

PACS numbers: 42.70.Qs, 71.20.Nr, 71.35.Cc, 78.20.Ci, 78.66.Hf, 81.15.-z

Розмірний ефект у тонких плівках CdS

Г. А. Ільчук¹, А. І. Кашуба¹, Р. Ю. Петрусь¹, І. В. Семків¹, В. М. Кордан²

¹Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна

В роботі подано результати одержання тонких плівок CdS методом височастотного магнетронного осадження. Встановлено залежність товщини тонких плівок від часу осадження. Наведено спектри оптичного пропускання та визначено інтегральну величину пропускну здатності нанорозмірних плівок. Встановлено залежність ширини забороненої зони від товщини плівок. Виявлено оптимальну товщину ($\cong 100$ нм) тонкої плівки CdS для використання в якості оптичного «вікна» сонячного елемента.

The results of synthesis of the thin CdS films by means of the high-frequency magnetron sputtering method are presented. Dependence of thickness of the thin films on the deposition time is established. The optical transmission spectra are given, and the integral bandwidth of nanosize films is determined. Dependence of band gap on the film thickness is established. Optimum thickness ($\cong 100$ nm) of thin CdS film is revealed for using it as a buffer layer of the solar cell.

Ключові слова: тонкі плівки, оптичне пропускання, заборонена зона.

Key words: thin films, optical transmission, band gap.

(Отримано 12 квітня 2020 р; після доопрацювання — 27 листопада 2020 р.)

1. ВСТУП

Сполуки групи $A^{II}B^{VI}$ вважаються перспективними матеріалами сьогодення та найближчого майбутнього завдяки своїм унікаль-

ним фізичним властивостями. Свідченням цього є зростаюча з року в рік кількість як теоретичних, так і експериментальних наукових публікацій за тематикою стосовно плівкових напівпровідникових сполук $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$.

З огляду на тенденції розвитку сучасної електронної техніки найбільший інтерес для практичного використання представляють не масивні кристали, а полікристалічні плівки напівпровідників. У порівнянні з монокристалами й епітаксійними структурами технологічний процес одержання полікристалічних плівок є більш простим і продуктивним, що не вимагає застосування прецизійної ростової апаратури. Все це здешевлює напівпровідниковий матеріал і створювані на його основі прилади.

Встановлено, що найефективнішим матеріалом оптичного вікна для сонячних елементів на основі поглинального шару $p\text{-CdTe}$ та Cu(In,Ga)Se_2 є широкозонний напівпровідник $n\text{-CdS}$. Сульфід кадмію має високу фоточутливість і задовільну ширину забороненої зони ($E_g = 2,39$ еВ [1]). Наукові пошуки альтернативних матеріалів для оптичного вікна, які не давали б токсичних відходів в процесі виробництва й утилізації сонячних елементів, привели до таких сполук як ZnO , ZnSe та ін.; однак жодна з них не забезпечила ефективність сонячних елементів, аналогічну CdS/CdTe [2, 3].

В даній роботі представлено дослідження впливу товщини шарів CdS на їхні оптичні властивості. Метою роботи було встановлення оптимального співвідношення кількості використаного матеріалу та пропускну здатності.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тонкі плівки CdS осаджували на скляні підкладинки розміром $16 \times 8 \times 1,1$ мм³ методом високочастотного магнетронного напорошення (13,6 МГц) з використанням ВУП-5М (Selmi, Україна) [1]. Мішенню слугував монокристалічний диск 99,999% чистоти, товщиною у 1 мм і діаметром у 40 мм. Віддаль від мішені до підкладинки становила 60 мм. В залежності від необхідної товщини плівки CdS осадження тривало від 1 до 165 хв.

Осадження плівок відбувалося при тиску аргону (Ar) у 1,0–1,3 Па. Температура підкладинки становила 573 К. Контроль температури здійснювали за допомогою ПІД-регулятора, який також контролював швидкість нагріву й охолодження та забезпечував температурний режим осадження.

Товщину плівок CdS вимірювали за допомогою профілометра Veeco (модель Dektak 8). Крім цього, товщину плівки №5 (див. табл.) розраховували за методикою [4, 5], що ґрунтується на визначенні інтерференційних максимумів і мінімумів у спектраль-

ній залежності коефіцієнта пропускання. Було встановлено середню швидкість осадження плівок, яка знаходилась у діапазоні 3,9–4,2 Å/с.

Спектральну залежність оптичного пропускання одержаних зразків у видимій і близькій інфрачервоній областях досліджували за кімнатної температури за допомогою Shimadzu UV-3600 [1].

