

文章编号: 1004-4353(2022)03-0217-05

磁控溅射 CdTe 薄膜的光电学特性

戚庆碧, 崔伟哲, 顾广瑞
(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用射频磁控溅射方法在玻璃和 Si(111)衬底上制备了碲化镉(CdTe)薄膜,并研究了溅射功率对薄膜的结构、光学和电学性能的影响. X 射线衍射分析表明,所有样品均沿(111)面择优取向;平均晶粒尺寸随溅射功率的增加而增加,即从 73.0 nm(70 W)增加到 123.6 nm(110 W). 紫外-可见-近红外光谱分析表明, CdTe 薄膜在可见光范围内具有较高的吸光度;薄膜的带隙随着溅射功率的增加而减小,最小值为 1.38 eV. CdTe 薄膜的导电性随溅射功率的增加而明显增强,当溅射功率为 110 W 时电阻率仅为 $21.5 \Omega \cdot \text{cm}$. 该研究结果可为制备高导电性和高吸收率的半导体薄膜提供参考.

关键词: CdTe 薄膜; 磁控溅射; 光学性能; 电学性能

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Optical and electrical properties of CdTe thin-film prepared by magnetron sputtering

QI Qingbi, CUI Weizhe, GU Guangrui
(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: The cadmium telluride (CdTe) films have been deposited on glass and Si(111) substrates by radio frequency (RF) magnetron sputtering, and the influences of sputtering power on the structural, optical and electrical properties of the films are investigated in this paper. The X-ray diffraction patterns reveal that all films exhibit a preferred orientation along the (111) plane. With the raise of sputtering power from 70 W to 110 W, the average grain size increased from 73.0 nm to 123.6 nm. The UV-Vis-NIR spectroscopy analysis shows that the CdTe films have high absorbance in the visible range. The bandgap of the films reduces gradually with the increase of sputtering power, and the minimum value is 1.38 eV. The conductivity of CdTe films enhances obviously with the rise of sputtering power. When the sputtering power is 110 W, the lowest resistivity is $21.5 \Omega \cdot \text{cm}$. The research results can provide a reference for the preparation of semiconductor films with high conductivity and high absorptivity.

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

0 引言

近年来半导体纳米材料由于具有优异的光电性能受到学者们的关注. 碲化镉(CdTe)是具有闪

锌矿结构的 II-VI 族半导体化合物, 由于其在室温下具有良好的直接带隙和较高的光学吸收系数 ($> 5.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 因此有望被应用于太阳能电

收稿日期: 2022-03-26

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: 戚庆碧(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.

池吸收层的制备中^[1]. 目前,制备 CdTe 薄膜的主要方法有密闭空间升华(CSS)^[2]、脉冲激光沉积(PLD)^[3]、真空蒸发^[4]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[5]、电子束蒸发^[6]、射频溅射^[7]、喷雾热解^[8]等. 在这些方法中,射频磁控溅射法是最常用的沉积方法,具有镀层均匀、沉积速度快等优点. 近年来,一些学者研究了不同衬底温度、沉积时间、溅射功率和退火处理方法对 CdTe 薄膜的影响^[9-14],但衬底温度为室温时研究不同溅射功率对薄膜光电学性能有何影响的文献较少;为此,本文采用射频磁控溅射法制备了 CdTe 薄膜,并研究了衬底温度为室温时不同溅射功率对薄膜光电学性能的影响.

1 实验

利用磁控溅射技术在玻璃和 Si(111)衬底上沉积 CdTe 薄膜. 衬底尺寸为 1 cm×1 cm×0.1 cm. 在沉积之前,将衬底依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 15 min,然后将其放置无尘的环境中自然阴干. 实验选用的溅射靶材为 CdTe 陶瓷靶,其质量分数为 99.99%,直径为 50 mm,厚度为 5 mm. 工作气体为氩气. 沉积前,先对靶材预溅射 15 min,以去除靶材表面上的杂质和氧化物. 具体的沉积参数如表 1 所示.

