

Оптичні властивості плазмохімічних гідрогенізованих Si-C-N плівок

А.О. Козак, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, В.Я. Малахов, Т.В. Томіла

Інститут проблем матеріалознавства, НАН України, вул. Кржижанівського, 3, 03142 Київ, Україна

(Одержано 31.07.2015; у відредагованій формі – 14.10.2015; опубліковано online 15.10.2015)

Досліджено структурні властивості та енергетичну щільність Si-C-N плівок, осаджених плазмохімічним методом з гексаметилдісилазану, в інтервалі температур 200-700 °С. Плівки були отримані на кремнієвих і скляних підкладках, що дало можливість провести рентгеноструктурне дослідження та вивчити спектри інфрачервоного (FTIR) і оптичного пропускання. Представлення широкої смуги FTIR спектрів у вигляді гаусіан свідчить, що основний внесок роблять коливання Si-C, Si-N і Si-O зв'язків. Показано, що з підвищенням температури відбувається інтенсивна ефузія водню з плівок. Енергетична щільність зменшується з 2,3 до 1,6 еВ зі зміною температури підкладки з 200 до 700 °С.

Ключові слова: PECVD, Гексаметилдісилазан, Si-C-N плівки, FTIR, Оптичні спектри.

PACS number: 78.66.Jg

1. ВСТУП

Вдале поєднання оптичних, механічних та електричних властивостей гідрогенізованих напівпровідникових тонких плівок Si-C-N [1-3] сприяє ефективному їх застосуванню в мікроелектронних, фотоелектронних, напівпровідникових технологіях і як зносостійкі та захисні покриття. Завдяки успадкуванню електричних властивостей таких широкозонних матеріалів, як карбід кремнію та нітрид кремнію з великою енергетичною щільністю в межах 2,4 і 5,0 еВ для SiC і Si₃N₄ [1, 2], відповідно, можливе отримання тонких Si-C-N плівок з технологічно керованою в широкому діапазоні шириною енергетичної щільності. Ця властивість сприяє використанню їх у різноманітних оптоелектронних приладах – детекторах УФ випромінювання [4], світлодіодах з біло-голубим світленням [5]. В свою чергу, SiC – інтенсивно використовуваний матеріал у високотемпературних, високочастотних і потужних напівпровідникових пристроях, а Si₃N₄ є надтвердим матеріалом і завдяки своїм діелектричним властивостям широко застосовується як електричні ізолятори і дифузійні бар'єри [3].

На сьогодні застосовують велику кількість хімічних та фізичних методів, що дозволяють отримувати аморфні тонкі Si-C-N плівки. Хоча для визначення оптоелектронних характеристик матеріалу важливий ближній порядок, відсутність трансляційної симетрії сприяє появі додаткових дозволених рівнів в щільності електронних станів, густина яких спадає в глиб енергетичної щільності, утворюючи "хвости" густини станів, що призводить до особливих змін фізико-хімічних властивостей [6]. Для отримання плівок з якісними напівпровідниковими властивостями важливу роль відіграє присутність водню. Водень пасивує некомпенсовані обірвані зв'язки, стани яких проявляються в енергетичній щільності [7], що стимулює розробку нових механізмів отримання гідрогенізованих аморфних напівпровідників. Варто відзначити, що більшість високотемпературних хімічних методів із використанням прекурсорів, котрі містять водень [8, 9] є непридатними для отримання гідрогенізованих Si-C-N плівок.

Раніше показано вплив кількості додатково вве-

деного азоту [7] та температури підкладки [10] в низькотемпературному інтервалі на механічні та структурні властивості плівок. Метою даної роботи є дослідження впливу температури підкладки на величину енергетичної щільності Si-C-N плівок, осаджених із гексаметилдісилазану, (HMDS, (CH₃)₆Si₂NH)) в молекулах якого містяться всі необхідні компоненти для утворення гідрогенізованих Si-C-N плівок.

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Si-C-N плівки осаджені плазмохімічним методом на лабораторній установці планарного типу з емнітною системою збудження плазми [11]. Пари HMDS транспортували з термостатованого барботеру нагрітого до 40 °С в камеру реактора за допомогою водню. Плівки були осаджені на кремнієві (КДБ – 10) і скляні підкладки товщиною 0,5 та 1,4 мм, відповідно. Безпосередньо перед осадженням кремнієві підкладки були протравлені в 10 % розчині плавикової кислоти та доочищені травленням у водневій плазмі.

