

УДК 621.38

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК PbSe И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА ИХ ПАРАМЕТРЫ

*Н.О. Таштанбаев, Г.Д. Бейшекеева, Ж. Дуйшенова*

Приводятся результаты получения фоточувствительных пленок PbSe на фотостекле, которые используются в электронике и оптоэлектронике при изготовлении инфракрасных преобразователей, которые широко применяются в телеаппаратуре, тепловизорах и др. Рассмотрена активация пленок в кислородсодержащей атмосфере, а также их температурный отжиг. Показано, что дефектность подложек сильно влияет на спектральную характеристику фоточувствительных пленок. Разработаны технологические режимы активации, вакуумного отжига и оптимизированы температура подложки и испарителя. В процессе термической активации наблюдается деформационное влияние оксидных фаз на основную фазу в переходной области окисел-полупроводник.

*Ключевые слова:* халкогениды свинца; полупроводниковые пленки; фотопроводимость; температурный отжиг; поликристалл; активация.

---

## ФОТОСЕЗГИЧ PbSe ПЛЕНКАЛАРЫН АЛУУ ЖАНА ТЕХНОЛОГИЯЛЫК РЕЖИМДЕРДИН АЛАРДЫН ПАРАМЕТРЛЕРИНЕ ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИН ИЗИЛДӨӨ

*Н.О. Таштанбаев, Г.Д. Бейшекеева, Ж. Дуйшенова*

Бул макалада фото айнектин бетине PbSe фотосезгич пленкаларын алуунун технологиясы келтирилген. Алар электроникада жана оптоэлектроникада телеаппаратура, тепловизор ж.б. колдонулуучу инфра кызыл өзгөрткүчтөрдү жасоодо кенири колдонулат. Кычкылтектүү атмосферада пленкаларды активдештирүү, ошондой эле алардын каныгуу температурасы каралган. Фотопленка төшөлө турган материалдагы дефекттер фото сезгич пленкалардын спектралдык мүнөздөмөсүнө өтө чоң таасирин тийгизет. Активдештирүүнүн, вакуумда каныктыруунун технологиялык режимдери иштелип чыкты жана фотопленка төшөлө турган материалдын жана буулантыктын температурасы оптималдаштырылды. Термикалык активация процесси учурунда кычкыл-жарым өткөргүчтүн өтүү областына оксиддик фазалардын деформациялык таасири байкалган.

*Түйүндүү сөздөр:* коргошун халкогениддери; жарым өткөргүчтүү пленкалар; фото өткөрүмдүүлүк; температуралык каныгуу; поликристалл; активдешүү.

---

## RECEIVING PHOTO-SENSITIVE PbSe AND STUDYING THE EFFECT OF TECHNOLOGICAL MODES ON THEIR OPTIONS

*N.O. Tashtanbaev, G.J. Beishekeeva, J. Duishenova*

The article discusses the results of obtaining the photosensitive PbSe films on photo crystal, that used in production of infrared and optoelectronic converters and that are widely used in making TV sets and other devices. Furthermore, the authors reviewed also materials that are activated films in the atmosphere and their annealing. It is shown that the defectiveness of the substrates strongly influences the spectral characteristic of photosensitive films. Technological modes of activation, vacuum annealing have been developed and the temperature of the substrate and the evaporator has been optimized. During thermal activation, the deformation effect of oxide phases on the main phase in the transition region of the oxide-semiconductor is observed.

*Keywords:* chalconides of lead; semi conductive films; photoconductive; temperature annealing; polycrystalline; activation.

Основной задачей при изготовлении инфракрасных преобразователей, является создание

фоточувствительных пленок [1, 2]. Фоточувствительные пленки PbSe на стеклянной подложке

находят широкое применение при создании приборов ночного видения, современной телеаппаратуры, в оптоэлектронике и автоматике [2, 3]. Подобные пленки, после их получения, необходимо подвергнуть активации в кислородсодержащей атмосфере, а также температурному отжигу [4, 5].

Цель статьи – создание и оптимизация эффективной технологии получения пленок твердых растворов PbSe физическим методом конденсации молекулярного пучка.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: 1) создание исходного материала и напыление пленок; 2) проведение активации в кислородсодержащей атмосфере; 3) проведение температурного отжига.