表 1 制备 CdTe 薄膜的沉积参数

沉积参数	数值
背景真空/Pa	5×10^{-4}
溅射功率/W	70~110
溅射压强/Pa	5
氩气流量/sccm	20
沉积时间/min	60
沉积温度/K	300

使用 X 射线衍射仪(岛津 5000,CuK α 射线为 X 射线源,波长为 0.154 056 nm,电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA)表征薄膜的微观结构;使用场发射扫描电子显微镜(FEI QUANTA FEG 250)分析材料的微观形貌;使用紫外-可见-近红外分光光度计(岛津 UV-3600)分析薄膜的光学性能;使用霍尔效应测试系统(Lake ShoreHMS Matrix775)分析薄膜的电学性能.

2 结果与讨论

图 1 为不同溅射功率下沉积的 CdTe 薄膜的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出,CdTe 薄膜在 23.9° 和 76.3° 处分别对应的是(111)和(511)衍射峰(JCPDS# 15-0770),这表明所沉积的 CdTe 薄膜为多晶立方结构^[15-16]. 由图 1 还可以看出,所有样品都沿(111)面择优取向,且 CdTe(111)衍射峰随着溅射功率的增加而增强,这表明薄膜的结晶性能随溅射功率的增加而增强.

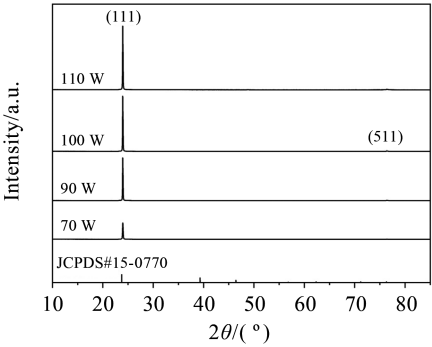


图 1 CdTe 薄膜的 XRD 图谱

为了进一步探究 CdTe 薄膜的结晶情况,利用 Scherrer 公式($D = k\lambda / \beta \cos \theta$, β 为半峰全宽(FWHM), k 为 Scherrer 常数(0.89), θ 为衍射角, λ 为 X 射线的波长)^[17] 计算了 CdTe 薄膜的平均晶粒尺寸 D . 不同射频功率沉积的 CdTe 薄膜的平均晶粒尺寸和半峰全宽如图 2 所示. 由图 2 可以看出, CdTe 薄膜的平均晶粒尺寸随射频功率的增加而增加,即从 73.0 nm (70 W) 增加到 123.6 nm (110 W). 其原因是溅射功率越高, CdTe 原子获得的动能越大,进而提高了 CdTe 原子在衬底上的迁移和扩散. 由图 2 还可以看出,半峰全宽随射频功率的增加而逐渐减小.

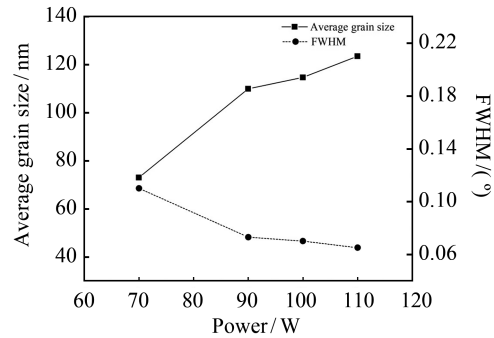


图 2 晶粒尺寸和 FWHM 随溅射功率的变化

图3和图4分别为CdTe薄膜的表面和横截面的FESEM照片。由图3可以看出,CdTe薄膜的表面由细小的球形晶粒组成,且晶粒尺寸随着溅射功率的增加而增加,同时薄膜随溅射功率的增加变得更加致密和均匀。另外值得注意的是,在溅射功率为90 W时,CdTe薄膜的表面开始出现微小的孔洞,这表明增加溅射功率有助于提高CdTe薄膜的结晶度。当溅射功率从70 W增加到110 W时,晶粒尺寸从70 nm左右增加到120 nm左右,该结果与XRD的结果一致。由图4可以看出:薄膜与衬底的结合性良好;薄膜呈柱状结构生长,结构致密,且其厚度随着溅射功率的增加而增加(厚度由1.883 μm (70 W)逐渐增加到3.489 μm (110 W))。以上表明,薄膜的结晶性能随溅射功率的增加而增加。

