

# 飞秒激光制备 CdS 薄膜滤波器的研究\*

童杏林<sup>†</sup> 刘 恋 姜德生 刘忠明

(武汉理工大学光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 采用脉冲飞秒激光沉积方法, 在石英衬底上制备了 CdS 薄膜滤波器. 研究显示衬底温度在 100~600°C 范围内变化对 CdS 薄膜衬底的结构及光学特性有重要影响, 在 450°C 的衬底温度下所生长的 CdS 薄膜具有较好的结构质量, 该薄膜在 500nm 附近具有较陡的吸收带边及良好的光学滤波性能.

**关键词:** CdS 薄膜滤波器; 脉冲激光沉积; 结构和光学特性

**EEACC:** 1270

**中图分类号:** O484.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)05-0717-05

## 1 引言

CdS 是一种重要的 II-VI 族化合物半导体, 室温下其直接带隙宽度为 2.48eV. 近 20 年来, 人们对 CdS 薄膜进行了广泛的研究. CdS 薄膜已在一些电子元器件上得到广泛的应用, 例如, 薄膜场效应晶体管、太阳电池、光电导元件、光学薄膜滤波器、集成非线性光学设备和发光二极管以及在可见光范围内发射的异质结构激光器等<sup>[1~6]</sup>. 正因如此, 人们研究了 CdS 薄膜的多种制备技术, 包括热蒸发技术、化学气相沉积、金属有机物气相外延生长、气相输运沉积、化学浴沉积、光化学沉积、射频溅射、喷雾高温分解、丝网印刷生长、电镀法以及脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[2~9]</sup>. CdS 薄膜的质量往往取决于沉积技术本身特点以及其生长过程中的参数控制. 相对于其他几种工艺方法, 脉冲激光沉积方法还只是一种较新的制膜技术, 激光剥离靶材时所产生的前驱物具有高能量, 被沉积到衬底上能够形成不平衡生长, 可以在较低的衬底温度下制备质量良好的薄膜, 采用该技术生长薄膜可避免高温生长对衬底材料的热损伤而降低器件的性能. 另外, PLD 工艺还具有容易控制成膜组成比及膜厚, 容易调节淀积参数, 淀积速率快, 操作灵活方便等优点<sup>[10]</sup>. 已有学者采用纳秒脉冲的固体激光和准分子激光沉积技术制备出具有较好质量的 CdS 薄膜<sup>[11~13]</sup>. 众所周知, 当纳秒激光脉冲作用于靶材时, 由于激光与靶材相互作用主要是一种热过程, 容易产生对 CdS 薄膜滤波器透光性能有害的液滴, 因此, 我们考虑用飞秒激光沉积来克服 CdS 薄膜滤波器激光沉积制备中出现的这一困

难. 飞秒脉冲激光技术已经在沉积氮化物、氧化物等薄膜研究中得到成功应用<sup>[14~16]</sup>. 由于激光的能量大小在薄膜沉积中起主要作用, 飞秒激光具有非常大的激光能量密度 ( $10^{21}$  W/cm<sup>2</sup>) 和短的脉冲宽度 ( $10^{-14} \sim 10^{-15}$  m). 又由于激光脉冲长度为几个皮秒, 比电子能量耦合到晶格时间短, 热效应在飞秒激光与靶材制造作用过程不起主要作用, 激光与靶材相互作用是一种多光子吸收过程, 该作用还可以克服宽带隙靶材对光的低吸收问题<sup>[15,16]</sup>. 目前, 有关飞秒脉冲激光沉积 CdS 薄膜的文献还很少. 基于此, 我们在本文中研究了利用飞秒脉冲激光沉积技术在不同衬底温度制备的 CdS 薄膜的工艺和薄膜的特性, 目的是制备出可用于光纤生物传感探测的光学薄膜滤波器.

