

ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛКОГЕНІДІВ КАДМІЮ МЕТОДОМ ХПО, КЗО ТА ВЧ–МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ

Г. А. Ільчук, А. І. Кашуба, І. В. Семків,
Р. Р. Гумінілович

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: andrii.i.kashuba@lpnu.ua*

Приведено результати фізико-технологічних режимів осадження тонких плівок халькогенідів кадмію методом ХПО, КЗО та ВЧ–магнетронного напилення. Для осаджених плівок проведено структурний (XRD) та рентген-флуоресцентного (XRF) аналізу, виміряні оптичні спектри пропускання плівок. Встановлено залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини (часу осадження) тонкої плівки. Проведено кореляційний аналіз методів осадження тонких плівок халькогенідів кадмію за результатами аналізу XRD та оптичного пропускання.

Ключові слова: тонка плівка, халькогеніди кадмію, ХПО, КЗО, ВЧ–магнетронного напилення, оптичне пропускання, ширина забороненої зони.

1. Вступ

Враховуючи останні тенденції в сучасній електроніці, можна зауважити, що полікристалічні напівпровідникові плівки стають все більш цікавими для застосування в порівнянні з об'ємними напівпровідниками. На відміну від монокристалів або епітаксіальних структур, синтез полікристалічних (як об'ємних, так і шаруватих) напівпровідникових плівок характеризується більш простим і ефективним процесом виробництва, який не вимагає ні високоточного обладнання для вирощування, ні дорогих монокристалічних підкладок. Ці фактори роблять напівпровідникові матеріали та пристрої на основі шарів або тонких плівок менш дорогими.

Зокрема, полікристалічні шари представляють великий інтерес для розробників недорогих сонячних елементів. Автори робіт [1–3] справедливо стверджують, що широке використання полікристалічних напівпровідників в електроніці тривалий час було обмежено наявністю численних протяжних дефектів, таких як межі зерен або дислокації. Однак поточний прогрес у розробці цих матеріалів призвів до

ситуації, коли полікристалічність матеріалів є радше надією на майбутній розвиток, ніж проблемою.

Як приклад, межі зерен у таких напівпровідниках виявляють специфічні електричні та рекомбінаційні характеристики, які можна використовувати в ряді пристроїв. Вони можуть відігравати роль ефективного внутрішнього 'геттера', що сприяє видаленню залишкових домішок і точкових дефектів з об'єму матеріалу. Цю властивість міжзеренових границь можна використати для покращення експлуатаційних характеристик відповідних напівпровідникових електронних пристроїв і, зокрема, їх термічної та радіаційної стійкості [4].

Тонкі плівки халькогенідів кадмію (CdX , де $X = S, Se$ і Te) представляють велику групу $A^{II}B^{VI}$ кристалічних матеріалів, які виявляють класичну напівпровідникову поведінку. Вони охоплюють велику та важливу область досліджень через їх широкий потенціал застосування в різних областях оптоелектронних пристроїв.

$CdTe$ виявився провідною сполукою для виробництва економічно ефективних фотоелектричних пристроїв другого покоління. Сонячні елементи на основі $CdTe$ привертають велику увагу дослідників, оскільки $CdTe$ характеризується прямою забороненою зоною з енергетичною смугою пропускання ~ 1.46 eV і високим поглинанням (понад $\sim 10^5$ cm^{-1}) [5]. Це робить його чудовим світлопоглинаючим шаром для сонячних елементів.

При формуванні високоефективних гетеропереходів на основі p - $CdTe$, які використовуються як віконні шари сонячних батарей, переважно використовується сульфід кадмію (CdS) [6–8]. CdS характеризується високим поглинанням і високою фотопровідністю у видимій області. Це пов'язано з тим, що CdS є прямозонним напівпровідником і, відповідно, характеризується прямими міжзонними оптичними переходами. Його ширина забороненої зони при кімнатній температурі дорівнює ~ 2.42 eV. Електричні властивості CdS характеризуються питомим опором близько 10^6 Ом·см і n -типом провідності.

CdS утворює кубічну та гексагональну фази, залежно головним чином від вибору методу його синтезу та конкретних параметрів росту [9–12]. У сонячних елементах на основі гетеропереходів $CdS/CdTe$ товщина шару CdS в більшості випадків становить близько 150–300 нм [13]. Тоді фотогенеровані носії заряду майже повністю рекомбінують всередині плівки CdS і не генерують фотострум, завдяки високому поглинанню світла плівками CdS в структурі. Тому для виготовлення високоефективних сонячних елементів на основі $CdTe$ бажано використовувати плівки CdS товщиною менше 100 нм [13–15].

Також, на виникнення фотоструму негативно впливає неузгодженість ґраток між шарами $CdTe$ і CdS . Незважаючи на утворення твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} ($CdTe_xS_{1-x}$) між шарами $CdTe$ та CdS , які зменшують невідповідність ґратки, висока щільність дефектів спричиняє втрату ефективності. Використання $CdSe$ може бути альтернативним вирішенням проблем, що виникає в з'єднанні $CdTe/CdS$.

