

# CdSe薄膜理论设计与分析

孙康迅, 张弛, 周金辉, 邱美叶, 郑照轩, 孔惠颖, 施钧策, 李轩, 张林玉, 罗薇,  
徐东昕, 沈惟含, 曲轶, 乔忠良, 李林, 李再金\*

海南师范大学物理与电子工程学院, 半导体激光海南省国际联合研究中心, 海南省院士团队创新中心,  
海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南 海口

收稿日期: 2024年3月15日; 录用日期: 2024年4月10日; 发布日期: 2024年4月17日

## 摘要

CdSe薄膜在许多应用领域都有广泛应用。在光催化领域, CdSe薄膜可以吸收光能并产生电子空穴对, 从而促进光催化反应的进行。在生物医学领域, CdSe薄膜可以用于制备生物标记物和荧光探针, 用于细胞成像、分子探测和生物传感等的应用中。在光电子学领域, CdSe薄膜因其优异的光电特性应用于太阳能电池的光吸收层, 光传感器、光检测器和光放大器等光电子学器件中。本文通过CdSe薄膜制备理论分析其光学特性, 制备CdSe太阳能吸收薄膜。针对其作为太阳能电池吸收薄膜的性能要求, 采用G|2HL|A双层减反射膜系作为母膜系, 以CdSe作为高折射率材料, SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>分别作为低折射率材料进行膜系设计, 并通过数据对比发现HfO<sub>2</sub>效果最好, 通过设计降低反射率提高透射率和吸收率指标, 选择可变量法进行优化后, 使其透过率和吸收率获得明显提升。设计结果表明: 在380~780 nm波段, 透过率高于30%, 吸收率高于60%; 在780~1000 nm波段, 透过率高于65%, 吸收率高于25%。设计要求值为保证镀膜容差进行了透过指标溢出设计, 数据表明设计的膜系能很好地满足薄膜性能需求, 促进CdSe薄膜在光电子学领域更广泛的应用。

## 关键词

CdSe薄膜, 太阳能电池吸收薄膜, 双层减反射膜

# Theoretical Design and Analysis of CdSe Thin Films

Kangxun Sun, Chi Zhang, Jinhui Zhou, Meiye Qiu, Zhaoxuan Zheng, Huiying Kong,  
Junce Shi, Xuan Li, Linyu Zhang, Wei Luo, Dongxin Xu, Weihan Shen, Yi Qu,  
Zhongliang Qiao, Lin Li, Zaijin Li\*

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, Hainan International Joint Research Center for Semiconductor

\*通讯作者。

文章引用: 孙康迅, 张弛, 周金辉, 邱美叶, 郑照轩, 孔惠颖, 施钧策, 李轩, 张林玉, 罗薇, 徐东昕, 沈惟含, 曲轶, 乔忠良, 李林, 李再金. CdSe薄膜理论设计与分析[J]. 材料化学前沿, 2024, 12(2): 87-94.

DOI: 10.12677/amc.2024.122012

## Abstract

CdSe thin films have wide applications in many fields. In the field of photocatalysis, CdSe thin films can absorb light energy and generate electron-hole pairs, thus promoting the progress of photocatalytic reactions. In the field of biomedicine, CdSe thin films can be used to prepare biomarkers and fluorescent probes for applications such as cell imaging, molecular detection, and biosensing. In the field of optoelectronics, CdSe thin films are applied in solar cell light absorption layers due to their excellent photoelectric properties, such as light sensors, light detectors, and optical amplifiers. In this paper, the optical properties of CdSe solar absorption thin films are analyzed through the theory of CdSe thin film preparation. For its performance requirements as a solar cell absorption film, a G|2HL|A dual-layer antireflection film system is used as the mother film system, with CdSe as the high refractive index material, SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> as low refractive index materials for film system design. Through data comparison, it is found that HfO<sub>2</sub> has the best effect. By designing to reduce reflectivity and improve transmission and absorption indicators, a variable metric method is used to optimize the film system, resulting in significant improvements in transmission and absorption rates. The design results show that in the 380~780 nm wavelength band, the transmission rate is higher than 30%, and the absorption rate is higher than 60%. In the 780~1000 nm wavelength band, the transmission rate is higher than 65%, and the absorption rate is higher than 25%. The design requirements value is a transmission index overflow design to ensure the plating tolerance. The data shows that the designed film system can well meet the film performance requirements and promote the wider application of CdSe thin films in the field of optoelectronics.

