

文章编号: 1004-4353(2023)03-0212-06

磁控溅射 CdSe 薄膜的光学和电学性质

崔熙林, 金健, 顾广瑞
(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 利用射频磁控溅射方法在玻璃和 Si(111)衬底上沉积了 CdSe 薄膜,并研究了不同溅射压强对薄膜的结构、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)面择优生长,晶粒尺寸随溅射压强的增大而减小. 透射光谱分析表明, CdSe 薄膜在红外光区域具有较大的透射率,薄膜的带隙随溅射压强的增大表现出先增大后减小的趋势. 霍尔效应测试表明,随着溅射压强的增加,电阻率出现先增大后减小的趋势,载流子浓度则出现先减小后增大的趋势. 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; 溅射压强; 光学性质; 电学性质

中图分类号: O484.4

文献标志码: A

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

CUI Xilin, JIN Jian, GU Guangrui
(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: The cadmium telluride (CdSe) thin films were 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 were investigated in this paper. The X-ray diffraction patterns reveal that thin films exhibit a preferred orientation along the (111) plane, The grain size decreases with the increase of sputtering pressure. Transmission spectrum analysis shows that the thin CdSe films have a large transmission in the infrared region, and the band gap of CdSe films increases first and then decreases with the increase of sputtering pressure. The Hall effect test shows that with the increase of sputtering pressure, the resistivity increases first and then decreases, while the carrier concentration decreases first and then increases. The results of this study can provide reference for the application of CdSe thin films in photoelectric devices.

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

0 引言

硒化镉(CdSe)是一种 II-VI 族半导体化合物. 由于 CdSe 具有约 1.74 eV 的直接带隙和较高的光吸收率和导电性,因此其在光电器件中具有良好的潜在应用价值^[1-3]. 近年来,一些学者对 CdSe

薄膜的特性进行了研究. 例如: Zheng 等研究了在不同衬底温度下沉积的 CdSe 薄膜的结构、光学和形态特性^[4]; Garolr 等^[5]和 Santhosh 等^[6]研究了掺杂 Bi 的 CdSe 薄膜的特性. 目前,制备 CdSe 薄膜的方法主要有密闭空间升华法(CSS)^[7]、脉

收稿日期: 2023-05-12

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: 崔熙林(2000—),男,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.

冲激光沉积法(PLD)^[8]、真空蒸发法^[9]、射频磁控溅射法^[10]、喷雾热解法^[11]等,其中射频磁控溅射法因具有镀膜均匀、沉积速率快等优点而被学者们广泛应用^[12].研究表明,在应用射频磁控溅射法时,其溅射功率、溅射压强、氩气流量、衬底温度等参数会对薄膜的性质产生较大的影响^[13-16],其中溅射压强可直接影响等离子体的浓度以及溅射原子到达衬底时的能量,进而可对薄膜的性质产生影响.基于上述研究,本文在不同的溅射压强下采用磁控溅射法制备了 CdSe 薄膜,并研究了不同溅射压强对 CdSe 薄膜的光学性能和电学性能的影响.

1 实验方法和仪器

利用射频磁控溅射法分别在玻璃和 Si(111)衬底上制备 CdSe 薄膜,其中衬底尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,靶材为高纯度 CdSe 靶(99.9%).为了去除衬底表面的污染物,在制备之前先将衬底依次浸入丙酮、无水乙醇、去离子水中超声波清洗 15 min,然后取出放在无尘纸上,并用氮气吹干表面.实验背景真空度低于 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,工作气体为氩气.为了去除靶材表面的杂质及其氧化物,制备前先对靶材预溅射 15 min.预溅射结束后,调整实验所需参数并开始实验.实验具体参数见表 1.

表 1 制备 CdSe 薄膜的实验参数

沉积参数	数值
溅射功率/W	100
溅射压强/Pa	0.8~2.8
沉积时间/min	30
衬底温度/K	300
氩气流速/sccm	20

利用 X 射线衍射仪(XRD,型号为岛津 5000)表征薄膜的结构特性,利用场发射扫描电子显微镜(FESEM,型号为 FEI Quanta FEG 250)表征薄膜的表面形貌,利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,利用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-VIS-NIR,型号为岛津 UV-3600)测量薄膜的光学性质,利用霍尔效应测试系统(Lake Shore HMS Matrix 755)分析薄膜的电学性能.