Враховуючи наведену вище аргументацію постає проблематика осадження якісних полікристалічних тонких плівок халькогенідів кадмію. В даній праці приводяться результати фізико-технологічних умов осадження тонких плівок халькогенідів кадмію ($CdTe$, $CdSe$, CdS) методом хімічного поверхневого осадження (ХПО), високочастотного (ВЧ) магнетронного напилення та квазізамкненого об'єму (КЗО). Вибір методик обумовлений економічними та технічними факторами. Оскільки, оса-

дження тонких плівок методом ХПО є значно дешевшим в порівнянні із вакуумними методами (ВЧ та КЗО). Натомість вакуумні методи дозволяють осадити плівки з меншим вмістом домішок та вищою полікристалічністю в порівнянні з ХПО. Оптична та структурна якість тонких плівок аналізується на основі проведеного структурного (XRD), рентген-флуоресцентного (XRF) аналізу та спектрів оптичного пропускання.

2. Методика осадження тонких плівок халькогенідів кадмію

2.1 Метод хімічного поверхневого осадження

Осадження тонких плівок CdSe та CdS з водних розчинів є реакцією між сіллю кадмію та тіокарбамідом (тіосечовиною)/селеносульфатом натрію (Na_2SeSO_3) у лужному середовищі. Зазвичай використовують прості солі кадмію, такі як CdSO_4 , CdI_2 , $\text{Cd}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$ і CdCl_2 [16, 17]. Наприклад, тіосечовина (ТМ) використовується як сульфідний агент у реакціях осадження сульфідів, оскільки вона має високу спорідненість до катіонів металів і розкладається при низьких температурах. Процес осадження можна описати двома механізмами [16, 17]. Перший складається з наступних підетапів:

1. Дисоціація амонію в лужному середовищі внаслідок взаємодії іонів Cd^{2+} з OH^- . Тут можливе утворення небажаного продукту, $\text{Cd}[\text{OH}]_2$.
2. Гідроліз тіосечовини, $[\text{NH}_2]_2\text{CS}$, з утворенням сульфідних іонів.
3. Остаточне формування продукту.

Осадження тонких плівок CdS з водних розчинів відбувається через стадію утворення складного іону кадмію ($\text{Cd}[\text{NH}_3]_4$)²⁺, який зменшує загальну швидкість реакції та запобігає утворенню $\text{Cd}[\text{OH}]_2$ за гетерогенним механізмом.

Для осадження тонких плівок CdSe та CdS було використано скляні (16×20 мм²) підкладки. Зразок з робочим розчином нагрівають і витримують при заданій температурі. Щоб забезпечити однорідність нагрівальної пластини з робочим розчином, її попередньо кладуть на нагріту поверхню (343 К).

2.2 Метод квазізамкненого об'єму

В якості матеріалу джерела було використано подрібнені монокристалічні зразки (CdSe та CdTe). В процесі вирощування плівок, області джерела і підкладки знаходились в ізотермічних умовах, що дозволило забезпечити рівномірний перехід матеріалу в парову фазу та його осадження в зоні кристалізації. В якості підкладок, зазвичай, використовували скляні пластинки (які попередньо протравлювались в 30 % водному розчині HF), кварцові підкладки та інші.

Процес вирощування плівок передбачав декілька етапів. У першому етапі проводили відкачування системи до високого вакууму з фоновим підігрівом (350–380 К) з метою знегажування ростової установки. Другий етап забезпечував експозицію зони підкладки за більш високих температур ніж зона джерела впродовж 5–10 хв., з метою термічного травлення (передростового очищення) поверхні підкладки. Третій

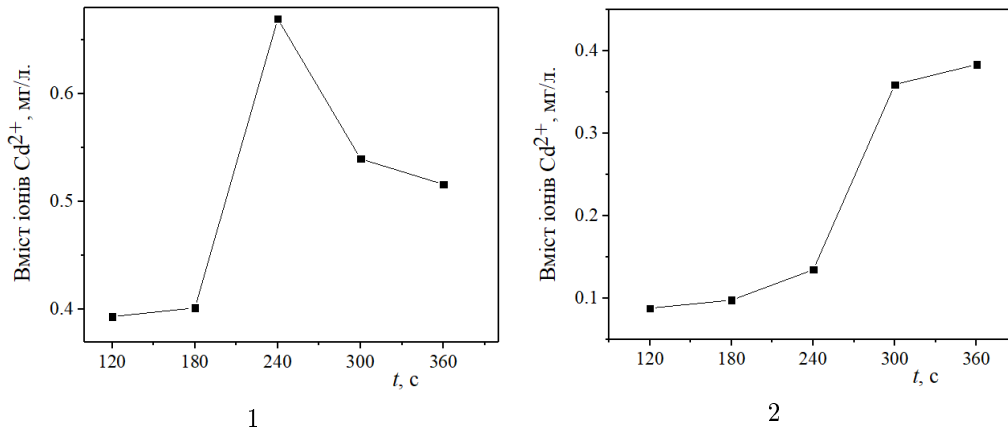


Рис. 1: Залежність вмісту іонів Cd²⁺ від часу осадження в тонких плівках CdS (1) та CdSe (2).

етап – ріст плівки, що тривав 15–20 хв. (в залежності від необхідної товщини). На цьому етапі підкладка знаходилася за нижчих температур ніж джерело. Четвертий етап – охолодження до кімнатної температури.

2.3 Метод високочастотного магнетронного напылення

Тонкі плівки CdTe, CdSe та CdS осаджували на кварцові підкладки розміром $16 \times 8 \times 1.1$ мм³ методом високочастотного магнетронного напылення (13.6 МГц) з використанням ВУП-5М (Selmi, Україна). Мішенню слугував монокристалічний диск 99.999 % (CdS) і 99.99 % (CdTe) чистоти та комерційна мішень CdSe із заявленою чистотою 99.99 %. Товщина мішеней 2 мм, діаметр – 40 мм. Відстань від мішені до підкладки становила 75 мм. Початок і кінець процесу контролювалися за допомогою рухомого затвора.