Було проведено осадження двох серій плівок. Основні змінні параметри при виготовленні плівок були температура підкладки T_s, напруга зміщення на підкладкотримачі U_D та потік азоту в камеру реактора F_{N₂}. Ці параметри зведені в табл. 1. Незмінні параметри для обох серій осаджень були: тиск суміші газів P_c = 0,2 Торр, потужність розряду основного ВЧ генератора P_w = 0,2 Вт/см³, потік водню через барботер з HMDS F_{H + HMDS} = 12 см³/хв. Час осадження 60 хв.

Таблиця 1 – Основні параметри осадження

Серія	№	T _s , °C	U _D , В	F _{N₂} , см ³ /хв
А	1	200	– 200	0
	2	300		
	3	400		
Б	1	300	– 250	1
	2	500		
	3	700		

Дослідження структури проведено за допомогою дифрактометра «ДРОН-3М». Вивчення картини хімічних зв'язків здійснено з використанням інфраче-

рвної спектроскопії (FTIR) в діапазоні хвильових чисел 400-4000 cm^{-1} на спектрометрі «ФСМ 1202» ТОВ «Інфраспек». Товщини плівок, осаджених на кремнієві підкладки визначали інтерференційним профілометром «Мікрон-альфа». Виміри оптичних спектрів пропускання проведені на двошпроменевому оптичному спектрометрі SPECORD-M40.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлено типові для двох серій дифрактограми отриманих Si-C-N плівок. Відсутність будь-яких рефлексів, які можуть бути віднесені до нано- або мікрочастичних включень вказує на те, що тонкі плівки є рентгеноаморфними. Піки при 33°, 62°, 69° відповідають матеріалу кремнієвої підкладки.

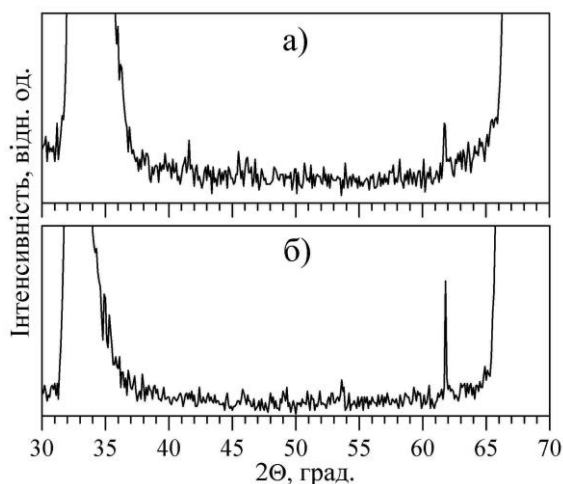


Рис. 1 – Дифрактограми Si-C-N плівок, отриманих при температурі підкладкотримача (а) $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$ (Серія А, № 2) та (б) $T_s = 700\text{ }^\circ\text{C}$ (Серія Б, № 3).

Оптичні спектри пропускання тонких Si-C-N плівок, осаджених на скляні підкладки при різних температурах та потоках азоту, в області довжин хвиль 350-900 нм переставлено на рис. 2. Зразки, отримані при $T_s < 500\text{ }^\circ\text{C}$, в оптичному інтервалі 600-900 нм демонструють досить високу оптичну прозорість (75-95 %). Збільшення температури осадження до 700 °C призводить до різкого зменшення пропускання плівки (35-37 %). Для плівок, виготовлених без додавання азоту із збільшенням температури з 200 до 400 °C, відбувається зсув краю власного поглинання в більш короткохвильову область тоді, як для плівок із серії Б із ростом температури відбувається зміщення в довгохвильову область.

Інтерференція спектрів пропускання в області із низьким рівнем поглинання спричинена багатократним віддзеркаленням випромінювання між двома інтерфейсами: плівка / повітря та плівка / підкладка. Це свідчить про високу структурну досконалість інтерфейсів. Враховуючи положення інтерференційних мінімумів та максимумів спектрів оптичного пропускання можна визначати товщини плівок, осаджених на скляні підкладки, відповідно до методу запропонованого Swanepoel [12].

