

Р.Ю. Петрусь<sup>1</sup>, Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, А.І. Кашуба<sup>1</sup>, І.В. Семків<sup>1</sup>, Е.О. Зміївська<sup>1</sup>, Р.М. Лис<sup>2</sup>

## Оптичні властивості матеріалів для сонячної енергетики на основі тонких плівок халькогенідів кадмію

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, e-mail: [petrusrom@gmail.com](mailto:petrusrom@gmail.com)  
Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна, e-mail: [AndriyKashuba07@gmail.com](mailto:AndriyKashuba07@gmail.com)

Визначено оптичні константи та товщину тонких плівок халькогенідів кадмію (CdX, X = S, Se і Te) які були осаджені методом квазізамкненого простору (CdSe) та високочастотним магнетронним осадженням (CdTe і CdS). Визначено оптичні константи та оптичну ширину забороненої зони досліджуваних плівок. Оптичні властивості (показник заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$  та діелектричні функції  $\epsilon(\lambda)$ ) тонких плівок та товщину  $d$  можна визначити із спектру пропускання. Дисперсію показника заломлення пояснювали за допомогою одноосциляційної моделі. З експериментально встановленої спектральної залежності показника заломлення було встановлено енергію одиночного осцилятора та енергію дисперсії. Також, були розраховані оптичні параметри досліджуваних матеріалів, такі як інтегральна величина пропускання, нульова та високочастотна діелектрична константа, співвідношення щільності станів носіїв заряду до їх ефективної маси в зоні провідності.

**Ключові слова:** тонкі плівки, сонячна енергетика, оптична ширина забороненої зони, оптичні функції, пропускання, коефіцієнт відбивання, діелектричні функції.

Стаття поступила до редакції 04.12.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

### Вступ

Тонкі плівки халькогенідів кадмію (CdX, X = S, Se і Te) є представниками кристалічної групи  $A^{II}B^{VI}$  і демонструють напівпровідникову поведінку. Їх широке застосування в різних областях оптоелектронних пристроїв обумовлює важливість обраного напрямку дослідження.

Напівпровідникова сполука CdTe зарекомендувала себе як провідна сполука для виробництва фотоелектричних пристроїв другого покоління. Сонячні батареї на основі CdTe привертають увагу, оскільки CdTe характеризується прямим забороненим зазором з пропускнуою здатністю енергії  $\sim 1,46$  eV та високою поглинаючою здатністю (вище  $10^5$  см<sup>-1</sup>) [1], що робить його відмінним світлопоглинаючим шаром сонячної енергії.

Для формування високоефективних гетеропереходів на основі  $p$ -CdTe, в якості віконного шару сонячної батареї, в основному

використовується сульфід кадмію (CdS) [2-4]. CdS характеризується високою фотопровідністю у видимій області. Це пов'язано з тим, що CdS є прямозонним напівпровідником. Оптична ширина забороненої зони при кімнатній температурі становить  $\sim 2,42$  eV. Електричні властивості CdS характеризуються значенням питомого опору близько  $10^6$  Ом·см і провідністю  $n$ -типу.

CdS кристалізується в кубічній та гексагональній кристалічній фазі в залежності від вибору методу синтезу та параметрів росту [5-8]. У сонячних елементах на основі гетеропереходу CdS/CdTe товщина шару CdS у більшості випадків становить приблизно 150 - 300 нм [9]. Фотогенеровані носії заряду майже повністю рекомбінують всередині плівки CdS і не генерують фотострум. Через поглинання світла плівкою CdS у структурі не з'являється фотострум. Тому бажано використовувати плівку CdS товщиною менше 100 нм для виготовлення високоефективних сонячних батарей на основі CdTe [9-11].

