

硒化镉薄膜结构形貌和光谱特性的测试与探索

曾锦川 郭亨群 叶天水

(电气技术系)

摘要 本文介绍硒化镉(CdSe)薄膜结构形貌和光谱特性的测试研究结果,以及制备工艺条件对该薄膜的结构形貌和光谱特性可能产生的影响所进行的某些探索。

关键词 硒化镉,薄膜,结构形貌,光谱特性

0 前言

CdSe薄膜是应用DMD-450型多层镀膜机采用真空热蒸发法将CdSe淀积在厚度为0.8mm的载玻片上制备而成的。其制备条件如下: CdSe纯度99.99%,镀膜容器内真空度 3×10^{-5} 托以下,控制蒸发电流及蒸发时间使膜的厚度为2000—2600 Å。淀积时基底温度分别为25℃, 100℃, 150℃, 及200℃等。工艺处理还分退火与未退火两种,退火温度为50℃。在空气中恒温1h,然后自然冷却至室温。

我们采用比较先进的仪器设备对CdSe薄膜进行微区形貌、成分分布及晶粒线度等有关结构形貌的精测,同时对表征该膜光谱特性的透射曲线、反射曲线、吸收曲线及吸收系数谱作了比较全面的测试研究。在此基础上探索制备工艺条件对CdSe薄膜的结构形貌及其光谱特性可能产生的影响,并取得一些初步结果。

1 CdSe薄膜结构形貌的测试研究

1.1 薄膜厚度测定

利用S-570型扫描电镜,对CdSe薄膜进行了厚度测定。该电镜主要技术指标为:放大倍数60k,加速电压25kV,二次电子像分辨率35 Å,视场 196×160 mm。测量结果表明,淀积温度为100℃及150℃的薄膜,其横断面厚度分别为2100 Å及2580 Å,如图1所示。图中标志的长度标准

本文1990-11-01收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

500nm, 业已经过光栅校准.

1.2 薄膜表面微区形貌扫描电镜显微分析

应用上述 S-570 型扫描电镜对 CdSe 薄膜表面进行微区分析结果证明, 采用前言所介绍的制备工艺条件下所得到的薄膜, CdSe 聚合物分布比较均匀, 尤其在淀积温度较低的条件, 效果更好. 实验显示, 在其它制备条件不变情况下, 淀积温度为 100℃ 时形成的聚合物最小, 分布也最均匀; 150℃ 淀积的样品效果居中, 200℃ 淀积的样品, 聚合物最大, 分布最不均匀. 图 2 显示淀积温度为 150℃ 的样品, 在加速电压 25kV、放大倍数为 40k 条件下, 所摄制的薄膜表面微区形貌扫描图象.

