

非晶态硒化镉薄膜光电特性的研究*

叶天水 郭亨群 曾锦川

(应用物理系)

摘 要

本文报道用真空热蒸发淀积非晶态硒化镉薄膜,研究淀积基底温度及退火处理对薄膜光电特性的影响。光谱实验表明吸收边有随基底温度降低而向长波方向移动的现象,发现淀积基底温度为150℃的样品其光电导与暗电导的比率最高。用超短序列光脉冲对薄膜的瞬态光电导特性进行研究,表明非晶态硒化镉薄膜对ps级超短光脉冲具有良好的瞬态响应,可用作快速光电探测器的光敏材料薄膜。

关键词 非晶态半导体, 光电特性, 超快光电探测器

一、引 言

随着超短光脉冲技术和超快过程研究工作的进展,对超快探测器的主要性能,如探测率、光谱响应及瞬态响应等都提出更高的要求。超快探测器的主要性能取决于探测器材料的品质,因而探测器材料的发展决定着探测器的发展及其应用。反之,超快探测器对材料不断提出新要求又促进了材料的研究工作和新材料的开发。

早期超快光电探测器多数采用 α -Si或GaAs等作为半导体光敏介质^[1-5]。近年来发现非晶态硒化镉薄膜对超短光脉冲具有快速响应的优点^[6],可望开发作为超快光电导探测器的光敏介质,我们采用真空热蒸发淀积非晶态硒化镉薄膜,探讨这种方法制备非晶态薄膜的工艺条件,报道了非晶态硒化镉薄膜一些基本特性,提供了用 α -CdSe作光敏介质的超快光电导探测器的初步测试结果。

二、非晶态硒化镉薄膜的制备与检测

制备非晶态硒化镉薄膜的系统是一台DMD-450型的多层镀膜机,淀积薄膜的基底用厚度为0.8mm的载玻片,纯度为99.99%的硒化镉置于特制的蒸发钼舟内,基底与蒸发源距离18cm。先将系统抽真空到 2.66×10^{-3} Pa以下,通电加热使钼舟内的硒化镉达到蒸发温度,控

本文1989年6月18日收到。

*国家自然科学基金资助课题。

制蒸发电流、蒸发时间以及淀积基底温度,使基底淀积一层厚度约为1000 Å的硒化镉薄膜,膜层呈淡褐色。淀积基底温度分别为25℃, 100℃, 150℃和2000℃,从而获得对应于不同淀积温度的四种实验样品。

采用WDY-2型电子衍射仪对硒化镉薄膜作透射电子衍射谱,实验中电子束的加速电压取 $3.6 \times 10^4 - 4 \times 10^4 \text{ V}$,使电子波长与薄膜中原子间距相近,利用电子波与原子相互作用所获得的各种不同衍射图样可以判断薄膜材料的结构特性^[7]。实验发现基底温度(℃)分别为25、100、150、200制备的四种CdSe薄膜样品,其电子衍射图样均为弥散的,证明所采用的工艺条件可以廉价地制备非晶态的硒化镉薄膜。

三、非晶硒化镉薄膜紫外-可见及红外的光吸收谱实验

本实验利用分光光度计对 α -CdSe薄膜的紫外-可见及红外波段吸收光谱进行分析研究。在红外波段范围内(波数为 $1.8 \times 10^2 - 5.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$),利用Perkin-Elmer (P-E) 938型分光光度计进行光谱分析,全过程由微机自动控制,自动处理和显示。在紫外-可见光波段(波数为 $1.2 \times 10^4 - 5.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$),利用UV-VIS全自动紫外分光光度计进行光谱分析。样品选取淀积基底温度(℃)分别为25、100、150、200等四种,膜厚均约为1000 Å,并分为退火及未退火两种工艺处理样品。退火温度为50℃,在空气中恒温1h,然后自然冷却至室温。

