

硒化镉薄膜微区分析

郭亨群 叶天水 曾锦川

(电气技术系)

摘要 本文用电子探针对硒化镉薄膜进行微区分析,对薄膜的成分和厚度进行同时测定,并分析了制备条件对薄膜参数的影响。

关键词 半导体薄膜,微区分析,硒化镉

0 引言

非晶态硒化镉薄膜是一种新型的光电功能材料,在快速光电探测器和快速光电开关方面有着广泛的应用前景^[1]。为了进一步优化制备条件、提高薄膜质量,可以应用电子探针技术对不同条件下制备的薄膜进行微区分析,通过检测聚焦电子束轰击样品表面产生的多种信号,研究微区的化学成分、表面形貌等物理化学特性。

1 实验方法

采用 DMD-450 型多层真空镀膜机制备 CdSe 薄膜,用钼舟作为电阻热发的蒸发源,源材料采用高纯的 CdSe 试剂,基底与蒸发源距离 18cm 制备时真空度为 2.66×10^{-3} Pa,并适当选择蒸发电流、蒸发速率和蒸镀时间。第一组样品采用 0.1mm 厚的铜片(纯度 99.9%)作为基底,淀积基底温度分别为 100℃、150℃和 200℃,在其它制备条件相同的情况下得到对应于不同基底温度的三个 CdSe 薄膜样品。第二组样品用块状 Cu、Si 和 Ag(纯度 99.9%以上)作为基底,一起固定在真空镀膜机样品架上,在不对基底烘烤加热的情况下同时蒸镀三个 CdSe 薄膜样品。

用日本岛津制作所 EPM-810Q 电子探针和日本飞利浦 EDAX-9100 能谱仪对两组样品的薄膜及基底元素的标识 X 射线强度分析进行测定,并在同样条件下测定 Se、Cd、Si、Cu 和 Ag 等块状标样相应的标识 X 射线强度。对第一组样品进行线分析和面分析,定性地研究薄膜中 Se 和 Cd 元素分布的均匀性。为了验证薄膜成分和厚度的测量结果,用原子吸收分光光度计测

本文 1991-12-28 收到。

· 福建省自然科学基金资助课题。

定薄膜的 Se 和 Cd 成分,让基底铜片形变使薄膜脱离基底,用日立 S-570 型扫描电镜直接测量薄膜断面厚度.

2 结果和讨论

2.1 薄膜元素分布的均匀性

元素标识 X 射线面扫描图象能反映样品表面分析区的元素分布情况,在某种元素浓度高的区域,图象中对应区域亮点比较密集,平均亮度就较高,反之则亮度较低.图 1 和图 2 分别为基底温度 100℃样品的 Se 元素和 Cd 元素的面分析照片,实验加速电压为 25kV,放大倍数为 550 倍.从照片中可看出 Se 元素和 Cd 元素面分布较均匀.

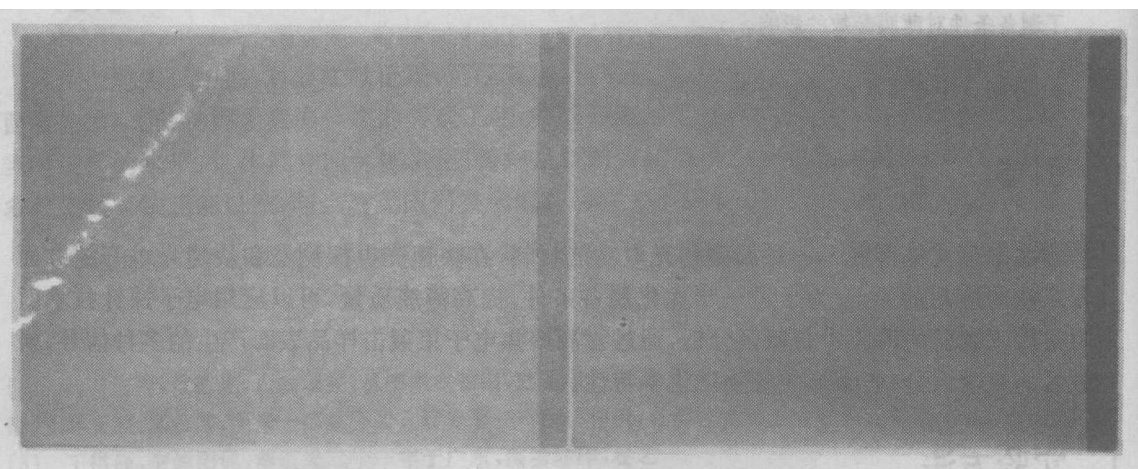


图 1 100℃样品 Se 元素面分析图

图 2 100℃样品 Cd 元素面分析图

用电子束在样品表面进行线扫描,得到某种元素在同一扫描线上浓度变化曲线.图 3 和图 4 分别为基底温度 100℃样品 Se 元素和 Cd 元素线分析照片,图 5 为 CdSe 薄膜微区形貌图,实验加速电压为 25kV,放大倍数为 2500 倍.

