

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Найдич Богданна Петрівна

УДК 546.22/.24:538.975:544.31.031

ДИСЕРТАЦІЯ
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ
ПАРАМЕТРИ ТОНКОПЛІВКОВИХ КОНДЕНСАТІВ
СИСТЕМ II-VI, IV-VI

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Б.П. Найдич

Науковий керівник:
Никируй Любомир Іванович,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Івано-Франківськ – 2019

АНОТАЦІЯ

Найдич Б.П. Кристалічна структура та термодинамічні параметри тонкоплівкових конденсатів систем II-VI, IV-VI. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – Фізика і хімія поверхні. ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

На основі проведених експериментальних досліджень, модельних розрахунків виконано аналіз кристалографічних, термодинамічних параметрів кадмій і плумбум халькогенідів, а також твердого розчину $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$.

У першому розділі здійснено огляд літературних джерел стосовно експериментальних та розрахункових даних кристалічних, морфологічних, зонних і термодинамічних властивостей тонких плівок на основі сполук CdX та PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Проаналізовано залежність кристалічної будови та основних характеристик при різних технологічних умовах отримання тонких плівок, а також від розмірів кристалітів. Систематизовано експериментальні значення питомих теплоємностей та отримані за допомогою програмного забезпечення в широкому температурному діапазоні.

У другому розділі дисертації описані технології синтезу методом Бріджмена халькогенідних сполук металів другої та четвертої груп, вирощування монокристалів та отримання тонкоплівкових конденсатів халькогенідних сполук термічним осадженням пари у вакуумі на свіжі сколи (100) кремнію та скла; дослідження фазового складу та структури методами X-променевої дифрактометрії; методика визначення товщини інтерференційним методом, морфології поверхні за допомогою скануючого електронного мікроскопа, мікротвердості тонких плівок методом Віккерса, питомої теплоємності за допомогою калориметричних методів.

Наведена характеристика теоретичних розрахункових методів з розв'язання рівняння Шредінгера для складних багаточастинкових систем.

Описано основні принципи вибору моделі молекулярного кластера, розрахунку стабільної геометричної конфігурації і побудови поверхні потенціальної енергії зі стаціонарними точками. Розкрито методику розрахунку електронної структури в рамках наближень Борна-Опенгеймера та Кона-Шема для вирішення задачі багатьох тіл. Описано процедуру розрахунку рівноважних положень атомів у структурі за допомогою програмних засобів для побудови кластерів (Avogadro, Chemcraft, MO Calc) та обчислювального програмного забезпечення для *ab initio* розрахунків у рамках теорії функціоналу густини (DFT) Firefly та GAMESS. Охарактеризовано специфіку роботи у програмному середовищі GAMESS та створення вхідних файлів для пошуку рівноважної геометрії, термодинамічних параметрів і вплив похибок на результати розрахунку.

У третьому розділі наведено теоретичні основи *ab initio* розрахунків у рамках наближень багатьох тіл з використанням методів квантової хімії та охарактеризовано основні функціонали для розрахунків кристалічної структури та термодинамічних характеристик в рамках наближення Борна-Опенгеймера. Геометричні параметри та мінімізацію енергії здійснено у моделі самоузгодженого поля із використанням обмеженого методу Хартрі-Фока (RHF). Розрахунки термодинамічних параметрів проводили у рамках методу функціонала густини (DFT) із використанням гібридизованого базисного набору B3LYP (гібридний метод із комбінації п'яти функціоналів: валентного базисного набору Беке-Слетера, обмінного потенціала Хартрі-Фока (B3) із кореляційними поправками Лі-Янга-Парра (LYP) та Воско-Вілка-Нусайра (VWN5) у параметризації Стівенса-Баша-Краусса-Джейсона-Кандарі (SBKJC).

Проведено моделювання кластерних структур кадмій халькогенідів та визначено рівноважну конфігурацію положень атомів та розрахунок термодинамічних властивостей відповідних кластерів кадмій халькогенідів. Встановлено тенденцію до зменшення міжатомних відстаней кластерних структур в порівнянні з даними для періодичних кристалів, що пов'язана із обмеженістю моделі та значним внеском поверхневих сил. Досліджено

структурні перетворення у зв'язку з утворенням вакансії металу та визначено зміну енергії відповідних кластерів.

Досліджено температурні залежності термодинамічних величин у ряду CdS – CdSe – CdTe та встановлено зниження величин енергії утворення, ентальпії, а також зростання значень енергії Гіббса, ентропії і питомих теплоємностей при сталому об'ємі та тиску.

У четвертому розділі здійснено аналіз морфології поверхні плівок плюмбум телуриду. З використанням отриманих кристалографічних даних, побудовано кластери для розрахунку рівноважних координат атомів і наступного знаходження температурних залежностей термодинамічних характеристик: ентальпії, ентропії утворення, енергії Гіббса та теплоємностей при сталому тиску і об'ємі. Досліджено зміну цих характеристик для кластерів різних розмірів. Розрахунки виконували для розроблених кластерних моделей, які містять 64, 56, 27 та 8 атомів, кожна із яких відповідає структурі NaCl. Визначено, що збільшення розмірів кластера до таких, що містять порядку шести десятків атомів для термодинамічних властивостей дозволяє отримувати задовільні результати.

Побудовано карти розподілу електронної густини у кластерах та визначено переважаючу роль внесків поверхневих і внутрішніх атомів у DOS. Аналіз електронної густини вказує на її перерозподіл внаслідок утворення хімічних зв'язків на поверхні кластера.

Визначено зміну кристалографічних і термодинамічних величин для кластерів, складених із однакової кількості атомів, проте виділених у напрямках (100) та (110). Величини міжатомних відстаней зменшуються в цьому ряду для всіх сполук, що призводить до нижчих значень енергії утворення і ентальпії. Спостерігається добре узгодження даних для питомих теплоємностей із законом Дюлонга і Пті та експериментальними даними. У низькотемпературному діапазоні теплоємність $\sim T^3$, що відповідає теорії Дебая.

У п'ятому розділі проаналізовано структурні та енергетичні перетворення, що відбуваються при утворенні твердих розчинів на основі сполук PbX-CdX

(X=S, Se, Te). Із аналізу кластерних моделей, умов Юм-Розарі та Хегга передбачено утворення твердого розчину заміщення. Створено кластерні моделі із розміщенням атомів кадмію у вузлах як металу, так і халькогену. Заміщення кадмієм атому халькогену модельовано у структурі $Pb_{13}Te_{13}Cd$, що відповідає елементарній комірці кристалічного плюмбум телуриду. При заміщенні металом халькогену відбувається значне викривлення кристалічної ґратки та зближення атомів халькогену до домішкового атома і відповідне відштовхування атомів металу базової структури і домішки між собою. Розрахунок енергій кластера із заміщеннями між атомами металів по чергово у позиціях три-, чотири-, п'яти- та шестикоординованих атомів Pb проводилось на кластерах, що містили 32 пари атомів кадмію і телуру. Визначено найбільш енергетично вигідне положення Cd у вузлах плюмбуму на місці шестикоординованих атомів. Найменша різниця енергій притаманна заміщенням у позиції чотирікоординованих атомів.

Здійснено X-променеві дифракційні дослідження тонких плівок $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$, в яких визначено переважаючі напрямки орієнтації кристалітів – (200), (220) та параметра елементарної комірки $a=(6,432-6,452)$ Å. Плівки, вирощені на склі, характеризуються початковим формуванням і ростом зародків за механізмом Фолмера-Вебера та, при подальшому напиленні, переважанням латерального росту нанокристалітів за механізмом Франка-ван-дер-Мерве. На підкладках з кремнію формується мозаїчна монокристалічна плівка в напрямку (100). Частка розорієнтованих кристалітів не перевищує 7 % для плівок товщиною 270 нм і для більш товстих плівок цей відсоток зменшується. Зі збільшенням товщини зменшується також величина сталої кристалічної ґратки.

На основі отриманих даних побудовано кластерні моделі для досліджуваного твердого розчину, що враховували положення атомів Cd у вузлі плюмбуму на місці три-, чотири-, п'яти- та шестикоординованих атомів і здійснено розрахунок рівноважних положень атомів. Побудовано карти

розподілу заряду в таких структурах та визначено внесок кожного з атомів у загальну густину електронних станів.

На основі квантово-хімічних та термодинамічних розрахунків визначено характер зміни термодинамічних властивостей кластерів при збільшенні їх розмірів. Кластери вибрані з максимально збереженою симетрією та складом структури. Розглядалися моделі наступних складів: Pb_4Te_4 , $\text{Pb}_{13}\text{CdTe}_{13}$, $\text{Pb}_{25}\text{Cd}_3\text{Te}_{28}$, $\text{Pb}_{29}\text{Cd}_3\text{Te}_{32}$. Варто зазначити, що спостерігається зміна термодинамічних властивостей тільки для кластерів малих розмірів (3–7) Å. Застосування модельних підходів дозволяє отримати добре співпадання досліджуваних характеристик вже для структур із 60 атомів при подальшому збільшенні їх числа для кожного наступного розрахунку і дозволяє робити висновки про застосовність кластерів таких невеликих розмірів для моделювання реальних структур. Подальше збільшення кількості атомів у кластері приводить до накладання отриманих апроксимаційних ліній починаючи від моделі, що складається із 56 атомів. Зі зростанням кількості атомів величини енергії утворення, ентальпії та енергії Гіббса збільшуються, а ентропія демонструє тенденцію до зменшення значень.

Ключові слова: *ab initio* розрахунки, тонкі плівки, сполуки II-VI, IV-VI, тверді розчини $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, кластерні структури, термодинамічні параметри.

SUMMARY

Naidych B.P. Crystal structure and thermodynamic parameters of the thin-film condensates for II-VI, IV-VI systems. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences in the specialty 01.04.18 – Physics and Chemistry of the Surface. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

On the basis of the experimental researches, model calculations, the crystallographic, thermodynamic parameters of cadmium and lead chalcogenides and the $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ solid solution were analyzed.

The first chapter reviews literature for experimental and calculated data on the crystalline, morphological, band and thermodynamic properties of thin films based on

CdX and PbX (X = S, Se, Te) compounds. The dependence of the crystalline structure and basic characteristics under different technological conditions of obtaining thin films, as well as the crystallite size, was analyzed. Experimental values of specific heat capacities are systematized and obtained using software over a wide temperature range.

The second chapter of the thesis describes Bridgman's synthesis techniques for the chalcogenide compounds of metals of the second and fourth groups, growing single crystals and obtaining thin-film condensates of chalcogenide compounds by thermal vapor deposition on glass and fresh chips of silica (100); investigation of phase composition and structure by X-ray diffractometry methods; determining the thickness by means of interferometry, surface morphology by scanning electron microscope, microhardness of thin films by the Vickers method, specific heat by calorimetric methods.

A description of the theoretical calculation methods for solving the Schrödinger equation for complex multi-particle systems was presented. The basic principles of molecular cluster model selection, calculation of stable geometric configuration and construction of potential energy surface with stationary points are described. The method of calculating the electronic structure in the framework of the Born-Oppenheimer and Kohn-Scheme approximations for solving the problem of many bodies is disclosed. The procedure for calculating the equilibrium positions of atoms in a structure was described using cluster-building software (Avogadro, Chemcraft, MO Calc) and computational software for ab initio calculations within the DFT theory as Firefly and GAMESS. The specifics of the work in the GAMESS software and creation of input files for the search for equilibrium geometry, thermodynamic parameters and the influence of calculation errors on the results are characterized.

The third chapter presents the theoretical essentials of ab initio calculations within the framework of many-body approximations using quantum chemistry methods and describes the basic functionals for calculating the crystal structure and thermodynamic characteristics within the Born-Oppenheimer approximation. Geometric parameters and energy minimization were performed in a self-consistent

field model using the Hartree-Fock restricted method (RHF). The thermodynamic parameters were calculated using the DFT with a hybridized B3LYP basis set (a hybrid method as a combination of five functionals: the Becke-Slater valence basis, the Hartree-Fock exchange potential (B3) with correlations Lee–Yang–Parr (LYP) and Volsko-Wilk-Nusair (VWN5) in the Stevens-Bash-Krauss-Jasien-Kundari parameterization (SBKJC).

The cluster structures of cadmium chalcogenides were simulated and the equilibrium configuration of atomic positions was determined. The thermodynamic properties of the corresponding cadmium chalcogenide clusters were calculated. There is a tendency to decrease the interatomic distances of cluster structures in comparison with the data for periodic crystals, which is due to the limited model and the significant contribution of surface forces. The structural transformations related to the formation of the metal vacancy are investigated and the energy changes of the respective clusters are determined.

The temperature dependences of thermodynamic values in the CdS - CdSe - CdTe series are investigated and the decreases in the formation energy, enthalpy, and the increase of Gibbs energy, entropy, and specific heat at constant volume and pressure are determined.

In the fourth chapter, the surface morphology of the lead telluride films was analyzed. Using the obtained crystallographic data the clusters were constructed for calculating the equilibrium coordinates of atoms and the subsequent computation the temperature dependences of thermodynamic characteristics: enthalpy, entropy of formation, Gibbs energy, and heat capacities at constant pressure and volume. The change of these characteristics for clusters of different sizes was investigated. The calculations were performed for developed cluster models containing 64, 56, 27 and 8 atoms, each of which corresponds to the NaCl structure. It is determined that increasing the size of the cluster to about sixty atoms allows us to obtain satisfactory results for thermodynamic properties.

The maps of the electron density distribution in clusters are constructed and the predominant role of the contributions of surface and internal atoms in DOS is

determined. Analysis of electron density indicates its redistribution due to the formation of chemical bonds on the cluster surface.

The change in crystallographic and thermodynamic values for clusters composed of the same number of atoms, but separated in directions (100) and (110), is determined. The magnitudes of the interatomic distances decrease in this series for all compounds, leading to lower values of the energy of formation and enthalpy. There is good agreement between the data for specific capacities with the Dulong and Petit law and the experimental data. In the low-temperature range, the heat capacity is $\sim T^3$, which corresponds to the Debye theory.

In the fifth chapter the structural and energy transformations that occur during the formation of solid solutions based on PbX-CdX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) compounds were analyzed. From the analysis of cluster models, Hume-Rothery and Hegg conditions, the formation of a solid substitution solution is predicted. Cluster models were created with the placement of cadmium atoms in the nodes of both metal and chalcogen. The cadmium substitution of the chalcogen atom is modeled in the structure of $\text{Pb}_{13}\text{Te}_{13}\text{Cd}$, which corresponds to the elemental cell of the crystalline lead telluride. Substitution of the chalcogen metal results in a considerable distortion of the crystal lattice and the approaching of the chalcogen atoms to the impurity atom and the corresponding repulsion of the metal atoms of the basic structure and impurity with each other. Calculations of the energy of the cluster with substitutions alternating between the metal atoms in the positions of three, four, five, and six coordinated Pb atoms were carried out for clusters containing 32 pairs of cadmium and tellurium atoms. The most energetically favorable position of Cd at the nodes of the plumbum at the site of the six coordinated atoms was determined. The smallest difference of energies is inherent in the substitution in the position of four coordinated atoms.

X-ray diffraction studies of thin films of $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ were performed, in which the predominant orientation directions of crystallites – (200), (220), and the elementary cell parameter $a = (6,432\text{--}6,452) \text{ \AA}$ were determined. The films grown on the glass are characterized by the initial formation and growth of the embryos by the

Falmer-Weber mechanism and, at subsequent deposition, by the predominance of the lateral growth of nanocrystallites by the Frank-van der Merwe mechanism. On the silicon substrates a mosaic single crystal film is formed in the direction (100). The proportion of disoriented crystallites does not exceed 7% for films with thickness 270 nm and for thicker films this percentage decreases. As the thickness increases, the size of the crystal lattice constant also decreases.

Based on the obtained data, cluster models were constructed for the studied solid solution, which took into account the positions of the Cd atoms at the node of the plumbum at the three-, four-, five-, and six-coordinated atoms location and calculated the equilibrium positions of the atoms. The charge distribution maps in such structures are constructed and the contribution of each atom to the total electron density was determined.

On the basis of quantum-chemical and thermodynamic calculations the nature of change of thermodynamic properties of clusters with increasing of their size was determined. The clusters are selected with maximum symmetry and structure composition. Models of the following contribution were considered: Pb_4Te_4 , $\text{Pb}_{13}\text{CdTe}_{13}$, $\text{Pb}_{25}\text{Cd}_3\text{Te}_{28}$, $\text{Pb}_{29}\text{Cd}_3\text{Te}_{32}$. It should be noted that there is a change in thermodynamic properties only for clusters of small size (3–7) Å. Application of model approaches allows to obtain a good match of the studied characteristics already for structures of 60 atoms with further increase of their number for each subsequent calculation and allows to draw conclusions about the applicability of clusters of such small size for modeling of real structures. Further increase in the number of atoms in the cluster leads to the overlapping of the obtained approximation lines starting from the model consisting of 56 atoms. As the number of atoms increases, the energies of formation, enthalpy, and Gibbs energy increase, and entropy tends to decrease.

Keywords: *ab initio* calculations, thin films, II-VI, IV-VI and Pb-Cd-Te compounds, cluster structures, thermodynamic parameters.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Nykyruy L.I., Naidych B.P., Voznyak O.M., Parashchuk T.O., Ilnytskyi R.V. The Accounting for Surface Contribution on the Thermodynamic

Properties of Lead Selenide Films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2019. V. 22, № 2. P. 156–164. (Scopus, WoS).

2. Найдич Б.П. Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 3. С. 254–257. (WoS).

3. Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Chalcogenide Letters*. 2016. V. 13, № 6. P. 239–245. (Scopus, WoS).

4. Parashchuk T.O., Zagorodnyuk A.V., Nykyruy L.I., Volochanska B.P., Mazur T.M. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. V. 3, № 1. P. 15 – 22.

5. Фреїк Д.М., Волочанська Б.П., Паращук Т.О. Термодинамічні параметри кристалів плюмбум телуриду: DFT-розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 1. С. 28–34.

6. Freik D.M., Volochanska B.P. Temperature Dependences of the Heat Capacity of Sphalerite Crystals of CdS, CdSe, CdTe Cadmium Chalcogenides. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2015. V. 81, № 3. P. 20–23.

7. Freik D., Volochanska B. Temperature dependencies of the heat capacity of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals, obtained from first principles. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. V. 8, № 1/2. P. 1–4.

8. Волочанська Б.П. Термодинамічні параметри кристалів плюмбум сульфїду у кубїчній фазї. *Фїзика і хїмїя твердого тїла*. 2015. Т. 16, № 4. С. 649–653.

9. Freik D., Parashchuk T., Volochanska B. Thermodynamic parameters of CdTe crystals in the cubic phase. *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 402. P. 90–93. (Scopus, WoS).

10. Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Рехтета М.А., Дїнжос Р.В. Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленнї квантової хїмїї. *Фїзика і хїмїя твердого тїла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 48–54.

11. Freik D.M., Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic properties of CdSe crystals using first principles calculations and experiment. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. V. 4, № 2. P. 99–104.

12. Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П. Теплоємність і температура Дебая кристалів CdTe, CdSe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 282–287.

13. Волочанська Б.П. Методи вимірювання теплоємності кристалів (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 596–614.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

14. Naidych B., Nykyruy L., Moiseenko M., Turovska L., Parashchuk T. Temperature Dependencies of Surface Contribution on the Thermodynamic Properties of Lead Chalcogenide Films. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN – XVII): XVII International Freik Conference*. (Ivano-Frankivsk, May 25-29, 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. p. 86.

15. Найдич Б.П., Никируй Л.І., Паращук Т.О., Возняк О.М. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x < 0,3$). *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-8): 8а Міжнародна науково-технічна конференція*. (Одеса, 28 травня–1 червня 2018). Одеса, 2018. с. 148.

16. Nykyruy L.I., Naidych B.P. DFT-Calculations of the Stability and Reconstruction of the Crystal Surface, *Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5)*. (Uzhgorod, 22-26 of December 2018). Uzhgorod, 2018. p. 96.

17. Volochanska B. Computation of the Thermodynamic Properties of Chalcogenide Crystals Using Firefly (PC Gamess) Software. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik): XVI International Conference*. (Ivano-Frankivsk, May 15-20, 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. p. 172.

18. Volochanska B.P. Cluster Models and ab initio Calculations of Thermodynamic Parameters of Lead Chalcogenides. *Physics and Technology of Thin*

Films and Nanosystems: XV International Conference. (Ivano-Frankivsk, 11-16 of May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. p. 332.

19. Волочанська Б.П. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів сфалеритних фаз кадмій халькогенідів. *Лашкарівські читання – 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників. (Київ, 2-4 квітня 2014). Київ, 2014. С. 137–140.*

20. Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Фреїк Н.Д. Термодинамічні параметри кадмій халькогенідів у кубічній фазі: DFT-розрахунок. *Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'14): VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів. (Харків, 22-23 квітня 2014). Харків, 2014. С. 72–74.*

21. Волочанська Б.П. Квантово-хімічний розрахунок температурних залежностей теплоємності кристалів кадмій халькогенідів CdX (S, Se, Te), *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи: III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів. (Луцьк, 24-25 жовтня 2014). Луцьк, 2014. С. 127–130.*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	18
Вступ.....	19
Розділ 1. Кристалічна структура, енергетичні та термодинамічні параметри бінарних сполук кадмій та плюмбум халькогенідів.....	26
1.1. Кристалічна структура, морфологія поверхні та основні фізико-хімічні властивості халькогенідних сполук.....	26
1.1.1. Тонкі плівки на основі сполук CdX (X=S, Se, Te).....	26
1.1.2. Тонкі плівки плюмбум халькогенідів.....	32
1.2. Структурні параметри халькогенідних сполук в рамках теорії функціоналу густини.....	37
1.3. Зонна структура тонкопліткових халькогенідних напівпровідників...	40
1.4. Термодинамічні властивості халькогенідних сполук.....	44
Розділ 2. Технологія отримання, методи дослідження й контролю структурних характеристик, теоретичні моделі кластерних розрахунків	51
2.1. Вирощування структур халькогенідних сполук елементів другої та четвертої груп.....	51
2.1.1. Технологія синтезу та вирощування монокристалів на основі плюмбум та кадмій халькогенідів.....	51
2.1.2. Методи контролю відхилення від стехіометрії та дослідження хімічного складу.....	53
2.1.3. Вакуумні методи осадження тонких плівок із парової фази.....	54
2.2. Методи дослідження поверхневих та структурних властивостей тонкопліткових конденсатів.....	55
2.2.1. Скануюча електронна мікроскопія.....	55
2.2.2. Вимірювання мікротвердості.....	56
2.3. Вимірювання теплоємності при сталому тиску C_p	57
2.4. Застосування <i>ab initio</i> методів для дослідження кристалічних та термодинамічних параметрів.....	58

2.4.1.	Принципи теорії функціоналу густини.....	58
2.4.2.	Базові характеристики кластерних моделей та принципи їх побудови.....	60
2.4.3.	Процедура самоузгодження поля.....	62
2.4.4.	Пошук мінімуму поверхні потенціальної енергії та стаціонарних точок.....	65
2.4.5.	Особливості розрахунку у програмному середовищі GAMESS..	68
2.4.6.	Похибки при розрахунках в рамках теорії функціоналу густини та їх вплив на результати.....	70
Розділ 3. Розрахунки структурних та енергетичних властивостей		
низькорозмірних структур CdS, CdSe, CdTe методами <i>ab initio</i>.....		72
3.1.	Дослідження кристалічних структур в рамках наближення теорії функціоналу густини.....	72
3.1.1.	Хвильове рівняння і багаточастинкова задача.....	72
3.1.2.	Наближення Борна-Опенгеймера.....	73
3.1.3.	Наближення електронної густини.....	74
3.1.4.	Розв'язання багатоелектронної задачі.....	76
3.1.5.	Метод Хартрі-Фока.....	77
3.1.6.	Теорема Хоенберга-Кона.....	78
3.1.7.	Рівняння Кона-Шема та представлення обмінно-кореляційної взаємодії.....	80
3.1.8.	Врахування обмінно-кореляційних взаємодій у функціоналі V3LYP.....	83
3.1.9.	Методика розрахунку термодинамічних параметрів.....	83
3.2.	Кристалічні та термодинамічні властивості CdX (X=S, Se, Te) з використанням методів <i>ab initio</i>	87
3.2.1.	Моделі кластерів кубічної фази сфалериту сполук II та VI груп..	87
3.2.2.	Розрахунок дефектної структури.....	90
3.2.3.	Методика розрахунку термодинамічних властивостей сполук CdS, CdSe, CdTe.....	90

3.2.4. Молярна теплоємність при сталому об'ємі C_V та тиску C_P кристалічних структур CdS, CdSe та CdTe.....	93
Розділ 4. Розрахунки з перших принципів термодинамічних	
властивостей тонких плівок сполук IV-VI.....	96
4.1. Дослідження структурних властивостей.....	96
4.1.1. Вплив умов синтезу на формування поверхні плівки PbTe.....	96
4.1.2. Моделювання кристалічної структури PbX (X=S, Se, Te).....	98
4.1.3. Внесок поверхневих атомів у формування зонної структури.....	101
4.2. Розрахунок термодинамічних параметрів	104
4.2.1. Термодинамічні властивості для атомів у визначених позиціях..	104
4.2.2. Залежності термодинамічних властивостей від розмірів структури	105
4.3. Врахування кристалографічних орієнтацій при моделюванні тонкоплівкових структур	107
4.3.1. Кластерні моделі для розрахунку термодинамічних властивостей низькорозмірних структур PbX (X=S, Se та Te).....	107
4.3.2. Температурні залежності для енергії Гіббса, ентропії, ентальпії.	108
4.3.3. Молярна теплоємність при сталому об'ємі C_V та тиску C_P сполук PbS, PbSe та PbTe	111
Розділ 5. Дослідження впливу поверхні на термодинамічні	
властивості твердих розчинів системи Pb-Cd-Te.....	113
5.1. Тверді розчини на основі сполук системи Pb-Cd-Te.....	113
5.1.1. Структуроутворення та хімічні зв'язки у твердих розчинах сполук PbX–CdX (X=S, Se, Te).....	113
5.1.2. Тверді розчини на основі плюмбум телуриду.....	115
5.1.3. Залежність властивостей від складу твердого розчину.....	117
5.2. Моделювання структур та термодинамічні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$	118
5.2.1. Структурні перетворення, зумовлені вкоріненням атомів кадмію.....	118

5.2.2.	Дослідження структури поверхні плівок.....	122
5.2.3.	Фазовий склад та структурна однорідність тонких плівок Pb _{0,9} Cd _{0,1} Te.....	124
5.2.4.	Кластерні моделі для розрахунків кристалічної структури Pb _{0,9} Cd _{0,1} Te.....	129
5.2.5.	Зміна термодинамічних властивостей із зміною площі поверхні кластера.....	132
5.2.6.	Температурні залежності теплоємностей C _p і C _v при зміні розмірів кластера.....	134
	Основні результати та висновки.....	136
	Список використаних джерел.....	138
	Додатки.....	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

B3LYP – трипараметризований обмінно-кореляційний функціонал Бекке-Лі-Янгла-Парра

DFT – теорія функціоналу густини

DOS – густина електронних станів

FP-LAPW – метод повного потенціалу лінійно підсилених плоских хвиль

GGA – узагальнене градієнтне наближення

LDA – наближення локальної густини

ROHF – обмежений метод Хартрі-Фока

SBKJC – параметризація

TDDFT – залежна від часу теорія функціоналу густини

UHF – необмежений метод Хартрі-Фока

ат. % – атомні відсотки

ВУП – вакуумний універсальний пост

ІЧ – інфрачервоний

РСД – рентгеноструктурні дослідження

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

ВСТУП

Актуальність теми. Напівпровідникові сполуки II-VI і IV-VI відносяться до важливих функціональних матеріалів. Зокрема, телурид свинцю належить до найбільш відомих та ефективних матеріалів для розробки термоелектричних перетворювачів енергії для інтервалу температур (150-500)°C, оптико-електронних пристроїв ІЧ-діапазону на основі квантових точок, тощо. Напівпровідники групи II-VI є перспективними для виготовлення на їх основі цілого ряду високоефективних пристроїв опто- й акустоелектроніки, Х- та γ-детекторів, фотоелектричних перетворювачів II покоління. Утворення ж твердих розчинів типу PbTe-CdTe дозволяє суттєво змінювати властивості матеріалів, що є наслідком різниці їх кристалічних структур – кам'яної солі для випадку PbTe та цинкової обманки для CdTe.

Сучасні методи отримання приладових структур електронної техніки вимагають нових вимог до вихідних матеріалів. Зокрема, особливої уваги набули композитні матеріали, отримані методами пресування чи спікання порошків або тонкі плівки, роль яких різко зросла у зв'язку із мініатюризацією пристроїв. У цих обох випадках важливу роль відіграє поверхня. Саме площа поверхні зерен та інтерфейсів композитних матеріалів у першому випадку або вільна поверхня плівки у другому випадку відіграють домінуючу роль при поясненні електрофізичних характеристик. Відповідно до теореми Вульфа, кристал намагається мінімізувати свою загальну поверхневу енергію. Оптимізацію такої структури сьогодні здійснюють із застосуванням періодичної теорії функціоналу густини (DFT). У цьому випадку отримують чисельні значення поверхневої енергії. Такий аналіз дає позитивні результати навіть при дослідженні окремих наночастинок.

Якщо для бінарних сполук на основі кадмій і плюмбум халькогенідів існує значна кількість публікацій, присвячених вивченню їх енергетичних характеристик, то тверді розчини на їх основі майже не вивчалися. Щодо застосування кластерних методів при розрахунках із перших принципів для вивчення впливу поверхні на енергетичні характеристики, то таких публікацій

ще менше. Є лише поодинокі дослідження для випадку бінарних сполук. Відповідно, відсутність системних підходів до визначення ролі поверхні робить актуальною тему даного дисертаційного дослідження.

Побудова адекватної моделі кристалів, конструювання їх поверхні та застосування розрахунків із перших принципів дозволить визначити енергію поверхневих станів та прогнозувати залежності термодинамічних характеристик матеріалу. Розробка методики моделювання структури поверхні та розрахунку термодинамічних параметрів твердих розчинів даватиме можливість з високою точністю прогнозувати створення нових перспективних функціональних напівпровідникових матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у наукових лабораторіях кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" і є складовою частиною проектів Міністерства освіти і науки України: "Нанорозмірні системи на основі напівпровідникових матеріалів халькогенідів металів II і IV підгруп" (державний реєстраційний номер 0106U000221), «Технологія тонкоплівкових термоелектричних мікромодулів на основі багатокомпонентних сполук з квантоворозмірними ефектами» (державний реєстраційний номер 0119U100062), а також проекту "Термоелектричні матеріали та пристрої для енергозаощадження та підвищення безпеки" наукової програми НАТО "Наука заради миру та безпеки" (NATO SPS 984536, державний реєстраційний номер 0114U007021). Дисертантка брала участь у вищевказаних проектах, як виконавець обчислювальних робіт і завдань, пов'язаних з комп'ютерним моделюванням кристалічних структур та визначенням їх енергетичних і структурних параметрів.

Метою дисертаційної роботи є визначення методом функціоналу густини температурних залежностей термодинамічних параметрів та енергії поверхневих станів у стехіометричних кристалах II-VI та IV-VI, а також у тонких плівках на основі твердих розчинів цих сполук, визначення внеску впливу поверхні на енергетичні та термодинамічні характеристики матеріалів,

що окреслює їх практичне використання у напівпровідникових пристроях.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні **завдання**:

- розробити моделі кластерів для кубічної модифікації напівпровідникових кристалів на основі плюмбум та кадмій халькогенідів;
- скласти вхідні файли для розрахунку термодинамічних параметрів (енергії ΔE , ентальпії ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS) стехіометричних ідеальних кристалів із використанням теорії функціоналу густини;
- дослідити температурні залежності термодинамічних параметрів стехіометричних кристалів PbX , CdX ($X = S, Se, Te$), визначити зміну термодинамічних властивостей кластерів при зміні їх розмірів;
- визначити внесок поверхневих атомів при аналізі густини електронних станів модельованих кластерів;
- побудувати карти розподілу просторового заряду бінарних матеріалів та дослідити роль введених атомів кадмію у базову матрицю плюмбум телуриду;
- на основі порівняння даних досліджень структури та квантово-хімічних розрахунків визначити вплив поверхневих станів на зміну термодинамічних характеристик матеріалів;
- визначити вплив технологічних факторів на формування дефектної структури та комплексу фізико-хімічних властивостей напівпровідникових матеріалів PbX , CdX та $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$), що визначають їх практичне використання.

Об'єкт дослідження: термодинамічні та структурні характеристики тонких плівок сполук II-VI, IV-VI і твердих розчинів системи Pb-Cd-Te.

Предмет дослідження: температурні залежності ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та питомої теплоємності, розраховані *ab initio* на основі запропонованих моделей квазімолекулярних кластерів.

Методи дослідження: при виконанні роботи використано теоретичні підходи й методи розрахунку, обробки та дослідження комплексу термодинамічних параметрів. Зокрема, застосовувався метод розрахунків із

перших принципів та термодинамічний метод, що ґрунтується на мінімізації загальної енергії кластера. Для створення кластерних моделей кристалічної структури використано візуалізатори Avogadro та Chemcraft, пошук локального мінімуму на поверхні потенціальної енергії та розрахунки енергій коливальних спектрів здійснено у квантово-хімічних програмних пакетах GAMESS та Buraі 1.3 із використанням методу Хартрі-Фока та теорії функціоналу густини. Інтерпретацію розрахованих даних виконано із застосуванням візуалізації у пакетах Chemcraft, Chemission, GabEdit та GaussSum. Кристали вирощували за допомогою вертикального методу Бріджмена, високотемпературну обробку кристалів проводили за методикою двотемпературного відпалу, тонкі плівки отримували осадженням методом відкритого випаровування у вакуумі. Структуру та фазовий склад досліджували методами Х-променевої дифракції, теплоємність визначали калориметричним методом у температурному інтервалі від 300 до 800 К. Структуру поверхні тонких плівок досліджували методом скануючої електронної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Вперше, для розрахунку термодинамічних параметрів запропоновано моделі кластерів кубічних модифікацій для стехіометричних кристалів II-VI (CdS, CdSe, CdTe), IV-VI (PbS, PbSe, PbTe), а також твердого розчину на основі системи Pb-Cd-Te.
2. На основі виконаних квантово-хімічних розрахунків доповнено літературні дані про термодинамічні параметри за нормальних умов та визначено аналітичні вирази температурних залежностей енергії ΔE та ентальпії ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG , ентропії ΔS кубічних фаз стехіометричних бінарних плюмбум та кадмій халькогенідів, а також твердих розчинів на їх основі.
3. Вперше побудовано карти розподілу електронної густини для розроблених кластерних моделей та встановлено її перерозподіл внаслідок утворення хімічних зв'язків на поверхні кластерів.
4. Вперше визначено внесок поверхні у густину електронних станів, а також

часткові внески поверхневих та внутрішніх атомів для кластерів різних розмірів. Показано, що зі збільшенням просторових розмірів кластера, внесок поверхневих атомів у формування густини електронних станів зменшується.

5. Вперше встановлено кореляцію розрахованих термодинамічних параметрів (ΔE , ΔH , ΔG , ΔS , C_v , C_p) сполук CdX , PbX скінченних розмірів та даних рентгеноструктурного аналізу щодо переважаючих напрямків росту як тонких плівок, так і окремих наноутворень на поверхні об'ємних матеріалів.
6. Встановлено ключову роль поверхневих станів у визначенні значень термодинамічних та енергетичних характеристик досліджуваних напівпровідникових бінарних систем та внесок включень кадмію для твердого розчину $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$) в зоні провідності та валентній зоні.

Практичне значення роботи полягає у визначенні впливу поверхневих станів на термодинамічні, енергетичні та структурні характеристики напівпровідникових сполук II-VI, IV-VI у кубічній модифікації та твердих розчинів на їх основі для використання при аналізі електрофізичних властивостей, реконструкції поверхні та дослідженні точкових дефектів. Уперше розділено внески внутрішніх та поверхневих атомів кристалічної структури у значення густини електронних станів, на основі побудови карт розподілу обґрунтовано зміну величини сталої ґратки при моделюванні вузлових дефектів структури. Для твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0,1$), вперше запропоновано моделі розміщення атомів кадмію в структурі базового матеріалу $PbTe$ у вузлах всередині та на поверхні кластера. Отримані аналітичні вирази температурних залежностей термодинамічних, енергетичних і теплових характеристик дозволяють прогнозувати технологічні умови вирощування матеріалів із наперед заданими електрофізичними властивостями для практичного застосування в якості функціональних матеріалів для пристроїв термоелектрики, ІЧ-техніки, фотоелектроніки.

Особистий внесок здобувача: В усіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертантка особисто брала участь у виборі об'єктів дослідження, постановці завдань, виконанні розрахунків, їх обговоренні, а

також у кінцевому аналізі та інтерпретації одержаних результатів.

Авторка безпосередньо виконувала теоретичні дослідження та моделювання структури [144],[145],[158],[159],[188], складала вхідні й опрацьовувала результуючі файли комп'ютерних програм для розрахунку кристалічних параметрів та температурних залежностей термодинамічних характеристик [149],[154]–[157],[160],[161],[194],[194], здійснила моделювання та аналіз можливих структурних модифікацій при утворенні твердих розчинів [188], особисто підготувала рукописи більшості робіт [78],[140],[156],[161]. Дисертантка брала участь у розробці експериментів, обробці одержаних результатів та обговоренні висновків [138],[139],[142],[143],[150], виконала частину експериментальних робіт по синтезу і відпалу кристалів [155],[140]. У співпраці з науковим керівником здійснено побудову моделі кластерів PbX ($X=S, Se, Te$) для різних кристалографічних напрямків [194],[194]. Здійснено вимірювання мікротвердості зразків та дослідження структури і морфології поверхні.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на: XII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна – 2014» (Київ, Україна, 2014); конференціях молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2012, 2014, 2015, 2016 (Київ, Україна, 2012, 2014, 2015, 2016), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014» (ХКЧ'14) (Харків, Україна, 2014), III Міжнародній науково-практичній конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, Україна, 2014), III Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи» (Луцьк, Україна, 2014), п'ятнадцятій та шістнадцятій Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН–XV, XVI (Івано-Франківськ, Україна, 2015, 2017), X Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2015), The XXth International

Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, Ukraine, 2015), International Meetings “Clusters and nanostructured materials (CNM – 4, 5)” (Uzhgorod, Ukraine, 2015, 2018), EMN Meeting on computation and Theory Energy Materials Nanotechnology (Las Vegas, NV USA, 2016), сьомій та восьмій Міжнародних науково-технічних конференціях «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ–7, 8) – (Одеса, Україна, 2016, 2018), International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XVII (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 21 публікації, у тому числі 13 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах (з них три – одноосібні), серед яких 4 статті у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз (Scopus, WoS) і матеріалах 8 всеукраїнських та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку літератури. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 159 сторінок, містить 49 рисунків, 15 таблиць, 196 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ БІНАРНИХ СПОЛУК КАДМІЙ ТА ПЛЮМБУМ ХАЛЬКОГЕНІДІВ

Висвітлено основні результати дослідження властивостей двовимірних халькогенідних сполук. Порівняно результати експериментальних досліджень та розрахункових підходів до визначення широкого спектру залежностей основних характеристик напівпровідникових сполук CdX та PbX ($X=S, Se, Te$) від умов синтезу. Систематизовано доступні дані кристалічної структури, хімічних зв'язків та термодинамічних величин.

Дослідження халькогенідних сполук другої та четвертої груп періодичної системи зумовлені унікальним набором фізичних властивостей і покликані забезпечити найбільш ефективне їх використання. Напівпровідникові сполуки II–VI належать до кристалофосфорів і за рахунок великої ширини забороненої зони використовуються в якості базових матеріалів світловипромінюючих приладів у всьому діапазоні видимого випромінювання λ . Кристалічна структура сполук II-VI побудована із чотирикоординованих атомів металу та халькогену, а зв'язки між атомами носять змішаний іонно-ковалентний характер [2].

1.1. Кристалічна структура, морфологія поверхні та основні фізико-хімічні властивості халькогенідних сполук

1.1.1. Тонкі плівки на основі сполук CdX ($X=S, Se, Te$)

Двовірність досліджуваних структур, насамперед, впливає на кристалічну будову приповерхневого шару та, відповідно, зміну енергетичних характеристик. Легко досліджуваною та змінною властивістю є ширина забороненої зони. Спостережено чутливість величин як до товщини плівок, так і до розмірів зерен кристалітів.

На даний час розвинуто низку ефективних і зручних методів отримання тонкоплівкових композитів, що дозволяє отримувати структури із прогнозованими властивостями.

CdS. Кадмій сульфід кристалізується у двох фазах: кубічний (сфалерит) і гексагональний (вюрцит). Сфалеритна структура CdS є стабільною при низьких температурах і має параметр ґратки $a=5,8250 \text{ \AA}$ [3], із відстанню між атомами Cd і S $x=2,52 \text{ \AA}$ [4], температура плавлення сфалериту 1873 К, а ширина забороненої зони при кімнатній температурі $E_g = 2,42 \text{ eV}$ [2],[5]. Так як ці мінерали не широко розповсюджені у природі, то для промислового використання та науково-технічних робіт сульфід кадмію отримують шляхом синтезу елементів Cd і S [6].