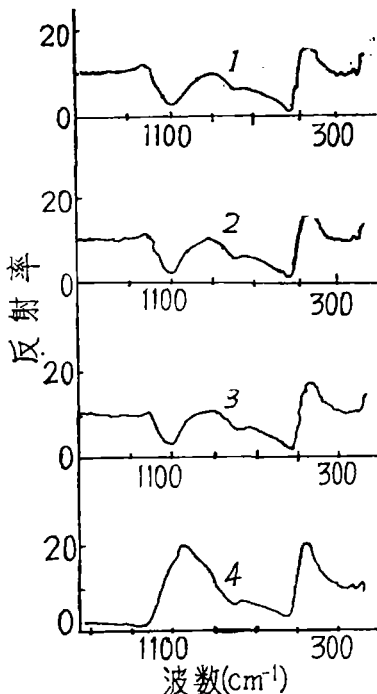


图1 α -CdSe薄膜反射曲线未经退(火处理)
1、2、3—淀积温度(℃)为25、100、200包括镀基片的薄膜样品的反射曲线;
4—载玻片的反射曲线

红外波段光度计自动描绘 α -CdSe薄膜的反射曲线如图1所示,图中曲线4表示载玻片基底的反射曲线。

由于膜层比较厚,进入薄膜的光全为 α -CdSe薄膜吸收,光度计不能直接描绘吸收曲线。紫外-可见光波段 α -CdSe薄膜吸收曲线如图2、3所示。

光度计自动记录图1曲线1、2、3反射率最小的峰值(cm^{-1})位置分别为1110.0, 1121.0和1130.0。由曲线4可以看出,对应于上述峰值位置的反射率却相当大,可见未退火处理的 α -CdSe薄膜在波数为1110.0—1130.0 cm^{-1} 处(属中红外区)出现一个吸收峰,且峰值位置随样品淀积温度的升高而向短波方向移动。实验中取用的样品淀积温度升高约100℃,峰值波数相应增大约10 cm^{-1} ,相应光子能量改变量约 10^{-3} eV 数量级。其它范围的光谱特征主要是基底载玻片的影响。

图2、3的结果表明,在仪器精度范围内,不同工艺条件制备的八个样品,其吸收

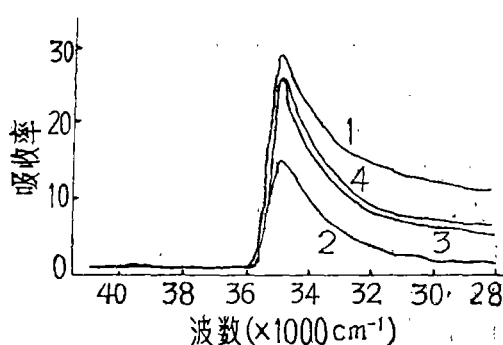


图2 α -CdSe薄膜吸收曲线(未经退火处理)
1、2、3、4—淀积温度($^{\circ}\text{C}$)为25、100、150、200的样品的吸收曲线(仪器已自动扣除基底影响的纯 α -CdSe薄膜的吸收曲线)

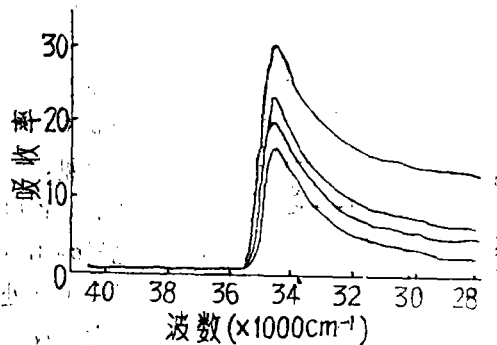


图3 α -CdSe薄膜吸收曲线(经退火处理)
1、2、3、4—淀积温度($^{\circ}\text{C}$)为25、100、150、200的样品的吸收曲线(仪器已自动扣除基底影响的纯 α -CdSe薄膜的吸收曲线)

光谱的吸收峰位置没有显著差异,均处于 $3.46 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 附近(属于紫外区)。这表明淀积温度的不同,以及是否采用退火工艺处理样品,均不会明显改变紫外波段吸收峰的位置,但退火工艺处理会直接影响样品吸收率的大小。淀积温度为 25°C 的 α -CdSe薄膜样品,未经退火的样品在吸收峰处的吸收率最大,经退火处理的样品在吸收峰处的吸收率反而降为最小。

四、非晶态硒化镉薄膜的光电导特性

α -CdSe薄膜作为一种新型的超快光敏材料引起人们的兴趣,因而深入研究与认识它的光电特性是非常必要的。利用 α -CdSe薄膜为光敏介质材料的快速光电导探测器的结构简图如图4所示。用掩模法在淀积有 α -CdSe薄膜的基片上制备微带线结构,微带线是由淀积有 α -CdSe