## Keywords

CdSe Thin Film, Solar Cell Absorber Film, Double-Layer Anti-Reflective Coating

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着世界人口继续呈指数级增长, 能源需求也在不断增加。当今世界的能源需求大多由化石燃料满足, 导致化石燃料供不应求, 同时化石燃料的燃烧会产生 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等气体污染环境, 因此, 研究可替代化石燃料的可再生能源已迫在眉睫。在多种可再生能源中, 太阳能可以通过使用基于光伏效应的太阳能电池设备转化为电能, 是当今社会未来能源中最环保、最清洁、最丰富的能源之一。在目前太阳能电池技术发展之际, II-VI 族化合物半导体材料因其显著的物理化学特性而受到更多关注。其中, 硒化镉(CdSe)就是一种用于太阳能发电的重要 II-VI 半导体材料。

CdSe 直接带隙约为 1.74 eV, 由于其独特的化学计量和结构特点[1], 它表现出惊人的光学性质, 具有多种潜在的应用前景[2]-[7], 同时因为其兼具良好的化学和机械稳定性, 所以还非常适合光检测或太阳

能转换等光电应用，尤其适合太阳能电池吸收薄膜[8]-[13]。近年来，国内裴传奇、肖飞等人[14] [15]分别采用真空蒸发法在不同基底上制备了 CdSe 薄膜，在退火温度和膜系厚度方面为提高光伏效率进行了数据研究，证实 CdSe 薄膜在光电吸收薄膜领域的应用潜力价值。

CdSe 薄膜设计是指针对 CdSe 材料进行薄膜制备和优化的过程，其设计理论则是指在 CdSe 薄膜制备过程中所使用的理论和原理，它涉及到材料的物理、化学性质，以及薄膜制备方法和工艺参数等方面的理论基础。用于制备 CdSe 薄膜的不同方法有物理气相沉积、溅射、喷雾热解、电沉积、密闭空间升华等。针对其作为太阳能电池吸收薄膜，设计要求指标应达到：在 380~780 nm，透射率高于 25%，吸收率高于 55%；在 780~1000 nm 波段，透射率高于 60%，吸收率高于 20%。

## 2. CdSe 薄膜光谱性能

CdSe 薄膜旨在用于太阳能电池吸收薄膜的 CdSe 薄膜膜系，主要参数指标包括波长范围、透过率以及吸收率。

### 2.1. 波长范围

应用环境对中心波长的选择主要由大气吸收峰、信号接收效率等因素决定，但是最为重要的因素是大气吸收峰的窗口位置。太阳辐射是地球表面最重要的能量源泉，其辐射波长范围为 150~4000 nm，但是其辐射的能量主要集中在可见光(380~780 nm)波段，约占 50%，在红外光波段约占 43%，在紫外光波段仅占 7%，因此可见光和红外波段是较为合适的波段，但 CdSe 薄膜在中远红外波段的吸收系数较可见光波段明显下降[16]，综合对比之后，决定设计波长范围为 380~1000 nm。

### 2.2 透过率和吸收率

按照波动光学理论，两种介质形成的单一界面中，对光波能量的反射率和透射率分别为

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{|E_r|^2}{|E_i|^2} = |r|^2 = \left| \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} \right|^2$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{N_1 \cos \theta_1 |E_t|^2}{N_0 \cos \theta_0 |E_i|^2} = \frac{N_{1s}}{N_{0s}} |t|^2 = \frac{4N_0 N_1}{|N_0 + N_1|^2}$$

同时，反射率、透过率和吸收率满足  $T + R + A = 1$  的关系。其中  $T$  为透射率， $R$  为反射率， $A$  为吸收率，只要知道了两种介质的折射率和光线入射角，就可以得到相应的光学导纳，利用相关公式计算单一界面的反射率、透射率和吸收率，而对于多界面的薄膜系统，可以采取等效界面的思想，亦可以求出相对应结果。针对 CdSe 太阳能电池吸收薄膜，在 380~780 nm 波段透射率应高于 25%，吸收率高于 55%，在 780~1000 nm 波段，透射率应高于 60%，吸收率高于 20%。

## 3. CdSe 薄膜膜系理论以及膜系材料和基片选择

### 3.1. CdSe 薄膜膜系理论

为了减少表面反射率，最简单的途径是在玻璃表面上镀一层低折射率的薄膜。

只要  $n_1 < n_s$ ，就有  $R_f < R_s$ ， $T_f > T_s$ ，这个单层介质膜就有减小表面反射率的作用，就是减反射膜。对于光学玻璃，折射率在 1.5 左右，但是 CdSe 材料的折射率在 2.5 左右，因此无法满足  $n_1 < n_s$  的条件，所以不适合做单层减反射膜。