Із результатів вимірювання товщини, представлених в табл. 2, видно, що збільшення температури

підкладки призводить до зменшення товщини – це обумовлено переважанням процесу ущільнення плівки за рахунок ефузії водню [10] та збільшенням кількості десорбованих фрагментів із поверхонь плівок при зростанні T_s [13]. В табл. 2 для порівняння представлено товщини плівок, отриманих на кремнієвих і скляних підкладках, визначені інтерференційним профілометром. Підвищення товщини плівок на скляних підкладках порівняно з такою на кремнієвих підкладках може бути викликано як впливом властивостей підкладки [14], так і товщиною підкладки, котра призводить до зміни температури на її поверхні.

Таблиця 2 – Залежність товщини плівок від параметрів осадження та матеріалу підкладки

Серія А			Серія Б		
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D_g, \mu\text{m}$	$D_{\text{Si}}, \mu\text{m}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$D_g, \mu\text{m}$	$D_{\text{Si}}, \mu\text{m}$
200	2,22	0,54	300	1,26	0,63
300	1,46	0,55	500	1,01	0,66
400	1,27	0,5	700	0,92	0,54

* D_g, D_{Si} – товщини плівок отриманих на скляних та кремнієвих підкладках, відповідно

Одним із визначальних параметрів, який характеризує аморфні напівпровідники є величина енергетичної щільності. В даних аморфних напівпровідниках вона відділяє «хвосту» зони провідності та валентної зони. Оцінку величини оптичної енергетичної щільності в даній роботі проведено на основі дослідження оптичних спектрів поглинання в області біля краю власного поглинання. Для отримання залежності коефіцієнту поглинання від довжини хвилі (λ) використано співвідношення: $\alpha = \ln(1 / T) / d$ [15], де α – коефіцієнт поглинання, T – пропускання (залежні від λ) і d – товщина плівки. Враховуючи товщину зразків, визначену з інтерференційних екстремумів, та залежність $T(\lambda)$ (рис. 2), обраховано спектри поглинання тонких Si-C-N плівок, котрі показані на рис. 3. Як видно із рис. 3 для кожної із серій зі збільшенням температури підкладки відбувається зростання коефіцієнту поглинання. При цьому для плівок, отриманих при 300 °C і з додатковим введенням азоту в камеру реактора, коефіцієнт є найменшим. Досить високі значення поглинання ($\alpha = 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), характерні для аморфних плівок [16, 17], вказують на велику кількість структурних дефектів в досліджуваних плівках [18].

Оцінку величини оптичної енергетичної щільності проведено із співвідношення Тауца: $ah\nu^{1/m} = A(h\nu - E_g)$ [19], де α – коефіцієнт поглинання, $h\nu$ – енергія фотона, E_g – оптична енергетична щільність, A – коефіцієнт пропорційності. У даному випадку коефіцієнт m в $ah\nu^{1/m}$, як для більшості аморфних напівпровідників був вибраний рівним 2, що вказує на випадок непрямих дозволених переходів [20]. Криві Тауца для осаджених плівок показані на рис. 4. На вставці до рис. 4 показано отримані значення ширини енергетичної щільності, оціненої екстраполяцією лінійної ділянки залежності $ah\nu^{1/2}$ до 0. Одразу помітно поступове зменшення E_g при температурах 200-500 °C і різке зменшення величини E_g при подальшому збільшенні температури осадження. Для плівок,

