

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.11.003

恒电流脉冲沉积 CdSe 纳米晶薄膜及光学性能

陈君¹, 王宏智^{2*}, 周震霄³, 王雯艳³, 肖良鸿³

(1. 天津市飞鸽集团联合化工厂, 天津 300163; 2. 天津大学化工学院应用化学系, 天津, 300350;
3. 大连表协科技服务有限公司, 辽宁 大连 116021)

摘要: 使用 CdCl₂、SeO₂ 和 EDTA 为原料, 借助恒电流脉冲法在碱性环境下成功制备了硒化镉薄膜。通过改变占空比可以实现薄膜表面形貌由纳米颗粒向纳米棒的转变。相比于块体硒化镉, 薄膜的吸收边存在着明显的蓝移, 得到的硒化镉薄膜具有光致发光特性。

关键词: CdSe; 脉冲电流沉积; 纳米薄膜

中图分类号: O646

文献标识码: A

Electrostatic Pulse Deposition of CdSe Nanocrystalline Films and the Optical Properties

CHEN Jun¹, WANG Hongzhi^{2*}, ZHOU Zhenxiao³, WANG Wenyan³, XIAO Lianghong³

(1. Tianjin Feige Group United Chemical Plant, Tianjin 300163, China; 2. Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. Dalian Biaoxie Technology Service Co. Ltd., Dalian 116021, China)

Abstract: Using CdCl₂, SeO₂ and EDTA as raw materials, CdSe thin films were successfully prepared in alkaline environment by means of constant current pulse method. By changing the duty cycle, the surface morphology of the films can be transformed from nanoparticles to nanorods. Compared with bulk CdSe, the absorption edge of the thin film has obvious blue shift and has photoluminescence properties.

Keywords: CdSe; pulsed current deposition; nanofilm

硒化镉是 II-VI 族半导体化合物之一, 其作为块体材料时的禁宽度约为 1.7 eV^[1]。由于其良好的光电特性, 硒化镉半导体材料在光电化学器件及相关领域具有广泛的应用^[2-5]。而从半导体材料的成本和光电性能来说, 薄膜半导体材料具有相对较低的成本且材料面积大, 因而薄膜材料在光电领域具有较大的应用前景。

目前, 硒化镉半导体薄膜的合成方法有喷雾热解法^[6]、真空蒸发法^[7]、电化学沉积法^[8-9]、化学浴沉积法^[10-12]、溶胶凝胶合成法^[13]等。而电化学沉积法又包括直流和脉冲^[14]两种沉积方法。其中, 脉冲电

沉积法可以有效地改善阴极极化作用, 有利于降低晶体的生长速率, 从而更易得到致密的镀层。因此采用脉冲电流法制备得到的 CdSe 等材料往往孔隙率更低, 性能更好, 膜层也往往更为坚固, 这主要得益于其均一且精细的颗粒。Kosanovic 等^[15]开发了一种新的脉冲电沉积方法, 成功在多孔二氧化钛模板上沉积得到了 CdSe, 该模板由单分散、直径为 100 nm 的孔组成。Maliy 等^[16]采用高压脉冲法成功制备了 CdSe/TiO₂ 复合材料, 并对其进行了物理表征, 复合材料中的 CdSe 具有闪锌矿的立方晶体结构。Saaminathana^[17]等在 0.5 mol/L CdSO₄ 和 0.1 M

收稿日期: 2021-06-10

修回日期: 2021-10-21

作者简介: 陈君, 主要从事金属电沉积和新能源材料的研究, Email: 754783129@qq.com

SeO₂的pH=2的电解液中进行脉冲电沉积CdSe薄膜,实验分别研究了50%~6.25%的占空比下,经550 °C热处理后的CdSe薄膜的形态结构和光电性能,并比较了反向脉冲电流对其形态结构和光电性能的影响。实验表明在优化反向脉冲电流时间为60 ms时,CdSe薄膜的光电化学性能得以提高。

相比于以往多数酸性条件下的直流电沉积^[9,18-19]和脉冲电沉积制备CdSe薄膜^[17]。本文采用恒电流脉冲技术,在碱性的条件下,以CdSO₄、SeO₂为电解液原料制备了棒状CdSe纳米晶薄膜材料,并对其进行了形貌结构及光电性能表征。