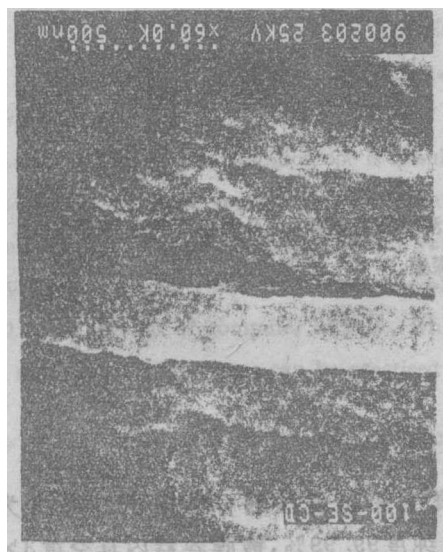


图1 淀积温度为 100℃ CdSe 薄膜横断面显微图象

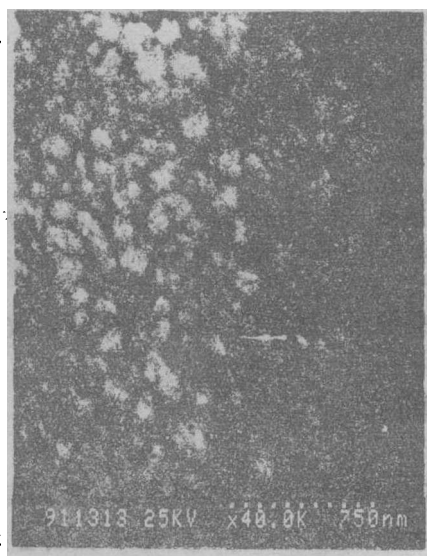


图2 CdSe 薄膜表面微区形貌扫描显微图象

1.3 薄膜微区形貌透射电镜显微分析

应用 JEM-CX I 型电子透射显微镜对 CdSe 薄膜进行微区形貌分析及晶粒线度测定. 该电镜放大倍数为 270k, 加速电压 80kV. 样品制备条件: 基底为加复合膜的铜网, 真空度 3.0×10^{-5} 托. 样品制备温度分别为 25℃ 及 100℃ 两种. 蒸发电流和蒸发时间分为 105A 蒸发 10min 和 100A 蒸发 20min 两种. 共测试了四种样品.

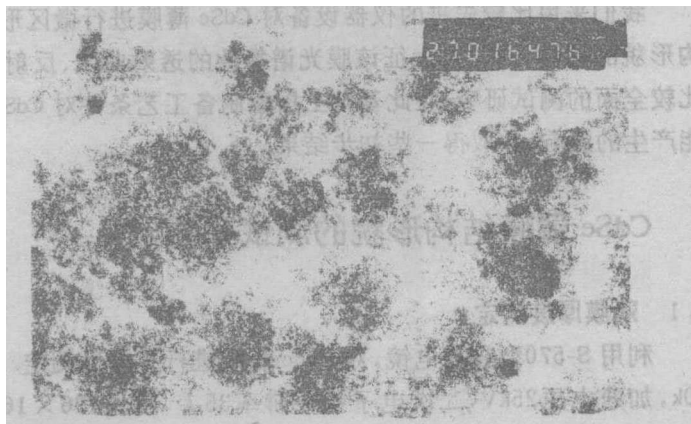


图3 CdSe 薄膜微区形貌透射显微图象

图3表示淀积温度为 25℃ 时, 蒸发电流为 105A 蒸发 10min 条件下制备的薄膜的微区形貌透射显微图象. 实验证实, 在上述蒸发电流和蒸发时间相同条件下, 淀积温度为 25℃ 的样品, 测得其晶粒线度为 80Å, 而在 100℃ 温

度下淀积的样品,其晶粒线度为 300 \AA ,可见晶粒线度同淀积温度密切相关.图4显示淀积温度为 25°C 时,蒸发电流为 105 A 蒸发 10 min 情况下,薄膜的电子衍射图象.

分析以上实验结果,发现如下重要规律:(1)在蒸发速率相同条件下,淀积温度为 25°C 制备的 CdSe 薄膜比 100°C 制备的薄膜,其晶粒线度更小,电子衍射图象更加弥散,即非晶化程度更高.(2)当淀积温度相同情况下,在蒸发速率较低(即蒸发电流 100 A 蒸发 20 min)条件下制备的 CdSe 薄膜,比在蒸发速率较高(即蒸发电流 105 A 蒸发 10 min)条件下制备的薄膜,其非晶化程度更高,晶粒更小.

