

文章编号: 1004-4353(2022)02-0138-05

射频磁控溅射制备的 CdSe 薄膜的光电学性质

管雪, 金健, 顾广瑞

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用射频磁控溅射技术在不同溅射功率下制备了 CdSe 薄膜, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能量色散 X 射线光谱仪(EDAX)、紫外可见近红外(UV-VIS-NIR)分光光度计和霍尔效应测试仪研究了溅射功率对薄膜的结构和光电学性质的影响. 研究表明: 增加溅射功率有利于增强薄膜的结晶性能; 随着溅射功率的增加, 薄膜的光学带隙和电阻率逐渐减小, 载流子浓度逐渐增加, 即薄膜的光电性能不断增强. 该研究结果可为 CdSe 薄膜在光电器件方面的应用提供参考.

关键词: CdSe 薄膜; 磁控溅射; 光学性质; 电学性质

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Optical and electrical properties of CdSe thin films prepared by RF magnetron sputtering

GUAN Xue, JIN Jian, GU Guangrui

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In this paper, CdSe thin films are deposited by radio frequency magnetron sputtering technology at different sputtering powers. The influences of sputtering power on the structure, optical and electrical properties of CdSe thin films are studied by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope, ultraviolet visible near infrared (UV-VIS-NIR) spectrophotometer and Hall effect tester. The results show that increasing the sputtering power can enhance the crystallinity of the films; With the increase of sputtering power, both of the optical bandgap and resistivity of the film decrease gradually, and the carrier concentration increases gradually. Therefore, the photoelectric performance of the thin film is constantly enhanced. The research results can provide reference for the application of CdSe thin films in optoelectronic devices.

Keywords: CdSe thin film; magnetron sputtering; optical properties; electrical properties

硒化镉(CdSe)是一种 II-VI 族半导体化合物. 由于 CdSe 薄膜具有约 1.74 eV 的直接带隙以及良好的导电性和高吸收率, 因此它在光电器件中具有良好的潜在应用价值^[1-3]. 近年来, 学者们对 CdSe 薄膜的性质进行了较多的研究. 例如: Bao 等通过 PLD 方法制备了 CdSe 薄膜, 研究发现在 150 °C 下沉积的 CdSe 薄膜具有较高的转换

效率^[4]; Garibay 等通过化学浴沉积技术制备了 CdSe 薄膜, 并研究了不同前驱体浓度对薄膜光学性质的影响^[5]; Alagarasan 等通过热蒸发法在玻璃衬底上制备了 CdSe 薄膜, 并研究了后退火温度对晶体、形态、光学和光电性能的影响^[6]. 目前, 在已有的多种制备 CdSe 薄膜的技术(如热蒸发^[7]、射频磁控溅射^[8]、喷雾热解^[9]、连续离子层

收稿日期: 2022-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(51272224); 吉林省自然科学基金(20210101163JC)

第一作者: 管雪(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能材料物理.

通信作者: 顾广瑞(1970—), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能材料物理.

吸附反应^[10]等)中,磁控溅射技术因具有操作简单、易于维护、再现性好以及适用于不同沉积温度等优点,受到学者们的关注^[11]. 研究显示,磁控溅射参数(溅射功率、溅射压强、Ar 流量、衬底温度等)会对薄膜材料的物理性能产生较大影响^[12-15];但有关磁控溅射功率对 CdSe 薄膜的光学、电学性能影响的研究较少,为此本文采用射频磁控溅射技术在不同溅射功率下制备 CdSe 薄膜,并研究了溅射功率对 CdSe 薄膜光电性能的影响.

1 实验

使用射频磁控溅射技术分别在玻璃和 Si (111) 衬底上制备 CdSe 薄膜. 制备时,射频磁控溅射靶材为高纯度 CdSe 靶(质量分数为 99.9%). 为去除衬底表面的污染物,衬底在实验前依次浸入丙酮、无水乙醇、去离子水中超声波清洗 15 min,取出后用氮气吹干表面. 靶材和衬底间的距离为 60 mm,背景真空低于 5×10^{-4} Pa. 工作气体为氩气(质量分数为 99.99%). 通入氩气后当反应腔室的气压升至 5 Pa 左右时,启动射频电源并预溅射 15 min(去除靶材表面的杂质或氧化层),然后调整实验参数并正式开始实验. 实验的具体参数见表 1. 实验结束后,待温度冷却后取出样品备用.