由于 CdSe 并不适合做单层减反射膜, 因此采用双层减反射膜系, 主要采用  $\frac{\lambda_0}{2} - \frac{\lambda_0}{4}$  膜堆。该膜堆具体膜系表达式为 G|2HL|A 膜系, 可以很好的满足 CdSe 减反射薄膜需求。

同一个 G|2HL|A 膜系的减反射效果随着基底折射率的不同而不同, 因此若想要获得好的双层减反射膜, G|2HL|A 膜系中的膜层折射率和基底折射率都要进行调整和优化。

### 3.2. 双层减反射膜镀膜材料和基底材料选择

根据膜系理论分析, CdSe 更适合采用双层减反射膜膜系, 针对低折射率选择有 SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub> 等, 通过 TFC 软件模拟寻找最佳镀膜材料。

对于基底材料选择应满足:

- 1) 在可见光波段吸收小, 有好的环境适用能力。
- 2) 制备的薄膜是微米级, 因此衬底必须是平整、无污渍、无尘粒的;
- 3) 杂质含量低, 在高温镀制过程中, 杂质元素会热扩散到 CdSe 吸收层中影响电池;
- 4) 玻璃衬底的热膨胀系数要稍大于 CdSe 薄膜, 冷却时, 薄膜会因收缩应力变得致密。

针对上述四种要求, 基底玻璃可选择有钠钙硅玻璃、K9 玻璃、蓝宝石玻璃等。

钠钙玻璃有着良好的透视、透光性且含有微量元素 Na<sup>+</sup>, 对晶粒取向和成膜效果有重要作用, 但是其化学稳定性不高, 热稳定性也较差, 并且是典型的脆性材料。

K9 玻璃不仅表现出较好的透明性, 具有低色散性质, 还拥有出色的热学稳定性以及抗腐蚀性, 能够在广泛的温度范围内保持其性能。这使其成为制造透镜、窗口和其他光学元件的较理想选择。

蓝宝石具有大约 2040℃ 的高熔点, 这使得它适合于高温应用; 具有低热膨胀系数, 这意味着它不会随着温度变化而显著膨胀或收缩, 使其在各种环境下尺寸稳定; 在电磁波谱的紫外、可见和近红外区域是透明的, 具有从 1.75 到 1.77 的高折射率, 从而产生优异的透光性和光学透明度; 具有低吸收系数, 使其适用于需要最小光损失的光学应用。同时蓝宝石拥有很高的化学惰性和高抗拉、弯曲强度, 不易被腐蚀、能够抵抗断裂、破损、弯曲和变形。

综合各种基底材料特性, 使用蓝宝石作为基底材料最佳。

## 4. CdSe 膜系膜系设计

制备 CdSe 薄膜的方法多种多样(包括物理气相沉积、溅射、喷雾热解等) [17] [18] [19] [20], 本文主要讨论针对真空蒸发法设计制备 CdSe 薄膜。真空蒸发法是将材料放置在真空室中, 加热至其熔点以上, 使其蒸发并沉积在基底上形成薄膜的制备半导体薄膜的一种常见方法。

### 4.1. 不同低折射率材料膜系设计

1) 低折射率材料选择分别选择 SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>, 膜系设计采用 G|2HL|A, G 为基底材料, H 为高折射率材料, L 为低折射率材料, 使用 TFC 薄膜设计软件进行模拟设计, 薄膜透射率曲线和吸收率曲线如图 1 和图 2 所示。

从图 1 和图 2 中可以看出, 针对不同材料的透过率和吸收率分析对比, 在 400~1000 nm 波长范围内, 使用 HfO<sub>2</sub> 材料薄膜的平均透过率和吸收率最高, 反射率最低, 可以有效最大化进行能量传递和吸收, 减少能量反射造成的能量损失, 所以使用 HfO<sub>2</sub> 效果最好, 因此决定使用 HfO<sub>2</sub> 作为 CdSe 薄膜膜系的低折射率材料。HfO<sub>2</sub> 在 380~780 nm 波段透过率达到 30%但是吸收率不足 60%, 在 780~1000 nm 波段透过率达到 60%但是吸收率不足 20%。为保证镀制容差, 相关指标应略高于设计需求, 因此还需要进一步进行优化设计。