Перед процесом осадження камеру відкачували до тиску газу менше $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Заявлених умов можливо досягнути використавши поліфеніловий ефір 5Ф4Е, який забезпечує низький парціальний тиск пари ($9 \cdot 10^{-7}$ Па). Осадження плівок відбувалося за тиску аргону (Ar) 1.0-1.3 Па. Контроль температури підкладки здійснювали за допомогою ПІД-регулятора, який також контролював швидкість нагріву і охолодження і забезпечував температурний режим осадження.

3. Методика експериментальних досліджень тонких плівок

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури досліджували за даними рентгенівської дифракції (XRD) з використанням дифрактометра DRON-2.0M при кімнатній температурі з випромінюванням Fe K α ($\lambda = 1.936087$ Å). Для аналізу хімічного складу матеріалів використовували дослідження рентгенівської флуоресцен-

тної спектроскопії (XRF).

Товщину плівок вимірювали на профілометрі Veeco, модель Dektak 8.

Спектральні залежності оптичного пропускання отриманих зразків вимірювали при кімнатній температурі за допомогою спектрометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes).

4. Результати та обговорення

4.1 Тонкі плівки халькогенідів кадмію осаджені методом хімічного поверхневого осадження

Осадження плівок відбувається через неоднорідне зростання сполуки на поверхні підкладки шляхом передачі тепла робочому розчину. Неоднорідне зростання переважає перед однорідним завдяки тепловій стимуляції хімічної активності на теплішій поверхні. Як наслідок, отримуємо високу частку кадмію з розчину в плівці (див. рис. 1). Витік тепла з розчину в навколишнє середовище допомагає зберегти сприятливі умови для неоднорідного росту плівки за час, необхідний для осадження плівки. Після нагрівання пластину знімають, а поверхню промивають дистильованою водою і сушать на повітрі.

Експериментально реалізовано осадження тонких плівок CdSe та CdS з різними часами (2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 та 6 хвилин) з метою встановлення оптимальних режимів, які забезпечуватимуть близьке до стехіометричного співвідношення елементів. Встановлено, що оптимальним часом для осадження тонких плівок CdS та CdSe є 240 (4 хв.) та 360 (6 хв.) секунд, відповідно. Для підтвердження даного висновку було проведено XRF аналіз, результати якого представлено в таблиці 1.

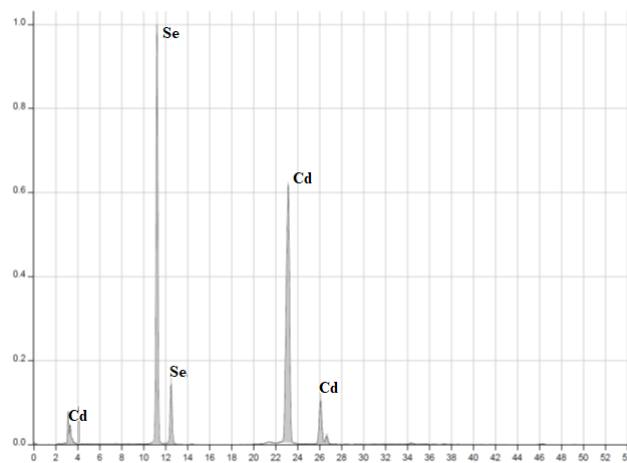


Рис. 2: XRF спектр тонкої плівки CdSe осадженої методом ХПО.

Фазовий аналіз (див. рис. 2) та уточнення кристалічної структури (див. рис. 3) проводили, використовуючи дані рентгенівської дифракції за кімнатної температури.

ри. З XRD результатів тонких плівок було виявлено низьку кристалічність. Встановлено що тонкі плівки CdSe та CdS, осаджені методом ХПО, потребують додаткової термічної обробки. Осадження тонких плівок CdTe методом ХПО не проводилось.

Табл. 1: Результати XRF аналізу тонких плівок CdSe та CdS.

	CdSe	CdS	CdSe	CdS
%	Масові відсотки		Атомні відсотки	
Cd	49.0014±0.0886	85.4206±0.6328	0.404	0.626
Se	50.9986±0.1108	–	0.596	–
S	–	14.5794±1.5184	–	0.374

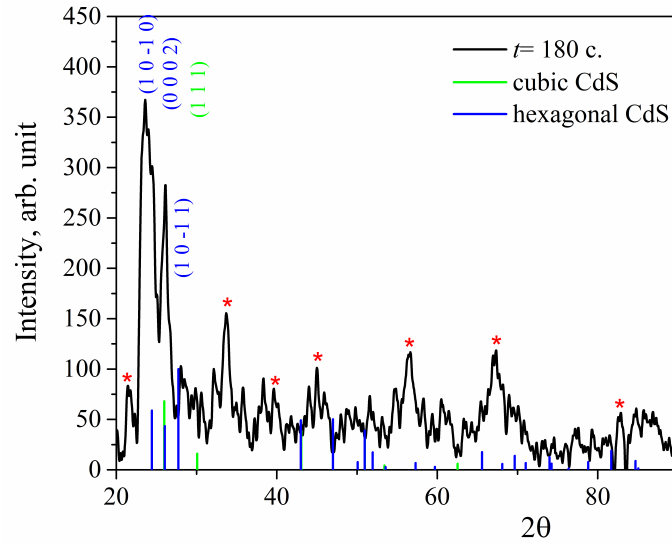


Рис. 3: XRD тонкої плівки CdS осадженої методом ХПО.

Залежності оптичного пропускання $T(\lambda)$ тонких напівпровідникових плівокових CdS в спектральному діапазоні 400–900 нм приведено на рис. 4. Спостерігаємо зменшення абсолютної величини оптичного пропускання з ростом товщини плівок (часу осадження). Інтегральну величину оптичного пропускання (T_{aver}) тонких плівок визначали з допомогою співвідношення (1).

$$T_{aver} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda \quad (1)$$

де T_{aver} – інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль a - b ($a=400$ нм, $b=900$ нм).

З рис. 5 спостерігаємо, що у випадку тонких плівок CdS залежність інтегральної величини оптичного пропускання від часу осадження описується лінійною залежністю (див. деталі на легенді до рис. 5).

Оптична ширина забороненої зони відома як мінімальна енергія, необхідна напівпровідниковому матеріалу для збудження електрона, може бути обчислена із спектру пропускання. Значення ширини оптичної забороненої зони можна встановити методом першої похідної спектральної залежності спектру пропускання [18]. Оптична ширина забороненої зони визначається із положення екстремумів на спектральній залежності першої похідної коефіцієнта пропускання $dT/d\lambda$. Положення головного максимуму відповідає ширині забороненої зони (E_g) і визначається з результатів його Гаусової апроксимації.

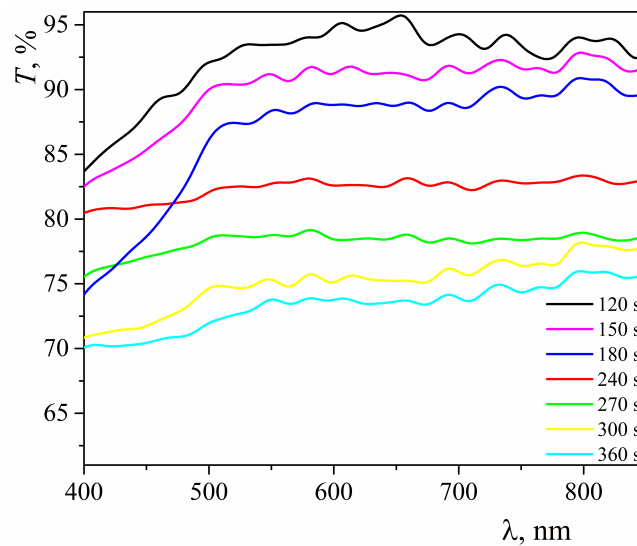


Рис. 4: Спектри оптичного пропускання тонких плівок CdS осаджених методом ХПО.

Залежність оптичної ширини забороненої зони від часу осадження (товщини) плівок CdS представлено на рис. 6. Спостерігаємо, що край фундаментального поглинання зміщується в сторону високих енергій із зменшенням часу осадження (товщини) плівок CdS. Дані результати вказують на те, що існує тенденція до неминучого звуження ширини забороненої зони із збільшенням товщини плівки, а край поглинання зазнає червоного зсуву в товстіших плівках. Ця поведінка пояснюється змінами концентрації носіїв заряду (N) [19–22]. Зменшення N з товщиною можна пояснити збільшенням розміру зерна та покращенням кристалічної якості [20–23].

За достатньо малих товщин плівки важливу роль можуть відігравати два фактори: малий розмір кристалітів та їх кількість на одиницю площі підкладки [23]. Крім того, можна очікувати, що E_g^{opt} зменшується зі збільшенням товщини плівки, оскільки можуть утворюватися кристалічні дефекти, які створюють локалізовані стани, які змінюють ефективний рівень Фермі через збільшення концентрації носіїв заряду [20]. Зразки меншої товщини повинні містити набагато більше дефектів, які

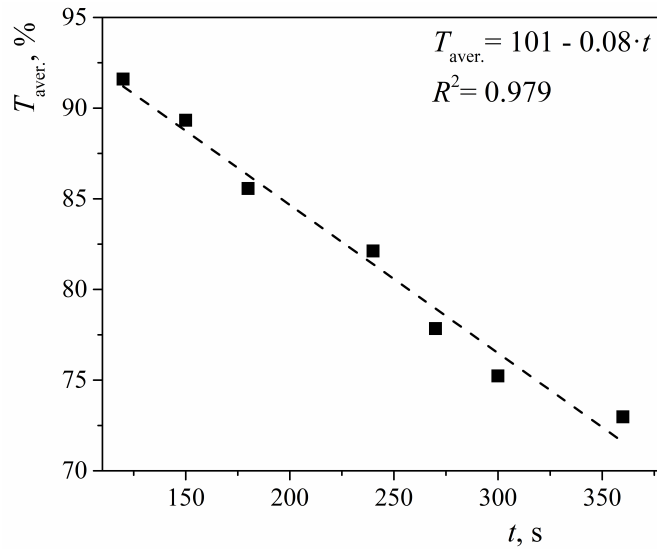


Рис. 5: Залежність інтегральної величини оптичного пропускання від часу осадження тонких плівок CdS.

можуть бути важливим джерелом вільних носіїв заряду. Зі збільшенням розміру зерна кількість дефектів деякою мірою зменшується, що призводить до зменшення густини вільних носіїв заряду [23].

Результати оптичних вимірювань для тонких плівок CdSe осаджених методом ХПО не дозволили встановити основні енергетичні параметри для проведення їх детального аналізу (не приводяться). Це може бути обумовлено необхідністю значно вищого часу осадження тонких плівок, як 360 секунд (див. рис. 1).

4.2 Тонкі плівки халькогенідів кадмію осаджені методом квазізамкненого об'єму

Для одержання плівок халькогенідів кадмію встановлювались температурні режими які подано в таблиці 2. Температурні режими росту ($T_{дж}$, $T_{ос}$), було обрано на основі термодинамічного аналізу складу парової фази і масоперенесення, які передбачали проведення процесу вирощування в умовах близьких до рівноважних. Даний метод є одним із найбільш оптимальних для осадження плівок товщиною декілька мікрометрів. В зв'язку з цим не проводиться осадження тонких плівок CdS методом КЗО (див. обговорення вище). Іншою перевагою заявленого методу осадження напівпровідникових плівок є отримання зразків із переважаючою орієнтацією, за умови використання орієнтованих підкладок.

Детальніше про структурні та оптичні властивості тонких плівок CdTe та CdSe осаджених методом КЗО приведено в [24, 25]. Зазначимо, що ці тонкі плівки володіють значно вищою полікристалічністю та оптичною якістю в порівнянні з плівками осадженими методом ХПО.

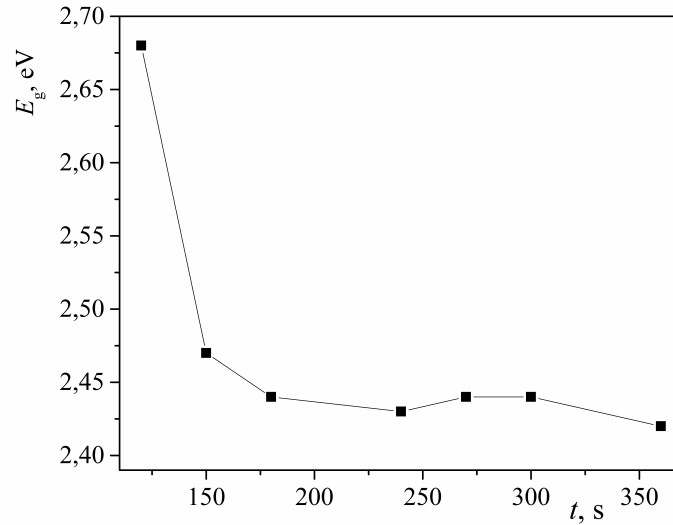


Рис. 6: Залежність оптичної ширини забороненої зони від часу осадження тонких плівок CdS.

Табл. 2: Температурні режими для осадження тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$ методом КЗО.

Сполука	Підкладка	$T_{дж}, K$	$T_{ос}, K$	$t_{осадження}, ХВ.$
CdTe	Скло/ITO	~860	~770	15
CdSe	Кварц	~900	~700	15

4.3 Тонкі плівки халькогенідів кадмію осаджені методом високочастотного магнетронного напилення

Товщину плівок CdTe, CdSe і CdS було визначено методом профілометрії. Одержана залежність товщини плівки d , від часу осадження, може бути екстрапольована лінійною функцією (див. рис. 7). З графіка екстраполяції розраховано середню швидкість осадження плівки, значення якої подано в таблиці 3.

Детальніше про структурні та оптичні властивості тонких плівок CdTe, CdSe та CdS осаджених методом ВЧ- магнетронного напилення приведено в [15, 26, 27]. Зазначимо, що ці тонкі плівки володіють значно вищою полікристалчністю та оптичною якістю в порівнянні з плівками осадженими методом ХПО. Порівняння використаних методів в даному дослідженні дозволяє встановити, що метод ВЧ- магнетронного напилення є найбільш оптимальним, оскільки він дозволяє осадити тонкі плівки малої товщини (перевага над методом КЗО), високої структурної і оптичної якості (перевага над методом ХПО).

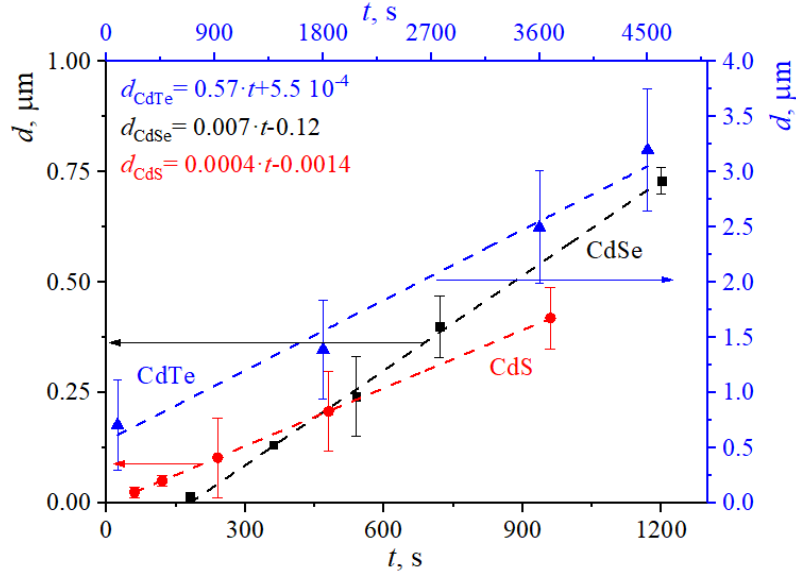


Рис. 7: Залежність товщини плівок від часу осадження для бінарних сполук халькогенідів кадмію (інформація подана на легенді рисунку).

Табл. 3: Фізико-технічні параметри осадження тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$ методом ВЧ-магнетронного осадження.

Сполука	Підкладка	$T_{\text{підкладки}}$, К	Середня швидкість осадження плівки, $\text{\AA}/\text{с}$
CdTe	Кварц	489	~ 0.57
CdSe	Кварц	530	~ 7
CdS	Скло	573	~ 4.1

5. Висновки

Проведено осадження тонких плівок халькогенідів кадмію (CdTe, CdSe та CdS) методами ХПО, КЗО та ВЧ-магнетронного напылення. Встановлено основні фізико-технологічні режими формування тонких плівок халькогенідів кадмію, що забезпечують їх рівномірний розподіл на підкладці. Проведено дослідження структурних і оптичних параметрів тонких плівок CdSe і CdS осаджених методом ХПО. Встановлено залежність інтегральної величини оптичного пропускання та ширини забороненої зони від часу осадження (товщини) плівки. Виявлено, що тонкі плівки CdSe і CdS, осаджені методом ХПО, володіють низькою полікристалічністю і потребують додаткової термічної характеристики. Натомість, плівки осаджені методами КЗО і ВЧ-магнетронним напылення володіють значно кращою оптичною якістю в порівнянні з плівками осадженими методом ХПО. Встановлено, що для тонких плівок

CdTe, CdSe та CdS осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення залежність товщини від часу осадження описується лінійною функцією.

Подяка

Дослідження виконано за підтримки Національного фонду досліджень України (проект № 2022.01/0163).

1. Kurilo I. V. Morphology, elemental composition, and mechanical properties of polycrystalline CdTe layers / I. V. Kurilo, H. A. Ilchuk, S. V. Lukashuk, I. O. Rudyi, V. O. Ukrainets, N. V. Chekaylo // *Semiconductors*. – 2011. – Vol.45(12). – P. 1531–1537. doi: 10.1134/S1063782611120086.
2. Medvedev S.A. Photoconductivity of the coarse-grained polycrystals of CdTe / S. A. Medvedev, Yu. V. Klevkov, C. A. Kolosov, V. S. Krivobok, A. F. Plotnikov // *Fiz. Tekhn. Poluprov.* – 2002. – Vol.36(8). – P. 937–940. doi: 10.1134/1.1500463.
3. Sermakasheva N. L. Microwave photoconductivity and photodielectric effect in thin PbS films obtained from thiocarbamide coordination compounds / N. L. Sermakasheva, G. F. Novikov, Yu. M. Shul'ga, V.N. Semenov // *Semiconductors*. – 2004. – Vol.38(4). – P. 380–386. doi: 10.1134/1.1734662.
4. Kashuba A. Basic physical properties of thin films of cadmium chalcogenides / A. Kashuba, I. Semkiv, O. Kushnir // LAP Lambert Academic Publishing. – 2021. – Riga, Latvia.
5. Romeo N. Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells / N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari // *Mater. Chem. Phys.* – 2000. – Vol.66(2). – P. 201–206. doi: 10.1016/S0254-0584(00)00316-3.
6. Basola B. M. Brief review of cadmium telluride-based photovoltaic technologies / B. M. Basola, B. McCandless // *J. Photon. Energy*. – 2014. – Vol.4(1). – P. 040996. doi: 10.1117/1.JPE.4.040996.
7. Romeo N. Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells / N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podesta // *Sol. Energy*. – 2014. – Vol.77(6). – P. 795–801. doi: 10.1016/j.solener.2004.07.011.
8. Paudel N. R. Close-space sublimation grown CdS window layers for CdS/CdTe thin-film solar cells / N. R. Paudel, C. Xiao, Y. Yan // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2014. – Vol.25(4). – P. 1991–1998. doi: 10.1007/s10854-014-1834-1.
9. Averin S. V. Metal-semiconductor-metal photodiodes based on ZnCdS/GaP wide-gap heterostructures / S. V. Averin, P. I. Kuznetsov, V. A. Zhitov, N. V. Alkeev, V. M. Kotov, L. Y. Zakharov, N. B. Gladysheva // *Techn. Phys.* – 2012. – Vol.57(11). – P. 1514–1518. doi: 10.1134/S1063784212110047.
10. Bhattacharya R. N. High efficiency thin-film CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ photovoltaic cells using a Cd_{1-x}Zn_xS buffer layer / R. N. Bhattacharya, M. A. Contreras, B. Egaas, R. N. Noufi, A. Kanevce, J. R. Sites // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol.89(25). – P. 253503. doi: 10.1063/1.2410230.

11. Oladeji I. O. Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application / I. O. Oladeji, L. Chow // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol.474(1–2). – P. 77–83. doi: 10.1016/j.tsf.2004.08.114.
12. Mahmood W. Optical and electrical studies of CdS thin films with thickness variation / W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. Haq // *Optik*. – 2018. – Vol.158. – P. 1558–1566. doi: 10.1016/j.ijleo.2018.01.045.
13. Bosio A. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications / A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2006. – Vol.52(4). – P. 247–279. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001.
14. McCandless B.E. Processing options for CdTe thin film solar cells / B.E. McCandless, K.D. Dobson // *Sol. Energy*. – 2004. – Vol.77(6). – P. 839–856. doi: 10.1016/j.solener.2004.04.012.
15. Petrus R. Yu. Optical-energy properties of CdS thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska // *Opt. Spectrosc.* – 2019. – Vol.126(3). – P. 220–225. doi: 10.1134/S0030400X19030160
16. Ilchuk G. A. Growth of thin CdS films on glass substrates via reaction of thiourea with cadmium acetate in aqueous solution / G. A. Ilchuk, I. V. Kurilo, V. V. Kusnez, R. Yu. Petrus, P. I. Shapoval, R. R. Guminilovich, M. V. Partyka, S. V. Tokarev // *Inorg. Mater.* – 2014. – Vol.50(8). – P. 762–767. doi: 10.1134/S0020168514080093.
17. Guminilovich R. R. Chemical surface deposition and growth rate of thin CdSe films / R. R. Guminilovich, P. I. Shapoval, I. I. Yatchyshyn, G. A. Ilchuk, V. V. Kusnez // *Russian J. Appl. Chem.* – 2013. – Vol.86(5). – P. 696–702. doi: 10.1134/S1070427213050157.
18. Delice S. Temperature dependence of band gaps in sputtered SnSe thin films / S. Delice, M. Isik, H. H. Gullu, M. Terlemozoglu, S. O. Bayrakli, M. Parlak, N.M. Gasanly // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – Vol.131. – P. 22–26. doi: 10.1016/j.jpcs.2019.03.004.
19. Khammass Khalaf M. Influence of nanocrystalline size on optical band gap in CdSe thin films prepared by DC sputtering / M. Khammass Khalaf, B. A. M. ALhilli, A. I. Khudiar, A. Abd Alzahra // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Application*. – 2016. – Vol.18. – P. 59–66. doi: 10.1016/j.photonics.2016.01.001.
20. Prakash D. Thickness-dependent dispersion parameters, energy gap and nonlinear refractive index of ZnSe thin films / D. Prakash, E. R. Shaaban, M. Shapaan, S. H. Mohamed, A. A. Othman, K. D. Verma // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol.80. – P. 120–126. doi: 10.1016/j.materresbull.2016.03.039.
21. Goktas A. Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol-gel technique / A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I. H. Mutlu // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2012. – Vol.23. – P. 1361–1366. doi: 10.1007/s10854-011-0599-z.
22. Bouderbala M. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films / M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – Vol.403. – P. 3326–3330. doi: 10.1016/j.physb.2008.04.045.
23. Shaalan M. S. The optical constants of CdSe thin films in the visible and near-IR / M. S. Shaalan, R. Muller // *Solar Cells*. – 1990. – Vol.28. – P. 185–192. doi:

- 10.1016/0379-6787(90)90052-7
24. Ilchuk H. Optical-energy properties of CdSe thin film / H. Ilchuk, R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2020. – Vol.699(1). – P. 1–8. doi: 10.1080/15421406.2020.1732532.
 25. Ilchuk H. A. Optical-energy properties of the bulk and thin-film cadmium telluride (CdTe) / H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2018. – Vol. 16(3). – P. 519–533. doi: 10.15407/nnn.16.03.519.
 26. Petrus R. Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska // *Functional Materials*. – 2020. – Vol. 27. – P. 342–347. doi:10.15407/fm27.02.342
 27. Kashuba A. I. Optical properties of CdSe thin films with different thicknesses obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / A. I. Kashuba, H. A. Ilchuk, I. V. Semkiv, B. Andriyevsky, Y. M. Storozhuk, R. Y. Petrus // *Romanian Journal of Physics*. – 2023. – Vol.68(5-6). – P. 204(17).

References

1. I. V. Kurilo, H. A. Ilchuk, S. V. Lukashuk, I. O. Rudyi, V. O. Ukrainets, N. V. Chekaylo, *Semiconductors*. **45**(12), 1531–1537 (2011). doi: 10.1134/S1063782611120086.
2. S. A. Medvedev, Yu. V. Klevkov, C. A. Kolosov, V. S. Krivobok, A. F. Plotnikov, *Fiz. Tekhn. Poluprov.* **36**(8), 937–940 (2002). doi: 10.1134/1.1500463.
3. N. L. Sermakasheva, G. F. Novikov, Yu. M. Shul'ga, V.N. Semenov, *Semiconductors*. **38**(4), 380–386 (2004). doi: 10.1134/1.1734662.
4. A. Kashuba, I. Semkiv, O. Kushnir, LAP Lambert Academic Publishing, Riga, Latvia (2021).
5. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, *Mater. Chem. Phys.* **66**(2), 201–206 (2000). doi: 10.1016/S0254-0584(00)00316-3.
6. B. M. Basola, B. McCandless, *J. Photon. Energy*. **4**(1), 040996 (2014). doi: 10.1117/1.JPE.4.040996.
7. N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podesta, *Sol. Energy*. **77**(6), 795–801 (2014). doi: 10.1016/j.solener.2004.07.011.
8. N. R. Paudel, C. Xiao, Y. Yan, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25**(4), 1991–1998 (2014). doi: 10.1007/s10854-014-1834-1.
9. S. V. Averin, P. I. Kuznetsov, V. A. Zhitov, N. V. Alkeev, V. M. Kotov, L. Y. Zakharov, N. B. Gladysheva, *Techn. Phys.* **57**(11), 1514–1518 (2012). doi: 10.1134/S1063784212110047.
10. R. N. Bhattacharya, M. A. Contreras, B. Egaas, R. N. Noufi, A. Kanevce, J. R. Sites, *Appl. Phys. Lett.* **89**(25), 253503 (2006). doi: 10.1063/1.2410230.
11. I. O. Oladeji, L. Chow, *Thin Solid Films*. **474**(1–2), 77–83 (2005). doi: 10.1016/j.tsf.2004.08.114.
12. W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. Haq, *Optik*. **158**, 1558–1566 (2018). doi: 10.1016/j.ijleo.2018.01.045.

13. A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **52**(4), 247–279 (2006). doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001.
14. B. E. McCandless, K. D. Dobson, *Sol. Energy.* **77**(6), 839–856 (2004). doi: 10.1016/j.solener.2004.04.012.
15. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska, *Opt. Spectrosc.* **126**(3), 220–225 (2019). doi: 10.1134/S0030400X19030160.
16. G. A. Ilchuk, I. V. Kurilo, V. V. Kusnezh, R. Yu. Petrus, P. I. Shapoval, R. R. Gumini-
nilovich, M. V. Partyka, S. V. Tokarev, *Inorg. Mater.* **50**(8), 762–767 (2014). doi:
10.1134/S0020168514080093.
17. R. R. Guminiyovych, P. I. Shapoval, I. I. Yatchyshyn, G. A. Ilchuk, V. V. Kusnezh,
Russian J. Appl. Chem. **86**(5), 696–702 (2013). doi: 10.1134/S1070427213050157.
18. S. Delice, M. Isik, H. H. Gullu, M. Terlemozoglu, S. O. Bayrakli, M. Parlak,
N. M. Gasanly, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **131**, 22–26 (2019). doi:
10.1016/j.jpcc.2019.03.004.
19. M. Khammass Khalaf, B. A. M. ALhilli, A. I. Khudiar, A. Abd Alzahra, *Photonics
and Nanostructures - Fundamentals and Application.* **18**, 59–66 (2016). doi:
10.1016/j.photonics.2016.01.001.
20. D. Prakash, E. R. Shaaban, M. Shapaan, S. H. Mohamed, A. A. Othman,
K. D. Verma, *Materials Research Bulletin.* **80**, 120–126 (2016). doi:
10.1016/j.materresbull.2016.03.039.
21. A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I. H. Mutlu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23**,
1361–1366 (2012). doi: 10.1007/s10854-011-0599-z.
22. M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui,
M. Zerdali, *Physica B: Condensed Matter.* **403**, 3326–3330 (2008). doi:
10.1016/j.physb.2008.04.045.
23. M. S. Shaalan, R. Muller, *Solar Cells.* **28**, 185–192 (1990). doi: 10.1016/0379-
6787(90)90052-7.
24. H. Ilchuk, R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, *Molecular Crystals and
Liquid Crystals.* **699**(1), 1–8 (2020). doi: 10.1080/15421406.2020.1732532.
25. H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmii-
ovska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* **16**(3), 519–533 (2018). doi:
10.15407/mn.16.03.519.
26. R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska, *Functional Materials.* **27**,
342–347 (2020). doi: 10.15407/fm27.02.342.
27. A. I. Kashuba, H. A. Ilchuk, I. V. Semkiv, B. Andriyevsky, Y. M. Storozhuk,
R. Y. Petrus, *Romanian Journal of Physics.* **68**(5-6), 204(17) (2023).

Статтю отримано: 16.09.2023
Прийнято до друку: 17.10.2023

PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL CONDITIONS OF THE DEPOSITION OF THIN FILMS OF CADMIUM CHALCOGENIDES BY THE METHOD OF CSD, CSS AND RF- MAGNETRON SPUTTING

H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv,
R. R. Guminilovych

*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera St., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: andrii.i.kashuba@lpnu.ua*

Thin films of cadmium chalcogenides (CdX , with $X = \text{S}, \text{Se}$ and Te) represent a large $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group of crystalline materials that reveal a canonical semiconducting behavior. These materials embrace large and important research field because of their wide application potential in various fields of optoelectronic devices. CdTe semiconductor has proven to be a leading compound for manufacturing cost-effective second-generation photovoltaic devices. When forming high-efficiency heterojunctions based on p -CdTe used as window layers of solar batteries, cadmium sulfide (CdS) is mainly employed. CdS is characterized by a high absorbance and high photoconductivity in the visible region. The occurrence of photocurrent is negatively affected by the lattice mismatch between CdTe and CdS layers. Despite the formation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ($\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$) solid solutions between CdTe and CdS layers which reduce the lattice mismatch the high defect density causes a loss of efficiency. The use of CdSe can be an alternative solution to the problems originating from CdTe/CdS junction. Up to date, a great number of different techniques have been developed for preparing thin films of cadmium chalcogenides. These are physical vapor deposition, sputtering, spray pyrolysis, electro-deposition, close-space sublimation (CSS), etc. In this work, results of the physical and technological modes of deposition of thin films of cadmium chalcogenides by CSD, CSS and RF magnetron sputtering are present. For deposited films, structural (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analysis was carried out, optical transmission spectra of the films were measured. The dependence of the optical band gap on the thickness (deposition time) of the thin film was established. Correlation analysis of methods of deposition of thin films of cadmium chalcogenides based on the results of XRD and optical transmission analysis was carried out.

Key words: thin film, cadmium chalcogenides, CSD, CSS, RF magnetron sputtering, optical transmission, band gap.