2 结果与讨论

图 1 为在不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的 XRD 图谱.由图 1 可以看出: CdSe 薄膜在 25.4° 附近出现了(111)的衍射峰.对照 JCPDS 卡片中的 # 88-2346 发现,所有样品的结构均为立方晶体结构,且所有样品沿(111)面择优生长.当溅射压强从 0.8 Pa 增加到 2.8 Pa 时,(111)衍射峰的强度逐渐减小,这表明薄膜的结晶性能随溅射压强的增大而减小.其原因可能是:在溅射压强较低时, Ar^+ 离子轰击靶材的能量较高,因此被溅射出的 Cd^{2+} 离子和 Se^{2-} 离子的能量也较高,进而促进了 CdSe 薄膜的生长;而当溅射压强较高时, Ar^+ 离子轰击靶材的能量减弱,因此被溅射出的 Cd^{2+} 离子和 Se^{2-} 离子的能量也随之降低,进而降低了 CdSe 薄膜的结晶质量^[17].

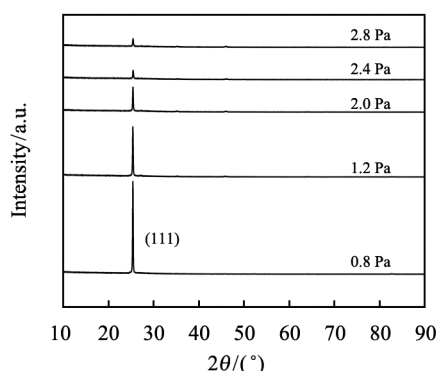


图 1 CdSe 薄膜的 XRD 图谱

为进一步探究 CdSe 薄膜的性能,本文利用 Debye Scherrer 公式($D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$)^[18]估算了晶粒尺寸的变化.公式中 D 为晶粒尺寸, β 为半峰全宽(FWHM), K 为 Scherrer 常数(取 0.89), θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长(取 $0.154\,056\text{ nm}$).利用 Debye Scherrer 公式计算得到的 CdSe 薄膜(在(111)平面上)的晶粒尺寸见表 2.

根据图 1 中的 XRD 数据计算得到的 CdSe 薄膜的晶格应变(ϵ)和位错密度(δ)见表 2.由表 2 可以看出,晶格应变和位错密度随溅射压强的增大而增大.其原因可能是:当腔室内的气体流量不变时,溅射压强越高,粒子的平均自由程越小,进而使得粒子之间的碰撞概率增大(粒子碰撞后其能量下降),由此导致薄膜的结晶质量出现下降^[19].

表 2 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的结构参数

参数	溅射压强/Pa				
	0.8	1.2	2.0	2.4	2.8
$2\theta/(\circ)$	25.47	25.47	25.47	25.52	25.49
FWHM/ (\circ)	0.130	0.132	0.134	0.145	0.175
D/nm	61.95	61.02	60.10	55.55	46.03
$\epsilon \times 10^{-3}$	2.51	2.55	2.59	2.79	3.38
δ/m^{-2}	2.5×10^{14}	2.6×10^{14}	2.7×10^{14}	3.2×10^{14}	4.6×10^{14}

根据表 2 中的数据绘制的 CdSe 薄膜的晶粒尺寸和晶粒的 FWHM 如图 2 所示. 由图 2 可以看出, CdSe 薄膜的平均晶粒尺寸随溅射压强的增大而减小, 这表明薄膜的结晶性能随溅射压强的增大而减小.

图 3 为不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜表面的 FESEM 图. 由图 3 可以看出, 薄膜表面光滑, 晶粒致密, 即薄膜的性能良好. 同时, 薄膜的晶粒尺寸随溅射压强的增加而减小(该结果与 XRD

的结果一致).

图 4 为在不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的 EDAX 光谱. 由图 4 可以看出, 除了衬底中的 Si 元素外, 薄膜中只有 Cd 和 Se 元素. 这表明本文制备的 CdSe 薄膜是纯净的 CdSe 薄膜.

