

УДК 538.911, 935, 958, 975

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК CdSe С ПРОЗРАЧНЫМИ
КОНТАКТАМИ SnO₂ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ**Н.Х. Юлдашев^{1*}, Б.К. Туйчибаев¹, Р.У. Сиддигов²¹Ферганский государственный технический университет²Кокандский государственный университет*Автор для корреспонденции, e-mail: uzferfizika@mail.ru

Аннотация. В работе предлагается получение контакта с прозрачностью 70-80 % (при 700-720 нм) и сопротивлением 90-110 Ом методом катодного распыления из смеси SnO₂ и CdO на стеклянной подложке путем предварительного термического напыления в высоком вакууме слоя Sn на поверхность катода из Cd. Разработан способ изготовления фоточувствительной пленки из CdSe, включающий термовакуумного осаждения CdSe на подложку с прозрачным слоем SnO₂ и термическую обработку свежеприготовленной пленки в квазизамкнутой камере на воздухе в присутствии паров CdCl₂ или CuCl₂, обеспечивающий равномерную диффузию очувствляющих веществ.

Ключевые слова: тонкие пленки, фотоприемники, продольная фотопроводимость, прозрачный контакт, селенид кадмия, диоксид олова, катодное распыление, термовакуумное осаждение.

**VAKUUMDA TERMIK CHANGLATIB O'TQAZISH USULI BILAN SnO₂ SHAFFOF
KONTAKTLI CdSe PLENKALARINI OLISH TEXNOLOGIYASI**N.X. Yuldashev^{1*}, B.K. Tuychibayev¹, R.U. Siddikov²¹Farg'ona davlat texnika universiteti²Qo'qon davlat universiteti*Mas'ul muallif, e-mail: uzferfizika@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada dastlab yuqori vakuumda Cd katodi sirtiga Sn qatlamini termik changlatib o'tqazish usulida olingan SnO₂ va CdO aralashmasidan shisha taglik ustiga katodli purkash metodi bilan 70-80% (700-720 nm) shaffoflik va 90-110 Ohm qarshilikka ega bo'lgan kontakti olish taklif etiladi. CdSe dan fotosensitiv plyonka olish usuli ishlab chiqilgan bo'lib, u CdSe ni shaffof SnO₂ qatlamiga ega bo'lgan taglikga vakuumda termik o'tqazish va yangi tayyorlangan plyonkani CdCl₂ yoki CuCl₂ bug'lari ishtirokida havoda issiqlik bilan ishlov berishni o'z ichiga oladi, bu esa sezgirlik orttiruvchi moddalarning bir tekis diffuziyalanishini ta'minlaydi.

Tayanch so'zlar: yupqa plyonkalar, fotodetektorlar, bo'ylama fotoo'tkazuvchanlik, shaffof kontakt, kadmiy selenid, qalay dioksidi, katodli purkash, vakuumda termik changlatib o'tqazish.

**TECHNOLOGY FOR PRODUCING CDSE FILMS WITH TRANSPARENT SNO₂
CONTACTS BY THERMAL EVAPORATION IN VACUUM**N.Kh. Yuldashev^{1*}, B.K. Tuychibayev¹, R.U. Siddikov²¹Fergana State Technical University²Kokand State University*Corresponding author, e-mail: uzferfizika@mail.ru

Abstract. The paper proposes to obtain a contact with a transparency of 70-80% (at 700-720 nm) and a resistance of 90-110 Ohm by the method of cathode sputtering from a mixture of SnO₂ and CdO on a

glass substrate by preliminary thermal evaporation in a high vacuum of a layer of Sn on the surface of the cathode made of Cd. A method has been developed for producing a photosensitive film made of CdSe, including thermal vacuum deposition of CdSe on a substrate with a transparent layer of SnO₂ and thermal treatment of the freshly prepared film in a quasi-closed chamber in air in the presence of CdCl₂ or CuCl₂ vapors, ensuring uniform diffusion of the sensitizing substances.