### **1. Технология получения исходного материала**

Напыление пленок селенида свинца проводили путем термического испарения в вакууме соединения PbSe в виде монокристаллов, а также шихты [1]. Для выращивания монокристаллов и синтеза шихты использовали свинец марки С0000 и селен ОСЧ22-4. Перед синтезом свинец тщательно очищали от окислов путем двойной капельной переплавки в пирексовой ампуле в атмосфере водорода. Навески исходных материалов производили на аналитических весах типа ВЛА-200М с точностью 0,00001 г. После этого свинец и селен загружали в заранее подготовленные и очищенные кварцевые ампулы конической формы, которые откачивали до давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. и запаивали.

Монокристаллы селенида свинца выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера в двухзонной вертикальной печи, а синтез шихты осуществляли путем выдержки ампулы с составляющими компонентами в течение 5–7 часов при температуре несколько большей температуры плавления соединения PbSe ( $\geq 1110^\circ\text{C}$ ) с применением механического перемешивания состава.

Легирование монокристаллов и шихты примесями проводили в процессе выращивания, т. е. исходные компоненты примеси одновременно загружали в ампулу перед началом синтеза соединения. Распределение легирующей примеси вдоль монокристаллического слитка не является равномерным, так как каждая примесь характеризуется своим коэффициентом сегрегации, обычно отличным от единицы. Поэтому для по-

лучения в достаточном количестве идентичного материала, для испарения монокристаллические слитки подвергали дроблению на мелкие частицы (1–3 мм<sup>3</sup>, которые затем тщательно механически перемешивали. После этого концентрация примесей в каждой порции испаряемого материала считалась одинаковой и равной концентрации, рассчитанной при загрузке примесей в ампулу перед синтезом. В шихте примеси, по видимому, были распределены равномерно по объему, однако в этом случае наблюдали большое количество (по сравнению с монокристаллами) выделений второй фазы, что, естественно, сказывалось на повторяемости экспериментальных результатов по напылению пленок.

### **2. Подготовка и очистка подложек. Влияние степени дефектности поверхности подложки на структуру и уровень фотоэлектрических параметров пленок**

В качестве подложек для напыления пленок селенида свинца использовали плоскопараллельные пластины из фотостекла размерами 25×25×0,3 мм с рабочими поверхностями 9 и 14-го классов шероховатости поверхности. Эти подложки подвергали обработке на специальных шлифовальных установках, используя абразивные порошки с размерами абразива М5 для получения 9-го класса поверхности, а для получения 14-го класса использовали абразивные порошки с размерами абразива М10 в первом случае, и алмазной пастой (размер абразивов 2–3 мкм) – во втором, что естественно, приводило к некоторой неравномерности шероховатости подложки.

Для удовлетворительной адгезии пленок решающим фактором является чистота поверхности подложки. Хорошо очищенная поверхность – это необходимое предварительное условие для получения пленок с воспроизводимыми свойствами. Реагентами, используемыми для очистки подложек из фотостекла, служили водные растворы кислот и щелочей, а также органические растворители такие, как спирт и хлористые углеводороды. Для повышения скорости и эффективности удаления загрязнения обычно применяется нагрев или ультразвуковое возбуждение растворителя. После обработки растворителями подложки тщательно промывали в проточной деионизированной воде и помещали в изолированный сосуд с деионизированной

водой для хранения. Чистоту поверхности подложки контролировали на разрыв водяной пленки, то есть, если подложку медленно вынимать из сосуда с чистой водой, то в случае хорошо очищенной подложки на её поверхности остается сплошная пленка воды [2].

Исследования по влиянию степени дефектности поверхности подложки на уровень фотоэлектрических параметров пленок PbSe позволили установить следующее [3]. При изменении класса поверхности подложки от 14-го до 9-го, обнаруживающая способность пленок возрастает примерно на два порядка, в основном, за счет сильного роста уровня фотосигнала. Авторы исследовали спектральные кривые фотопроводимости образцов на стеклянной подложке. Спектры фотопроводимости были получены на установке с призмным монохроматором SPM-2, блок-схема которого приведена ниже. Свеженапыленные поликристаллические пленки n-типа проводимости не обладают высокой фоточувствительностью, для очувствления необходима их термическая обработка в присутствии атмосферного кислорода (активация). Для возникновения определенного уровня фоточувствительности пленок PbSe при комнатной температуре, необходима их высокотемпературная обработка в присутствии атмосферной кислород-активации [5]. Применяемая в настоящей работе температура активации пленок PbSe довольно высока ( $>300$  °C), время активации пленок составляет 1–5 минут. Как показали исследования, пленки PbSe в процессе активации претерпевают следующие изменения [1]:

1. Происходит смена типа проводимости с электронного на дырочный (таблица 1).

