

超声注射喷雾热分解法制备 CdSe 薄膜及其性能的研究

张志乾 武光明 高德文 朱艳英 曹 阳 周 洋

(北京石油化工学院, 北京 102617)

摘 要 以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 为镉源, Na_2SeSO_3 为硒源, 柠檬酸钠为络合剂, 采用超声注射喷雾热分解法制备了 CdSe 薄膜。并用 XRD、UV-Vis、AFM 等方法对其进行了表征。结果表明, 所制备的薄膜为 n 型半导体, 在可见光区有较高的吸收, 可以获得较好的光电流。应用超声注射喷雾热分解法制备 CdSe 薄膜的优化条件为: 基板温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 络合剂比例为 1:2, 酸度为 9, 喷雾速度为 $0.3\text{ mL}/\text{min}$, 退火温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。新的制备薄膜装置采用注射超声雾化手段, 克服其雾化不均问题。

关 键 词 CdSe 薄膜; 超声波; 光电性能; 注射喷雾热分解

中图分类号 O484

CdSe 是直接跃迁宽带隙的 II-VI 族化合物半导体, 具有与太阳谱中可见光波段相适宜的带宽, 是制作高效发光设备(LED)、异质结太阳能电池和光电化学电池的重要材料; 同时由于具有较大的原子序数, 对高能射线具有较强的阻力, 漏电小, 稳定性高和不易潮解等优点, 也是制备室温核辐射探测器的重要材料, 被广泛用于薄膜转换器、 γ 射线探测器等^[1-3]。制备纳米晶薄膜的方法有多种, 如真空蒸发、溶剂热法、电化学沉积、化学浴沉积法、喷雾热分解法等。其中, 超声喷雾法制备薄膜具有低成本、高质量的优点, 同时超声喷雾热分解工艺对环境要求低, 不需要真空, 也不需要较高的沉积温度, 工艺控制简单, 所以该方法的设备成本远远低于其它镀膜方法^[4-7]。目前国内有关超声喷雾热分解制备 CdSe 薄膜未见报道, 在很大程度上影响了该技术在制备 CdSe 薄膜中的应用, 如何充分发挥超声喷雾热分解的优势和特色, 以廉价手段制备高质量的 CdSe 薄膜是主要研究方向^[8]。

传统的超声喷雾热分解法存在的问题是雾化过程中轻组分先雾化, 重组分后雾化, 造成分解比例等前后不均。注射超声喷雾法由于其独

特的设计, 使得轻重组分同时雾化, 解决了雾化不均匀的问题^[9]。笔者采用注射超声喷雾热分解方法在普通玻璃衬底上沉积了 CdSe 薄膜, 以 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)等手段对所得 CdSe 薄膜的晶体结构、微观形貌和光学性能进行了分析, 着重考察了衬底温度、喷雾速度、溶液酸度对 CdSe 薄膜晶体结构和光学性能的影响。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

氢氧化钠、柠檬酸钠、无水亚硫酸钠(北京北化精细化学品有限责任公司生产); 氯化镉、硒粉(天津市福晨化学试剂厂生产); 实验用水为二次蒸馏水。实验中所用试剂均为分析纯, 没有进一步进行纯化。衬底为经过去油污、去离子水漂洗和超声振荡等步骤完成清洗过程的玻璃衬底。

超声喷雾热分解法制备 CdSe 薄膜装置如图 1 所示。

1.2 Na_2SeSO_3 溶液的制备

将 0.02 mol 硒粉与过量的无水亚硫酸钠加入烧瓶中, 加入 100 mL 水, 在持续搅拌下加热回流, 使绝大部分硒粉溶解, 过滤, 得到物色

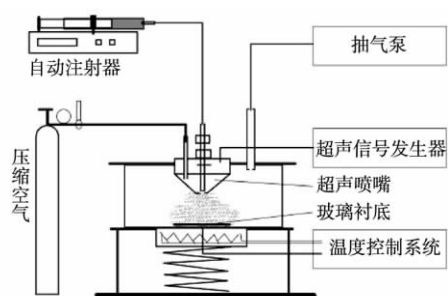


图1 注射超声喷雾热分解装置

透明的滤液备用。

1.3 正交实验

影响喷雾法制备 CdSe 薄膜的因素很多,笔者选择 4 个因素进行分析:氯化镉与柠檬酸钠比例(1:1.5,1:2,1:2.5)、酸度(9,10,11)、基板温度(100,150,200 °C)、喷雾速度(0.2,0.3,0.4 mL/min),如表 1 所示。

表 1 CdSe 薄膜正交试验表

实验序号	因素				吸光度/%
	络合剂比例	酸度	基板温度/°C	喷雾速度/(mL·min ⁻¹)	
1	1.5	9	100	0.2	0.48
2	2	9	150	0.3	0.71
3	2.5	9	200	0.4	1.11
4	1.5	10	150	0.4	0.51
5	2	10	200	0.2	1.13
6	2.5	10	100	0.3	0.43
7	1.5	11	200	0.3	1.01
8	2	11	100	0.4	0.33
9	2.5	11	150	0.2	0.42
K ₁	0.67	0.77	0.41	0.68	
K ₂	0.72	0.69	0.55	0.72	
K ₃	0.65	0.58	1.08	0.65	
极差 S	0.07	0.19	0.67	0.07	

1.4 CdSe 薄膜的制备

按正交表配置好氯化镉溶液、柠檬酸钠溶液、Na₂SeSO₃ 溶液。氯化镉、柠檬酸钠溶液按一定的比例加入烧杯中混合,待溶液澄清后加入一定量 Na₂SeSO₃ 溶液,将溶液密封保存。待溶液变成浅黄色时,用规定的针管吸取一定量的溶液,放入注射超声喷雾仪器中。喷雾频率设定为 2.5 kHz,喷雾量为 2 mL,载气为氮气,喷雾速度见表 1。最后将干燥的衬底放入退火炉中退火,退火温度为 350 °C。

1.5 性能表征

利用 X-射线衍射(XRD)(SHIMAZU 公司生产的 XRD-7000,Cu 靶,K_α 线,管电压为 40

kV、管电流为 100mA)测试样品的晶体结构。利用紫外-可见光分光光度计(UV-Vis,SPECTROPHOTOMETER UV-2100 型)测定薄膜的光学性能。利用原子力显微镜(CSPM/BY CSPM5500)测试样品的表面形貌。电化学工作站(Corrtest)测试电学性能。

2 结果讨论

2.1 CdSe 薄膜的光学性能

从表 1 可以看出,5 号样品的吸光度最好,对应的实验条件为:pH 为 10,络合剂比例为 1:2,基板温度为 200 °C,喷雾速度为 0.2 mL/min。对实验结果进行正交表分析(见表 1),分别计算各个因素下的吸光度、极差 S,得到温度因素的极差最大,因此影响 CdSe 薄膜吸光度的主要影响因素是温度。顺序依次为温度—pH 值—喷雾速度—络合剂比例。

为了验证温度对薄膜吸光度有较大影响,根据正交表,设计了优化的参数(络合剂比例为 1:2,基板温度为 200 °C,pH 为 9,喷雾速度为 0.3 mL/min),通过改变基板温度(100,200,300 °C),重新完成了 3 个实验。他们的紫外吸收光谱如图 2 所示。

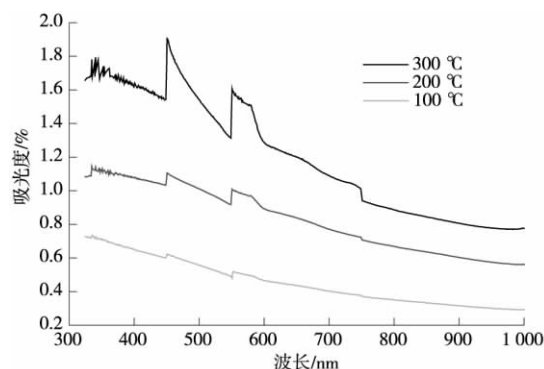


图 2 CdSe 薄膜的紫外吸收光谱

由图 2 可见,随着基板温度的升高,CdSe 薄膜的吸光度明显增加,这也符合正交表分析的结果。样品均在 750 nm 附近出现吸收峰,与 CdSe 体相材料(713 nm)接近。样品的吸光度与其他方法制备的 CdSe 薄膜相差不大,但是样品在 450,550nm 附近还出现了特殊的吸收峰^[10-11]。

2.2 原子力显微镜(AFM)测试 CdSe 薄膜表面形貌

不同温度下 CdSe 薄膜的三维 AFM 照片

如图3所示。从图3中可以看出,当温度较低时薄膜表面粗糙,由大小均匀的颗粒组成。随着温度的升高,薄膜表面均匀度提高,当温度为200℃时,薄膜表面变得十分均匀。这是由于基板温度较低时,小雾滴落在衬底表面后反应