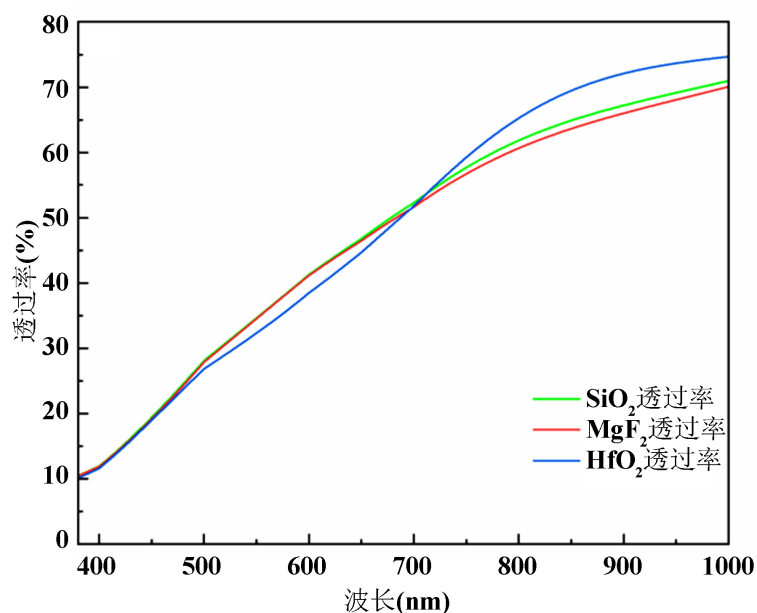


Figure 1. Transmittance curve

图 1. 透过率曲线

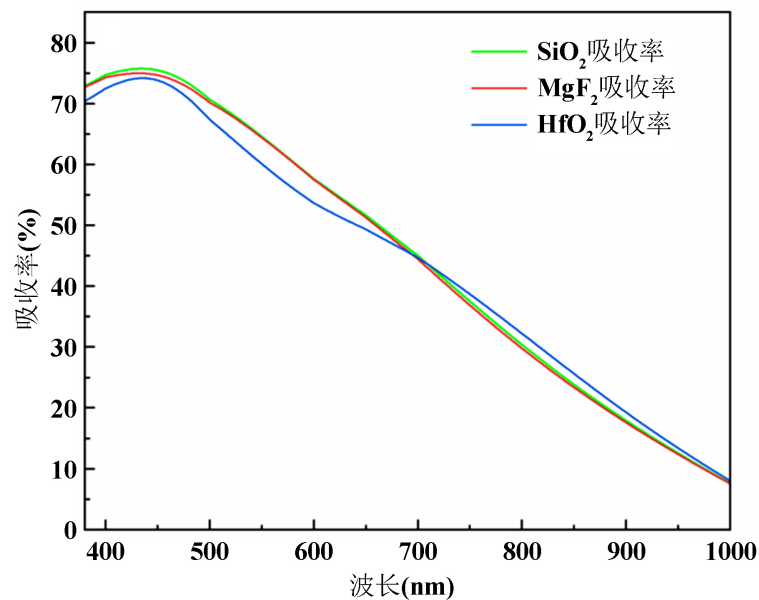


Figure 2. Absorption curve

图 2. 吸收率曲线

#### 4.2. 膜系优化设计

采用 CdSe 和 HfO<sub>2</sub> 材料进行双层减反射膜设计, 设定优化目标值, 对反射率和吸收率进行可变量法优化, 优化后透过率, 吸收率, 优化后透过率和吸收率曲线如图 3 和图 4 所示。

从图 3 和图 4 曲线看出, 优化后的 CdSe 膜系在 380~780 nm 波段透过率高于 30%, 吸收率高于 60%; 在 780~1000 nm 波段透过率高于 65%, 吸收率高于 25%, 高于设计需求保证了镀制实验的容差, 满足薄膜性能需求。