## 2 实验

整个飞秒 PLD 实验系统包括激光系统、沉积室、CdS 靶和石英衬底等, 其中沉积室的内容在此前已被详细描述过<sup>[10]</sup>. 沉积过程在不锈钢真空室内进行, 采用机械泵预抽真空到一定真空度后再用涡轮分子泵将沉积室真空度抽到  $10^{-3}$  Pa 以下. 用一台美国光谱物理公司生产的钛宝石飞秒激光器作为激光光源. 该飞秒激光器由一个脉冲展宽、正反馈放大器和压缩器等组成. 激光的输出波长为 800nm, 脉宽为 50fs, 重复频率为 1000Hz, 最大输出单脉冲能量为 2mJ. 沉积时飞秒激光束经由焦距为 40cm 的石英透镜聚焦在旋转的 CdS 靶材 (99.999%) 上, 靶面上光斑大小不超过 0.5mm × 0.7mm, 激光束与靶面成 45°. 靶材的制备是将 CdS (99.999%) 粉冷压制

\* 中国博士后科学基金 (批准号: 2005037666) 和国家自然科学基金 (批准号: 60537050) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: tongxinglin@263.net

2006-10-18 收到, 2006-11-17 定稿

成一个直径 20mm、厚度 3~5mm 的圆片,在 350°C 温度下通入一定流量的 99.999% 的 Ar 气退火 12h 烧制而成.为了避免靶材被激光烧蚀过快,以及由此造成的激光束散焦,薄膜生长过程中靶材以 10r/min 速度自转,保证沉积层的均匀性和工艺的重复性.靶面与基片平行放置,间距为 4~6cm,沉积的时候,飞秒激光单脉冲的能量为 1.2 mJ,沉积时间为 10min.为了研究衬底温度对飞秒激光脉冲沉积 CdS 薄膜结构和光学性能的影响,衬底温度要在 100~600°C 之间变化.采用椭偏仪测得几个 CdS 薄膜样品厚度都大约为 500nm.

采用高分辨率的 X 射线衍射 (XRD) 表征 CdS 薄膜的晶体特性.实验所用 X 射线衍射仪为飞利浦公司生产的 X'Pert 型衍射仪,用 Cu 的  $\alpha_1$  射线作为光源 ( $\lambda = 0.15406\text{nm}$ ),并带有一个薄膜附件.采用 DI Nanoscope IV SPM 型原子力显微镜 (AFM) 观察 CdS 薄膜的表面形貌. CdS 薄膜的透射光谱采用岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计测量,所有试样测试均在室温下进行.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 CdS 薄膜的晶体质量

图 1 为其他工艺参数相同,在不同衬底温度下沉积生长的 CdS 薄膜的 XRD 测试结果.可以看出,所有在石英衬底上的 CdS 薄膜都有 9 个衍射峰,它们的衍射角分别为  $2\theta = 24.9^\circ, 26.6^\circ, 28.2^\circ, 36.7^\circ, 43.8^\circ, 48.0^\circ, 52.0^\circ, 54.5^\circ$  和  $67.1^\circ$ , 分别对应 CdS (100), CdS (002), CdS (101), CdS (102), CdS (110), CdS (103), CdS (112), CdS (004) 和 CdS (203) 取向的衍射峰, XRD 结果表明, CdS 薄膜均为六方纤锌矿的晶体结构. XRD 分析也显示所有 CdS 薄膜都是多晶,其晶体的  $c$  轴平行或垂直于衬底表面.在每一薄膜样品的所有衍射峰中,与 (002) 峰相比较,其他的衍射峰非常微弱,这表明所有 CdS 薄膜晶体具有一定的  $c$  轴垂直于薄膜表面生长的择优趋势.由 XRD 实验测得,在 100, 250, 450 和 600°C 的衬底温度下,所沉积的 CdS 薄膜的 (002) 峰的半高宽分别为  $0.3936^\circ, 0.3149^\circ, 0.3149^\circ$  和  $0.3936^\circ$ ,很明显 100~450°C 的衬底温度范围内,随着温度的升高, CdS 薄膜的半高宽减小.然而,当温度进一步升高到 600°C 时,半高宽反而增大.从 X 射线图谱也可看出,在 100~450°C 衬底温度范围内,随着温度的升高,主要的衍射峰都呈现变强或变窄的趋势,当温度进一步升高到 600°C 时,衍射峰强度却反而下降.上述现象可解释为衬底温度对薄膜结晶质量的影响,在 100°C 的衬底温度下, CdS 的衍射

峰宽而弱,可能是因为在过低衬底温度下,所沉积的 CdS 薄膜晶化度较低,薄膜中可能混有少量非晶相.