Відомі три кристалічні форми CdSe, які

відповідають структурам: вюрцит (гексагональна), сфалерит (кубічна) та кам'яна сіль (кубічна). Перспектива дослідження цього матеріалу полягає у створенні гетеропереходу  $\text{CdS}/\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

Метою даної роботи є дослідження оптичних властивостей тонких плівок  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ), осаджених на скляну підкладку методом квазізамкненого об'єму (КЗО, для  $\text{CdSe}$ ) та високочастотним (ВЧ) магнетронним осадженням (13.6 МГц, для  $\text{CdTe}$  та  $\text{CdS}$ ). У цій роботі ми представляємо результати дослідження показника заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнта згасання  $k(\lambda)$  та діелектричних функцій  $\epsilon(\lambda)$ . Оптичні властивості визначаються з вимірювань спектрів пропускання.

## I. Методика експериментальних досліджень

Тонкі плівки  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ) були отримані методом КЗО ( $\text{CdSe}$ ) [12-14] при тиску  $1 \cdot 10^{-6}$  Тор і ВЧ ( $\text{CdTe}$  і  $\text{CdS}$ ) з використанням вакуумної станції ВУП-5М (Selmi, Україна) [11]. Температура джерела і підкладки становила 900 К і 700 К ( $\text{CdSe}$ ), відповідно. Температуру контролювали за допомогою PID-регулятора температури PE-202 за допомогою термопари типу "К". Відносна похибка температури не перевищувала 0,2%. Діаметр підкладки для осадження тонких плівок  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ) становив ~14 мм. Перед осадженням плівок поверхню підкладки очищали кип'ятінням в розчині  $\text{CCl}_4$  високої чистоти протягом 0.5 год.

Спектральна залежність оптичного пропускання (Shimadzu UV-3600) отриманих зразків у видимій та близькій інфрачервоній областях досліджувалась при кімнатній температурі [11].

## II. Результати досліджень та обговорення

На рис. 1 показаний спектр пропускання комбінації тонка плівка  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ )–підкладка. Коефіцієнт пропускання сильно залежить від структури плівки, яка визначається методом отримання, товщиною плівки та умовами осадження.

Спектри пропускання тонких плівок демонструють періодичні максимуми і мінімуми, пов'язані з інтерференцією, що вказує на високу структурну досконалість тонких плівок. У випадку недосконалої поверхні інтерференційна картина не спостерігається через багаторазове відображення. Для кожного зразка був експериментально досліджений спектр пропускання, а його інтегральна величина для плівок  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ) оцінювалася наступним співвідношенням:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T \cdot dl \quad (1)$$

де  $\tilde{T}$  - інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль  $a$ - $b$  (див. рис. 1).

Оптична ширина забороненої зони відома як мінімальна енергія, необхідна напівпровідниковому

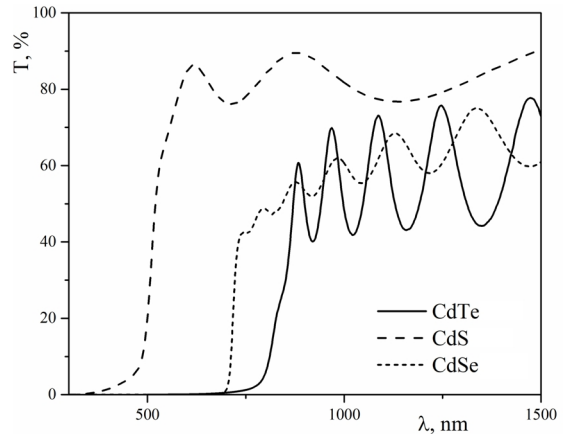


Рис. 1. Спектри пропускання структур тонка плівка  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ )–підкладка.

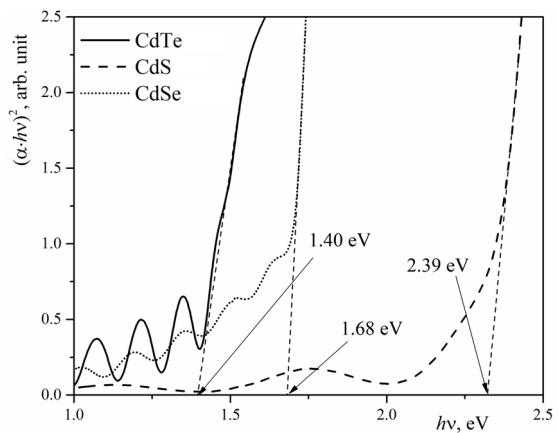


Рис. 2. Спектральна залежність оптичного поглинання тонких плівок  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ).