Плівки, вирощені на скляних підкладках, незалежно від способу осадження, були полікристалічними [7]-[13]. Залежно від умов синтезу, варіювались розміри нанокристалітів та їх просторова орієнтація.

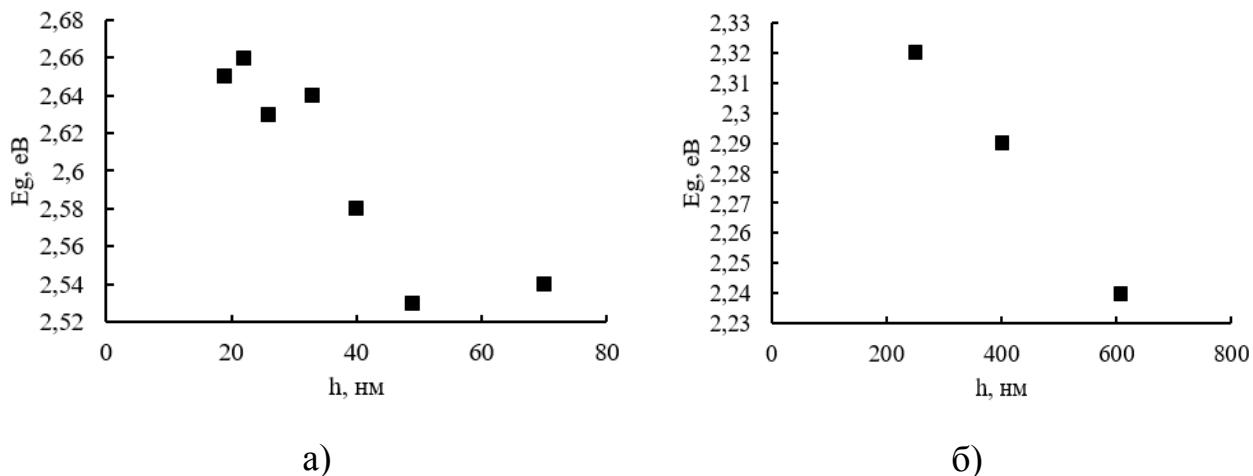


Рис. 1.1. Залежність ширини забороненої зони від а) товщини плівки [7] та б) розмірів зерен на поверхні полікристалічної плівки [9].

Метод термічного випаровування у вакуумі [9] дозволяє отримувати плівки більшої товщини – 1,6; 1,8; 2,0 and 2,2 мкм, кристалізовані у структурі вюрциту. Найбільшу висоту мали нанокристаліти на поверхні плівки товщиною 1,6 мкм (30,09 нм). Вже у плівках товщиною 1,8 мкм їх висота значно менша

(25,14 нм) і при подальшому збільшенні товщини демонструє тенденцію до зростання. Ширина забороненої зони демонструє монотонний спад (рис. 1.1. б)).

Вирощені методом послідовної абсорбції і реакції іонного шару [8] (Successive ionic layer adsorption and reaction – SILAR) плівки кристалізувались у гексагональній фазі вюрцит і орієнтовані в напрямку (200), (110), а переважаючим є напрямок (100). Такі плівки характеризуються хорошою поглинальною здатністю у видимому діапазоні і гіршою у інфрачервоній області.

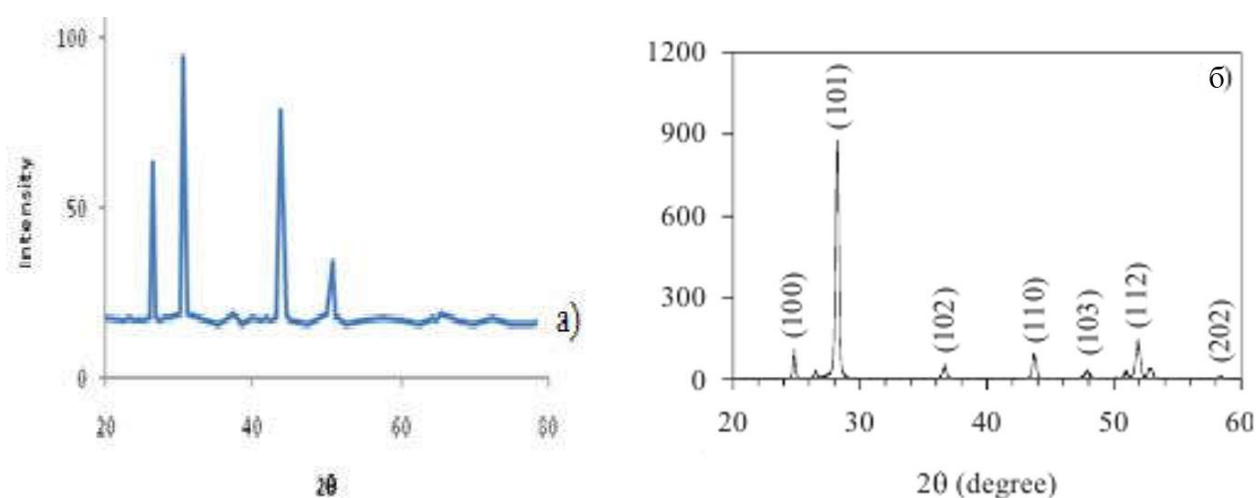


Рис. 1.2. X-променеві дифрактограми тонких плівок CdS: а) – [12], б)– [14].

Плівки CdS вирощені методом хімічного осадження [12] кристалізувались у структурі сфалерит із переважаючими напрямками (111), (200), (220) і (311) (Рис.1.2 а)). Із підвищенням температури відбувається зростання ширини забороненої зони (від 2,389 до 2,448 еВ) для плівок, орієнтованих в напрямку (002) [12].

CdSe. Кадмій селенід може кристалізуватись у двох модифікаціях – сфалерит (цинкова обманка) та вюрцит залежно від умов приготування. Структура цинкової обманки стабільна до температури 2000 К [15]. Стала ґратки для кадмій селеніду структури сфалериту $a = 6,068 \text{ \AA}$ [16], а ширина забороненої зони $E_g = 1,7 \text{ eV}$ [17].

Матеріал володіє унікальними властивостями серед халькогенідів через прямозонність, високий коефіцієнт абсорбції у видимому та інфрачервоному діапазоні, а також здатність змінювати тип носіїв у залежності від наявності сторонніх домішок [14].

Внесення домішок та утворення твердих розчинів на їх основі призводить до зміни властивостей халькогенідних матеріалів. У початково гексагональному тонкоплівковому CdSe із збільшенням вмісту плюмбуму формуються кубічні фази PbSe та збільшується ширина забороненої зони, розміри самих кристалітів та інтенсивність фотолюмінесценції [14]. Провідність міняє знак і початково донорний чистий кадмій селенід стає акцепторним напівпровідником [16].

Методи термічного випаровування [14] зарекомендували себе як надійні і передбачувані для виготовлення тонких плівок із наперед заданою морфологією, кристалічним оточенням та оптимальним стехіометричним складом.

Плівки, вирощені методом хімічного осадження [12] на склі, були полікристалічними, селенід та телурид кадмію кристалізувались у структурі вюрциту (рис.1.3). Розміри кристалітів на поверхні більші, ніж всередині плівки (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Розміри кристалітів халькогенідів кадмію, нм [12]

	Х-променеві РСД	СЕМ
CdS	25,8	27,3
CdSe	18,9	20,6
CdTe	13,7	15,3

Середні розміри зерен чистого CdSe становили 12 нм, а з домішками 1 % та 5 % телуру відповідно 20 нм і 18 нм [14]. Форма наночастинок наближалась до сферичної. Із збільшенням вмісту домішки ширина забороненої зони

зменшувалась порівняно із значенням 2,25 еВ для чистого CdSe та зменшення цієї величини до 2,2 еВ та 2,13 еВ при вмісті плюмбуму 1 % і 5 %.

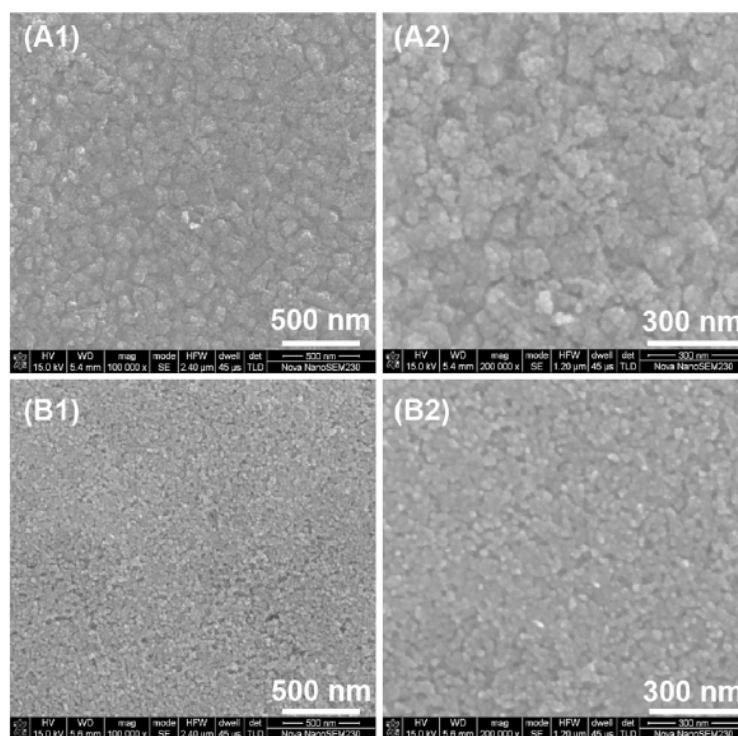


Рис. 1.3. Зображення скануючого електронного мікроскопа полікристалічних плівок CdSe до (А) та після відпалу (В) [17].

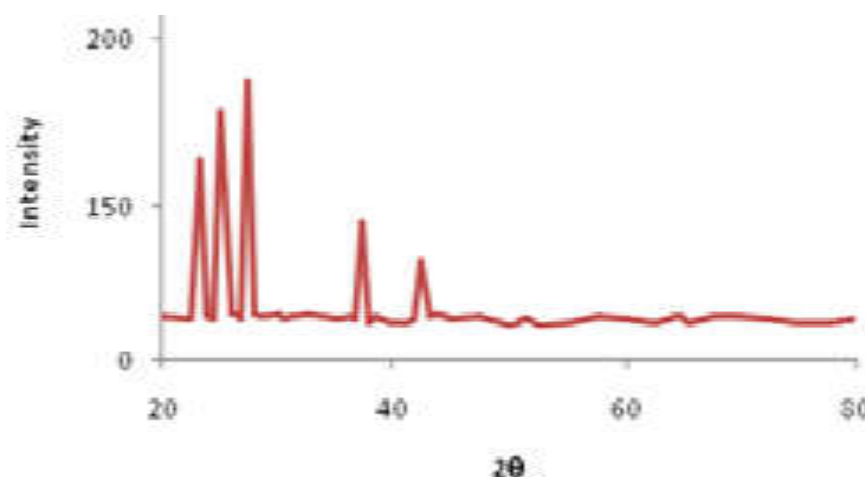


Рис. 1.4. X-променева дифрактограма тонкої плівки CdSe [12].

CdTe. Кадмій телурид кристалізується зазвичай у структурі сфалериту з відповідними параметрами ґратки $a = 6,48 \text{ \AA}$ [18], $d(A-B) = 2,8 \text{ \AA}$ [18], яка є стабільною до температур 1000 K [6]. CdTe – найбільш легкоплавкий матеріал із групи сполук A^2B^6 , його температура плавлення 1368°K [19].

Телурид кадмію належить до сполук з великою шириною забороненої зони, величина якої рівна 1,5 еВ [10],[20] і є прямозонним напівпровідником. Ширина забороненої зони змінюється із зміною товщини плівки в діапазоні 1,45-1,52 еВ [21],[22].

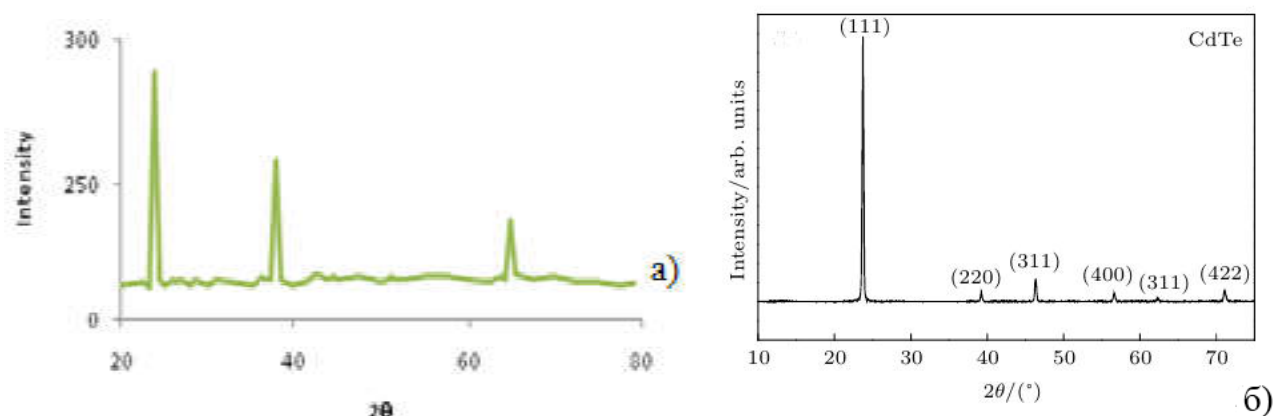


Рис. 1.5. X-променеві дифрактограми тонких плівок CdTe: а) – [12], б)– [23].

Таблиця 1.2

Фізичні властивості кристалічних кадмій халькогенідів: стала кристалічної ґратки (а), відстань між різноименними атомами (d), густина матеріалу (ρ), ширина забороненої зони (E_g) при температурі 273,15 К та температура плавлення ($T_{пл}$); *–розрахункові значення.

Параметр	CdS	CdSe	CdTe
a, Å	5,824±0,006 [18] [12] 5,3038 [18]*	6,068±0,016 [16],[18] 5,5639 [18]*	6,463±0,003 [18] 6,019 [16]*6,0517 [18]*
d(Cd-X), Å	2,512-2,552 [24]	2,622-2,664 [24]	2,8 [25]
ρ , кг/м ³	4500 [19]	4280 [19]	4900 [19]
E_g , eV	2,42 [2],[5],[10], 2,24-2,32 [8]	1,9-1,7 [17] 2,25 [14]	1,48-1,53 [16],[25],[20]
$T_{пл}$, К	1253 [25] 1713±35 [19]	1512 [25] 1577±46 [19]	1368±3 [25],[19]

Тонкі плівки телуриду кадмію кристалізуються у структурі сфалериту із сталою кристалічної ґратки $a=6,483 \text{ \AA}$ [18]. Із аналізу рентгенограм для плівки товщиною 500 нм переважаючим напрямком росту є (111) із збереженням кубічної ґратки сфалериту при вирощуванні парофазними методами на скляних підкладках [26]. Проте у плівках, товщиною 850 нм спостерігається зменшення сталої ґратки до величини $6,459 \text{ \AA}$. Внаслідок відпалу міжплощинні відстані та сталі ґратки зменшуються. Осаджені на аморфну підкладку плівки характеризуються утворенням кристалітів із розмірами (18,88-35,02) нм.

Яскраво видно різкий пік при $26,6^\circ$ напрямку (111), слабші піки (102) і (200), що відповідають гексагональній фазі та (101) – кубічній модифікації CdTe.

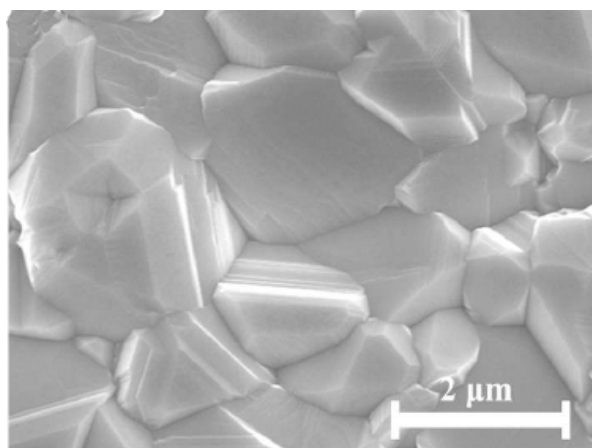


Рис. 1.6. СЕМ -зображення монокристаличних плівок CdTe [23].

Із збільшенням температури збільшуються розміри зерен [26], а отже збільшується взаємодія між парою і субстратом. Одночасно внутрішня деформація і густина дислокацій зменшується [23].

1.1.2. Тонкі плівки плюмбум халькогенідів

Халькогеніди плюмбуму користуються значним виробничим інтересом [27] через виготовлення на їх основі фотогальванічних ІЧ-сенсорів [28], сонячних термоелектричних генераторів [27]. Зокрема, PbTe використовують як матеріал для виготовлення конденсаторів,

термоелектричних систем, приладових структур для приладів гнучкої термоелектрики [28], сонячних елементів, оптичних приладів, інфрачервоних датчиків, перетворювачів енергії і в якості бар'єрних переходів Шоттки [27]. PbS використовується у термоелектриці, оптоелектроніці і приладах спінтроники, особливо у довгохвильовому діапазоні, для виготовлення інфрачервоних діодних лазерів і термофотовольтаїчних перетворювачів енергії [29].

Широкому промисловому використанню цих матеріалів сприяє їх дешевизна і наявність природних сполук – мінералів геленіту, клаусталіту, алтаїту. Вищих показників термоелектричної ефективності досягають при комбінації плюмбум халькогенідів у твердих розчинах.

Плюмбум халькогеніди кристалізуються у кубічній сингонії типу NaCl (структурний тип B1), що при нормальних умовах і до тисків в області 2,1 ГПа є стабільною [30]; координаційне число 6; просторова група $Fm\bar{3}m - O_h^5$. Зв'язок у даних сполуках іонно-ковалентний зі значною долею іонності.

PbS. Не залежно від способу отримання, тонкі плівки сульфіду плюмбуму кристалізуються в структурі кам'яної солі [31]. Варіюючи умовами осадження, а отже – розмірами зерен, можна отримувати плівки із шириною забороненої зони в діапазоні (1,33–1,92) еВ.

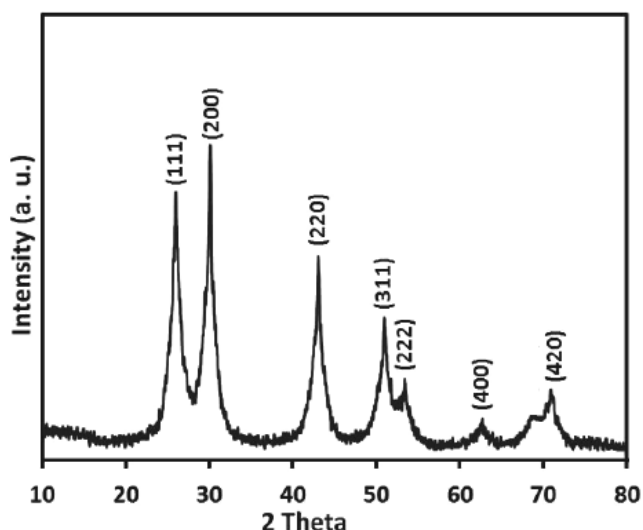


Рис. 1.7. Х-променева дифрактограма тонкої плівки PbS [32].

Переважаючим напрямком росту плівок PbS при вирощуванні методом SILAR був (111) для зерен малого розміру та змінювався на (002) при

збільшенні розмірів зерен із подальшим наближенням їх форми до сферичної. Плівки, вирощені на аморфних скляних підкладках [33] складаються із нанокристалітів (рис.1.7), середній розмір яких із даних X-променевих досліджень та рівняння Дебая-Шерера складав 27,6 нм.

Методами X-променевої дифракції досліджено [32] тонкі плівки PbS товщиною 400 і 600 нм, виготовлені методом хімічного осадження на монокристалах кремнію, що складаються із полікристалітів кубічної структури, орієнтованих в напрямках (220), (311), (222) та (400) [34]. Для тонших плівок більш інтенсивні піки (111) та (200).

PbSe. При нормальних умовах значення сталих кристалічної ґратки спостережено на рівні 6,1339 Å [30], а період ґратки – 4,3 Å і досліджено монотонне зменшення цієї величини до значень 5,9769 Å при тиску 4,21 ГПа.

Величина ширини забороненої зони для плюмбум селеніду має найменше значення серед сполук плюмбум халькогенідів і становить (0,26-0,29) еВ [35],[36] при 300 К. Температура плавлення кристалів PbSe становить 1353 К [37].

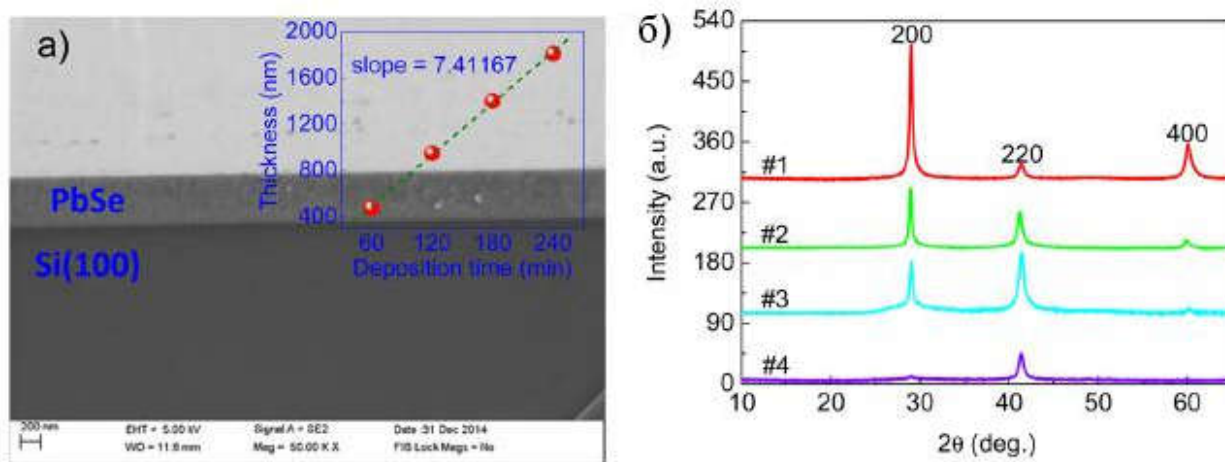


Рис. 1.8. Мікроструктура напилених тонких плівок PbSe/Si(100): а) FE-SEM зображення тонкої плівки, напленої протягом 60 хв та залежність між часом осадження і товщиною плівок; б) X-променеві дифрактограми для досліджуваних тонких плівок [38].

Переважаючі напрямки росту селеніду плюмбуму на підкладках і кремнію (100) товщиною 0,5 мм, визначено (100) і (110) [38]. Плівки, з орієнтацією вздовж напрямку [220] володіють більшими мікронапруженнями, а отже – міжатомними відстанями і більшою шириною забороненої зони. Енергія деформації вздовж напрямку [220] значно нижча. Позитивний температурний хід оптичної ширини забороненої зони говорить про те, що на її величину впливає збільшення міжатомної відстані.

На основі аналізу чотирьох плівок товщинами від 478 нм до 1810 нм (рис. 1.11) та їх кластерних моделей, досліджено [38], що чим більша різниця вкладів міжфазних меж і енергії напружень, тим більш однотипно орієнтованими виявились кристали. Для плівок із переважаючими напрямками [200] енергія міжфазних меж і поверхнева енергія вагоміші, ніж енергія напружень, а для напрямків [220] – вільна енергія визначалась мінімізацією енергії напружень.

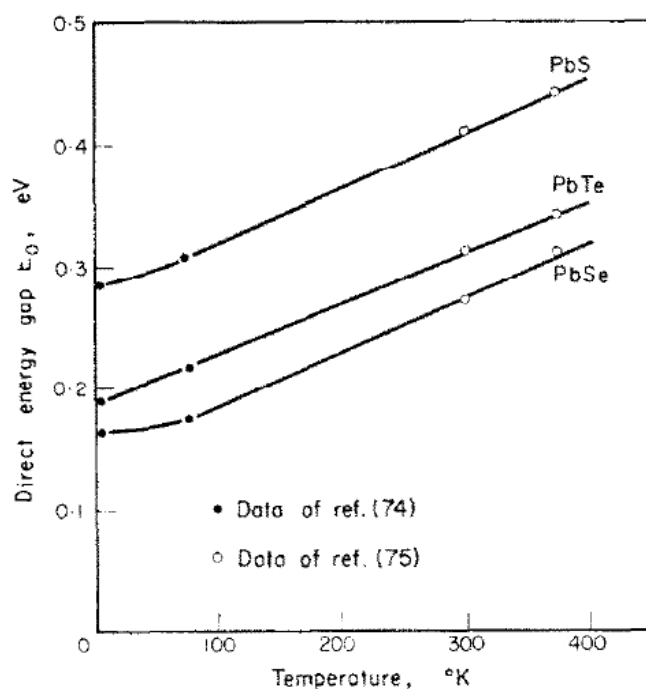


Рис. 1.9. Зміна ширини забороненої зони із температурою для плюмбум халькогенідів [39].

Методом хімічного осадження на склі з розчину нітрату плюмбуму, тіосечовини і селеносульфату отримували [35] тонкі плівки PbSe товщиною

400-600 нм. Початково ширина забороненої зони становила 1,17 еВ, а в процесі відпалу зерна зросталися і вона знизилась до 0,77 еВ. Чим дрібніші нанокристаліти утворювали плівку, тим більшою була ширина забороненої зони. Після відпалу в парах селену при 598 К розміри зерен розраховані [35] за формулою Шерера становили 19 нм. Міжплощинні відстані для напрямку (200) до відпалу становлять 3,054 Å, а довідникові значення – 3,061 Å.

PbTe. Плюмбум телурид кристалізується з параметром ґратки $a=6,452 \text{ Å}$ [40].

Таблиця 1.3

Фізичні властивості кристалічних плюмбум халькогенідів: стала кристалічної ґратки (a), відстань між різнойменними атомами (d), густина матеріалу (ρ), ширина забороненої зони (E_g) при температурі 273,15 К та температура плавлення ($T_{пл}$).

	PbS	PbSe	PbTe
$a, \text{ Å}$	$5,933 \pm 0,004$ [41],[28] $6,008$ [28]*	$6,066 \pm 0,058$ [41], [28],[29] $6,212$ [28]*	$6,463$ [28] $6,462$ [41],[42] $6,562$ [28]*
$\rho, \text{ г/см}^3$	$7,597$ [39]	$8,274$ [39] $8,492$ [29]	$8,242$ [39]
$E_g, \text{ еВ}$	$0,37-0,4$ [34],[39],[36]	$0,26-0,29$ [35],[36]	$0,29-0,32$ [42],[36],[43]
$T_{пл}, \text{ К}$	1391 [43] 1400 [6]	1351 [43] 1353 [6],[37]	1190 [6] 1197 [43]

Колективом авторів [44] плівки PbTe вирощувались на скляних підкладках методом термічного випаровування і готові зразки були полікристалічними. Досліджено збільшення розмірів зерен із зростанням товщини плівки при порівнянні плівок товщиною 45 нм і 250 нм. Розміри частинок варіюються від 11 до 20,7 нм.

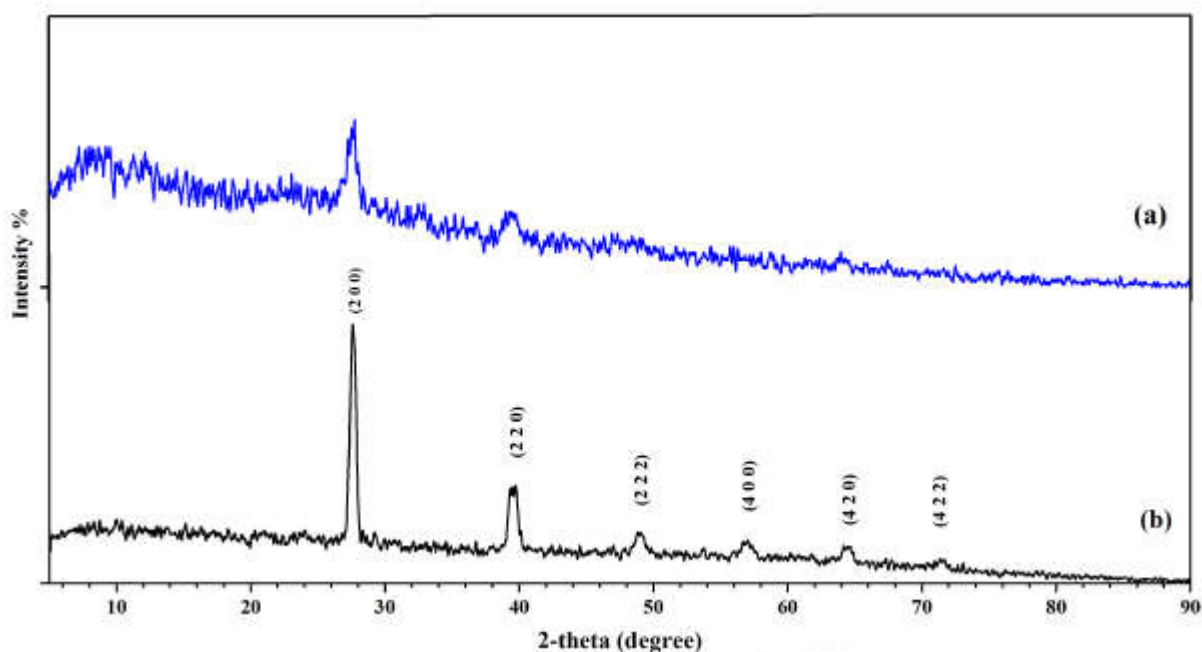


Рис. 1.10. X-променева дифрактограма для тонких плівок [44] товщиною 45 нм (a) та 250 нм (b).

Дослідження шаруватих структур на основі PbTe [28] дає значення енергії утворення моношару телуриду плюмбуму. Такі енергії залежать від кількості шарів і переважно виростають в напрямку (100).

1.2. Структурні параметри халькогенідних сполук в рамках теорії функціоналу густини

Використання як параметризованих Perdew та ін. LDA та GGA наближень у методах повного потенціалу лінійно підсилених плоских хвиль (full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) [28] дозволяє дослідити як структурні та електронні характеристики, так і термодинамічні властивості. Основою для них слугує теорія функціоналу густини. Простір розділений на міжатомну область і центровані на атомах сфери, які не перетинаються між собою. Розрахунки охопили діапазон температур від 0 до 1000 K. При розрахунку термодинамічних властивостей врахування спин-орбітальної взаємодії не обов'язкове, оскільки авторами [29] не було помічено жодної залежності отриманих результатів від її врахування. Питома теплоємність при низьких

температурах підкоряється закону Дебая, а при високих температурах прослідковується лінійний ріст її значень. При збільшенні тиску теплоємність знижується, проте така залежність слабша, ніж температурна.

Використання LDA підходів Vosko, Wilk and Nussair [45] із ультрам'якими псевдопотенціалами Vanderbilt [46] для обмінно-кореляційного потенціалу у схемі (CA-PZ) Ceperley–Alder параметризований Perdew and Zunger [47],[48] і GGA у схемі (GGA-PBE) Perdew et al. [49] у роботі [50] дозволяє визначити сталу ґратки для структури цинкової обманки CdSe при розрахунках методами LDA $a=6,017$ Å. Розходження значень не перевищує 2,6 % і величина сталої ґратки становить 6,178 Å при використанні GGA наближень.

Використання обмінно-кореляційного потенціалу Ceperley-Alder параметризованого Perdew and Zunger та самоузгодженої електронної структури в методах LDA дозволяє [51],[52] розрахувати рівноважну кристалічну структуру, зміщення зонної структури на границі вюрцитної і сфалеритної фаз, розщеплення валентної зони у верхній частині валентної зони вюрцитних кристалів CdX та мінімум зони провідності у комбінованих системах із структури цинкової обманки і вюрциту. Отримані величини міжатомних відстаней та параметрів ґратки відрізняються від експериментальних значень не більш ніж на 0,7 %.

Для розрахунку рівноважної геометричної структури та знаходження моделі, яка б забезпечила найкраще відтворення кристалічної ґратки реального кристалу В.С. Гурін [53] провів ряд розрахунків у програмному пакеті GAMESS(US) з використанням методу MOLCAO (molecular orbitals as linear combination of atomic orbitals) в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока (RHF) самоузгодженого поля (SCF) для різних комбінацій побудови кластерів із атомів кадмію і сульфуру. Найкраще відтворення структури сфалериту отримано на кластерах, що складені з 17 атомів кадмію і 28 атомів сульфуру. Надлишкову поляризованість всередині кластера знімають шляхом замикання некомпенсованих зовнішніх зв'язків лігандами H-, CH₃-, CH₂OH- в залежності від того яку із структур (CdS₄, Cd₁₃S₄, Cd₁₃S₁₆, Cd₁₇S₁₆ чи Cd₁₇S₂₈)

змодельовано [53]. Залучення таких структур призводить до зменшення різниці міжатомних відстаней між внутрішніми та зовнішніми атомами некомпенсованого кластера.

У порівнянні з експериментальними значеннями констант кристалічної ґратки, отриманих методами LDA та GGA, у роботі [41] отримали занижені показники у першому випадку та дещо завищені у другому. Точність визначення модуля об'ємного стиску та пружних сталих значно гірша в порівнянні з константами ґратки.

Значення періоду ґратки, згідно розрахунків в рамках теорії функціоналу густини (DFT) [35], що становлять 6,124 Å, та обчисленими за допомогою GGA, – 6,222 Å висвітленими у [29] і розрахованими методом FP-LAPW, що становлять 6,23 Å для PbSe.

Особливість сполук IV-VI полягає у будові їх зовнішньої оболонки. На зовнішньому валентному рівні катіона знаходиться тільки пара електронів. Дослідження властивостей, що викликані її наявністю на зовнішньому валентному рівні, проводилось із використанням функцій локалізації електронів. Доведено [54] суттєвий внесок цієї електронної пари у істотне викривлення кристалічної ґратки халькогенідів четвертої групи, що спричинене взаємодією s і p станами катіона з s станами аніона.

Псевдопотенціальний метод плоских хвиль (plane wave pseudo-potential method) [55] для дослідження характеристик основного стану (параметрів ґратки, об'ємного модуля) та поперечної та поздовжньої віток оптичних коливань. Програмний код PWscf передбачає використання наближення локальної густини (LDA) з використанням плоскохвильового базису і ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Функціонал Ceperley–Alder, параметризований Perdew and Zunger [48] описує задачу багатьох тіл опису взаємодії між електронами у цих структурах. Динаміку ґратки розраховували в рамках теорії збурень функціоналу густини (DFPT). Отримані результати для констант ґратки на рівні 6,007 Å для PbS, 6,212 Å – PbSe та 6,562 Å – PbTe з достатньою точністю узгоджуються із експериментальними значеннями.

Порівняння результатів розрахунків методами LDA та GGA в роботі [29] та отримання результатів на рівні 5,836 Å, 6,030 Å і 6,367 Å та 6,010 Å, 6,210 Å, 6,560 Å для PbS, PbSe і PbTe відповідно. Прослідковується завищення значень методами узагальненого градієнтного наближення (GGA) і незначне недооцінення з використанням наближення локальної густини (LDA). Проте, обидва методи дозволяють отримати значення констант ґратки досить близькі до експериментально визначених.

Використання GGA-PBE узагальненого градієнтного наближення та розрахунки методом проекційного підсилення хвилі (PAW) в комбінації з плоскохвильовим базисним набором не завжди дає хороші результати [30]. Розрахунки значень об'ємного модуля для орторомбічної фази PbSe дають на 38 % нижчі показники, ніж вимірювані величини. Фазовий перехід від кубічної до орторомбічної модифікацій, згідно розрахункових даних, повинен відбуватись за кімнатної температури при тиску 3,48 ГПа, що значно менше від спостережуваного фазового переходу під тиском 4,5 ГПа. Проте, такі розрахунки правильно описують поведінку атомів при збільшенні тиску.

1.3. Зонна структура тонкопліткових халькогенідних напівпровідників

В роботі [18] для визначення зонної структури халькогенідів кадмію використали метод псевдопотенціалів в рамках наближення локальної густини (LDA) і не проводилось врахування спін-орбітальної взаємодії. Використання цих підходів дозволило точно визначити константи решіток, величини ширини забороненої зони та ефективні маси. Підвищити точність даних методів можна за рахунок використання емпіричних даних сталих ґраток.

Метод псевдопотенціалів використовується [18] з тією поправкою, що хвильова функція, використовувана у цих підходах, в області атомних ядер визначена неточно і це призводить до неможливості визначити матрицю моментів. Навколо атомних ядер функції є більш гладкими, в той час як

фактичні хвильові функції сильно коливаються. Щоб виправити цю помилку, враховували поправку на ядро.

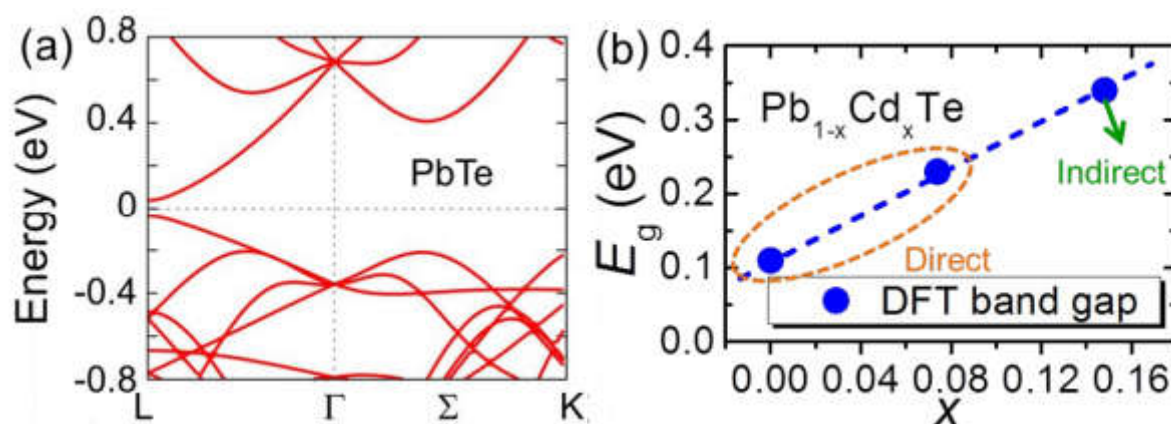


Рис. 1.11. Розраховані в рамках DFT значення зонної структури (a) чистого PbTe та (b) ширина забороненої зони (E_g) як функція від вмісту Cd у PbTe [56].

Використання програмного коду Wine2k в роботі [57] в рамках GGA наближень потребує врахування поправки на орбітально-залежні потенціали кулонівських і обмінних взаємодій, оскільки результати розрахунків з використанням тільки LDA і GGA наближень є заниженими відносно експериментальних значень величини ширини забороненої зони кубічних кристалів кадмій телуриду. Такі розрахунки показали, що Te-5s і Cd-4d перекриваються, але Cd-4d відіграє важливу роль при визначенні констант поглинання і відбивання. Також спостережено сильний міжзонний перехід з енергією 4,2 еВ. Необхідність залучення d-електронів металів другої групи при розрахунках зазначено також у роботах [51],[18],[57], для отримання точніших результатів зонних параметрів.

Дослідження зонної структури методами теорії DFT-QHA [58] дозволяє знаходити енергетичні та зонні характеристики всіх трьох можливих фаз існування CdS. В результаті таких розрахунків отримано картину розподілу енергетичних рівнів кристалічних структур кадмій халькогенідів. Особливістю цих сполук є значна іонність зв'язку, що не може не позначитись на зонній

структурі. Саме тому спостережено [58] розщеплення поздовжньої і поперечної вітки коливань. Частота поздовжньої вітки у точці Γ вища ніж поперечної.

У розрахунках з використанням лінійної розширеної плоскої хвилі (LAPW) [51] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Ceperley-Alder параметризованого Perdew and Zunger для шаруватих структур, що базуються на сполуках CdX, спостережено характерне значне зміщення на межі двох матеріалів у валентній зоні і значно менше значення у зоні провідності (Рис. 1.7). Пояснюється така особливість значним впливом на положення максимуму зони провідності саме основного стану катіона і незначним внеском s-орбіталей аніона.

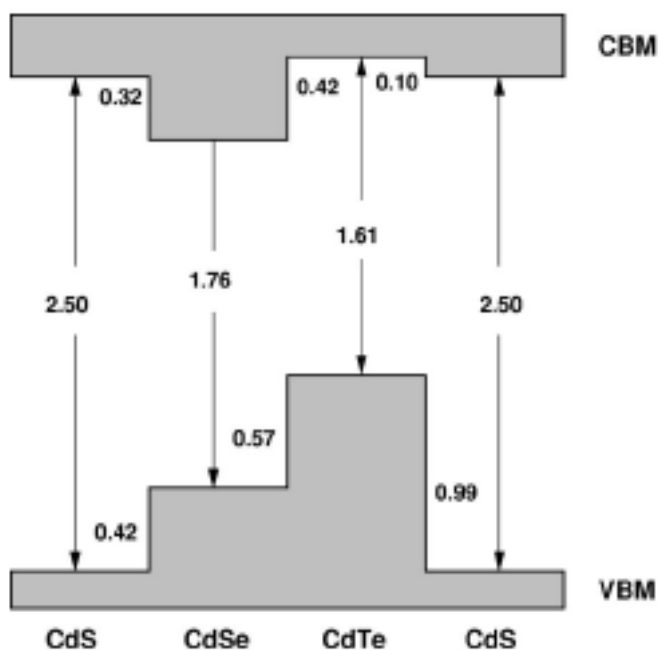


Рис. 1.12. Розрахункові значення величин енергетичних зон кристалів кадмій халькогенідів [51]

Взаємодія аніонного p- із зайнятими d-станами катіона призводить до відштовхування рівнів, тому мінімум валентної зони і піднімається вгору. [51] Таким чином різниця валентних рівнів між цими сполуками зменшується. Причина таких зсувів у тому, що p-орбіталь сульфуру знаходиться ближче до d-орбіталі металу ніж p-орбіталі селену чи телуру. Тому мінімум валентної

зони кадмій сульфіді піднімається сильніше, ніж для PbSe чи PbTe, тим самим зменшуючи різницю мінімумів валентних зон між сполуками халькогенідів кадмію.