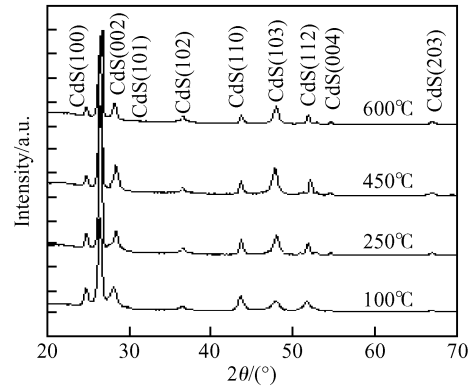


图 1 CdS 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD spectra of the CdS thin films

当衬底温度升高时,沉积在衬底表面粒子的动能增大,迁移扩散能力增强,热力学稳定相也增多,薄膜的结晶度增大,同时由于晶界的位错密度变小,薄膜中缺陷密度也减少.因此,在 100~450°C 的衬底温度范围内,随着温度升高, CdS 薄膜晶体质量提高,衍射峰增强.然而,当温度上升到 600°C 的过高温时,高温却导致了 CdS 热力学不稳定,引起表面吸附原子的再蒸发而造成的不同种类的缺陷,如小范围结晶、点缺陷和晶体的过生长等,这些缺陷都能导致 CdS 薄膜的晶体质量下降,因此,衍射峰稍有下降.从图 1 还可看到一个现象,即随着温度的升高 CdS (100) 峰呈现下降的趋势,而前面已述的最强峰 (002) 在一定温度范围内则增强.此现象则可被解释如下:由于温度的升高,先前沉积在衬底上的晶体被熔化后再结晶,生长的 CdS 微晶的  $c$  轴从平行薄膜表面转变为垂直薄膜表面. XRD 研究表明,虽然在本飞秒激光沉积 CdS 薄膜实验中,通过调节衬底温度能够在一定程度上提高 CdS 薄膜晶体质量,但是 CdS 晶体的取向性较差,而且没有获得像 Ullrich 等人<sup>[13]</sup>采用纳秒激光沉积方法制得的高取向性的 CdS 薄膜.这主要是由于两种沉积方法的机理不同造成的.飞秒脉冲激光沉积时由于靶材对飞秒激光的多光子吸收机制,产生的等离子体密度高,动能大,先沉积在衬底上的粒子还没有来得及在择优方向充分生长,就被后面到达的粒子流覆盖并且固化,因此薄膜晶体的取向性较差.相信在本研究的基础上,通过调整飞秒激光沉积粒子流的能量和密度,能制备出高取向性的 CdS 薄膜.上述结果表明,衬底温度对 CdS 的晶体结构有很大的影响,利用飞秒激光在石英衬底上沉积 CdS 的较优化沉积温度为 450°C.

### 3.2 CdS 薄膜的表面形态

表面形态的分析是通过原子力显微镜进行的. 所有图像信息通过一个标准的半径为 10nm 的 Si 探针敲击模式测得, 图像信息处理采用正方形平面在两个方向拟合进行. 图 2 为在 100, 250, 450 和 600°C 的衬底温度下所生长的 CdS 薄膜表面形貌的 AFM 三维图像. 很明显, 所有薄膜样品均由大量粒

度较小的晶粒和少数直径较大的团状组成, 较大的团状是被保留下来的飞秒激光作用于靶材飞溅出的大粒子. AFM 测得, 在 100, 250, 450 和 600°C 的衬底温度下, 所沉积的薄膜晶粒的平均尺寸分别为 39.9, 44.4, 49.2 和 57.9nm. 每种薄膜由 CdS 纳米微晶和少数大的团块堆砌而形成, 由于薄膜生长主要是沉积在衬底上的粒子束的聚合, 因此构成异质生长模式.