Для визначення ширини забороненої зони було побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання згідно з класичною формулою для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Виконано лінійну апроксимацію одержаної кривої поглинання у Тауцових координатах $((\alpha h\nu)^2$ залежно від $h\nu$) до перетину з віссю енергій і визначено ширину забороненої зони за аналогічною методикою, як у [4].

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Одержана залежність товщини плівки d_{calc} від часу осадження може бути екстрапольована лінійною функцією (див. рис. 1 і табл.). З графіка екстраполяції розраховуємо середню швидкість осадження, яка становить $\cong 4,1$ Å/с. Точність розрахунку товщини тонких плівок становить $\cong 8\%$.

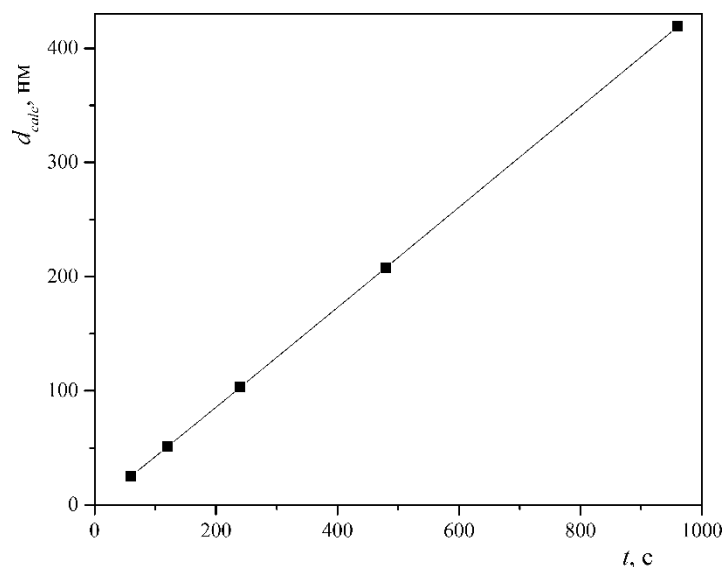
На рисунку 2 представлено спектр оптичного пропускання тонких плівок CdS різної товщини за кімнатної температури. Плівки характеризуються високим значенням коефіцієнта пропускання в області їхньої прозорості. Для тонких плівок товщиною менше 100 нм коефіцієнт пропускання в області 300–500 нм є достатньо високим (понад 50%) і впливає на крутість коротковільного краю оптичного поглинання, поведінка якого може залежати від умов післяростового відпалу одержаних плівок, що має стати основою подальших досліджень.

Інтегральну величину оптичного пропускання плівок CdS в залежності від товщини оцінювали за допомогою співвідношення [4]:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda, \quad (2)$$

де \tilde{T} — інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль a – b (див. рис. 2).

Оптична ширина забороненої зони, відома як мінімальна енергія, необхідна напівпровідниковому матеріалу для збудження електрона, може бути визначена зі спектра пропускання. Для ви-

Рис. 1. Залежність товщини плівок CdS від часу осадження.¹

ТАБЛИЦЯ. Оптичні параметри тонких плівок CdS (для інтегральної величини пропускання використано $a = 300$ нм, $b = 850$ нм).²

№	t , c	d_{calc} , нм	\tilde{T} , %	E_g , eV	$\left(\frac{dT}{d\lambda}\right)_{max}$, нм	E_g^* , eV	ΔE , eV	R , нм
1	60	25	88,41	2,364	476	2,601	0,181	3,638
2	120	51	78,98	2,334	500	2,480	0,06	6,319
3	240	103	66,98	2,284	508	2,426	0,006	19,983
4	480	208	51,70	2,375	510	2,431	—	—
5	960	419	56,44	2,448	502	2,441	—	—

значення оптичної ширини забороненої зони плівок CdS ми використовували Тауцові координати. Побудувавши залежність $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергій можна одержати величину прямої оптичної ширини забороненої зони. Також значення ширини забороненої зони можливо визначити за положенням максимуму першої похідної $dT/d\lambda$ коефіцієнта пропускання по довжині хвилі [6]. Положення максимуму відповідає ширині забороненої зони E_g^* і визначається з результатів його Гауссової апроксимації.