Для кристалів плумбум халькогенідів дослідження за допомогою GGA наближень в методі FP-LAPW [29] дозволяє отримати загальну картину зонної структури. Для PbS, PbSe і PbTe значення ширини забороненої зони в точці L становлять 0,496 eV, 0,425 eV та 0,833 eV відповідно, що перевищують експериментальні значення більш, ніж вдвічі на противагу заниженню таких величин при розрахунках методами DFT. Врахування спин-орбітальної взаємодії, що враховує розщеплення p- і f-зон призвело до значного зниження цих показників.

Теоретичні розрахунки в пакеті ABINIT у роботі [55] проводилися з використанням DFT та наближення локальної щільності (LDA) для представлення обмінно-кореляційного гамільтоніана. Для опису валентних електронів орбіталі Кона-Шема розкладали у виді плоских хвиль з використанням псевдопотенціалів Hartwigsen-Goedecker-Hütter.

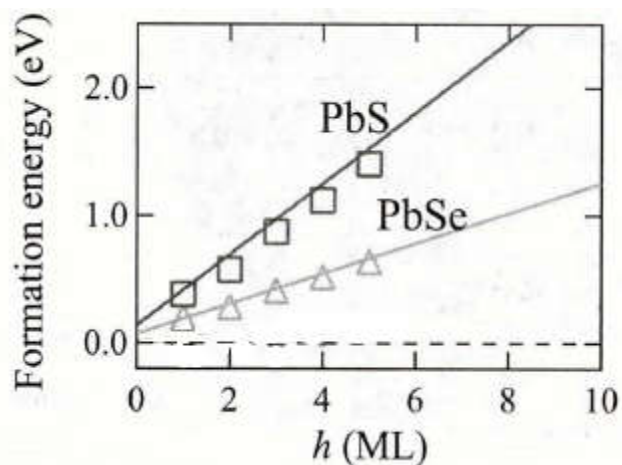


Рис. 1.13. Енергії утворення моношарів h із прямих розрахунків повної енергії (точки) і непрямих термодинамічних розрахунків (прямі) [28]

Сталу ґратки прийняли рівною 5,808 Å. Визначення динамічної матриці проводилось з використанням теорії збурень. В результаті таких припущень отримали результати, що демонструють хороше співпадіння із

експериментальними даними. Неврахування спин-орбітальної взаємодії, що характерно для програмного коду ABINIT, призводить до завищення значень в околі точок X і K.

Можна відзначити значну залежність властивостей сполуки від атомного номера халькогену. Із його зростанням відбувається закономірне збільшення радіуса ядра і йонності зв'язку, а отже зростають довжини зв'язків та знижується їх міцність. Як наслідок, енергія атомізації, температура плавлення, ширина забороненої зони зменшуються при переході від селенідів до телуридів. Також відбувається розмиття електронних хмар ковалентних зв'язків.

1.4. Термодинамічні властивості халькогенідних сполук

Вперше калориметричним методом визначено ентальпію утворення CdSe у роботі [45]. Варто також зазначити співпадіння отриманих авторами [45] результатів із довідниковими даними [59] в межах 1,5 %. У цьому методі, невеликі гранули порошкоподібного зразка опускають в розплавлений оксид розчинника. Основними перевагами цього методу є короткий час розчинення зразків (<30 хв) і повного розчинення в порівнянні з більш повільною або неповною реакцією в кислому розчині.

Спорідненим є метод кількісної взаємодії структура-властивість/структура-активність (QSPR/QSAR) [60]. У ньому ентропія залежить від іонних радіусів, зарядів іонів, початкового квантового числа зовнішньої оболонки іона. Про справедливість такої моделі свідчить хороше співпадіння результатів розрахунків ентропії із наявними літературними даними для майже шестисот неорганічних сполук.

Зміна величини ентальпії утворення при переході $\text{CdS} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{CdTe}$ співпадає із зменшенням температури плавлення в цьому ряду [61]. В процесі синтезу твердотілого телуриду кадмію із газових фаз компонент на проміжку 769-1010 К залежність енергії Гіббса має вигляд:

$\Delta G^0 = -280,328 - 180,749 \cdot 10^{-3} T$ (Дж / моль) [62]. В діапазоні 1085-1324 К залежність буде $\Delta G^0 = -287,1898 + 188,029 \cdot 10^{-3} T$ (Дж / моль).

Таблиця 1.4

Термодинамічні параметри кадмій халькогенідів: ентальпія утворення (ΔH), вільна енергія Гіббса (ΔG), ентропія (ΔS), питома теплоємність (C_p) при температурі 273,15 К.

	CdS	CdSe	CdTe
ΔH , кДж/моль	159,0984[6] 78,5±2 [61] 161,9 [59]	139,04±6,13 [45] 136,48968[6] 143,1±1,9 [63]	99,64584[6] 51,5±1 [61]
$-\Delta G$, кДж/моль	135,936 [64] 156,5 [59]	140,9±1,9 [63]	92,0 [59]
ΔS , Дж/моль К	64,9 [59] 69,1 [60] 69,0822±2,0934 [6]	83,3[60], 86,5±0,8 [63], 96,71508 [6]	92,9 [60], 100 [59] 100,4832 [6]
C_p , Дж/моль К	48,676 [65] 55,5 [59]	52,12 [66]	50±0,5 [64],[67]

Енергія Гіббса утворення кристалічного CdTe із кадмію у газовій фазі та діатомного телуру в роботах [62],[67] порівняна із значеннями для середньотемпературного діапазону, наведеними у [62],[68]. Розглядаючи реакцію утворення твердотілого CdTe та взаємодію між атомами металу та халькогену один з одним та між собою до та після реакції та використовуючи дані раніших досліджень [69], отримали температурні залежності енергій Гіббса до температур 1270 К. Для розрахунків енергії Гіббса реакції утворення сполуки із газової фази авторами [69] використано значення $\Delta H_{298}^0 = -294,008$ Дж / моль та $\Delta S_{298}^0 = 95,64$ Дж / (моль · К). Наведений аналіз поведінки енергії Гіббса при утворенні кристалітів CdTe із компонент у рідкій

фазі при температурах вище кімнатних у роботах [67],[69] демонструє існування істотної неузгодженості таких даних для авторів [70],[71]. Однозначно можна засвідчити лінійність такої зміни із температурою проте нахил кривої має різний кутовий коефіцієнт для даних із різних джерел.

Узагальнення таким даним дає розрахунок

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_{f,298}^0 - T\Delta S_{f,298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0) - T\Delta(S_T^0 - S_{298}^0) \quad \text{де}$$

$$\Delta(H_T^0 - H_{298}^0) = (H_T^0 - H_{298}^0)_{CdTe(c)} - (H_T^0 - H_{298}^0)_{Cd} - \frac{(H_T^0 - H_{298}^0)_{Te_2}}{2}, \quad \text{а відповідні}$$

$$\text{значення} \quad \Delta H_{f,298}^0 = -100,270 \text{ кДж / моль}, \quad \Delta S_{f,298}^0 = -4,53335 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

Значення стандартної ентальпії та ентропії утворення займають проміжні значення між даними [64],[72]. Варто відзначити аналогію у поведінці кривої до роботи [64], проте, значення ентальпії утворення виявились ближчими до даних [72]. Розходження у результатах може бути пояснене використанням різних значень теплоємності чи інших термодинамічних функцій, які є основою для розрахунків.

Порівняння величини енергії Гіббса і енергії утворення дефектів у рамках квазіхімічного формалізму дало задовільні результати і дозволило визначити внесок стандартних хімічних потенціалів газових компонент, що пов'язані із енергією Гіббса, у константах рівноваги. Сума хімічних потенціалів складових сполуки еквівалентна (рівна за величиною) енергії Гіббса халькогенідної сполуки [73].

Прикладний метод, запропонований у [60], має в основі знаходження ентропії як суми елементарних внесків рівняння $S_{298}^0 = (3/2)R \ln M - 3,93$, де R – універсальна газова постійна, а M – атомна маса елемента.

Узагальнення розрахунків для телуридів Bi, Cd, Pb та Zn проведених [74] в рамках теорії функціоналу густини з використанням градієнтно уточнюючої апроксимації та гібридного функціоналу B3LYP наочно показує схожість поведінки досліджуваних характеристик для цих сполук. Спостережена нелінійна залежність росту як ентропії, так і питомої теплоємності з

температурою для телуридів, в тому числі PbTe. Також зазначено, що повинна спостерігатись спадна динаміка значень вільної енергії Гіббса для всіх сполук.

Таблиця 1.5

Термодинамічні властивості плюмбум халькогенідів: ентальпія утворення (ΔH), вільна енергія Гіббса (ΔG), ентропія (ΔS), питома теплоємність (C_p) при температурі 273,15 К.

	PbS	PbSe	PbTe
ΔH , кДж/моль	94,14±4,184 [6]	75,312±8,368[6]	69,4544±0,2092[6]
	91,709±0,962 [43]	102,925±2,218 [43]	70,710±1,425 [43]
			68,517 [54]
ΔE , кДж/моль	172 [75]	161 [75]	139 [75]
$-\Delta G$, кДж/моль	92,4664 [6]	74,0568 [6]	68,1992 [6]
			68,335 [76]
ΔS , Дж/моль К	91,2112±0,1255 [6]	102,508±0,2092[6]	110,0392±0,2092[6]
	91,38±1,25 [43]	102,51±2,09 [43]	110,04±2,09 [43]
C_p , Дж/моль К	63,612 [35]	56,916 [35]	50,554 [35]
	48,748 [54]	48,036 [54]	46,753 [54]

Дослідження властивостей кадмій та плюмбум телуридів проводились [77] з використанням методики розрахунку фазових діаграм CALPHAD. Отримано хороше співпадіння отриманих результатів із раніше вимірюваними та обчислюваними значеннями. Більше того, розрахунки проведено і для систем Cd-Pb та Cd-Pb-Te.

Існує широкий набір методів для визначення теплоємності композитних структур [78], що відрізняються як конструкцією приладів, так і точністю

вимірювань. У низькотемпературному діапазоні використовують адіабатичну калориметрію [79]-[80], що зазначений у [81] як досить надійний спосіб визначення теплоємності. Статистичне визначення величини питомої теплоємності $C_{P,298.15}^0$ і її похідної проводилось авторами [81] із використанням низькотемпературних значень C_p та застосуванням зваженого методу найменших квадратів. Варто зазначити, що такими підходами отримали значення $C_{P,298.15}^0 = 50,05 \pm 0,3 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$.

Методи диференційної скануючої калориметрії [82]-[84], плоских температурних хвиль та пульсуючого нагрівання застосовні при середніх температурах. Точність таких методів у області температур 360-760 К на полікристалічних зразках телуриду кадмію (~2%) і менш висока чутливість (~3-5%) на окремих монолітних зразках із невеликим вмістом домішок (до $10^{-3} \%$).

Іншим, не значно поширеним через властиву йому недостатню точність (~4-10%), є метод плоских температурних хвиль (plane temperature waves) [85],[86]. Для полікристалічних зразків відхилення значень теплоємності не перевищує 3,5 %. Метод пульсуючого нагрівання дозволяє отримувати досить точні результати в межах 237-473 К [44] із похибкою 3-8 %.

У роботі [67] наведено значення питомої теплоємності, що займають проміжні значення між даними [27] та [81]. Вираз для такої залежності має вигляд: $C_p = 48,740 + 0,008505T - \frac{1,171 \cdot 10^5}{T^2}$.

Оскільки жоден із запропонованих досі методів не може забезпечити безпосереднє визначення аналітичного виразу для знаходження значень питомої теплоємності у широкому температурному діапазоні, то використовують т.з. «зшивання» результатів різних досліджень.

Дослідження властивостей халькогенідів плюмбуму авторами [41],[54],[77],[87],[55], дозволило отримати чітку картину температурної залежності теплоємності цих матеріалів. Варто відзначити узгодження результатів цих досліджень на всьому проміжку і підтвердження їх

даними [77] розрахунку термодинамічних характеристик методами GGA. Калориметричні вимірювання [77] для всіх халькогенідних сполук демонструють ідентичну поведінку і добре співпадають із пізнішими дослідженнями [41],[54],[87].

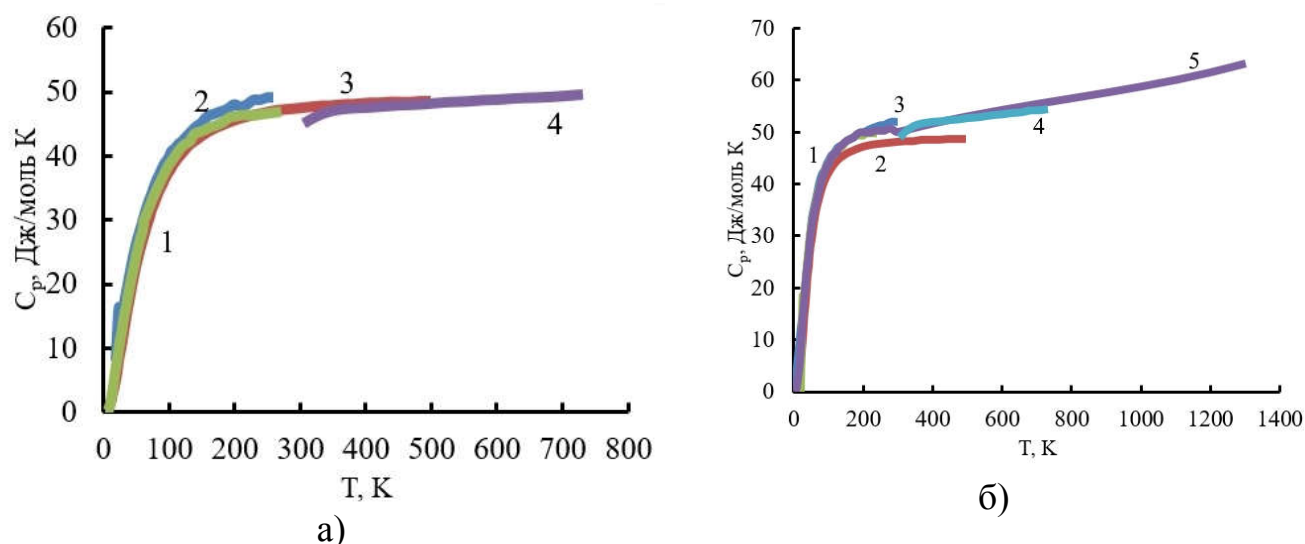


Рис. 1.14. Питова теплоємність плумбум сульфїду (а): 1–[55], 2–[41], 3–[54], 4–[87] і PbSe (б): 1–[77], 2–[54], 3–[41], 4–[87], 5–[74]

Чітка відповідність результатів досліджень для плумбум сульфїду теорії Дюлонга і Пті не в повній мірі виконується на кристалах PbSe та PbTe. Значення, представлені [41],[54],[87],[55] демонструють монотонний ріст при температурах вищих за кімнатну. Узагальнивши доступні дані температурних залежностей теплоємності плумбум селенїду Пашинкін та ін. [74] представили відповідні закономірності для сполук PbSe та PbTe в діапазоні температур 5–300 K, що мають вигляд $C_p^{PbSe} = C_p^{PbS} (a + bT)$, де a та b – емпіричні коефіцієнти. Для температур понад кімнатну апроксимаційна крива для плумбум селенїду описується наступним рівнянням:

$C_p = 43,46 + 27,86 \cdot 10^{-3} T - 21,73 \cdot 10^{-6} T^2 + 92,57 \cdot 10^{-10} T^3$ Для плумбум телуриду відповідна залежність має вигляд $C_p = 48,13 + 9,83 \cdot 10^{-3} T$.

Попри те, що результати [88] не описують весь температурний діапазон, вони демонструють кращу відповідність, в тому числі, теорії Дюлонга і Пті. Результативні і, на перший погляд, вичерпні дані [88] при високих

температурах зберігають тенденцію до зростання значень теплоємності. Систематичність у незначному монотонному рості значень теплоємності прослідковується як у роботі [88] так і в дослідженнях [87], що виключає пояснення таких результатів неточністю методу чи тривіальною похибкою при розрахунках.

У першому розділі проаналізовано сучасні методики отримання напівпровідникових тонкоплівкових конденсатів халькогенідних сполук другої та четвертої груп. Представлено основні фізико-хімічні властивості тонких плівок CdX та PbX (X – S, Se, Te), серед яких зонна, кристалічна структура і термодинамічні властивості. Окремо досліджені результати модельних розрахунків цих характеристик з використанням сучасного програмного забезпечення.

Література до розділу

1-89

РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ Й КОНТРОЛЮ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК, ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ КЛАСТЕРНИХ РОЗРАХУНКІВ

Представлено методи синтезу досліджуваного матеріалу методом Бріджмена, його термічної обробки. Описано особливості отримання тонкоплівкових конденсатів халькогенідів кадмію та плюмбуму методом відкритого випаровування у вакуумі, дослідження кристалічної структури за допомогою Х-променевої дифрактометрії, фазового складу, морфології поверхні та мікротвердості. Розглянуто процедуру вимірювання питомої ємності методом діатермічної оболонки. Представлено основні вимоги до вибору кластерної моделі. Деталізовано процедуру пошуку мінімуму потенціальної енергії, стаціонарних точок, а також алгоритм розрахунку та можливі причини похибок.

2.1. Вирощування структур халькогенідних сполук елементів другої та четвертої груп

2.1.1. Технологія синтезу та вирощування монокристалів на основі плюмбум та кадмій халькогенідів

Синтез кадмій телуриду проводили [89] у кварцових ампулах шляхом сплавлення елементів кадмію (КД-0000) та телуру (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини не менше, ніж 99,9999% та 99,9997%, відповідно) взятих в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до 10^{-4} г. Попередньо елементи додатково очищали методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок у вихідних компонентах не перевищувала 10^{-5} ваг.%. Отримані зразки CdTe періодично перевірялися на вміст неконтрольованих домішок методами атомного абсорбційного аналізу та вторинно-йонної мас-спектрометрії.

Вирощування кристалів методом Бріджмена відбувається в комірці, принципова схема якої зображена на рис. 2.1. [90]. Ампула 1 з порошками

синтезованих речовин опускається з печі 2, в якій нагрівником 3 підтримується температура, вища за температуру плавлення компонент, у печі 5, де підтримується температура, нижча за температуру кристалізації вихідних компонент. Також можна вирощувати кристали у вертикальній печі, де в рух приводять або піч, або ампулу з кристалом.

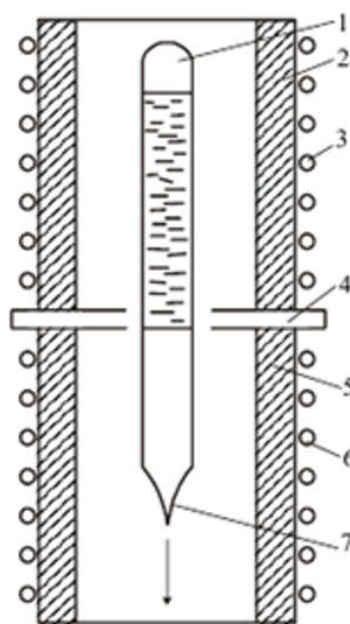


Рис. 2.1. Комірка для вирощування кристалів методом Бріджмена [91]: 1 – ампула з порошками синтезованих речовин; 2, 5 – печі; 3, 6 – нагрівники; 7 – тигель з розплавом.

Синтез плюмбум телуриду [91] здійснювали у кварцових ампулах. Попередньо ампули очищували протягом двох годин сумішшю азотної (HNO_3) та соляної (HCl) кислот у співвідношенні 3:1 та промивали деіонізованою водою та спиртом. У промиту ампулу поміщали 61,887 г плюмбуму та 38,113 г телуру, вакуумували до тиску $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст., витримували протягом півгодини і запаювали. На наступному кроці ампулу з шихтою поміщували у муфельну піч і витримували протягом 3 годин при температурі 770 К.

Потім температуру підвищували зі швидкістю 100 К/год до 1290 К і витримували протягом 132 годин. Після цього температуру в печі знижували у такому ж режимі. Охолоджений матеріал подрібнювали в агатовій ступці.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних масивних зразків отримано [91] на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє, метод на проходження ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $10,000 \leq 2\theta \leq 125,185$ ° 2θ з кроком 0,015 ° 2θ ; крок детектора 0,480 ° 2θ , час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці $T = 24,5 \pm 0,3$ °C, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначено шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [92] та NIST SRM 676 (Al_2O_3) [93]. Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз (рис.2.2), уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) [94] та PowderCell (версія 2.4) [95].

2.1.2. Методи контролю відхилення від стехіометрії та дослідження хімічного складу

Контроль відхилення складу від стехіометричного проводили за методикою двотемпературного відпалу. Схема методу наведена на рис. 2.3.

Відпал зразків здійснювали у кварцових вакуумованих ампулах у двозонній печі. Одна зона при цьому відповідала за температуру монокристала, а друга – за температуру додаткової компоненти (метал чи халькоген) [96]. Ампули були частково графітізовані і вакуумовані до $1 \cdot 10^{-2}$ Па, або заповнені аргоном (в. ч.) до тиску $3 \cdot 10^4$ Па (при кімнатній температурі). Відому кількість насиченого кадмієм препарату поміщали в ампулу, вакуумували і герметизували її, а потім відпалювали в ізотермічних або неізотермічних умовах. При відпалі кристалів кадмій переходив в парову фазу, а потім

конденсувався на стінках ампули при її охолодженні. Кількість кадмію і телуру в цьому конденсаті визначали фотометричним методом [96].

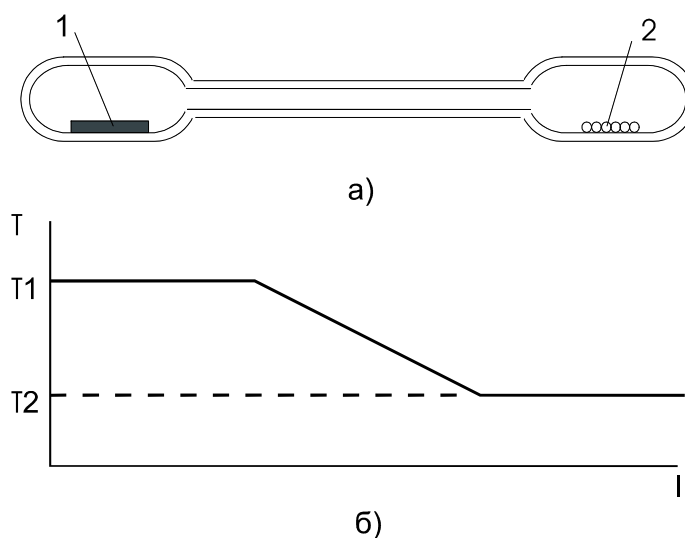


Рис. 2.2. Схема двотемпературного відпалу (а) і профіль температури (б): 1 – кристали CdTe; 2 – компоненти Te (Cd).

Для вимірювання температур використовували термопари, розташовані біля зразка та в області холодного кінця ампули, відповідно. Температура холодного кінця ампули встановлювала тиск додаткового компоненту Pb (або Cd) чи S, Se або Te. Температуру на зразку вибирали дещо вищою (приблизно на 20 K) за максимальну температуру компонента для запобігання його конденсації на зразку.

2.1.3. Вакуумні методи осадження тонких плівок із парової фази

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на свіжі сколи скла та (0001) кремнію. Загальний вигляд установки для осадження (ВУП-4) наведено на рис. 2.4. В якості наважки для випаровування використовували наперед синтезовані сполуки PbX , CdX чи $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$. У якості випарників вибирали танталову стрічку. [97]

Режим випаровування сполуки задавали, виходячи із аналізу діаграм стану осаджуваної системи, а також Р-Т-Х-діаграм. Підвищення температури випарника проводили у два етапи. Спочатку здійснювали прогрівання наважки,

коли розпочиналася десорбція газів з випарника. Далі підвищували температуру, залежно від складу наважки. На цьому етапі реалізовувався процес випаровування речовини.



Рис. 2.3. Вакуумний універсальний пост ВУП-4: загальний вигляд (а) та вакуумна камера (б).

Осадження здійснювали за температури підкладок ~ 470 К. Температура випарника (T_B) при випаровуванні плюмбум телуриду підтримувалась на рівні 970 К, а для кадмій телуриду – $T_B=833$ К. Тонкі плівки $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$ за рахунок малого вмісту кадмію випаровували аналогічним чином. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (20-80) с та вимірювали із використанням мікроінтерферометра МП-4.

2.2. Методи дослідження поверхневих та структурних властивостей тонкоплівкових конденсатів.

2.2.1. Скануюча електронна мікроскопія

Для отримання детальної інформації про фазовий склад, топологію поверхні та ін. властивості, застосовують дослідження на скануючому електронному мікроскопі. Електронний промінь фокусують та сканують ним ділянку поверхні плівки. При цьому з поверхні відбувається емісія вторинних електронів, інтенсивність яких дозволяє дослідити хімічний склад та морфологію поверхні.

Дослідження проводилися за допомогою JEOL JSM-6460LV. Для фіксації зображення та запобігання зміщення використано спеціальний зум-конденсор. Мікроскоп підтримує збільшення від 10х до 50000х. Велика глибина фокуса дозволяє отримати об'ємні зображення та досліджувати поверхні із розвинутим рельєфом. Мікроскоп обладнаний електронною гарматою із автоматизованим управлінням. В області вимірювань встановлюється вакуум для максимізації стабільності її роботи. Струм пучка регулюється конденсором. Діаметр електронного пучка змінюється в межах (0,1–0,5) мкм.

2.2.2. Вимірювання мікротвердості

Структуру поверхні та мікротвердість плівок за Віккерсом досліджено за допомогою мікротвердоміра NEXUS A 412 (рис. 2.4, а). Розрахунок мікротвердості проводиться з використання результатів вимірювання лінійних розмірів відбитків від статичного втискання чотиригранної алмазної піраміди з кутом при основі 136° у досліджуваній зразок. За Віккерсом мікротвердість визначалась за формулою [98]:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} 10^{-6}, \text{ (МПа)}, \quad (2.1)$$

де P – навантаження на пірамідку, d – середнє арифметичне двох діагоналей відбитка (в метрах), виміряні після зняття навантаження.

Товщину плівок визначали інтерференційним методом на мікроінтерферометрі МП-4 (рис.2.4, б), робота якого ґрунтується на вимірюванні висоти виступу плівки над поверхнею підкладки по зламу інтерференційної картини у білому або монохроматичному світлі. Вимірювання проводяться для різниці ходу світлового фронту між осадженим матеріалом та основою, що пропорційна висоті плівки. Оптична система інтерферометра дозволяє фіксувати викривлення інтерференційних смуг вже від 30 нм. Викривлення величиною в одну інтерференційну смугу відповідає висоті 273 нм при дослідженні в білому світлі.



а)



б)

Рис. 2.4. Мікротвердомір NEXUS A 412 а), мікроінтерферометр МІІ-4 б).

При вимірюванні товщини висота плівки визначається формулою:

$$H = 273 \cdot \Delta n, \quad (2.2)$$

де Δn – вигин смуги, виміряний у частках інтервалу.

2.3. Вимірювання теплоємності при сталому тиску C_p

Метод діатермічної оболонки в рамках динамічної калориметрії дозволяє отримувати величини питомої теплоємності матеріалів. Зразок поміщають у вимірювальну комірку над еталонним зразком відомої теплоємності, і цю систему вміщують у калориметр із нержавіючої сталі. Реєстрацію теплових потоків здійснюють 40 диференціальних хромель-копелевих термобатарей, що розміщуються між стінкою внутрішнього стаканчика калориметра, що покривають поверхню комірки. Калориметричні вимірювання проводилися на кристалічних зразках масою 8-12 мг і розмірами $2 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$. Температура і енергія калібрування калориметра визначалися при розплаві чистих металів In,

Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

Рівняння для теплоємності має наступний вигляд:

$$mC_p = K \frac{\Delta T}{v} t - h, \quad (2.3)$$

де m – маса зразка; K – коефіцієнт теплопередачі через оболонку; ΔT – градієнт температур на діатермічній оболонці; v – швидкість нагріву зразка; h – постійна, що залежить від конструкції оболонки приладу.

На зовнішньому боці калориметра на шар ізоляційного матеріалу намотано ніхромовий нагрівач для забезпечення рівномірного нагрівання вздовж осі калориметра. За допомогою програмованої машини 2Х-48 керують напругою на клеммах нагрівача можна як в ручному, так і в автоматичному режимах, що забезпечує рівномірність нагріву еталона та досліджуваного зразка. Реєстрацію та аналіз вимірюваних величин через рівні проміжки часу проводять за допомогою самописця КСП-4.

2.4. Застосування *ab initio* методів для дослідження кристалічних та термодинамічних параметрів

2.4.1. Принципи теорії функціоналу густини

Розрахунки електронної структури проводять для отримання широкого спектру даних щодо властивостей матеріалів. Зокрема, для оптимізації геометрії, розрахунку енергії збудження, енергії поверхневих станів тощо. Теоретичні розрахункові методи сприяють не лише правильній інтерпретації експериментальних результатів, але й є певною базою для моделювання експериментів, які вимагають досить складного і дорогого обладнання. Такі розрахунки ґрунтуються на використанні стаціонарного рівняння Шредінгера, для розв'язування якого необхідні чисельні методи отримання інформації про систему хвильових функцій. Квантовий стан системи з N електронів у кожен момент часу задається хвильовою функцією, що визначається рівнянням Шредінгера. Для складних систем незалежна від часу частина рівняння

Шредінгера являє собою задачу багатьох тіл і не може бути розв'язана аналітично. Залежне від часу рівняння Шредінгера задається у вигляді:

$$\widehat{H}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r), \quad (2.4)$$

Стаціонарні рівняння Шредінгера для одночастинкової та багаточастинкової систем, відповідно, мають вигляд:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r), \quad (2.5)$$

$$\sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r_i) \right] \psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_i \psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.6)$$

де $\widehat{H}$ – гамільтоніан, E_i – власні значення, m – маса частинки, $\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$ – оператор кінетичної енергії, $V(r_i)$ – оператор потенціальної енергії, $\psi_i(r)$ – власні функції системи. Оператор Гамільтона можна записати у вигляді:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{T}_{e-e} + \widehat{T}_{N-N} + \widehat{T}_{e-N} \quad (2.7)$$

де $\widehat{T}_e$ – оператор, що відповідає квантовій кінетичній енергії електронів, $\widehat{T}_N$ – оператор, що відповідає квантовій кінетичній енергії ядер, $\widehat{T}_{e-e}$ – оператор міжелектронних взаємодій, $\widehat{T}_{N-N}$ – оператор міжядерного електростатичного відштовхування, $\widehat{T}_{e-N}$ – оператор електростатичного притягання між ядром та електроном.

Рух частинок є зв'язаним, тому не можна вважати, що вони рухаються окремо. Для вирішення цієї проблеми використовують наближення Борна Оппенгеймера [99]. Рух ядер є значно повільнішим, ніж рух електронів. Відповідно, кінетичною енергією ядер можна нехтувати. Таким чином,

розглядають електрони, як квантові частинки, що рухаються у полі нерухомих ядер.

При розгляді подібних задач використовують варіаційний принцип, який базується на мінімізації енергії чи максимізації ентропії для визначення стану системи шляхом знаходження екстремуму функціоналу. Ми визначали термодинамічний або стабільний рівноважний стан системи, знаходячи її мінімальну енергію.

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}; \quad E(\psi) \geq E_0. \quad (2.8)$$

Якщо $E(\psi) = E_0$, то у цьому випадку ψ – хвильова функція основного стану. Обчислення для системи із N електронів у k -просторі виходить за рамки обчислювальних можливостей.

Для вирішення цієї проблеми застосовують підхід Кона-Шема [100], де реальну фізичну систему замінили уявною системою невзаємодіючих електронів із тією ж електронною густиною – системою Кона-Шема. Така задача звелася до задачі із незалежними електронами, які рухаються в деякому ефективному потенціалі $\hat{V}(r)$. Цей потенціал містить три складові: кулонівський потенціал, що відповідає за взаємодію між електронами і ядрами, класичний потенціал електростатичної взаємодії між електронами та певний обмінно-кореляційний потенціал, який враховує багаточастинкові ефекти. Точний вираз останнього потенціалу невідомий, тому використовують наближені форми. Зокрема, це наближення локальної густини (LDA) [100], наближення узагальненого градієнту (GGA) [101], гібридні функціонали: PBE0 [102], B3LYP [103], BNLYP [104], тощо.

2.4.2. Базові характеристики кластерних моделей та принципи їх побудови

Виділення кластера з об'єму структури призводить до дискретності хвильового вектора та порушення неперервності спектру одноелектронного гамільтоніана. Для такого випадку кращим є не прив'язування до фур'є-перетворень, а до геометричних положень атомів та хімічних зв'язків між ними. Обмеженість структур ставить вимогу щодо використання квантово-хімічних підходів для опису електронної будови реальних твердих тіл. Використання підходів теорії молекул до кристалів обґрунтовано визначальною роллю взаємодії системи електронів і ядер для визначення властивостей [105]. Проте, спектр досліджуваних властивостей обмежується тими, які не пояснюються з точки зору зонної теорії. В рамках кластерного наближення вдається добре описувати локальні властивості, наприклад, характер взаємодії між атомами та перерозподіл електронної густини навколо окремих атомів.

Залежно від способу вибору кластера та накладання на нього крайових умов, розрізняють дві моделі: квазімолекулярна розширена елементарна комірка та молекулярний кластер. Перша модель періодична за рахунок накладання періодичних крайових умов, а атоми в об'ємі і на краю структури володіють ідентичними характеристиками. Модель молекулярного кластера відрізняється тим, що в ній враховано вплив найближчих сусідів граничних атомів [106] при замиканні обірваних зв'язків псевдоатомами або за рахунок розгляду його як ізольованої молекули.

Використання молекулярних наближень до кластерних структур дозволяє проводити розрахунки для дефектних центрів на поверхні і в об'ємі кластера, власне поверхні, враховувати електростатичну взаємодію кластера із із твердим тілом, з якого його «вирвали». Атоми на поверхні і всередині кластера в залежності від вибору форми кластера та задання граничних умов можуть відрізнятись більшою або меншою мірою.

Кластерну модель будували на основі аналізу Х-променевих дифрактограм, із дотриманням вимог до вибору модельованого фрагмента. В якості початкових даних вибирали результати кристалографічних досліджень (сталу ґратки, просторову орієнтацію, фазовий склад).

Задання координат є суто геометричним методом визначення положення атомів і не визначає ні розташування зв'язків, ні принципів розподілення електронів. Форма і енергії атомних орбіталей визначаються заздалегідь шляхом параметризації (вибором базисного набору). Пробний (стартовий) набір молекулярних орбіталей є початковим наближенням і виконує роль початкової точки у розрахунках методом самоузгодженого поля. Симетрія ядерного скелета створює силове поле, в якому рухаються електрони, що випадковим чином розподіляються по атомних орбіталях і після цього процедура самоузгодження поля знаходить оптимізований набір молекулярних орбіталей і відповідний перерозподіл електронів по енергетичних рівнях атомів. Отримані у розрахунку розширеним методом Хюккеля з використанням мінімального базису, пробні орбіталі проєктують на той базисний набір, який задано на початку розрахунку. Основному стану відповідає заповнення електронами найнижчих по енергії пробних молекулярних орбіталей.

Оскільки відносні координати ядер неперервно змінюються, то використання наближення Борна-Опенгеймера для реальних систем придатне при багаторазовому розрахунку електронних хвильових рівнянь зі змінним набором координат ядер. В якості цих координат можна вибирати будь-які геометричні параметри молекули або їх комбінації. Найбільш зручними є внутрішні координати молекули: довжини зв'язку, валентні і торсійні кути. Загальне число незалежних внутрішніх геометричних координат рівне $3N-6$. В кінцевому результаті отримаємо деяку функцію, що являє собою різницю потенціальної енергії системи і кінетичної енергії ядер. Ця функція називається поверхнею потенціальної енергії системи.

2.4.3. Процедура самоузгодження поля

Уявлення про симетрію та геометрію моделі у найбільш стабільному стані є найважливішим та ключовим етапом при побудові молекулярної моделі. Процедура оптимізації геометрії передуює розрахунку необхідних характеристик. Зумовлено це тим, що вона полягає у знаходженні найбільш

стабільних молекулярних структур – координат атомів, при яких система володіє найменшим значенням енергії. Стабільним станам молекулярної системи відповідають мінімуми на поверхні потенціальної енергії.

Відповідно до уявлень про рух електронів по незалежних молекулярних орбіталях, хвильова функція ψ_i для локалізованих орбіталей, що являють собою зв'язані і нерозділені електронні пари, дає добрі результати тільки для якісного опису будови молекул. Тому, у 1951 році Рутаан [107] запропонував рівняння, що дозволили з використанням т.з. базисних функцій розв'язувати системи рівнянь в матричному вигляді для чисельного розв'язку системи зв'язаних диференціальних рівнянь Хартрі-Фока.

Молекулярні орбіталі у представленні Рутаана записані у формі лінійних комбінацій певного набору заданих тривимірних одноелектронних функцій χ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N, \text{ а } N > n$). Тоді

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.9)$$

Повна енергія (2.9) змінюється відносно коефіцієнтів $c_{\mu i}$. Для визначення коефіцієнтів $c_{\mu i}$ використовується варіаційна процедура мінімізації повної електронної енергії молекули. У [107], показано, що коефіцієнти, які відповідають мінімальній величині, можуть бути визначені із наступних рівнянь:

$$\sum_i (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0, \text{ де } F_{ij} = F'_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} \left(\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle \right) \quad (2.10)$$

при умові нормування $\sum_{i,j} c_{mj} c_{nj} c_{ij} = \begin{cases} 1, m = n \\ 0, m \neq n \end{cases}$.

Сумування ведеться по всіх базисних орбіталях $\chi_i, \chi_j, \chi_k, \chi_l$. S_{ij} – інтеграл перекривання атомних орбіталей χ_i і χ_j , F'_{ij} – матричний елемент одноелектронного гамільтоніана, в який включені кінетична енергія електронів і енергія взаємодії електронів і атомних ядер; P_{kl} – матриця зарядів і порядків

зв'язків; $\langle ij | kl \rangle$ – інтеграл кулонівської взаємодії двох електронів:
 $\langle ij | kl \rangle = \int \int \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) (1/r_{\mu\nu}) \chi_k(\nu) \chi_l(\nu) d\tau_\mu dr_\nu$. У цьому виразі інтегрування ведеться по усьому простору декартових координат, $r_{\mu\nu}$ – відстань між електронами μ і ν .

Щоб розв'язати цю нелінійну систему рівнянь використовують метод самоузгодження, в якому в якості нульового наближення використовують сукупність коефіцієнтів $c_{\mu i}$, вибір якого є довільним. За коефіцієнтами нульового наближення знаходять матрицю F_{ij} ; з неї, розв'язавши рівняння (2.10), знаходять набір коефіцієнтів $c_{\mu i}$, який використовують для побудови матриці F_{ij} і так продовжують до того часу, поки матричні елементи F_{ij} і коефіцієнти $c_{\mu i}$ залишатимуться незмінними [107], [108].

Таким чином отримується система алгебраїчних рівнянь, яка у матричному вигляді записується наступним чином:

$$FC=SCE \quad (2.11)$$

У цих позначеннях:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{(\mu\lambda | \nu\sigma)}{2} \right] \quad (2.12)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu H_{\chi_\nu} d\tau \quad (2.13)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (2.14)$$

$$E_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (2.15)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.16)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.17)$$

де ψ – молекулярні орбіталі, χ – функції, по яких проводиться розподіл; H – гамільтоніан, що описує рух одного електрона тільки в полі атомних ядер.

Власні значення ε_i являють собою одноелектронні енергії Фока, де зайнятим молекулярним орбіталям з індексами $1, 2, \dots, n$ відповідають n власних значень.

Якщо задані функції χ_μ однозначно визначені положеннями ядер, то попередні нелінійні рівняння є закінченою математичною моделлю, яку називають рівняннями самоузгодженого поля (SCF). В загальному набір функцій $\{\chi_\mu\}$ називають базисним набором. Зазвичай у якості таких базисних функцій обирають ті, які центровані на ядрах і залежать тільки від атомного номера (додатного заряду) цих ядер.

2.4.5. Пошук мінімуму поверхні потенціальної енергії та стаціонарних точок

Поверхня потенціальної енергії (ППЕ), як першочергова характеристика структури для аб інітіо розрахунків, складається із потенціальних функцій, що формують силове поле структури. [109]. Побудова ППЕ полягає в тому, щоб знайти координати атомів, яким на поверхні потенціальної енергії відповідають мінімуми, максимуми і сідлові точки – стаціонарні точки [107],[108],[110]. Стаціонарній структурі відповідають мінімуми на поверхні потенціальної енергії, а енергія таких точок повинна бути меншою, ніж енергії будь-якої сукупності фрагментів структури [109]. Якщо таких мінімумів декілька, то структура має кілька модифікацій.

