

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК CdS

Р. Ю. Петрусь^{1*}, Г. А. Ильчук¹, А. И. Кашуба^{1,2},
И. В. Семкив¹, Е. О. Змийовська¹, Ф. М. Гончар¹

УДК 535.323;535.341;539.216.2

¹ Национальный университет “Львовская политехника”,
79013, Львов, Украина; e-mail: petrusrom@gmail.com

² Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005, Львов, Украина

(Поступила 6 июня 2019)

Исследованы физические свойства тонких пленок CdS, полученных методом высокочастотного магнетронного напыления. Определены оптические константы и ширина запрещенной зоны исследуемых пленок ($E_g = 2.39$ эВ). Спектральные зависимости показателя преломления, поглощения, коэффициента экстинкции получены из спектров пропускания при комнатной температуре. Оптические параметры пленок определены с использованием одноосцилляторной модели, а также уравнений Коши и Селлмейера.

Ключевые слова: тонкая пленка, показатель преломления, коэффициент экстинкции, показатель поглощения, спектр пропускания, одноосцилляторная модель.

Optical properties of CdS thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering were studied. The optical constants and the band gap of the films under study were determined ($E_g = 2.39$ eV). The spectral dependences of the refractive index, absorption, and extinction coefficient were obtained from the transmission spectra at room temperature. The optical parameters of the films were determined using a single-oscillator model, as well as the Cauchy and Sellmeyer equations.

Keywords: thin film, refractive index, extinction coefficient, absorption index, transmission spectrum, single-oscillator model.

Введение. Общая тенденция развития современных технологий — использование функциональных объектов малого размера. Переход от монокристаллических образцов к наноразмерным системам сопровождается изменениями в поведении оптических характеристики [1—5]. Халькогениды металлов, в том числе сульфиды кадмия, перспективны для оптоэлектронных приложений, таких как фотоприемники, солнечные элементы, тонкопленочные транзисторы и т. д. [6—8]. Широкозонный сульфид кадмия использовался в качестве материала для оптического окна в солнечных элементах вместе с несколькими полупроводниками: CdTe, Cu₂S, InP и CuInSe₂, с эффективностью 14—16 % [9, 10]. В солнечных элементах на основе гетероструктуры CdS/CdTe толщина CdS в большинстве случаев ~150—300 нм. Для разработки таких оптоэлектронных устройств тонкие пленки CdS требуют всестороннего изучения. Синтез тонких пленок CdS, получение информации об их структурных, оптических и электронных свойствах являются необходимым условием разработки стабильных устройств на их основе.

Соединение CdS характеризуется кубической и гексагональной фазами, зависящими главным образом от выбора методов синтеза и параметров роста [11—13]. Физические свойства тонких пленок CdS довольно хорошо изучены, много внимания уделено исследованию структуры [2, 5, 13], электрических [5, 11—13], люминесцентных [1, 11, 14, 15] свойств, а также ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света [2—4]. Однако результатов комплексных экспериментальных исследований спектральных зависимостей основных оптических констант представлено мало.

OPTICAL PROPERTIES OF CdS THIN FILMS

R. Yu. Petrus^{1*}, H. A. Pchuk¹, A. I. Kashuba^{1,2}, I. V. Semkiv¹, E. O. Zmiiovska¹, F. M. Honchar¹
(¹ Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, Ukraine; e-mail: petrusrom@gmail.com; ² Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine)

Поведение оптических характеристик тонких пленок CdS, полученных химическим осаждением, исследовано в работе [15]. Полученные нами и в [15] результаты существенно различаются. Данный факт подтверждает влияние метода синтеза на оптические характеристики. Ранее нами сообщалось о синтезе, структуре и морфологических особенностях тонких пленок CdS [16]. Также приведены результаты исследования оптических функций с использованием DFT-методики.

Цель настоящей работы — теоретическое и экспериментальное исследование оптических свойств тонких пленок CdS. В частности, измерены спектры пропускания тонких пленок CdS и на их основе установлены спектральные зависимости показателей преломления, поглощения и коэффициента экстинкции.