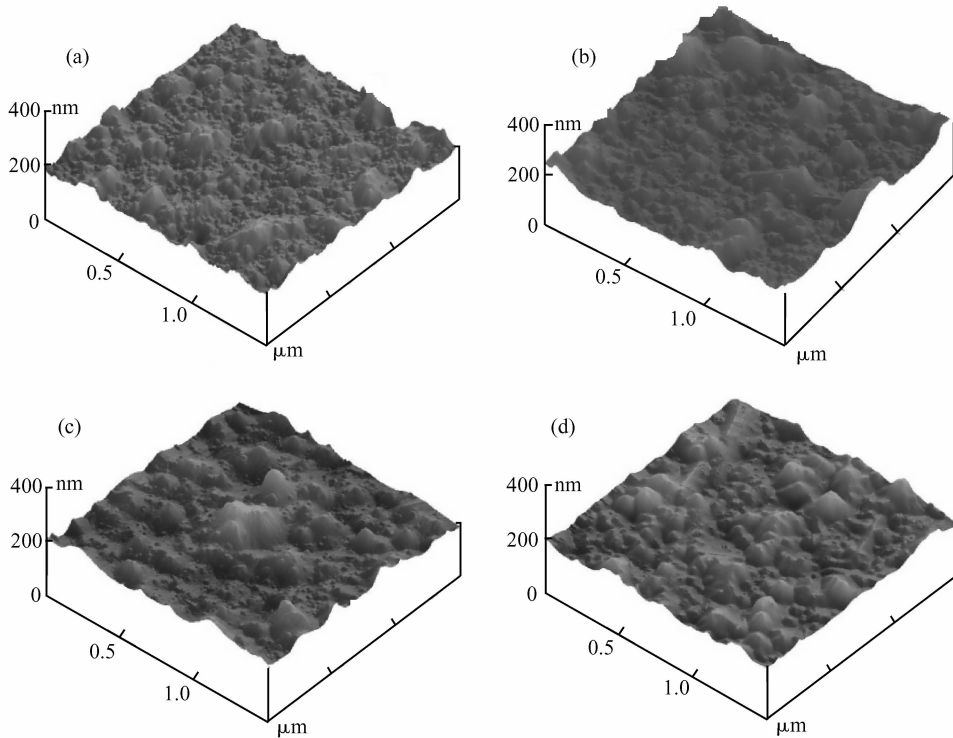


图2 不同衬底温度沉积的 CdS 薄膜的 AFM 图像  
Fig.2 AFM topography of the CdS thin films

随着温度的上升, 沉积在衬底上粒子的迁移扩散能力增大, 增强了粒子团聚, 导致薄膜晶粒平均尺寸增加. 在  $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$  的扫描范围内测得上述 CdS 薄膜的表面粗糙度分别为 20.7, 18.3, 17.4 和 17.9nm. 表面粗糙度也与衬底原子的移动和扩散有关, 在一定范围内升高衬底温度, 促进薄膜成核生长, 使横向生长加快, 大的团块也可能由于扩散分离直径变小, 有利膜层中晶粒尺寸大小逐渐均匀, 晶粒取向一致. 因此, 在 100~450°C 的衬底温度范围内, 薄膜的表面粗糙度随着衬底温度的上升稍有下降. 然而, 当衬底温度进一步上升到 600°C 时, 由于衬底温度过高, 被吸附在衬底上的原子和粒子由于扩散迁移能力太强, CdS 晶粒过度生长, 使晶粒粗化, 薄膜缺陷增多, 表面粗糙度增大. 从上面分析可看出, 在 450°C 的衬底温度下, CdS 薄膜的表面光洁度较

高.