У всіх квантово-хімічних програмах алгоритм пошуку стійкої (рівноважної) геометрії здійснюється на початкових етапах. Точна будова сполуки невідома, тому початкова (пробна) структура відповідає нестійкій конфігурації. Початкова електронна густина визначається як сума зарядів атомної конфігурації. На основі цих даних будується потенціал Хартрі з використанням рівняння Пуассона $\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$. Далі, визначена електронна густина стає основою для побудови обмінного потенціалу

$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$. На наступному етапі формується ефективний потенціал

$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$. Доданок, що враховує енергію, пов'язану із

зовнішнім потенціалом $V_{ex}(r_i) = \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}$ і кількість електронів $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$

повністю визначають усі властивості системи для основного стану.

Поверхня потенціальної енергії є функцією просторового розміщення атомів, а отже на її величину найбільший вплив чинять зміщення атомів, деформація торсійних і валентних кутів та енергія Ван-Дер-Ваальса, що визначається взаємодією валентно незв'язаних атомів, та внесків електростатичної природи:

$$E = E_{зміц} + E_{\kappa} + E_{торс} + E_{BB} + E_{ec}, \quad (2.18)$$

де $E_{зміц}$ – енергія зміщення атомів від рівноважних положень, E_{κ} – енергія деформації валентних кутів, $E_{торс}$ – енергія деформації торсійних кутів, E_{BB} – врахування Ван-дер-Ваальсівської взаємодії, E_{ec} – кулонівська енергія. Рівноважним положенням атомів відповідає мінімум цієї суми.

Для пошуку мінімуму розв'язують хвильове рівняння з початковими координатами ядер, знаходять повну енергію і розраховують градієнти енергії по всіх незалежних координатах. Величина градієнта визначає крок зміни i -ї координати, а знак – напрям («мінус» – зростання, «плюс» – спадання). Сукупність градієнтів характеризує напрям спуску, відповідно до якого розраховують нові координати. Далі знову отримують розв'язок рівняння Шредінгера, енергію, величини градієнтів і т.д. Оптимізаційний цикл завершується на n -му кроці, коли виконується умова:

$$E^{(n)} - E^{(n-1)} < \xi_E; \quad \frac{\partial E^{(n)}}{\partial q_i^{(n)}} < \xi_G; \quad GN < \xi_{GN}, \quad (2.19)$$

де GN – норма градієнта, яка часто визначається як середньоквадратичне набору градієнтів, ξ_E , ξ_G , ξ_{GN} – малі параметри, що відповідають умові збіжності. Повна енергія мінімальна по всіх внутрішніх координатах.

Пошук мінімуму ППЕ зводиться до чисто математичної задачі пошуку мінімуму функції $n = 3N - 6$ змінних, де N – число атомів досліджуваного кластера ($N > 2$). Одним з базових алгоритмів, що дозволяють вирішити цю задачу є ітераційний метод Ньютона-Рафсона [111]. В цьому методі потенціальна енергія молекулярного кластера представляється у вигляді розкладу в ряд Тейлора до членів 2-го порядку:

$$U(q^{(k+1)}) = U(q^{(k)}) + (q^{(k+1)} - q^{(k)})g^{(k)} + \frac{1}{2}(q^{(k+1)} - q^{(k)})^* H^{(k)} (q^{(k+1)} - q^{(k)}), \quad (2.20)$$

де q – вектор координат, g – вектор перших похідних енергії за координатами (градієнт), H – матриця других похідних (гессіан), верхній індекс (k) визначає номер ітерації:

$$g = \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial q_n} \\ \dots \\ \frac{\partial U}{\partial q_1} \end{pmatrix}, H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_n} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_n^2} \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Далі, продиференціювавши отриманий вираз по i -ій координаті вектора $q^{(k+1)}$, отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(q^{(k+1)})}{\partial q_i^{k+1}} &= \frac{\partial q^{(k+1)}}{\partial q_i^{k+1}} g^{(k)} + \frac{1}{2} \frac{\partial q^{(k+1)*}}{\partial q_i^{k+1}} H^{(k)} (q^{(k+1)} - q^{(k)}) + \\ &+ \frac{1}{2} (q^{(k+1)} - q^{(k)})^* H^{(k)} \frac{\partial q^{(k+1)}}{\partial q_i^{k+1}}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Оскільки $\frac{\partial U(q^{(k+1)})}{\partial q_i^{k+1}} = g_i^{(k+1)}$, то цей вираз можна переписати в наступному вигляді:

$$g_i^{(k+1)} = g_i^{(k)} + [H(k)(q^{(k+1)} - q^{(k)})]_i. \quad (2.23)$$

В стаціонарній точці повинна виконуватися умова для всіх координат $g_i^{(k+1)} = 0$, тобто

$$0 = g^{(k)} + H^{(k)}(q^{(k+1)} - q^{(k)}) \quad \text{або} \quad (2.24)$$

$$q^{(k+1)} = q^{(k)} - (H^{(k)})^{-1} g^{(k)}. \quad (2.25)$$

Тип стаціонарної точки визначається власними значеннями гессіану. В мінімумі вони всі повинні бути позитивними. На практиці тип отриманої стаціонарної точки зазвичай визначається шляхом обчислення коливальних частот [112]. Коливальні частоти пропорційні квадратному кореню з відповідних власних значень гессіану. Тому, якщо всі отримані частоти дійсні, то стаціонарна точка відповідає мінімуму; якщо всі уявні, то – максимуму; а якщо k частот уявні, то – сідловій точці k -го порядку (тобто точці, яка є максимумом за k координатою). Фактично, наявність уявної координати показує, що зміщення молекули вздовж цієї моди може понизити енергії, тому розрахунок частот не тільки дозволяє визначити тип стаціонарної точки, але і знайти напрям для подальшого пошуку мінімуму.

Чотиривимірну поверхню потенціальної енергії триатомної системи вже не можна представити графічно, оскільки це потребує великого масиву обчислень. Якщо по кожній координаті провести x розрахунків, то загальна кількість для енергії буде x^{3N-6} . Для практичних цілей немає необхідності знати повний вигляд функції для поверхні потенціальної енергії. Достатньо мати інформацію лише для максимумів та сідлових точок. Отримавши набір електронно-коливних-обертальних енергій можна розраховувати будь-які термодинамічні функції за допомогою формул статистичної термодинаміки.

2.4.5. Особливості розрахунку у програмному середовищі GAMESS

Різноманіття розрахункових пакетів для дослідження властивостей та моделювання процесів у матеріалах дозволяє вирішувати завдання різного

рівня складності та прогнозувати характеристики структур ще до початку їх синтезу. На сучасному етапі розвитку розрахункових методів досліджень можна обирати програмне забезпечення як серед комерційних пропозицій (Gaussian, Molpro, ABINIT та ін.), так і безкоштовні програми (Orca, Gamess-US, Dirac і ін.). Вибір квантовохімічного пакета зумовлює конкретна пошукова задача, хімічна природа матеріалу, властивості, які дає змогу досліджувати програма. Однозначно кращого програмного пакета немає.

Функціонал програмного забезпечення для квантово-хімічних розрахунків дозволяє здійснювати обчислення основних характеристик кластерних структур:

- просторова карта розподілу електронної густини в сполуці;
- координати основного і збудженого станів
- електронний, обертальний та коливний спектри та значення максимумів поглинання;
- ядерний магнітний та електронний парамагнітний резонанс (хімічний зсув, сталі взаємодії, стала надтонкої структури);
- спорідненість до електрона та електронні потенціали;
- значення повної енергії заданої структури.

Популярність квантовохімічного пакета GAMESS зумовлена знаходженням його у вільному доступі, можливістю проводити паралельні розрахунки та постійна технічна підтримка з боку розробників. Майже кожного року дослідницька група Державного університету штату Айови (США) під керівництвом професора Марка Гордона розширює функціональні можливості програми наборами методів, функціоналів, базисних функцій, що безумовно покращує точність та скорочує тривалість проведення розрахунків.

В процесі роботи користувачем створюється текстовий вхідний файл (input), в якому визначено спосіб розрахунку, системні вимоги щодо дискового простору, об'єму віртуальної пам'яті та кількості задіяних в обчисленнях ядер процесора. Обов'язковими для зазначення у цьому файлі є також характеристики самої досліджуваної системи: координати та заряди ядер

системи, мультиплетність і заряд структури, спосіб розрахунку та досліджувані властивості (енергія, розрахунок рівноважних положень атомів, градієнта енергії та гармонічний аналіз коливних частот, характеристики спектра комбінаційного розсіювання). Початкові дані систематизовані в групи, кожна з яких містить теги, яким присвоюють певні значення у відповідності до характеристик формованої задачі та початкових властивостей досліджуваної структури. Для створення вхідних файлів існує набір програмних пакетів (Avogadro, Chemcraft, MO Calc), в яких дослідник взаємодіє з програмою через графічний інтерфейс. Після запуску програми GAMESS дані з вхідного файлу зчитуються та створюється вихідний файл (output file), в який записуються ключові результати проміжних обчислень та остаточний результат розрахунку. Вихідний файл можна відкривати як у будь-якому із текстових редакторів, так і через візуалізатори (GPView, Chemcraft, MacMolPlt), що дозволяють переглянути просторове розміщення атомів, значення координат, відстаней та кутів між атомами, радіусів атомів.

Розрахунки основного стану методами DFT слугують початковими даними для розрахунків збуджених електронних станів молекул, так званим методом TDDFT (time dependent DFT). На сучасному етапі такий метод є зручним за рахунок малих потреб в комп'ютерних ресурсах поряд з високою точністю розрахункових даних.

2.4.6. Похибки при розрахунках в рамках теорії функціоналу густини та їх вплив на результати

Використання ряду наближень та невеликі розміри структур призводять до появи похибок при розрахунках. Основним їх джерелом є припущення про значно меншу від світлової швидкість руху електронів, тобто відсутність релятивістського ефекту [113]. Для атома водню та елементів другого періоду таке наближення виконується досить точно. Проте, при збільшенні заряду ядра, енергія притягання електрона до ядра сильно зростає. Тому для внутрішніх

електронів елементів 4-6 періодів похибка, зумовлена неврахуванням релятивістського ефекту, виявляється суттєвою.

Друге джерело похибок – опис руху електронів у полі нерухомих ядер (наближення Борна-Опенгеймера), що може бути джерелом значних похибок для т.з. конформаційно-нежорстких молекул.

Ще однією причиною неточності розрахунку може бути недосконалість базисного набору. При використанні простих базисних наборів ця похибка є досить великою. Проте, ускладнивши базис і наблизивши його до досконалого, ця неточність може бути повністю ліквідована.

Також неточність розрахунків молекулярних орбіталей може бути зумовлена неадекватним описом корельованого руху електронів. За допомогою обмінного інтеграла частково враховується кореляція руху електронів із паралельними спінами. Проте, взаємодія електронів із протилежними спінами не враховується зовсім [113]. Насправді, два електрони на одній і тій орбіталі намагаються знаходитись якнайдалі один від одного. Отже середня відстань між двома електронами виявляється більшою, ніж передбачає метод Хартрі-Фока. Тоді повна енергія у методі Хартрі-Фока виявляється вищою ніж точне значення на величину кореляційної енергії.

Атомні орбіталі добре апроксимують розподіл електронної густини у ізольованих атомах. Але використання їх у розрахунках для сполук і об'ємних структур може призводити до появи похибок, пов'язаних із нездатністю передати особливості зміни розподілу електронного газу при утворенні зв'язків.

У другому розділі описано методику отримання дослідних масивних та тонкоплівкових зразків з використанням методу Бріджмена та осадженням пари у вакуумі відповідно. Представлено методи дослідження структурних параметрів, морфології поверхні та питомої теплоємності. Розглянуто правила вибору кластерної моделі та особливості розрахунку стабільної геометричної конфігурації в рамках теорії функціоналу густини.

Література до розділу

90–113

РОЗДІЛ 3

РОЗРАХУНКИ СТРУКТУРНИХ ТА ЕНЕРГЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР CdS, CdSe, CdTe

МЕТОДАМИ *AB INITIO*

Детально описано методику знаходження розподілу електронної густини в рамках наближень багатьох тіл з використанням квантово-хімічних наближень та охарактеризовано основні функціонали для *ab initio* обчислень. Представлено основні кластерні моделі для сфалеритних структур кадмій халькогенідів та описано алгоритм розрахунку кристалічної структури, термодинамічних властивостей та теплоємності з їх використанням. Висвітлено основні результати теоретичних DFT-розрахунків та порівняно їх із наявними літературними та експериментальними значеннями.

3.1. Дослідження кристалічних структур в рамках наближення теорії функціоналу густини

3.1.1. Хвильове рівняння і багаточастинкова задача

Для розв'язання проблеми багатьох тіл необхідно насамперед розв'язати рівняння Шредінгера:

$$H\psi = E\psi \quad (3.1)$$

де H – оператор Гамільтона, тобто сума операторів кінетичної і потенціальної енергії, ψ – хвильова функція всіх частинок системи, яка залежить від їх положення у просторі і спінів, E – повна електронна енергія. Основною проблемою при вирішенні задачі багатьох тіл є питання розмірності системи. У цьому випадку хвильова функція залежить від координат всіх електронів і ядер:

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n; R_1, R_2, \dots, R_m) \quad (3.2)$$

Такі ж міркування справедливі і для Гамільтоніана. У загальній формі таке рівняння має вигляд:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,j} \frac{eZ_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad (3.3)$$

де перший доданок представляє кінетичну енергію електронів, другий – електрон-йонну, третій – електрон-електронну, четвертий – йон-йонну взаємодію і п'ятий доданок представляє кінетичну енергію йонів; $\hbar$ – стала Планка, m_e та M_i – маси електрона та ядра відповідно, e і Z – заряд електрона і ядра, $r_{i,j}$ та $R_{i,j}$ – вектори положень електронів і ядер, а ϵ_0 – діелектрична проникність у вакуумі.

Розв'язання такого рівняння для багаточастинкових систем складне і громіздке. Тому для спрощення розрахунків застосовують ряд наближень. Оскільки об'єктом дослідження є атомні системи, то першим наближенням є адіабатичне.

3.1.2. Наближення Борна-Опенгеймера

Досліджувана система складається із важкого ядра і легких електронів. Ці частинки взаємодіють одна з одною, утворюючи зв'язаний стан всієї системи, що здійснює поступальні і обертальні рухи як єдине ціле. При кожній зміні розміщення важких частинок, легкі частинки одразу слідує за ними і пристосовуються до нового положення. Припускають, що легкі частинки швидші за важкі, тому можна говорити про їх миттєве пересування. Таке якісне представлення зветься адіабатичним наближенням. Точний опис адіабатичних систем говорить про те, що енергія їх повинна бути незмінною. Проте, пізніше ця теорія була розширена і тепер застосовується до будь-яких систем, в яких один із параметрів незмінний. Атомна картина в цьому наближенні являє собою

модель, де положення ядер є незмінними. Ця теорія придатна як для молекулярних систем, так і для твердих тіл і в квантовій фізиці більш відома під назвою наближення Борна-Опенгеймера [114]. Суть адіабатичного наближення полягає в тому, що ядра вважають нерухомими і відповідні рівняння розв'язують лише для руху електронів. Зручність у використанні цієї апроксимації полягає в тому, що вона дозволяє розділити електронну та іонну хвильові функції і описати загальну хвильову функцію в наступному вигляді:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \psi_e(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) \cdot \psi_n(R_1, R_2, \dots) \quad (3.4)$$

Після цього, рівняння Шредінгера розділяють на дві частини – для ядер і електронів даної нерухомої іонної конфігурації. Гамільтоніан для електронів має вигляд:

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i,j} \frac{eZ_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (3.5)$$

Проте, для розв'язку рівняння Шредінгера необхідно також визначити загальний вигляд гамільтоніана та хвильової функції.

3.1.3. Наближення електронної густини

Уявлення, що базуються на представленні будови атома у вигляді моделі, запропонованої Томпсоном [115], більш ніж сотню років служать зручною моделлю для опису будови атомів та проведення квантово-механічних розрахунків. Використання хвильової функції для характеристики стану квантової системи потребує повного врахування енергії корельованого руху електронів та вірного представлення базисного набору атомних орбіталей. Проте, поки такі підходи дозволяють отримувати задовільні результати тільки у випадку простих молекул. Для складніших систем можна скористатись альтернативним методом, що використовує теорію функціонала густини (DFT) [116].

Точна квантова теорія та розв'язання хвильового рівняння у багатовимірному просторі для опису багатоелектронних атомів непридатні. Кращі результати отримують наближеними методами, одним з яких є метод самоузгодженого поля Хартрі [117]. Із зростанням кількості електронів у досліджуваній системі, виникає потреба у використанні ще більш наближеного методу. Такою моделлю є атом Томпсона, що розглядає електрони як ідеальний газ, що підкорюється статистиці Фермі і займає область фазового простору низької енергії, яка прогнозовано повинна бути заповнена двома електронами з протилежними спінами, інші залишаються порожніми. Передбачається, що ця модель дає із певною точністю розподіл електронного заряду для внутрішнього простору важкого атома. Метод самоузгодженого поля дозволяє враховувати обмінні явища між електронами [117]. Кожна тривимірна хвильова функція відповідає певній електронній густині. Додавши електронні густини, що отримують із всіх хвильових функцій, отримують повну електронну густину для атома [117].

Якщо прийняти найкраще наближення до багатовимірної хвильової функції у вигляді ряду тривимірних хвильових функцій, по одній для кожного електрона, тривимірні хвильові функції будуть задовільняти лише рівняння Хартрі. Згідно принципу заборони Паулі, хвильова функція електронів повинна бути асиметричною. Застосовуючи перестановки, використавши лінійну комбінацію і, представивши їх якомога ближче до точної багатовимірної хвильової функції, отримують краще наближення. Тривимірні хвильові функції, запропоновані Фоком, задовільняють рівнянням дещо відмінним від рівнянь Хартрі і містять додаткові умови, які можна трактувати як такі, що представляють обмінні процеси. В рамках цього формалізму завдання опису кількох взаємодіючих електронів у статичному зовнішньому полі атомних ядер зводиться до задачі незалежних електронів, що рухаються в певному ефективному потенціалі. Цей ефективний потенціал включає статичний потенціал атомних ядер і кулонівські ефекти, в тому числі, обмінну взаємодію і електронну кореляцію [118].

3.1.4. Розв'язання багатоелектронної задачі

При розрахунках для систем із відкритими оболонками (із неспареними електронами) потрібно враховувати електронну кореляцію. У наближенні Хартрі-Фока [107], [108] рух електронів не корельовано, тобто імовірність знаходження електрона у певній точці простору не залежить від положення інших електронів. Розподіл їх у просторі задають одноелектронні функції. Природно, два електрони із однаковим спіном можуть перебувати в тій самій точці простору, проте така ситуація суперечить принципу заборони Паулі і призводить до помилок. Для загального випадку електронних конфігурацій, в якому орбіталі заповнені не двома електронами, а лише одним [119], електрони з протилежними спінами відносяться до різних орбіталей. Таке наближення носить назву спін-неорганічної конфігурації, або необмеженого методу Хартрі-Фока (UCF), а наближення, в якому одночасно можливі двократне і однократне заповнення орбіталей, має назву обмеженого методу Хартрі-Фока для незамкнених оболонок (ROHF).

На відміну від обмеженого методу Хартрі-Фока (RHF), необмежений метод Хартрі-Фока (UHF) враховує електронну кореляцію і електрони із однонапрямленими спінами повинні займати різні молекулярні орбіталі. Проте, потрібно мати на увазі, що хвильова функція в UHF містить домішки станів з вищими мультиплетностями і такий стан не відповідає чистому спіновому стану [107], [108], [110]. Порівнюючи розрахункову величину $\langle S^2 \rangle$ із номінальною, що визначається $S(S+1)$, S – розрахована величина повного спіну. Допустима різниця між цими значеннями в межах 10%, такі спінові стани можна назвати чистими.

Розглянуті напівемпіричні методи, що базуються на теорії Хартрі-Фока, не враховують енергії електронної кореляції. Тому все більшою популярністю користуються методи, в яких енергія кореляції і обмінна енергія описана з урахуванням напівемпіричних виразів, вони мають назву теорії функціонала густини (DFT) [120]–[122]. У цих підходах використовують не хвильові функції окремих електронів, а шукають хвильову функцію для електронної густини –

«електронного газу». Найточнішим на даний час є базисний набір V3-LYP. У ньому з використанням функціонала А.Д. Бекке [104] розраховують обмінну енергію, а функціоналами Ч. Лі, В. Янгла і Р. Парра [123] враховують кореляційні ефекти.

3.1.5. Метод Хартрі-Фока

На початкових етапах розвитку вчення про будову атома вважалося, що електрони рухаються по незалежних молекулярних орбіталях. Наближення Хартрі-Фока шляхом застосування принципу заборони Паулі дозволяє вийти за межі цих припущень. Хартрі, Фок та Слетер заклали основи теорії орбіталей для багатоелектронних систем. Припускалось [122], що у молекулі із замкнутими електронними оболонками на внутрішніх оболонках $2n$ електронів розподілені по n орбіталям $\psi_i (i=1, \dots, n)$, а відповідна багатоелектронна хвильова функція має вигляд:

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \det[(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)\dots] \quad (3.6)$$

Тут ψ_i ортонормовані, а α, β – спінові функції. Таку одноконфігураційну хвильову функцію називають детермінантом Слетера [124].

Якщо молекулярні орбіталі ψ_i проваріювати таким чином, щоб енергія, розрахована як середнє значення повного гамільтоніана H , була мінімальною,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (3.7)$$

енергія E стає повністю визначеною і згідно варіаційного принципу, вона є верхньою границею для точної енергії Шредінгера із загального хвильового рівняння (2.1). Ці розрахунки дозволяють отримати систему зв'язаних диференціальних рівнянь, отриманих Фоком. Такий метод носить назву наближення Хартрі-Фока [125], [126], [127].

Наближення Хартрі дозволяє звужити проблему багатьох тіл до розв'язку задачі для одного електрона. Основна ідея полягає в тому, щоб замінити доданок, що описує електрон-електронну взаємодію в гамільтоніані (2.7) на ефективний середній потенціал поля, створюваний іншими електронами, де кожен електрон рухається незалежно. Кулонівська енергія системи зменшується за рахунок просторового розділення електронів із однаковими спінами. Величина, на яку зменшиться кулонівська енергія, носить назву обмінної енергії. Величину обмінної енергії визначають точно, а електронну кореляцію повністю не враховують. Такі міркування є важливими для розуміння теорії функціоналу густини, в основному, через використання ідеї про самоузгодженість.

3.1.6. Теорема Хоенберга і Кона

Для повного опису стаціонарної електронної системи в основному стані П'єром Хоенбергом і Вальтером Коном [128] запропоновано використання електронної густини. Такий вибір був продиктований тим, що електронна густина залежна тільки від трьох просторових координат, є реально спостережуваною і має наочне фізичне тлумачення. Окрім того, повну енергію системи можна представити через функціонал густини у явному вигляді. Мінімум його буде точною енергією стану системи.

Для довільної кількості електронів, ізольованої від навколишнього середовища, що рухається у полі деякого зовнішнього потенціала $V(r)$ і взаємно відштовхуються під дією кулонівських сил, гамільтоніан буде мати наступний вигляд:

$$H = T + Y + U \quad (3.8)$$

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad (3.9)$$

$$Y \equiv \int V(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (3.10)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|r - r'|} \psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r') \psi(r) dr dr' \quad (3.11)$$

Електронна густина основного стану Ψ є функціоналом від $V(r)$ і має наступний вигляд:

$$n(r) \equiv (\Psi, \psi^*(r) \psi(r) \Psi). \quad (3.12)$$

Також і навпаки $V(r)$ – універсальний функціонал $n(r)$ з точністю до універсальної сталої. А отже $V(r)$ визначає Н і багаточастинковий основний стан є універсальним функціоналом від $n(r)$.

Оскільки Ψ є функціоналом від $n(r)$, то, очевидно, являє собою кінетичну та потенціальну енергії. Тому визначають універсальний функціонал $F[n]$ для будь-якої кількості частинок і довільного зовнішнього потенціалу у вигляді:

$$F[n(r)] \equiv (\Psi, (T + U) \Psi). \quad (3.13)$$

Таким чином, якщо $F[n]$ визначений як досить простий функціонал від n , то задача пошуку енергії основного стану і густини у заданому зовнішньому потенціалі зводиться до пошуку мінімуму функціоналу тривимірної функції густини.

Беке [129] класифікує методи Хартрі-Фока і після-Хартрі-Фоківські як методи хвильових функцій, а підходи – як теорію хвильових функцій (WFT).

Поряд із очевидними перевагами теорії Хартрі-Фока, варто враховувати, що така теорія дає дещо недооцінені значення для енергії зв'язку. Це стало причиною виникнення так званих після-Хартрі-Фоківських методів. Точність розрахунків при таких підходах підвищується за рахунок врахування збуджених або «віртуальних» орбіталей. Після-Хартрі-Фоківська техніка дозволяє отримувати результати високої точності, але потребує потужних обчислювальних ресурсів для здійснення складних перетворень. При порівняно простому формулюванні розрахунок є складним і для системи з розміром N затрати комп'ютерного часу на кілька порядків вищі ніж для теорії Хартрі-Фока

в залежності від методу (для прикладу, поверховий розрахунок методом Хартрі-Фока потребує N^4 , а після-Хартрі-Фоківські методи охоплюють N^5 або і більших затрат машинного часу через зростання складності розрахунку).

3.1.7. Рівняння Кона-Шема та представлення обмінно-кореляційної взаємодії

Задача опису багаточастинкових систем залишилась складною, попри використання ряду наближень. Тому сукупність взаємодіючих електронів у статичному зовнішньому полі атомних ядер було вирішено замінити системою невзаємодіючих електронів із ідентичними фізичними властивостями і, зрозуміло, електронною густиною. Таким чином Вальтером Коном і Лю Шемом [100] було показано, що багатоелектронне рівняння Шредінгера може бути спрощене до системи одноелектронних рівнянь такого ж вигляду, як і рівняння Шредінгера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.14)$$

де $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ – кінетична енергія невзаємодіючих електронів, ε_i – енергія, співмірна з енергією одночастинкових збуджень, $V(r)$ визначає взаємодію між електроном і всіма атомними ядрами, $V_H(r)$ – потенціал Хартрі, що має вигляд:

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.15)$$

де $\rho(r')$ – електронна густина; $V_{xc}(r)$ визначає обмінні і кореляційні внески у одноелектронні рівняння:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta n(r)} \quad (3.16)$$

Розв'язком рівнянь Кона-Шема є одноелектронні хвильові функції.

Задачу опису руху незалежних електронів у певному ефективному потенціалі $\hat{V}(r)$ розв'язано [100]. Такий потенціал має вигляд:

$$\hat{V}(r) = \hat{V}_{ext}(r) + \hat{V}_{el} + \hat{V}_{ec}(r) \quad (3.17)$$

де $\hat{V}_{ext}(r)$ – зовнішній потенціал, що представляє кулонівську взаємодію між електронами і ядрами, $\hat{V}_{el}$ – класична частина електростатичної взаємодії між електронами, $\hat{V}_{ec}$ – обмінно-кореляційний потенціал, що містить усі багаточастинкові ефекти. Оскільки точний вираз для обмінно-кореляційного потенціалу поки не відомий, то використовують його наближену форму. Першим є наближенням локальної густини (LDA). Коном і Шемом було запропоновано наближення [100], в якому обмінно-кореляційна енергія залежить лише від електронної густини в даній точці. Для систем із неполяризованим спіном вона набуває вигляду:

$$E_{ec}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{ec}^{LDA}(\rho) d\vec{r} \quad (3.18)$$

Де ρ – електронна густина, ε_{ec}^{LDA} – густина обмінно-кореляційної енергії, що залежить тільки від електронної густини. Використання наближення гомогенного електронного газу – це традиційний підхід для визначення електронної густини. Проте, він не універсальний і їх різноманіття утворює наступний набір LDA функціоналів: Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [45], Perdew-Zunger (PZ81) [48], Cole-Perdew (CP) [130], Perdew-Wang (PW92) [4].

На наступному етапі зроблена спроба представити обмінно-кореляційну енергію не тільки через електронну густину, а й через її градієнт. Такі функціонали носять назву наближених узагальнених градієнтів (GGA). В рамках цих наближень вираз для обмінно-кореляційної енергії має наступний вигляд:

$$E_{ec}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{ec}^{GGA}(r, \nabla \rho) d\vec{r} . \quad (3.19)$$

Серед множини GGA функціоналів для розрахунку фізичних властивостей кристалічних матеріалів найбільш поширеними є наступні: Lee-Yang-Parr (LYP) [123], Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) [123], Becke-Vosko-Wilk-Nusair (B-VWN) [121], Becke-Perdew (B-P) [3], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [49].

Проте, навіть, здавалось би, такий великий набір функціоналів не завжди міг задовольнити потребу теоретичних розрахунків. Залишались характеристики, результати розрахунків яких були далекими від емпіричних даних. Так з'явилися на світ т.з. гібридні функціонали. Основою для них слугували GGA функціонали, а відрізнялись вони тим, що у обмінну складову енергії функціоналу додавали значення, отримане методом Хартрі-Фока. Найбільш точні результати для іонних кристалів отримують при використанні обмінної і Хартрі-Фоківської складових у наступному співвідношенні: $E_{XC} = (1 - a)E_{XC}^{DFT} + aE_X^{HF}$, при значенні $a=0,1161$. Таким чином були отримані значно кращі результати для енергії атомізації, довжини зв'язку, коливальних частот. Найбільшого поширення набули функціонали PBE0 [102], B3-LYP [131], BH-LYP [104].

Використання електронної густини у ролі базової змінної для розв'язку системи Кона-Шема складає основу теорії функціоналу густини DFT [132], [133]. Ця теорія зазнала еволюції від застосовності тільки для систем із невиродженим основним станом при нульовій температурі до розрахунків для скінченних температур та нестационарного методу TDDFT [134]. Метод TDDFT на даний час активно використовується для розрахунку збуджених станів ізолюваних систем і твердих тіл. При такому підході дані про електронно-збуджені стани отримуються із розрахунку лінійного відгуку системи на малі зміни зовнішнього потенціалу.

2.1.8. Врахування обмінно-кореляційних взаємодій у функціоналі B3LYP

Відмінність між представленнями електронної густини в рамках того чи іншого функціоналу полягає в інтерпретації кулонівських взаємодій, сил притягання та відштовхування і обмінно-кореляційних взаємодій. Якщо у випадку електронних взаємодій функціонали в більшій чи меншій мірі описують вірну картину, то представлення обмінно-кореляційних сил в твердому тілі є досі в повній мірі не вирішеним завданням.

Функціонал B3LYP складається із обмінної і кореляційної частин, що, в свою чергу, є комбінаціями обмінних і кореляційних функціоналів у наступних співвідношеннях: $E_x^{B3LYP} = 0,08E_x^{LDA} + 0,2E_x + 0,72\Delta E_x^{B88}$, де обмінна частина функціоналу B3LYP на 8 % складається із обмінного функціоналу LDA і 20 % нелокалізованої частини фоківського функціоналу, та 72 % градієнтних поправок функціоналу Бекке (Becke88). Кореляційний внесок в функціонал B3LYP визначається наступними внесками: $E_c^{B3LYP} = 0,19E_c^{VWN3} + 0,81E_c^{LYP}$, де найбільший внесок – 81 % становить кореляційна енергія Лі, Янгла і Парра (LYP), що складається із локальної і напівлокальної (функція градієнта) складових і 19 % локального, адаптованого до кореляційної енергії в наближенні випадкової фази однорідного електронного газу, кореляційного функціоналу Воско-Вілк-Нусаїра (Vosko-Wilk-Nusair).

3.1.2. Методика розрахунку термодинамічних параметрів

Теоретичні підходи розрахунку термодинамічних характеристик стандартизовані і описані в [135]. Для знаходження термодинамічних характеристик досліджувану структуру із сталої кількості частинок відомого об'єму, уявно поміщають у середовище із відомою або заданою температурою. Система може знаходитись у скінченній кількості станів n ($n=1, 2, 3\dots$), які можна розглядати як дискретні квантові стани. Статистична сума такої системи визначиться через енергії її в цих станах:

$$Z = \sum_n e^{\frac{E_n}{kT}}, \quad (3.20)$$

де E_n - повна енергія системи у стані n ($n=1, 2, 3\dots$), $k=1,38\cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – температура.

Статистична сума залежить в більшій мірі від температури, але неможливо нівелювати залежність її від енергії мікростанів. Остання величина залежить від числа частинок, об'єму та маси самих частинок. Розрахувавши енергії мікростанів отримують статистичну суму, що потрібно для знаходження термодинамічних властивостей системи [136].

Термодинамічні функції на основі загальних міркувань [137] визначаються наступними рівняннями:

$$S = N_A k \left[\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) - \ln N_A + 1 \right], \quad (3.21)$$

$$C_V = N_A k T \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z), \quad (3.22)$$

$$C_P = C_V + R, \quad (3.23)$$

$$\Delta H = \int_0^T C_P dT = \frac{RT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} + RT, \quad (3.24)$$

де перші та другі похідні визначаються наступними рівняннями:

$$\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Z) = \frac{2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} + \frac{T}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} - \frac{T}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)^2, \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i e^{\frac{E_i}{kT}}, \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} = \frac{-2}{T} \frac{\partial Z}{\partial T} + \frac{1}{k^2 T^4} \sum_i E_i^2 e^{\frac{E_i}{kT}}, \quad (3.28)$$

N – число Авогадро ($6,022137 \cdot 10^{23}$), k – постійна Больцмана ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а константа ідеального газу $R \equiv Nk$.

Набір енергетичних рівнів розглядають як сукупність поступальної, обертальної, коливної та електронної складових коливань:

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{оберт}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{ел}} \quad (3.29)$$

Поступальні складові енергії визначаються наступними рівняннями:

$$Z_{\text{пост}} = (2\pi mkT)^{3/2} h^{-3} V, \quad (3.30)$$

де $V = RT/p$ (молярний об'єм ідеального газу за температури T та тиску p).

Термодинамічні функції визначаються наступним чином:

$$S_{\text{пост}} = R \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \ln(kT) - \ln(p) + \frac{5}{2} \right], \quad (3.31)$$

$$C_{P,\text{пост}} = \frac{5R}{2}, \quad (3.32)$$

$$\Delta H_{\text{пост}} = \frac{5RT}{2}, \quad (3.33)$$

Обертальні спектри атомів визначаються через константи A , B і C , що в свою чергу залежать від моментів інерції структури: $A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_A}$, $B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_B}$,

$C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_C}$. Моменти інерції співвідносяться наступним чином: $I_A \leq I_B \leq I_C$.

Моменти можна розглянути як власні значення тензора інерції, що має складові $I_{xy} = -\sum m_i x_i y_i$ та $I_{xx} = +\sum m_i (x_i^2 + z_i^2)$ де i – номер атома, а початком координат є центр мас структури.

Для орбітальних складових значення розраховують із співвідношення:

$$Z_{\text{оберт}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (2\pi kT)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} (ABC)^{-\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \sigma^{-1}, \quad (3.34)$$

Термодинамічні функції для обертальних складових будуть наступні:

$$S_{оберт} = R \left[\ln \left(\frac{8\pi^2}{\sigma} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{8\pi kT}{h^2} \right) + \frac{1}{2} \ln(I_A I_B I_C) + \frac{3}{2} \right] =$$

$$= R \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{kT}{h} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{ABC}{\pi} \right) - \ln(\sigma) + \frac{3}{2} \right] \quad (3.35)$$

$$C_{P,оберт} = \frac{3R}{2}, \quad (3.36)$$

$$\Delta H_{оберт} = \frac{3}{2} RT. \quad (3.37)$$

Для повного розгляду моделі простого жорсткого ротатора (гармонічного осцилятора) враховують коливні складові:

$$Z_{кол} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (3.38)$$

$$S_{кол} = -R \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) + R \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (3.39)$$

$$C_{P,кол} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^2}, \quad (3.40)$$

$$\Delta H_{кол} = RT \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (3.41)$$

Розрахунки як основного, так і збуджених станів електронів повинні враховувати енергії збудження i -го стану g_i та виродження збудженого стану E_i :

$$Z_{ел} = \sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (3.42)$$

Сума враховує основний і збуджені стани. А термодинамічні величини визначаються із рівнянь (2.31)-(2.41):

$$S_{el} = R \ln \left(\sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \right) + R \frac{\sum g_i \frac{E_i}{kT} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (3.43)$$

$$C_{P,el} = R \frac{\sum g_i \left(\frac{E_i}{kT} \right)^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} + R \left(\frac{\sum g_i \frac{E_i}{kT} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \right)^2 \quad (3.44)$$

$$\Delta H_{el} = RT \frac{\sum g_i \frac{E_i}{kT} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (3.45)$$

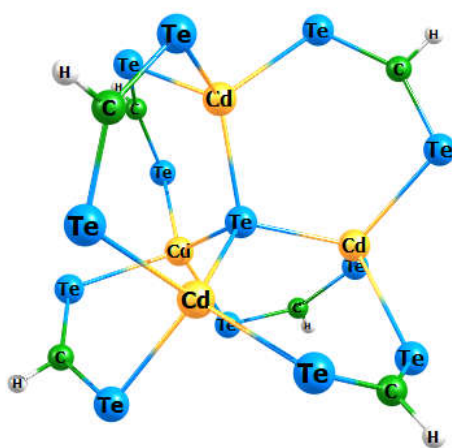
3.2. Кристалічні та термодинамічні властивості CdX (X=S, Se, Te) з використанням методів *ab initio*

3.2.1. Моделі кластерів кубічної фази сфалериту сполук II та VI груп

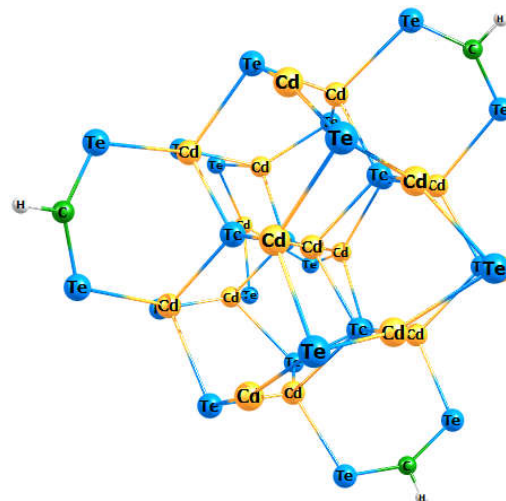
У сфалеритній структурі CdTe, кожен атом Cd або халькогену (X) розміщений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента X(Cd) відповідно [138]. При цьому, хімічний зв'язок між атомами Cd-X (X= S, Se, Te) здійснюється за рахунок валентних електронів Cd-5s², та Te-5p⁴ (Se-4p⁴, S-3p⁴).

Для розрахунків термодинамічних параметрів кристалічних структур нами запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 3.1,а) та «великого» (рис. 3.1,б). [139]–[143].

У «малому» кластері структури сфалериту CdX (4Cd+13X) врахування впливу найближчих сусідів граничних атомів реалізовано за рахунок утворення зв'язків чотирма електронами атомів Карбону С та по одному електрону від атомів Гідрогену Н, що відповідає формулі Cd₄C₆H₆X₁₃ (рис.3.1,а).



а)



б)

Рис. 3.1. Модель кластерів $\text{Cd}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{X}_{13}$ а) і $\text{Cd}_{17}\text{C}_3\text{H}_4\text{X}_{25}$ б) відповідно для кубічної фази CdX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Два кластери підібрані таким чином, що від обчислюваних величин для «великого», що відповідає формулі $\text{Cd}_{17}\text{C}_3\text{H}_4\text{X}_{25}$ (рис.3.1,б), потрібно відняти значення для половини лігандів «малого» кластера (рис. 1,а) щоб отримати значення тільки для сполуки халькогеніду кадмію CdX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [144],[145].

Таблиця 3.1.

Порівняння літературних [146] та розрахункових кристалографічних даних напівпровідникових сполук CdX .

Сполука		Стала ґратки a , Å	Міжатомна відстань, d_{2D} , Å	Міжатомна відстань, d_{3D} , Å
CdS	літературні дані	4,16	2,40	2,532
	розрахунок	5,67681	2,64237	2,56890
CdSe	літературні дані	5,929	2,51	2,63
	розрахунок	5,96658	2,74045	2,62373
CdTe	літературні дані	4,59	2,69	2,78
	розрахунок	6,45769	2,81003	2,79342

Відхилення сталої кристалічних ґраток, що не перевищує 2 % (таблиця 3.1) і більші їх значення на поверхні кластера свідчать про те, що використані підходи придатні для моделювання реальних структур.