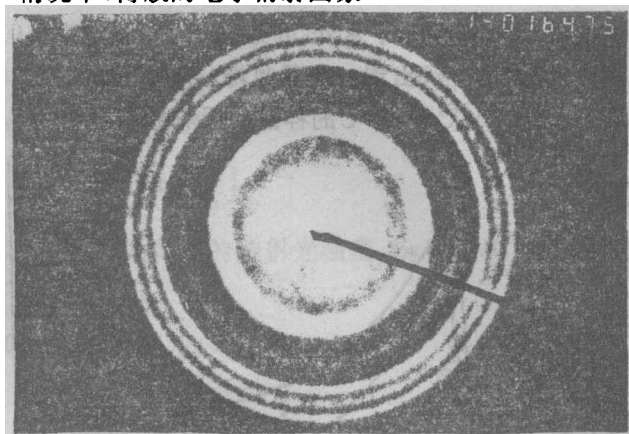


图4 CdSe 薄膜电子衍射图象

1.4 Cd 与 Se 成分分布检测

为了从多方面探测 CdSe 薄膜的结构形貌,除了采用上述扫描电镜和透射电镜对薄膜的微区形貌进行显微分析以外,还利用 EPM-810 Q 电子探针显微分析仪,对薄膜中的 Se 和 Cd 成分分布进行检测.该仪器主要技术指标:二次电子像分辨率为 100 \AA ,放大倍数 $20\text{--}400\text{ k}$ 可调;加速电压 $0\text{--}30\text{ kV}$,其稳定度 $2 \times 10^{-1}/\text{h}$;束流 $10^{-12}\text{--}10^{-6}\text{ A}$,其稳定度为 $\pm 1.5 \times 10^{-3}/\text{h}$;并带有 EDAX-9100/75 能谱仪.我们对 100°C , 150°C 和 200°C 等

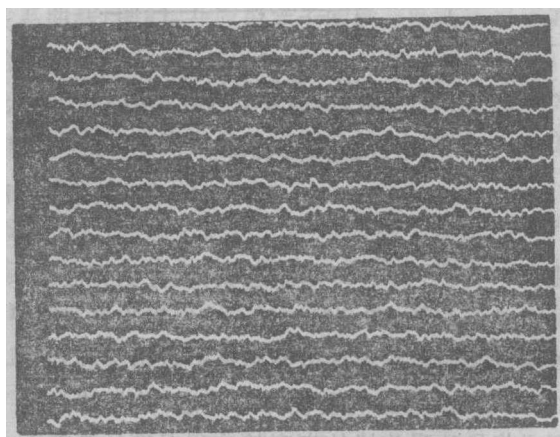


图5 Se 成分线扫描图象

三种不同淀积温度制备的样品,分别做了电子探针的线扫描.图5表示对淀积温度为 100°C 样品中 Se 成分的线扫描图象(倍率为 2.5 k).

检测结果再次证实,采用上述方法制备的 CdSe 薄膜中,Se 和 Cd 成分分布均比较均匀.但在该仪器精确度范围内,看不出三种不同淀积温度(100 , 150 及 200°C)样品中 Se(或 Cd)成分的线扫描图象有任何明显差异.这个问题有待于今后继续深入研究探讨.

2 CdSe 薄膜光谱特性分析

我们利用分光光度计对 CdSe 薄膜进行紫外-可见及红外波段光谱特性分析.紫外-可见光波段($5.0 \times 10^4\text{--}1.2 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$),利用 UV-VIS 全自动分光光度计进行分析;红外波段($5.0 \times 10^3\text{--}1.8 \times 10^2\text{ cm}^{-1}$),利用 PerKin-Elmer(P-E)983型分光光度计进行分析,全过程由微机自动控制、自动处理与显示.薄膜选用淀积温度分别为 25°C , 100°C 及 150°C 等三种样品.膜厚约 2100

A.

2.1 吸收曲线

我们对 CdSe 薄膜作了紫外-可见-近红外(波数为 $5.0 \times 10^4 - 1.8 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$)波段的吸收曲线检测,在此波段中仅出现一个吸收峰,如图6所示.图中标志的序号1,2和3,依次表示淀积温度分别为 25°C , 100°C 和 150°C 的样品的吸收曲线.