从图 5 可见薄膜表面微区形貌平整清洁.图 3 和图 4 显示元素线分布较均匀但有一定的起伏.为了定量地了解 CdSe 薄膜元素浓度变化的情况,对薄膜进行多点分析,在 10 个点上的测量结果表明 Se 和 Cd 两种元素的标识 X 射线强度的变化都小于 1%.综合面分析、线分析和点分析的结果可见基底温度 100℃样品 Se 和 Cd 两种元素的分布是较均匀的.对基底温度 150℃和 200℃样品的实验也得到类似的结果.

2.2 同时测定薄膜成分和厚度

程万荣等人^[2]提出直接利用薄膜和基底的 X 射线能谱来同时测定薄膜的成分和厚度的方法,对在 NaCl 基底上真空淀积的 Cu-Si 合金薄膜进行测量.将文献[2]的结果推广得到试样 Se 元素激发的 K_{α} 强度和 Cd 元素激发的 L_{α} 的强度分别为

$$I_{SeK_{\alpha}} = \int_0^{\mu} \Phi_{Se}(\rho x) \omega_{Se}(k_{\alpha}) \exp(-\mu_{SeK}^L \rho x \csc \psi) d(\rho x), \quad (1)$$

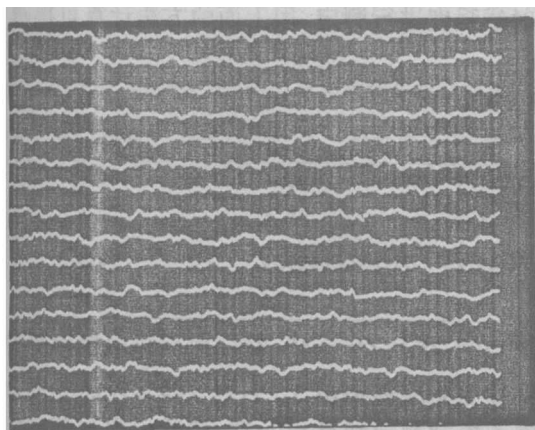


图3 100℃样品 Se 元素线分析图

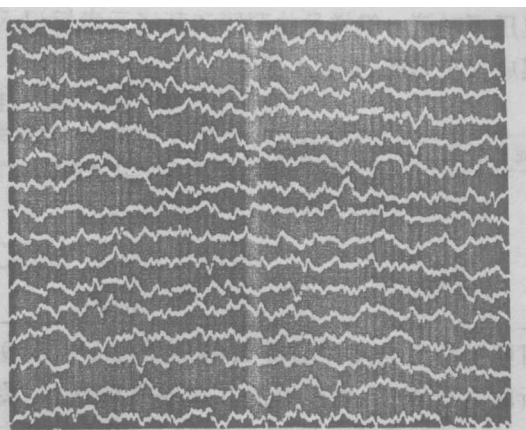


图4 100℃样品和 Cd 元素线分析图

$$I_{CdL_s} = \int_0^{\infty} \Phi_{Cd}(\rho z) \omega_{Cd}(L_s) \exp(-\mu'_{CdL_s} \rho z \csc \psi) d(\rho z), \quad (2)$$

式中 ρt 为薄膜的质量厚度, μ'_{SeK_s} 和 μ'_{CdL_s} 分别为薄膜对 Se 和 Cd 的标识谱线的吸收系数, $\omega_{Se}(K_s)$ 和 $\omega_{Cd}(L_s)$ 分别为 Se 元素 K_s 荧光产率和 Cd 元素 L_s 荧光产率, ψ 为 X 射线取向角, $\Phi_{Se}(\rho z)$ 和 $\Phi_{Cd}(\rho z)$ 分别为离试样表面 Z 处 Se 原子和 Cd 原子激发的单位质量深度的游离数, 采用矩形分布函数^[3]进行近似计算, 可得到 I_{SeK_s}/I_{CdL_s} 和 C_{Se}/C_{Cd} 的关系, 其中 C_{Se} 和 C_{Cd} 分别为 Se 元素和 Cd 元素在薄膜中的重量百分数. 计算时要考虑入射电子直接激发和经基底背散射后再次穿过薄膜时的激发^[2], 计入所有可能的荧光效应, 并引入修正因子抵消因 K 与 L 系电离截面之比的不准确性造成膜成分的误差.