2. Появляются заметная при комнатной температуре фоточувствительность и повышается темновое сопротивление пленок  $R_T = 10\text{--}450$  кОм. Кроме того, в процессе активации происходит некоторая рекристаллизация пленок PbSe, т. е. укрупнение кристаллитов, из которого состоит пленка. Если до активации размеры зерна составляли 5–7 мкм, то после активации – 10 мкм и более.

Фотоэлектрические свойства ПП (поликристаллические пленки) PbSe зависят не только от режимов активации (температуры, длительности отжига), но способа их приготовления. Для получения высоких значений фоточувствительности применяют вакуумный отжиг активированных пленок ХС. В настоящей работе вакуумный

отжиг осуществляли на установке УВН-2М-1. Наиболее оптимальные температурно-временные режимы вакуумного отжига пленок PbSe следующие: нагрев то комнатной температуры до 260–290 °C в течение 7–8 мин. При давлении  $P = (3\text{--}6) \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. с последующим остыванием при том же давлении до температуры 140–150 °C, длящимся обычно 7–12 мин, и далее остывание при любом давлении  $P \leq 10^{-2}$  мм рт. ст. до комнатной температуры.

В таблице 1 показаны фотоэлектрические параметры тонких (толщиной  $d \sim 0,5$  мкм) поликристаллических пленок PbSe, полученных путем конденсации молекулярного пучка (физические).

Таблица 1 – Фотоэлектрические параметры пленок PbSe

Пленки	Тип проводимости	R	Su, уд., см <sup>2</sup> /Вт
Свеженапыленные	n	1–3	0
А-пленки	p	10–30	0,1–0,3
ВО-пленки	p	120–450	5,0–20,0
Десенсибилизированные		2–3	0

На рисунке 1 показаны спектральные характеристики фоточувствительности элементов, изготовленных на основе пленок, напыленных из PbSe, на подложке с различной степенью дефектности поверхности. В случае подложек с поверхностью 14-го класса, основной максимум спектральной характеристики находится при  $\lambda_1 \sim 2,6$  мкм, кроме того, имеется локальный максимум в более длинноволновой области при  $\lambda_2 \sim 3,6$  мкм. Так как после второго максимума наблюдается загиб спектральной кривой, который соответствует красной границе фотопроводимости в соединении PbSe, то, естественно, можно предположить, что этот максимум как раз и является следствием фотопроводимости, вызванной возбуждением неравновесных носителей в селениде свинца. Первый же максимум, находящийся в более коротковолновой области, по-видимому, соответствует фотопроводимости, вызванной генерацией носителей заряда в более широкозонном полупроводниковом материале, представляющем собой сложную систему оксидных фаз, образовавшихся в процессе термической активации,

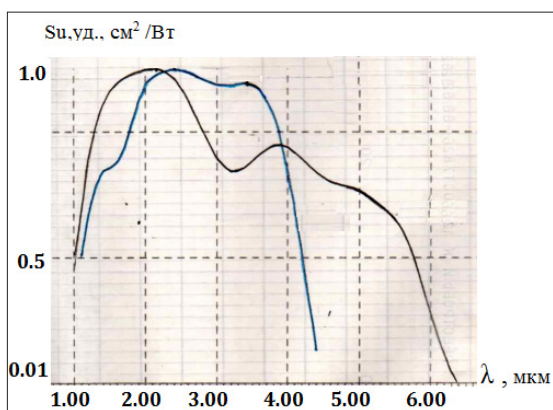


Рисунок 1 – Спектральные характеристики отожженного образца серии <A+AO>S40 при комнатной  $T = 300\text{K}$  и азотной температуре  $T = 77\text{K}$ . Фи-зические образцы получены на подложке 14-го класса