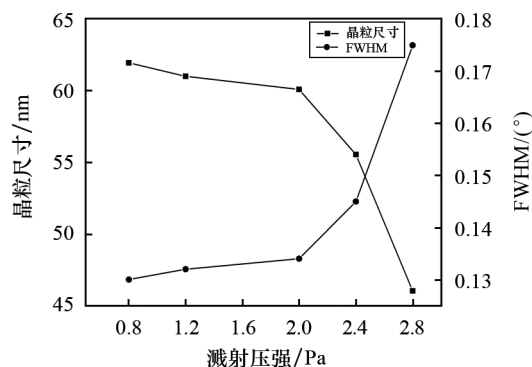


图 2 CdSe 薄膜的晶粒尺寸和晶粒的 FWHM 随不同溅射压强的变化

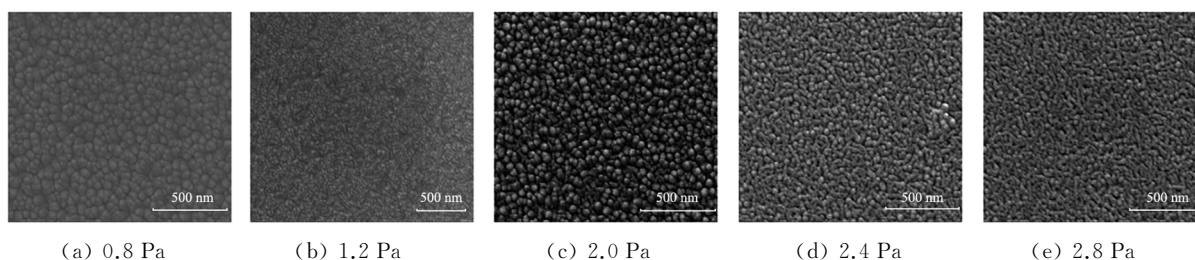


图 3 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的 FESEM 图

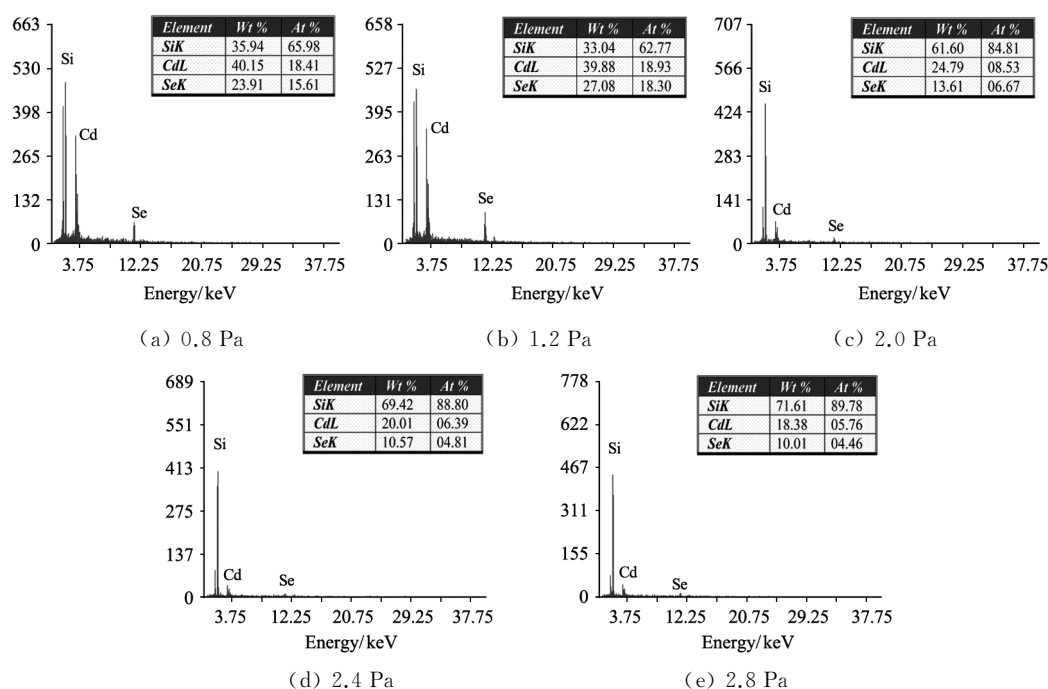


图 4 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的 EDAX 能谱

图 5 为在不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜在 400~1700 nm 波长范围内的透射光谱.由图 5 可以看出:图中干涉条纹明显,表明薄膜的厚度均匀、结晶度良好^[20];薄膜在近红外光区域内的平均透射率约为 73%,但在可见光范围内几乎不透光;随着压强的增大,薄膜的吸收边出现蓝移(移动朝向较小的波长方向).