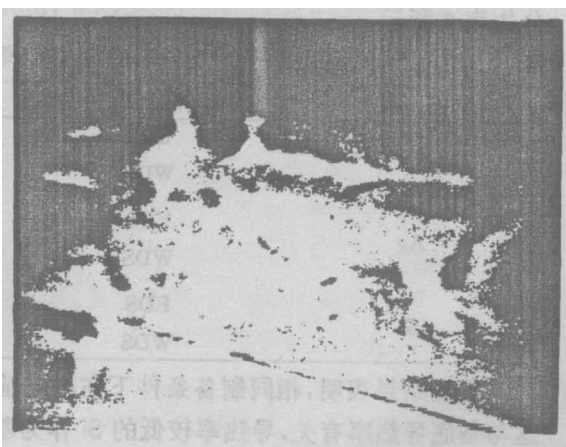


图5 100℃样品微区形貌图

由文献[2]进行推广可得计算铜基底上薄膜厚度的公式

$$\rho t = \frac{1}{(\mu'_{CuL_s} - \mu'_{CuK_s}) \csc \psi} \ln \left[\frac{I'_{CuK_s}/I'_{CuL_s}}{BI_{CuK_s}/I_{CuL_s}} \right], \quad (3)$$

式中 I_{CuK_s} 和 I_{CuL_s} 分别为纯铜标样上测得 K_s 和 L_s 的强度, I'_{CuK_s}/I'_{CuL_s} 分别为在相同条件下从铜基底上薄膜试样测得的 Cu 的 K_s 和 L_s 的强度, 引入修正因子 B 修正因忽略入射电子穿过薄膜后的能量衰减造成的误差, B 等于 I_{CuK_s}/I_{CuL_s} 分别取穿过薄膜衰减后的电子能量和取入射电子能量时的计算值之比, 可按文献[3]的方法计算. 对以 Si 或 Ag 为基底的薄膜也可得到类似的结果.

分别用 EPM-810Q 型电子探针波谱仪(WDS)和 EDAX-9100 能谱仪(EDS)在 25kV 加速电压下对第一组样品的薄膜和基底元素标识 X 射线强度进行测定,用上面的方法计算可得薄膜成分和厚度,如表 1 所示.

表 1 第一组样品实验结果

淀积基底温度	基底	仪器	$C_{Se} \%$	$C_{Cd} \%$	厚度(\AA)
100℃	Cu	EDS	41.1	58.9	2018
		WDS	41.4	58.6	2087
150℃	Cu	EDS	42.1	57.9	2489
		WDS	41.6	58.4	2432

用原子分光光度计测得 100℃样品 $C_{Se}=39.9\%$, 150℃样品 $C_{Se}=42.2\%$. 用扫描电镜对薄膜断面直接观察,发现膜的几何厚度较均匀,测量多个厚度数值取平均,得 100℃样品厚度为 2132 \AA , 150℃样品厚度为 2582 \AA . 以上结果与电子探针测定结果相一致. 实验结果说明薄膜元素重量百分比与制备时基底温度有关,100℃样品 Se 和 Cd 原子数的比符合 CdSe 化合物化学配比,150℃样品中 Se 含量偏多.

2.3 不同基底上薄膜的测定

对第二组样品在 25kV 加速电压下用 WDS 和 EDS 两种仪器进行定量分析,得到薄膜成分如表 2 所示.

表 2 第二组样品实验结果

基 底	仪 器	$C_{Se} \%$	$C_{Cd} \%$
Cu	EDS	41.0	59.0
	WDS	40.5	59.5
Ag	EDS	37.0	63.0
	WDS	39.1	60.9
Si	EDS	42.9	57.1
	WDS	41.8	58.2

实验结果表明,相同制备条件下在不同基底上蒸镀的 CdSe 薄膜的元素重量百分比不同,这与基底导热率有关,导热率较低的 Si 作为基底时,薄膜中 Se 含量偏多,而导热率较低的 Ag 作为基底时则相反.

3 结论

CdSe 薄膜的微区分析,表明适当控制真空热蒸发的制备条件可以得到元素成分分布均匀且厚度均匀的 CdSe 薄膜. 推广程万荣等人^[2]的方法可实现纯元素基底上 CdSe 薄膜成分和厚度的同时测定,得到较为满意的结果. 薄膜元素成分的含量与制备时基底的温度及基底材料有关,淀积基底温度为 100℃的铜基底上 CdSe 薄膜中 Se 和 Cd 原子数比符合化合物的化学配比.

感谢福建省测试技术研究所电子探针组在实验上的帮助.

参 考 文 献

- [1] 叶天水、郭亨群、曾锦川,非晶态硒化镉超快激光探测器,应用激光,5(1990),207.
- [2] 程万荣、高巧君、吴自勤,用 X 射线能谱同时测定薄膜成分及厚度,物理学报,1(1982),30.
- [3] 吴自勤、高巧君、葛森林,二元合金成分的无标样 X 光能谱定量分析,物理学报,4(1980),485.

Microanalysis of CdSe Thin Films

Guo Hengqun Ye Tianshui Zeng Jinchuan

(Department of Electric Technique)

Abstract A Microanalysis of CdSe thin films was conducted with electron probe. The constituent and thickness of the films were determined simultaneously. The influence of depositing conditions on film parameters was analysed as well.

Key words cadmium selenide, semiconductor film, microanalysis