

## A STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF CdSe:Cu,Cl FILMS HEAT-TREATED IN VACUUM AND AIR IN CuCl<sub>2</sub> VAPOR

**Tuychibaev B.K., Yuldashev N.Kh.**

Fergana State Technical University, e-mail: [uzferfizika@mail.ru](mailto:uzferfizika@mail.ru)

**Abstract.** The article presents the results of X-ray diffraction and electron microscopic studies of films with various processing parameters. It is shown that with increasing substrate temperature from 250 to 400°C, the scattering angle of the texture axis increases, as does the proportion of the hexagonal modification, crystallite size, and coherent X-ray scattering regions. After annealing in air in the presence of CuCl<sub>2</sub> (T<sub>ann</sub> = 300°C), the films obtained at T<sub>n</sub> = 250°C undergo a reorientation of crystallites from the (111)<sub>k</sub>+(0002)<sub>r</sub> plane, parallel to the substrate plane, to through the plane.

**Keywords:** Photosensitive film, CdSe:Cu,Cl longitudinal photoconductivity, polycrystal, texture, substrate temperature, heat treatment, sensitization kinetics, coherent X-ray scattering size.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЛЕНОК CdSe:Cu,Cl, ТЕРМООБРАБОТАННЫХ В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ В ПАРАХ CuCl<sub>2</sub>

**Туйчибаев Б.К., Юлдашев Н.Х.**

Ферганский государственный технический университет e-mail: [uzferfizika@mail.ru](mailto:uzferfizika@mail.ru)

**Аннотация.** Приведены результаты рентгенографических и электронно-микроскопических исследований пленок с различными технологическими параметрами. Показано, что с ростом температуры подложки от 250 до 400°C увеличивается угол рассеяния оси текстуры, возрастает доля гексагональной модификации, размеры кристаллитов и области когерентного рассеяния рентгеновских лучей. После отжига на воздухе в присутствии CuCl<sub>2</sub> (T<sub>отж</sub> = 300°C) в пленках, полученных при T<sub>п</sub> = 250°C, происходит переориентация кристаллитов от плоскости (111)<sub>k</sub>+(0002)<sub>r</sub>, параллельной плоскости подложки, к (10 $\bar{1}$ 3) через плоскость (311)<sub>k</sub> + (1 $\bar{1}$ 2)<sub>r</sub>.

**Ключевые слова:** фоточувствительная пленка, CdSe:Cu,Cl продольная фотопроводимость, поликристалл, текстура, температура подложки, термическая обработка, кинетика очувствления, размер когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

**1. Введение.** Поликристаллические пленки селенида кадмия широко применяются в оптоэлектронике и фотонике как элементов памяти, детекторы видимого

и  $\gamma$ -излучения, светодиоды и фоторезисторы [1-5]. Интенсивно изучаются различные параметры, как фотопроводимость, подвижность и время жизни носителей, фоточувствительность, люкс-амперная и другие характеристики, определяющие эффективность фотоэлектрических устройств на основе пленок CdSe. Однако количественных исследований параметров субструктуры поликристаллических пленок CdSe рентгеновскими, микрофотографическими методами проведено мало. Цель настоящей работы является изучение морфологии поверхности и анализ субструктуры фоточувствительных пленок CdSe:Cu,Cl в зависимости от таких физико-технологических факторов, как температура подложки и время термической обработки в чистом вакууме и атмосферном воздухе в присутствии паров  $\text{CuCl}_2$ . Дополнительно проведены, также, электронографические и электронно-микроскопические исследования пленок с различными технологическими параметрами.

Известно, что селенид кадмия кристаллизуется с элементарной ячейкой правильного тетраэдра, в четырех углах которого находятся атомы другого элемента. Из таких тетраэдров возможно образование двух типов структур: сфалерита (кубическая) и вюрцита (гексагональная) [6-9]. В обеих структурах, во второй координационной сфере каждый атом окружен 12 атомами того же элемента. Разница между общими структурами состоит в положении атомов третьей координационной сферы, поскольку расстояние до атомов, расположенных в третьей координационной сфере в структуре вюрцита, несколько меньше, чем сфалерита [10,11]. Поэтому, в зависимости от условий получения, можно иметь пленки обеих модификаций.

Проведенные в настоящей работе рентгеновские исследования показали, что пленки, полученные испарением исходного материала CdSe в вакууме порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. при перпендикулярном падении парового потока на стеклянные подложки со скоростью конденсации 2500 Å /мин и имеющие толщину 5-10 мкм, в интервале  $T_n = 250-400^\circ\text{C}$  являются текстурованными и полифазными. Они состоят из кубической и гексагональной модификаций.