Зазначимо [6], що одержане значення ширини забороненої зони (E_g^*) дещо відрізняється від оптичної E_g (див. табл.). Однак динаміка зміни ширини забороненої зони із товщиною є аналогі-

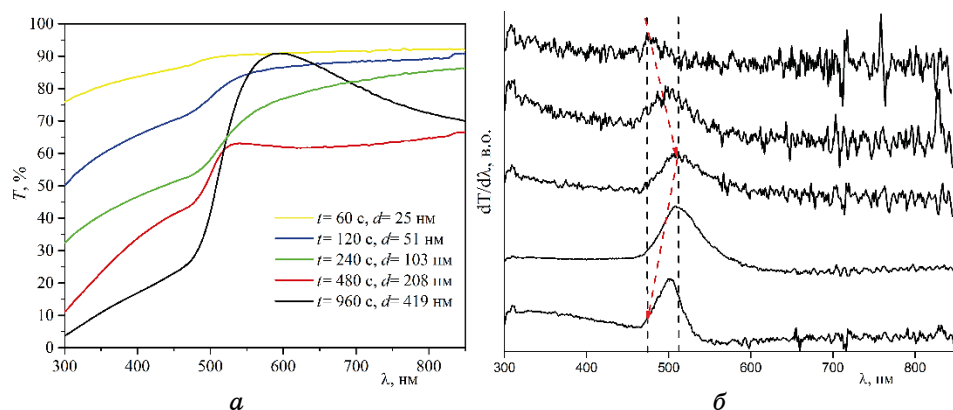


Рис. 2. Спектри пропускання тонких плівок CdS на скляних підкладках з різними часами осадження (а); перша похідна спектрів пропускання $dT/d\lambda$ (б).³

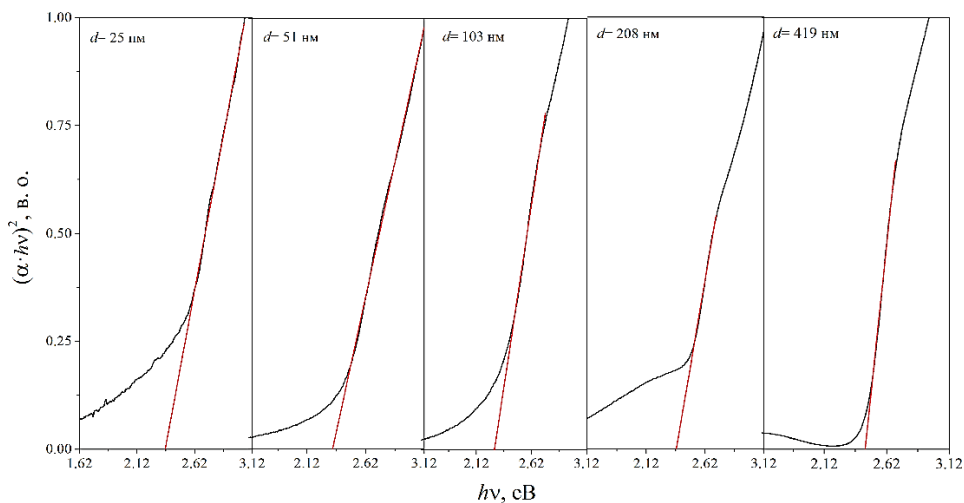


Рис. 3. Оптичне поглинання тонких плівок CdS у Тауцових координатах.⁴

чною до результатів, одержаних із екстраполяції спектрів у Тауцових координатах.

Як бачимо з рис. 3, край фундаментального поглинання зміщується в сторону високих енергій із зменшенням товщини плівки ($d < 100 \text{ nm}$). Таке зростання E_g із зменшенням товщини плівки ($d < 100 \text{ nm}$) може бути зумовлене проявом квантово-розмірного ефекту [3, 7]. В даному випадку зміщення ширини забороненої зони з товщиною описується співвідношенням [6]:

$$\Delta E = E_g^* - E_g^{bulk} = E_b \left(\frac{\pi a_B}{R} \right)^2, \quad (3)$$

де E_g^* — експериментально встановлене значення ширини забороненої зони, E_g^{bulk} — значення ширини забороненої зони для об'ємного зразка CdS, E_b — енергія зв'язку екситону, a_B — Борів радіус, R — радіус зерен (припускається, що кристаліти описуються сферичною формою); $E_g^{bulk} = 2,42$ еВ (CdS, структурний тип вюртциту) [6], $E_b = 27$ меВ, $a_B = 30$ Å [8].

Для тонких плівок CdS ($d < 100$ нм) було визначено середній розмір радіуса кристалітів (див. табл.) згідно зі співвідношенням (3). Можемо спостерігати зростання розміру кристалітів із збільшенням товщини плівки.

Залежність оптичної ширини забороненої зони E_g від товщини плівки представлено в табл. та на рис. 4.

Зростання E_g із збільшенням товщини плівки ($d > 100$ нм) зустрічається достатньо часто [9, 10] та може бути пов'язано зі зростанням концентрації вільних електронів у плівках [9]. Даний зсув ширини забороненої зони із ростом концентрації вільних електронів може бути пояснено проявом ефекту Бурштейна–Мосса [11, 12].