### 3.3 光学透射谱分析

图 3 是不同衬底温度下所生长的 CdS 薄膜的透射谱线, 很明显, 它们的光学吸收边缘都位于 500nm 左右, 与体材料的光学吸收边缘一致. 所有薄膜的光透射率均大于 60%, 显示明显的光学干涉条纹, 表明采用飞秒激光沉积工艺能够生长优良光学性能的 CdS 薄膜. 由于在较低的温度 100°C 时所制备的薄膜中含有非晶相, 薄膜质量较差. 故与其他 3 条曲线相比, 它的透射率最低. 随着温度的升高, 光学吸收边蓝移, 主要是由于量子的小尺寸限制效应引起薄膜的光学带隙加宽<sup>[17]</sup>, 由于温度的升高, 薄膜的晶粒尺寸呈现上升的趋势, 从而导致了光学吸收边蓝移. 上述光学透射谱也显示, 在 100~

450°C 的温度范围内 CdS 薄膜的透射率随着衬底温度的上升而增大. 这种现象可解释为, 当激光束入射到双折射 CdS 薄膜晶体上时, 随着晶向的转变, 薄膜的吸收系数变小, 透射率增加<sup>[18]</sup>. 另外, 由于薄膜的表面粗糙度不同, 对光的反射也不同. 薄膜晶粒尺寸的增加使量子尺寸效应减弱, 也会影响薄膜的透射率. 光学透射谱分析与 XRD 和 AFM 测试的结果完全一致. 有关文献报道生物测量中染色体的激发峰位于蓝带(470~490nm), 而发射峰在绿带(510~530nm)<sup>[6]</sup>. 而本文所制备的 CdS 薄膜在 500nm 附近有一个很陡的吸收边, 且吸收与透射波长过渡激烈, 因此, 通过优化工艺所生长的 CdS 薄膜有可能被用作生物测量的薄膜滤波器.

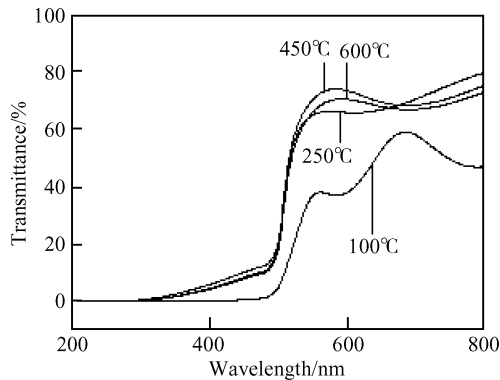


图 3 CdS 膜的透射光谱图

Fig. 3 Optical transmission spectroscopy of the CdS films

## 4 结论

研究了脉冲激光在石英衬底上沉积的 CdS 薄膜的结构及光学特性. 在实验中, 我们证实了 CdS 薄膜的表面质量及光学特性强烈地依赖于衬底温度. 在 450°C 的衬底温度下 CdS 薄膜的结构和光学特性较好. 光学性能显示, 采用脉冲飞秒激光沉积法生长的薄膜可用作生物光学测量的滤波器.