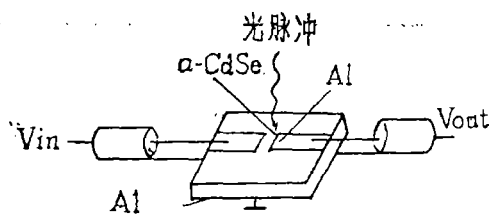


图4 α -CdSe快速光电导探测器结构简图

薄膜的上表面具有隙缝的铝微带电极和基片底表面均匀蒸发铝膜接地电极组成。根据基底材料的介电常数及其厚度,调整微带的宽度为 $1.0\sim 1.5\text{mm}$,使微带具有 50Ω 特征阻抗,以便同测试采用的 50Ω 传输电缆的特征阻抗相匹配。微带隙缝中的 α -CdSe薄膜为探测器的光敏介质,它的长度由偏置电压的大小,材料的品质以及工艺水平等因素综合决定,它直接影响探测器的性能,取长度为 $80\mu\text{m}$ 。当隙缝中的光敏介质 α -CdSe薄膜受光照时,光注入载流子导致光敏介质电导率增大,而光注入载流子的快速复合又使光敏介质恢复到对应平衡态所具有的电导率。微带片固定在一个特制的微带-传输电缆连接的测试盒中,微带线与传输电缆芯导体用低温银浆连接。显然,电缆传输的偏置电压和输出信号在测试盒中与微带片电耦合在一起。

探测器稳态光电导性能的测试装置如图5所示。白光光源用 $6\text{V}5\text{W}$ 的白炽灯,光源与探测器的距离为 3cm ,微弱电流测试仪采用ZC36型 10^{-11}A 微弱电流测试仪。测量时探测器两端加上一定偏压,光照射时微弱电流测试仪读出光电流 I_F 。无光照射时微弱电流测试仪可读出相

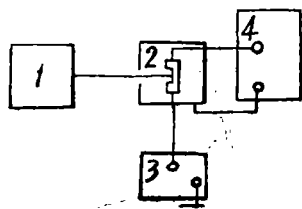


图5 稳定光电导测试方框图
1—白光光源； 2—样品盒；
3—电源； 4—微弱电流测试仪

增加的倍率减小。

应的暗电流 I_D ，其比值也就是光电导 σ_F 相对暗电导 σ_D 增大的倍率。实验发现由淀积温度为 150°C 的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器灵敏度比较高，实验数据如表1所示。经退火工艺处理的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器的实验数据如表2所示。由表1可见，淀积温度为 150°C 的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器在较宽的偏置电压范围，以及实验所采用的弱光强作用下，其光电导 σ_F 相对暗电导 σ_D 增大30倍左右。表2的结果又表明，经退火工艺处理的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器，由于暗电流的增大导致在相同的偏置电压和光强激励下光电导相对暗电导

表1 未退火 $\alpha\text{-CdSe}$ 探测器稳态光电导实验数据

偏压 (V)	暗电流 I_D (A)	光电流 I_F (A)	σ_F/σ_D
5	2.32×10^{-8}	6.80×10^{-7}	~ 30
10	6.50×10^{-9}	2.10×10^{-7}	~ 32
15	1.15×10^{-8}	3.55×10^{-7}	~ 31
30	2.80×10^{-8}	8.95×10^{-7}	~ 32
40	4.85×10^{-8}	1.45×10^{-6}	~ 30

表2、退火 $\alpha\text{-CdSe}$ 探测器稳态光电导实验数据

淀积温度 ($^{\circ}\text{C}$)	暗电流 I_D (A)	光电流 I_F (A)	σ_F/σ_D
100	7.10×10^{-8}	7.75×10^{-8}	~ 11
150	1.11×10^{-7}	1.12×10^{-6}	~ 10
200	4.90×10^{-8}	2.10×10^{-7}	~ 4

研究探测器瞬态光电导的测试装置也如图5所示。图中1为激光光源，用对撞脉冲锁模Nd:YAG激光器激发波长为 $0.53\mu\text{m}$ 的序列光脉冲。电源可用40V的干电池提供，探测器的输出波形用500MHz的示波器检测，外加示波照相记录波形，各部分之间均用特征阻抗为 50Ω 的传输电缆连接。用 $0.53\mu\text{m}$ 锁模序列光脉冲照射到探测器的光敏介质 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜时，探测器的输出电脉冲波形如图6所示。图6(a)对应淀积温度为 100°C 的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器的电脉冲输出波形，横座标为10ns/格，纵座标为200mv/格；图6(b)对应淀积温度为 150°C 的 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜制备的探测器的电脉冲输出波形，横座标为10ns/格，纵座标为100mV/格。由图6看出，探测器输出的电脉冲有很快的响应时间，并且同光脉冲是同步的。