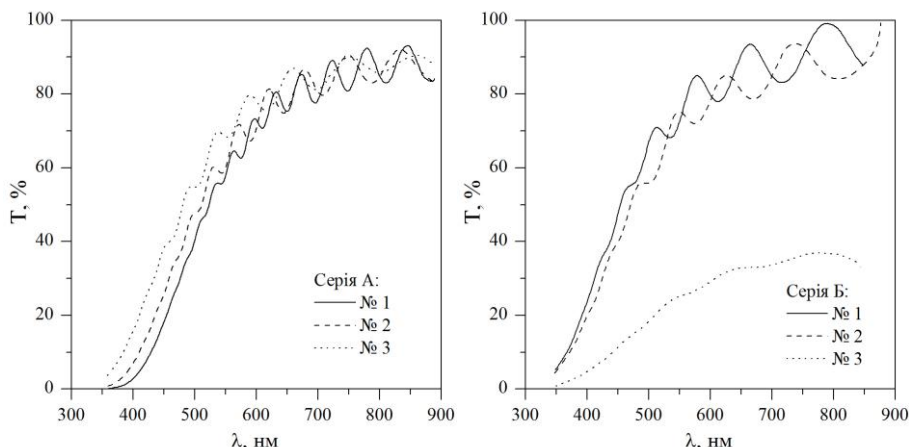


Рис. 2 – Оптичні спектри пропускання плівок серії А і Б

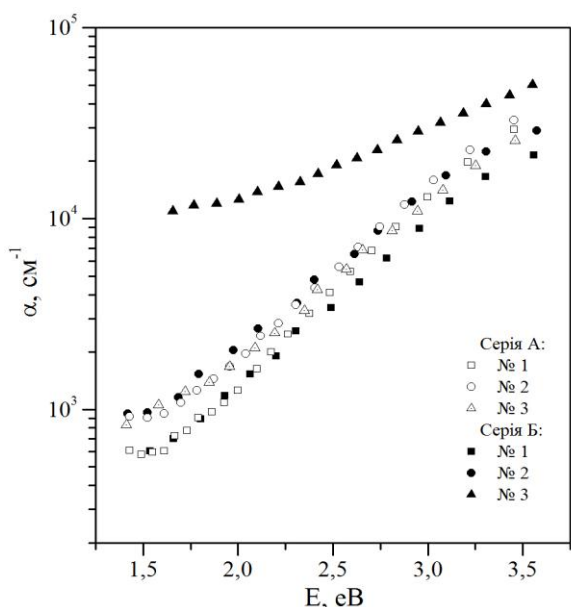


Рис. 3 – Залежність коефіцієнту поглинання отриманих плівок від параметрів осадження

отриманих при різних потоках азоту і температурах підкладки до 300 °С, величина енергетичної щільності складає близько 2,3 еВ. Зменшення коефіцієнту поглинання дає змогу говорити про певні структурні зміни [7].

Таку поведінку енергетичної щільності з підвищенням температури можна пояснити виходячи із аналізу картини хімічних зв'язків. Зокрема, FTIR спектроскопія дозволяє вивчити зміну кількості основних зв'язків, які утворюються в плівках, зі зміною температури. FTIR спектри тонких Si-C-N плівок зображені на рис. 5.

Дані спектри охарактеризовані на основі літературних даних [24-34]. Загальний вигляд спектрів плівок, отриманих при різних температурах підкладки, вказує на наявність широкої області поглинання в інтервалі 450-1300 cm^{-1} , а також декількох багатьох менших смуг поглинання в інтервалі хвильових чисел 1500-3500 cm^{-1} . У проміжку 450-1300 cm^{-1} можуть проявлятися коливання декількох смуг поглинання, що відносяться до Si-N (450 cm^{-1} [24], 900-

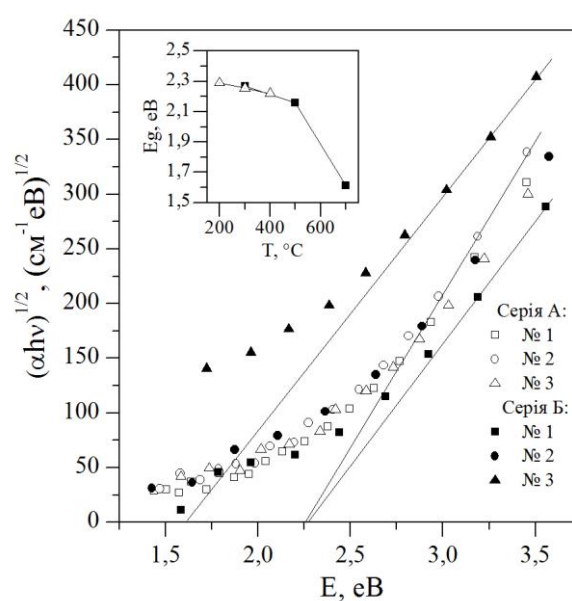


Рис. 4 – Функція Тауца $(\alpha hv)^{1/2}$ плівок, отриманих при різних температурах. На вставці показано залежність величини енергетичної щільності від температури осадження

1000 cm^{-1} [26], Si-C (650-810 cm^{-1} [16, 25, 27]) і Si-O (450 [24], 1000-1110 cm^{-1} [27]) зв'язків, які для даних плівок, зазвичай, переважають в обраній області спектру [7].