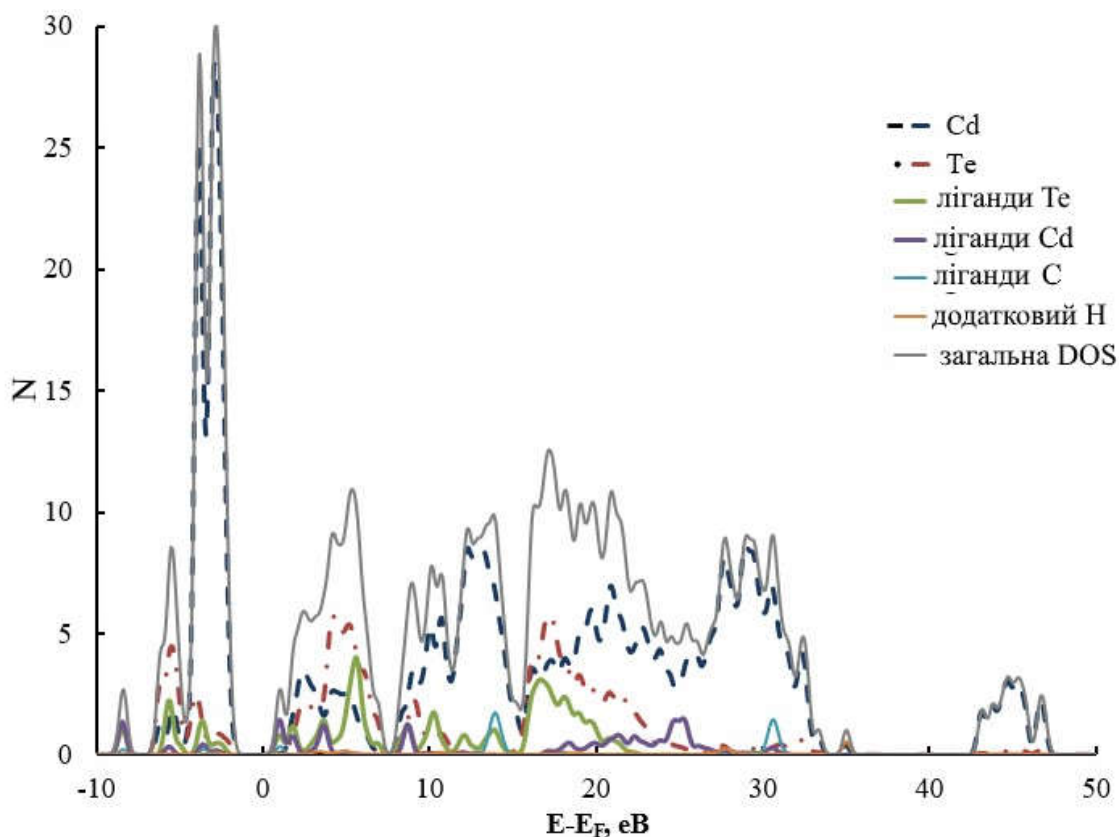


Рис. 3.2. Густина електронних станів у кластері $\text{Cd}_{17}\text{C}_3\text{H}_4\text{X}_{25}$ для атомів базової сполуки та лігандів.

Застосування представленої кластерної моделі дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Основний внесок в густину електронних станів складають електрони атома кадмію, що очікувано, враховуючи низькі значення електронегативності та велику різницю між цими значеннями для металу і халькогену. Отже, зв'язок у халькогенідах кадмію реалізується за рахунок перерозподілу заряду від атомів кадмію до атомів халькогену вздовж зв'язку [147]. Тетраедрична будова кристалічної ґратки сполук II-VI, більш характерна для ковалентного типу зв'язків, проте знак і величина ефективного заряду є індикаторами значної йонної складової, що проявляється у взаємодії атомів із перерозподіленими

електронами валентних оболонок. Вклад ковалентної складової реалізовано саме розподілом зарядів вздовж зв'язків.

3.2.2. Розрахунок дефектної структури

Для аналізу дефектної структури при розрахунку густини електронних станів розглянуто моделі кластерів з центральним положенням атомів кадмію (рис.3.1 б) та вакансією кадмію в центрі структури.

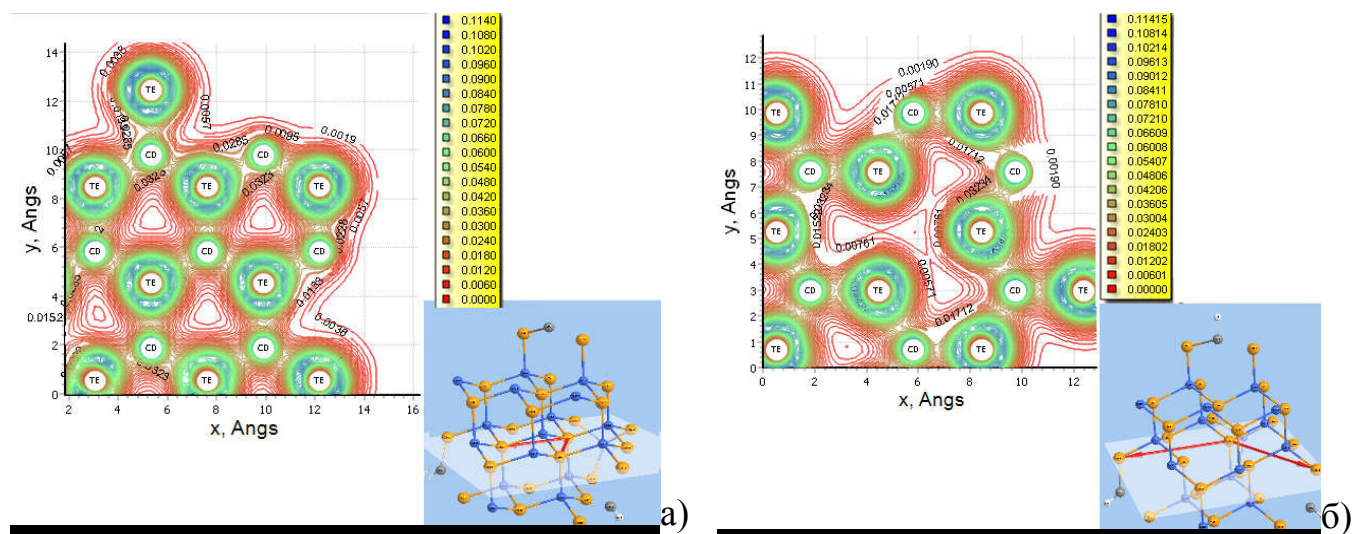


Рис. 3.3. Карта розподілу електронної густини для кластерних моделей $\text{Cd}_{17}\text{Te}_{25}\text{C}_3\text{H}_3$ (а) та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{25}\text{C}_3\text{H}_4$ (б).

Для кожного випадку центр на карті розподілу знаходиться у заповненому (а) чи незаповненому (б) вузлі кадмію. Розрізи відповідних площин зображено на додаткових вкладках рис. 3.3.

При цьому відбувається зближення атомів Te (рис. 3.3, б), що призводить до зменшення міжатомної відстані. Зокрема, отримано відношення відповідних значень склало $d(\text{Cd}_{17}\text{Te}_{25}\text{C}_3\text{H}_3) / a(\text{Cd}_{16}\text{Te}_{25}\text{C}_3\text{H}_4) = 1,0255$.

Закономірно, відбувається зниження енергії кластера від значення 82,681 кеВ для базового кластера до 78,161 кеВ для кластера, що містить вакансію.

3.2.2. Методика розрахунку термодинамічних властивостей сполук CdS, CdSe, CdTe

Із використанням значень для рівноважних положень атомів у запропонованих кластерах проводили розрахунок термодинамічних характеристик. При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення ΔE . Спочатку розраховували енергію утворення кластера А ΔE_A (рис. 3.1, а) згідно [147]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at}, \quad (3.46)$$

де ΔE_i – енергія утворення; E – повна енергія системи; E_{el} – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані); E_{at} – енергія атомізації атомів. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а E_{at} – із довідникових матеріалів [148].

Аналогічним чином була розрахована енергія утворення кластера В ΔE_B (рис. 3.1, б). Після цього від енергії утворення кластера В віднімалися половина величини енергії утворення кластера А, тобто, від величини енергії утворення кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась енергія утворення трьох лігандів, оскільки кластер А складається із шести лігандів:

$$\Delta E = \Delta E_B - \frac{1}{2} \cdot \Delta E_A. \quad (3.47)$$

На основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик сполук CdX (X – S, Se, Te) при різних температурах (рис. 3.4) [149].

Енергія утворення двовимірної структури нижча за рахунок дальшого розташування атомів в приповерхневому шарі, більшого орбітального перекривання та утворення меншої кількості зв'язків [146].

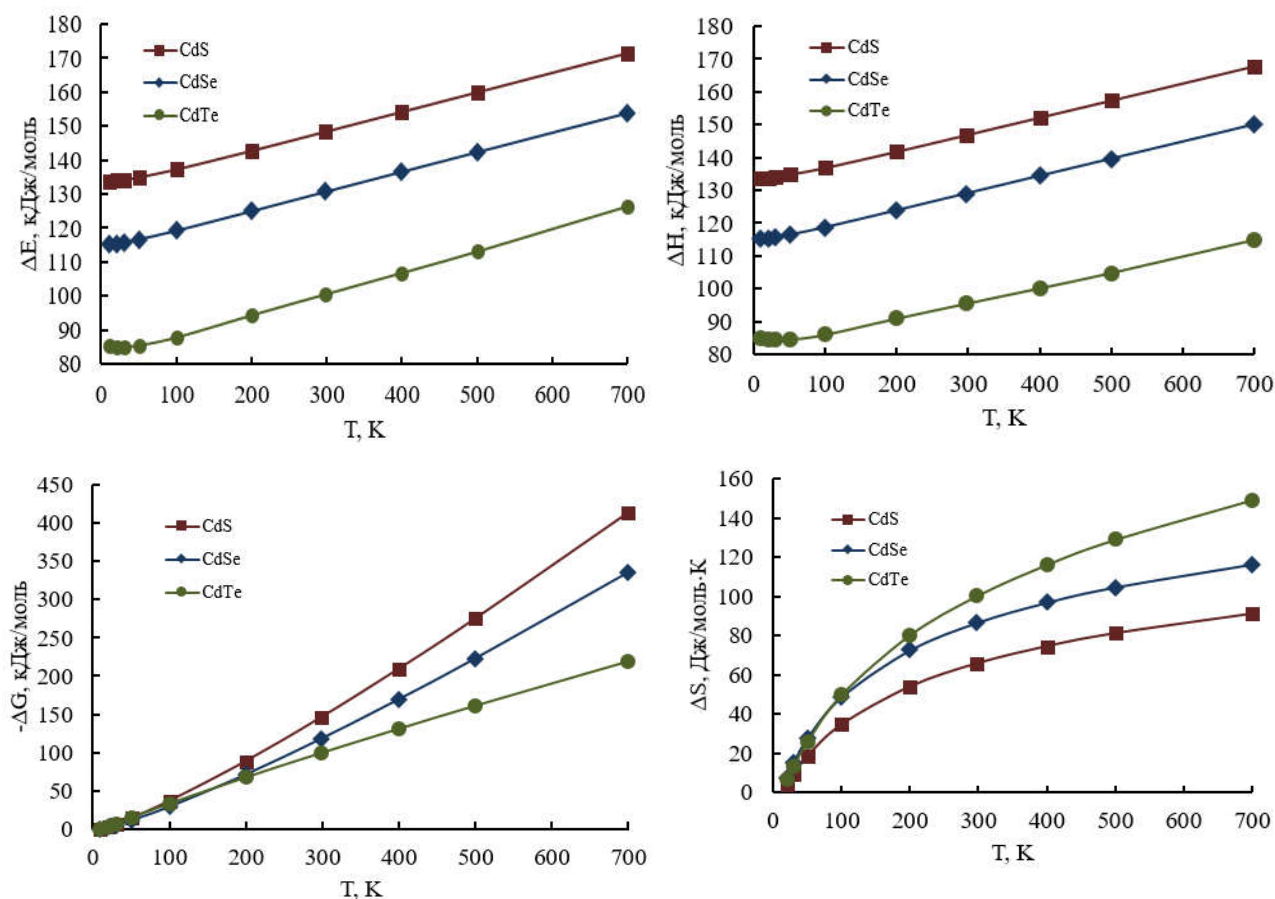


Рис. 3.4. Температурна залежність енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG для ентропії ΔS сфалеритних фаз тонких плівок: ■ – CdS, ♦ – CdSe, ● – CdTe.

На рис. 3.4 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS для сфалеритних кристалів CdX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) при температурах від 20 К до 700 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta E(T) = a_i T + b_i, \quad (3.48)$$

$$\Delta H(T) = a_i T + b_i \quad (3.49)$$

$$\Delta G(T) = a_i T + b_i \quad (3.50)$$

$$\Delta S(T) = a_i \ln(T) - b_i \quad (3.51)$$

Параметр		CdS	CdSe	CdTe
Енергія утворення ΔE	a_i	0,0551	0,0566	0,0543
	b_i	109,48	92,101	79,377
Ентальпія ΔH	a_i	0,1487	0,153	0,1274
	b_i	3,981	3,75	5,3831
Вільна енергія Гіббса ΔG	a_i	0,3216	0,2495	0,1344
	b_i	46,032	15,657	0,2392
Ентропія ΔS	a_i	39,97	43,456	55,142
	b_i	112,03	117,68	159,61

3.2.4. Молярна теплоємність при сталому об'ємі C_V та тиску C_P кристалічних структур CdS, CdSe та CdTe

Виривання кластера із об'єму структури веде до скупчення на границі додаткових коливальних мод. Це призводить до зміни фононного спектру та переважання вкладу низькочастотних коливань на границі кластера, що в свою чергу, зумовлює зростання теплоємності такої структури в порівнянні з масивним зразком (рис. 3.5, б).

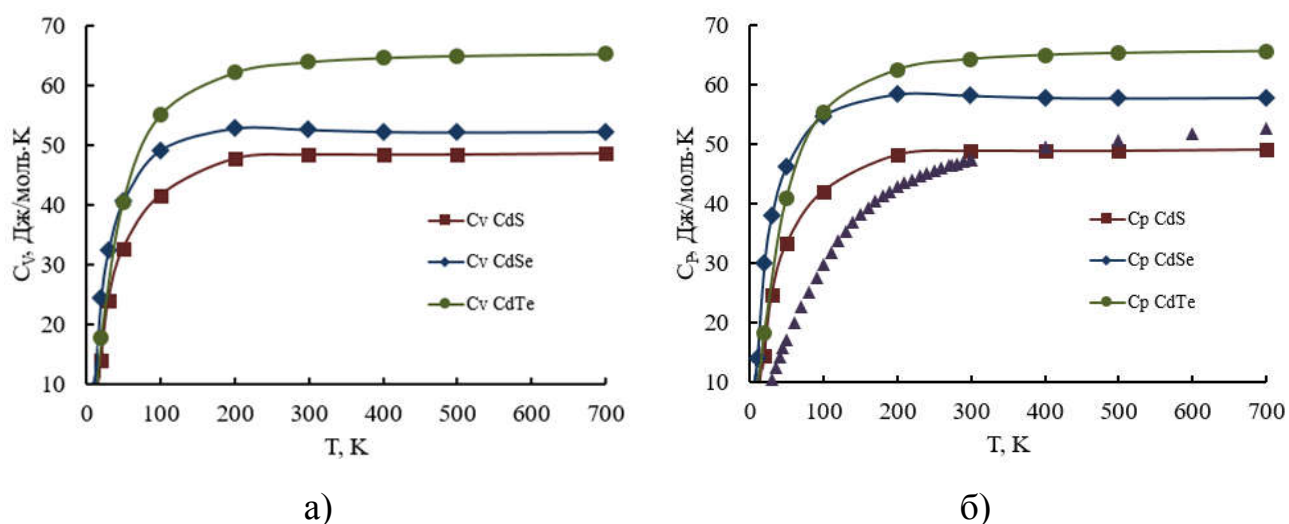


Рис. 3.5. Температурні залежності а) ізохорної C_V та б) ізобарної C_P теплоємності сфалеритних сполук CdX (S, Se, Te), ▲ – експериментальні значення.

При розрахунку теплоємностей, від величини теплоємності більшого кластера віднімалась половина величини теплоємності меншого кластера [150]. Тобто від C_V (C_P) кластера, що складається з фрагменту кристала CdX ($X=S, Se, Te$) та трьох лігандів, віднімалась C_V (C_P) трьох лігандів.

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'ємі відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple, описуються наступними рівняннями:

$$C_{V,P} = a_i + b_i \cdot 10^{-3}T - c_i \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3.52)$$

Параметр		CdS	CdSe	CdTe
Питома теплоємність C_V , Дж/моль·К	a_i	33,80644	39,03158	53,90434
	b_i	29,90317	21,21295	21,64609
	c_i	0,03709	0,03654	0,15082
Питома теплоємність C_P , Дж/моль·К	a_i	34,26324	48,40312	54,23694
	b_i	29,90315	19,49869	21,64611
	c_i	0,03709	0,04595	0,15082

Завищені значення теплоємності характерні для структур зі значним внеском вільної енергії обірваних зв'язків. У високотемпературній області розрахункові значення C_P знаходяться нижче експериментальних через складність врахування ангармонічності коливань. При узагальненому розгляді теплоємностей можна прослідкувати закономірність поведінки для халькогенідних сполук та підпорядкування її теорії Дебая в області низьких температур і стабілізацію при високих, що характерно для теорії Дюлонга і Пті, хоча і з перевищенням значень.

Оскільки правильне врахування фононного спектру складних кристалічних ґраток двокомпонентних сполук є важко виконуваною задачею, то порушення закономірності поведінки питомої теплоємності у низькотемпературному діапазоні для ряду сполук $CdS - CdSe - CdTe$ може бути викликано саме цим

чинником. Проте, немонотонність температурної зміни теплоємності та виконання в цьому діапазоні температур закону Дебая свідчить про те, що обрані підходи вірно враховують квантову складову розрахунку, а підбором параметрів можна добитись кращої збіжності результатів.

У третьому розділі розглянуто теоретичні основи розрахунків кристалографічних та термодинамічних параметрів напівпровідникових кадмій халькогенідів з використанням кластерних підходів. Здійснено аналіз розподілу електронної густини в бінарній сполуці халькогенідів кадмію та при наявності вакансії кадмію в центрі структури. Досліджено зменшення міжатомної відстані у структурі при утворенні такого дефекту.

Для оптимізованих структур проведено розрахунок термодинамічних властивостей в широкому температурному діапазоні. Представлено основні результати та аналітичні вирази для термодинамічних характеристик та питомих теплоємностей. Визначено завищення значень питомих теплоємностей модельних низькорозмірних структур при низьких температурах та добре співпадіння у середньотемпературному діапазоні.

Література до розділу

114–150

РОЗДІЛ 4

РОЗРАХУНКИ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК СПОЛУК IV-VI

Представлено основні характеристики тонкоплівкових структур на основі плумбум халькогенідів. Проаналізовано структуроутворення та морфологію поверхні тонких плівок плумбум телуриду на підкладках з різних матеріалів. Розкрито ідеологію побудови кластерних моделей для кубічної модифікації плумбум халькогенідів. Здійснено візуалізацію розподілу електронної густини у кластері та розподіл електронної густини відносно поверхневих і внутрішніх атомів. Описано методику розрахунку термодинамічних властивостей халькогенідних сполук з використанням методів *ab initio* та порівняно отримані результати із експериментальними та розрахованими іншими методами.

4.1. Дослідження структурних властивостей

4.1.1. Вплив умов синтезу на формування поверхні плівки PbTe

Тонкі плівки плумбум телуриду отримували методом відкритого випаровування у вакуумі. Матеріал, що служив наважкою, отримували після розтирання в агатовій ступці однофазних (у кубічній модифікації NaCl) злитків (рис.4.1).

В роботі [151] здійснено аналіз впливу умов синтезу на морфологію поверхні тонких плівок PbTe. Спостережено вагому роль матеріалу підкладки, на яку наносили конденсат, для відтворення морфологічних і структурних параметрів бінарних сполук. У випадку підкладки кремнію зразки володіли однорідною структурою з гладкою поверхнею. Нанесені на германієві підкладки плівки були пористими і значний вплив на структуру поверхні чинили температура та тривалість напилення. При підвищенні температури підкладки, розміри пор демонструють тенденцію до зменшення.

Осаджені на склі плівки мали або пластинчасту форму поверхні (при температурах підкладки менше 473 K), або ці пластинки збільшувались у розмірах чи сплавлялись при вищих температурах підкладки.

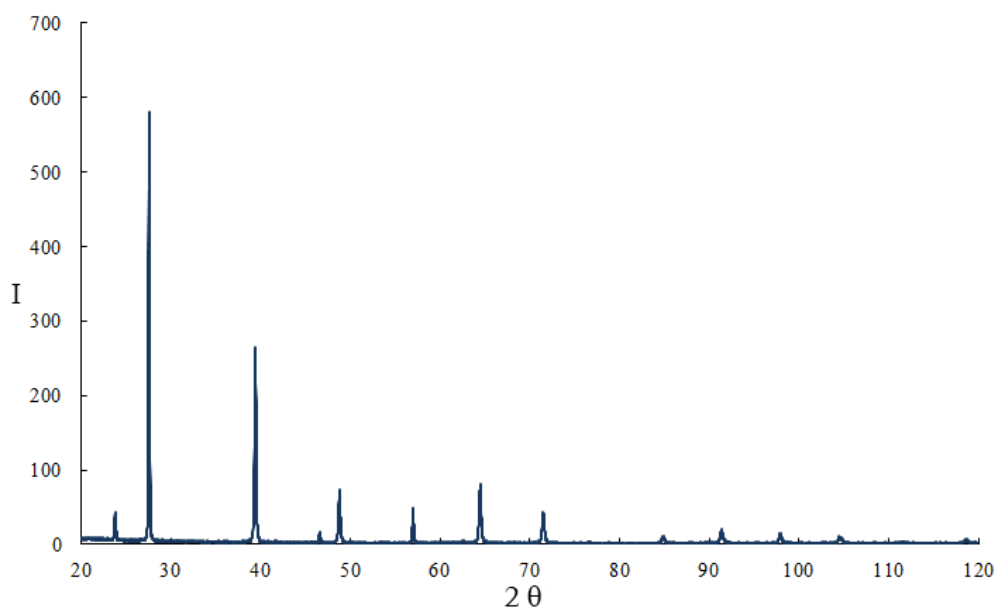


Рис. 4.1. X-променева дифрактограма PbTe.

На підкладку слюди-мусковіт PbTe осідає у вигляді шарів щільноупакованих тригранних пірамід. Їх розміри мало залежать від часу напilenня, проте зниження температури підкладки призводить до порушень просторового розміщення наноструктур між собою.

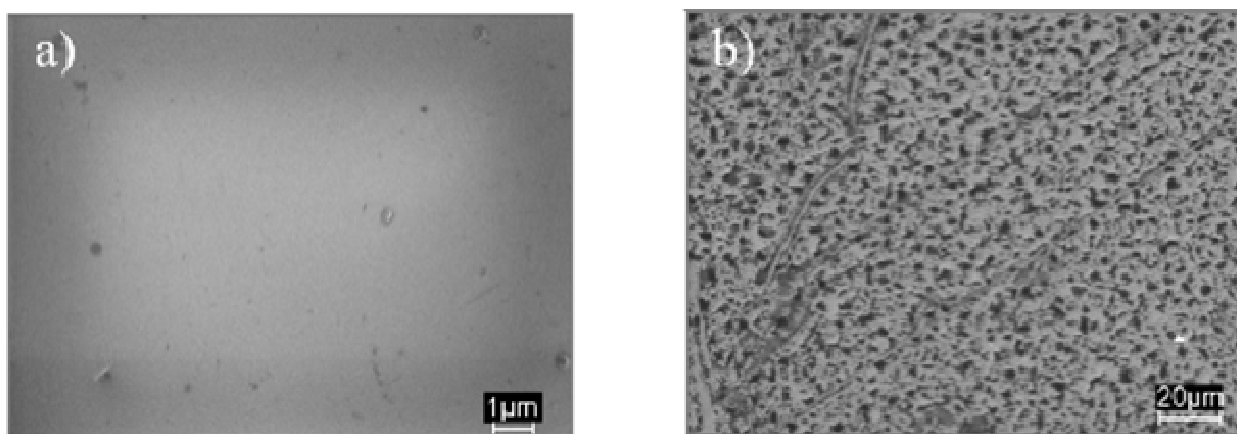


Рис. 4.2. Мікрофотографії структур PbTe на (111) Si а) та (111) Ge б) підкладках. $P < 6 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст., $T_{\text{п}} = 323$ K, $t = 15$ хв [151].

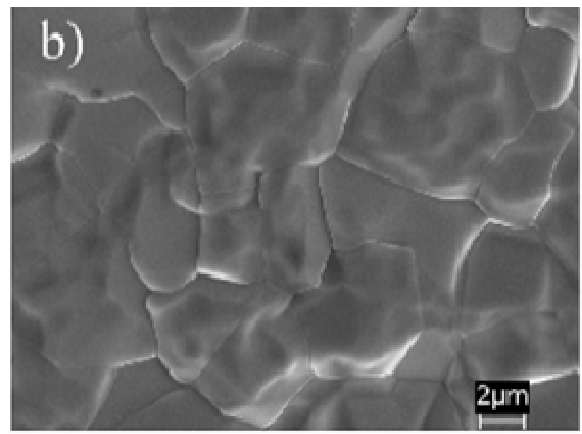
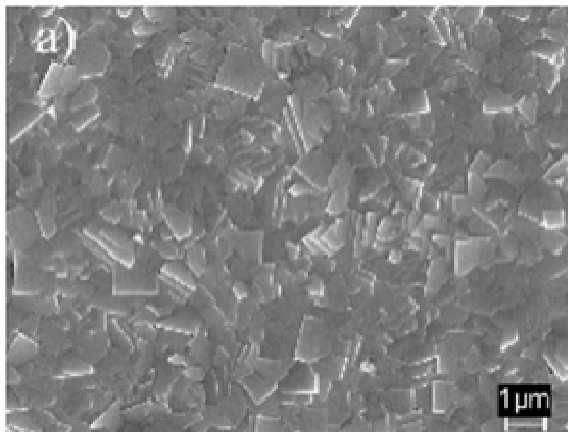


Рис. 4.3. Мікрофотографії структур PbTe на скляній підкладці. $T_n=413$ К – а), $T_n=489$ К б) $t=10$ хв [151].

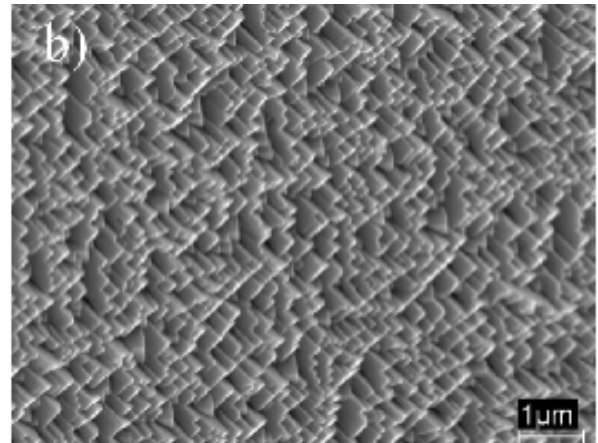
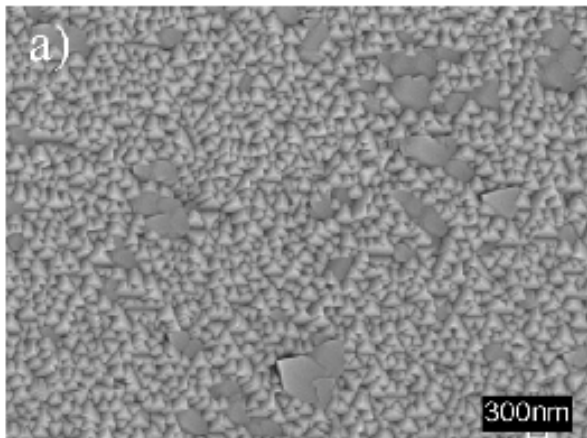


Рис. 4.4. Мікрофотографії структур PbTe на підкладці зі свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. $T_n=353$ К а) та $T_n=429$ К б), $t=15$ хв [151].

Форма та розміри пароконденсатів залежать від теплофізичних властивостей підкладки, кількості матеріалу та умов осадження.

4.1.2. Моделювання кристалічної структури PbX (X=S, Se, Te)

Кластерні моделі плюмбум халькогенідів будувалися на основі уявлень про кристалічну структуру даного напівпровідника. PbX зазвичай відносять до полярних напівпровідників, тобто зв'язок у даних структурах йонно-ковалентний зі значною долею йонності [152], [153]. Така структура дозволяє

створювати кластерні моделі без залучення крайових атомів для компенсації обірваних зв'язків [154]-[156].

Після задання початкових положень атомів проводили процедуру знаходження рівноважних координат, при яких кластер володітиме мінімальною потенціальною енергією і максимально відповідатиме реальній кристалічній структурі досліджуваної сполуки. Першочергово проводилась SCF-процедура самоузгодження поля, наступним кроком була оптимізація геометрії та визначення стабільного мінімуму.

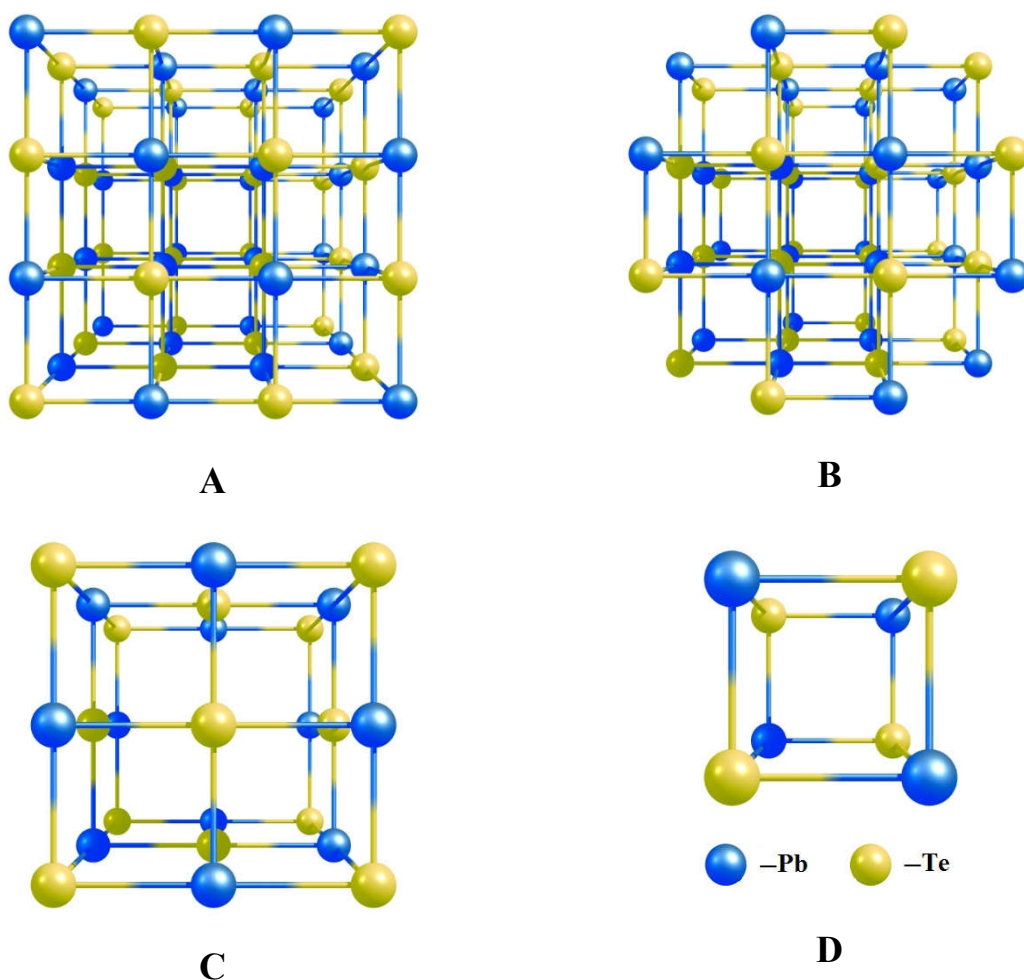


Рис. 4.5. Модель кластерів А ($\text{Pb}_{32}\text{Te}_{32}$), В ($\text{Pb}_{28}\text{Te}_{28}$), С ($\text{Pb}_{14}\text{Te}_{13}$) і D (Pb_4Te_4) для кубічної фази PbTe.

Розрахунки для структури плумбум халькогенідів проводили з використанням наступних кластерних моделей (рис. 4.5) [157],[158]. Для обчислень використано чотири кластерні моделі, що складаються з 64, 56, 27 та 8 атомів. Для задання початкових координат брали відомі кристалографічні

дані для стехіометричних складів халькогенідних сполук плумбуму. Всі кластери побудовані у структурі NaCl.

Таблиця 4.1.

Найкоротші міжатомні відстані всередині кластера ($a_{\text{вн}}$) та на поверхні ($a_{\text{пов}}$) кластерів плумбум халькогенідів, що складаються із 8, 27, 56 та 64 атомів.

a, Å	К-сть атомів	Pb-Pb		Pb-X		X-X	
		$a_{\text{вн}}$	$a_{\text{пов}}$	$a_{\text{вн}}$	$a_{\text{пов}}$	$a_{\text{вн}}$	$a_{\text{пов}}$
PbS	8	3,98929		2,70624		3,65007	
	27	4,26391	3,90362	3,01504	2,89470	4,09001	4,09003
	56	4,14326	4,03462	3,80113	3,15489	4,05357	3,87828
	64	4,09082	3,95822	3,11507	2,79500	4,68039	4,15413
PbSe	8	4,10104		2,82885		3,89485	
	27	4,38445	4,04927	3,10028	3,03050	4,28461	4,28458
	56	4,26631	4,17083	3,28670	3,27556	4,24425	4,10989
	64	4,36851	4,09754	3,20341	2,83087	4,68131	4,32349
PbTe	8	4,32977		3,06003		4,32529	
	27	4,66386	4,32923	3,29785	3,27919	4,63739	4,63739
	56	4,75245	4,50992	3,45669	3,10609	5,01738	4,41229
	64	4,85629	4,36388	3,43599	3,07105	4,86215	4,38525

Перша з кластерних моделей (формула $\text{Pb}_{32}\text{Te}_{32}$, рис. 4.5, А) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термодинамічних величин. Вона складається із 64 атомів і містить 4 пари шестикоординованих атомів, 12 – п'ятикоординованих, 12 – чотирикоординованих і 4 трикоординовані пари атомів.

Другий кластер має загальну формулу $\text{Pb}_{28}\text{Te}_{28}$ (рис. 4.5, В) складається із 56 атомів. Він містить 4 пари шестикоординованих атомів, по 12 пар трикоординованих та п'ятикоординованих атомів.

Модель третього кластера побудована із 27 атомів і має хімічну формулу $\text{Pb}_{14}\text{Te}_{13}$ (рис. 4.5, C). До даної структури входять один шестикоординований атом, 3 пари п'ятикоординованих, 6 пар чотирикоординованих і 4 пари трикоординованих атомів.

Четвертий кластер із формулою Pb_4Te_4 (рис. 4.5, D) складений із 8 трикоординованих атомів.

Такий підхід дає можливість скласти систему рівнянь для термодинамічних величин обраних кластерів. Розв'язавши її, отримуємо значення цих параметрів для трьох-, чотирьох-, п'яти- та шестикоординованих атомів, з яких саме і складається кристалічна структура поверхневих областей плівок плумбум халькогенідів.

Зменшення міжатомних відстаней на поверхні спричинене притяганням атомів до центра структури для мінімізації енергії. Така поведінка прослідковується у всіх кластерах і різкіша різниця характерна для плумбум телуриду через більшу хімічну активність телуру і більшу його електронегативність. Навіть для невеликих структур, що містять лише кілька десятків атомів, різниця міжатомних відстаней в поверхневому шарі і між внутрішніми атомами, не перевищує 5 %.

4.1.3. Внесок поверхневих атомів у формування зонної структури

Значний внесок йонної складової у хімічних зв'язках плумбум халькогенідів дозволяє розглядати їх як структуру із замкнутих оболонок X^{2-} і йонів Pb^{2+} із оболонками, схожими до оболонок He, оскільки s-оболонки повністю зайняті, а р-оболонки – порожні. Відповідно і заряд у таких структурах перерозподілиться таким чином, що навколо атомів халькогену виникає надлишок електронів, а навколо атомів плумбуму кількість електронів зменшиться [152]. Поляризованість аніонів значно більша, ніж катіонів. Тому їх зміщення спостерігаються при оптимізації структури. Іони халькогенідів легко піддаються поляризації і їх електронні хмари зміщуються в напрямку катіона [152].

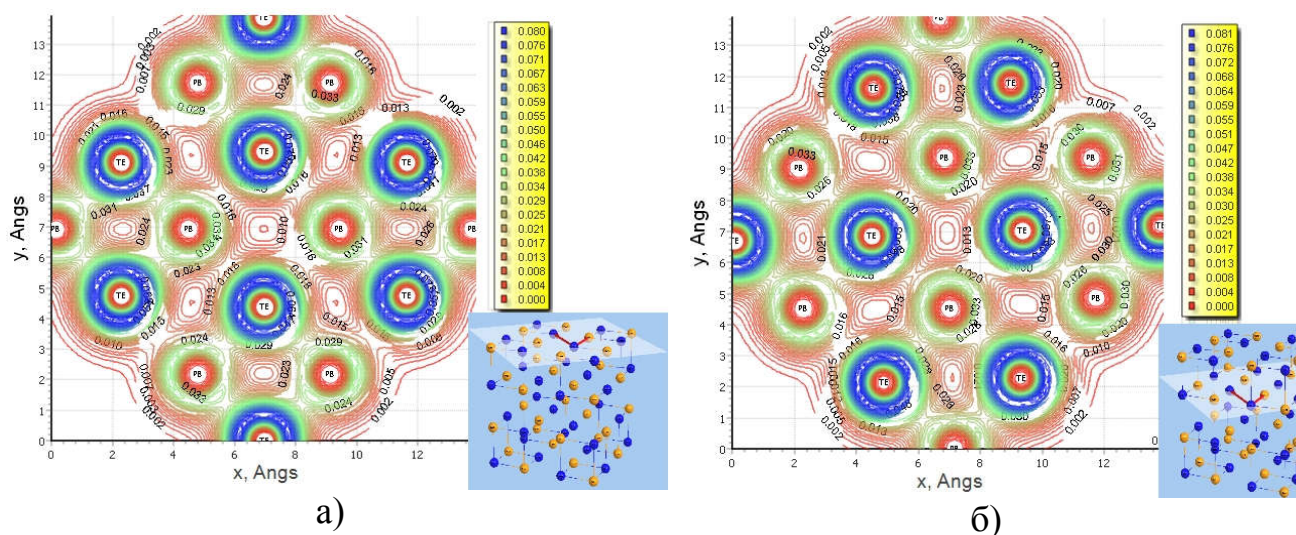


Рис. 4.6. Електронна густина в напрямку (0 0 1) та б) (0 0 0,5) кластерної моделі $\text{Pb}_{32}\text{Te}_{32}$.

Йони сполуки взаємодіють в значній мірі згідно закону Кулона. Максимум такої енергії досягається коли атоми знаходяться нескінченно близько. Такий стан неможливий, оскільки електрон-електронна взаємодія між близько розташованими атомами буде сильнішою, ніж енергія притягання між йонами з протилежними зарядами. Загальна енергія системи буде усередненою енергією притягання і відштовхування. Цей баланс встановиться коли атоми знаходяться віддалено один від одного на значення міжатомної відстані.

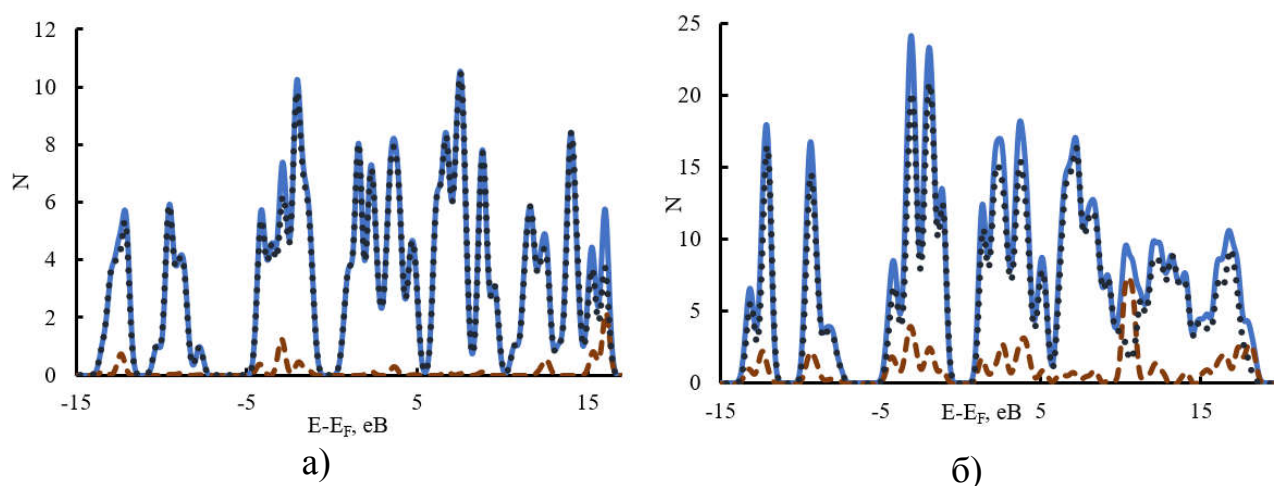


Рис. 4.7. Густина електронних станів кластерів: а) $\text{Pb}_{14}\text{Te}_{13}$, б) $\text{Pb}_{32}\text{Te}_{32}$. Суцільна лінія – сумарні значення, точки – внесок поверхневих атомів, штрихова лінія – внутрішніх.