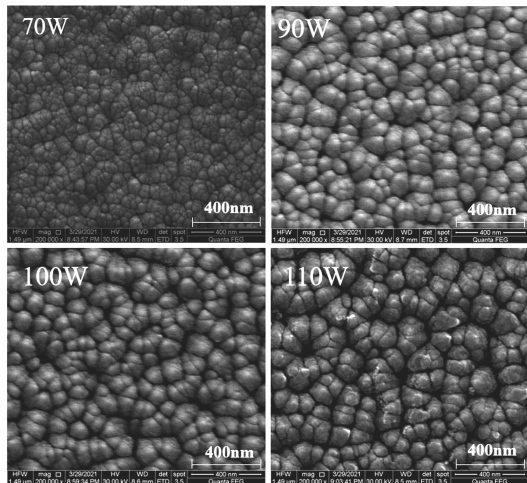


图3 CdTe薄膜的FESEM图

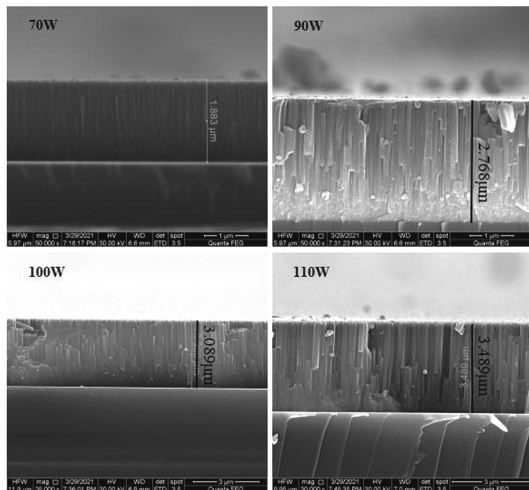


图4 CdTe薄膜的横截面图

不同溅射功率下沉积的CdTe薄膜的透射光谱如图5所示。由图可以看出:所有样品在850~1600 nm范围内均表现出较高的透射率,但在可见光范围内其透射率均较低。另外,在890~1600 nm范围内可观察到透射光谱的干涉条纹,这表明薄膜厚度均匀、结晶度较好^[18]。CdTe薄膜的透射率随溅射功率的增加而减小,其原因可能与溅射功率较高时薄膜的散射效应、薄膜结构和结晶性能相对较好有关^[19]。

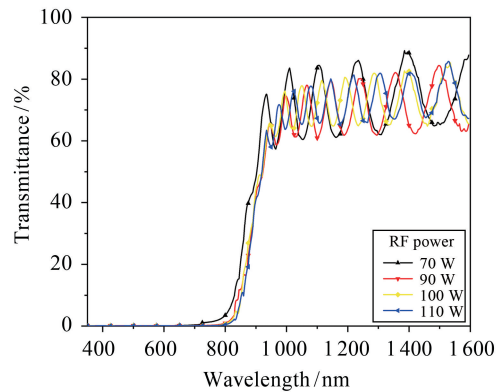


图5 CdTe薄膜的透射图谱

为了进一步研究CdTe薄膜的光学带隙,利用Tauc关系(式(1))计算了CdTe薄膜的带隙^[20]。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数, $\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$, d 为薄膜厚度, T 为透射率; $h\nu$ 为光子能量; n 为与跃迁类型有关的指数(对于直接允许跃迁 $n=1/2$,对于间接允许跃迁 $n=2$,对于直接禁止跃迁 $n=3/2$),对于CdTe薄膜 $n=1/2$; A 为独立常数; E_g 为材料的光学带隙。

不同溅射功率下沉积的CdTe薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线图如图6所示,图中CdTe薄膜的光学带隙值是通过将 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 曲线图的直线部分外推($\alpha=0$)得到的。由图6可以看出,CdTe薄膜的光学带隙值随着溅射功率的增加而减小,即从1.59 eV(70 W)逐渐减小到1.38 eV(110 W)。光学带隙值变小的原因是由纳米颗粒的量子尺寸效应引起的,即较大的晶粒会形成较小的带隙^[21]。图7为不同溅射功率下沉积的CdTe薄膜的吸收光谱。由图7可以看出,随着溅射功率的增加,CdTe薄膜的吸收边发生了红移,且CdTe薄膜的吸光

度在可见光区域呈逐渐增大趋势,这可能与薄膜结构的致密性和不断增加的厚度有关^[22].