五、结果与讨论

1. 采用真空热蒸发法能简便、廉价地制备 $\alpha\text{-CdSe}$ 薄膜，但淀积基底温度及工艺参数

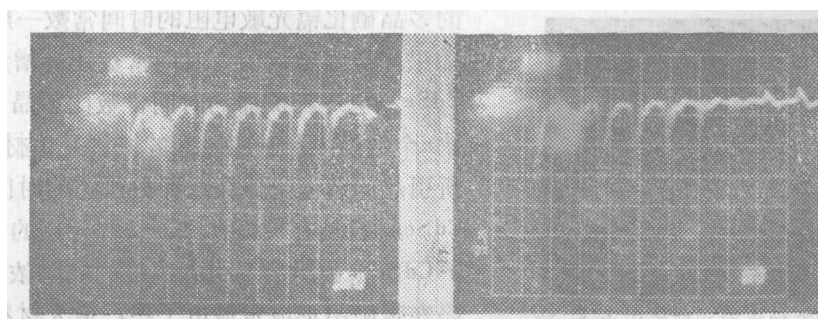


图 6 栅模序列光脉冲照射到探测器时, 探测器输出的电脉冲波形

对薄膜的结构和光电性能影响较大。基底温度从室温至 200℃ 的范围内均可以淀积结构和性能良好的 α -CdSe 薄膜, 淀积温度为 150℃ 的 α -CdSe 薄膜制备的光电导探测器具有较高的光灵敏度。当光照强度恒定时, 不考虑照度特性对光电流的影响, 由半导体的光电特性可以导出因光生非平衡载流子引起探测器的光电流为

$$\Delta I = \frac{eV}{l^2} (\mu_n Z_n + \mu_p Z_p) \beta \alpha L \quad (1)$$

式中, e 为电子电荷; V 为电极外加电压; l 为微带隙缝长度; β 为材料每吸收一个电子所产生的电子空穴对数; α 为材料的吸收系数; L 为光照强度 (即单位时间通过单位面积的光子数); Z_n 和 Z_p 分别表示电子和空穴的平均寿命; μ_n 和 μ_p 分别表示电子和空穴的迁移率。对于非晶态半导体, 由于光生载流子输运过程具有弥散效应^[8], 载流子的迁移率不像自由载流子的迁移那样为常数, 而应取具有时间特征的有效迁移率 $\mu_n(t)$ 和 $\mu_p(t)$ 。显然, 如果不考虑照度特性对探测器灵敏度的影响, 探测器的灵敏度与材料的光生载流子数及其迁移率, 平均寿命及探测器的结构等因素有关, 当结构确定后主要取决于材料的品质。

2. 由图 2、3 的吸收曲线可见, 吸收边有随淀积温度的降低而向长波方向移动的现象。由图 1 的反射曲线看出, 红外区的吸收峰位置随淀积温度的降低向长波方向移动, 这是由于淀积时选定的淀积温度难于准确的只允许 CdSe 化合物可以在基底凝聚, 而化合物的两种单质不能在基底凝聚。CdSe 在蒸发的高温下又被分解, 在不同的饱和蒸汽压下硒与镉将以不同的速率蒸发, 淀积的 α -CdSe 薄膜将会有自由态的硒或镉存在, α -CdSe 薄膜中硒与镉的成分比就偏离原化合物中硒与镉的化学计量比。淀积温度愈低, 膜层中析离的硒或镉粒子也就愈多, 这是导致 α -CdSe 薄膜随淀积温度降低其吸收边向长波方向漂移的缘故。文献^[9]也报导过其它的 II-VI 族化合物如 CdTe 的非晶薄膜也出现过同类的现象。因此, 为获得一致性好的优质 α -CdSe 薄膜, 淀积温度的合理选择和严格控制是至关重要的。

3. 研究瞬态光电导特性采用的序列光脉冲用双光子荧光法测出光脉冲的 FWHM 为 10ps, 光脉冲能量为 10mJ。由图 6 探测器输出的电脉冲波形的照片可见, 脉冲间隔为 10ns。显然, 具有很快的响应时间, 并且与光脉冲是同步的。为了便于比较, 我们提供用同样序列光脉冲照射超快 PIN 管探测器, 所获得探测器输出电脉冲的波形照片如图 7 所示。比较图 6、7 可见, 用 α -CdSe 薄膜初步制备的快速探测器的实验样品, 其瞬态光电导的响应特性可以与常用的 PIN 管超快探测器比拟。文献^[1]曾报导 α -CdSe 超快探测器输出特性的理论曲线, 上升时间为 28ps, 下降时间为 50ps, 半宽度 FWHM 的持续时间为 45ps。但目前可供应用