На рис. 4.6. а) зображено перерозподіл електронної густини внаслідок утворення хімічних зв'язків на поверхні кластера, складеного з 64 атомів. Рис. 4.6. б) демонструє перерозподіл електронів при віддаленні від верхнього шару кластера на величину однієї міжатомної відстані. За рахунок більшої електронегативності атоми халькогенів притягують електрони сильніше і відбувається перерозподіл електронної густини.

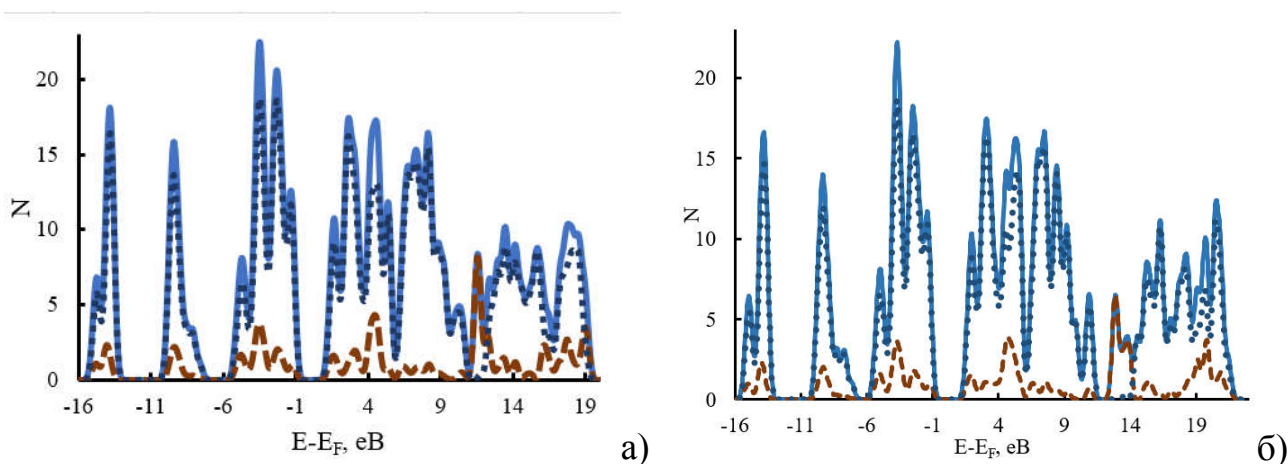


Рис. 4.8. Густина електронних станів кластерів: а) $\text{Pb}_{32}\text{Se}_{32}$, б) $\text{Pb}_{32}\text{S}_{32}$ та внесок поверхневих атомів у DOS.

Невеликі розміри структур призводять до того, що вирішальним фактором є склад та будова приповерхневих шарів. При розрахунках методами теорії функціоналу густини принципово важливо враховувати перерозподіл електронної густини в зв'язку зі значним внеском поверхневих обірваних зв'язків. Про їх частку у визначенні сукупної електронної густини можна судити із діаграм (рис. 4.7). Для кластерів із 27 атомів внесок від поверхневих атомів 95,9 % (рис. 4.7,а), при збільшенні кластера до 64 атомів внесок поверхневих атомів знизився до 85,6 %. Величина внеску внутрішніх атомів становить 14,4 %. Це можна пояснити перерозподілом електронної густини в напрямку до центру структури та виникненням додаткових поверхневих рівнів поблизу рівня Фермі.

4.2. Розрахунок термодинамічних параметрів

4.2.1. Термодинамічні властивості для атомів у визначених позиціях

При обчисленні ΔE , ΔH , ΔS , ΔG , C_V та C_P використовувалася схожа методика врахування початкових умов, як і для кадмій халькогенідів. Енергія утворення кластерів визначалась з різниці між енергією кластера та сумарною енергією атомізації кластера з вирахуванням електронної енергії кластера.

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик кристалів PbTe при різних температурах (рис. 4.9). [159]

У результаті квантово-хімічних розрахунків отримали систему рівнянь, яка має наступний вигляд:

$$\begin{cases} 4x_3 + 12x_4 + 12x_5 + 4x_6 = E_A; \\ 12x_3 + 12x_5 + 4x_6 = E_B; \\ 4x_3 + 6x_4 + 3x_5 + x_6 = E_C; \\ 4x_3 = E_D, \end{cases} \quad (4.1)$$

де x_3 , x_4 , x_5 , x_6 – значення відповідних величин для три-, чотири-, п'яти- та шестикоординованих атомів відповідно.

Розв'язавши дану систему, отримано наступні співвідношення:

$$x_6 = \frac{2E_A - E_B}{4} + \frac{5E_D}{4} - E_C \quad (4.2)$$

$$x_5 = \frac{E_B}{8} + \frac{E_C - 13E_D}{3} - \frac{E_A}{6} \quad (4.3)$$

$$x_4 = \frac{E_A - E_B}{24} + \frac{E_D}{12} \quad (4.4)$$

$$x_3 = \frac{E_D}{4} \quad (4.5)$$

де E_A, E_B, E_C, E_D – значення термодинамічних величин для відповідних кластерів.

Із розв'язку системи отримано внески атомів у залежності від того, скільки зв'язків ним утворено. Таким чином, можна оцінити поведінку

термодинамічних функцій при різних механізмах росту плівки та в кінцевий приладовій структурі залежно від форми поверхні.

4.2.2. Залежності термодинамічних властивостей від розмірів структури

З метою порівняння термодинамічних властивостей халькогенідів плумбуму від розмірів досліджуваних структур було використано моделі 4 кластерів, які склались з 8, 27, 56 та 64 атомів (рис. 4.5). Метою дослідження було виявити розмірні закономірності в зміні характеристик для узагальнення поведінки термодинамічних функцій.

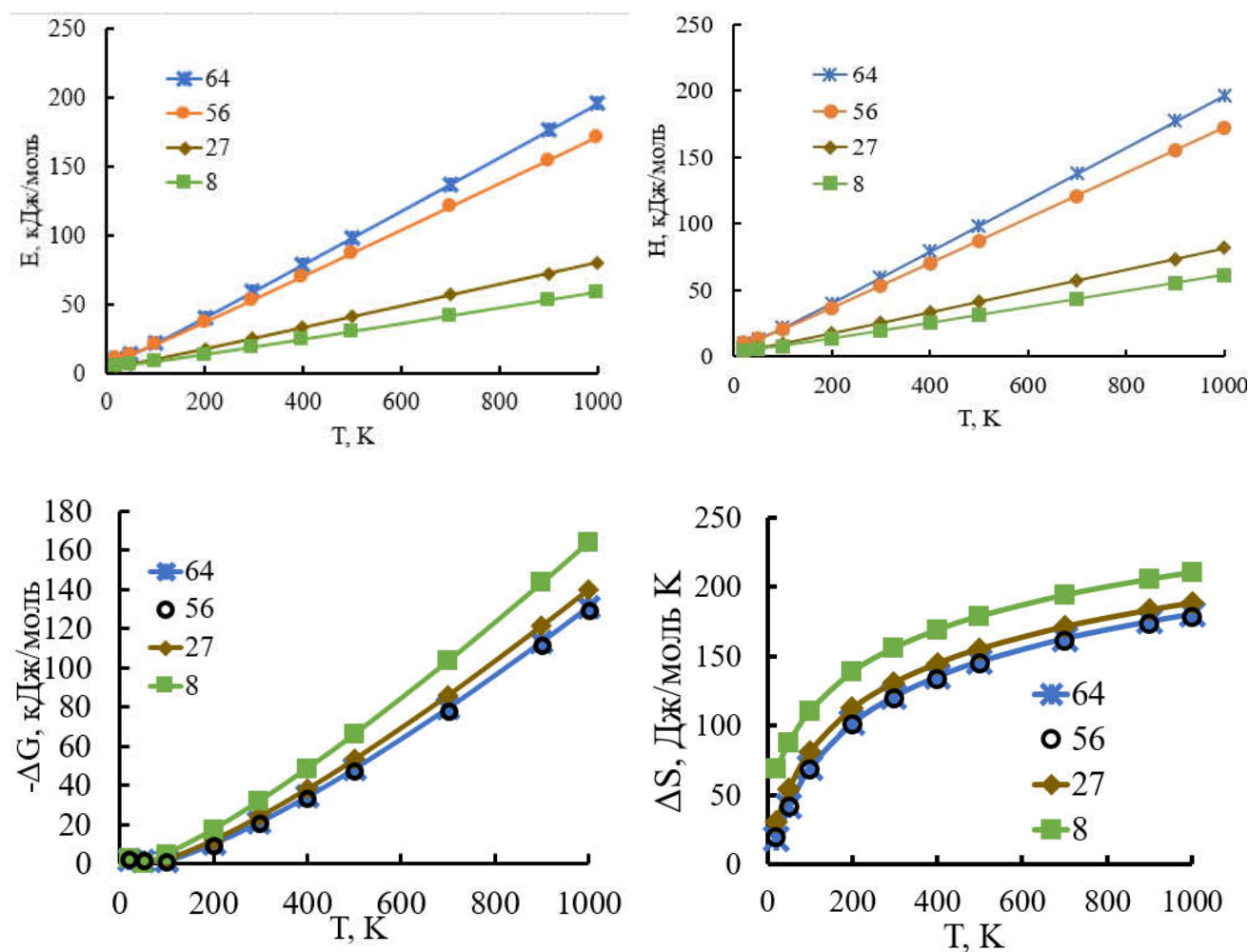


Рис. 4.9. Температурна залежність енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG для ентропії ΔS кластерів PbTe різного складу: ■ – Pb_4Te_4 , ♦ – $Pb_{13}Te_{14}$, ▲ – $Pb_{24}Te_{24}$, □ – $Pb_{32}Te_{32}$.

Виявлено, що в області низьких температур розкид між значеннями термодинамічних величин незначний. З підвищенням температури помітним стає диференціювання між ними. Варто зазначити, що найбільше значення серед термодинамічних функцій має ентропія та, закономірно, її приріст при всіх температурах є найбільш стрімким.

На рис 4.12. відображено зміну термодинамічних величин з температурою при різних розмірах досліджуваних структур. Лінійний приріст енергії утворення, ентальпії, вільної енергії Гіббса характерний не лише приросту температури, але і спостерігається при збільшенні кількості атомів у структурі, що разом збільшує об'єм і площу поверхні.

Із лінійності таких залежностей можна прийти до висновку, що збільшення розмірів досліджуваних кластерів суттєво не змінює якісну картину отриманих результатів, проте потребує затрат часу, пропорційних числу $3N-6$ атомів у системі. На перший план при виборі структури виходить відтворення кристалічної структури реальних матеріалів.

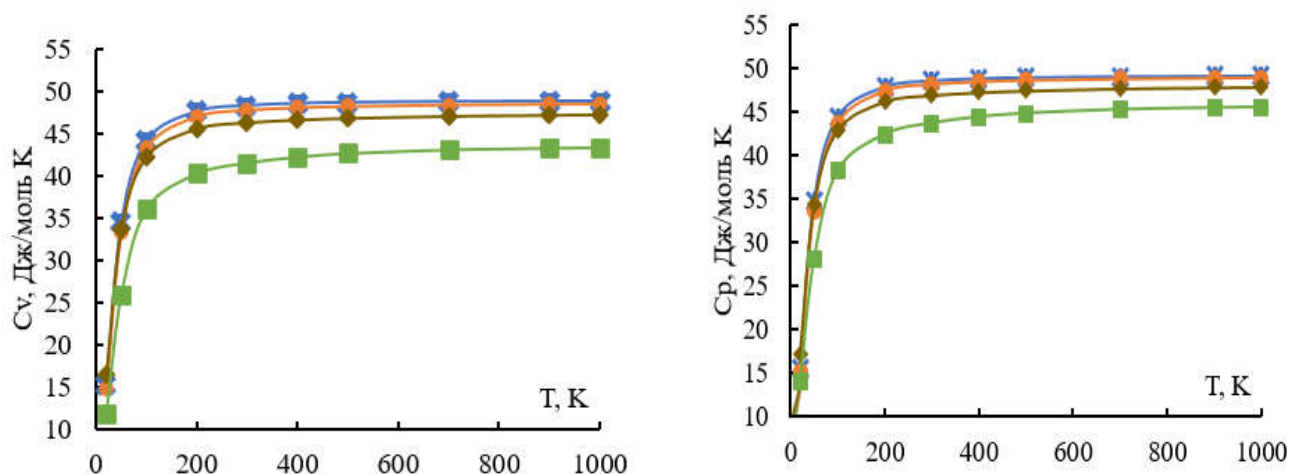


Рис.4.10. Температурні залежності ізохорної C_V та ізобарної C_P теплоємності кластерів PbTe різних розмірів, які складаються із ■ – 8, ♦ – 27, ● – 56, * – 64 атомів.

Зміну термодинамічних величин із розміром кластера при 300 K можна узагальнити наступними залежностями:

$$E(N) = H(N) = 102,05N - 2,51, \quad (4.8)$$

$$-G(N) = 85,14N - 65,13, \quad (4.9)$$

$$S(N) = 151,22N + 210,92. \quad (4.10)$$

Найменше піддається такому аналізу питома теплоємність отримуваних сполук, проте, механізм її розрахунку видається більш простим і остаточний результат не суперечить жодній з теорій: Дюлонга і Пті, Ейнштейна, Дебая. Питома теплоємність прямо залежить від кількості ступенів вільності атомів, глобально – від кількості формульних одиниць і майже не залежить від розмірів структур.

4.3. Врахування кристалографічних орієнтацій при моделюванні тонкоплівкових структур

4.3.1. Кластерні моделі для розрахунку термодинамічних властивостей низькорозмірних структур PbX (X=S, Se та Te)

Оскільки розміри, форма та положення нанокристалітів на поверхні тонких плівок плумбум халькогенідів залежать від умов синтезу, то варто очікувати різних значень термодинамічних параметрів для різних орієнтацій кристалітів.

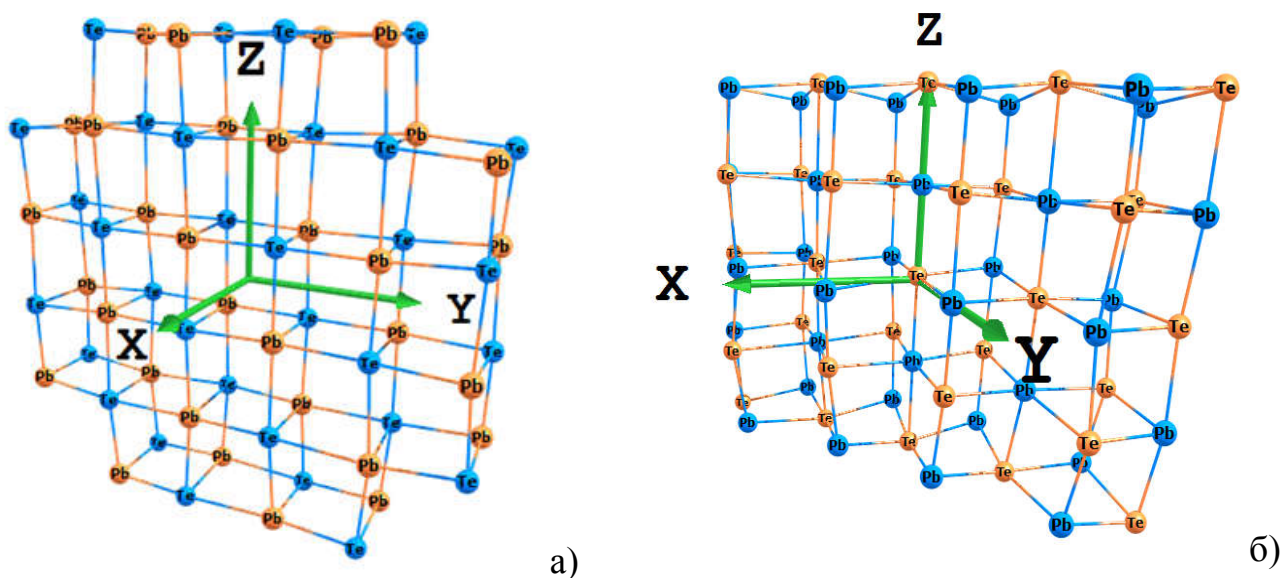


Рис. 4.11. Моделі кластерних структур, побудованих в напрямках (100) – а) та (110) – б).

Для модельних досліджень використали кластери, вибрані на поверхнях плівок, що мали орієнтацію (110) та (100), оскільки такі орієнтації переважають

у досліджуваних плівках. Усі кластери складались із 64 атомів, виділених із структур із переважанням відповідних напрямків. Для прикладу, розглянемо кластерні моделі плюмбум телуриду (рис. 4.9). Всі інші сполуки досліджувались за аналогічною методикою із заданням відповідних значень кристалічних ґраток.

Таблиця 4.2.

Розрахункові параметри ґраток a (Å) плюмбум телуриду для кубічної моделі та напрямків (100), (110).

Напрямок росту	PbS	PbSe	PbTe
Кубічна модель	5,98486	6,16767	6,64196
(100)	5,86578	6,11067	6,60231
(110)	5,5910	5,6617	6,1421

Можна прослідкувати, що стала кристалічної ґратки демонструє тенденцію до зменшення при переході до двомірної структури [160]. Таку поведінку атомів можна пояснити симетричністю по величині діючих на них сил тільки вздовж однієї осі. Тобто, рівні за величиною сили діють тільки відносно однієї осі. Оскільки електрони, які утворюють зв'язки, зосереджені всередині структури, то за рахунок зменшення загальної потенціальної енергії атоми зміщуються в напрямку до центра кластера. Значної зміни енергії кластера не відбувається через зростання енергії електрон-електронного відштовхування та збільшення потенціальної енергії взаємодії між ними.

4.3.2. Температурні залежності для енергії Гіббса, ентропії, ентальпії

Визначальними характеристиками для розрахунку термодинамічних властивостей системи є положення атомів та вклад різних рівнів енергії. Так при низьких температурах, зміна енергії кластера визначається обертальними і коливальними рівнями енергії, а з підвищенням температури внесок ентропійного фактора становиться значнішим.

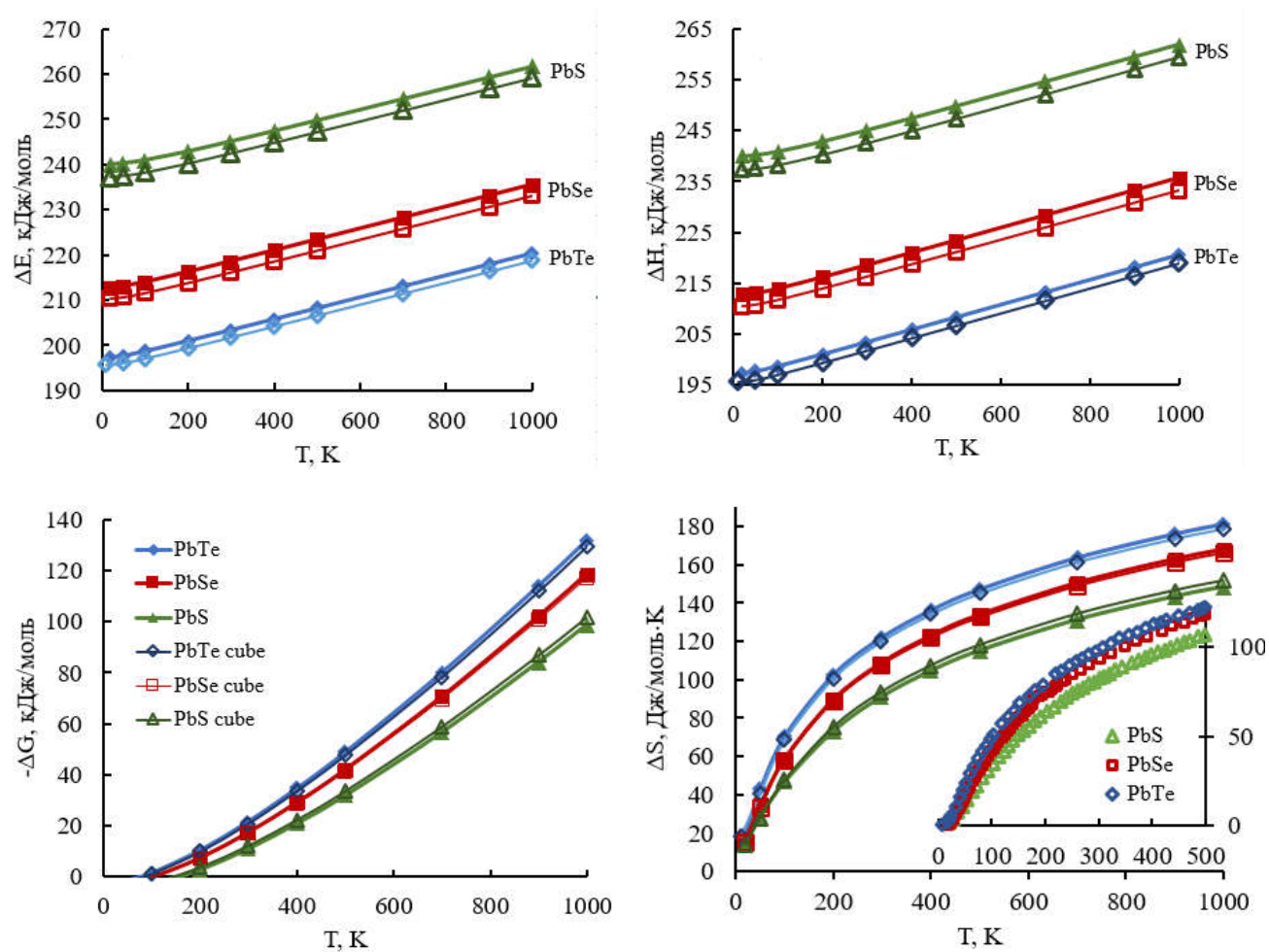


Рис. 4.12. Температурні залежності енергії ΔE та ентальпії утворення ΔH , енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS кубічних сполук PbS, PbSe, PbTe: ■, ◆, ▲ – за напрямком (110) та ◇, □, △ – для кластера А (рис. 4.5 А); вкладений графік – розрахункові значення [54] для ΔS .

Поведінка термодинамічних функцій проявляє закономірність при переходах між сполуками. Вищі значення енергії Гіббса у низькотемпературному діапазоні свідчать про потенційну здатність переходу до більш стабільного стану. Низькі значення ентропії свідчать про наявність міцних зв'язків між атомами, а зростання цієї величини свідчить про розорієнтацію між атомами. Збільшення розмірів атома халькогену в ряду PbS $\rightarrow$ PbSe $\rightarrow$ PbTe призводить до інтенсивніших рухів більших атомів, що збільшує розорієнтацію, а слідом за нею і ентропію. На рис. 10 представлено зміну енергії утворення ΔE , ентальпії утворення ΔH , вільної енергії Гіббса ΔG та ентропії ΔS та теплоємностей при сталому об'ємі C_v та сталому тиску C_p для

кристалів PbTe при температурі від 20 К до 1000 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями:

$$\Delta E(T) = a_i T + b_i, \quad (4.3)$$

$$\Delta H(T) = a_i T + b_i \quad (4.4)$$

$$\Delta S(T) = a_i \ln(T) - b_i \quad (4.5)$$

$$\Delta G(T) = a_i \cdot 10^{-3} T^2 + b_i T - c_i \quad (4.6)$$

Термодинамічні параметри	Коефіцієнти апроксимації			
	a _i , кДж/моль К	b _i , кДж/моль	c _i , кДж/моль К ²	
Енергія утворення, ΔE , кДж/моль	0,0229	236,04		PbS
	0,0236	209,36		PbSe
	0,0237	194,84		PbTe
Ентальпія, ΔH , кДж/моль	0,1843	12,229		PbS
	0,1894	6,7897		PbSe
	0,191	4,9348		PbTe
Ентропія ΔS , Дж/моль·К	37,212	113,02		PbS
	40,729	120,29		PbSe
	36,547	84,251		PbTe
Вільна енергія Гіббса, - ΔG , кДж/моль	0,06	0,0516	7,7266	PbS
	0,06	0,0636	6,4476	PbSe
	0,05	0,0835	6,1938	PbTe

Відсутність стрибкоподібної зміни термодинамічних властивостей свідчить про те, що і модельні розрахунки не показують фазових переходів структури NaCl у структуру ZnS. Отже кристалічна структура халькогенідів плумбуму зберігає структуру NaCl [161] для всього діапазону досліджуваних температур.

4.3.3. Молярна теплоємність при сталому об'ємі C_V та тиску C_P сполук PbS, PbSe та PbTe

Спостережено незначну різницю між ізохорною та ізобарною питомими теплоємностями, що природно для твердих тіл. Врахування рівномірного розподілу енергій за ступенями вільності та необхідності врахування спектру частот, сила яких співмірна з кількістю ступенів вільності, призводить до різкого зменшення теплоємності у низькотемпературному діапазоні. З підвищенням температури точне теоретичне визначення питомої теплоємності ускладнено потребою розраховувати фононний спектр кристала, який є надзвичайно складним для ґраток, відмінних від, наприклад, Si або Ge.

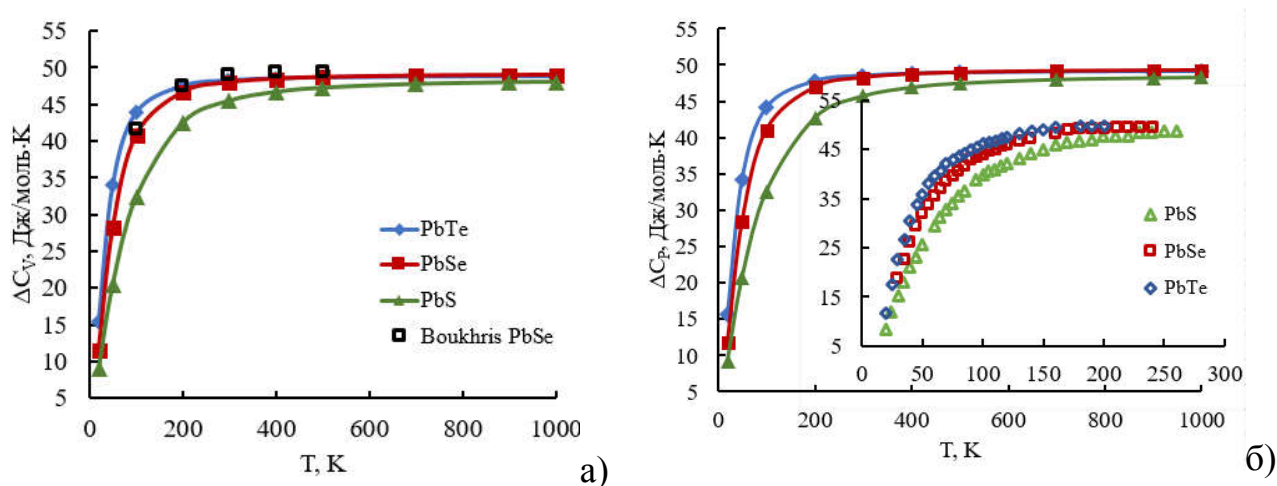


Рис. 4.13. Розрахункові значення температурних залежностей ізохорної C_V та ізобарної C_P теплоємності сфалеритних сполук: PbX (S, Se, Te) (100), Δ , $\square$, $\diamond$ – експериментальні значення [41].

Отримані значення теплоємностей при сталому об'ємі C_V та сталому тиску C_P при різних температурах відображено на рис. 4.11. Також було здійснено порівняння результатів розрахунку із вимірними експериментальними значеннями.

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'ємі відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple, описуються наступними рівняннями:

$$C_{V,P} = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4.7)$$

Параметр		PbS	PbSe	PbTe
Питома теплоємність C_V , Дж/моль·К	a_i	35,26576	41,80889	44,51651
	b_i	16,69607	9,5987	5,76503
	c_i	0,11372	0,12732	0,12049
Питома теплоємність C_P , Дж/моль·К	a_i	32,7836	42,06872	44,77235
	b_i	22,93237	9,59872	5,76503
	c_i	0,14786	0,12732	0,12049

Варто зазначити, що атоми на поверхні слабше зв'язані з кристалічною ґраткою, а частоти їх коливань нижчі. Збільшення частки низькоенергетичних коливань призводить до збільшення середньоквадратичних зміщень атомів. Така поведінка часток спричиняє зростання величини теплоємності.

У четвертому розділі проаналізовано вплив умов напilenня на зародкоутворення та морфологію поверхні тонких плівок PbTe. На основі даних Х-променевого аналізу зразків побудовано кластерні моделі для розрахунку кристалографічних та термодинамічних параметрів плумбум халькогенідів. Досліджено температурні залежності термодинамічних характеристик для кластерів різних розмірів та кристалографічних орієнтацій і порівняно їх із експериментальними величинами. В приповерхневій області електронна густина перерозподіляється внаслідок наявності обірваних зв'язів.

Визначено внески від поверхневих атомів у загальну електронну густину модельованих кластерів і визначено зменшення такого внеску при збільшенні розмірів кластера. Побудовано просторові карти розподілу електронної густини в кластерах.

Література до розділу

151–161

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНІ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ Pb-Cd-Te

Проаналізовано умови утворення твердих розчинів на основі сполук II-VI та IV-VI, структурні перетворення, що відбуваються у зв'язку з вкоріненням домішкових атомів у ґратку базового матеріалу. Представлено результати дослідження поверхні та фазового складу тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$. Розкрито методику розрахунку структурних і термодинамічних властивостей з використанням кластерних моделей твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0,1$) та представлено основні результати ab initio розрахунків. Побудовано просторові карти розподілу заряду в цих структурах та внески домішкових атомів у густину електронних станів.

5.1. Тверді розчини на основі систем Pb–Cd–Te

Халькогенідні тверді розчини зарекомендували себе як зручні функціональні матеріали, а технологія виготовлення приладових структур на їх основі є добре вивченою. Підвищення ефективності матеріалів та покращення кінцевих характеристик завжди залишається актуальним питанням як теоретичних досліджень, так і практичного застосування. Використання у термоелектриці ставить завдання добитись якомога вищих значень питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека при щонайменшій теплопровідності. Для покращення параметрів бінарних сполук широко використовуваним підходом є утворення на їх основі твердих розчинів [162]–[164] або уведення в кристалічну ґратку домішок важких металів [165]–[166] чи нановключень Ag, ZnO or TiO_2 [167]. Плюмбум телурид із нановключеннями, характеризується значно нижчою теплопровідністю, що веде до підвищення значень $ZT \sim 1,0\text{-}2,0$, порівняно із значеннями для базового матеріалу на рівні $ZT \sim 0,6\text{-}0,8$.

5.1.1. Структуроутворення та хімічні зв'язки у твердих розчинах сполук PbX-CdX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

На основі розрахунку, здійсненого за методом, запропонованим Полінгом, виходячи із співвідношення між різницею електронегативності і ступенем іонності, автори [168] зазначили, що ступінь іонності зв'язку в PbSe – 10%, в PbTe – 2,5%. Крім цього, сума іонних діаметрів халькогенідів свинцю є меншою сталих ґратки на 10%.

Розрахунок зонної структури показує, що електронна структура халькогенідів Pb побудована в основному на р-орбіталях, а s-орбіталі утворюють глибокі, повністю заповнені зони і дають малий внесок в утворення хімічного зв'язку [169],[170]. Порівняння радіусів іонів наводить на думку, що атоми металів не дотикаються між собою, а хай незначне, проте переважання розмірів атомів халькогену призводить до того, що сильнішим є хімічний зв'язок між атомами халькогенів. Розмірний фактор міцності зв'язку зі співвідношення радіусів атомів катіонів r_k і аніонів r_a у сполуці r_k/r_a в рядах CdTe $\rightarrow$ CdSe $\rightarrow$ CdS та PbTe $\rightarrow$ PbSe $\rightarrow$ PbS зростає відповідно як 1,04 $\rightarrow$ 1,27 $\rightarrow$ 1,43 та 1,22 $\rightarrow$ 1,5 $\rightarrow$ 1,68.

Доля іонності зв'язку визначається із рівняння [171]:

$$P = 16|x_A - x_B| + 3,5(x_A - x_B)^2 \quad (5.1)$$

Таблиця. 5.1

Електронегативності за Полінгом [172] Cd, Pb, S, Se та Te та оцінка ступені іонності зв'язку сполук P_{Me-X} .

		Cd	Pb
	χ	1,69	2,33
S	2,58	17,012	4,219
Se	2,55	16,349	3,69
Te	2,1	7,148	3,865

Порівнюючи зв'язки між атомами плюмбум і кадмій халькогенідів можна побачити, що халькогеніди плюмбуму володіють в значній мірі ковалентним зв'язком [172] і, порівнюючи радіуси атомів та довжини зв'язків, можна

говорити про перекривання орбіталей, яке зростає в ряду $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSe} \rightarrow \text{PbTe}$. Низькі значення ступеня іонності свідчать про ненасиченість хімічних зв'язків у халькогенідах плюмбуму [173],[174]. Перекривання між s- і p-орбіталями катіонів спричиняє структурні викривлення кристалічної ґратки [175]. В халькогенідах кадмію міжатомна відстань навпаки є більшою, ніж радіуси атомів. Це свідчить про зростання ступеню іонності зв'язку порівняно з плюмбум халькогенідами. Ступінь іонності є критерієм стабільності та ізоτροпії характеристик. Чим іонність нижча, тим більш виражені ці властивості [176]. Більші значення ступенів іонності халькогенідів кадмію також підтверджені виявленими фазовими переходами при високих температурах.

5.1.2. Тверді розчини на основі плюмбум телуриду

Тонкоплівкові мікромодулі на основі PbTe можуть бути використані у мініатюрних пристроях або гнучких системах для потреб термоелектрики. Їх виготовлення, порівняно із об'ємними матеріалами, більш зручне у зв'язку із використанням значно меншої кількості вихідного матеріалу, а, поряд з цим, значення термоелектричної добротності є значно вищими [177]–[181].

Тверді розчини на основі PbTe - CdTe є доволі перспективними сполуками у зв'язку з можливістю утворення на їх основі як однорідних матеріалів при невеликому вмісті кадмій телуриду [182], так і утворення нановключень CdTe в об'ємі плюмбум телуриду [183]–[184]. Гетеровалентні домішки призводять до утворення зон із відмінними властивостями, що особливо важливо при прогнозуванні властивостей потрібних сполук. Оскільки атоми кадмію близькі по своїй фізико-хімічній природі до атомів плюмбуму і у зв'язках беруть участь атоми з s- і p-оболонки, то розчинність кадмію повинна бути кращою, ніж в подібних елементів [185]. Утворення такого твердого розчину має практичне значення через істотну різницю ширин заборонених зон між матеріалами, що його утворюють (~ 1 eV). Ширина забороненої зони твердого розчину зростає зі збільшенням вмісту кадмію. Термоелектрична добротність вихідної речовини вища, ніж для будь-якої з використовуваних для її утворення бінарних сполук,

що спричинено переходом атома металу в нецентральне положення при підвищенні температури [186]–[187]

Через малі коефіцієнти Зеебека для PbTe n-типу для їх підвищення прийнято вводити домішки інших металів зі схожою будовою зовнішньої оболонки [188]. Домішка кадмію не вносить додаткові резонансні рівні біля рівня Фермі в зоні провідності через подібність будови електронної оболонки [56] та розміщується найбільш імовірно у вузлі плюмбуму. Розчинність CdTe в PbTe пропорційно до температури, що призводить до підвищення S в області високих температур ($T=600-800$ K). Домішка кадмію через різницю іонних радіусів Cd^{2+} ($0,95 \text{ \AA}$) і Pb^{2+} ($1,19 \text{ \AA}$) приводить до зменшення сталої ґратки [56].

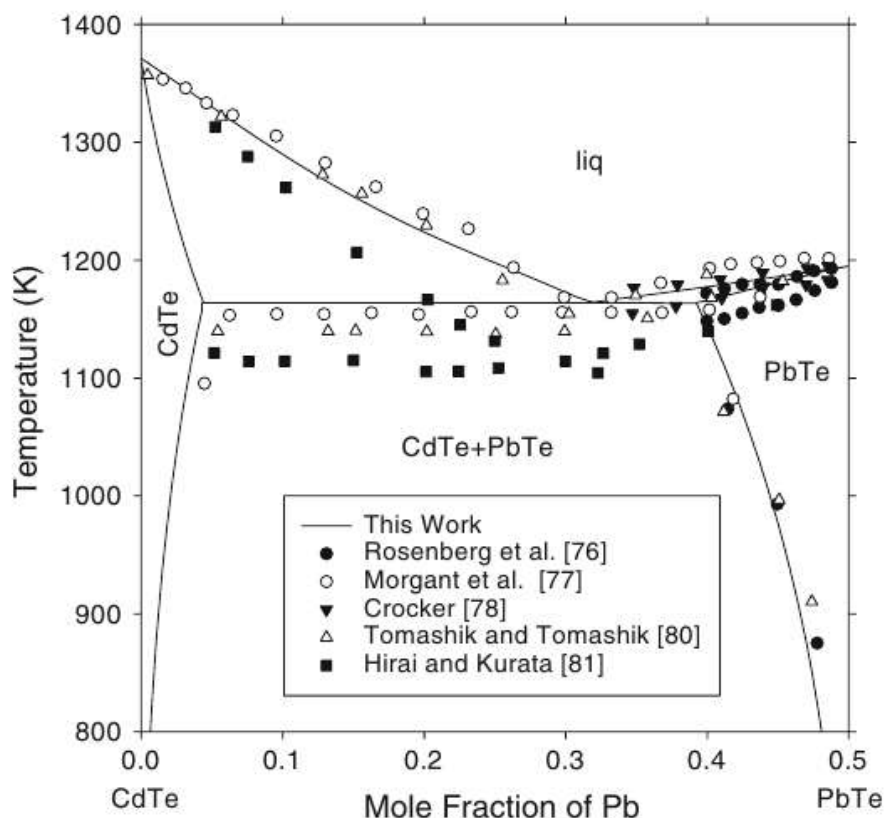


Рис. 5.1. Псевдобінарна діаграма PbTe-CdTe [88].

Існує значний розкид даних кривих ліквідусу фазової діаграми (рис. 5.1) для різних авторів. Немає однозначності щодо даних різних авторів, а крива проведена по усереднених значеннях для введення систематизації даних.

5.1.3. Залежність властивостей від складу твердого розчину

Тверді розчини PbTe-CdTe за рахунок великої різниці між кристалічними структурами характеризуються доволі малою розчинністю [182], [189]. Тому значно простіше вирощувати масивні зразки такого складу. Вирощені [182] методом самостійного вибору парового транспорту (SSVG) кристали можуть містити не більше 11 ат.% Cd. Методами рентгенівської дифракції виявлено, що структура зразка залишилася однофазною і положення атомів відповідали структурі кам'яної солі. Зі збільшенням вмісту кадмію, стала ґратки демонструє лінійну тенденцію до зниження (Рис.5.1.). Згідно правила Вегарда із зміною складу сполуки стала ґратки повинна змінюватись на наступним законом:

$$a(\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}) = (1-x)a(\text{PbTe}) + xa(\text{CdTe}), \quad (5.2)$$

згідно якого, максимальна зміна сталої ґратки не повинна перевищувати 0,002 Å.

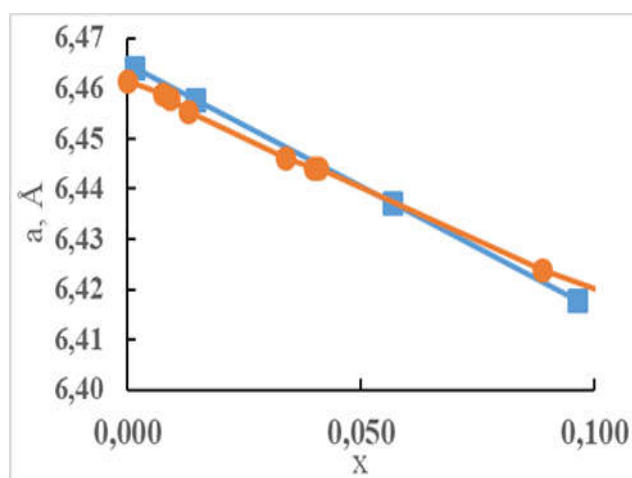


Рис. 5.2. Залежність константи кристалічної ґратки від вмісту кадмію в сполуці: ■ – [182], ● – [189].

Ширина забороненої зони для плівок $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, виготовлених методом відкритого випаровування у вакуумі, рівна 1,24 eV, а константа ґратки – $a=6,4879$ Å, діаметр зерен – 26 нм [190].

Незаперечною перевагою потрійних сполук на основі плюмбум телуриду є чутливість ширини забороненої зони як до температури, так і до складу

сполуки [189]. Збільшення вмісту кадмію призводить до зростання ширини забороненої зони. Розрахункові дані свідчать, що твердим розчинам PbTe-CdTe енергетично вигідніше знаходитись в структурі NaCl. Причому, введення атомів кадмію в PbTe призводитиме до зміни структури лише після концентрацій близько 0,8, а Pb почне розорієнтовувати сусідні атоми в CdTe вже при його вмісті близько 0,25.