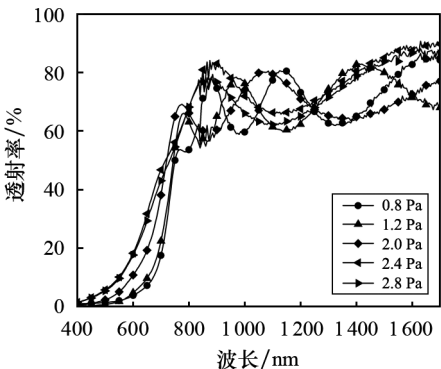


图 5 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的透射光谱

为进一步研究 CdSe 薄膜的光学带隙,本文利用 Taue 关系($\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$)估算了薄膜的光学带隙.公式中 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 为与跃迁类型有关指数(因 CdSe 为直接跃迁半导体, n 取 $1/2$)^[21]. $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系如图 6 所示.由图 6 得到的带隙值见表 3.由表 3 可以看出,随着溅射压强的增大,带隙值从 1.720 eV 增大到 1.783 eV,然后又从 1.783 eV 降低到 1.771 eV.该结果与文献[22]的结果一致,即薄膜随着溅射压强的增大,其导电性能出现了先减弱后增强的变化.由图6可以看出,随着溅射压强的增大,

薄膜的带隙值逐渐大于材料的标准带隙值,并出现了蓝移($\text{CdSe}=1.74\text{ eV}$).出现蓝移的原因可能是:量子尺寸效应增加了导带和价带的离散状态,使得能隙变宽,进而增加了 CdSe 的有效带隙^[23].

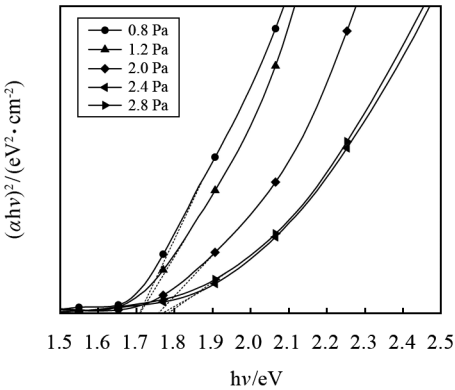


图 6 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系

为研究不同溅射压强对 CdSe 薄膜电学性能的影响,对不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜进行了霍尔效应测试,结果见表 4.由表 4 中的数值绘制的 CdSe 薄膜的电阻率、载流子浓度随溅射压强的变化如图 7 所示.由图 7 可以看出,薄膜的电阻率出现了先增大后减小的趋势,而载流子浓度出现了先减小后增大的趋势.其原因可能与薄膜晶粒的不断生长和薄膜质量的不断提高有关.该结果与上述分析 CdSe 的带隙所得的结果一致.由图 7 还可以看出,在 0.8 Pa 溅射压强下制备的薄膜的电阻率最低($0.21779\ \Omega\cdot\text{cm}$).这表明溅射压强为 0.8 Pa 时,制备的薄膜的导电性能最佳.该结果可能与此时的薄膜结晶质量得到提高有关^[24].

表 3 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜在近红外区的平均透射率和光学带隙值

参数	溅射压强/Pa				
	0.8	1.2	2.0	2.4	2.8
近红外区的平均透射率/%	67.40	69.85	68.55	73.79	70.74
光学带隙/eV	1.720	1.728	1.752	1.783	1.771

表 4 不同溅射压强下制备的 CdSe 薄膜的电阻率和载流子浓度

参数	溅射压强/Pa				
	0.8	1.2	2.0	2.4	2.8
电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	0.217 79	0.236 75	0.548 54	0.561 15	0.413 84
载流子浓度/ cm^{-3}	4.40×10^{15}	4.27×10^{15}	3.42×10^{15}	3.00×10^{15}	3.46×10^{15}

