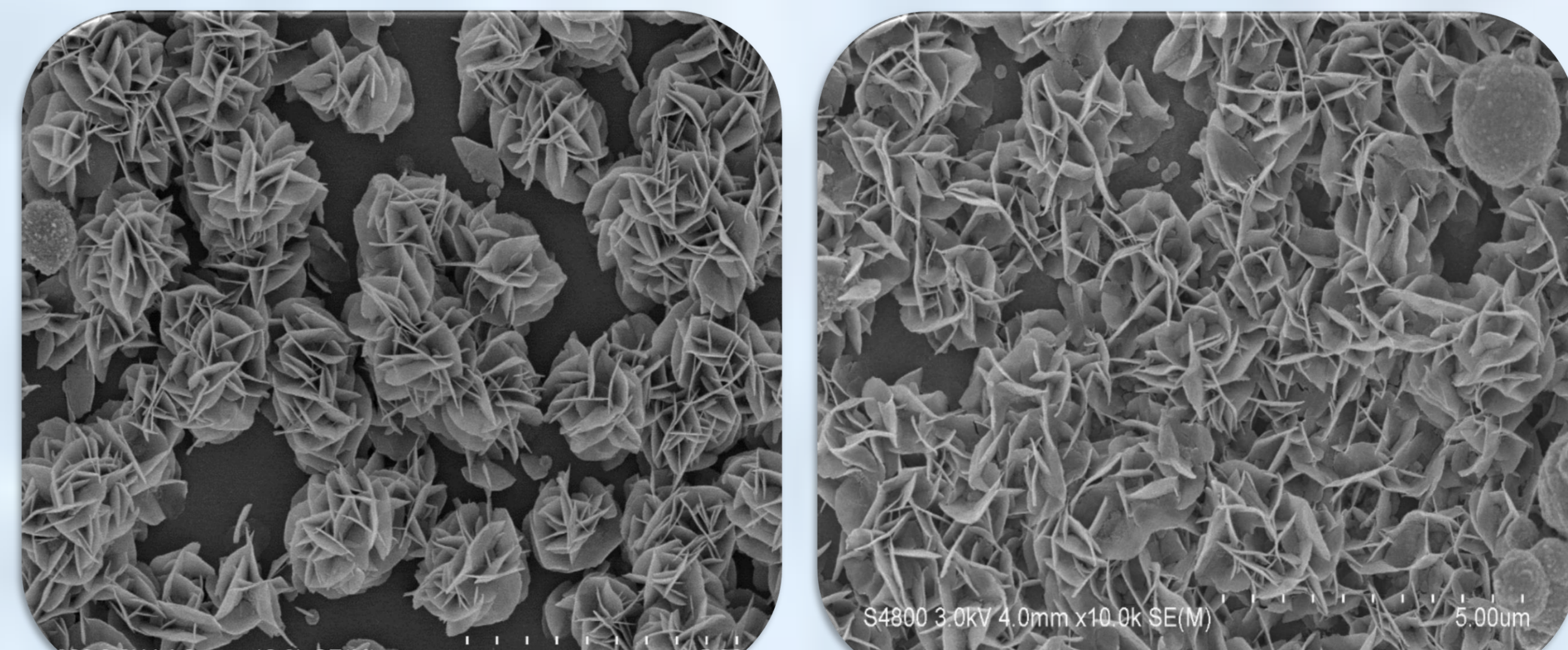
XRD分析：



EDS元素分析：

	Zn ^o	Se ^o	Cu ^o	C ^o
二階段沉積+0.005M 乙酸銅 120 秒 ^o	36.25% ^o	27.2% ^o	6.01% ^o	30.54% ^o
二階段沉積+0.005M 乙酸銅 60+60 秒 ^o	30.11% ^o	25.18% ^o	11.68% ^o	33.03% ^o

SEM表面結構：



左圖 pH13, 150轉38分鐘+ pH11.5, 300轉沉積142分鐘

右圖 pH13, 150轉100分鐘+ pH11.5, 300轉沉積140分鐘

結論

- 拉長種子層沉積時間有效改善薄膜均勻性
- 相同時間下，二次離子交換比一次離子交換可以更有效地摻入更多的離子