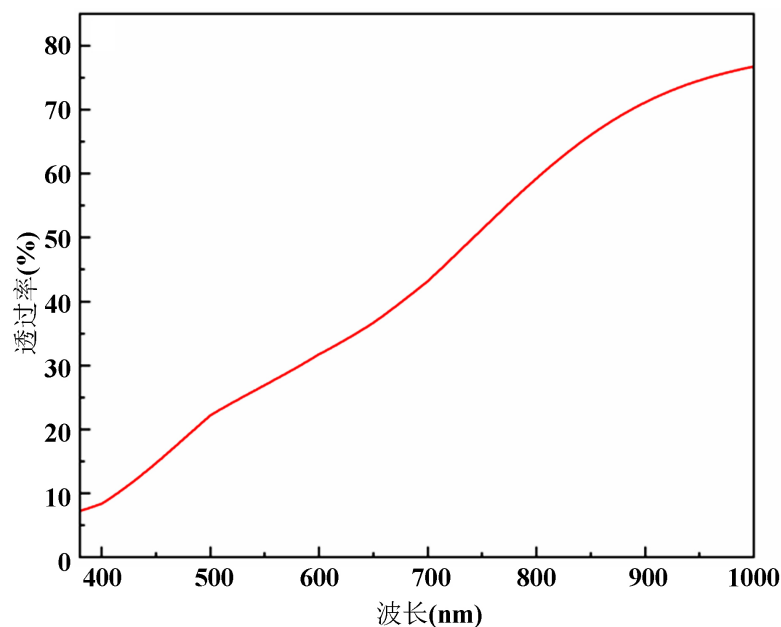


Figure 3. Optimized transmittance curve

图 3. 优化后的透过率曲线

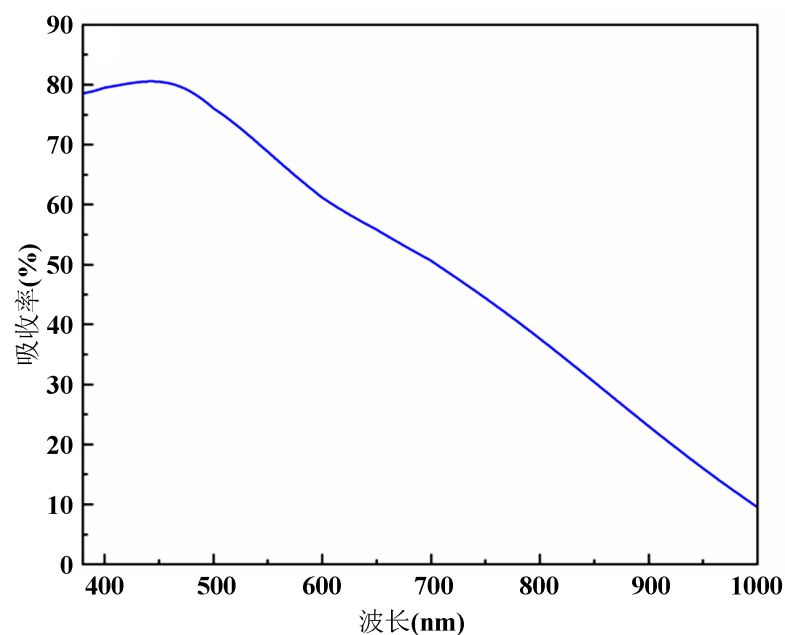


Figure 4. Optimized absorption curve

图 4. 优化后吸收率曲线

## 5. 结论

本文根据 CdSe 薄膜的设计理论和低折射率光学性能设计研究了用于太阳能电池吸收薄膜的 CdSe 薄膜膜系，并以透射率和吸收率为主要性能要求指标。分析基底材料和膜层材料的选择薄膜特性，探讨了薄膜性能指标的参数要求，采用双层减反射膜系作为主膜系进行可变量法优化。使用  $\text{HfO}_2$  和 CdSe 材料进行膜系设计后，优化设计结果表明 CdSe 薄膜膜系性能在 380~780 nm 波段，透过率高于 30%，吸收



率高于 60%；在 780~1000 nm 波段，透过率高于 65%，吸收率高于 25%，满足太阳能电池吸收薄膜的性能要求。

## 基金项目

海南师范大学大学生创新创业开放基金(榕树基金)项目(RSYH20231165806X、RSXH20231165811X、RSXH20231165803X、RSYH20231165824X、RSYH20231165833X)、海南师范大学研究生创新科研项目(hsyx22022-81)和海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671)。