**2. Субструктура пленок, очувствленных на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$  и в вакууме. Обсуждение результатов.** Одним из самых эффективных способов увеличения фоточувствительности свежеприготовленной пленки CdSe является ТО их на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$  [12, 13]. Здесь будут рассмотрены измерения параметров субструктуры пленок CdSe после ТО на в среде  $\text{CuCl}_2$ , а также оптимально очувствленных в чистом вакууме по методу, предложенному в работе [14-16]. Экспериментальные исследования показали, что наиболее стабильные с воспроизводимыми параметрами фоточувствительные пленки получается способом ТО на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$  при температуре отжига  $300^\circ\text{C}$

в течение 4-6 минут. Установлено, что после кратковременной ТО пленок, полученных при  $T_{\text{п}} = 250^{\circ}\text{C}$ , наблюдается увеличение угла рассеяния оси текстуры  $(111)_k + (0002)_r$  и увеличение интенсивности линии  $(311)_k + (1\bar{1}\bar{1}2)_r$  (рис. 1a, b) ( $t=2$  мин.).

Дальнейшее увеличение времени ТО приводит к переориентировке кристаллитов плоскостью  $(10\bar{1}3)$

параллельно плоскости подложки (рис. 1c). Более длительное время ТО приводит к увеличению размеров кристаллитов, а существенного изменения их преимущественной ориентации не наблюдается (рис. 1 d). Однако нужно отметить, что в этом случае имеются и кристаллиты, ориентированные беспорядочно.

В пленках, полученных при более высоких  $T_{\text{п}}$ , небольшие времена ТО ( $t = 1$  мин.) приводят к появлению преимущественной ориентации кристаллитов плоскостью  $(311)_k + (1\bar{1}\bar{1}2)_r$  параллельно плоскости подложки, однако с увеличением времени ТО преимущественной опять становится ориентация  $(111)_k + (0002)_r$ . По-видимому, это связано с тем, что в данном случае температура отжига равна или меньше температуры осаждения пленок. Увеличение размеров кристаллитов и при больших временах отжига связано с диффундированием в объем пленки Cu. Поскольку медь является стимулятором рекристаллизации для соединений  $A_2B_6$ , то и при этой сравнительно низкой температуре отжига происходит увеличение размеров кристаллитов. Результаты экспериментальных данных по определению областей когерентного рассеяния также показывает, что после ТО происходит увеличение их размеров. Для пленок, полученных при  $T_{\text{п}} = 350^{\circ}\text{C}$ , являющейся наиболее оптимальной температурой подложки, где с максимальной вероятностью реализуется продольный режим фотопроводимости, после отжига в течение 6 минут размеры  $D_{\text{окр}}$  достигают 120 нм, а минимальная плотность дислокаций-  $2.1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . На основе экспериментальных результатов установлено, что параметр кристаллической решетки, определенный по положению линии (333), с увеличением времени ТО уменьшается от 0,6082 до 0,60817 нм.

На рис. 2a представлены электронные микрофотографии поверхности пленок после ТО в течение 4 мин ( $T_{\text{п}} = 350^{\circ}\text{C}$ ). Видно, что хотя имеются кристаллиты и малых размеров, но в целом наблюдается увеличение средних размеров кристаллитов относительно свежеприготовленных пленок, полученных при той же  $T_{\text{п}}$ . Электронные микрофотографии поперечного скола пленок, показывают, что столбчатая структура в основном распространяется на всю толщину пленки (рис. 2b).

В случае **ТО пленок в чистом вакууме** оптимальная температура отжига равна  $480^{\circ}\text{C}$ . При более высоких температурах отжига больше  $550^{\circ}\text{C}$  наблюдается сублимация

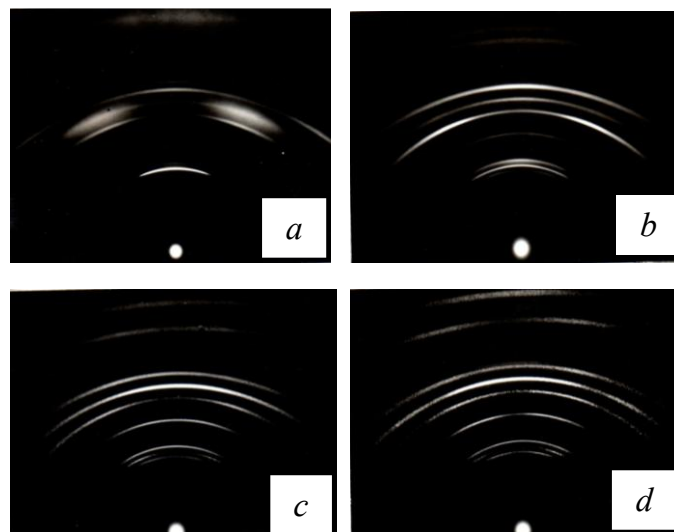


Рис.1. Рентгенограммы пленок  $\text{CdSe}$ , полученных при  $T_{\text{п}} = 250^{\circ}\text{C}$  до и после ТО на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$ : a - исходный; b -  $t=2$  мин.; c - 3 мин.; d -  $t=4$  мин.