Keywords: *thin films, photodetectors, longitudinal photoconductivity, transparent contact, cadmium selenide, tin dioxide, cathode sputtering, thermal vacuum deposition.*

1. Введение. Полупроводниковые бинарные соединения A₂B₆ и твердые растворы на их основе широко применяются при изготовлении фотоприемников видимой области спектра, тонкопленочных излучателей, акустических приборов различного назначения и в качестве активной среды для изготовления фоторезисторов, фотодиодов и солнечных батарей [1-5]. Также исследование продольной фотопроводимости в полупроводниковых соединениях A₂B₆ имеет важное значение в связи с растущим применением пленок этих соединений при разработке продольных фоторезисторов, обладающих по сравнению с поперечными рядами преимуществ, как более высокий коэффициент использования приемной поверхности, более высокая чувствительность по току и др. Среди соединений A₂B₆ селенид кадмия является самым чувствительным в видимой и близкой к инфракрасной области спектра. Успехи, достигнутые за последние годы в области технологии изготовления поликристаллических пленок селенида кадмия, функционирующих в продольном режиме фотопроводимости, привели к созданию ряда фотоэлектрических приборов для микро- и оптоэлектроники, акустоэлектроники и автоматики, нелинейной оптики.

Широко распространенным способом получения пленок CdSe является вакуумное осаждение их при температуре 200-400 °С. Свежеприготовленные пленки, как правило, обладают малой фоточувствительностью. Эффективным способом варьирования фотоэлектрических свойств пленок селенида кадмия является их термическая обработка (ТО) в вакууме, на воздухе, под шихтой, содержащей различные хлориды и др. В процессе ТО наряду с изменениями электрофизических свойств происходят и изменения фазового состава, параметров кристаллической решетки, преобладающей ориентации кристаллитов, размеры блоков и микродеформации решетки. Однако в настоящее время детально не выяснены вопросы технологии получения и влияния структурных несовершенств на фотоэлектрические свойства пленок CdSe в продольном режиме фотопроводимости, чему и посвящена настоящая работа.

Пленки, полученные пиролизическим разложением или катодным распылением, являются высокоомными. Для повышения электропроводности и прозрачности пленок SnO эти пленки часто легируют добавлением к исходному веществу сурьмы, фтора, солянокислого фенилгидрозила, цинка, висмута и т.п. [9]. Были исследованы оптические и электрические свойства пленок SnO₂ с целью изменения их электрических свойств выбирая примесь сурьмы, исходя из того, что ионный радиус Sn⁴⁺ (0,71 Å) близок к ионному радиусу Sb (0,62 Å) и сурьма имеет один избыточный электрон по отношению к олову. Разумеется, что ионы сурьмы, замещая некоторые атомы Sn в узлах структуры SnO₂, образуют новые донорные уровни в запрещенной зоне, которые приводят к увеличению электропроводности. Оказалось, что при добавлении на 75 мл SnCl₄ 96 г SbCl₃ пропускание и удельное сопротивление пленки SnO₂ составили соответственно 80% и 50 Ом · см.

Нами разработан эффективный способ легирования пленок SnO₂ примесью кадмия в процессе получения их на стеклянной подложке катодным распылением, используя результаты работы [10,11]. На установке (рис. 1.) для реактивного катодного распыления катодом служила пластинка олова, на поверхность которой перед катодным распылением в высоком вакууме наносили тонкий слой кадмия толщиной 0,02 ÷ 0,03 мкм. Конструкция держателя катода обеспечивала циркуляцию жидкого охладителя во внутренней полости

катода для поддержания его температуры в определенных пределах. Анод состоял из блока алюминия со вставленной в него пластинкой нагревателя, на которой было размещено 2-4 подложек одновременно. Подложками служили штатные стеклянные пластинки размером $3,0 \times 1,0 \times 0,3$ см³, которые предварительно обрабатывались азотной кислотой, затем кипятились в дистиллированной воде 15-20 минут и высушивались, протирались спиртом.