2 实验

2.1 CdSe纳米晶薄膜的制备

采用三电极体系,比表面积为1 cm²紫铜片作为工作电极,参比和辅助电极分别为饱和甘汞电极和钨钛网。电解液的组成为0.01 mol/L CdCl₂(分析纯)、0.02 mol/L EDTA(分析纯)和0.02 mol/L SeO₂(分析纯),其pH值为9~10。

图1为脉冲电流示意图,其中占空比通过改变脉冲电流时间(t_{on})和零电流时间(t_{off})确定。实验在紫铜基底上的脉冲沉积电流密度为0.5 mA/cm²,周期为60圈。

2.2 测试与表征

所制备的薄膜依次借助扫描电镜(VEGATS-5130SB)、原子力显微镜(AJ-III)、X射线衍射仪(D/Max-2500)、紫外-可见光谱仪(UV-VIS)、荧光光谱仪(F-4500,激发波长300 nm)进行表征。

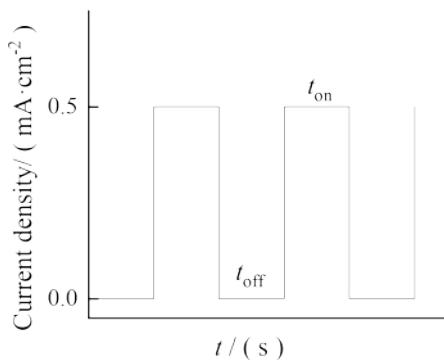


图1 电流脉冲周期示意图

Fig.1 Schematic diagram of current pulse period

3 结果与讨论

3.1 CdSe纳米薄膜形貌表征

将 t_{on} 设置为5 s且恒定, t_{off} 的值分别设定为5、15、25和45 s。由此可以计算出占空比分别为50%、25%、17%和10%。图2为不同占空比下制备的样品的SEM测试结果,其循环周期均为60圈。

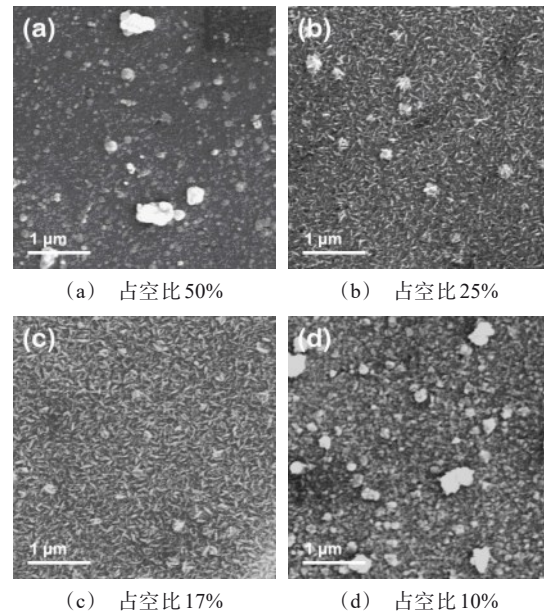


图2 不同占空比下CdSe纳米晶薄膜的SEM图

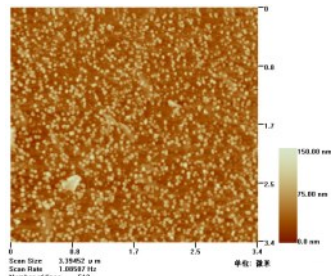
Fig.2 SEM of CdSe nanocrystalline films with different duty ratios

由图2(a)可知,当 t_{off} 为5 s时,CdSe粒子的尺寸约为30~60 nm。如图2(b)和图2(c)所示,当占空为25%和17%时,材料表面为致密排列的棒状结构,其直径和长度分别为30~50 nm和200~300 nm。当 t_{off} 的值增加到45 s时,薄膜表面的棒状结构转变为粒状结构。