Эксперимент. Пленки CdS осаждены на стеклянные подложки размером $16 \times 8 \times 1.1$ мм³ методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления (13.6 МГц) с использованием ВУП-5М (Selmi) [16, 17]. В качестве мишени служил монокристаллический диск CdS чистоты 99.999 %. Продолжительность осаждения 0.25 и 0.15 ч, начало и завершение процесса контролировались с помощью подвижной заслонки. Распыление проведено при давлении аргона 1.0—1.3 Па. Мощность ВЧ магнетрона поддерживалась на уровне 30 Вт, температура подложки 573 К. Для нагрева подложек использован вольфрамовый высокотемпературный нагреватель мощностью 300 Вт. Контроль скоростей нагрева и охлаждения, а также обеспечения температурного режима осаждения осуществлялись с помощью ПИД-регулятора. Получено два образца тонких пленок CdS. Детали процедуры получения тонких пленок CdS приведены в [16].

Среднее значение толщины пленки CdS рассчитано на основании интерференционной картины, полученной из спектров пропускания. Погрешность определения толщины 10 % установлена с учетом среднеквадратического отклонения.

Для исследования спектральной зависимости оптического пропускания образца № 1 в видимой и ближней ИК областях (300—1500 нм) использован спектрофотометр Shimadzu UV-3600, для образца № 2 в области 400—1000 нм — AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes). Все оптические исследования проведены при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Ранее сообщалось [16], что тонкая пленка CdS — однофазная с пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3mc$. На рис. 1 представлены спектры пропускания пленок CdS разной толщины. Видны периодические пики и впадины, обусловленные интерференционными явлениями, что также свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких пленок.

Спектральная зависимость поглощения пленок CdS в координатах Тауца демонстрирует наличие края фундаментального поглощения ($E_g = 2.39$ эВ). Линейный характер зависимостей $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ указывает на формирование края поглощения прямыми межзонными оптическими переходами [16]. Оптические свойства тонких пленок (показатель преломления $n(\lambda)$, коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$, коэффициент экстинкции $k(\lambda)$) и толщина d могут быть определены из спектра пропускания с интерференционными эффектами с помощью конвертного метода [18—24]. Данный метод можно использовать при условии слабого поглощения тонкой пленкой и полностью прозрачной подложки, толщина которой намного больше толщины пленки. Такие условия соблюдаются в настоящей работе.

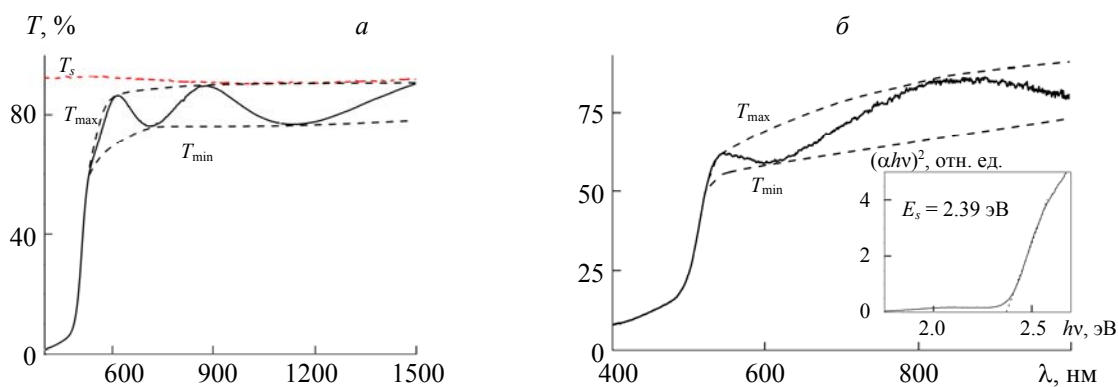


Рис. 1. Спектры пропускания тонкой пленки на стеклянной подложке: *a* — образец № 1 (380 нм); *б* — образец № 2 (208 нм); T_s — чистая стеклянная подложка, T_{\max} , T_{\min} — конвертные кривые, на вставке — оптическое поглощение в координатах Тауца

Количество интерференционных полос в спектре пропускания (см. рис. 1, б) определяет толщину пленки (d). Показатель преломления рассчитывается с использованием одноосцилляторной модели [18] путем создания гладких конвертов от интерференции максимумов и минимумов. Показатель преломления $n(\lambda)$ аппроксимируется функцией (рис. 2) [25]:

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

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

Здесь T_{\max} и T_{\min} определяются с максимальной и минимальной огибающей конвертной функции. Показатель преломления стеклянной подложки

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

где T_s — пропускание подложки (рис. 1, б).

Как видно из рис. 2, показатель преломления $n(\lambda)$ пленок CdS уменьшается по мере увеличения длины волны.