З аналізу оптичних параметрів встановлено оптимальне співвідношення товщини тонкої плівки CdS та її інтегральної пропускну здатності: $d_{calc} = 103$ нм, $\tilde{T} = 66,98\%$ ($E_g^* = 2,426$ еВ).

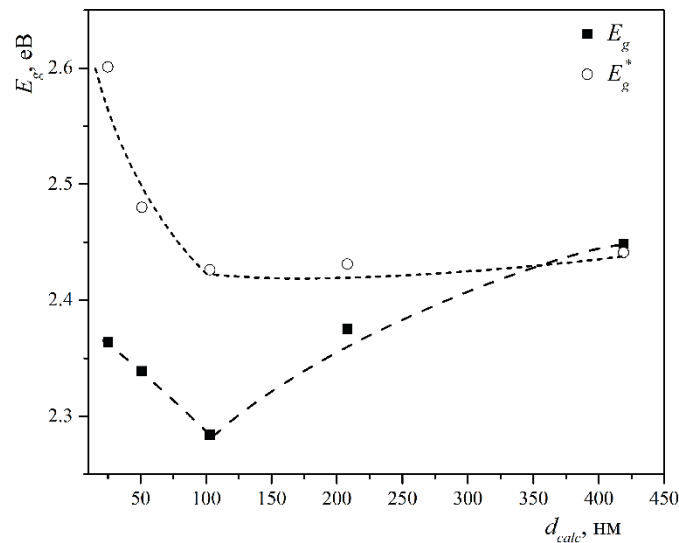


Рис. 4. Залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини плівки.⁵

4. ВИСНОВКИ

Встановлено лінійну залежність товщини тонких плівок від часу осадження в межах 60–960 с. Виявлено зростання ширини забороненої зони із зменшенням товщини плівки (> 103 нм), що може бути викликано проявом квантово-розмірного ефекту. Подано залежність інтегральної величини пропускання від товщини плівки. Встановлено, що оптимальна товщина тонкої плівки CdS, яка може бути використана в якості буфера («оптичного вікна») в сонячних елементах, становить $\cong 100$ нм ($d_{calc} = 103$ нм, $\bar{T} = 66,98\%$, $E_g^* = 2,426$ еВ).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiivska, *Optics and Spectroscopy*, **126**, Iss. 3: 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>
2. M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **13**, Iss. 3: 209 (2005); <https://doi.org/10.1002/ppp.626>
3. A. V. Mudryi, A. V. Karotki, A. V. Ivaniukovich, and V. F. Gremenok, *7-th International Conference 'Interaction of Radiation with Solids' (2007)*, p. 26.
4. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiivska, and R. M. Lys, *Physics and Chemistry of Solid State*, **20**, Iss. 4: 367 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.367-371>
5. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiivska, and F. M. Honchar, *Journal of Applied Spectroscopy*, **87**, Iss. 1: 46 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>
6. A. Cortes, H. Gomes, R. E. Marotti, G. Riveros, and E. A. Dalchiele, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82**, Iss. 1–2: 21 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.002>
7. E. S. M. Goh, T. P. Chen, C. Q. Sun, and Y. C. Liu, *Journal of Applied Physics*, **107**, Iss. 2: 024305 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3291103>
8. A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **42**, Iss. 2: 173 (1993); <https://doi.org/10.1080/00018739300101484>
9. H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Piqué, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Journal of Applied Physics*, **88**, Iss. 10: 621 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1318368>
10. Y. Akaltun, M. Ali Yıldırım, A. Ateş, and M. Yıldırım, *Optics Communications*, **284**, Iss. 9: 2307 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.12.094>
11. A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, and B. Andriyevsky, *Acta Phys. Pol. A*, **133**, Iss. 1: 68 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68>
12. H. Ilchuk, E. Zmiiivska, R. Petrus, I. Semkiv, I. Lopatynskyi, and A. Kashuba, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **12**, Iss. 1: 01027(4) (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).0102](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).0102)

¹*Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
6, Kyrylo & Mephodiy Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Dependence of the CdS-film thickness on the deposition time.

² **TABLE.** Optical parameters of thin CdS films ($a = 300$ nm, $b = 850$ nm were used for the integral transmission).

³ **Fig. 2.** Transmission spectra (α) and transmittance first derivative $dT/d\lambda$ (σ) for thin CdS films on a glass substrate for different deposition times (film thickness; see Table).

⁴ **Fig. 3.** Optical absorption of thin CdS films in Tauc coordinates.

⁵ **Fig. 4.** Dependence of the optical band gap on the film thickness.