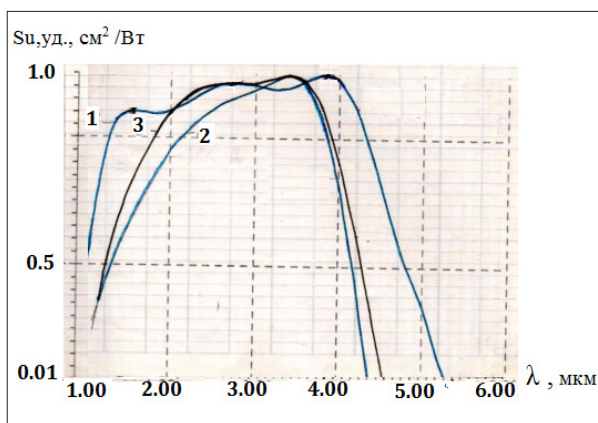


Рисунок 3 – Спектральные характеристики: 1 – свеженанесенных <C>S36; 2, 3 – активированно-отожженных образцов <A>S39, <A+AO>S42 – при ком-натной температуре  $T = 300\text{K}$ . Физические образцы получены на подлож-ках 9-го класса

или фотопроводимость, обусловленная деформационным влиянием оксидных фаз на основную фазу в переходной области окисел-полупроводник [4, 12]. На рисунке 2 показано профильное изображение пленки после активации.

В случае подложек с поверхностью 9-го класса (рисунок 3) в некоторых фоточувствительных элементах наблюдается максимум при  $\lambda_1 \sim 2,6$  мкм, а в некоторых этот максимум отсутствует, что, вероятно, связано с различным временем активации пленок. Аналогично предыдущему случаю, здесь также присутствует максимум при  $\lambda_2 \sim 3,6-3,9$  мкм. Относительная

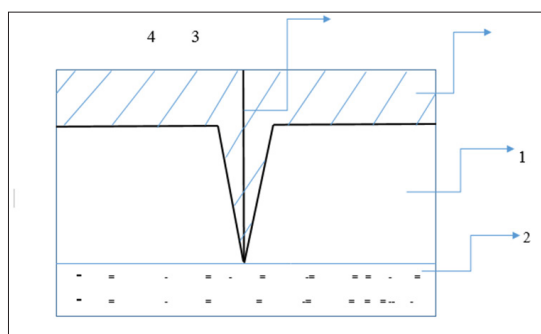


Рисунок 2 – Профильные изображения пленки после активации: 1 – Pb Se; 2 – подложка; 3 – оксидные фазы; 4 – межкристаллитная граница

высота двух максимумов при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  на спектральных кривых фотоответа зависит от степени дефектности подложки [14]. Пленки PbSe на подложках с поверхностью 14-го класса имеют основной максимум при  $\lambda_1 \sim 2,6$  мкм, а на подложках с поверхностью 9-го класса – при  $\lambda_2 \sim 3,3-3,9$  мкм. Максимум  $\lambda_1 \sim 1,8$  мкм свеженанесенного <C>S36 образца некоторые авторы связывают с аморфным селенидом свинца.

Приведенные результаты экспериментов можно объяснить моделью проводимости и фотопроводимости, предложенной в [8], следующим образом. В силу конечности диффузионной длины неравновесных носителей заряда при сильно развитой внутренней поверхности пленки (9-й класс поверхности подложки), относительная доля фотопар, генерированных в полупроводниковом материале PbSe и участвующих в ФП, возрастает по сравнению с пленками со слабо развитой внутренней поверхностью (14-й класс поверхности).

Различие в положении спектральных максимумов в пленках ХС в научной литературе обычно связывается с различной толщиной пленок, а более конкретно – с интерференционными особенностями оптического поглощения в тонких пленках [7]. Согласно [7], сдвиг основного максимума ФП в длинноволновую область (после вакуумного отжига) исключается. Физически наиболее реальной представляется следующая картина. Свеженанесенные пленки – это системы с явно выраженными поликристаллическими свойствами. Очевидно, что границы кристаллитов представляют пути для более подвижной миграции атомов по сравнению с диффузией в решетке [11]. Поэтому, в процессе активации

кислород, поступая с внешней стороны поверхности пленки, диффундирует в кристаллиты и одновременно по путям ускоренного движения (между кристаллитами) проникает вглубь пленки, где начинается его диффузия в кристаллиты с внутренней поверхности пленки. Естественно, что глубина диффузии кислорода в кристаллиты будет большей со стороны внешней поверхности пленки, чем с внутренней (рисунок 1). Как видно на рисунке, оксидный слой, образовавшийся на внешней поверхности пленки, в определенной степени шунтирует остальную структуру, поскольку In – Sn-контакты с пленками формировались по всей толщине пленки. Если сократить время активации, и не допустить образования такого шунтирующего слоя, то кислород не успеет проникнуть на всю толщину пленки и вблизи подложки останется непроактивированным, а следовательно, не фоточувствительным слоем n-типа проводимости, также шунтирующим остальную объем пленки.