В широкій смузі також знаходяться зв'язки C-N при 1055-1135 cm^{-1} [28, 29], C-C при 1245 cm^{-1} [30] і водневі зв'язки Si-H, CH_3 , SiH_2 , CH_n та N-H з піками біля 670-705 cm^{-1} [31], 1250 cm^{-1} [31], 860 cm^{-1} , 1000-1100 cm^{-1} [32] та 1150 cm^{-1} [29], відповідно, які дають набагато менший вклад. Оскільки в інтервалі хвильових чисел, що відповідає широкій смузі пропускання можуть знаходитися коливання багатьох різних типів зв'язків, її представлено у вигляді комбінації декількох смуг поглинання розкладом на компоненти із застосуванням функції Гауса. Результати розкладу показані на рис. 6. Для врахування похибки виділена область була обмежена лінійною базовою функцією, що з'єднує два сусідні максимуми на FTIR спектрі (пунктирні лінії на рис. 5).

Присутність компоненти, віднесеної до Si-O

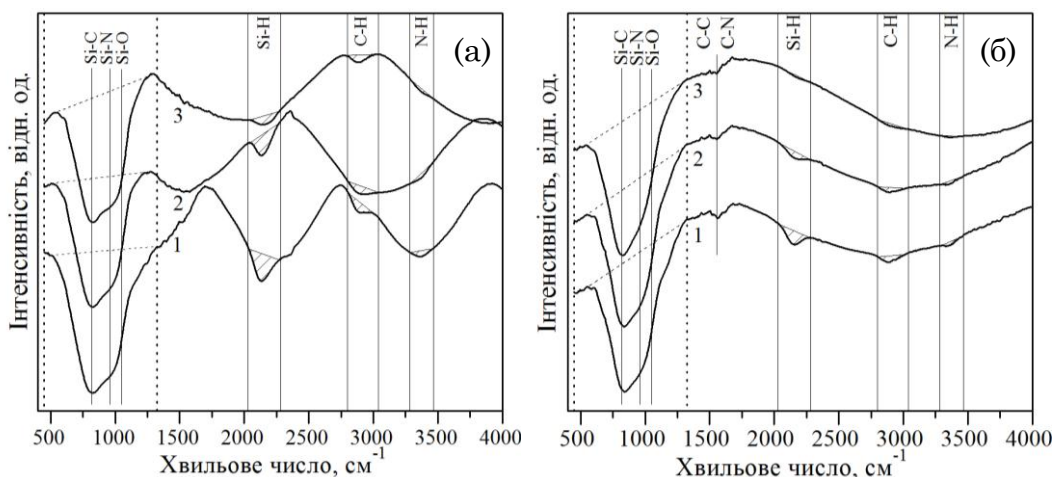


Рис. 5 – FTIR спектри Si-C-N плівок: (а) серія – А, (б) серія – Б. Цифрами позначено номер осадження. Точковими лініями виділено загальну для всіх спектрів широку область поглинання

зв'язків, швидше за все, викликано вивільненням кисню, адсорбованого на внутрішніх стінках реактора під час осадження.

Спектри плівок, отримані із додаванням азоту при однакових температурах, характеризуються більшою площею гаусіанівських компонент, віднесених до Si-N та C-N зв'язків. Як видно із рис. 6 зі збільшенням температури підкладки відбувається зменшення інтенсивності коливань водневих зв'язків. Варто відзначити, що зменшення площі компонент Si-H, C-H та C-N зв'язків, положення піків яких знаходяться близько до краю обраної області пропускання, а також збільшення кількості Si-C і Si-N зв'язків, сприяє звуженню широкої смуги із ростом температури. У випадку плівок, отриманих без додавання азоту, край широкої смуги зміщується з 500-1350 cm^{-1} при 200 $^{\circ}\text{C}$ до 525-1285 cm^{-1} при 400 $^{\circ}\text{C}$ та для плівок отриманих із додатковим введенням азоту з 525-1330 cm^{-1} при 300 $^{\circ}\text{C}$ до 525-1300 cm^{-1} при 700 $^{\circ}\text{C}$.

Суттєві зміни характеру поглинань FTIR спектрів спостерігаються в інтервалі 1500-3500 cm^{-1} , де переважно локалізовані коливання водневих Si-H [25, 27], C-H [34] і N-H [27] зв'язків при 2130 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} і 3380 cm^{-1} , відповідно. Пік, який проявляється на FTIR спектрах плівок, отриманих із додатковим введенням азоту біля 1560 cm^{-1} швидше за все пов'язаний із коливаннями C-N (1593 cm^{-1}) [17] зв'язків, проте він може бути також віднесений і до коливань C-C (1515 cm^{-1} , 1580 cm^{-1}) зв'язків [29]. Із FTIR спектрів в діапазоні 2000-3500 cm^{-1} (рис. 5 (а, б)) та розподілу гаусіанівських компонент широкої смуги поглинання видно, що зі збільшенням температури підкладки водневі зв'язки мають загальну тенденцію до зменшення інтенсивності поглинання.