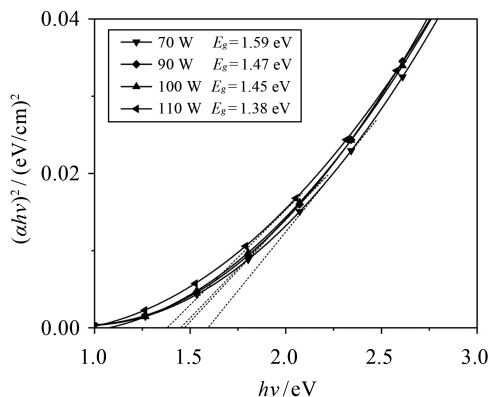


图 6 CdTe 薄膜的 Tauc 曲线

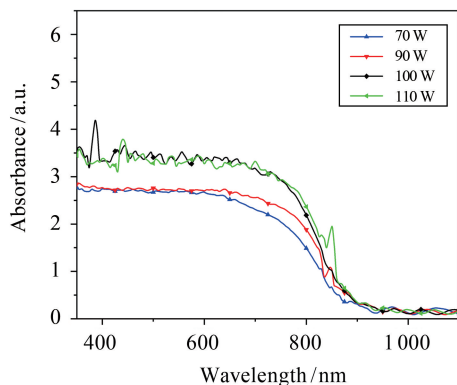


图 7 CdTe 薄膜的吸收光谱

对 CdTe 薄膜进行霍尔效应测试表明,所有的 CdTe 薄膜均表现出 p 型电导性.图 8 为不同溅射功率下沉积的 CdTe 薄膜的电阻率、载流子浓度和霍尔迁移率随溅射功率变化的曲线图.由图 8 可以看出:电阻率和霍尔迁移率随溅射功率的增加呈先增大后减小的趋势,而载流子浓度随溅射功率的增加呈先减小后增大的趋势.当溅射功率为 110 W 时,薄膜的电阻率最低($21.5 \Omega \cdot \text{cm}$),表明此时薄膜的导电性最佳.这一结果可能与薄膜结晶质量的提高以及晶粒尺寸和薄膜厚度的增加有关^[23].另外,在图 8 中还可以看到,溅射功率为 70 W 时,虽然此时载流子浓度最高,但电阻率却较大.出现该结果的原因可能是在测试霍尔效应的过程中,薄膜的电阻率受到了肖特基接触电阻的影响^[24].

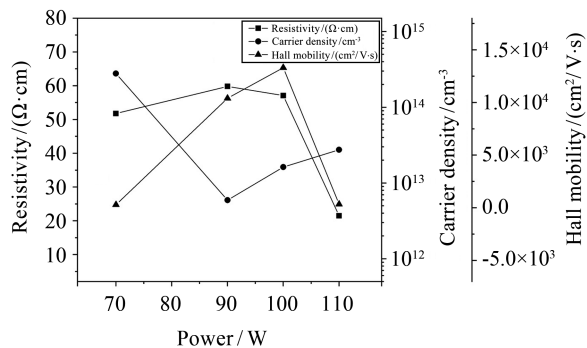


图 8 电阻率、载流子浓度和霍尔迁移率随溅射功率的变化

3 结论

本文利用射频磁控溅射法在不同溅射功率下制备了 CdTe 薄膜,对其进行表征显示:增加溅射功率可提高 CdTe 薄膜的结晶度和降低 CdTe 薄膜的电阻率;当溅射功率从 70 W 增加到 110 W 时,其相应的光学带隙从 1.59 eV 减小到 1.38 eV.本文的研究结果可为 CdTe 薄膜在光伏器件中的应用提供参考.在今后工作中,我们将进一步研究不同元素掺杂对 CdTe 薄膜的光学、电学性能的影响.