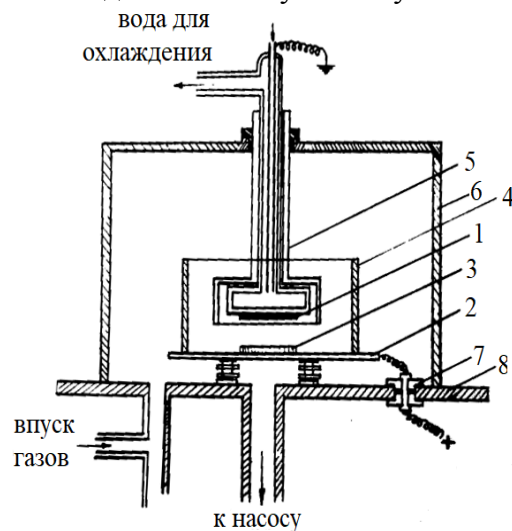


Рис. 1. Схематический вид установки для получения прозрачного электрода методом катодного распыления. 1 – катод; 2 – анод; 3-подложки; 4 – кварцевый стакан; 5-изолирующая рубашка; 6-стеклянный колпак; 7-изолятор; 8-металлическая плита.

Для получения пленки двуокиси олова на пластинку олова также путем термического испарения в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм Hg наносят тонкий слой кадмия толщиной 0,08 мкм и укрепляют в качестве катода в установке катодного распыления. Камера заполнялась смесью инертного газа в соотношении 15-20 % Ar и 80-85 % O₂. Распыление производилось при плотности тока 1,45-1,5 мА/см² (E=2 кВ/см) в вакууме 10^{-2} мм Hg со скоростью 90-100 Å /мин для формирования на стеклянной подложке пленок SnO₂ с примесью Cd. Прозрачность и сопротивление пленок составляют соответственно 70-80% (при 700-720 нм) и 90-110 Ом. Адгезионные свойства пленок, изготовленных по данной технологии, улучшаются, обеспечивается их химическая стабильность и увеличивается надежность приборов на основе полупроводниковых пленок.

2.2. Методика получения пленок селенида кадмия. Пленки селенида кадмия изготавливались путем термического испарения CdSe на стеклянные подложки со слоем SnO₂ в вакуумной установке ВУП-5М, основная камера которой схематически показана на рис. 2. Исходным материалом использован порошкообразный селенид кадмия марки «для полупроводников». Испарение производилось из тигля окиси алюминия или бериллия в вакууме при остаточном давлении 10^{-5} мм Hg. До установления стационарного режима испарения перед каждым напылением тигель закрывался заслонкой. Это дало возможность поддержать постоянство состава парового потока и более точно контролировать время осаждения материала.

В качестве подложек использовалось стекло, предварительно покрытое прозрачным проводящим слоем двуокиси олова толщиной 0,1-0,3 мкм. Перед напылением подложки очищались путем обработки в кипящем 0,5 %-ном растворе азотной кислоты, затем они обезжиривались в ацетоне и кипятились в дистиллированной воде. Кроме этого, непосредственно перед напылением, в течение 30 минут подложки подогревались в вакууме при температуре 400°C. Подложки нагревались с помощью печки, конструкция которой дает возможность изменять температуру подложки до 600°C (рис. 2).

Температура подложки и испарителя во время напыления и конденсации контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами, закрепленными непосредственно на них. Толщина образовавшихся пленок определялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-1 и достигала 5-20 мкм. Во избежание прямого попадания сублимированных атомов к подложке, поверхность тигля закрывали кварцевой пластинкой.

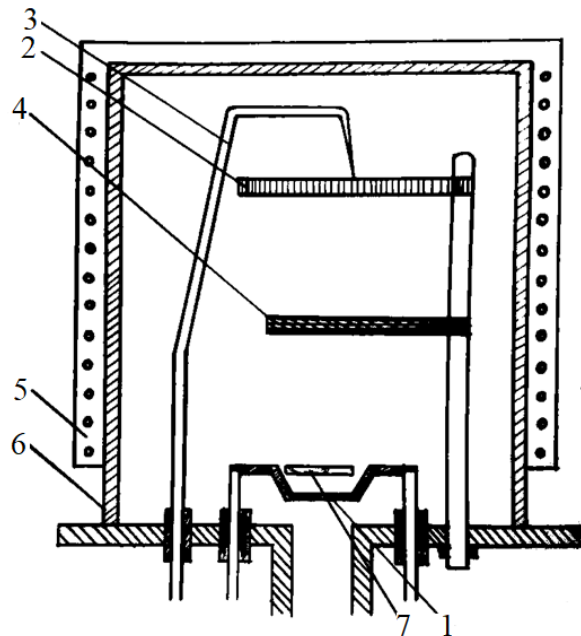


Рис. 2. Схематический вид вакуумной камеры для получения пленок CdSe. 1-испаритель; 2-подложкодержатель; 3-термопара; 4-заслонка; 5-печь; 6-кварцевый колпак.

Для сравнения электрофизических свойств фоточувствительных пленок продольного и поперечного типов получены слои *CdSe*, осажденные и на «чистые» подложки. В случае продольного режима вторым электродом служили слои *In*, *Al* или прижимной контакт.

Естественно, что электрофизические свойства пленок *CdSe* существенно зависят от таких технологических параметров, как скорость испарения и температура подложки. Известно, что селенид кадмия принадлежит к соединениям, которые диссоциируют при нагревании. В зависимости от энергии диссоциации и сублимации *CdSe* разлагается на атомы и молекулы. Изменение скорости испарения приводит к изменению плотности потока диссоциированных атомов *Cd* и *Se* из тигля, что в свою очередь приводит к изменению скорости конденсации их на подложку. С другой стороны, известно, что при достаточно низких температурах коэффициент

конденсации $\alpha_k = R_k / R_I = 1$ и $R_k = R_I$, где R_k - плотность конденсируемого потока,

R_I - плотность сублимированного потока. С увеличением температуры подложки T_n

заметно увеличивается и количество потока десорбированных атомов $R_g = R_I - R_k$ от

поверхности подложки и $\alpha_k < 1$, что приводит к уменьшению скорости конденсации. Исходя из этого заключаем, что скорость осаждения пленок можно регулировать температурой подложки при постоянной температуре испарения и исходной массы *CdSe*. Поэтому в данной работе большее внимание уделялось исследованию влияния температуры подложки на электрофизические свойства полученных пленок. Оказалось, что более совершенные, с

хорошими электрофизическими свойствами пленки образуются при температуре осаждения в интервале 200-400 °С.

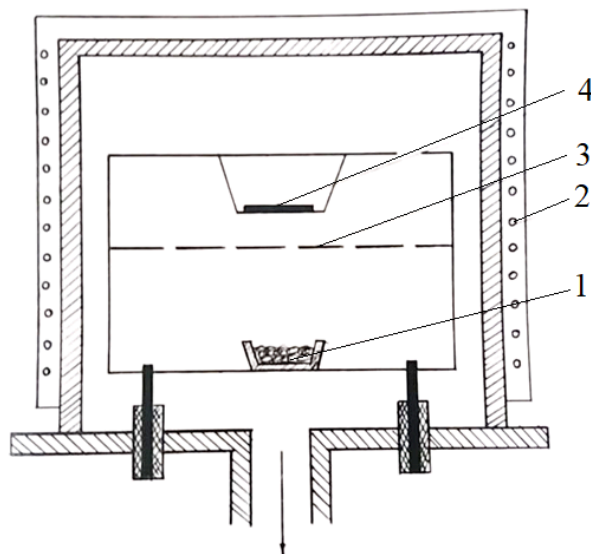
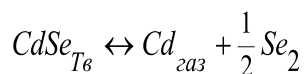