Для більш детального спостереження зміни кількості зв'язків з ростом температури було побудовано залежності відношення площ компонент, віднесених до кожного типу зв'язків, від температури. Для визначення площі компонент, спектри повинні бути обмежені базовою лінією, що сполучає найближчі максимуми по обидві сторони відносно піку. При цьому для отримання стабільних результатів важливим є те, щоб обрані максимуми були однакові для

всіх зразків. Області, віднесені до коливань водневих зв'язків, в діапазоні хвильових чисел 2000-3500 cm^{-1} , які обрані для обрахунку, зображено заштрихованими зонами на рис. 5.

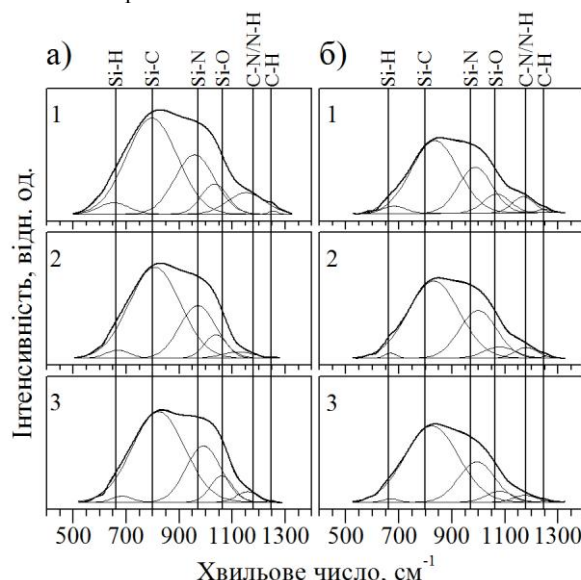


Рис. 6 – Розкладання на гаусіани FTIR спектрів Si-C-N плівок в межах 450-1300 cm^{-1} : (а) серія – А, (б) серія – Б. Цифрами позначено номер осадження

Оскільки товщина плівок отриманих при різних температурах суттєво відрізняється (табл. 2), тому для зменшення її впливу на картину розподілу хімічних зв'язків площа кожного компоненту пронормована [35] відносно плівки товщиною 1 μm . На рис. 7 показані інтенсивності коливань окремих зв'язків як функції температури підкладки. Видно, що інтенсивність поглинання, обумовлене Si-H зв'язками більш чутливо реагує на зміну температури ніж інтенсивність поглинання, обумовлене C-H і N-H зв'язками. Порівнюючи площі Si-C та Si-N компонентів, відзначаємо зменшення співвідношення Si-N / Si-C з 0.45 до 0.36 зі збільшенням температури з 500 $^{\circ}\text{C}$ до 700 $^{\circ}\text{C}$. При цьому, в температурному інтервалі 300-500 $^{\circ}\text{C}$ відношення Si-N / Si-C залишається майже незмінним.

Отримані результати досліджень FTIR спектрів вказують на те, що в аморфних Si-C-N плівках утворюються такі основні зв'язки, як Si-C, Si-N, Si-O, C-C, C-H, N-H і C-N. Таким чином Si-C-N плівки є не просто поєднанням бінарних фаз (SiC, SiN_x і CN_x), а представляють складну мережу, яка включає фрагменти всіх трьох фаз.

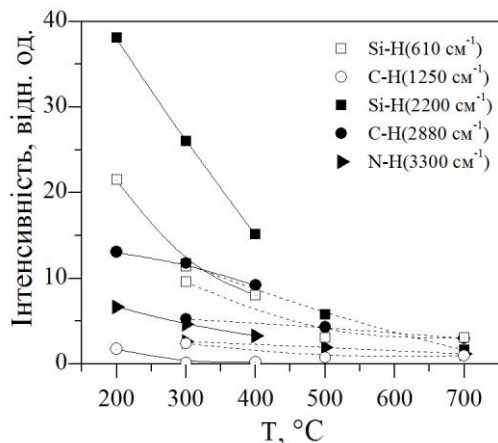


Рис. 7 – Вплив температури підкладки на площу компонентів віднесених до водневих зв'язків. Суцільні лінії серія – А, пунктирні лінії серія – Б