较慢,水的蒸发过程也较慢,未完全反应时新的雾滴就覆盖在原来的雾滴上,较低的反应速率导致薄膜中产生较多的空隙。当温度升高以后,随着反应速率的增大,空隙被逐渐填满,形成致密的薄膜。

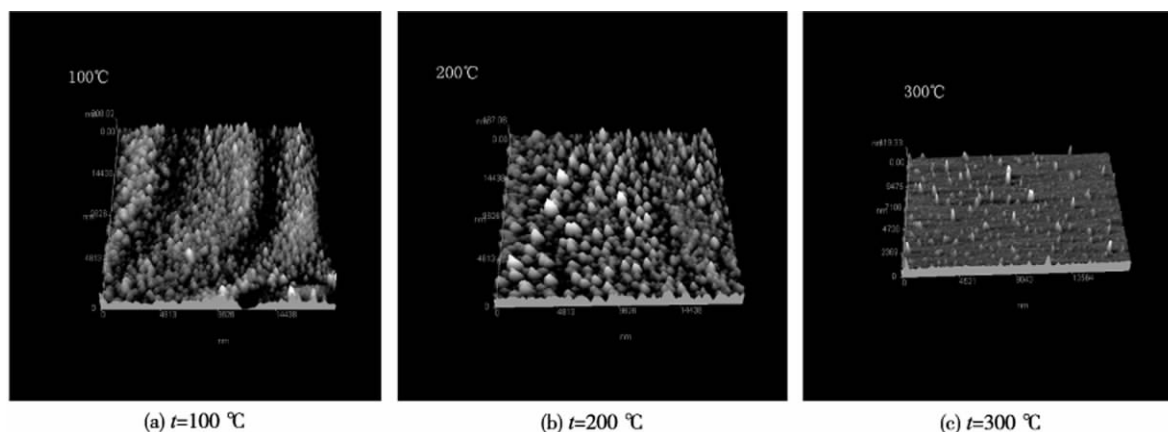


图3 不同温度下 CdSe 薄膜的 AFM 照片

2.3 CdSe 薄膜的电学性能

测试所用的体系是标准的三电极体系,所合成的薄膜电极用作工作电极,工作电极的光照面积约为 0.5 cm^2 ,铂片作对电极,甘汞电极用作参比电极, $0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{SeSO}_3$ 溶液作电解液。薄膜电极的制备条件:基板温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,络合剂比例为 $1:2$,基板温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,pH 为 9,喷雾速度为 0.3 mL/min ,衬底为 ITO 导电玻璃。

薄膜电极在光强 40 mW/cm^2 的照射下, CdSe 纳米晶薄膜电极的电流-电压关系如图4所示。暗态下, CdSe 纳米晶电极只有在外加偏压为 -0.7 V 时出现阴极电流;光照时, CdSe 纳米晶电极产生光阳极电流,说明该电极为 n 型半导体。当阳极偏压增大时, CdSe 纳米晶电极的

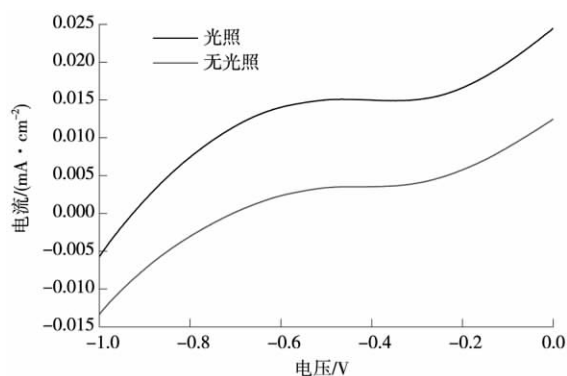


图4 CdSe 纳米晶薄膜电极的电流-电压关系曲线

光电流逐渐增大。这是由于增大阳极偏压,加速了纳米晶电极光生电子向导电玻璃表面的迁移和光生空穴向 Na_2SeSO_3 电解液的注入,提高了光生载流子的分离效率的缘故。

2.4 CdSe 薄膜结构的 X 射线衍射(XRD)分析

薄膜电极的 XRD 谱图如图5所示。由图5可以看出,生成的 CdSe 的6个主峰分别位于 $23.82^\circ, 25.37^\circ, 27.09^\circ, 42.01^\circ, 45.81^\circ, 49.58^\circ$, 对应于 CdSe 六方晶体的 $(100), (002), (101), (110), (103), (112)$ 。通过与 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 XRD 卡片和 CdO 的 XRD 卡片对比,发现并未有 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的衍射峰,但出现 CdO 的衍射峰 $33.08^\circ, 38.26^\circ, 55.26^\circ, 65.88^\circ$ 。说明反应中 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 没有完全转化为 CdSe, 在后续的退火中分解成了 CdO。