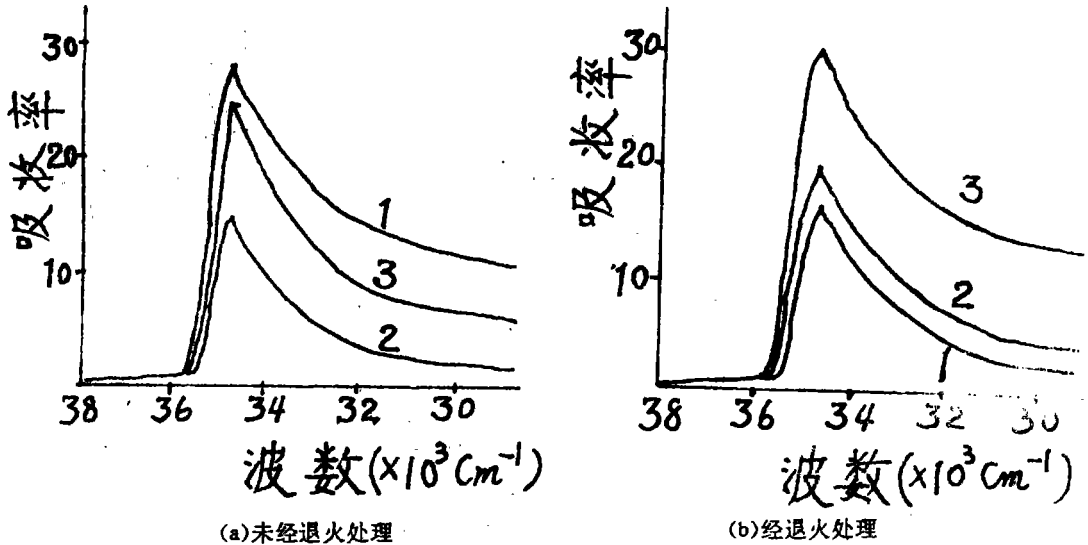


图6 CdSe 薄膜紫外-可见波段吸收曲线

由图6可见,(1)CdSe 薄膜在紫外-可见光波段,仅有一个位于波数为 $3.46 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,该峰值位置同样品的淀积温度以及是否经过退火处理无关.(2)退火处理会影响吸收峰的高度,其规律是退火处理必将导致吸收峰的高度随淀积温度的升高而增大.

2.2 反射曲线

P-E 983型分光光度计自动将 CdSe 薄膜的反射曲线描绘出来,如图7所示.图中标志的序号1,2,3,依次表示淀积温度分别为 25°C , 100°C , 200°C 未经退火处理的样品的吸收曲线.序号4表示作为对照用载玻片的吸收曲线.分光光度计自动显示:曲线1,2和3的反射率极小值位置分别为 1110.0 , 1121.0 和 1130.0 cm^{-1} .由曲线4可以看出,对应于上述极小值位置载玻片的反射率却相当大.由此得知 CdSe 薄膜在波数为 $1110.0 - 1130.0 \text{ cm}^{-1}$ 处(属中红外区)出现一个吸收峰,且其峰值位置随样品淀积温度的升高而向短

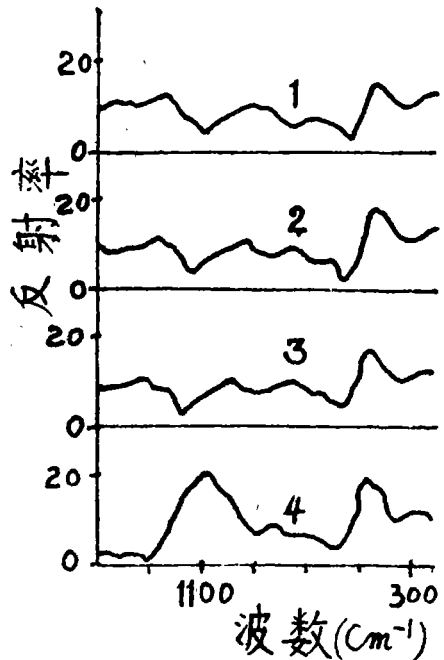


图7 CdSe 薄膜反射曲线

波方向移动. 移动的幅度为当淀积温度每升高100℃时, 峰值位置向短波方向移动约10cm⁻¹, 相当于光子能量增大10⁻³eV 数量级.