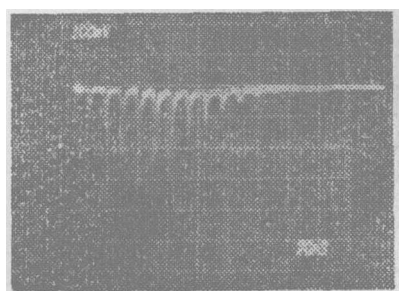


图7 PIN管超快探测器输出电脉冲波形(横座标为20ns/格,纵座标为100mV/格)

的多晶硒化镉光敏电阻的时间常数一般为5ms^[10],如果光照强度减弱,时间常数还会增大^[11],可见 α -CdSe光电导探测器的时间常数比多晶CdSe的器件快 n 个数量级。响应时间的快慢是由材料中陷阱态所引起的载流子俘获或释放所需的时间来决定。 α -CdSe材料具有短程有序、长程无序的特点,在淀积 α -CdSe薄膜时容易引入高度的缺陷浓度,这些缺陷在带隙中形成定域电子态,增大材料间接复合的几率,大大加快复合过程,有效地缩短非平衡载流子的寿命。显然,正是 α -CdSe材料具有高密度的

缺陷浓度使得 α -CdSe光电探测器具有优良快速瞬态响应特性。

六、结 论

综上所述,用真空热蒸发方法可以淀积结构和性能良好的非晶态硒化镉薄膜。为获得一致性良好的 α -CdSe薄膜必须合适地选择淀积的基底温度及严格地控制工艺参数。膜层中如果硒与镉的化学计量比偏离化合物中硒与镉的化学计量比,将引起吸收谱的吸收边及峰值位置漂移。由 α -CdSe薄膜制备的光电导探测器,取微带隙缝长为80 μ m,对FWHM为10ps的序列光脉冲具有良好的瞬态光电导响应,初步的研究结果表明 α -CdSe薄膜有希望研究开发为一种新型的ps级超快探测器的光敏介质材料。

本文在光谱测量和瞬态光电导的测试工作获得应用化学系和物理系有关老师的支持,在此特向张文珍、黄进昕、苏剑雄、王加贤等老师致谢。

参 考 文 献

- [1] Wang, S.Y., Bloom, D.M. and Collins, D.M., *Appl. Phys. Lett.*, 42, (1983), 190.
- [2] Auston, D.H., Johnson, A.M., Smith, P.R. and Beam, J.C., *Appl. Phys. Lett.*, 37, (1980), 371.
- [3] Auston, D.H. and Smith, P.R., *Appl. Phys. Lett.*, 41, (1982), 599.
- [4] Auston, D.H., Lavallard, P., Sol, N. and Kaplan, D., *Appl. Phys. Lett.*, 38, (1980), 66.
- [5] Auston, D.H., *IEEE, J. QE-19*, 4 (1983), 637.
- [6] Marglis, W., and Sibbitt, W., *Appl. Phys. Lett.*, 42, (1983), 975.
- [7] 陈坤基, 非晶态半导体物理引论, 中国学术出版社, (1987), 13.
- [8] Orenstein, J. and Kastner, M., *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981), 1421.
- [9] Maissel, L. I. and Glang, R., *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, Inc., (1970), 70.
- [10] 莫以豪等, 半导体陶瓷及其敏感元件, 上海科学技术出版社, (1983), 339.
- [11] 田等先等, 半导体光电器件, 机械工业出版社, (1982), 87.

A Study of Photoelectric Characteristics of Amorphous CdSe Film

Ye Tianshui Guo Hengqun Zeng Jinchuan

Abstract

The authors report an amorphous CdSe film deposited by vacuum thermal vaporation, and study especially the influence of substrate depositing temperature and annealing process on the photoelectric characteristics of the film. It is indicated by spectroscopic test that the absorption edge shifts toward the longer wavelength region in pace with the lowering of substrate depositing temperature. It is found by a detailed study of the steady-state photoconductivity of a series of samples that the sample deposited at the substrate temperature of 150°C has a highest ratio of photoconduction to dark conduction. It is indicated by the experiment on the transient photoconduction of the film under ultrashort sequential light pulses that the amorphous CdSe film has a good transient response to picosecond light pulse and could be used as the film of photosensitive material in this kind of photoelectric detectors.

Key words non-crystalline semiconductor, photoelectric characteristics, ultrafast photoelectric detector