Хороше співпадіння експериментальних даних [182] та теоретичних розрахунків [189] константи кристалічної ґратки (Рис.5.1) дозволяє інтерпретувати наступні розрахунки для кристалів та вважати розміри кластера 64 атоми достатніми для точних розрахунків властивостей реальних структур.

Досліджено, що d-електрони атомів кадмію утворюють піки у валентній зоні на рівні 11,8 eV і густина станів зростає із збільшенням числа атомів [190]. Також для складів $x=0,01$; $x=0,06$ та $x=0,08$ межі розділу фаз не було зареєстровано, отже такі потрібні сполуки однорідні і стабільні.

5.2. Моделювання структур та термодинамічні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xTe$

5.2.1. Структурні перетворення, зумовлені вкоріненням атомів кадмію

Кристалізація CdTe та PbTe в кубічній модифікації Fm3m та значна близькість їх міжатомних відстаней є потенційною гарантією можливості утворення твердих розчинів такого типу. Критерій Гольдшмідта, згідно якого різниця між радіусом кадмію і плюмбуму не перевищує 15 %, та виконання правила Юм-Розарі:

$$\frac{r(Cd) - r(Pb)}{r(Pb)} \cdot 100\% = 4,546\% \quad , \quad (5.3)$$

де $r(Cd)=1,61 \text{ \AA}$, $r(Pb)=1,54 \text{ \AA}$ [191], підтверджують можливість утворення такого твердого розчину.

Передбачення розміщення та положення включень кадмій телуриду в складі базової сполуки дозволяє отримати важливий прогностичний та аналітичний висновок про структуроутворення, зарядову нерівномірність та дефектоутворення в кінцевому твердому розчині. Порівняння енергетичних та термодинамічних характеристик початкової та кінцевої структур дозволяє знайти найбільш енергетично вигідне положення включень та припустити їх фактичне розміщення в такому порядку.

Невиконання правила Хегга: $\frac{r(Cd)}{r(Pb)} = 1,046$ свідчить про утворення твердих розчинів заміщення, що і природно, оскільки атоми кадмію володіють великим атомним радіусом і їх знаходження у міжвузлі призводитиме до утворення дислокацій.

При дослідженні тонких плівок на основі твердого розчину PbCdS спостережено збереження структури NaCl. На X-дифрактограмі найбільш інтенсивні піки, що відповідають напрямкам (111), (220), (311) та (400), а також зміну сталої ґратки в напрямку її збільшення [32]. Із збільшенням кількості домішки стала ґратки зменшується із подальшим утворенням включень CdS, якій відповідає пік з напрямком (331).

Для виключення можливості заміщення атомами металу атомів халькогену, розрахунки для правила Хегга, враховуючи, що $r(Te) = 1,23 \text{ \AA}$ [191], приводять до наступних значень:

$$\frac{r(Cd)}{r(Te)} = 1,310 \text{ та } \frac{r(Pb)}{r(Te)} = 1,252. \quad (5.4)$$

Згідно теоретичних розрахунків, ні заміщення між атомами телуру та атомами металу, ані вкорінення цих атомів у кристалічну ґратку відбуватись не може.

Для порівняння проведено модельні розрахунки розміщення атомів кадмію на місці атомів телуру. Заміщення поверхневого атома телуру атомом кадмію в процесі оптимізації геометрії призводить до деформації ґратки внаслідок

існування сил відштовхування між атомами металу та притягування між цими ж атомами та халькогенами. Оскільки на поверхні такі трансформації енергетично більш імовірні, то припущення можливості існування таких рівноважних положень на глибших рівнях будуть потребувати більше затрат енергії. За рахунок існування більшої кількості зв'язків, здійснити такі перетворення складніше.

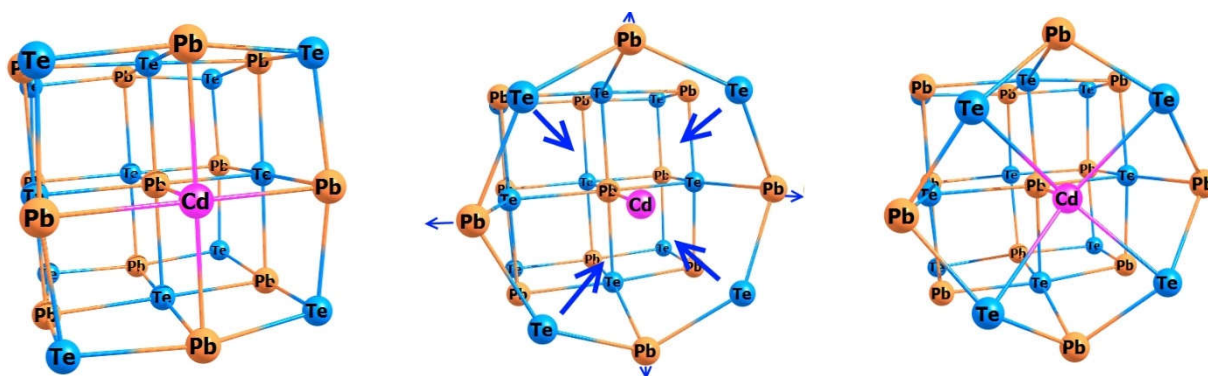


Рис.5.3. Моделювання процесу розміщення атома кадмію на поверхні кластера $Pb_{13}CdTe_{13}$ (зліва направо).

Відбувається заміщення атомами кадмію атомів плумбуму і навпаки, а положення атомів халькогену залишаються стійкими.

Таблиця 5.2.

Енергія утворення дефекту Cd_{Pb} в різних положеннях у структурі: на поверхні з утворенням 3, 4, 5 зв'язків (значення x_3 , x_4 , x_5 відповідно) та всередині структури з утворенням 6 зв'язків (x_6).

$\delta E (x_3)$, eV	$\delta E (x_4)$, eV	$\delta E (x_5)$, eV	$\delta E (x_6)$, eV
3,691419533	3,545081689	3,743734072	3,843936088

Визначення найбільш імовірного положення атома кадмію у твердому розчині проводилось на модельних кластерах $Pb_{32}Te_{32}$ із окремим розрахунком положення атома кадмію в позиції плумбуму з утворенням трьох, чотирьох, п'яти та шести зв'язків. Із різниці величин повної енергії структури бінарної

сполуки та твердого розчину отримували величину енергії утворення такої структури.

Найбільш енергетично вигідним положенням атомів у твердому розчині виявилось вкорінення атомів кадмію з утворенням шести зв'язків. Розрахунки проводились для випадку заміщення атомами кадмію атомів плюмбуму у вузлових позиціях для базового кластеру, що складається із 32 пар атомів металу та халькогену. Для кожного положення атома кадмію проводився окремий розрахунок та знаходили різницю повної енергії такої системи і початково бінарної сполуки.

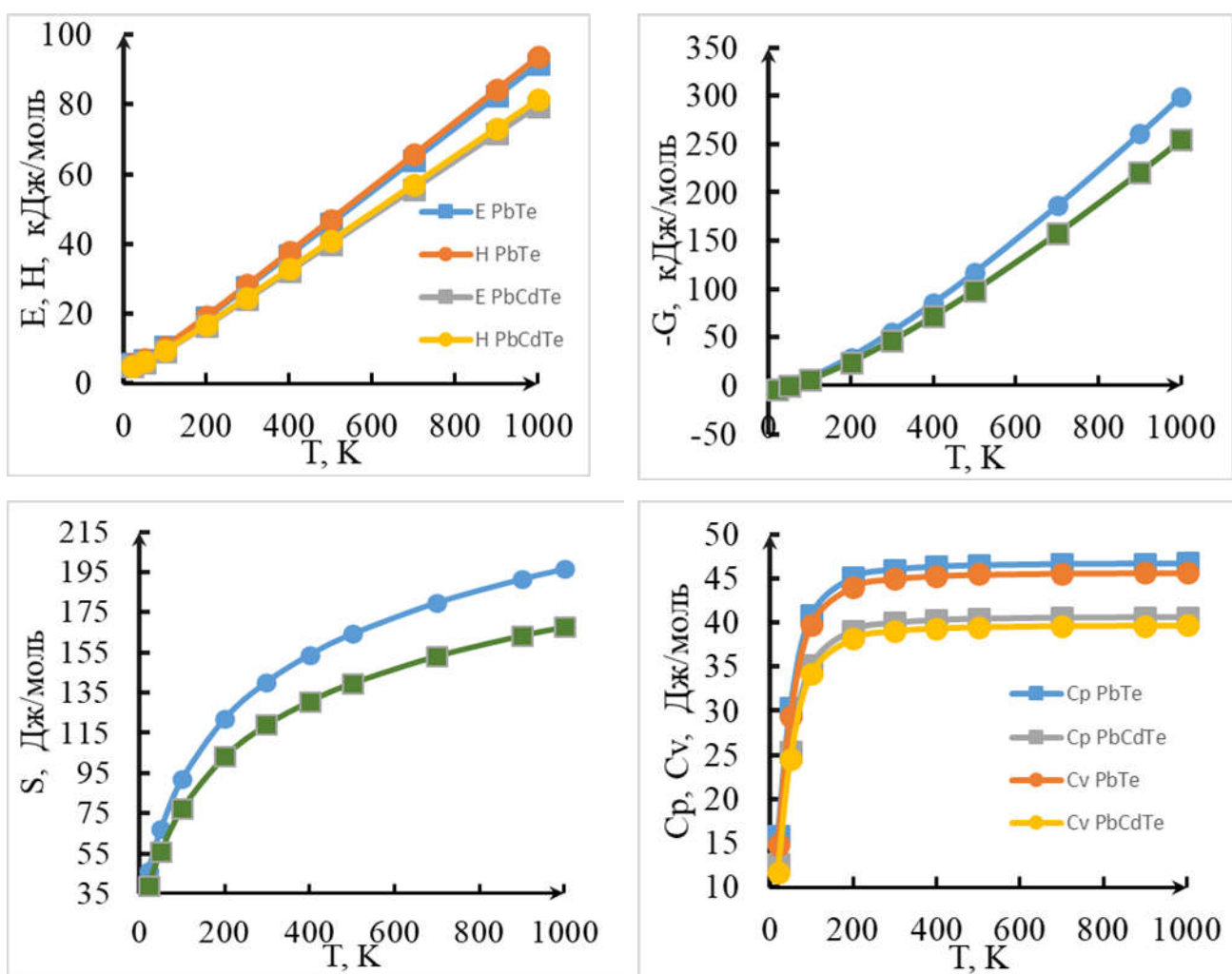


Рис. 5.4. Порівняння термодинамічних властивостей структур Pb_8Te_8 – ● і Pb_7CdTe_8 – ■.

Трикоординовані атоми кадмію зберігають тенденцію до утворення гексагонально розміщених зв'язків (кути між зв'язками становлять близько 106°) і зменшення міжатомної відстані. Чотири- та п'ятикоординовані атоми

кадмію також демонструють сильне притягування до сусідніх атомів, проте, симетричне їх розміщення у структурі і значна ступінь іонності зв'язків у кадмій телуридах спричиняють меншу зміну міжатомної відстані та збереження структури базової сполуки. Атоми кадмію, що заміщують атоми плюмбуму, не змінюють структуру сполуки, утворюють шість зв'язків і спричиняють зарядову нерівномірність в області цих включень.

Різниця іонних радіусів між кадмієм ($0,97 \text{ \AA}$) і плюмбумом ($1,2 \text{ \AA}$) призводить до утворення квантоворозмірних дефектів кристалічної ґратки [192]. Зміна відстані між атомами у новій структурі призводить до зміни потенціалу сусіднього до заміщуючого атома як з боку кадмію, так і зі сторони свинцю, і зміну енергії зв'язків поверхневих електронів халькогенів із їх ядрами. Зазвичай відстані між кадмієм і телуром у потрібній сполуці більші, а отже енергії зв'язків електронів у кадмію зростають, а в телуру зменшуються в порівнянні з бінарними сполуками. Такий перерозподіл призводить до локального звуження забороненої зони в області домішкового атома.

Порівняння термодинамічних характеристик проводилось на кластерах із восьми атомів чистого PbTe та структурі такого самого розміру, в якій один атом плюмбуму замінено на атом кадмію.

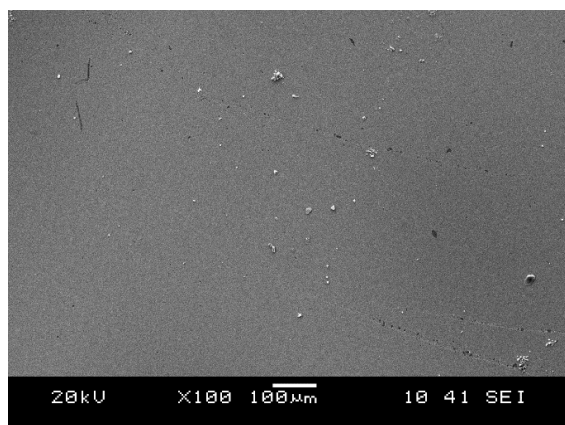
Всі без виключення термодинамічні характеристики для утвореної структури володіють значно меншими значеннями, ніж для початкового кластера із восьми атомів плюмбуму та телуру.

5.2.2. Дослідження структури поверхні плівок

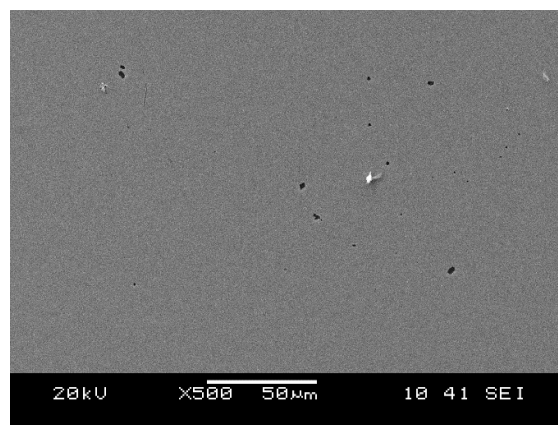
З використанням мікротвердоміра NEXUS A 412 (рис. 5.7-5.8) досліджені структура поверхні зразків та мікротвердість за Віккерсом. Розрахунок мікротвердості проводиться з використання результатів вимірювання лінійних розмірів відбитків від статичного втискання алмазної піраміди Віккерса у досліджуваний зразок.

Визначення товщин плівок проводились на мікроінтерферометрі МП-4, робота якого ґрунтується на вимірюванні висоти виступу поверхні плівки над

поверхнею підкладки по зламу інтерференційної картини у білому або монохроматичному світлі.

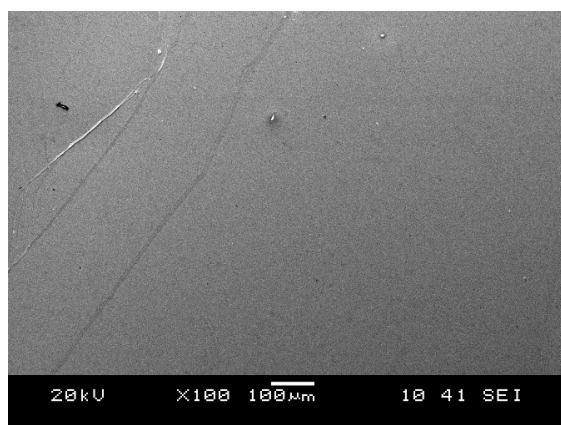


а)

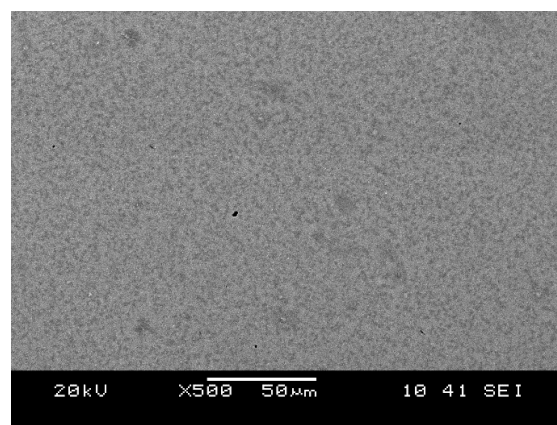


б)

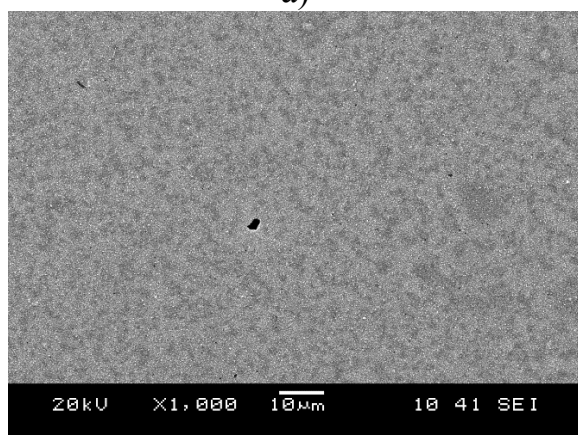
Рис. 5.5. СЕМ–зображення поверхні тонкої плівки $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ (час напilenня 20 с) зі збільшенням: а) 100 разів та б) 500 разів.



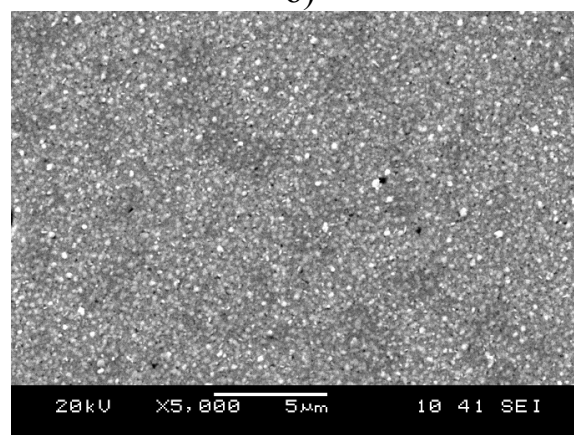
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.6. СЕМ–зображення поверхні тонкої плівки $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$ на підкладках кремнію (час напilenня 80 с) зі збільшенням: а) 100, б) 500, в) 1000 та 5000.

Знімки поверхні тонкоплівкових зразків $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$, зроблені за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6460LV. Аналіз поверхні свідчить про однорідність зразка із незначними включеннями фаз плумбуму при короткотривалому напиленні.

Дослідження поверхні плівок на показує переважну однорідність її щодо складу з нановключеннями кадмій телуриду. Значення мікротвердості для цих плівок знаходяться в межах 115–156 МПа, що пов'язано із невеликою товщиною плівок і полікристалічністю її при коротких часах напилення.

5.2.3. Фазовий склад та структурна однорідність тонких плівок $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$

Із аналізу результатів X-променевої дифрактометрії з допомогою програми FullProf, спостережено переважаючі напрямки росту у всіх зразках, проте деталі кристалічної структури відрізняються для плівок, вирощених на підкладках із різних матеріалів. Тому розглянемо їх окремо.

Таблиця 5.3.

Сталі кристалічних ґраток для тонкоплівкових конденсатів $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$, осаджених на підкладках зі скла та кремнію.

Номер зразка	Матеріал підкладки	Скло		Кремній	
		Товщина, нм	a, Å	Товщина, нм	a, Å
1	80	338	$6,436 \pm 0,002$	338	$6,446 \pm 0,001$
2	60	297	$6,432 \pm 0,003$	270	$6,452 \pm 0,001$
3	20	216	$6,446 \pm 0,002$		

Результати наближення експериментальних дифрактограм теоретичними із врахуванням переважної орієнтації кристалів, обчислені за допомогою програми FullProf для вирощених на підкладках зі скла плівок представлені на

рис. 5.10. З дифрактограм видно, що всі плівки є однофазними, а підкладка аморфною. Сталі ґраток для досліджуваних плівок представлені в табл. 5.3. Перші дві плівки осаджені при однакових умовах, але на підкладки зі скла і кремнію для порівняння поведінки тонкоплівкового твердого розчину в залежності від матеріалу підкладки.

Зростання сталої кристалічної ґратки в зразках з меншою товщиною імовірно пов'язана із впливом підкладки при формуванні зародків. При зростанні товщини плівки, стала кристалічної ґратки залишається незмінною в межах точності її визначення.

Для плівок, вирощених на склі, з зростанням товщини плівки, величина параметра $G_1 = 2,79$ ($h=216$ нм) та $1,23$ ($h=297$ нм) відповідно, тобто кристали мають витягнуту форму вздовж перпендикулярного до площини росту напрямку. Значення параметра G_1 – це значення відношення висоти кристаликів до їх ширини. Із ростом товщини плівки величина параметра G_1 зменшується до 0,1.

Процес росту такої плівки можна представити наступним чином. На початково зубчастій поверхні при напиленні подальший ріст супроводжується ростом зубців у латеральному напрямку та заповненням порожнин до утворення пластинчастих кристалітів. Отже ріст зародків відбувається за механізмом Фолмера-Вебера (Volmer-Wyeber), який пізніше переходить у формування плівок за механізмом Франка–Ван дер Мерве (Frank-van-der-Merve). Очевидно, така зміна механізмів росту з часом осадження відбувається з наступних причин. Спершу, через намагання системи мінімізувати енергію, спостерігається утворення трьохвимірних статистично розміщених окремих острівців. Їх основа буде сильно деформована, причому, деформація зменшується в міру віддалення від підкладки до вершин стовпчастих структур. Ріст таких наноструктур відбувається до тих пір поки повністю не зникнуть напруження на рівні їх вершин, і тоді спостерігається «поєднання» цих вершин, яке відображається формуванням пластинчастих структур на поверхні плівки.

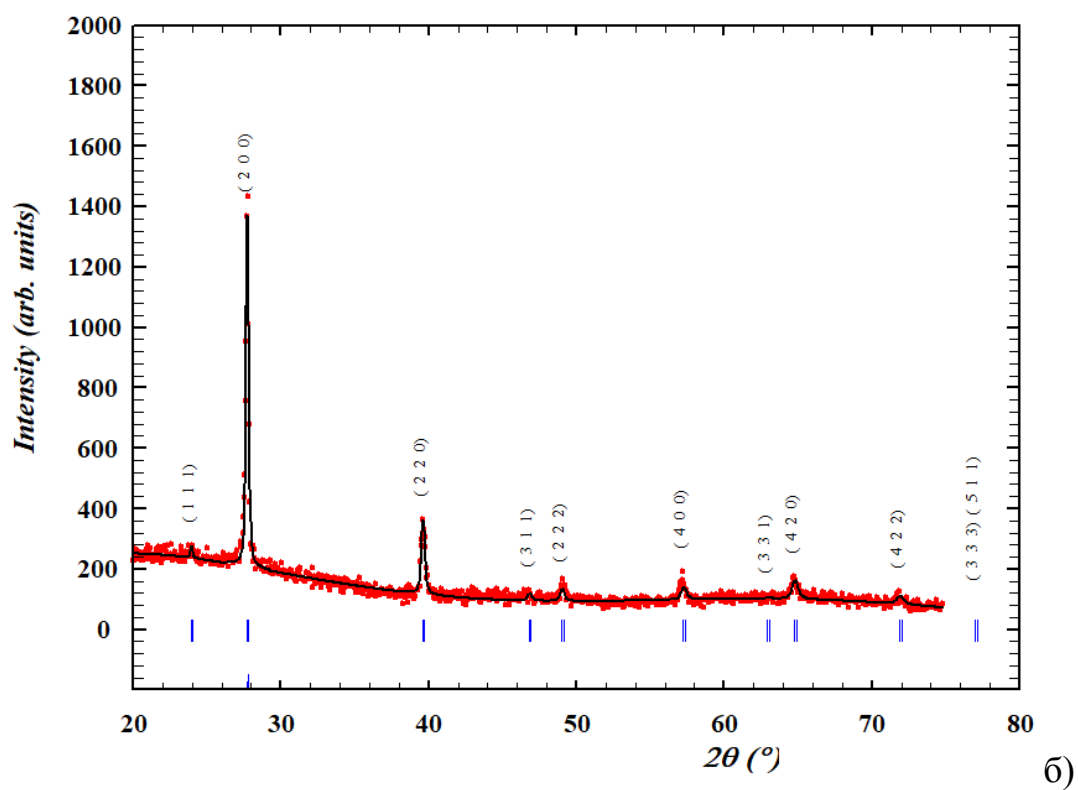
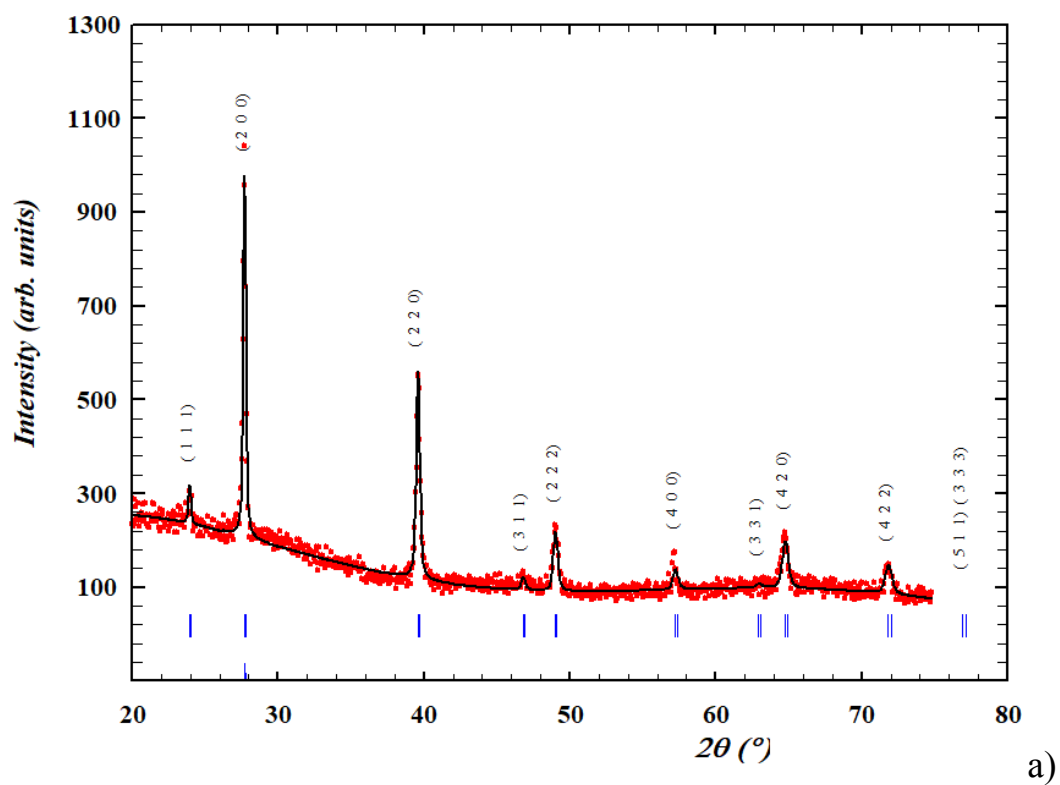


Рис. 5.7. X-дифрактограми тонкоплівкових конденсатів $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$, осаджених на підкладках зі скла: зразки № 1 – а), № 2 – б).

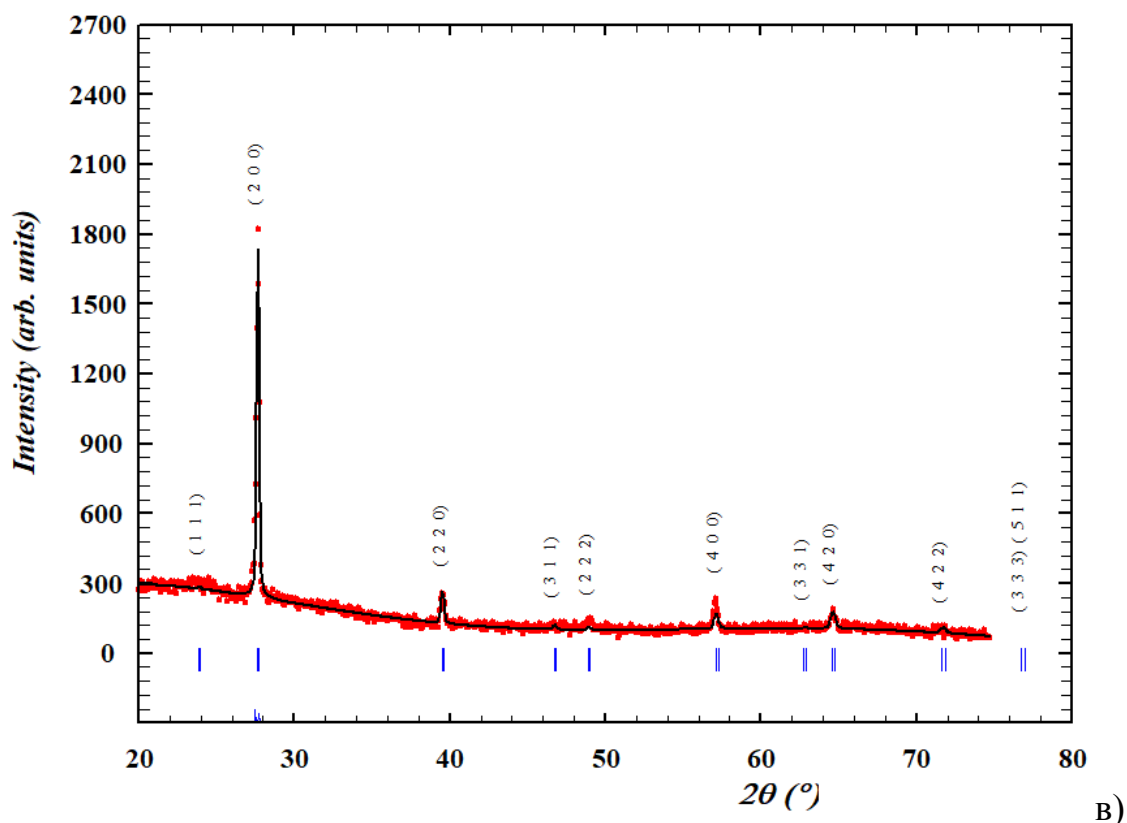


Рис. 5.7. X-дифрактограми тонкоплівкових конденсатів $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}$, осаджених на підкладках зі скла: зразок № 3 – в).

Площиною росту плівок, вирощених на підкладках кремнію є площина (100), що видно з відповідних дифрактограм (рис. 5.9) за єдиним рефлексом (400) від Si. Значна інтенсивність піка плівки (100) свідчить про ріст практично монокристалічної мозаїчної плівки, однак наявність слабких дифракційних піків плівки від інших площин дає підстави вважати, що в плівці існують також кристаліти, які ростуть розорієнтовано.

Встановлено, що в плівці товщиною 270 нм є 93% орієнтованих кристалів, а в плівці товщиною 338 нм – 95%. Величина G_1 рівна відповідно 18 та 14, тобто кристали є чітко голчастого типу, але, як і у випадку вирощування плівок на склі, із ростом товщини, співвідношення їх висоти до ширини зменшується. Таким чином, можна зробити висновок, що ріст плівок на підкладці кремнію практично однонапрямлений. Сталі ґратки плівок із ростом товщини зменшуються, що пов'язано із зменшенням мікронапружень, спричинених великою різницею сталих ґраток конденсату і підкладки.

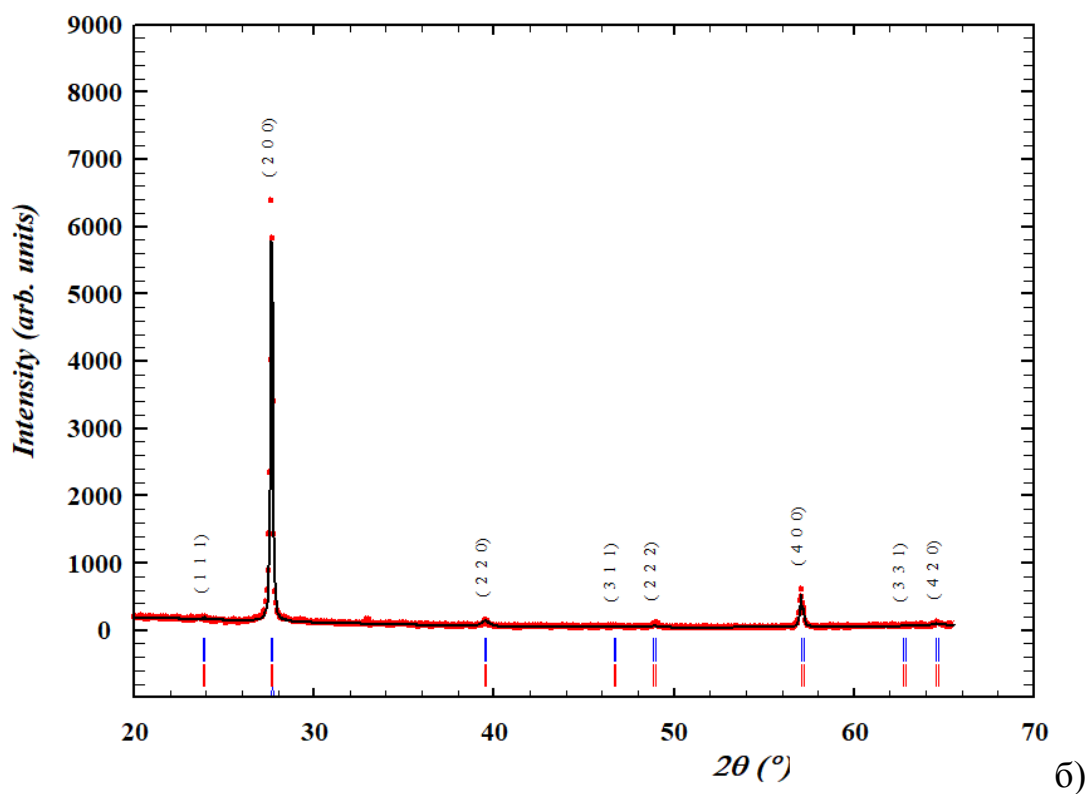
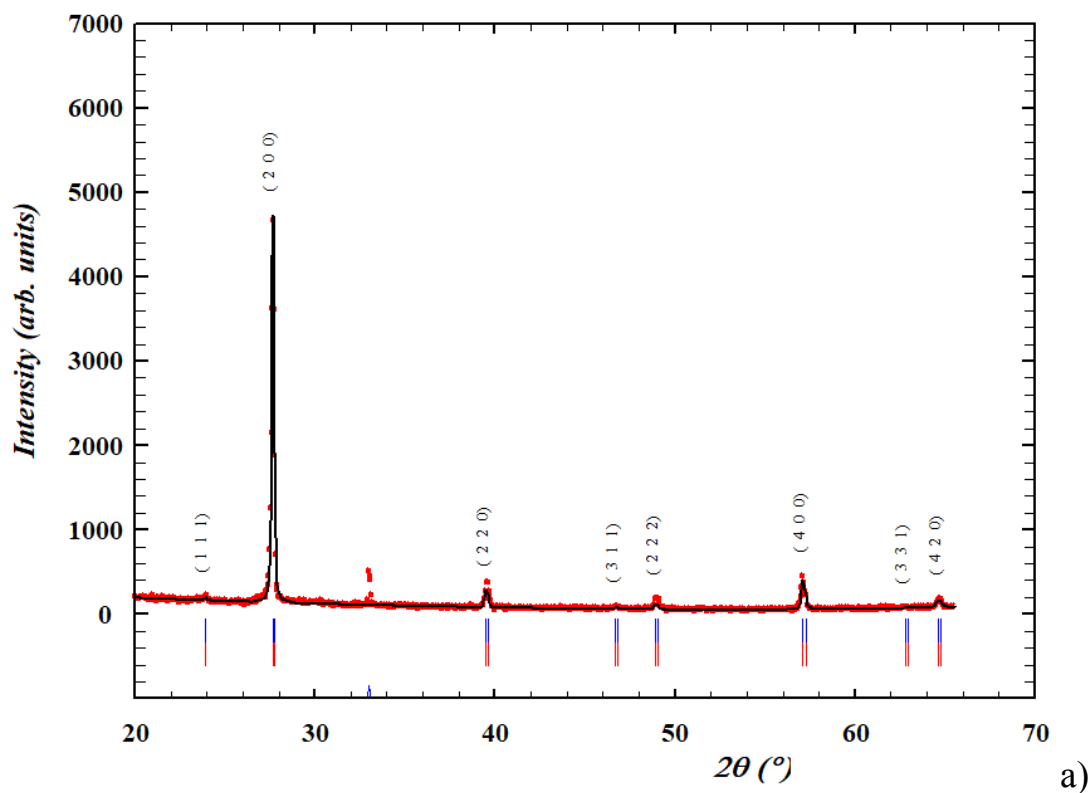


Рис. 5.8. X-дифрактограми тонкоплівкових конденсатів $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$, осаджених на підкладках з кремнію: зразок № 1 – а) та № 2 – б).

Зростання величини поверхневого натягу згідно закону Кюрі (Кюрі-Вульфа) призводить до того, що поверхні, орієнтовані в напрямку (111) будуть

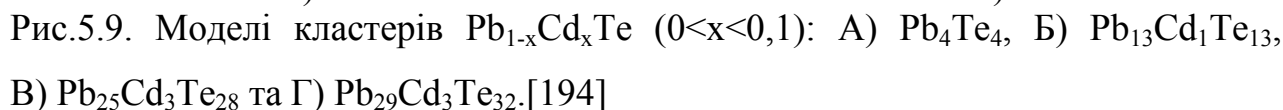
заповнюватись найшвидше при рості структури. А оскільки халькогеніди плюмбуму на епітаксійну підкладку слюди-мусковіт осідають саме таким чином [193], що спочатку формуються пірамідки з гранями в напрямку (111), то такий спосіб епітаксійного росту забезпечує дуже швидке формування плівкової структури.

У випадку великих товщин плівок внесок поверхневої енергії менш значний, ніж на стику двох фаз (підкладки і субстрату), тому ним здебільшого нехтують [37]. При малих товщинах мінімізація енергії на стику фаз менша, тоді для PbSe переважаючим напрямком є (100). Отже при умовах, коли вдається мінімізацію енергії деформації зробити ключовою в зміні вільної енергії, найбільш енергетично вигідним буде утворення кристалітів з орієнтацією в напрямку (110). Ріст плівок у напрямку (100) відбувається коли при зміні вільної енергії внесок енергії міжфазних меж переважає. При домінуванні поверхневої або енергії міжфазних меж спостерігався ріст плівок тільки в напрямку (100). Енергія напружень визначає ріст плівки в напрямку (110) при великих товщинах або напруженнях. Із аналізу мікронапружень, значень поверхневої енергії кристалографічних даних визначено [37], що товщини плівок та мікронапруження в них більше впливають на переважні напрямки росту, ніж час та температура напilenня. Ці дані були враховані в розрахунках із перших принципів для визначення енергії площин та поверхонь таких конденсатів.

5.2.4. Кластерні моделі для розрахунків кристалічної структури $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$

Для дослідження властивостей твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ використано моделі чотирьох кластерів, в яких збережено склад та рівномірність в розміщенні атомів кадмію для врахування всіх можливих комбінацій: модель а) Pb_4Te_4 складається з чотирьох атомів плюмбуму та чотирьох атомів телуру, кластер б) складений із тринадцяти атомів плюмбуму та телуру і одного атома кадмію $\text{Pb}_{13}\text{Cd}_1\text{Te}_{13}$, третій кластер в) $\text{Pb}_{25}\text{Cd}_3\text{Te}_{28}$ враховує розташування атомів

В області домішкового центру відбуваються зміщення атомів телуру і кадмію до більш енергетично вигідної конфігурації. Оскільки на границях структури зміщення атомів найбільш помітні, то можна говорити про тетраедричне розміщення атомів, що утворюють три зв'язки, проте зміщення стають менш вираженими із збільшенням утворених атомом кадмію зв'язків.



130

час життя носіїв. Розчинність таких домішок мала, як і значення коефіцієнту розподілу між кристалом і розплавом.

Аналіз карт розподілу просторового заряду (рис. 5.12) приводить до висновку, що домішка кадмію, що заміщує атом п्लумбуму, створює локальну область підвищеного градієнту заряду. Внаслідок цього виникає порушення структурної періодичності ґратки і відстань між атомами кадмію і сусідніми халькогенідами змінюється в порівнянні з таким самим положенням атома п्लумбуму. Електронна густина навколо атомів халькогену виявляється вищою, ніж для металевих атомів. Зв'язки утворюються за рахунок перерозподілу заряду між взаємодіючими атомами. Оскільки у халькогену валентних електронів шість, а в металів п्लумбуму і кадмію чотири і два відповідно, а електронегативність кадмію найнижча, то така ситуація виглядає закономірно.