2.3 吸收系数 α 的测定

吸引系数是重要的光学参量, 测量方法有多种. 本实验采用光吸收法, 即通过测量不同厚度的两种 CdSe 薄膜的吸光度求得 α 的绝对值. 其近似表达式为

$$\alpha = \frac{2.302}{d_2 - d_1} \left[\log \frac{I_0}{I_2} - \log \frac{I_0}{I_1} \right],$$

式中, I_0 为入射光强度, I_2 和 I_1 分别表示厚度为 d_2 和 d_1 薄膜的透射光强度, $\log(\frac{I_0}{I_2})$ 和 $\log(\frac{I_0}{I_1})$ 分别表示这两种薄膜的吸光度. 对于本实验, 膜的厚度差

$$d_2 - d_1 = 1000 \text{ \AA} - 750 \text{ \AA} = 250 \text{ \AA},$$

于是 α 可表为

$$\alpha = 9.208 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \left[\log \frac{I_0}{I_2} - \log \frac{I_0}{I_1} \right].$$

上式表示样品吸收系数同吸光度的关系, 为了获得吸收系数 α 同光子能量 $h\nu$ 的关系曲线, 必须首先通过实验测得吸光度同入射光波长的关系曲线(图8). 并应用光子能量与波长成反比的关系, 最后即可得到 α- $h\nu$ 的关系曲线. 因为组合系数 $hc = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm}$, 所以 $h\nu = hc/\lambda = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm} / \lambda$. 图8是由 P-E 983 型分光光度计自动描绘出来的. 薄膜样品的淀积温度为 110℃. 图8中曲线1和2分别表示厚度为 750 Å 和 1000 Å 的薄膜样品的实验曲线. 由图8及以上关系式可求得 α 随 $h\nu$ 而变化的一系列数据, 列入表1中.

由表1可描绘出 α 与 $h\nu$ 的关系曲线, 如图9所示. 分析图9曲线可知, 该曲线可分为 I, II 两个部分. 其中, I 在吸收边以上的高光子能区, 该能区中吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 的变化关系可表为幂级数形式, 它起源于带间能级跃迁. II 在吸收边以下, 呈现 Urbach 尾. 在此间 α 指数地随 $h\nu$ 而变化, 直到光子最低能量达 0.4 eV 为止. 一般认为它与带边的尾态有关. 在本实验

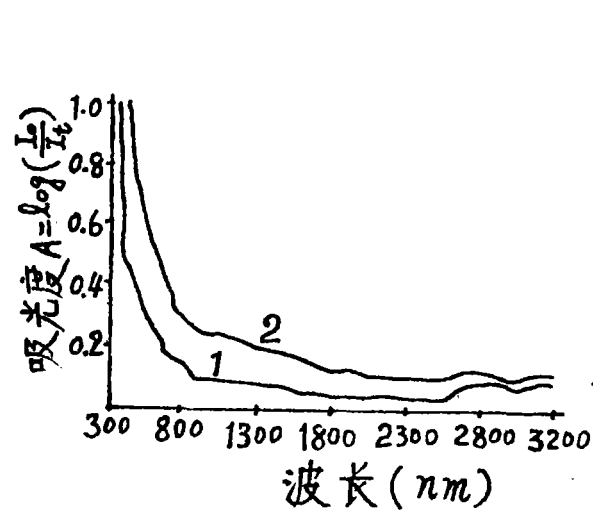


图8 CdSe 薄膜吸光度与波长的关系

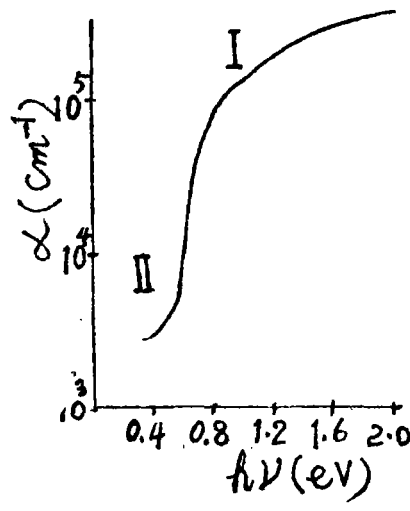


图9 吸收系数与光子能量的关系曲线

中未能观察到更低光子能量范围的弱吸收尾(相应的光子能量在 10^{-1}eV 以下),这是个尚待改进,值得研究探索的重要问题.