参考文献:

- [1] CHUN S, HAN K S, SHIN J H, et al. Fabrication and characterization of CdTe nano pattern on flexible substrates by nano imprinting and electrodeposition[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(11): 2097-2102.
- [2] SHAH N A, ALI A, MAQSOOD A. Characterization of CdTe thin films fabricated by close spaced sublimation technique and a study of Cu doping by ion exchange process[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2009, 355(28/30): 1474-1478.
- [3] BHATTACHARYA P, BOSE D N. Pulsed laser deposition of CdTe thin films for heterojunctions on silicon[J]. Semiconductor Science and Technology, 1991, 6(5): 384.
- [4] PATEL H S, RATHOD J R, PATEL K D, et al. Structural and surface studies of vacuum evaporated cadmium telluride thin films[J]. American J Mater Sci & Tech, 2012, 1: 11-21.
- [5] HOKE W E, TRACZEWSKI R. Metal-organic vapor deposition of CdTe and HgCdTe films[J]. Journal of Applied Physics, 1983, 54(9): 5087-5089.
- [6] BEGAM M R, RAO N M, KALEEMULLA S, et

- al. Effect of substrate temperature on structural and optical properties of nanocrystalline CdTe thin films deposited by electron beam evaporation[J]. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2013, 5(3):03019.
- [7] SHAO M, FISCHER A, GRECU D, et al. Radio-frequency-magnetron-sputtered CdS/CdTe solar cells on soda-lime glass[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(20):3045-3047.
- [8] BOONE J L, VAN DOREN T P, BERRY A K. Deposition of CdTe by spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 1982, 87(3):259-264.
- [9] GAEWDANG T, WONGCHAROEN N, SIRIBUDDHAIWON P, et al. Influence of substrate temperature on some properties of close-spacing thermally evaporated CdTe thin films[C]//*Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2008:881-884.
- [10] CHANDER S, DHAKA M S. Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, 80:62-68.
- [11] HAYASHI T, SUZUKI T, EMA Y. A very-high-conductivity of in-doped CdTe film[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(9R):1626.
- [12] GRECU D, COMPAAN A D, YOUNG D, et al. Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(5):2490-2496.
- [13] MAJID A, TANVEER M, RANA U A, et al. Facile synthesis of Mn-doped CdTe nanoparticles: structural and magnetic properties[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, 29(10):2615-2619.
- [14] 陈玉玲. CdTe 薄膜的磁控溅射法制备及太阳能电池的应用[D]. 济南:暨南大学, 2018.
- [15] CHEN H M, GUO F Q, ZHANG B H. Properties of CdTe nanocrystalline thin films grown on different substrates by low temperature sputtering[J]. *Journal of Semiconductors*, 2009, 30(5):053001.
- [16] CAMACHO-ESPINOSA E, ROSENDO E, OLIVERA A I, et al. Physical properties of sputtered CdTe thin films[J]. *Indian J Appl Res*, 2014, 4:588-593.
- [17] CULLITY B D, STOCK S R. *Elements of X-Ray Diffraction*[M]. 3rd Edition. New Jersey: Prentice Hall, 2001:388.
- [18] LALITHA S, SATHYAMOORTHY R, SENTHILARASU S, et al. Influence of CdCl₂ treatment on structural and optical properties of vacuum evaporated CdTe thin films[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(6):694-703.
- [19] JACOBS M H, PASHLEY D W, STOWELL M J. The formation of imperfections in epitaxial gold films[J]. *Philosophical Magazine*, 1966, 13(121):129-156.
- [20] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. *Physica Status Solidi (B)*, 1966, 15(2):627-637.
- [21] GU P, ZHU X H, LI J T, et al. Influence of sputtering power on structural, optical and electrical properties of CdTe thin films prepared by DC magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(17):14635-14642.
- [22] TOMA O, ION L, GIRTAN M, et al. Optical, morphological and electrical studies of thermally vacuum evaporated CdTe thin films for photovoltaic applications[J]. *Solar Energy*, 2014, 108:51-60.
- [23] MAKORI N E, AMATALO I A, KARIMI P M, et al. Optical and electrical properties of CdO:Sn thin films for solar cell applications[J]. *International Journal Optoelectronic Engineering*, 2014, 4(1):11-15.
- [24] 牟靖宇. InAlN/GaN HEMT 器件结构设计与模型[D]. 成都:电子科技大学, 2015.