Рис. 3. Схематический вид камеры для очувствления пленок в различных средах. 1 - тигель с галоидами меди или кадмия; 2 - печь; 3 - шторки; 4 - держатель свежеприготовленных пленок

Свежеприготовленные пленки селенида кадмия обладают малой фоточувствительностью. Поэтому для увеличения фоточувствительности пленки подвергались ТО на воздухе, в вакууме и в газовой среде хлорида кадмия или хлорида меди. Нами для ТО свежеприготовленных пленок применялась печь, которая состоит из двух частей (рис. 3). В тигель 1, который находится в нижней части камеры, помещали галлоиды меди или кадмия. Пленки помещали в верхнюю часть камеры. Газы галоидов, образовавшиеся при нагревании, поступали в верхнюю часть камеры через отверстия 2 с малым диаметром. Конструкция печи не позволяла прямого попадания примесей на поверхность пленок 4. Выбран оптимальный объем камеры, обеспечивающий необходимое парциальное давление паров, очувствляющих веществ при 400-500 °С. Камера подсоединена к вакуумной установке, которая позволяла создать в ней давление 10^{-5} мм Hg. В описанной печи была проведена ТО свежеприготовленных пленок в вакууме, на воздухе, в газовой среде CdCl_2 или CuCl_2 .

3. Анализ полученных результатов. Результаты экспериментов показали, что в процессе конденсации на состав и свойства образующихся пленок сильно действуют состав предварительной обработки исходного материала и условия испарения. Изменение температуры подложки существенно влияет на сопротивление пленок (рис.4).

Эффективность влияния температуры подложки на сопротивление зависит от предварительной обработки исходного материала перед испарением. Известно, что CdSe диссоциирует при нагревании:



В зависимости от энергии диссоциации и сублимации CdSe разлагаются в виде атомов и молекул. В процессе конденсации в начальный период из-за частичного отражения Se в пленке образуется избыток кадмия, обуславливающий ее низкое сопротивление. С повышением температуры подложки начинается отражение от поверхности подложки кадмия

и состав становится более стехиометрическим, сопротивление пленок с увеличением температуры подложки повышается.

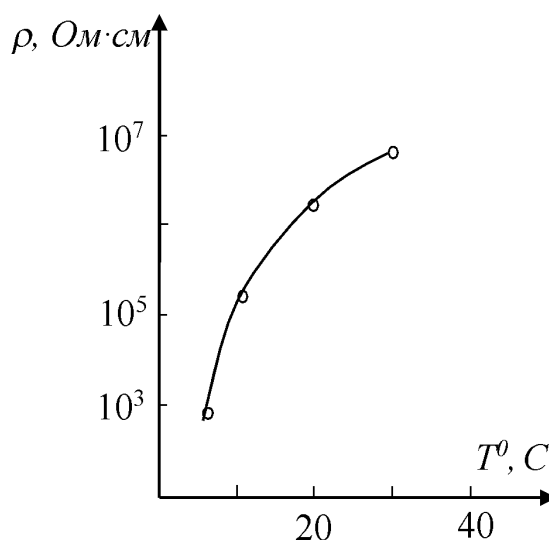


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления пленки *CdSe* от температуры подложки.

По данным рентгенографического и электронно-микроскопического анализа, структура свежеприготовленных пленок *CdSe* поликристаллическая, наблюдаются рефлексy, характерные для кубической и гексагональной модификаций *CdSe* с ярко выраженными линиями (311).

Измерения показали, что они обладают высокой электропроводностью, особенно пленки, полученные при низких температурах подложки. На рентгенограммах отмечались рефлексy, соответствующие избыточному кадмию. Измерения температурной зависимости проводимости пленок показали, что энергия активации ее составляет 0,6 эВ и типична для доноров в *CdSe*. Таким образом, свежеприготовленные пленки обладают высокой электропроводностью за счет избытка кадмия.