## 参考文献

- [1] Trujillo O, Moss R, Vuong K D, et al. CdS thin film deposition by CW Nd:YAG laser. *Thin Solid Films*, 1996, 290/291: 13
- [2] Dai C M, Horng L, Hsieh W F, et al. High orientation CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation. *J Vac Sci Technol A*, 1992, 10: 484
- [3] Morales-Acevedo A, Vigil-Galán O, Contreras-Puente G, et al. Physical properties of CdS thin films grown by different techniques; a comparative study. *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2002: 624
- [4] Ullrich B, Bagnall D M, Sakai H, et al. Photoluminescence and lasing of thin CdS films on glass formed by pulsed-laser deposition. *J Lumin*, 2000, 87~89: 1162
- [5] Perna G, Capozzi V, Pagliara S, et al. Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique. *Thin Solid Films*, 2001, 387: 208
- [6] Alex-Chediak J, Luo Zhongsheng, Seo Jeonggi, et al. Heterogeneous integration of CdS filters with GaN LEDs for fluorescence detection microsystems. *Sensors and Actuators A*, 2004, 111: 1
- [7] Ullrich B, Schroeder R. Green single- and two-photon gap emission of thin-film CdS formed by infrared pulsed-laser deposition on glass. *IEEE J Quantum Electron*, 2001, 37: 1363
- [8] Wang H, Zhu Y, Ong P P. Rotary target method to prepare thin films of CdS/SiO<sub>2</sub> by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 2000, 220: 554
- [9] Khanlary M, Townsends P, Ullrich B, et al. Ion-beam luminescence of thin-film CdS on glass formed by pulsed-laser deposition. *J Appl Phys*, 2005, 97: 023512
- [10] Tong Xinglin, Zheng Qiguang, Hu Bing, et al. Growth of GaN thin films on Si(111) substrates with AlN buffer layer by current discharge assisted pulsed laser deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(2): 165 (in Chinese) [童杏林, 郑启光, 胡兵, 等. 直流放电辅助脉冲激光沉积 Si 基 GaN 薄膜的结构特征. *半导体学报*, 2004, 25(2): 165]
- [11] Erlacher A, Miller H, Ullrich B. Low-power all-optical switch by superposition of red and green laser irradiation in thin-film cadmium sulfide on glass. *J Appl Phys*, 2004, 95: 2927
- [12] Perna G, Capozzi V, Ambrico M, et al. Structural and optical characterization of undoped and indium-doped CdS films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2004, 453/454: 187
- [13] Ullrich B, Sakai H, Segawa Y. Optoelectronic properties of thin film CdS formed by ultraviolet and infrared pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*, 200, 385: 220
- [14] Womack M, Vendan M, Molian P. Femtosecond pulsed laser ablation and deposition of thin films of polytetrafluoroethylene. *Appl Surf Sci*, 2004, 221: 99
- [15] Luculescu C R, Miyake H, Sato S. Deposition of BN thin films onto Si(100) substrate by PLD with nanosecond and femtosecond pulses in nitrogen gas background. *Appl Surf Sci*, 2002, 197/198: 499
- [16] Perrière J, Millon E, Seiler W, et al. Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation. *J Appl Phys*, 2002, 91: 690
- [17] George P J, Sánchez A, Nair P K, et al. Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to n type by thermal diffusion of indium. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 3624
- [18] Ullrich B, Sakai H, Dushkina N M, et al. The influence of the laser fluence on the transmission features of thin CdS films formed by laser ablation. *Microelectronic Engineering*, 1998, 43/44: 695

## Fabrication of CdS Thin Film Filter Using Femtosecond Pulsed Laser Deposition\*

Tong Xinglin<sup>†</sup>, Liu Lian, Jiang Desheng, and Liu Zhongming

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing of the Ministry of Education,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A CdS thin film filter is grown on quartz substrate using femtosecond pulsed laser deposition. The influence of the substrate temperature on the structural and optical characteristics of CdS thin films is systematically studied in the range of 100~600°C. The results show that the structural quality is excellent for the CdS thin film that was fabricated at the substrate temperature of 450°C. Optical transmission shows that the CdS thin films possess a steep absorption edge, resulting in a sharp transition between absorbed and transmitted wavelengths, which can be used as an optical filter.

**Key words:** CdS thin film filter; femtosecond pulse laser deposition; structural and optical characteristic

**EEACC:** 1270

**Article ID:** 0253-4177(2007)05-0717-05

---

\* Project supported by the National Science Foundation for Post-Doctoral Scientists of China (No. 2005037666) and the National Natural Science Foundation of China (No. 60537050)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: tongxinglin@263.net

Received 18 October 2006, revised manuscript received 17 November 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics