




ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК CdSe, ВІДПАЛЕНИХ В АТМОСФЕРІ CdCl₂

Г. Ільчук¹, А. Кашуба¹ , Р. Петрусь¹ , І. Семків¹ , В. Гайдучок²

¹Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com

²НВП "Електрон-Карат",
вул. Стрийська, 202, Львів, 79031, Україна

(Отримано 10 червня 2020 р.; в остаточному вигляді — 30 липня 2020 р.; прийнято до друку — 31 липня 2020 р.;
опубліковано онлайн — 07 вересня 2020 р.)

Наведено результати експериментальних досліджень оптичних властивостей тонкої плівки CdSe, відпаленої в атмосфері CdCl₂. Синтезували тонку плівку CdSe методом квазізамкненого об'єму на підкладку ІТО/скло. Дослідження якості отриманої плівки проведено з використанням растрової електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу. Експериментально отримано спектри оптичного пропускання та відбивання. На основі отриманих експериментальних результатів визначено спектральну поведінку оптичних функцій (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$ і діелектричні функції $\epsilon(\lambda)$) та оптичну ширину забороненої зони. Аналіз дисперсії показника заломлення проведено з допомогою одноосциляційної моделі. На основі спектральної залежності показника заломлення встановлено енергію одиночного осцилятора та енергію дисперсії. Також розраховано оптичні параметри досліджуваних матеріалів, як-от: інтегральна величина пропускання, нульова та високочастотна діелектрична константа, співвідношення щільності станів носіїв заряду до їхньої ефективної маси в зоні провідності, параметри Коші та Зельмаера.

Ключові слова: тонкі плівки, оптична ширина забороненої зони, оптичні функції, пропускання, діелектричні функції.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.3705>

І. ВСТУП

З огляду на тенденції розвитку сучасної електронної техніки, найбільший інтерес для практичного використання становлять не масивні кристали, а полікристалічні плівки напівпровідників. Порівняно з монокристалами й епітаксійними структурами технологічний процес отримання полікристалічних плівок простіший і продуктивніший, не вимагає застосування прецизійної ростової апаратури й дорогих монокристалічних підкладок. Усе це здешевлює напівпровідниковий матеріал і створювані на його основі прилади.

Серед бінарних напівпровідників групи $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ дослідники найбільше уваги приділяють халькогенідам кадмію [1–10] (CdS, CdSe та CdTe) завдяки їх використанню в широкому спектрі приладів — у приладах оптоелектроніки, акустоелектроніки, лазерної техніки, детектування йонізуючих випромінювань. Важлива особливість CdS і CdSe полягає в наявності завжди n -типу провідності незалежно від умов отримання й легування. На відміну від них, телурид кадмію може мати електропровідність як n -, так і p -типу в залежності від методу одержання і типу легуючих домішок. Увага багатьох дослідників зосереджена на отриманні й дослідженні властивостей плівок полікристалічного CdTe, як одного з найперспективніших матеріалів для створення економічно вигідних сонячних елементів. Зауважимо, що у виготовленні тонкоплівкових сонячних елементів важливу роль відіграє вибір матеріалу оптичного "вікна". Установле-

но, що найефективнішим матеріалом оптичного вікна для сонячних елементів на основі поглинального шару p -CdTe та Cu(In,Ga)Se₂ є широкозонний напівпровідник n -CdS. Сульфід кадмію має високу fotocутливість і задовільну ширину забороненої зони ($E_g = 2.39$ eV [11]). Наукові пошуки альтернативних матеріалів для оптичного вікна, які не давали б токсичних відходів в процесі виробництва та утилізації сонячних елементів привела до таких сполук як ZnO, ZnSe та ін. [12, 13], однак жодна з них не забезпечила ефективності сонячних елементів аналогічної до CdS/CdTe.

Останніми роками тонкі плівки CdSe досліджують для можливого використання як оптичного вікна чи поглинального шару в сонячних елементах на основі CdTe для збільшення густини струму короткого замикання [14, 15]. Плівки CdSe можуть мати кубічну [16], гексагональну [17] або змішану (кубічна й гексагональна одночасно) [18] кристалічну структуру залежно від методів та умов їх отримання. Для здійснення кристалічної фазової трансформації некристалічних плівок CdSe [19] чи плівок, що мають структуру цинкової обманки [20], у структуру вюрциту провідять їх термічний відпал. Характерною особливістю полікристалічних плівок є наявність міжзернових меж, які являють собою лінійні дефекти кристалічної будови й сильно впливають на фізичні властивості плівок. Пасивація міжзернових меж плівок зазвичай приводить до підвищення продуктивності пристроїв на їхній основі.

Плівки халькогенідів кадмію можна одержувати як фізичними, так і хімічними методами, і нема жодного оптимального методу отримання напівпровіднико-



вих плівок, який би задовольняв усі вимоги. Вибір конкретного методу ґрунтується на властивостях, які повинні мати синтезовані плівки, і залежить від обмежень у виборі підкладок, сумісності технологічних процесів, що протікають із застосуванням цього методу, та економічної доцільності. Недоліками фізичних методів є необхідність використання дорогих вакуумних установок, високої температури і складність реалізації осадження плівок матеріалів на великих площах. Методи хімічного осадження тонких плівок позбавлені цих недоліків, однак плівки, одержані хімічним осадженням, значно поступаються в гомогенності, стехіометрії, кристалічності плівкам, одержаним фізичними методами. Серед недорогих фізичних методів особливу увагу заслуговує метод конденсації плівок у квазізамкненому об'ємі (КЗО). Він дозволяє отримувати структурно досконалі плівки халькогенідів кадмію з добре контрольованою стехіометрією в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [17].

Широке застосування халькогеніди кадмію отримали як матеріали для елементів сонячної енергетики. Переважно тонкопліткові сонячні елементи виготовляються з аморфного кремнію, халькогенідів кадмію (CdTe, CdSe, CdS) або селенідів з додаванням індію/міді або галію/міді.

Сонячні панелі на основі аморфних тонких плівок найдешевші, однак вони мають низький коефіцієнт корисної дії (ККД) [5, 21]. Натомість використання полікристалічних тонких плівок дає змогу підвищити ККД сонячної панелі, а розроблення комбінації системи тонких плівок (CdTe–CdSe) дозволяє впроваджувати в панель шари із заздалегідь заданими особливостями.

Отже, отримання якісних полікристалічних тонких плівок є одним із головних завдань сьогодення. Незважаючи на метод одержання тонких плівок, вони не характеризуються високим ступенем кристалічності. Тому більшість методів синтезу потребують після ростового термічного відпалу плівок у різних середовищах, що приводить до перекристалізації та дозволяє підвищити якість полікристалічних плівок. Знання спектральної поведінки їхніх оптичних функцій і основних оптичних параметрів є однією з основних інформацій, що використовується під час розробок та моделювання майбутніх приладових структур. З огляду на наведену вище аргументацію, метою цієї роботи було отримати полікристалічні тонкі плівки CdSe та дослідити вплив відпалу в атмосфері CdCl₂ на їхні оптичні функції.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тонку плівку CdSe отримано методом КЗО за тиску залишкових газів $1 \cdot 10^{-6}$ Тор. Температура джерела й підкладки становила 900 і 700 К відповідно. Температуру контролювали за допомогою PID-регулятора температури PE-202 з використанням тер-

момари типу "К". Осадження проводили на підкладку ІТО/скло. Діаметр підкладки для осадження тонких плівок CdSe становив 14 мм. Перед осадженням плівок поверхню підкладки очищали кип'ятінням у розчині CCl₄ високої чистоти протягом 0.5 год. Деталі отримання тонких плівок CdSe наведено в роботі [17]. Однією з переваг заявленої установки осадження тонких плівок є формування високого вакууму, що дозволяє одержувати якісні, однорідні та без домішкових включень плівки.

У цій роботі пасивацію міжзернових меж реалізовано методом термічної активації плівок в атмосфері CdCl₂ (99.99%, Sigma-Aldrich). Схему установки відпалу плівок CdSe в атмосфері CdCl₂ зображено на рис. 1. Установка для відпалу плівок являє собою кварцову трубу 1, нагрівання якої забезпечують три секції резистивних нагрівачів 2 з незалежним регулюванням температури. Крайні секції підтримують малий градієнт температури щодо робочої центральної секції, що забезпечує ізотермічні умови відпалу та високу точність (до ± 0.25 K) температури в печі.

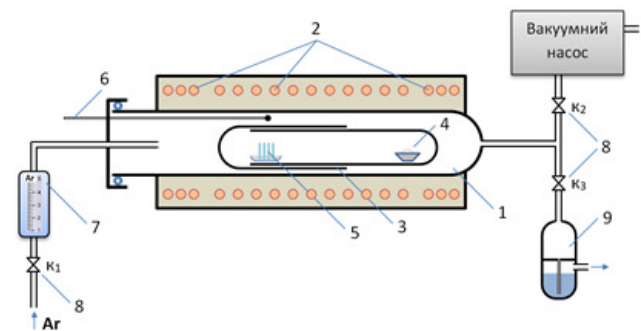


Рис. 1. Схема установки відпалу плівок CdSe в атмосфері CdCl₂: 1. піч, 2. реактор, 3. бокс відпалу, 4. кварцовий човник з дифузантом CdCl₂, 5. кварцова касета зі зразками, 6. термомпара, 7. ротаметр, 8. клапани, 9. рідинний затвор Fig. 1. Experimental installation (schematically) for annealing of CdSe thin films in CdCl₂ atmosphere: 1. furnace, 2. reactor, 3. annealing box, 4. quartz boat with CdCl₂ diffuser, 5. quartz cassette with samples, 6. thermocouple, 7. rotameter, 8. valves, 9. liquid shutter

Термічну активацію плівок CdSe проведено у квазізамкнутому об'ємі (бокс-метод), який є проміжним методом між процесом у відкритій трубці й у запаяній ампулі. Порівняно з дифузією у відкритій трубці бокс-метод менш чутливий до швидкості потоку газу-носія й дозволяє в ширших межах регулювати поверхневу концентрацію дифузанта. Перевагами над відпалом у запаяній ампулі є незначна витрата кварцу завдяки можливості багаторазового застосування напівгерметичного боксу, спрощення технології через відсутність необхідності відпаювання ампул, відсутня небезпека вибуху через розширення газів в ампулі під час відпалу. Бокс відпалу являє собою вставлені одна

в одну кварцову ампулу 3. У середину ампули з меншим діаметром поміщають кварцовий човник з дифузантиом 4 і кварцову касету зі зразками 5. Завантажену ампулу вставляють в ампулу з більшим діаметром, формуючи напівгерметичний контейнер, і зібрану систему поміщають у піч 1. Відпалу передувало триразове відкачування ($5 \cdot 10^{-1}$ Па) кварцової труби й заповнення її аргоном для очищення від залишків повітря. Під час відпалу потік аргону контролювали за допомогою ротаметра 7, а щоб запобігти потраплянню повітря у кварцову трубу печі, використано рідинний затвор 9. Тривалість відпалу становила 120 хв. Щоб забезпечити ефективне перенесення парів CdCl₂, в ділянці розміщення зразків реалізовано незначний градієнт температури. У процесі відпалу температура зразків становила 600 К, а температура джерела CdCl₂ — 620 К.

Морфологію поверхні й елементний склад плівки CdSe досліджено з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И ("Селмі", м. Суми, Україна) з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором (ЕДАР). Аналізували одержану сполуку, використовуючи рентгено-флуоресцентний спектрометр ElvaX Light SDD (Elvatech).

Спектральну залежність оптичного пропускання та відбивання отриманих зразків у видимій та близькій інфрачервоній ділянках досліджували за кімнатної температури з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (крок 0.5 нм). Прилад обладнаний подвійним монохроматором із дифракційними ґратками, дейтерієвим та галогенним джерелом випромінювання, трьома детекторами: ФЕП R928 (УФ/видима ділянка), фотодіоди InGaAs та PbS (ближня ІЧ-ділянка).

Щоб зняти спектри пропускання, спершу виміряли базовий сигнал (100% пропускання оптичної системи приладу) без взірців чи будь-яких перешкод. Відтак на одному з вікон оптичної системи встановили пристосування із взірцем та виміряли пропускання в досліджуваному діапазоні довжин хвиль за нормально-го падіння світлових променів.

Для зняття спектрів відбивання в оптичну систему приладу встановили пристосування з двома дзеркалами, що мають коефіцієнт відбивання, близький до 100%, і виміряли базовий сигнал (100% відбивання оптичної системи приладу) в потрібному діапазоні довжин хвиль. Відтак на місце одного з дзеркал (опорне дзеркало залишається) встановили досліджуваний взірець та виміряли спектр відбивання. Під час вимірювань кут падіння променів був близький до нормального і становив $\alpha = 3^\circ$.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У працях [22, 23] детально проаналізовано оптичні функції та кристалічну структуру отриманих плівок без застосування відпалу та розраховано з перших

принципів електронний енергетичний спектр [17] для тонкої плівки CdSe.

Мікрофотографію фрагмента осажденної плівки CdSe на підкладці ІТО/скло після відпалу в атмосфері CdCl₂ зображено на рис. 2. Бачимо, що поверхня плівки є рівномірно вкритою мікрозернами сполуки CdSe та характеризується однорідним розподілом зерен за розміром, що дозволяє зробити висновок про однорідні умови росту по всій площині підкладки. Рельєф поверхні не плаский, що зумовлено різними швидкостями росту окремих кристалітів з різними орієнтаціями переважного напрямку росту. На поверхні плівки не спостерігаємо окремих зерен, що є наслідком відпалу плівки в атмосфері CdCl₂.

Енергодисперсійний аналіз дозволив встановити елементний склад досліджуваної плівки (див. рис. 3). На основі проведеного аналізу не виявлено сторонніх домішок, а вміст Cd і Se становить 57.47 та 42.53 wt.% відповідно.

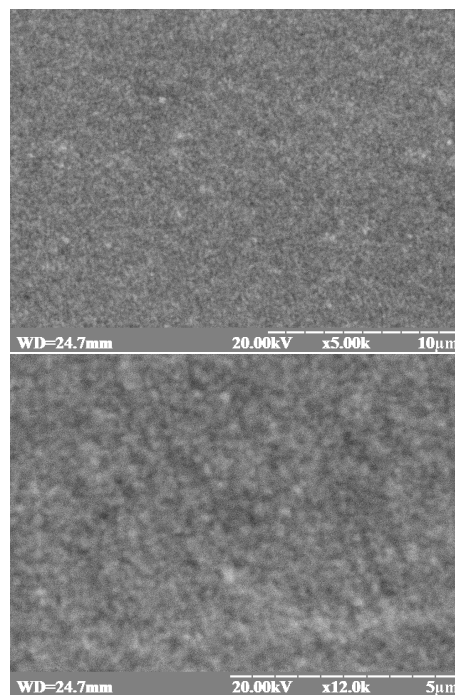


Рис. 2. Морфологія поверхні тонкої плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂

Fig. 2. Morphology of surface for the CdSe thin film after annealed in CdCl₂ atmosphere

На рис. 4 показано спектр пропускання комбінації тонка плівка CdSe-підкладка. Коефіцієнт пропускання сильно залежить від структури плівки, яка визначається методом отримання, товщиною плівки та умовами осадження. Спектри оптичного пропускання тонких плівок демонструють періодичні максимуми й мінімуми, пов'язані з інтерференцією, що вказує на високу структурну досконалість тонких плівок. У разі недосконалої поверхні інтерференційної картини не спостерігаємо через значне розсіяння та дифузне відбиття [24].

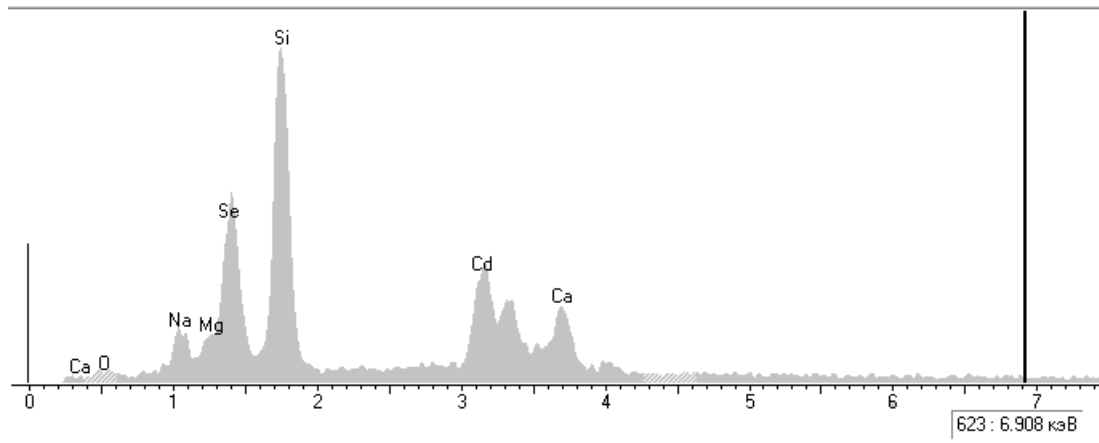


Рис. 3. Елементний склад плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂
 Fig. 3. Energy dispersion of X-rays (EDX) for CdSe thin film after annealed in CdCl₂ atmosphere

Параметр, розмірність	CdSe	CdSe [22, 23]	CdSe [4]	CdSe [29]
	Тонка плівка	Тонка плівка	Тонка плівка	Монокристал
Метод осадження	КЗО	КЗО	КЗО	—
Підкладка	ІТО/Скло	Скло	—	—
E_g , eВ	1.67	1.68	1.672	—
\bar{T} , %	54.01	55.84	—	—
E_0 , eВ	6.34	4.26	3.391	4.0
E_d , eВ	20.17	13.46	13.47	20.6
E_0/E_g	3.79	2.54	2.03	—
β , eВ	0.32	0.21	—	0.32
ε_∞	4.202	5.29	—	—
ε_0	4.18	4.16	—	—
N_c/m^* , c ⁻² Кл ⁻²	$0.424 \cdot 10^{40}$	$1.22 \cdot 10^{46}$	—	—
d , мкм	0.431	1.875	1.21	—

Табл. 1. Кореляційний аналіз оптичних параметрів тонких плівок і монокристала CdSe (усі наведені в таблиці параметри отримано зі спектрів пропускання з використанням методу обвідних).

Table 1. Analysis of the optical parameters for the thin films and single crystals CdSe (all parameters obtained from envelope method)

Інтегральну величину пропускання встановлено з використанням співвідношення (1). \bar{T} — інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль $b - a$ ($a = 300$ нм, $b = 2500$ нм). Отримано значення 54.01%, що близьке для тонкої плівки CdSe без проведення відпалу (55.84% [22]).

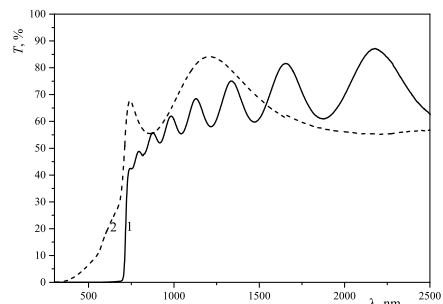
$$\bar{T} = \frac{1}{b - a} \int_a^b T d\lambda. \quad (1)$$

Оптична ширина забороненої зони відома як мінімальна енергія фотона, необхідна для збудження електрона у напівпровідниковому матеріалі, може бути визначена зі спектра пропускання. Для визначення оптичної ширини забороненої зони плівки CdSe ми використовували координати Тауца. Побудувавши

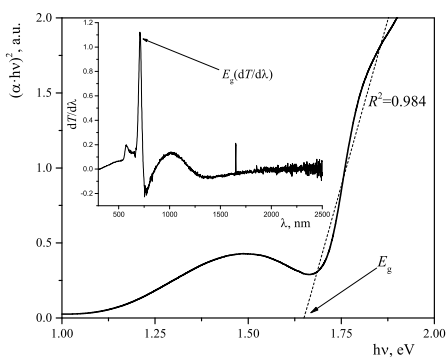
залежність $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергій можна отримати величину прямої оптичної ширини забороненої зони (див рис. 4,б). У результаті отримано величину 1.67 eВ, що відповідає сполучі CdSe [4, 17, 22, 23]. Зазначимо, що відпал плівки в атмосфері CdCl₂ не вплинув на оптичну ширину забороненої зони (див. табл. 1).

Крім того, оптичну ширину забороненої зони визначали з положення максимального піка на спектральній залежності першої похідної коефіцієнта пропускання $dT/d\lambda$ (див рис. 4б, (вставка)). Отримана цим способом оптична ширина забороненої зони становить 1.75 eВ. Можемо спостерігати незначну розбіжність (0.08 eВ) із попереднім способом (визначення оптич-

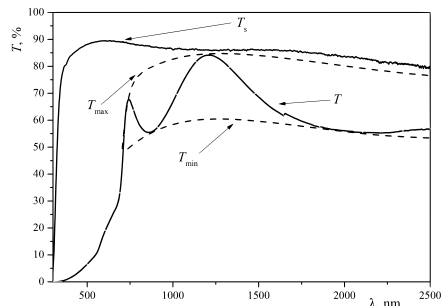
ної ширини забороненої зони з використанням координат Тауца), що характерно для цього методу обчислення [25].



а)



б)



в)

Рис. 4. Спектри оптичного пропускання (а) плівок CdSe до відпалу (1) та після відпалу (2). Спектральна залежність оптичного поглинання в координатах Тауца (б) та перша похідна спектрів пропускання $dT/d\lambda$ (б, вставка). На рисунку (в): T — пропускання структури тонка плівка CdSe-підкладка, T_s — пропускання чистої підкладки, T_{max} і T_{min} — обвідні криві

Fig. 4. Transmission spectra (a) of CdSe thin film before annealed (1) and after annealed (2). The spectral dependence of optical absorption in Tauc coordinates (б) and the first derivate of transmission spectra $dT/d\lambda$. On the figure (в): T — transmission spectra of a thin film-substrate combination, T_s — clean ITO/glass substrate, convert curves for interference maxima — T_{max} and minima — T_{min}

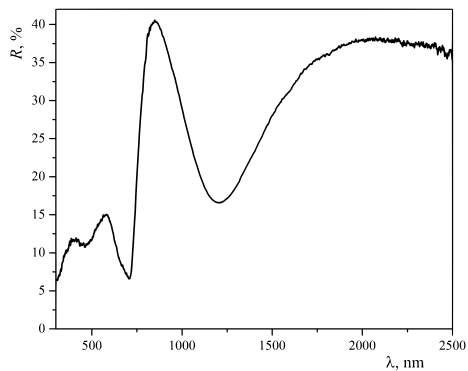
Для монохроматичного випромінювання зв'язок між потоком, який падає на речовину, відбитим, поглинутим і розсіяним середовищем, та потоком, який вийшов із середовища, визначається рівністю (2).

$R(\lambda)$, $S(\lambda)$, $A(\lambda)$, $T(\lambda)$ — спектральні коефіцієнти відбивання, розсіяння, поглинання і пропускання відповідно. Коли центр розсіювання менший за довжину хвилі світла, це явище називається релєївським розсіюванням, і коефіцієнт розсіювання S змінюється пропорційно оберненій величині довжини світлової хвилі в четвертому степені. Тому внесок розсіювання переважно набагато слабший, ніж поглинання, і ним можна знехтувати (3) [26].

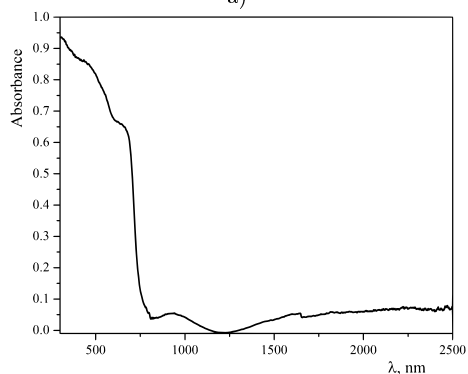
$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) + S(\lambda) = 1. \quad (2)$$

На рис. 5 показано експериментально встановлену спектральну залежність коефіцієнта відбиття. Використовуючи співвідношення (3), розраховали спектральну залежність поглинання тонкої плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂.

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (3)$$



а)



б)

Рис. 5. Спектри оптичного відбиття (а) і поглинання (б) плівок CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂

Fig. 5. Reflection (а) and absorbance (б) spectra of CdSe thin film after annealed in CdCl₂ atmosphere

Показник заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок можна оцінити за спектром пропускання з інтерференційними екстремумами, використовуючи метод обвідних (див. рис. 4,в) [3, 4, 6, 22–24]. Цей спосіб застосований для слабопоглинальної тонкої плівки на повністю прозорій підкладці, яка значно товстіша, ніж тонка плівка (такі умови реалізовані в цій роботі).

Показник заломлення $n(\lambda)$ тонкої плівки CdSe можна обчислити, використовуючи рівняння (4). Підкреслимо, що рівняння (4) дійсне лише в межах прозорості тонкої плівки. Поза межами цієї ділянки показник заломлення можна визначити за допомогою екстраполяції розрахованих даних [3, 4, 6, 22–24]. Показник заломлення підкладки (n_s) визначають за співвідношенням (5). У рівнянні (5), T_s — пропускання підкладки в зоні прозорості.

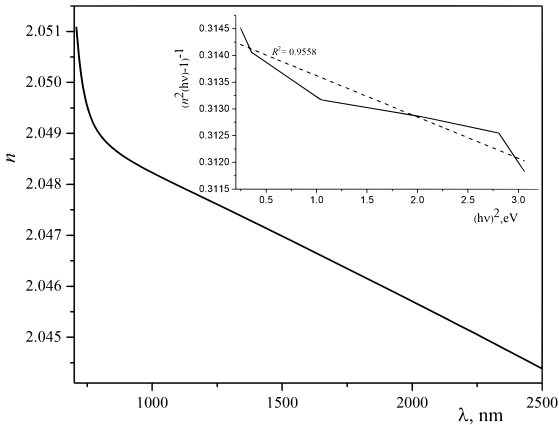


Рис. 6. Спектральна залежність показника заломлення $n(\lambda)$ плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂
 Fig. 6. The spectral dependence of refractive index for CdSe thin films after annealed in CdCl₂ atmosphere

Використавши співвідношення (4) та (5), визначили спектральну поведінку показника заломлення тонкої плівки CdSe. Як бачимо з рисунка 6, показник заломлення зменшується зі збільшенням довжини хвилі, а його дисперсія нормальна [27, 28]. Для детальнішого аналізу спектральної поведінки показника заломлення потрібно використати співвідношення Коші (6), у цьому рівнянні α і β — параметри Коші. Інша модель, яку часто використовують для описання поведінки спектральної залежності показника заломлення, є співвідношення Зельмаера (7), де A і B — параметри Зельмаера. Ці параметри наведені в таблиці 2 для тонких плівок CdSe до [22, 23] та після відпалу в атмосфері CdCl₂. З їх порівняльного аналізу можемо спостерігати зменшення параметрів Коші та Зельмаера після відпалу плівки в атмосфері CdCl₂.

$$n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}},$$

$$N = 2n_s \cdot \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}} + \frac{2n_s^2 + 1}{2}, \quad (4)$$

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\left(\frac{1}{T_s}\right)^2 - 1}, \quad (5)$$

$$n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}, \quad (6)$$

$$n = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}. \quad (7)$$

Використовуючи одноосцилюючу модель [29] та побудувавши спектральну залежність показника заломлення, згідно зі співвідношенням (8) можна отримати енергію одиночного осцилятора (E_0) та енергію дисперсії (E_d). Обидва параметри (E_0 та E_d) можна визначити лінійною апроксимацією залежності $(n^2 - 1)^{-1} = f(h\nu)^2$ (див. рис. 6 (вставка)).

Отримані параметри та їх кореляційний аналіз з іншими відомими роботами подано в таблиці 1. Зауважимо, що отримане значення енергії дисперсії (20.17 еВ) добре корелює з відомим значенням, одержаним для монокристалу (20.6 еВ [29]). Параметр E_d є мірою сили міжзонних оптичних переходів і підпорядковується простому емпіричному співвідношенню $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ (N_c — координаційне число катіона, найближчого до аніона; Z_a — валентність аніона; N_e — ефективне число валентних електронів на аніон (зазвичай $N_e = 8$); β — параметр зв'язку, по суті, двозначний: приймає “йонне” значення $\beta = 0.26 \pm 0.04$ еВ для галогенідів і більшості оксидів; та “ковалентне” значення $\beta = 0.37 \pm 0.05$ еВ для структур типу $A^N B^{8-N}$ [29]).

Для нашого випадку $N_c = 4$, $Z_a = 2$ та $N_e = 8$. Отже, ми маємо “ковалентне” значення параметра зв'язку. Зауважимо, що цей параметр повністю відповідає значенню, отриманому для монокристалу (0.32 еВ [29]). Тому на основі цього параметра можна припустити, що відпал в атмосфері CdCl₂ дозволяє одержати якісну полікристалічну плівку CdSe.

Також із цих параметрів (E_0 та E_d) можна отримати низькочастотну діелектричну константу, використовуючи співвідношення (9). Зазначимо, що відпал в атмосфері CdCl₂ не значно впливає на величину низькочастотної діелектричної константи (див. таблицю 1).

Для встановлення спектральної поведінки коефіцієнта (дійсного (ϵ_1) та уявного (ϵ_2) складників) діелектричної проникності необхідно встановити спектральну поведінку коефіцієнта екстинкції. Тому згідно зі співвідношенням (10) розраховано коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ тонкої плівки CdSe (див. рис. 7). У співвідношенні (10): d — товщина тонкої плівки CdSe. У нашому випадку товщину тонкої плівки визначали зі спектрів оптичного пропускання (див. рис. 4,в) по головних екстремумах з використанням співвідношення (11). У співвідношенні (11): λ_1 і λ_2 — довжини хвиль, що відповідають сусіднім екстремумам спектра пропускання, коефіцієнт $M = 1$ для двох сусідніх екстремумів одного типу (max–max, min–min) і $M = 0.5$ для двох сусідніх екстремумів протилежних типів (max–min, min–max). Так отримано значення товщини тонкої плівки 0.431 ± 0.093 мкм.

Спектральна поведінка показника поглинання показує різке зростання поблизу фундаментального поглинання. Використовуючи коефіцієнт поглинання, можна встановити спектральну поведінку коефіцієнта екстинкції згідно з рівнянням $k = \lambda\alpha(\lambda)/4\pi$ (див. рис. 7 (вставка)). Можемо спостерігати, що коефіцієнт екстинкції також різко зростає поблизу краю фундаментального поглинання.

Знаючи поведінку показника заломлення й коефіцієнта екстинкції, згідно зі співвідношеннями (12) і (13), можна розрахувати спектральну поведінку коефіцієнта (дійсний (ε_1) та уявний (ε_2) складники) діелектричної проникності (див. рис. 8). Для значення n набагато більше k , ε_1 приблизно дорівнює n^2 , залежність ε_1 від λ можна дослідити, використовуючи відношення (14). У рівнянні (14) c — швидкість світла, m^* — ефективна маса носія, N_c — щільність станів носіїв, e — заряд електрона, а ε_∞ — високочастотна діелектрична константа. Для отримання високочастотної діелектричної константи ε_∞ побудовано графік n^2 як функція λ^2 і екстрапольовано лінійну частину кривої на $\lambda^2 = 0$.

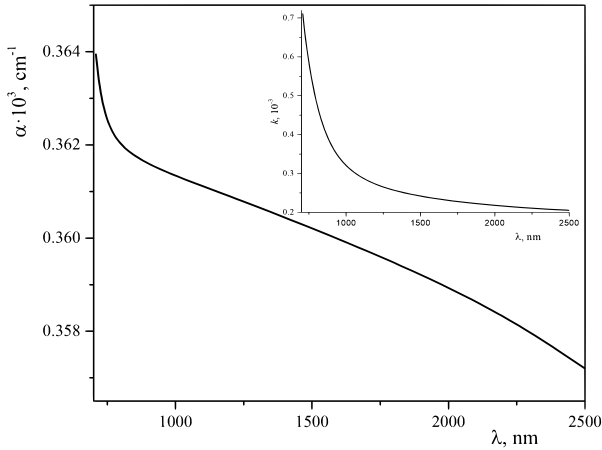


Рис. 7. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ (вставка — спектральна залежність коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$) тонкої плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂

Fig. 7. The spectral dependence of optical absorption $\alpha(\lambda)$ (inset — extinction coefficients $k(\lambda)$) for the CdSe thin film after annealed in CdCl₂ atmosphere

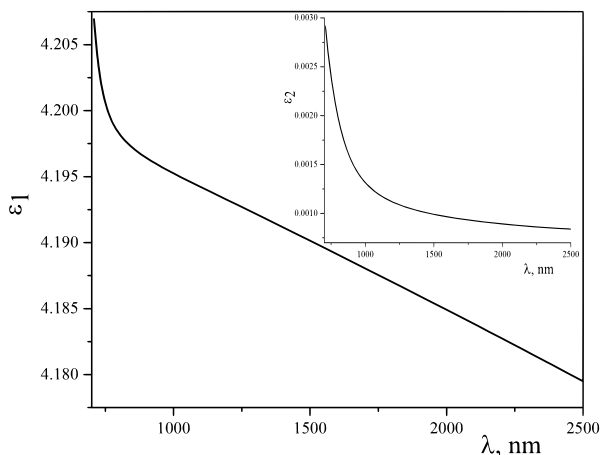


Рис. 8. Спектральна залежність дійсного складника діелектричної проникності $\varepsilon_1(\lambda)$ (вставка — уявного складника діелектричної проникності $\varepsilon_2(\lambda)$) тонкої плівки CdSe після відпалу в атмосфері CdCl₂

Fig. 8. Optical dielectric real $\varepsilon_1(\lambda)$ and imaginary $\varepsilon_2(\lambda)$ part spectra for the CdSe thin film after annealed in CdCl₂ atmosphere

Усі одержані оптичні параметри та їх кореляційний аналіз узагальнено й подано в таблиці 1.

$$n^2(h\nu) - 1 \cong \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_0 = n_0 = 1 + \frac{E_d}{E_0}, \quad (9)$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(n-1)(n-n_s) \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} + 1 \right]}{(n+1)(n+n_s) \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} - 1 \right]} \right\}, \quad (10)$$

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}, \quad (11)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (12)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (13)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{\pi c^2} \right) \cdot \left(\frac{N_c}{m^*} \right) \cdot \lambda^2. \quad (14)$$

Параметри Коші	α	β , мкм	n_∞	R^2
CdSe	2.045	0.029	2.045	0.89225
CdSe (до відпалу) [23]	2.129	0.257	2.129	0.99453
Параметри Зельмаєра	A	B , мкм	n_∞	R^2
CdSe	3.181	0.038	2.045	0.89194
CdSe (до відпалу) [23]	3.698	0.199	2.167	0.97373

Табл. 2. Параметри спектральної поведінки показника заломлення тонких плівок CdSe до відпалу і після відпалу в атмосфері CdCl₂.

Table 2. Parameters of spectral dependence of the refractive index for CdS thin films before annealed and after annealed in CdCl₂ atmosphere

IV. ВИСНОВКИ

Наведено результати комплексних досліджень оптичних властивостей тонких плівок CdSe, відпалених в атмосфері CdCl₂. Тонкі плівки CdSe були нанесені на підкладку ІТО/скло методом КЗО. Подано аналіз мікрофотографій поверхні та компонентний склад тонкої плівки CdSe. Експериментально встановлено спектральну поведінку коефіцієнта пропускання

й відбивання. Оптичні константи (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$ і діелектричні функції $\varepsilon(\lambda)$) визначаються як функції довжини хвилі методом обвідних. Також розраховано оптичні параметри досліджуваних матеріалів, як-от: інтегральна величина пропускання, енергія дисперсії, енергія одиночного осцилятора, низькочастотна та високочастотна діелектрична константа, співвідношення щільності станів до

ефективної маси. Установлено, що енергія дисперсії є близькою до значення, отриманого для монокристала. Величина параметра зв'язку набуває значення, характерного для «ковалентного» зв'язку ($\beta = 0.32$ eV) та дорівнює значенню, одержаному для монокристалічного зразка. Наведені результати досліджень дозволяють вважати, що відпал в атмосфері CdCl₂ (та заявлені режими) тонких плівок CdSe приводить до покращення якості полікристалічних плівок.

-
- [1] O. P. Malyk, S. V. Syrotyuk, J. Electron. Mat. **47**, 8, 4212 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6068-1>.
- [2] R. R. Guminilovych *et al.*, Russ. J. Appl. Chem. **86**, 5, 696 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1070427213050157>.
- [3] V. V. Brus *et al.*, Opt. Mater. **34**, 1940 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.007>.
- [4] C. Baban, G. I. Rusu, P. Prepelita, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 2, 817 (2005).
- [5] H. A. Ilchuk *et al.*, Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii **16**, 519 (2018); <https://doi.org/10.15407/nnm.16.03.519>.
- [6] L. I. Nykyruy *et al.*, Opt. Mater. **92**, 319 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>.
- [7] R. Yavorskyi *et al.*, Appl. Nanosci. **9**, 715 (2018); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0872-z>.
- [8] S. V. Syrotyuk, O. P. Malyk, J. Nano- Electron. Phys. **11**, 01009 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(1\).01009](https://doi.org/10.21272/jnep.11(1).01009).
- [9] O. Malyk, S. Syrotyuk, Comput. Mater. Sci. **139**, 387 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.039>.
- [10] H. A. Ilchuk *et al.*, Phys. Chem. Solid State **21**, 57 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.57-60>.
- [11] R. Yu. Petrus *et al.*, Opt. Spectrosc. **126**, 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>.
- [12] R. V. Bovhyra *et al.*, Appl. Nanosci. **9**, 775 (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0706-z>.
- [13] R. V. Bovhyra *et al.*, J. Phys. Stud. **23**, 2702 (2019); <https://doi.org/10.30970/jps.23.2702>.
- [14] T. Baines *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **180**, 196 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.010>.
- [15] Y. Xiaoyan *et al.*, Appl. Surf. Sci. **367**, 480 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.224>.
- [16] R. B. Kale, C. D. Lokhande, Semicond. Sci. Technol. **20**, 1 (2005); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/1/001>.
- [17] G. A. Il'chuk *et al.*, Opt. Spectrosc. **128**, 50 (2020); <https://doi.org/10.1134/S0030400X20010105>.
- [18] R. C. Kainthla, J. Electrochem. Soc. **127**, 277 (1980); <https://doi.org/10.1149/1.2129655>.
- [19] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, J. Appl. Phys. **74**, 1879 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.354796>.
- [20] O. Portillo-Moreno *et al.*, J. Phys. Chem. Sol. **61**, 1751 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00051-2).
- [21] H. Ilchuk *et al.*, J. Nano- Electron. Phys., **12**, 1, 01027 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01027).
- [22] R. Yu. Petrus *et al.*, Phys. Chem. Sol. State **20**, 367 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.367-371>.
- [23] H. Ilchuk *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **699**, 1 (2020); <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732532>.
- [24] R. Yu. Petrus *et al.*, J. App. Spectr., **87**, 1, 46 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>.
- [25] A. Cortes *et al.*, SSol. Energy Mater. Sol. Cells **82**, 21 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.002>.
- [26] P. Lucas, *Optical Materials. Measurement of Optical Properties of Solids* (Encyclopedia of Modern Optics, Elsevier, 2004); <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00874-5>.
- [27] A. V. Franiv *et al.*, Opt. Spectrosc. **123**, 177 (2017); <https://doi.org/10.1134/S0030400X17070074>.
- [28] A. Kashuba *et al.*, in *XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, 272 (2019); <https://doi.org/10.1109/ELIT.2019.8892315>.
- [29] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B **3**, 1338 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>.

OPTICAL PROPERTIES OF CdSe THIN FILMS ANNEALED IN THE CdCl₂ ATMOSPHERE

H. A. Ilchuk¹, A. I. Kashuba¹, R. Y. Petrus¹, I. V. Semkiv¹, V. G. Haiduchok²

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

²Scientific Research Company "Electron-Carat", 202, Stryyska St., Lviv, UA-79031, Ukraine

II-VI binary semiconducting compounds belong to the cadmium chalcogenide family (CdS, CdSe, CdTe). They are promising materials for photovoltaic and sensor applications (in solar energetics, gases sensors). CdTe and CdSe are good photovoltaic materials due to their high absorption coefficient and nearly optimum bandgap energy for the efficient absorption of light and conversion into electrical energy. In particular, CdS is the most used material as an optical window in heterojunction solar cells based on

CdTe and CIGS. CdSe thin films have a great potential for fabricating solar batteries of high efficiency, photoreceivers, light-emitting diodes, nanosensors, biomedical devices for image processing, thin film transistors, and other optoelectronic devices for solar hybrid systems.

The results of experimental studies of the optical properties of CdSe thin film annealed in the atmosphere of CdCl₂ are presented. The synthesis of CdSe thin film was carried out by the quasi close-space sublimation method on an ITO/glass substrate. The quality of the obtained film was studied using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis. Optical transmission and reflection spectra were obtained experimentally. Optical constants and the bandgap of the films under study have been determined ($E_g = 1.67$ eV). Optical properties (refractive index $n(\lambda)$, absorption coefficient $\alpha(\lambda)$, extinction coefficient $k(\lambda)$ and dielectric functions $\varepsilon(\lambda)$) of CdSe 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. The single oscillator energy and dispersion energy are obtained from fitting. Optical parameters of the films were determined using the Cauchy, Sellmeier and Wemple models. The material optical parameters such as normalized integrated transmission, zero and high-frequency dielectric constant, density of state effective mass ratio were also calculated.

Key words: thin film, optical bandgap, optical functions, transmission, dielectric functions.