表1 吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系

$h\nu(\text{eV})$	$\lambda(\times 10^{-4}\text{cm})$	$\log \frac{I_0}{I_t} - \log \frac{I_0}{I_{t1}}$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$
0.4	3.10	0.005	4.60×10^4
0.6	2.07	0.060	5.50×10^4
0.8	1.55	0.130	1.20×10^5
1.0	1.24	0.130	1.20×10^5
1.2	1.03	0.155	1.43×10^5
1.6	0.78	0.170	1.57×10^5
2.0	0.62	0.230	2.12×10^5
2.4	0.52	0.340	3.13×10^5

3 结论与探讨

综上所述, CdSe 薄膜的光谱特性同它的制备工艺条件关系密切.

1) 对 CdSe 薄膜结构形貌的测试研究结果表明, 利用热蒸发淀积的薄膜, 可获得 Cd 和 Se 分布较均匀, 非晶化程度较高且光学性能良好的 CdSe 薄膜. 但其非晶化程度与淀积温度、蒸发速率等制备条件密切相关. 在其它条件不变情况下, 降低淀积温度或降低蒸发速率, 均可以提高薄膜的非晶化程度, 从而提高样品的光电响应速度. 目前本课题组已能制备出微晶粒线度达 80\AA 的 CdSe 薄膜, 它是一种廉价的, 可用于制作快速光电开关的良好光敏材料. 今后就如何优化制备工艺条件, 以便进一步提高样品的非晶化程度及其光学性质, 仍然是值得研究探索的重要课题.

2) 通过样品光谱特性的测定分析结果证实, 在我们所采用光谱仪的波数范围内, CdSe 薄膜呈现两个吸收峰, 一个位于紫外波段, 波数为 $3.46 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. 虽然吸收峰位置同样品的淀积温度以及是否经过退火处理都没有关系. 然而经过退火处理的样品, 其吸收峰连同整条吸收曲线均随淀积温度的提高而升高. 这个事实启示我们, 为了提高样品在该波段的吸收率, 可以通过将样品进行退火处理并提高其淀积温度的途径来实现. 另一个吸收峰位于中红外波段, 其波数为 $1110\text{--}1130 \text{cm}^{-1}$ 处, 且揭示了以下规律: 吸收峰位置随样品淀积温度的升高而向短波方向移动, 产生此现象的机制, 目前尚不很清楚.

3) 通过吸收系数的测定, 初步掌握了吸收系数随光子能量而变化的规律, 这不仅对于了解 CdSe 薄膜的有关光学性质必不可少, 同时对它的价带顶上隙态分布的描述也是非常重要的. 然而在实验尚未观察到更微小光子能量区域的弱吸收尾, 究其原因可能跟两个测试样品的厚度不足有关, 而且跟退火处理温度有关. 据资料介绍, 提高退火温度将比较容易观察到低能吸收尾. 这个问题有待于今后继续深入研究和探索.

在测试过程中得到省测试技术研究所、厦大测试分析中心、本校物化所和化学系的大力支持, 谨此向祝健、柯跃煌、张汉辉、黄进所、苏剑雄等老师致谢.

参 考 文 献

- [1] R. 泽仑著(黄昀等译),非晶态固体物理学,北京大学出版社,(1988).
- [2] 陈坤基主编,非晶态半导体物理引论,中国学术出版社,(1987).
- [3] 汪兆平,半导体学报,1(1984),646.
- [4] Freeman, E. C. ; *Physical Review B*, 20, 2(1978), 716.
- [5] Scher, H. and Montroll, E. W. , *Phys. Rev. B*, 12(1975), 2455.
- [6] Tasi, C. C. and Fritsche, H. , *Solar Energy Materials*, 1(1979), 29.
- [7] Deneuville, A. and Mini, A. J. , *Phys. C*, 14, (1980), 4531.

Study on Cadmium Selenide Thin Film in reference to Its Structural Configuration and Spectral Characteristics

Zeng Jinchuan Guo Hengqun Ye Tianshui

(Department of Applied Physics)

Abstract Some measuring results in reference to structural configuration and spectral characteristics of cadmium selenide(CdSe)thin film are presented in this paper. The authors go further into the probable influences of the conditions of its technological preparation on its structural configuration and spectral characteristics.

Key words cadmium selenide, thin films, structural configuration, spectral characteristics