Поскольку приповерхностный слой p-типа проводимости (см. рисунок 1) представляет собой сложную систему, состоящую из оксидных фаз, которые имеют более широкую запрещенную зону по сравнению с соединением PbSe [6], и, кроме того, могут деформировать решетку PbSe [4, 5], то при снятии спектров ФП с лицевой стороны пленки, основной максимум оказывается сдвинутым в коротковолновую область ( $\lambda_1 \approx 2,5$  мкм). Если излучение падает на пленку со стороны подложки, то как было установлено в [9, 10], основной максимум ФП с учетом оптического пропускания материала подложки находится при  $\lambda_2 \approx 3,6-3,9$  мкм, что характерно для селенида свинца.

**Выводы.** Разработаны технологические режимы активации, вакуумного отжига и оптимизирована температура подложки и испарителя. Доказано, что дефектность подложек сильно влияет на спектральную характеристику фоточувствительных пленок. В процессе термической активации наблюдается деформационное влияние оксидных фаз на основную фазу в переходной области окисел – полупроводник.

#### Литература

1. Орлецкий В.Б. Технология изготовления фоточувствительных приемников на основе физических слоев PbSe / В.Б. Орлецкий, К.Д. Товстюк, В.Д. Фотий // Деп. ЦНИИИ ТЭИ, 1983. № 1239/175. 6 с.
2. Астайкин А.И. Основы оптоэлектроники / А.И. Астайкин, М.К. Смирнов. Саров: Росс. федер. ядерный центр. ВНИИЭФ, 2001. 260 с.
3. Орлецкий В.Б. Влияние некоторых примесей на фотоэлектрические параметры (ФЭП) физических слоев PbSe / В.Б. Орлецкий, К.Д. Товстюк, В.Д. Фотий // Деп. ЦНИИИ ТЭИ, 1983. №1233/173. 9 с.
4. Горчаков А.П. Фотопроводимость пленок теллурида свинца-олова / А.П. Горчаков, Ю.А. Зарифьянц, Ю.Б. Окунев // Деп. ВИНТИ. № 4215-80, МГУ. М., 1980. 18 с.
5. Горчаков А.П. Исследование оксидных фаз на поверхности поликристаллических пленок Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te / А.П. Горчаков, Ю.А. Зарифьянц, О.И. Тананаева // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1981. Т. 17. № 3. С. 546–547.
6. Варфоломеев С.П. Остаточная фотопроводимость поликристаллических пленок PbSe / С.П. Варфоломеев, А.В. Пашкевич, Ю.Л. Шелехин // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 3. С. 539–540.
7. Давыдов В.Н. Физические основы оптоэлектроники: учебное пособие / В.Н. Давыдов // Электрон. текстовые данные. Томск: Томский госуд. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2016. 139 с.
8. Осипов В.В. О механизме протекания тока и фототока в поликристаллах тонких пленок PbTe / В.В. Осипов // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 10. С. 1979–1981.
9. Неустроев Л. HPbS / Л. Неустроев // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 2. С. 359–362.
10. Орлецкий В.Б. Особенности спектров фотопроводимости поликристаллических пленок селенида свинца / В.Б. Орлецкий, В.Д. Фотий // Тез. докл. совещ. по физике узкозонных полупроводников. Москва, 16–18 апреля 1985 г. М., 1985. С. 68.
11. Орлецкий В.Б. Механизм проводимости и фотопроводимости в поликристаллических пленках PbSe / В.Б. Орлецкий, В.Д. Фотий, В.В. Бойчук // Препринт ИПМ АН УССР. № 16. Киев, 1985. 487 с.
12. Шоу Д. Атомная диффузия в полупроводниках / Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.
13. Горчаков А.П. Структурное упорядочение аморфно-кристаллических пленок теллурида свинца-олова при отжигах в вакууме и кислороде / А.П. Горчаков, Ю.А. Зарифьянц, О.И. Тананаева // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1969. Т. 18. № 8. С. 1275–1277.