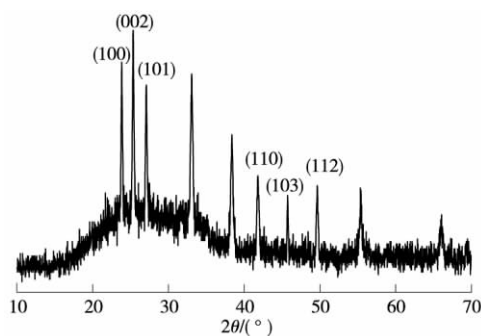


图5 CdSe 薄膜的 XRD 谱图

3 结论

采用超声注射喷雾热分解法成功地制备出 CdSe 薄膜。制备 CdSe 薄膜的优化条件为:基板温度为 300 °C,络合剂比例为 1:2,基板温度为 200 °C, pH 为 9,喷雾速度为 0.3 mL/min,退火温度为 350 °C。所制备的薄膜为 *n* 型半导体,有较好的光电流,在可见光区域内有较高的吸收,在 450 nm 和 550 nm 处还出现了特殊的吸收峰。此方法制备 CdSe 薄膜的主要影响因素是基板的温度。新的制备薄膜装置采用注射超声雾化,克服了雾化不均问题。

参考文献

- [1] 杨锁龙,袁红雁,仲敬荣,等. 化学水浴沉积法制备 CdSe 薄膜[J]. 化学研究与应用,2008,20(9):1209-1211.
- [2] Huynh W U, Peng X G, Alivisatos A P. Programmed assembly of DNA functionalized quantum dots [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121:8122.
- [3] 张含平,林原,周晓文,等. CdSe 纳晶薄膜电极的制备及其光电性能研究[J]. 化工新型材料, 2006,34(11):17-18.

- [4] 赵庚申,王庆章,郭天勇,等. 超声喷雾法制备大面积太阳能电池 TCO 膜及其工艺研究[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2007,18:11.
- [5] 郑春蕊. 超声喷雾热分解法制备 P 型 ZnO 多晶薄膜[J]. 无机盐工业,2011,43(4):24-26.
- [6] Chen C, Justice R S, Schaefer D W, et al. Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties [J]. Polymer, 2008(49):3805-3815.
- [7] 边继明,刘维峰,胡礼中,等. 超声喷雾热解法生长氧化锌同质 p-n 结及其电致发光性能研究[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007,22:1.
- [8] 韩彬,武光明,邢光建,等. 超声喷雾热分解制备 ZnO 薄膜及其光学性能的研究[J]. 北京石油化工学院学报,2009,17(3):9-13.
- [9] 朱江,佟帅,高德文,等. 注射超声喷雾热分解法制备 ZnO 薄膜研究[J]. 北京石油化工学院学报,2011,19(2):9-12.
- [10] 黄平,李婧,梁建,等. CdSe 薄膜的制备及性能表征[J]. 人工晶体学报,2011,40(1):60-65.
- [11] 雷玲,李陈欢,郑保战,等. CdS 和 CdSe 薄膜的制备及其光电化学性质[J]. 化学研究与应用,2011,23(8):1087-1089.

A Study of the Preparation of CdSe Semiconductor films by Ultrasonic Injection Spray Pyrolysis and its Physical Properties

Zhang Zhiqian Wu Guangming Gao Dewen
Zhu Yanying Cao Yang Zhou Yang

(Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract Ultrasonic injection spray pyrolysis is involved to synthesize CdSe films, with $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and Na_2SeSO_3 as precursors, and trisodium citrate as complexing agent. The films are characterized by XRD, AFM, UV-Vis. The results showed that the CdSe films were *n*-type semiconductor, having some of the absorption in the visible region. The CdSe film electrode had high photoelectron transfer rate, which leads to a substantial improvement on the photocurrent. The optimal conditions for preparing the CdSe thin films were that the substrate temperature was 300, the proportion of the Cd^{2+} and trisodium citrate was 1:2, the PH value was 9, the Spray rate was 0.3ml/min, the annealing temperature was 350 °C. The preparation of thin-film devices, using a new injection of ultrasonic spray method, can overcome the problem of uneven spray.

Key words CdSe films; ultrasonic; optical and electrical properties; injection spray pyrolysis