Враховуючи результати досліджень картини хімічних зв'язків, зменшення величини енергетичної щільності плівок при підвищенні температури викликано, в основному, ефузією водню, що чітко прослідковується на FTIR спектрах. У плівках, отриманих

при низьких температурах, водень пасивує ненасичені обірвані зв'язки. При підвищенні температури осадження відбувається руйнування водневих зв'язків, що призводить до виникнення інших зв'язків, а також обірваних зв'язків [36], а отже і до збільшення кількості електронних станів, локалізованих в енергетичній щільності. В результаті енергетичної щільності звужується. Суттєве звуження енергетичної щільності плівок, отриманих при 700 °C, викликано практичною відсутністю водневих зв'язків та створенням додаткових електронних локалізованих станів за рахунок утворення нових Si-C зв'язків [35].

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі отримано тонкі Si-C-N плівки плазмохімічним методом із гексаметилдісилазану. Досліджено картину хімічних зв'язків та оптичні спектри пропускання.

Встановлено, що в плівках хімічні зв'язки Si-C, Si-N, Si-O та C-N є основними. Також виявлені водневі C-H, N-H і C-N зв'язки. При збільшенні температури підкладки відбувається утворення нових Si-C зв'язків, та зменшення числа водневих зв'язків. Допускається, що зменшення останніх відбувається завдяки ефузії водню із плівок. В результаті спостерігається звуження енергетичної щільності з ростом температури підкладки, викликане збільшенням числа Si-C зв'язків та обірваних зв'язків, раніше пасивованих воднем. Різке падіння величини енергетичної щільності вище $T_s = 500$ °C свідчить, що саме ця температура є критичною для ефузії водню із аморфних гідрогенізованих Si-C-N плівок.

Оптические свойства плазмохимических гидрогенизированных Si-C-N пленок

А.А. Козак, В.И. Иващенко, А.К. Порада, Л.А. Иващенко, В.Я. Малахов, Т.В. Томила

Институт проблем материаловедения, НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Исследованы структурные свойства и энергетическая щель Si-C-N пленок, осажденных плазмохимическим методом из гексаметилдисилазана, в интервале температур 200-700 °C. Пленки были получены на кремниевых и стеклянных подложках, что дало возможность провести рентгеноструктурное исследование и изучить спектры инфракрасного (ИК) и оптического пропускания. Представление широкой полосы ИК спектров в виде гаусиан свидетельствует, что основной вклад вносят колебания Si-C, Si-N и Si-O связей. Показано, что с повышением температуры происходит интенсивная эффузия водорода с пленок. Энергетическая щель уменьшается с 2,3 до 1,6 эВ с изменением температуры подложки с 200 до 700 °C.

Ключевые слова: PECVD, Гексаметилдисилазан, Si-C-N пленки, FTIR, Оптические спектры.

Optical Properties of PECVD Si-C-N Films

A.O. Kozak, V.I. Ivashchenko, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, V. Ya. Malakhov, T.V. Tomila

Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str., 03142 Kyiv, Ukraine

The structural properties and the energy gap of Si-C-N films deposited by PECVD method from hexamethyldisilazane in the temperature range of 200-700 °C were studied. The films were deposited on silicon and glass substrates that made it possible to perform the XRD analysis and study the absorption infrared (FTIR) and optical spectra. The deconvolution of main band by Gaussians indicates that the main contributions come from the vibrations of Si-C, Si-N and Si-O bonds. It is shown that an intensive effusion of hydrogen from the films occurs with increasing temperature. The band gap decreases from 2.3 to 1.6 eV as substrate temperature is changed from 200 to 700 °C.