пленки от поверхности подложки, а при низких температурах меньше  $450^{\circ}\text{C}$  необходимо более длительное время отжига для достижения высокой фоточувствительности.

Исследование структуры оптимально чувствленных в вакууме пленок  $\text{CdSe}$  показывает, что в этом случае наблюдается увеличение размеров кристаллитов относительно свежеприготовленных пленок. Преобладающей ориентировкой кристаллитов является  $(111)_k + (0002)_r$  и увеличивается интенсивность линии  $(10\bar{1}3)$ . На электронограмме, полученной на отражение электронов от

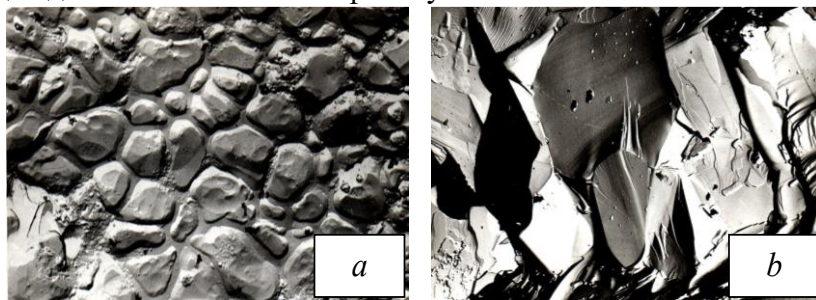


Рис.2. Электронные микро-фрактограммы поверхности (a) и поперечного скола (b)  $\text{CdSe}$ , после ТО на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$  ( $t=4$  мин,  $T_{\text{п}}=350^{\circ}\text{C}$ ).

поверхности пленки, также наблюдаются другая текстура. Однако в этом случае имеется больше беспорядочно ориентированных кристаллитов. Доля гексагональной модификации составляет 67 %.

Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $D_{\text{окр}}$  для пленок, полученных при  $T_{\text{п}}=350^{\circ}\text{C}$  увеличиваются от 97 нм до 180 нм, а для пленок, полученных

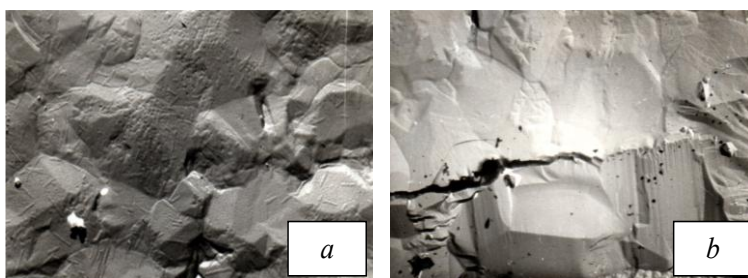


Рис.3. Электронная микрофотография поверхности (a) и поперечного скола (b), оптимально чувствленной в вакууме пленки  $\text{CdSe}$ .

при  $T_{\text{п}}=400^{\circ}\text{C}$  - до 200 нм. Минимальная плотность дислокаций уменьшается от  $3,2 \cdot 10^{10}$  до  $9,2 \cdot 10^9$ ,  $7,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , соответственно. По результатам изучения морфологии поверхности пленок параллельно плоскости подложки электронно-микроскопическими методами установлено, что

средние размеры кристаллитов увеличиваются до 2,25 мкм (рис. 3a). Размеры отдельных кристаллитов достигает 3+4 мкм. Поперечное строение пленок в направлении нормали к подложке, как это следует из представленной на рис.3b фрактограммы, становится монолитным.