матеріалу для збудження фотону. Для визначення оптичної ширини забороненої зони одержаних сполук ми використовували координати Тауца. Побудувавши залежність  $(\alpha \cdot hv)^2$  від  $hv$  можна отримати величину прямої оптичної ширини забороненої зони, з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до енергетичної осі (див. рис. 2). Оптична ширина забороненої зони, для досліджуваних зразків, становить 1,40, 1,68 і 2,39 eV для  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdSe}$  і  $\text{CdS}$ , відповідно. Дані результати добре узгоджуються із результатами інших авторів [1, 11-14].

Показник заломлення  $n(\lambda)$  та товщину  $d$  тонких плівок можна легко оцінити за спектром пропускання з інтерференційними екстремумами, використовуючи метод обвідних [15]. Цей спосіб застосований у випадку слабпоглинаючої тонкої плівки на повністю прозорій підкладці, яка значно товстіша, ніж тонка плівка. Дані вимоги дотримана в нашій роботі.

Показник заломлення  $n(\lambda)$  тонких плівок  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$  і  $\text{Te}$ ) можна обчислити, використовуючи наступне рівняння:

$$n = \sqrt{N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}} \quad (2)$$

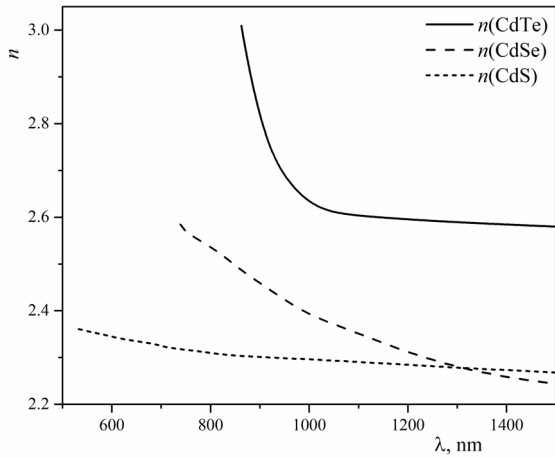


Рис. 3. Спектральна залежність показника заломлення  $n(\lambda)$ .

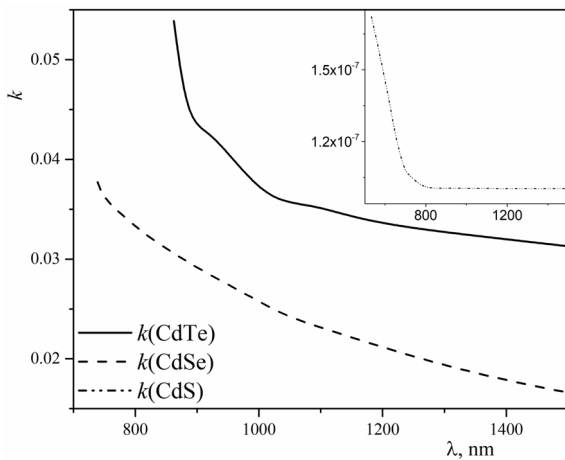


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта екстинкції  $k(\lambda)$ .

$$N = 2 \cdot n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}} + \frac{2 \cdot n_s^2 + 1}{2}$$

де,  $n_s$  - показник відбивання підкладки, який визначають за наступним співвідношенням:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}, \quad (3)$$

де  $T_s$  - пропускання підкладки в області прозорості. З використанням співвідношення (3) отримуємо, що  $n_s = 1,64$ .

Слід підкреслити, що рівняння (2) дійсне лише в межах прозорості тонкої плівки. Поза межами цієї області показник заломлення можна визначити за допомогою екстраполяції розрахованих даних [15]. Як видно з рис. 3, показник заломлення тонких плівок зменшується зі збільшенням довжини хвилі. Дисперсія показника заломлення є нормальною, і це добре описано одноосцилюючою моделлю. Також, відзначимо, що поведінка показника заломлення добре корелює із відомими результатами [17].

Коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$  можна легко обчислити з наступного рівняння  $k(\lambda) = \lambda \alpha(\lambda) / 4\pi$  (див. рис. 4). З рис. 4 спостерігаємо, що коефіцієнти

екстинкції також різко збільшуються в області краю фундаментального поглинання.

У області довжини хвилі біля краю фундаментального поглинання плівок CdX діють такі умови: сильне поглинання в плівковому матеріалі, повністю прозора підкладка та  $n^2 \gg k^2$  ( $k$ - коефіцієнт екстинкції).

Комплексну діелектричну константу можна визначити із співвідношення:

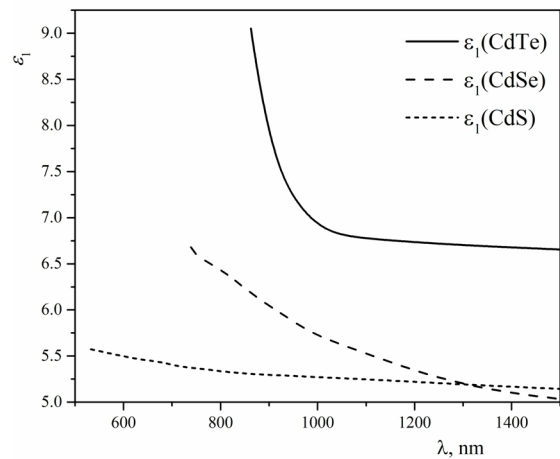
$$e = e_1 + i \cdot e_2 \quad (4)$$

де,  $e_2$  і  $e_1$  дійсна та уявна складова діелектричної функції, відповідно. Вони пов'язані з коефіцієнтом екстинкції та показником заломлення рівняннями 5 та 6.

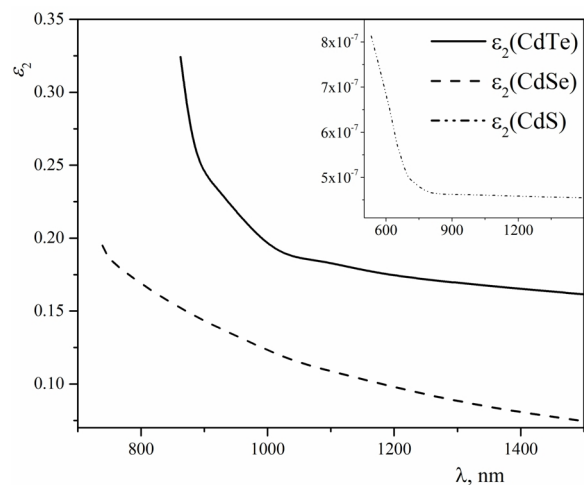
$$e_1 = n^2 - k^2 \quad (5)$$

$$e_2 = 2 \cdot n \cdot k \quad (6)$$

На рис. 5 показана залежність діелектричних функцій (реальної та уявної компоненти) від довжини хвилі для халькогенідів кадмію. Для значення  $n$  набагато більше  $k$ ,  $e_1$  приблизно дорівнює  $n^2$ , залежність  $e_1$  від  $\lambda$  можна дослідити, використовуючи відношення [16]:



(1)



(2)

Рис. 5. Дійсна (1) та уявна (2) складові оптичної діелектричної функції для CdX (X = S, Se і Te).

Таблиця 1

Оптичні константи тонких плівок CdX (X = S, Se і Te)

Оптичні параметри	Позначення, розмірність	CdTe	CdSe	CdS
Метод осадження	-	ВЧ	КЗО	ВЧ
Підкладка	-	Скло	Скло	Скло
Ширина оптичної забороненої зони	$E_g$ , eВ	1,40	1,68	2,39
Інтегральна величина пропускання	$\tilde{T}$ , %	48,71	55,84	62,41
Енергія одиночного осцилятора	$E_0$ , eВ	2,07	4,26	6,97
Енергія дисперсії	$E_d$ , eВ	12,31	13,46	27,39
Співвідношення	$E_0/E_g$	1,48	2,54	2,92
Високочастотна діелектрична константа	$\epsilon_\infty$	7,18	5,29	5,38
Низькочастотна діелектрична константа	$\epsilon_0$	6,95	4,16	4,93
Співвідношення щільності станів до ефективної маси	$\left(\frac{N_c}{m^*}\right) \cdot c^2 \cdot \text{Кл}^{-2}$	$7,09 \cdot 10^{45}$	$1,22 \cdot 10^{46}$	$1,21 \cdot 10^{46}$
Товщина	$d$ , мкм	1,39	1,875	0,38

$$e_1 = n^2 = \epsilon_\infty - \left( \frac{e^2}{p \cdot c^2} \right) \left( \frac{N_c}{m^*} \right) I^2 \quad (7)$$

де  $c$  - швидкість світла,  $m^*$  - ефективна маса носія,  $N_c$  - щільність станів носіїв,  $e$  - заряд електрона, а  $\epsilon_\infty$  - високочастотна діелектрична константа. Для отримання високочастотної діелектричної константи  $\epsilon_\infty$  було побудовано графік  $n^2$  як функцію  $\lambda^2$  і екстрапольовано лінійну частину кривої на  $\lambda^2 = 0$ . Враховуючи, що щільність станів пропорційна ефективній масі, можна розрахувати масу ефективного заряду в зоні провідності.

$$N_c = 2 \cdot \left( \frac{2 \cdot p \cdot m^* \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

Використовуючи одноосцилюючу модель у формі, запропонованій Wemple та Di Domenico (9) [15], можна отримати низькочастотну діелектричну константу  $\epsilon_0$ .

$$n(h\nu)^2 - 1 \cong \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (9)$$

де,  $E_0$  - енергія одиночного осцилятора,  $E_d$  - енергія дисперсії, а  $h\nu$  - енергія фотона. Значення енергії одиночного осцилятора приблизно вдвічі більше ширини забороненої зони. Значення цих параметрів узагальнено в таблиці І. Обидва параметри Wemple можна отримати із залежності  $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ . З

отриманих параметрів можна отримати низькочастотну діелектричну константу, використовуючи відношення:

$$e_0 = n_0 = 1 + \frac{E_d}{E_0} \quad (10)$$

Результати отриманих оптичних параметрів наведені в таблиці І. Для визначення товщини досліджуваних плівок можна використовувати наступне рівняння:

$$d = \frac{M \cdot I_1 \cdot I_2}{2 \cdot (n(I_1) \cdot I_2 - n(I_2) \cdot I_1)}, \quad (11)$$

де  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  - довжини хвиль, що відповідають сусіднім крайнім точкам спектру пропускання, а  $M = 1$  для двох сусідніх екстремумів одного типу (max-max, min-min) і  $M = 0,5$  для двох сусідніх екстремумів протилежних типів (max-min, min-max). Середня товщина тонких плівок також наведена в таблиці І.

Товщина плівок, отриманих із спектрів пропускання, добре узгоджується з товщиною, виміряною за допомогою механічного профілометра (Veeco, модель Dektak 8). Відхилення між цими двома вимірюваннями < 12 %.

## Висновок

Тонкі плівки CdX (X = S, Se і Te) були нанесені

на скляні підкладки методом КЗО (CdSe) та ВЧ (CdTe і CdS). Збільшення заряду халькогенів призводить до зменшення енергії оптичної ширини забороненої зони CdX від 2,49 до 1,40 еВ. Такі самі результати спостерігаються і в поведінці інтегральної величини пропускання. Оптичні константи тонких плівок халькогенідів кадмію (показник заломлення  $n(\lambda)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\lambda)$  та діелектричні функції  $\epsilon(\lambda)$ ) визначаються як функції довжини хвилі методом обвідних. Спостерігається зменшення значення параметра дисперсії для полікристалічних тонких плівок в порівнянні із монокристалічними зразками. Були також розраховані оптичні параметри досліджуваних матеріалів, такі як: інтегральна величина пропускання, енергія дисперсії, енергія

одиначного осцилятора, низькочастотна та високочастотна діелектрична константа, співвідношення щільності станів до ефективної маси.

**Петрусь .** – к.ф.-м.н., провідний науковий співробітник кафедри загальної фізики;  
**Ільчук Г.А.** – д.ф.-м.н., професор кафедри загальної фізики;  
**Кашуба А.І.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник кафедри загальної фізики;  
**Семків І.В.** – к.т.н., провідний науковий співробітник кафедри загальної фізики;  
**Зміївська Е.О.** – аспірант кафедри загальної фізики;  
**Лис Р.М.** – к.ф.-м.н., доцент кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки.

- [1] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, Mater. Chem. Phys. 66(2), 201 (2000).
- [2] B.M. Basola, B. McCandless, J. Photon. Energy. 4(1), 040996 (2014).
- [3] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podest`a, Sol. Energy. 77(6), 795 (2014).
- [4] N.R. Paudel, C. Xiao, Y. Yan, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 25(4),1991 (2014).
- [5] S.V. Averin, P.I. Kuznetsov, V.A. Zhitov, N.V. Alkeev, V.M. Kotov, L.Y. Zakharov, N.B. Gladysheva, Tech. Phys. 57(11), 1514 (2012).
- [6] R.N. Bhattacharya, M.A. Contreras, B. Egaas, R.N. Noufi, A. Kanevce, J.R. Sites, Appl. Phys. Lett. 89(25), 253503 (2006).
- [7] I.O. Iadeji, L. Chow, Thin Solid Films. 474(1-2), 77 (2005).
- [8] W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. Haq, Optik. 158, 1558 (2018).
- [9] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 52(4), 247 (2006).
- [10] B.E. McCandless, K.D. Dobson, Sol. Energy. 77(6), 839 (2004).
- [11] R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska, Optics and Spectroscopy. 126(3), 220 (2019).
- [12] G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, R.Y. Petrus, V.V. Kus'nezh, Inorg. Mater. 50(6), 559 (2014).
- [13] G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, V.V. Kus'nezh, R.Y. Petrus, I.T. Kogut, T.N. Stan'ko, Inorg. Mater. 49(4), 329 (2013).
- [14] H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska, Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii. 16(3), 519 (2018).
- [15] H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, IV Semkiv, EO Zmievskaya, Optics and spectroscopy 128(1), 50 (2020).
- [16] S.H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B. 3, 1338 (1971).
- [17] L.I. Nykyruy, R.S. Yavorskyi, Z.R. Zapukhlyak, G. Wisz, P. Potera, Optical Materials. 92, 319 (2019).
- [18] A.Y. Fasasi, B.D. Ngom, J.B. Kana-Kana, R. Bucher, M. Maaza, C. Theron, U. Buttner, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(10), 1322 (2009).

R.Yu. Petrus<sup>1</sup>, H.A. Ilchuk<sup>1</sup>, A.I. Kashuba<sup>1</sup>, I.V. Semkiv<sup>1</sup>, E.O. Zmiiovska<sup>1</sup>, R.M. Lys<sup>2</sup>

## Optical Properties of Materials for Solar Energy Based on Cadmium Chalcogenides Thin Films

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, e-mail: [petrusrom@gmail.com](mailto:petrusrom@gmail.com)

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, e-mail: [AndriyKashuba07@gmail.com](mailto:AndriyKashuba07@gmail.com)

The optical constants and thickness of cadmium chalcogenides (CdX, X= S, Se and Te) thin films prepared by quasi close-space sublimation and high-frequency magnetron sputtering method are determined. The optical constants and the band gap of the films under study have been determined. Optical properties (refractive index  $n(\lambda)$ , extinction coefficient  $k(\lambda)$  and dielectric functions  $\epsilon(\lambda)$ ) of thin films and thickness  $d$  can be determined from the transmission spectrum. The dispersion of the refractive index was explained using a single oscillator model. Single oscillator energy and dispersion energy are obtained from fitting. The material optical parameter such as normalized integrated transmission, zero and high-frequency dielectric constant, density of state effective mass ratio was also calculated.

**Keywords:** thin films, solar energy, optical gap, optical functions, transmission, reflection index, dielectric functions.