4. Заключение. Методом катодного распыления получен прозрачный контакт из смеси SnO_2 и CdO на стеклянной подложке с прозрачностью 70-80 % (при 700-720 нм) и сопротивлением 90-110 Ом путем предварительного термического напыления в высоком вакууме слоя Sn на поверхность катода из Cd. Разработан способ изготовления фоточувствительной пленки из *CdSe*, включающий термовакuumное осаждение *CdSe* на подложку с прозрачным слоем SnO_2 и TO свежеприготовленной пленки в квазизамкнутой камере на воздухе в присутствии паров CdCl_2 или CuCl_2 , обеспечивающий равномерную диффузию очувствляющих веществ.

Список литературы

- [1]. Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. Синтез и свойства нанодисперсных полупроводников A_2B_6 и нанолуминофоров. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2012. - Том 14, № 1. - С. 4152.
- [2]. Mahato S., Kar A.K. The effect of annealing on structural, optical and photosensitive properties of electrodeposited cadmium selenide thin films // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. - 2017. - Vol. 2. - P. 165-171.
- [3]. Henriquez R. and et al. Optical properties of *CdSe* and *CdO* thin films electrochemically prepared // Thin Solid Films. - 2010. - Vol. 518. - P. 1774-1778.
- [4]. Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рубец В.П. Эпитаксиальный рост пленок селенида кадмия на кремнии с буферным слоем карбида кремния // Физика твердого тела, 2018, том 60, вып. 3, сс.499-504.

-
- [5]. Манего С.А., Ивлев Г.Д., Трофимов Ю.В. Фотолюминесценция поликристаллических пленок CdS-CdSe // Наука – образованию, производству, экономике : материалы 16-й Международной научно-технической конференции. – Минск : БНТУ, 2018. – Т. 3. – С. 417.
- [6]. Максименко Ю.А., Полудин В.И., Свечников С.В., Степанчук В.П. Структура и некоторые свойства прозрачных проводящих полупроводниковых пленок SnO₂. - В сб.: Получение и свойства тонких пленок. Киев, 1976, с.45-48.
- [7]. Jarzebaki Z.M. and Morton J.P. Physical properties of SnO₂ Materials. - J. of the Electrochem. Soc., 1976, v. 123, № 7, p. 199-205.
- [8]. Ярмонов А.Н., Ларионов Д.Д., Яхиханов Р.Р. Получение оптически прозрачных
- [9]. токопроводящих покрытий термическим испарением. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2015, том 17, №2(4), сс. 936-939.
- [10]. Лялинова Р.Ю., Максимова О.Г., Колоскова В.Г., Фаменко С.Д., Кичерман Л.В. Исследование влияния различных добавок на некоторые параметры слоев двуокиси олова. - В сб.: Физика и химия сложных полупроводников. Изд. Штинца, 1975, с. 223-225.
- [11]. А.с. 749304 (СССР). Способ изготовления прозрачных токопроводящих пленок на основе оксидов металлов. /Т.Мирзамахмудов, М.А.Каримов, М.Айибжанов, Б.Каримов, М.И. Алиев/, 1980.
- [12]. Aibzhonov, M., et al. "Anomalous temperature dependence and infrared quenching of equilibrium conductivity in polycrystalline CdSe films." Semiconductors 30.9 (1996): 827-830.

Сведения об авторах:

Носиржон Хайдарович Юлдашев, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики, Ферганский государственный технический университет

E-mail: uzferfizika@mail.ru

ORCID: 0000-0003-0226-3528

SPIN-код: 6884-1461

Баходир Курбоналиевич Туйчибаев старший ассистент кафедры физики, Ферганский государственный технический университет

E-mail: tuychibaevfizik@gmail.com

ORCID:0000-0001-8564-6246

Рустамжон Уктамович Сиддилов, старший преподаватель, Кокандский государственный университет

E-mail: sidrus1073@mail.ru

ORCID: 0009-0009-8324-1275