В заключение отметим, что при ТО на воздухе в присутствии  $\text{CuCl}_2$  ( $T_{\text{отж}}=300^{\circ}\text{C}$ ) в пленках, полученных при  $T_{\text{п}}=250^{\circ}\text{C}$  происходит переориентировка кристаллитов от плоскости  $(111)_k + (0002)_r$  параллельной плоскости подложки к  $(10\bar{1}3)$  через плоскость  $(311)_k + (1\bar{1}2)_r$ . В пленках, полученных при более высоких  $T_{\text{п}}$ , наибольшие времена ТО также приводят к появлению преимущественной ориентации кристаллитов плоскостью  $(311)_k + (1\bar{1}2)_r$  параллельно плоскости подложки, однако с дальнейшим увеличением времени ТО преимущественной опять становится ориентация  $(111)_k + (0002)_r$ . При этом





наблюдается увеличение размеров кристаллитов, размер области когерентного рассеяния  $D_{окр}$ , а также уменьшение параметра решетки  $a$  и минимальной плотности дислокации  $\rho_D$ . Длительные времена ТО в вакууме ( $t=120$  мин) способствует еще более существенному увеличению размеров кристаллитов и  $D_{окр}$ , пленки приобретают монокристаллический характер в поперечном направлении.

### Литература

- Ayibzhanov, M., Salomov, U.R., Tuychibaev, B.K., Yuldashev, N.K. and Tolibjanovna, M.D. (2025) Spectral Distribution, Optical and Thermal Quenching of Longitudinal Photoconductivity in CdSe/SnO<sub>2</sub> Films. Journal of Applied Mathematics and Physics, 13, 2452-2464. <https://doi.org/10.4236/jamp.2025.137140>
- Dhaneswar Kalita, P. K. Mochahari, J. Environ. Investigation on Thickness Dependent Structural, Optical and Electrical Properties of Cadmium Selenide Thin Films Deposited via Thermal Process // Nanotechnol., Volume 14, No 3 (2025) pp. 364-370. <https://doi.org/10.13074/jent.2025.09.2531675>
- V. Ciupina, A. Petcu, P. Rambu, C. Baban, L.C. Petcu, G. Prodan, G.I. Rusu, V. Pomazan. Study of structure and optical properties of CdSe thin films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 10, No. 11, November 2008, p. 2993 – 2995.
- Hussain S, Iqbal M, Khan AA, Khan MN, Mehboob G, Ajmal S, Ashfaq JM, Mehboob G, Ahmed MS, Khisro SN, Li C-J, Chikwenze R and Ezugwu S (2021) Fabrication of Nanostructured Cadmium Selenide Thin Films for Optoelectronics Applications. Front. Chem. 9:661723. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.661723>
- Anuradha Purohit, S. Chander, S.P. Nehra, C. Lal, M.S. Dhaka. Effect of thickness on structural, optical, electrical and morphological properties of nanocrystalline CdSe thin films for optoelectronic applications // Optical Materials, Vol. 47, September 2015, P. 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.053>
- Girolami G. S. X-ray Crystallography. – MIT Press, 2015. <https://doi.org/10.1107/S2053273315020331>
7. Glusker J. P., Trueblood K. N. Crystal structure analysis: a primer. – Oxford University Press, 2010. – T. 14. <https://www.researchgate.net/publication/254224616>
8. Dinnebier R. E., Leineweber A., Evans J. S. O. Rietveld refinement: practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS. – Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018. <https://doi.org/10.1107/S1600576719011178>
9. Etter M., Dinnebier R. E. A century of powder diffraction: a brief history // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2014. – T. 640. – №. 15. – C. 3015-3028. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400526>
10. O’Keeffe M., Yaghi O. M. Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets // Chemical reviews. – 2012. – T. 112. – №. 2. – C. 675-702. <https://doi.org/10.1021/cr200205j>
11. Zagorac D. et al. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features // Applied Crystallography. – 2019. – T. 52. – №. 5. – C. 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
12. Goel N. et al. Hall effect instruments, evolution, implications, and future prospects // Review of Scientific Instruments. – 2020. – T. 91. – №. 7. <https://doi.org/10.1063/5.0009647>



13. Chen Y., Yi H. T., Podzorov V. High-resolution ac measurements of the Hall effect in organic field-effect transistors //Physical Review Applied. – 2016. – T. 5. – №. 3. – C. 034008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.5.034008>
14. Meng T. et al. Cadmium tin oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering for photovoltaic applications //Journal of alloys and compounds. – 2013. – T. 556. – C. 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.146>
15. Du Z. et al. High-quality cadmium stannate annealed in N<sub>2</sub> atmosphere for low-cost thin film solar cell //RSC advances. – 2017. – T. 7. – №. 30. – C. 18545-18552. <https://doi.org/10.1039/C7RA00394C>
16. Maxammatdovidovich, M. O., & Khaydarovich, Y. N. (2021). Feature of technology for obtaining by thermovacuum evaporation method of film n-CdS/p-CdTe heterostructures with photovoltaic and photoresistive properties. European science review, (1-2), 30-34. <https://doi.org/10.29013/ESR-21-1.2-30-34>