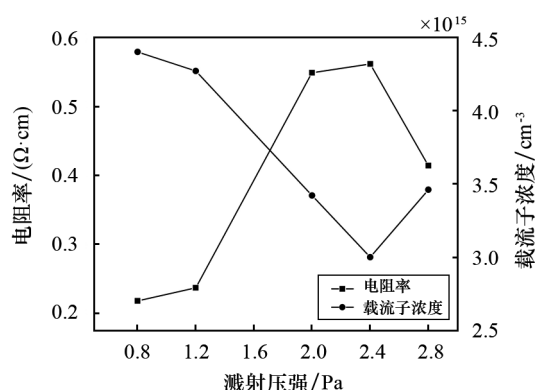


图 7 CdSe 薄膜的电阻率和载流子浓度随不同溅射压强的变化

3 结论

本文在不同的溅射压强下采用射频磁控溅射法制备了 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、微观结构、光电学特性进行研究发现:薄膜样品的优先取向为(111)方向;薄膜样品的晶粒尺寸随溅射压强的增大而减小;薄膜样品在近红外区的平均透射率约为 73%;当溅射压强由 0.8 Pa 增加到 2.8 Pa 时,薄膜的带隙区间为 1.720~1.771 eV,电阻率区间为 0.217 79~0.561 15 $\Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度区间为 $4.40 \times 10^{15} \sim 3.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。以上结果表明,溅射压强对薄膜的结构以及光电性质具有较大影响。本文研究结果可为 CdSe 薄膜在光伏中的应用提供参考。在今后的研究中,我们将进一步研究不同元素掺杂对 CdSe 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, AZABA 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] PATIL V T, ATTARDE R R, TODA Y R, et al. Synthesis and characterization of nanostructured vacuum evaporated Bi doped CdSe thin films [J]. IOSR J Appl Phys, 2016, 8(5): 35-41.
- [6] SANTHOSH T C M, BANGERA K V, SHIVAKUMAR G K. Effect of Bi doping on the properties of CdSe thin films for optoelectronic device applications [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 68: 114-117.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] PATEL H S, RATHODJ R, PATEL K D, et al. Structural and surface studies of vacuum evaporated cadmium teluride thin films [J]. American J Mater Sci & Tech, 2012, 1: 11-21.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] LI Q, CHEN C, WANG M G, et al. Study on photo electricity properties of SiCN thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 460-467.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHAO G L, ZHANG T B, ZHANG T, et al. Electrical and optical properties of titanium nitride coatings prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(12/13):1272-1275.
- [18] CULLITY B D, STOCK S R. Elements of X-ray Diffraction[M]. 3rd Edition. New Jersey: Prentice Hall, 2001:388.
- [19] MATHURI S, RAMAMURTHI K, BABU R R. Effect of Sb incorporation on the structural, optical, morphological and electrical properties of CdSe thin films deposited by electron beam evaporation technique[J]. Thin Solid Films, 2018, 660: 23-30.
- [20] 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.
- [21] SINDHUA H S, MAIDUR S R, PATIL P S, et al. Nonlinear optical and optical power limiting studies of Zn_{1-x}Mn_xO thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Optik, 2019, 182:671-681.
- [22] PATIL K R, PARANJAPPE D V, SATHAYE S D, et al. A process for preparation of Q-CdSe thin films by liquid-liquid interface reaction technique [J]. Materials Letters, 2000, 46(2/3):81-85.
- [23] KALE R B, LOKHANDE C D. Systematic study on structural phase behavior of CdSe thin films [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43):20288-20294.
- [24] 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.

(上接第 194 页)

在条件(H₃)中取 $l(t) = t$. 由于 $t \in [1, e]$, 因此有 $\frac{t}{1+t} < t$, $\left| \frac{t}{1+t} \sin u \right| < t |\sin u|$. 由此可知条件(H₃)成立, 且 $f(t, u(t))$ 满足条件(H₁)和条件(H₃). 利用 $\frac{\Gamma(\alpha)}{\Delta(e-1)} \approx 8$ 对式(15)进行求解可得 $\frac{\Delta(e-1)}{\Gamma(\alpha)} \|l\| < 1$. 由此再根据定理3可知, 边值问题(16)至少存在一个解.

参考文献:

- [1] MA Q H, MA C, WANG J U. A Lyapunov-type inequality for a fractional differential equation with Hadamard derivative[J]. Journal of Mathematical Inequalities, 2017, 11(1):135-141.
- [2] LAADJAL Z, ADJEROUD N, MA Q. Lyapunov-type inequality for the Hadamard fractional boundary value problem on a general interval $[a, b]$ [J]. Journal of Mathematical Inequalities, 2019, 13(3):789-799.
- [3] 武杰慧, 马德香. 一类分数阶微分方程边值问题的 Lyapunov 不等式及其正解的存在性[J]. 汕头大学学报(自然科学版), 2022, 37(2):26-33.
- [4] 张丽平. 两类混合型分数阶微分方程的边值问题解的存在性研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2022.
- [5] 郑春华, 宁艳艳. 一类分数阶 Laplacian 方程边值问题解的存在性与唯一性[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2014, 23(6):429-433.
- [6] 杨海鹏. Banach 压缩映射原理的应用[J]. 湖南工程学院学报(自然科学版), 2018, 28(1):53-56.
- [7] 甘亦苗, 侯成敏. 一类 Hadamard 型分数阶微分方程解的存在唯一性[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2021, 47(2):95-100.
- [8] 武杰慧. 两类分数阶微分方程边值问题的 Lyapunov 不等式研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2022.
- [9] FERREIRA R A C. A Lyapunov-type inequality for a fractional boundary value problem[J]. Fractional Calculus and Applied Analysis, 2013, 16(4):978-984.
- [10] O'REGAN D, SAMET B. Lyapunov-type inequalities for a class of fractional differential equations[J]. Journal of Inequalities and Applications, 2015, 247(1):1-10.