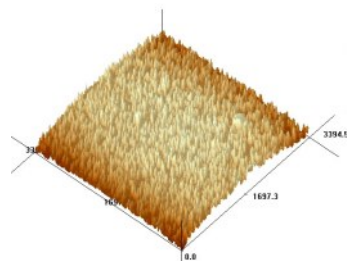
图3为占空比为50%的CdSe纳米晶薄膜的原子力显微镜照片,由图不难看出,CdSe的粒径约为40 nm,且分布均匀,界限清晰,与图2(a)结果一致。

3.2 XRD结构分析

对CdSe薄膜进行XRD测试,其占空比为17%,结果如图4所示。由图可以看出,在25.48°、42.21°、49.96°、67.42°处出现的衍射峰,分别对应立方晶型CdSe的(111)、(220)、(311)、(331)晶面(PDF65-



(a) 薄膜表面形貌图



(b) 三维立体形貌图

图3 占空比为50%的CdSe纳米晶薄膜的AFM图

Fig.3 AFM diagram of CdSe nanocrystalline films with duty ratio of 50%

2891); 在 23.90°、27.08°、35.11°、45.79°处出现的衍射峰, 分别对应六方晶型 CdSe 的 (100)、(101)、(102)、(103)晶面(PDF08-0459)。因此可以确定其为六方与立方两种晶型的混合。

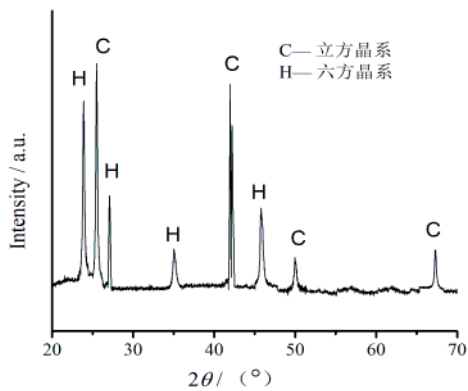


图4 CdSe纳米晶薄膜的XRD谱图

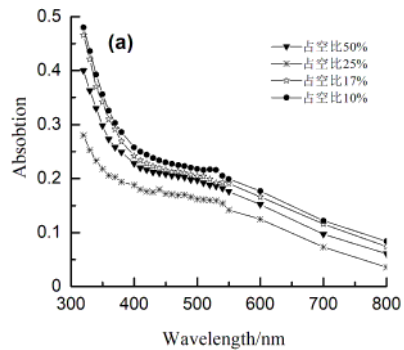
Fig.4 XRD patterns of CdSe nanocrystalline films

3.3 UV-VIS和荧光光谱分析

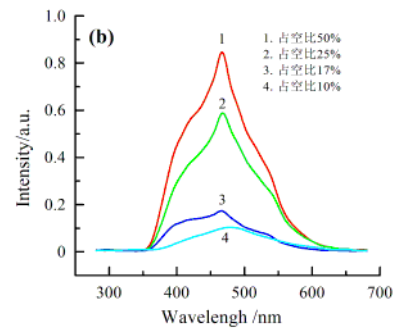
图5为对薄膜的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的分析结果。图5(a)为在不同占空比下得到的硒化镉的UV-VIS光谱图。相比于块体的硒化镉(720 nm), 不同的占空比条件下制备出的纳米尺度

的硒化镉薄膜的光吸收边存在着较大的蓝移, 其吸收边集中在 350~550 nm, 这是量子限域效应造成的。这证明制备得到的硒化镉薄膜中的粒子的粒径并不均一, 尺寸差距较大, 与SEM测试结果相一致。

如图5(b)所示, 对不同占空比条件下制备的硒化镉薄膜进行了荧光光谱分析。实验结果表明对于不同的占空比, 材料的发射光谱峰位置基本恒定, 均在 470 nm 左右。而通过恒电位方法沉积得到的硒化镉薄膜的峰位置在 667 nm 附近^[20], 通过对比可知, 图5(b)中的发射峰普遍发生了蓝移。因此, 利用脉冲沉积的方法可以有效的增加晶核数量, 同时限制粒子生长, 从而有效的降低粒径大小。



(a) 紫外-可见吸收光谱



(b) 荧光光谱图

图5 硒化镉薄膜的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光光谱图(b)