Keywords: PECVD, Hexamethyldisilazane, Si-C-N films, FTIR, Optical spectra.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Awad, M.A. El Khakani, C. Aktik, J. Mouine, N. Camiré, M. Lessard, M. Scarlete, H.A. Al-Abadleh, R. Smirani, *Surf. Coat. Technol.* **204**, 539 (2009).
2. P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha, J. Vleck, L. Martinu, *Thin Solid Films* **447-448**, 201 (2004).
3. F. Wu, B. Hong, K. Cheng, F. Zhang, C.G. Jin, T. Yu, X.M. Wu, *Vacuum* **101**, 205 (2014).
4. C.W. Chen, C.C. Huang, Y.Y. Lin, L.C. Chen, K.H. Chen, W.F. Su, *Diamond Related Mater.* **14**, 1010 (2005).
5. R. Reyes, C. Legnani, P.M. Ribeiro Pinto, M. Cremona, P.J.G. de Araújo, C.A. Achete, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4017 (2003).
6. А. Моден, М. Шо, *Фізика и применение аморфных полупроводников* (М.: Мир: 1991) (A. Moden, M. Sho, *Fizika i primeneniye amorfnykh poluprovodnikov* (M.: Mir: 1991)).
7. V.I. Ivashchenko, A.O. Kozak, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, O.K. Sinelnichenko, O.S. Lytvyn, T.V. Tomila, V.J. Malakhov, *Thin Solid Films* **569**, 57 (2014).
8. Y. Liu, X. Zhang, C. Chen, G. Zhang, P. Xu, D. Chen, L. Dong, *Thin Solid Films* **518**, 4363 (2010).
9. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Béche, R. Hillel, *Surf. Coat. Technol.* **111**, 184 (1999).
10. А.О. Козак, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, Т.В. Томіла, *Ж. нано-електрон. фіз.* **6** № 4, 04047 (2014) (A.O. Kozak, V.I. Ivashchenko, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, T.V. Tomila, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 04047 (2014)).
11. О.К. Порада, *Наноструктурное материаловедение* **3-4**, 3 (2014) (O.K. Porada, *Nanostrukturnoye materialovedeniye* **3-4**, 3 (2014)).
12. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
13. (Ed. by Leon I. Maissel, Reinhard Glang) *Handbook of Thin Film Technology, In 2v.* (New York: McGRAW Hill Hodk Company: 1970).
14. M.M. Ismael, *Int. Lett. Chem., Phys. Astronomy* **19**, 1 (2013).
15. Y. Peng, J. Zhou, B. Zhao, X. Tan, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4010 (2011).
16. X.C. Wu, R.Q. Chai, P.X. Yan, W.M. Liu, J. Tian, *Appl. Surf. Sci.* **185**, 262 (2002).
17. B. Sundaram, J. Alizadeh, *Thin Solid Films* **370**, 151 (2000).
18. Moura, L. Cunha, H. Órfão, K. Pischow, J. De Rijk, M. Rybinski, D. Mrzyk, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 324 (2003).
19. X. Deng, E.A. Schiff, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Ed. by A. Luque, S. Hegedus) (John Wiley & Sons: Ltd ISBN: 0-471-49196-9: 2003)
20. J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* **5**, 721 (1970).
21. E.A. Davis, N.F. Mott, *Philosophical Magazine* **22**, 903 (1970).
22. N.J. Harrick, *Appl. Spectroscopy* **31**, 548 (1977).
23. M.K. Gunde, *Appl. Spectroscopy* **46**, 365 (1992).
24. Ferreira, E. Fortunato, P. Vilarinho, A.S. Viana, A.R. Ramos, E. Alves, R. Martins, *J. Non-Crystal. Solid.* **352**, 1361 (2006).
25. W.F.A. Besling, A. Goossens, B. Meester, J. Schoonman, *J. Appl. Phys.* **83**, 544 (1998).
26. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Béche, T. Merle-Mejean, S. Schamm, et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 6147 (1997).
27. S. Saloum, B. Alkhaled, *Acta Phys. Polonica A* **119**, 369 (2011).
28. X.-C. Xiao, Ya-W. Li, et al., *Appl. Surf. Sci.* **156**, 155 (2000).
29. I.V. Afanasyev-Charkin, M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.* **186**, 108 (2004).
30. N. Ahmed, C.B. Singh, S. Bhattacharya, S. Dhara, P.B. Bhargav, *Hindawi Publishing Corporation Conference Papers in Energy* **2013**, App. (2013)
31. T.P. Smirnova, A.M. Badalian, L.V. Yakovkina, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, A.N. Shmakov, I.P. Asanov, V.I. Rachlin, A.N. Fomin, *Thin Solid Films* **429**, 144 (2003).
32. S.F. Yoon, J. Ahn, *J. Mater. Sci. Technol.* **13**, 189 (1997).
33. W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 1196 (2010).
34. M. Balaceanu, E. Grigore, G. Pavelescu, F. Ionescu, J.P. Roger, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2**, 351 (2000).
35. N.-M. Park, S.H. Kim, G.Y. Sung, *J. Appl. Phys.* **94**, 2725 (2003).
36. V.I. Ivashchenko, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko, L.A. Ivashchenko, G.V. Rusakov, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 4119 (2003).