## 参考文献

- [1] Dhere, N.G., Parikh, N.R. and Ferreira, A. (1977) The Structure and Semiconducting Properties of Cadmium Selenide Films. *Thin Solid Films*, **44**, 83-91. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90030-X)
- [2] Lee, W.S., Kang, Y.G., Woo, H.K., et al. (2019) Designing High-Performance CdSe Nanocrystal Thin-Film Transistors Based on Solution Process of Simultaneous Ligand Exchange, Trap Passivation, and Doping. *Chemistry of Materials*, **31**, 9389-9399. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02965>
- [3] Singh, R., Shrivastava, A.K. and Bajpai, A.K. (2020) CdSe Reinforced Polyaniline Nanocomposites as Superior Material for Future Applications as Gas Sensor and Diodes. *Materials Research Express*, **6**, 1250a9. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6127>
- [4] Yuan, Y., Zhang, X., Liu, H., et al. (2020) Growth of CdSe/MoS<sub>2</sub> Vertical Heterostructures for Fast Visible-Wavelength Photodetectors. *Journal of Alloys and Compounds*, **815**, Article ID: 152309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152309>
- [5] Chen, Y., Xing, W., Liu, Y., et al. (2020). Efficient and Stable CdSe/CdS/ZnS Quantum Rods-In-Matrix Assembly for White LED Application. *Nanomaterials*, **10**, Article 317. <https://doi.org/10.3390/nano10020317>
- [6] Abolghasemi, R., Rasuli, R. and Alizadeh, M. (2020) Microwave-Assisted Growth of High-Quality CdSe Quantum Dots and Its Application as a Sensitizer in Photovoltaic Cells. *Materials Today Communications*, **22**, Article ID: 100827. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100827>
- [7] Roh, J., Park, Y.S., Lim, J., et al. (2020) Optically Pumped Colloidal-Quantum-Dot Lasing In LED-Like Devices with an Integrated Optical Cavity. *Nature Communications*, **11**, Article No. 271. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14014-3>
- [8] Laatar, F., Moussa, H., Alem, H., et al. (2017) CdSe Nanorod/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Heterojunctions with Enhanced Solar-And Visible-Light Photocatalytic Activity. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **8**, 2741-2752. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.273>
- [9] Zhao, F.A., Xiao, H.Y., Bai, X.M., et al. (2019) Effects of Ag Doping the Electronic and Optical Properties of CdSe Quantum Dots. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 16108-16119. <https://doi.org/10.1039/C9CP02433F>
- [10] Chu, C.S. and Chuang, C.Y. (2015) Optical Fiber Sensor for Dual Sensing of Dissolved Oxygen and Cu<sup>2+</sup> Ions Based on PdTFPP/CdSe Embedded in Sol-Gel Matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **209**, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.084>
- [11] Ding, L., Fan, C., Zhong, Y., et al. (2013) A Sensitive Optic Fiber Sensor Based on CdSe QDs Fluorophore for Nitric Oxide Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **185**, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.092>
- [12] Sahebi, R., Roknabadi, M.R. and Behdani, M. (2020) Semi-Transparent Schottky Junction Solar Cell Based on Evaporated CdSe Thin Films: Influence of Post-Deposition Air-Annealing. *Optik*, **204**, Article ID: 164204. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164204>
- [13] Diroll, B.T. (2020) Colloidal Quantum Wells for Optoelectronic Devices. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 10628-10640. <https://doi.org/10.1039/D0TC01164A>
- [14] 裴传奇, 张志勇, 张敏, 等. 热蒸发制备 CdSe 薄膜的退火工艺研究[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 242-245.
- [15] 肖飞, 曾体贤, 杨辉, 刘其娅, 裴传奇, 张敏. 基于 Si 衬底的 CdSe 薄膜蒸镀工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2): 334-337.
- [16] 徐平川, 曾体贤, 王志红. 热蒸发制备 CdSe 薄膜及其光电特性研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3): 687-691, 697.
- [17] Guminiyovych, R.R., Shapoval, P.I., Yatchyshyn, I.I., et al. (2013) Chemical Surface Deposition and Growth Rate of Thin CdSe Films. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **86**, 696-702. <https://doi.org/10.1134/S1070427213050157>

- [18] Nair, P.K., Nair, M.T.S., Garcia, V.M., *et al.* (1998) Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Related Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52**, 313-344. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00237-7)
- [19] Green, M.A., Emery, K.E., Hishikawa, Y., *et al.* (2012) Solar Cell Efficiency Tables (Version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**, 12-20. <https://doi.org/10.1002/pip.2163>
- [20] Rouleau, C.M. and Lowndes, D.H. (1998) Pulsed Laser Deposition of Thin Films of Strontium Titanate for Electronic and Optical Applications. *Applied Surface Science*, **127**, 418-425. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00666-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00666-1)