Следует отметить, что уравнение (1) можно использовать только в пределах зоны интерференции (за пределами этой области $n(\lambda)$ определяется путем экстраполяции рассчитанных данных [22—24]).

Толщина исследуемых пленок

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}, \quad (4)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн, соответствующие соседним экстремальным точкам в спектре пропускания; $M = 1$ для двух соседних экстремумов одного типа (max–max, min–min) и $M = 1/2$ для двух соседних экстремумов противоположного типа (max–min, min–max) [15, 18, 22—24, 26]. Средняя толщина пленки CdS, рассчитанная по уравнению (4), для всех комбинаций экстремальных точек составляет 380 нм (образец № 1) и 208 нм (образец № 2). Погрешность определения толщины 10 % установлена с использованием среднеквадратического отклонения.

Коэффициент поглощения (на краю поглощения) рассчитывается по формуле [15]:

$$\alpha = (1/d) \ln(1/T), \quad (5)$$

где T — экспериментально полученный коэффициент пропускания (рис. 1, б).

Оптический зазор (E_g) может быть определен из значений $\alpha(h\nu)$ в области поглощения среды:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (6)$$

где B — постоянная; $h\nu$ — энергия фотона, эВ. Таким образом, оптический зазор для исследуемого образца составляет 2.39 эВ (см. рис. 1, б), что хорошо согласуется со значениями, полученными другими авторами (табл. 1).

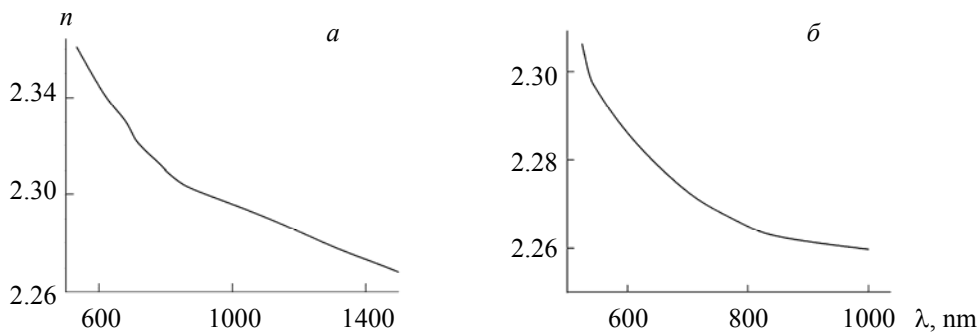


Рис. 2. Зависимость показателя преломления тонких пленок CdS от длины волны для образцов № 1 (а) и № 2 (б)

Т а б л и ц а 1. Оптические параметры образцов тонких пленок и монокристаллов с пространственной группой симметрии $R6_3mc$ (CdS, CdSe и ZnS)

Образец	Способ получения	d , нм	E_g , эВ	E_0 , эВ	E_0/E_g	E_d , эВ	β , эВ
CdS, тонкая пленка	ВЧ магнетронное напыление	380	2.39	6.97	2.92	27.39	0.42
CdS, тонкая пленка	ВЧ магнетронное напыление	208	2.39	6.22	2.61	24.96	0.39
CdS (300 K), тонкая пленка [15]	Химическое осаждение	~340	2.41	4.097	1.7	5.12	0.0048
CdS [18], монокристалл	—	—	—	4.9	—	20.4	0.32
CdSe [26], тонкая пленка	Метод квазизамкнутого объема	0.72	1.730	3.536	2.04	15.97	—
CdSe [18], монокристалл	—	—	—	4.0	—	20.6	0.32
ZnS [18], монокристалл	—	—	—	6.15	—	25.2	0.39

Спектральную дисперсию показателя преломления $n(\lambda)$ для образцов CdS определим по уравнению Коши [27]:

$$n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}, \quad (7)$$

где α и β — параметры Коши (табл. 2). В другой модели для описания дисперсии показателя преломления используется уравнение Селлмейера [28]:

$$n = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}, \quad (8)$$

где A и B — параметры Селлмейера (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Параметры Коши и Селлмейера, полученные из аппроксимации спектральной зависимости показателя преломления тонких пленок CdS

Образец № 1			
Уравнение Коши	$\alpha = 2.26213$	$\beta = 0.029868$, мкм ²	$R^2 = 0.9826$
Уравнение Селлмейера	$A = 1.26414$	$B = 0.021642$, мкм ²	$R^2 = 0.97724$
Образец № 2			
Уравнение Коши	$\alpha = 2.23772$	$\beta = 0.017881$, мкм ²	$R^2 = 0.98436$
Уравнение Селлмейера	$A = 1.23886$	$B = 0.013517$, мкм ²	$R^2 = 0.98613$

Дисперсия показателя преломления изучена также с помощью одноосцилляторной модели [29]:

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

Оба параметра этой модели могут быть получены из рис. 3. Энергии колебаний и дисперсии приведены в табл. 1. Энергия одного осциллятора в ~2 раза больше энергии запрещенной зоны $E_0 \approx 2E_g$ [26]. Сравнение параметров для тонких пленок и монокристаллов с пространственной группой симметрии $R6_3mc$ приведено в табл. 1.

Параметр E_d , который является мерой силы межзонных оптических переходов, подчиняется простому эмпирическому соотношению $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ (N_c — координационное число катиона, ближайшего к аниону; Z_a — валентность аниона; N_e — эффективное число валентных электронов на анион (обычно $N_e = 8$); β по существу двузначен: принимает “ионное” значение $\beta_i = 0.26 + 0.04$ эВ для галогенидов и большинства оксидов и “ковалентное” $\beta_c = 0.37 + 0.05$ эВ для структур типа $A^N B^{8-N}$) [18]. Из табл. 1 видно, что полученные нами результаты ($\beta = 0.39$ и 0.42 эВ) удовлетворительно коррелируют с предложенной зависимостью и находятся в пределах погрешности.

Анализ зависимости показателя преломления от длины волны (табл. 3) показывает высокую согласованность с известными данными [30—32], лучше всего — с [31], где приведены оптические функции для тонких пленок, полученных магнетронным напылением.

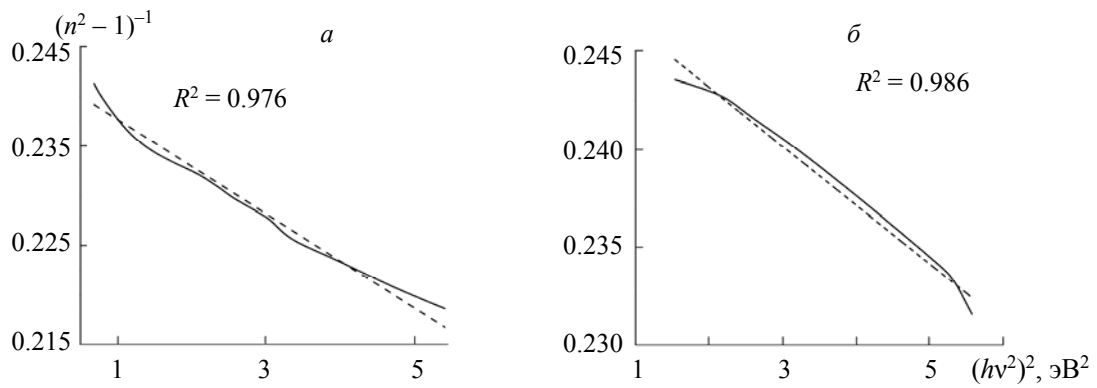


Рис. 3. Коэффициент преломления тонких пленок CdS в координатах $(n - 1)^{-1} = f(h\nu^2)^2$ для образцов № 1 (а) и № 2 (б)

Т а б л и ц а 3. Сравнение показателей преломления при различных длинах волн

λ , нм	n (образец № 1)	n (образец № 2)	n [30]	n [31]	n [32]
625	2.34	2.29	2.49	2.39	2.29
848	2.31	2.27	2.37	2.30	2.17
1267	2.28	2.26 (1000 нм)	2.32	2.26	2.13 (1025.5 нм, предел исследования)

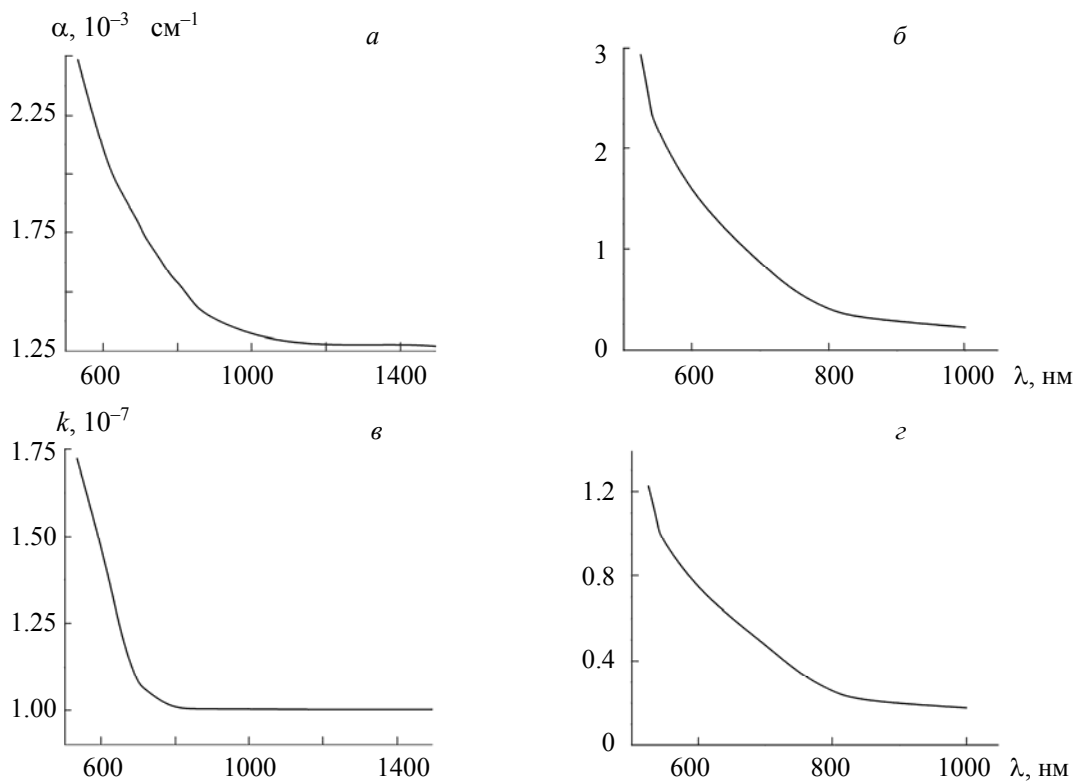


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения тонких пленок CdS (а, б) и коэффициента экстинкции (в, з) от длины волны для образцов № 1 (а, в) и № 2 (б, з)

Отличие показателей преломления обусловлено разным количеством интерференционных экстремумов для образцов № 1 и 2 разной толщины. Точность задания конвертных кривых определяет точность расчетов оптических констант.

Коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ пленок CdS может быть рассчитан с помощью уравнения:

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

Спектральная зависимость показателя поглощения $\alpha(\lambda)$ приведена на рис. 4, а, б. Видно резкое увеличение коэффициента поглощения вблизи области края собственного поглощения, а также плавное уменьшение при увеличении длины волны [22—24, 33]. Коэффициент экстинкции можно определить с помощью уравнения $k(\lambda) = \lambda\alpha(\lambda)/4\pi$. Коэффициент экстинкции также резко возрастает вблизи края собственного поглощения исследуемых пленок (рис. 4, в, г).

Конвертный метод можно использовать только в пределах прозрачности тонкой пленки [22—24]. Вблизи края собственного поглощения пленок CdS справедливы следующие условия: сильное поглощение света пленкой, полностью прозрачная подложка и $n^2 \gg k^2$ [34].

Заключение. Исследованы оптические свойства тонких пленок CdS на стеклянных подложках, полученных методом высокочастотного магнетронного напыления. С помощью конвертного метода определены оптические константы (показатель преломления, коэффициенты поглощения и экстинкции), а также ширина запрещенной зоны исследуемой пленки. Нормальная дисперсия показателя преломления, описанная с использованием одноосцилляторной модели, а также уравнений Коши и Селлмейера, показывает хорошее соответствие между моделями.

- [1] V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L. A. Samoilovich, S. M. Samoilovich, Yu. A. Vlasov. *Il Nuovo Cimento D*, **17**, N 11-12 (1995) 1349—1354
- [2] J. Lee, T. Tsakalakos. *Nanostruct. Mater.*, **8**, N 4 (1997) 381—398
- [3] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **79**, N 2 (1983) 1086—1088
- [4] Der-San Chuu, Chang-Ming Dai. *Phys. Rev. B*, **45**, N 20 (1992) 11805—11810
- [5] N. V. Bondar, M. S. Brodyn, N. A. Matveevskaya. *Ukr. J. Phys.*, **60**, N 7 (2015) 648—655
- [6] C. Nascu, V. Ionescu, E. Indrea, I. Bratu. *Mater. Lett.*, **32**, N 2 (1997) 73—77
- [7] J. Tousekova, D. Kindl, J. Tousek. *Phys. Status Solidi (a)*, **142**, N 2 (1994) 539—549
- [8] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, N 11 (1991) 1272
- [9] B. Su, K. L. Choy. *Thin Solid Films*, **359**, N 2 (2000) 160—164
- [10] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **52**, N 4 (2006) 247—279
- [11] R. N. Bhattacharya, M. A. Contreras, B. Egaas, R. N. Noufi. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, N 25 (2006) 253503
- [12] I. O. Oladeji, L. Chow. *Thin Solid Film.*, **474**, N 1-2 (2005) 77—83
- [13] W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. Haq. *Optik*, **158** (2018) 1558—1566
- [14] А. В. Мудрый, А. В. Короткий, А. В. Иванюкович, В. Ф. Гременок, В. Б. Залесский, А. М. Поликанин. *Материалы 7-й междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”, 26—28 сентября 2007 г., Минск, Беларусь (2007) 140—142*
- [15] C. Santiago Tepantlan, A. M. Perez Gonzalez, I. Valeriano Arreola. *Revista Mexicana de Fisica*, **54**, N 2 (2008) 112—117
- [16] R. Yu. Petrus, H. A. Pchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska. *Opt. Spectrosc.*, **126**, N 3 (2019) 220—225
- [17] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari. *Mater. Chem. Phys.*, **66**, N 2-3 (2000) 201—206
- [18] R. Swanepoel. *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214—1221
- [19] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Guiberteau. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, N 17 (2006) 6013—6017
- [20] S. Ilican, M. Gaglar, Y. Gaglar. *Mater. Sci. Poland.*, **25**, N 3 (2007) 709—717
- [21] C. Gumus, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **8**, N 1 (2006) 299—303
- [22] В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук. *ЖТФ*, **82**, № 8 (2012) 110—113 [V. V. Brus, Z. D. Kovalyuk, P. D. Maryanchuk. *Techn. Phys.*, **57**, N 8 (2012) 1148—1151]

- [23] **В. В. Брус, М. Н. Солован, Э. В. Майструк, И. П. Козьярский, П. Д. Марьянчук, К. С. Ульяницкий, J. Rappich.** ФТТ, **56**, № 8 (2014) 1886—1890 [V. V. Brus, M. N. Solovan, E. V. Maistruk, I. P. Kozyarskii, P. D. Maryanchuk, K. S. Ulyanytsky, J. Rappich. Phys. Sol. State, **56**, N 10 (2014) 1947—1951]
- [24] **V. V. Brus, L. J. Pidkamin, S. L. Abashin, Z. D. Kovalyuk, P. D. Maryanchuk, O. M. Chugai.** Opt. Mater., **34**, N 11 (2012) 1940—1945
- [25] **C. Baban, G. G. Rusu, I. I. Nicolaescu, G. I. Rusu.** J. Phys.: Condens. Matter, **12** (2000) 7687—7697
- [26] **C. Baban, G. I. Rusu, P. Prepelita.** J. Optoelectron. Adv. Mater., **7**, N 2 (2005) 817—821
- [27] **M. Born, E. Wolf.** Principles of Optics, Pergamon Press Oxford, ch. II (1975)
- [28] **A. Ashour, N. El-Kadry, S. A. Mahmoud.** Thin Solid Films, **269**, N 1-2 (1995) 117—120
- [29] **S. H. Wemple, M. DiDomenico.** Phys. Rev. B, **3**, N 4 (1971) 1338—1351
- [30] **T. M. Bieniewski, S. J. Czyzak.** J. Opt. Soc. Am., **53**, N 4 (1963) 496—497
- [31] **R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane.** J. Phys. Conf. Ser., **286** (2011) 012038
- [32] **S. Ninomiya, S. Adachi.** J. Appl. Phys., **78**, N 2 (1995) 1183—1190
- [33] **А. В. Франив, В. И. Стадник, А. И. Кашуба, Р. С. Брезвин, О. В. Бовгира, А. В. Футей.** Опт. и спектр., **123** (2017) 165—168 [A. V. Franiv, V. Y. Stadnyk, A. I. Kashuba, R. S. Brezvin, O. V. Bovgira, A. V. Futei. Opt. Spectrosc., **123**, N 1 (2017) 177—180]
- [34] **Ю. И. Уханов.** Оптические свойства полупроводников, Москва, Наука (1977)