表 1 制备 CdSe 薄膜的实验参数

| 溅射功率/W | 溅射压强/Pa | 沉积时间/min | 衬底温度/℃ | 氩气流量/sccm |
|--------|---------|----------|--------|-----------|
| 50~100 | 1.6 | 30 | 室温 | 20 |

采用岛津 5000 型 X 射线衍射仪(XRD)测量薄膜的结构性能,采用 FEI Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征薄膜的表面形貌,采用扫描电子显微镜附带的能量色散 X 射线光谱仪(EDAX)定性和定量地分析薄膜的元素组成,采用岛津 UV-3600 型分光光度计(UV-VIS-NIR)测量薄膜的光学性质,采用 775 HMS Matrix 型霍尔效应测试仪测量薄膜的电学性能.

2 结果与讨论

图 1 是不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 XRD 图谱. 由图可以看出,在 $2\theta = 25.47^\circ$ 处附近

出现了 CdSe(111)的衍射峰,峰位置与 JCPDS 数据中的 #88-2346 相匹配. 当溅射功率从 50 W 增加到 100 W 时,CdSe(111)衍射峰的强度随之逐渐增大,表明薄膜的结晶性逐渐增强. 其原因是:当溅射功率比较低时(50、60 W), Ar^+ 离子轰击靶材的能量较低,由此被溅射出的 Cd^{2+} 和 Se^{2-} 离子的能量也较低,CdSe 薄膜难以在衬底上成核生长;当溅射功率升高时, Ar^+ 离子轰击靶材的能量提高,由此被溅射出的 Cd^{2+} 和 Se^{2-} 离子的能量也得到提高,进而促进了 CdSe 薄膜的成核生长^[16]. 另外,由图 1 还可以看出,较高溅射功率下的主峰比较低溅射功率的主峰更加窄和尖锐,这进一步表明在较高的溅射功率下制备的薄膜具有更好的结晶度^[17].

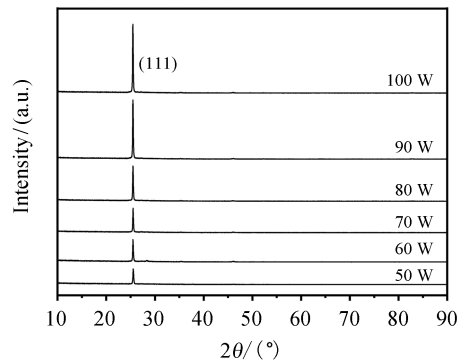


图 1 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 XRD 图

CdSe 薄膜的晶粒尺寸是影响薄膜性能的重要因素之一. 本文利用 Debye Scherrer 公式($D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$),其中 λ 为 X 射线的波长(0.154 056 nm), D 为晶粒尺寸, K 为谢乐常数(0.89), β 为衍射峰的半峰全宽(FWHM), θ 为布拉格角)^[18] 计算 CdSe 薄膜优先取向(111)平面上的晶粒尺寸,计算结果如表 2 所示. 由表 2 可以看出,薄膜的平均晶粒尺寸随溅射功率的增加而增加,表明薄膜的结晶性随溅射功率的增加而增强.

CdSe 薄膜的应变(ϵ)和位错密度(δ)^[19] 计算公式分别为 $\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}$ 和 $\delta = \frac{1}{D^2}$,其计算结果见表 2. 由表 2 可以看出,应变和位错密度均随溅射功率的升高而减小. 由此表明薄膜结构中的缺陷较少,薄膜的结晶度较高^[20].

表 2 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的结构参数

| 参数 | 溅射功率/W | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $2\theta/(\circ)$ | 25.53 | 25.48 | 25.49 | 25.47 | 25.47 | 25.45 |
| FWHM/ (\circ) | 0.166 | 0.137 | 0.136 | 0.134 | 0.126 | 0.124 |
| D/nm | 48.52 | 58.79 | 59.22 | 60.71 | 64.57 | 68.80 |
| $\epsilon(\times 10^{-3})$ | 3.20 | 2.64 | 2.62 | 2.59 | 2.43 | 2.40 |
| δ/m^{-2} | 4.25×10^{14} | 2.89×10^{14} | 2.85×10^{14} | 2.70×10^{14} | 2.40×10^{14} | 2.30×10^{14} |

图 2 为不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 FESEM 图像. 由图可以看出, 薄膜晶粒大小均匀, 且表面致密、平滑, 由此表明薄膜的结晶质量较高. 另外, 随着溅射功率的增加, 薄膜的晶粒逐渐增大, 这与 XRD 的结果一致.

图 3 为不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 EDAX 光谱. 由图 3 可以看出, 薄膜中除来自衬底的 Si 元素外, 只有 Cd 和 Se 元素, 由此表明制备的薄膜是纯净的 CdSe 薄膜.

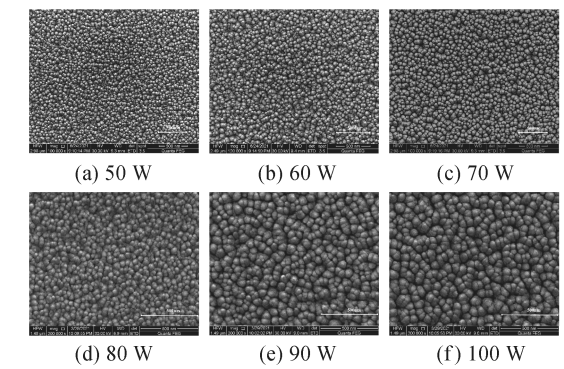


图 2 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 FESEM 图

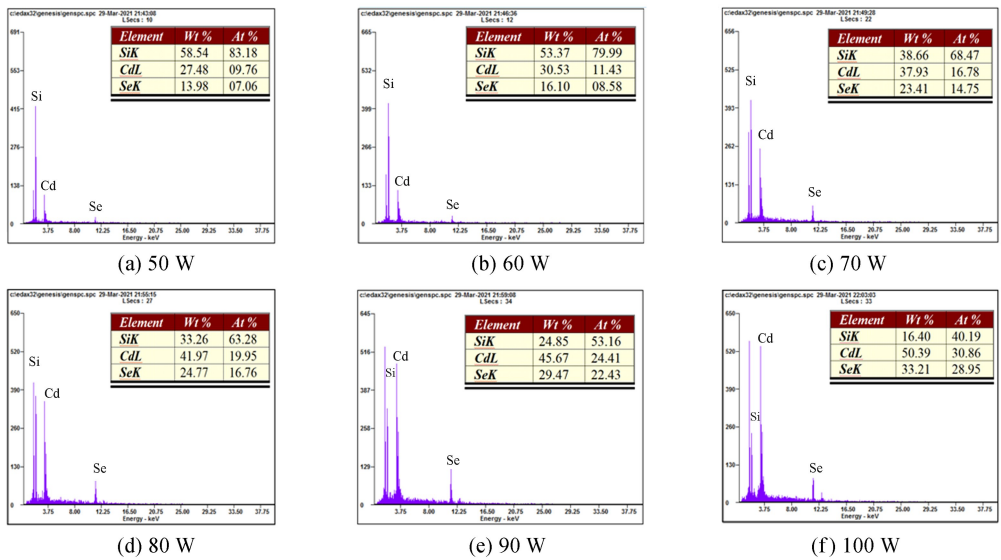


图 3 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 EDAX 光谱

图 4 为不同溅射功率对 Cd 和 Se 原子百分比的影响. 由图 4 可以看出, Cd 和 Se 的原子百分比随着溅射功率的增加而逐步改善. 当溅射功率为 100 W 时, 样品的 Cd 和 Se 的原子百分比为 1.06 : 1 (接近 1 : 1), 表明在高溅射功率下可制备出接近于化学计量的薄膜.

图 5 为不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜在 300~1 700 nm 波长范围内的透射图谱. 由图 5 可以看出, 透射光谱在可见光区内有明显的吸收边, 表明带边附近缺陷密度较低, 薄膜结晶度良好^[17]. 在近红外区域内薄膜的平均透过率均在 73% 左右, 表明 CdSe 薄膜的透过率受溅射功率的影响较小. 另外, 图中干涉条纹明显, 表明薄膜

表面形貌光滑, 这与上述 FESEM 图像的分析结果一致.

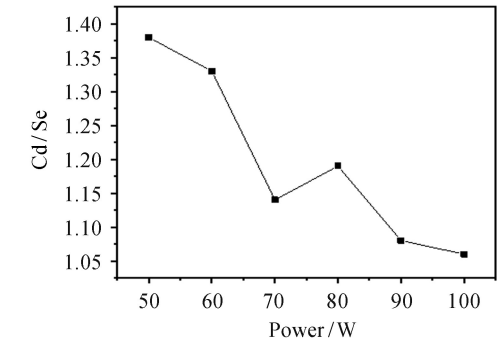


图 4 不同溅射功率对 Cd 和 Se 原子百分比的影响

为进一步研究薄膜的光学性质, 利用 Tauc 关系式 $(\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n)$, A 是常数, E_g 是带隙,

$h\nu$ 是光子能量, CdSe 为直接跃迁半导体, n 取 $1/2$)^[21] 估算了薄膜的光学带隙. $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系如图 6 所示. 在图 6 中, 将直线部分外推至 $\alpha=0\text{ cm}^{-1}$ 处的能量轴, 截距的数值即为所求的 CdSe 薄膜的带隙值. 由图 6 所得的带隙值见表 3. 由表 3 可以看出, 带隙在 $1.714\sim 1.773\text{ eV}$ 范围内变化, 且随着溅射功率的增大带隙向更长的波长方向移动(红移).

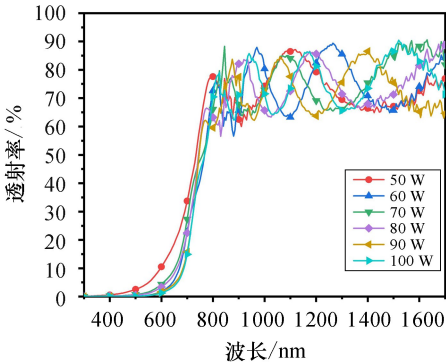


图 5 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的光学透射率

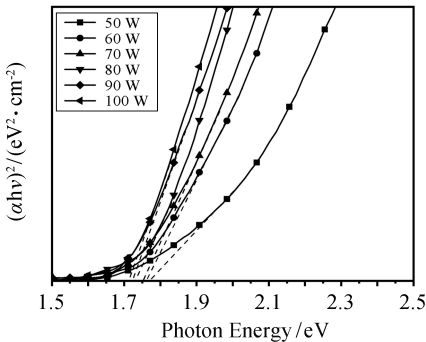


图 6 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系

表 3 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜在近红外区的平均透射率及光学带隙值

| 参数 | 溅射功率/W | | | | | |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 近红外区平均透射率/% | 73.12 | 72.98 | 72.45 | 73.25 | 73.53 | 73.41 |
| 光学带隙/eV | 1.773 | 1.762 | 1.754 | 1.730 | 1.725 | 1.714 |

图 7 为不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的吸收光谱. 由图 7 可以看出, 样品的吸收率在可见光区内较高, 在近红外区较低, 该结果与透射光谱的结果一致. 另外, 薄膜在可见光区内的吸收能力随溅射功率的增加而增加(在 100 W 时达到最高), 这表明增加溅射功率可提高薄膜的吸光度.

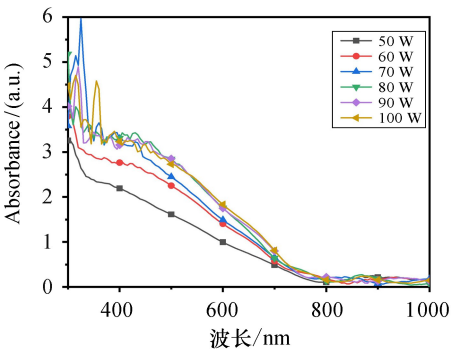


图 7 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的吸收光谱

不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的电阻率和载流子浓度如表 4 所示. 由表 4 可以看出, 随着溅射功率的增加, 薄膜的电阻率呈显著降低趋势, 而载流子浓度则呈显著增加趋势, 该结果可能与薄膜结构缺陷的减少和晶粒生长有关^[4].

3 结论

本文采用射频磁控溅射技术在不同溅射功率下制备了 CdSe 薄膜. 利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、能量色散 X 射线光谱仪、紫外可见近红外分光光度计和霍尔效应测试仪对薄膜的结构、原子组成、微观形貌、光电学特性进行研究发现: 薄膜优先取向为 (111) 方向, 且结晶性良好. 样品的 Cd 和 Se 原子百分比随着溅射功率的增加而逐步改善. 薄膜在近红外区的透过率受溅射功率的影响较小, 且平均透过率均在 73% 左右. 溅射功率由 50 W 增加至 100 W 时, 薄膜的带隙由 1.773 eV 减小至 1.714 eV , 电阻率由 $0.769\,52\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 降低至 $0.124\,17\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 载流子浓度由

表 4 不同溅射功率下制备的 CdSe 薄膜的电阻率和载流子浓度

| 参数 | 溅射功率/W | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$ | 0.769 52 | 0.549 36 | 0.497 42 | 0.433 85 | 0.257 39 | 0.124 17 |
| 载流子浓度/ cm^{-3} | $3.120\,5\times 10^{15}$ | $3.218\,5\times 10^{15}$ | $3.740\,1\times 10^{15}$ | $3.906\,6\times 10^{15}$ | $4.693\,6\times 10^{15}$ | $5.301\,8\times 10^{15}$ |

$3.1205 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 增加至 $5.3018 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 以上研究结果表明, 射频磁控溅射功率对 CdSe 薄膜的微观结构及光电性质的影响较大, 该结果可为 CdSe 薄膜在光电器件中的应用提供参考. 在今后的研究中, 我们将进一步研究采用射频磁控溅射法制备 CdSe 薄膜时沉积条件对薄膜性质的影响.

参考文献:

- [1] LI C X, WANG F G, CHEN Y L, et al. Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer for CdTe solar cells[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 83: 89-95.
- [2] EL-MENYAWY E M, AZAB A A. Optical, electrical and photoelectrical properties of nanocrystalline cadmium selenide films for photosensor applications[J]. *Optik*, 2018, 168: 217-227.
- [3] MATHURI S, RAMAMURTHI K, RAMESH B R. Influence of deposition distance and substrate temperature on the CdSe thin films deposited by electron beam evaporation technique[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 625: 138-147.
- [4] BAO Z, YANG X, LI B, et al. The study of CdSe thin film prepared by pulsed laser deposition for CdSe/CdTe solar cell[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(7): 7233-7239.
- [5] GARIBAY-MARTÍNEZ F, HERNÁNDEZ-BORJA J, RAMÍREZ-BON R. Structural, optical, and morphological properties of chemically deposited CdSe thin films by ammonia-free precursor solution[J]. *Optik*, 2021, 242: 167284.
- [6] ALAGARASAN D, VARADHARAJAPERUMAL S, KUMAR K D A, et al. Optimization of different temperature annealed nanostructured CdSe thin film for photodetector applications[J]. *Optical Materials*, 2021, 122: 111706.
- [7] SAHEBI R, ROKNABADI M R, BEHDANI M. Semi-transparent Schottky junction solar cell based on evaporated CdSe thin films: Influence of post-deposition air-annealing[J]. *Optik*, 2020, 204: 164204.
- [8] CAMPOS-GONZÁLEZ E, RODRÍGUEZ-FRAGOSO P, CRUZ G G D L, et al. Synthesis of CdSe nanoparticles immersed in an organic matrix of amylopectin by means of rf sputtering[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 338(1): 251-255.
- [9] ADAV A A, BAROTE M A, MASUMDAR E U. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2010, 121(1/2): 53-57.
- [10] PATHAN H M, SANKAPAL B R, DESAI J D, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 78(1): 11-14.
- [11] ISLAM M A, RAHMAN K S, HAQUE F, et al. Effect of Sn doping on the properties of nanostructured ZnO thin films deposited by Co-sputtering technique[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15: 9184-9191.
- [12] LI Q, CHEN C, WANG M G, et al. Study on photoelectricity properties of SiCN thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 460-467.
- [13] 邢晓帅, 刘影夏, 于晓东, 等. 溅射功率和气压对直流磁控溅射制备钨薄膜的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(2): 682-688.
- [14] 刘艳, 姜坤, 吴宝嘉, 等. 沉积参数对二氧化钛薄膜结构相变的影响[J]. *延边大学学报(自然科学版)*, 2014, 40(1): 34-37.
- [15] ROSLY H N, RAHMAN K S, ABDULLAH S F, et al. The role of deposition temperature in the photovoltaic properties of RF-sputtered CdSe thin films[J]. *Crystals*, 2021, 11(1): 73.
- [16] ABENUZ A J R, PEREZ I, SOSA V, et al. Sputtering power effects on the electrochromic properties of NiO films[J]. *Optik*, 2021, 231: 166509.
- [17] RONDIYA S, ROKADE A, FUNDE A, et al. Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 631: 41-49.
- [18] SHAHEERA M, GIRIJA K G, KAUR M, et al. Characterization and device application of indium doped ZnO homojunction prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Optical Materials*, 2020, 101: 109723.
- [19] PUROHIT A, CHANDER S, SHARMA A, et al. Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications[J]. *Optical Materials*, 2015, 49: 51-58.
- [20] KARPER I A. A novel method for producing nanostructured CdSe thin film[J]. *Surface Review and Letters*, 2019, 27(7): 1950175.
- [21] SINDHUA H S, MAIDURB S R, PATIL P S, et al. Nonlinear optical and optical power limiting studies of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ thin films prepared by spray pyrolysis[J]. *Optik*, 2019, 182: 671-681.