Fig.5 UV-VIS absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of cadmium selenide thin films

4 结论

借助恒电流脉冲法成功制备得到硒化镉薄膜。

经SEM测试可知,占空比对材料的微观形貌和粒子的粒径存在着明显的影响。吸收光谱表明,相比于块体,硒化镉隔膜的吸收边存在着明显的蓝移。荧光光谱测试表明,不同占空比制备的硒化镉薄膜具有光致发光特性,发射峰的位置约470 nm。

参考文献

- [1] Ren C, Li W, Li H, et al. Fabrication of chrysanthemum-like CdSe/bulk WC: A novel schottky-junction photocatalyst for improving photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 872: 159691.
- [2] Zhou M, Cheng L, Chen Z, et al. CdSe QDs@MoS₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity towards ceftriaxone sodium degradation under visible-light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869:159322.
- [3] De Urquijo-Ventura M S, Meza-Arroyo J, Garibay-Martínez F, et al. Electrical response of CdSe-based thin film transistors with different hybrid dielectric gates[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(23): 235104.
- [4] Lokteva I, Radychev N, Witt F, et al. Surface treatment of CdSe nanoparticles for application in hybrid solar cells: The effect of multiple ligand exchange with pyridine[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (29): 12784-12791.
- [5] Abdulwahab A M, Al-Adhrai A A, Ahmed A. Influence of Ni-Co dual doping on structural and optical properties of CdSe thin films prepared by chemical bath deposition method[J]. *Optik*, 2021, 236: 166659.
- [6] Shelke N T, Karle S C, Karche B R. Photoresponse properties of CdSe thin film photodetector[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2020, 31 (18): 15061-15069.
- [7] Murali K R, Srinivasan K, Trivedi D C. Vacuum evaporated CdSe thin films and their characteristics[J]. *Materials Letters*, 2005, 59 (1):15-18.
- [8] Aia B, Bmb C, Yaa D, et al. Effect of CdS and CdSe pretreatment on interdiffusion with CdTe in CdS/CdTe and CdSe/CdTe heterostructures-sciencedirect[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 128: 105750.
- [9] Kressin A M, Doan V V, Klein J D, et al. Synthesis of stoichiometric cadmium selenide films via sequential monolayer electrodeposition[J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3 (6):1015-1020.
- [10] Iri A, Baol B M, Atasoy Y, et al. Processing CdS- and CdSe-containing window layers for CdTe solar cells[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(21): 215103.
- [11] Friedman O, Korn D, Ezersky V, et al. Chemical epitaxy of CdSe on GaAs[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(36): 5381-5389.
- [12] Chate P A, Sathe D J, Hankare P P, et al. Synthesis and characterization of cubic cadmium selenide by chemical route[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2013, 552: 40-43.
- [13] Ptatschek V, Schrede B, Herz K, et al. Sol-Gel synthesis and spectroscopic properties of thick nanocrystalline CdSe films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (44): 8898-8906.
- [14] Chandrasekar M S, Pushpavanam M. Pulse and pulse reverse plating-conceptual, advantages and applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (8): 3313-3322.
- [15] Kosanovic T, Karoussos D, Bouroushian M. CdSe electrodeposition on anodic, barrier or porous Ti oxides. A sensitization effect[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(2):241-248.
- [16] Maliy L V, Mamaev A I, Mamaeva V A. Structural and optical properties of CdSe/TiO₂ heterostructures produced by high-voltage pulse method[J]. *Russian Physics Journal*, 2018, 60(10):1798-1802.
- [17] Saaminathana V, Muralib K R. Importance of pulse reversal effect of CdSe thin films for optoelectronic devices [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 279(3-4):229-240.
- [18] Sarangi S, Sahu S. CdSe nanocrystalline thin films: composition, structure and optical properties[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, 23 (1): 159-167.
- [19] Pawar S M, Moholkar A V, Rajpure K Y, et al. Electro-synthesis and characterization of CdSe thin films: Optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67 (11): 2386-2391.
- [20] 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.
Huang P, Li J, Liang J, et al. Preparation and characterization of CdSe thin films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(1):60-65. (in Chinese).