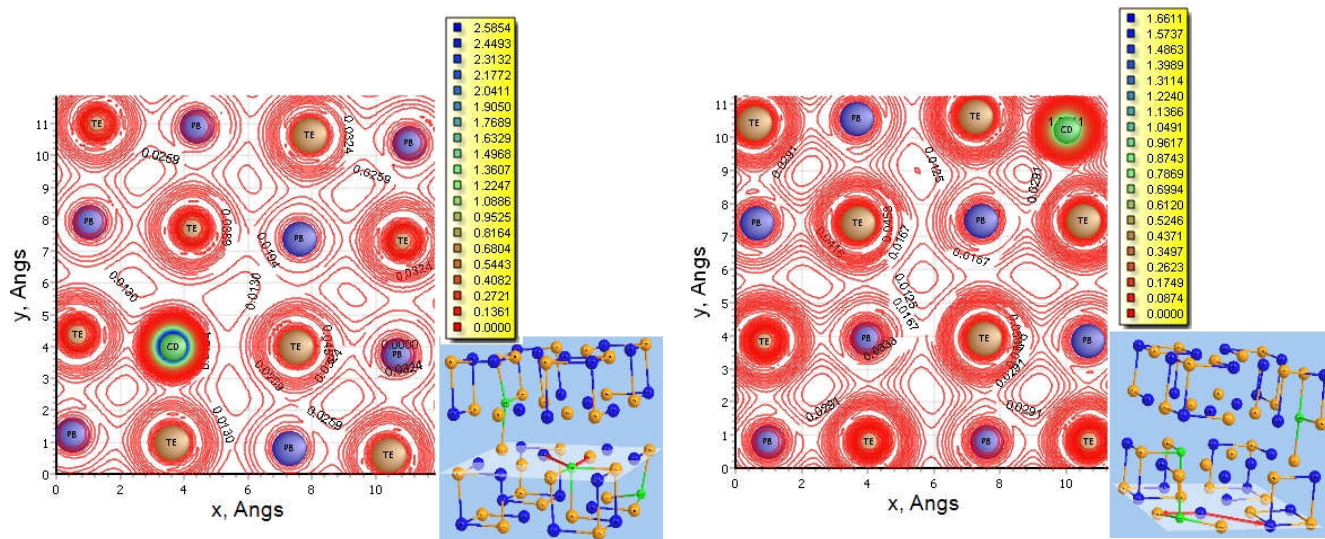


Рис. 5.10. Перерозподіл заряду всередині структури, де атом кадмію заміщує атом п्लумбуму а), карта просторового заряду поверхні кластера б).

Спостережено значний градієнт розподілу електронної густини навколо атома кадмію, що викликає притягання сусідніх атомів та деформацію кристалічної ґратки. На діаграмі електронної густини також помітно внесок цих сполук в сумарний розподіл. Подібний перерозподіл заряду пояснюється більшою різницею електронегативностей між металом та халькогеном у випадку сполук II-VI, а отже сильнішим перерозподілом заряду між атомами.

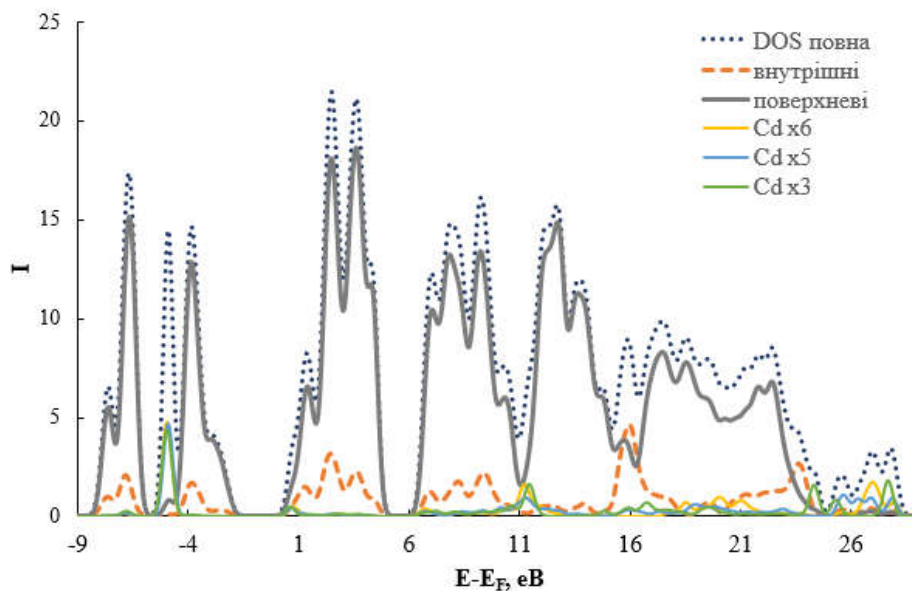


Рис. 5.11. Густина електронних станів кластерів $\text{Pb}_{29}\text{Cd}_3\text{Te}_{32}$: загальна густина електронних станів, часткові внески атомів поверхні та внутрішніх атомів у DOS.

За рахунок невеликих розмірів структур поверхня відіграє ключову роль у всіх властивостях системи. Зокрема, густина електронних станів на поверхні становить близько 84 % від всього кластера. Внесок включень, що містять кадмій в густину електронних станів помітний, закономірно, в забороненій зоні та глибоко в зоні провідності та валентній зоні, а їх відсоток значний (близько 12 %). Три- та п'ятикоординовані атоми кадмію самостійно формують значний пік у валентній зоні на рівні -5 eV та у зоні провідності вільні домішкові енергетичні рівні. Внесок всіх трьох атомів кадмію утворює незначний, проте помітний пік поблизу рівня Фермі. Варто зазначити, що у зв'язку з таким вагомим впливом на густину електронних станів, внески як атомів всередині, так і на поверхні відрізняються мало, що свідчить про те, що включення кадмій телуриду повинно значно змінювати електричні властивості приладів, виготовлених на основі досліджуваних твердих розчинів.

5.2.5. Зміна термодинамічних властивостей із зміною площі поверхні кластера

Визначено зміну термодинамічних властивостей кластерів при збільшенні їх розмірів [37]. Кластери вибрані з максимально збереженою симетрією та складом структури. Варто зазначити, що спостережено зміну термодинамічних властивостей тільки для кластерів малих розмірів (0,3–0,7) нм.

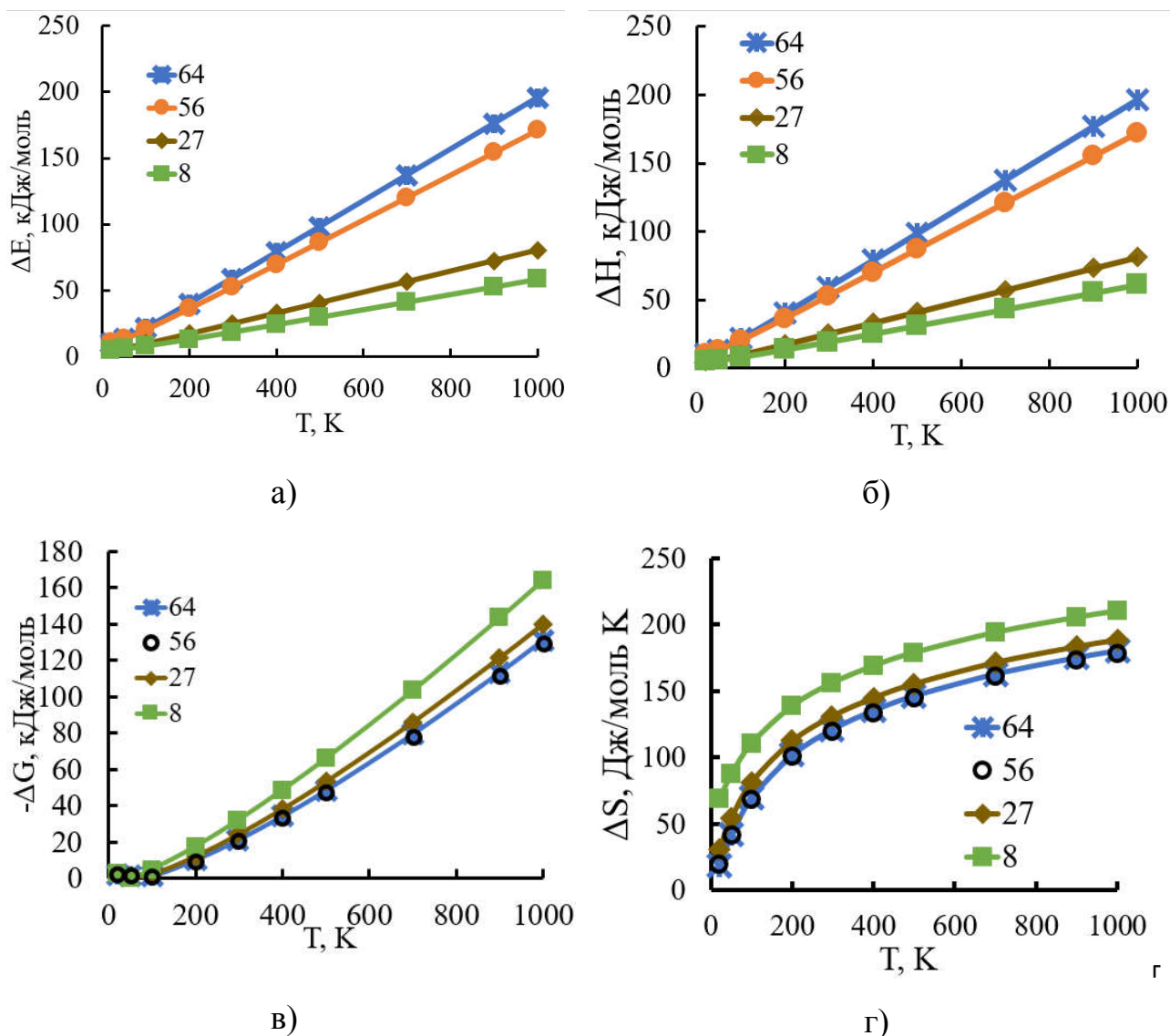


Рис. 5.12. Температурні залежності термодинамічних властивостей кластерів твердих розчинів Pb–Cd–Te: а) енергія E , б) ентальпія H , в) вільна енергія Гіббса та г) ентропія S .

Застосування модельних підходів дозволяє вже для структур, складених із 60 атомів добитись хорошого співпадання досліджуваних характеристик при подальшому збільшенні числа атомів для кожного наступного розрахунку і

дозволяє говорити про застосовність кластерів таких невеликих розмірів для моделювання реальних структур [195],[196].

Із збільшенням розмірів кластера, а відповідно кількості атомів та площі поверхні при збільшенні температури енергія Гіббса зменшується сильніше. Оскільки найменший кластер містить тільки трикоординовані атоми і найменші розміри, то і на графіках помітно значно менші значення для енергії ΔE та ΔH .

5.2.6. Температурні залежності теплоємностей C_p і C_v при зміні розмірів кластера

Залежно від розмірів досліджуваних структур, змінюються величини питомих теплоємностей при сталому об'ємі та тиску. Спостережено близькі їх значення в усьому діапазоні температур, наближення, проте не перевищення величини теплоємності згідно закону Дюлонга і Пті.

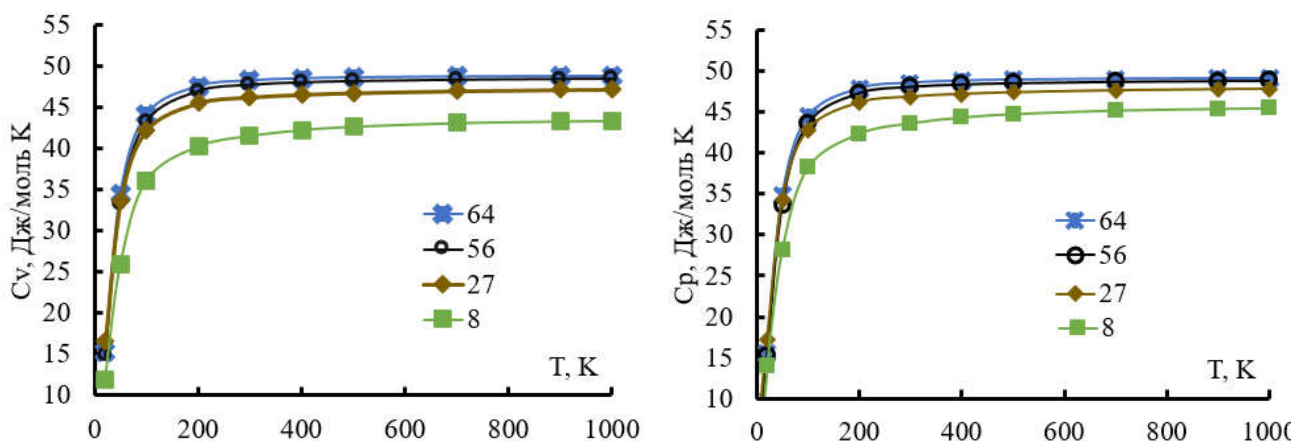


Рис. 5.13. Температурні залежності питомих теплоємностей при сталому тиску C_p і об'ємі C_v для кластерів А, Б, В і Г (Рис.5.11.).

Близькі за розмірами кластери характеризуються близькими значеннями питомих теплоємностей. Як видно, кількість обірваних зв'язків не впливає суттєво на значення теплоємності. В кластерах В і Г, що складені із 56 та 64 атомів відповідно кількість атомів з однаковим координаційним числом однакова лише для шестикоординованих атомів, а величина теплоємності таких кластерів відрізняється несуттєво. Це свідчить про залежність теплоємності по

кількості, проте незалежність її від кількості ступенів вільності складових системи.

У п'ятому розділі досліджено механізм утворення твердих розчинів на основі сполук II-VI та IV-VI. Детально вивчено структурні властивості тонких плівок та побудовано кластерні моделі для розрахунків кристалічних, зонних та термодинамічних властивостей. Особливу увагу приділено твердому розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0,1$), для якого проведено розрахунок рівноважних положень атомів у зв'язку зі зміною хімічного складу сполуки. Досліджено зменшення величини сталої кристалічної ґратки при утворенні такої сполуки.

Проведено модельні розрахунки розміщення атомів кадмію при утворенні твердого розчину на основі сполук $\text{Pb}-\text{Cd}-\text{Te}$. Встановлено утворення твердого розчину заміщення між атомами металу і розраховано енергії кластерів при всіх можливих положеннях атомів кадмію на місці атома халькогену та три-, чотири-, п'яти- і шестикоординованих атомів плюмбуму. Найменша енергія кластера при заміщенні атомами кадмію атомів Pb у вузлі шестикоординованого атома, а найбільша – на місці чотирикоординованого.

Побудовано карти розподілу електронної густини і DOS для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Розраховано внесок домішкових атомів у густину електронних станів та встановлено утворення додаткових рівнів атомами кадмію.

Збільшення розмірів кластера приводить до вищих значень енергії Гіббса, ентропії і питомої теплоємності. Проте, значення для кластерів, що складаються із 56 і 64 атомів знаходяться близько, що свідчить про те, що використання таких кластерів у розрахунках дозволяє отримувати задовільні результати.

Література до розділу

162–196

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше, на основі значень кристалографічних параметрів та електронної структури із врахуванням електронейтральності, стехіометрії заряду, стійкості й граничних умов, запропоновано моделі кластерів бінарних стехіометричних напівпровідників на основі плюмбум та кадмій халькогенідів, а також твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0,1$).

2. Вперше, на основі методу функціоналу густини розраховано енергію ΔE , ентальпію ΔH , вільну енергію Гіббса ΔG , ентропію ΔS кубічних фаз стехіометричних напівпровідникових матеріалів PbS , PbSe , PbTe та CdS , CdSe , CdTe , а також твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ для запропонованих кластерів та отримано аналітичні вирази для температурного інтервалу (20-1000) K.

3. Вперше на прикладі тонких плівок $\text{Pb}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Te}$, базуючись на даних X-променевого структурного аналізу, запропоновано моделі кластерів і виконано відповідну реконструкцію поверхні із врахуванням переважаючих напрямків росту, обґрунтовано зменшення величини сталої ґратки при введенні домішок кадмію.

4. За даними X-променевого структурного аналізу встановлено, що ріст зародків тонкоплівкових конденсатів на аморфній скляній підкладці відбувається за механізмом Фольмера-Вебера, який поступово змінюється механізмом Франка ван дер Мерве. При осадженні плівок твердого розчину на полікристалічній кремнієвій підкладці формуються орієнтовані голкоподібні поверхневі утворення за механізмом Фольмера-Вебера.

5. Встановлено, що відношення внеску внутрішніх атомів до сумарної кількості атомів побудованого кластеру при аналізі густини електронних станів для досліджуваних твердих розчинів складає 15,5 %. При цьому, незалежно від глибини залягання включення атомів Cd у матриці базового PbTe , навколо них формуються області підвищеного градієнту електронної густини.

6. Вперше на основі квантово-хімічних та термодинамічних підходів розраховано енергію поверхневих станів для кластерів різного розміру

бінарних сполук PbX і CdX ($X = S, Se, Te$) та твердих розчинів на їх основі. Показано зменшення внеску поверхневих атомів у формування густини електронних станів при збільшенні просторових розмірів кластера. Встановлено, що температурні залежності термодинамічних характеристик для кластерів, які складаються із 64 атомів і більше, практично не змінюються при подальшому зростанні розмірів кластеру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1]. Bouroushian M. Electrochemistry of Metal Chalcogenides. Berlin Heidelberg, 2010. 358 p.
- [2]. Haddout A., Raidou A, Fahoum M. Influence of the layer parameters on the performance of the CdTe solar cells. *Optoelectronics Letters*. 2018. V. 14, № 2, 1. P. 98–103.
- [3]. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33, № 12. P. 8822-8824.
- [4]. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45, № 23. P. 13244–13249.
- [5]. Deng Y., Yang J., Yang R., Shen K., Wang D., Wang D. Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell. *Aip Advances*. 2016. V. 6. P. 015203.
- [6]. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Shelimova L.E., Skudnova E.V. Semiconducting in II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds. New York: Springer US, 1969. 252 p.
- [7]. Sanchez Y., Espindola-Rodriguez M., Xie H., Lopez-Marino S., Neuschitzer M., Giraldo S., Dimitrievska M., Placidi M., Izquierdo-Roca V., Pulgain-Agudelo F.A., Vigil-Galan O., Saucedo E. Ultra-thin CdS for highly performing chalcogenides thin film based solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2016. V. 158, № 2. P. 138-146.
- [8]. Manikandan K., Mani P., Fermi P., Inbaraj H., Joseph T. D., Thangaraj V., Dilip C. S., Joseph J., Prince Effect of molar concentration on structural, morphological and optical properties of CdS thin films obtained by SILAR method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2014. V. 52. P. 354-359.
- [9]. Trajić J., Gilić M., Romčević N., Romčević M., Stanišić G., Hadžić B., Petrović M., Yahia Y.S. Raman Spectroscopy of Optical Properties In CdS Thin Films. *Science of Sintering*. 2015. V. 47. P. 145-152.
- [10]. Anbarasi M., Nagarethinam V.S., Baskaran R., Narasimman V. Studies on the structural, morphological and optoelectrical properties of spray deposited CdS:Pb

thin films. *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, 2016. V. 18, № 1. P. 72-77.

[11]. Yilmaz S., Atasoy Y., Tomakin M., Bacaksız E. Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(Al–Na) thin films prepared by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*. 2015. V. 88. P. 299-307.

[12]. Kamble V.K., Pujari V.B. Electrical and Micro-structural Properties of Cadmium Chalcogenides: A Comparative Study. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2015. V. 5, № 3. P. 172-176.

[13]. Samarasekara P., Madushan P.A.S., Structural and Electrical Properties of CdS Thin Films Spin Coated on Glass Substrates. *GESJ: Physics*. 2016. V. 1, № 15. P. 20-26.

[14]. Kaur J., Tripathi S.K. Pb dopant induced changes in structural, optical and electrical properties of CdSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 622. P. 953-959.

[15]. Medvedev A. Physics and Chemistry of the AIIIBVI compounds. Moscow, Mir, 1970. p. 68.

[16]. Jamal M., Abu-Jafar M.S., Dahliah D. Disclosing the structural, phase transition, elastic and thermodynamic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) using LDA exchange correlation. *Results in Physics*. 2017. V. 7. P. 2213-2223.

[17]. Guo M., Wang L., Xia Y., Huang W., Li Z. Fabrication of nano-CdSe thin films from gas/liquid interface reactions and self-assembly for photoelectrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 2278–2284.

[18]. Karazhanov S.Zh., Lew Yan Voon L.C. Ab initio studies of band parameters of AIIIBV and AIIIBVI zinc-blende semiconductors. *Физика и техника полупроводников*. 2005. V. 39, № 2. P. 177-188.

[19]. Panchal C.J., Opanasyuk A.S., Kosyak V.V., Desai M.S., Protsenko I.Yu. Structural and Substructural Properties of the Zinc And Cadmium Chalcogenides Thin Films (a Review). *J. Nano- Electron. Phys*. 2011. V. 3, № 1. P. 274-301.

- [20]. Lalitha S., Karazhanov S.Zh., Ravindran P., Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Janabergenov J. Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films. *Physica B*. 2007. V. 387. P. 227–238.
- [21]. Shaaban E.R., Afify N., El-Tahar A. Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films. *J. Alloy. Comp.* 2009. V. 482. P. 400–404.
- [22]. Khairnar U.P., Bhavsar D.S., Vaidya R.U., Bhavsar G.P. Optical properties of thermally evaporated cadmium telluride thin films. *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. P. 421–427.
- [23]. Masood H.T., Muhammad Z., Habib M., Wang D.-M., Wang De-L., Low temperature ferromagnetic properties of CdS and CdTe thin films. *Chin. Phys. B*. 2017. V. 26, № 6. P. 067503.
- [24]. Sanville E., Burnin A., BelBruno J.J. Experimental and Computational Study of Small (n) 1-16) Stoichiometric Zinc and Cadmium Chalcogenide Clusters. *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. P. 2378-2386.
- [25]. Гургула Г.Я., Вінтоняк Т.П., Фреїк Н.Д. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. V. 15, № 2. P. 338-343.
- [26]. Chander S., Dhaka M.S. Thermal evolution of physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V. 27, № 11. P. 11961-11973.
- [27]. Kim C.-E., Tak Y.-J., Butler K.T., Walsh A., Soon A. Lattice-mismatched heteroepitaxy of IV-VI thin films on PbTe(001): An ab initio study. *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91. P. 085307.
- [28]. Boukhris N., Meradji H., Korba S.A., Drablia S., Ghemid S., Hassan F. el Haj. First principles calculations of structural, electronic and thermal properties of lead chalcogenides PbS, PbSe and PbTe compounds. *Bull. Mater. Sci.* 2014. V. 37, № 5. P. 1159–1166.

- [29]. Wang S., Zang C., Wang Y., Wang L., Zhang J., Childs Ch., Ge H., Xu H., Chen H., He D., Zhao Y. Revisit of Pressure-Induced Phase Transition in PbSe: Crystal Structure, and Thermoelastic and Electrical Properties. *Inorg. Chem.* 2015. V. 54, № 10. P. 4981-4989.
- [30]. Sun Q., Wang Y., Yuan X., Han J., Ma Q., Li F., Jin H., Liu Z. Preparation of PbS Nano□Microcrystals with Different Morphologies and Their Optical Properties. *Cryst. Res. Technol.* 2013. V. 48, № 9. P. 627-631.
- [31]. Thirumavalavan S., Mani K., Suresh S. Investigation on Structural, Optical, Morphological and Electrical Properties of Lead Sulphide (PbS) Thin Films. *Journal of Ovonic Research.* 2015. V. 11, № 3. P. 123 - 130.
- [32]. Rajashree C., Balu A.R., Nagarethinam V.S. Properties of Cd doped PbS thin films: doping concentration effect. *Surface Engineering.* 2015. V. 31, № 4. P. 316-321.
- [33]. Nasir E.M., Abass M.M. Characterization, Morphology and Electrical Properties of Chemically Deposited Nanocrystalline PbS/Si Heterojunction Thin Films. *Chalcogenide Letters.* 2016. V. 13, № 6. P. 271 – 279.
- [34]. Virt I.S., Rudyi I.O., Lopatynskiy I.Ye., Dubov Yu., Tur Y., Lusakowska E., Luka G. Growth Mechanisms and Structural Properties of Lead Chalcogenide Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46, № 1. P. 175-181.
- [35]. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
- [36]. Nair P.K., Martinez A.K., Angelmo A.R. G., Salgado E.B., Nair M.T.S. Thermoelectric prospects of chemically deposited PbSe and SnSe thin films. *Semiconductor Science and Technology.* V. 33. P. 035004.
- [37]. Sun X., Gao K., Pang X., Yang H., Interface and Strain Energy Revolution Texture Map To Predict Structure and Optical Properties of Sputtered PbSe Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8, P. 625–633.

- [38]. Song J., Feng W., Ren Y., Zheng D., Dong H., Zhu R., Yi L., Hu J. Columnar Te-doped-PbSe thin films on glass for infrared photoelectric detection. *Vacuum*. 2018. V. 155. P. 1-6.
- [39]. Bashkany Z.A., Abbas I.K., Mahdi M.A., Al-Taay H.F., Jennings P., A Self-Powered Heterojunction Photodetector Based on a PbS Nanostructure Grown on Porous Silicon Substrate. *Silicon*. 2018. V. 10, № 2. P. 403–411.
- [40]. Waghmare U.V., Spaldin N.A., Kandpal H.C., Seshadri R. First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67, P. 125111.
- [41]. Zhang Y., Ke X., Chen C., Yang J., Kent P.R.C., Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study. *Physical Review B*. 2009. V. 80. P. 024304.
- [42]. Dalven R. A Review of the Semiconductor Properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. *Infrared Phys.* 1969. V. 9. P. 141–184.
- [43]. Guneri E., Gode F., Cevik S., Influence of grain size on structural and optic properties of PbS thin films produced by SILAR method. *Thin Solid Films*. 2015. V. 589. P. 578-583.
- [44]. Mahdy M.A., El Zawawi I.K., Turkey G.M., Lead Telluride Nanocrystalline Thin Films: Structure, Optical Characterization and a Broadband Dielectric Spectroscopy Study. *Current Applied Physics*. 2019. V. 19, № 7. P. 787-793.
- [45]. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* 1980. V. 58, № 8. P. 1200-1211.
- [46]. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. P. 7892.
- [47]. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. P. 566.
- [48]. Perdew J., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. P. 5048-5079.

- [49]. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
- [50]. Tan J.-J., Cheng Y., Zhu W.-J., Gou Q.-Q. Elastic and Thermodynamic Properties of CdSe from First-Principles Calculations. *Commun. Theor. Phys.* (Beijing, China). 2008. V.50, № 1. P. 220–226.
- [51]. Wei S.-H., Zhang S.B. Structure stability and carrier localization in CdX (X=S, Se, Te) semiconductors. *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, № 11. P. 6944–6947.
- [52]. Galicia-Hernández J.M., Sánchez-Castillo A., Morales de la Garza L., G. h Coccoletzi, Two-dimensional cadmium selenide electronic and optical properties: first principles studies. *Bull. Mater. Sci.* 2017. V. 40, № 6. P. 1111–1119.
- [53]. Gurin V.S. A variety of metal chalcogenide clusters: MOLCAO calculations and interplay between quantum-sized semiconductors and multinuclear complexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2002. V. 202. P. 215–222.
- [54]. Bencherif Y., Boukra A., Zaoui A., Ferhat M. Lattice dynamics study of lead chalcogenides. *Infrared Physics & Technology.* 2011. V. 54. P. 39–43.
- [55]. Skelton J.M., Parker S.C., Togo A., Tanaka I., Walsh A. Thermal physics of the lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from first principles. *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 205203.
- [56]. Tan G., Zhang X., Hao Sh., Chi H., Bailey T.P., Su X., Uher C., Dravid V.P., Wolverton Ch., Kanatzidis M.G. Enhanced Density-of-states Effective Mass and Strained Endotaxial Nanostructures in Sb-doped $\text{Pb}_{0.97}\text{Cd}_{0.03}\text{Te}$ Thermoelectric Alloys. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11, № 9. P. 9197-9204.
- [57]. Hosseini S.M. Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure. *Physica B.* 2008. V. 403. P. 1907–1915.
- [58]. Xiao J., Wen B., Melnik R., Kawazoe Y., Zhang X. Phase transformation of cadmium sulfide under high temperature and high pressure conditions. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2014. V. 16. P. 14899–14904.
- [59]. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. New York: McGraw-Hill Professional, 1999. p. 675.

- [60]. Mu L., Feng Ch., He H. Quantitative Structure Property Relaxations (QSPRs) for Predicting Standard Absolute Entropy of Inorganic Compounds. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 2007. V. 57. P. 111-134.
- [61]. Vasil'ev V.P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II–VI and III–VI Phases. *Inorg. Mater.* 2007. V. 43, № 2. P. 115–124.
- [62]. Brebrick R.F., Strauss A.J. Partial Pressures and Gibbs Free Energy of Formation for Congruently Subliming CdTe (c). *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. V. 25. P. 1441–1445.
- [63]. Olin Å., Noläng B., Osadchii E.G., Öhman L.-O., Rosén E. Chemical thermodynamics of Selenium. *Geochemistry International.* 2009. V. 47, № 6. P. 628–633.
- [64]. Yamaguchi K., Hongo K., Hack K., Hurtado I., Neuschütz D., Measurement and Assessment of the Cd-Te System. *Materials Transactions, JIM.* 2000. V. 41, № 7. P. 790-798.
- [65]. Hou H.J., Yang J.W., Hu F., Zhang S.R., Yang S.X. *Chalcogenide letters.* 2014. V. 11, № 3. P. 121.
- [66]. Brebrick R.F. High Temperature Thermodynamic Data for CdTe(c). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 2010. V. 31, № 3. P. 260-269.
- [67]. Goldfinger P., Jeunehomme M. Mass Spectrographic and Knudsen Cell Vaporization Studies of Group 2B-6B Compounds. *Trans. Farad. Soc.* 1963. V. 59. P. 2851-2867.
- [68]. Brebrick R.F. Partial Pressures in the Cadmium-Telluride and Zinc-Telluride Systems. *J. Elect. Soc.* 1971. V. 118. P. 2014-2020.
- [69]. McAteer J.H., Seltz H. Thermodynamic Properties of the Tellurides of Zinc, Cadmium, Tin, and Lead. *J. Am. Chem. Soc.* 1936. V. 58. P. 2081-2084.
- [70]. Terpilowski J., Rataczak E. Thermodynamic Properties of CdSe and CdTe. *Bull. De L'Academie Polonaise Des Sci.* 1964. V. XII, № 6. P. 355-358.
- [71]. Newns G.R. Physicochemical Study of Group II-VI Semiconductors. Part 2. Thermodynamics of Cadmium Telluride. London, Post Office Research Station: Dollis Hill, 1965.

- [72]. Benkhattou N., Rached D., Soudini B., Driz M. High-pressure stability and structural properties of CdS and CdSe. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2004. V. 241, № 1. P. 101–107.
- [73]. Leushina A.P., Makhanova E.V., Zlomanov V.P. Influence of the Nature and Density of Defects on the Thermodynamic and Electrical Properties of Semiconductor Materials. *Inorganic Materials*. 2010. V. 46, № 3. P. 269–275.
- [74]. Pashinkin A.S., Mikhailova M.S., Malkova A.S., Fedorov V.A. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Lead Selenide and Lead Telluride. *Inorg. Mater.* 2009. V. 45, № 11. P. 1226–1229.
- [75]. Huang Y., Brebrick R.F. Partial Pressures and Thermodynamic Properties for Lead Telluride Solid-State Science And Technology. *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135, № 2. P. 486–496.
- [76]. Shah E.V., Roy D.R. A comparative DFT study on electronic, thermodynamic and optical properties of telluride compounds. *Computational Materials Science*. 2014. V. 88. P. 156–162.
- [77]. Parkinson D.H., Quarrington J.E. The Molar Heats of Lead Sulphide, Selenide and Telluride in the Temperature Range 20°K to 260°K. *Proc. Phys. Soc. A*. 1954. V. 67. P. 569–579.
- [78]. Волочанська Б.П. Методи вимірювання теплоємності кристалів (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 596–614.
- [79]. Sirota N.N., Gavaleshko N.P., Novikova V.V., et al., *Zh. Fiz. Khim.* 1990. V. 64, № 4. P. 1126.
- [80]. Pavlova L.M., Pashinkin A.S., Gaev D.S., Pak A.S. The Heat Capacity of Cadmium Telluride at Medium and High Temperatures. *High Temperature*. 2006. V. 44, № 6. P. 843–851.
- [81]. Malkova A.S., Zharov V.V., Shmoilova G.I., Pashinkin A.S. *Zh. Fiz. Khim.* 1989. V. 63, № 1. P. 41.
- [82]. Gambino M., Vasiliev V., Bros J.P. Molar heat capacities of cdte, hgte and cdte-hgte alloys in the solid state. *J. Alloy Comp.* 1991. V. 176, №1. P. 13–24.

- [83]. Pashinkin A.S., Malkova A.S., Mikhailova M.S. *Zh.Fiz. Khim.* 2002. V. 76, № 4. P. 638.
- [84]. Gadzhiev G.G., Ismailov Sh.M., Dadashev A.I. *Teplofiz. Vys. Temp.*, 1993. V. 31, № 3. P. 350.
- [85]. Abousehly A.M., Abu Basha H.M., El-Sharkawy A.A. *High Temp. High Pressures*, 1990. V. 21, № 2. P. 187.
- [86]. Horowitz N.C., Wurst J.H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975. V. 58, № 9–10. P. 462.
- [87]. Pei Y.-L., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 514. P. 40–44.
- [88]. Liu Y., Zhang L., Yu D. Thermodynamic Descriptions for the Cd-Te, Pb-Te, Cd-Pb and Cd-Pb-Te Systems. *J. Electron. Mater.* 2009. V. 38, № 10. P. 2033–2045.
- [89]. Фреїк Д.М., Фочук П.М., Горічок І.В. Термодинаміка точкових дефектів та їх комплексів у легованих бромом кристалах кадмій телуриду. *Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: III Міжнародна науково-практична конференція. (Кременчук, 20-23 травня 2014)* Кременчук, 2014. с. 142.
- [90]. Sabo Ye.P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations, Chapter 2. Technology of Thermoelectric Materials. *Journal of Thermoelectricity*. 2004. №1. p. 55–67.
- [91]. Freik D., Ahiska R., Gorichok I., Nykyruy L., Dykun N., Aktas K. , Acar S., Ahiska G. Synthesis and Analyses of Thermoelectric Lead Telluride. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013. V. 3, № 1. P. 32-39.
- [92]. SRM 640b: Silicon Powder 2 θ /d-Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 1987.
- [93]. SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 2005.

- [94]. STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2010.
- [95]. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows (version 2.4). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
- [96]. Писклинець У.М., Фочук П.М., Горічок І.В., Прокопів В.В., Соколов О.Л. Вплив легування і двотемпературного відпалу на дефектну підсистему CdTe:Br, *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 569-574.
- [97]. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Потяк В.Ю., Яворський Р.С. Секційні вакуумні нагрівачі для отримання парофазних конденсатів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 509-511.
- [98]. Smith R.L., Sandland G.E. Some Notes on the Use of a Diamond Pyramid for Hardness Testing. *J. Iron and Steel Inst.* 1925. V. 111, № 1. P. 285-304.
- [99]. Стрижак П.Є. Квантова хімія. Київ: Києво-Могилянська академія, 2009. 457 с.
- [100]. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140, № 4. P. 1133–1138.
- [101]. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. B864.
- [102]. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 22. P. 9982-9985.
- [103]. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, № 7. P. 5648-5652.
- [104]. Becke A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, № 2. P. 1372-1377.
- [105]. Запороцкова І.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства: Монография. Волгоград: ВолГУ, 2009. 490 с.
- [106]. Чернышев В.А., Ларин А.В. Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов Gulp и Gamess. Екатеринбург: Уральський гос. ун-т, 2007. с. 27.

- [107]. Roothaan C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951. V. 23. P. 69.
- [108]. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 2nd ed. 620 c.
- [109]. Quapp W., Hirsch M., Imig O., Heidrich D. Searching for Saddle Points of Potential Energy Surfaces by Following a Reduced Gradient. *Journal of Computational Chemistry*. 1998. V. 19, № 9. P. 1087-1100.
- [110]. Bachrach S.M. Computational Organic Chemistry. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. 496 p.
- [111]. Bonnans J.F., Gilbert J.Ch., Lemarechal C., Sagastizabal C.A. Numerical optimization, theoretical and practical aspects. New York: Springer, 2006. P. 494.
- [112]. Rettig W., Maus M. Conformational analysis of molecules in excited states. New-York: Willey-VCH, 2000. P. 177.
- [113]. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия: Конспекты лекций. Уфа: ЧП Раянов, 2005. с. 132.
- [114]. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*. 1927. V. 84. P. 457 – 485.
- [115]. Thomson J.J. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure, *F.R.S XXIV The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, S.6. 1904. V. 7, № 39. P. 237-265.
- [116]. March N.H. Electron Density Theory of Atoms and Molecules. *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86, № 12. P. 2262-2267.
- [117]. Dirac P.A.M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. V. 26, № 03. P. 376 - 385.
- [118]. Крячко Є.С., Ремета Є.Ю. Теорія функціонала густини в атомній фізиці. *Укр. фіз. журн. Огляди*. 2014. V. 9, № 1. P. 38.

- [119]. Pople J.A., Nesbet R.K. Self-Consistent Orbitals for Radicals. *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 571.
- [120]. Theoretical and computational chemistry, volume 2, Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry Department of Chemistry University of New Orleans / ed. by Seminario J.M., Politzer P. Elsevier Science B.V., 1995. 406 p.
- [121]. Becke A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38, № 6. P. 3098-3100.
- [122]. Pople J.A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics.* 1999. V. 71, № 5. P. 1267-1274.
- [123]. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev B.* 1988. V. 37, № 2. P. 785-789.
- [124]. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* 1951. V. 81. P. 385-390.
- [125]. Hartree D.R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1928. V.24. P. 89-110.
- [126]. Fulde P. Electron Correlations in Molecules and Solids. Vol. 100. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. 483 p.
- [127]. Szabo N.S., Ostlund A. Modern Quantum Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1989. 480 p.
- [128]. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B.* 1964. V. 136. P. B864-B871.
- [129]. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 18A301.
- [130]. Cole L.A., Perdew J.P. Calculated electron affinities of the elements. *Phys. Rev. A.* 1982. V. 25, № 3. P. 1265-1271.
- [131]. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, № 7. P. 5648-5652.

- [132]. Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1995. V. 46, № 1. P. 701-728.
- [133]. Marques M.A.L., Gross E.K.U. Time-dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*. 2004. V. 55, № 2. P. 427-455.
- [134]. Gross E.K.U., Kohn W. Time-dependent density functional theory. *Adv. Quantum Chem*. 1990. V. 21. P. 255-291.
- [135]. Irikura K.K. *Essential Statistical Thermodynamics*. ACS Symposium Series. Computational Thermochemistry. Chapter 22, V. 677. Washington: American Chemical Society, 1998. pp. 402-418.
- [136]. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1 Издание 5-е. Москва: Физматлит, 2005. 586 с.
- [137]. Левич В.Г. Курс теоретической физики, т.1. М.: изд. физ.-мат. Литературы, 1962. 912 с.
- [138]. Freik D.M., Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic Properties of CdSe Crystals Using First Principles Calculations and Experiment. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. V. 4, № 2. P. 99-104.
- [139]. Freik D., Parashchuk T., Volochanska B. Thermodynamic parameters of CdTe crystals in the cubic phase. *J. Cryst. Growth*. 2014. V. 402. P. 90-93.
- [140]. Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленні квантової хімії. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. V. 15, № 1. P. 48-54.
- [141]. Freik D.M., Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic properties of CdSe crystals using first principles calculations and experiment. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. V. 4, № 2. P. 99-104.
- [142]. Freik D., Volochanska B. Temperature dependencies of the heat capacity of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals, obtained from first principles. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. V. 8, № ½. P. 1-4.

- [143].Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Фреїк Н.Д. Термодинамічні параметри кадмій халькогенідів у кубічній фазі: DFT-розрахунок, *VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2014”* (ХКЧ’14), Харків, 22-23 квітня 2014, С. 72-74.
- [144].Волочанська Б.П. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів сфалеритних фаз кадмій халькогенідів, *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання – 2014”*, Київ, 2-4 квітня 2014, С. 137-140.
- [145].Б.П. Волочанська, Квантово-хімічний розрахунок температурних залежностей теплоємності кристалів кадмій халькогенідів CdX (S, Se, Te), *Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи”*, Луцьк, 24-25 жовтня 2014, С. 127-130.
- [146].Zheng H., Li X.-B., Chen N.-K., Xie Sh.-Y., Tian W. Q. , Chen Y. , Xia H., Zhang S.B., Sun H.-B. Monolayer II-VI semiconductors: A first-principles prediction. *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. P. 115307.
- [147].Медведев С.А. Физика и химия соединений АІІ ВІІ. М.: Мир, 1970.
- [148].Haynes W.M., *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, (CRC Press, Boca Raton, Fla, 2010).
- [149].Freik D.M., Volochanska B.P., Temperature Dependences of the Heat Capacity of Sphalerite Crystals of CdS, CdSe, CdTe Cadmium Chalcogenides. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2015. V. 81, № 3. P. 20–23.
- [150].Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П. Теплоємність і температура Дебая кристалів CdTe, CdSe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. V. 15, № 2. P. 282-287.
- [151].Малашкевич Г.Е., Межиловська Л.Й., Фреїк Д.М., Яворський Я.С. Морфологія поверхні та оптичні властивості наноструктур на основі PbTe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. V. 14, № 2. P. 410-413.
- [152].Власенко О.І., Левицький С.М., Криськов Ц.А., Киселюк М.П. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. V. 7, № 4. P. 660.

- [153]. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методи исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Москва: Наука, 1968. 383 с.
- [154]. Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Chalcogenide Letters*. 2016. V. 13, № 6. P. 239 – 245.
- [155]. Фреїк Д.М., Волочанська Б.П., Паращук Т.О. Термодинамічні параметри кристалів плумбум телуриду: DFT-розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 1. P. 28-34.
- [156]. Волочанська Б.П. Термодинамічні параметри кристалів плумбум сульфїду у кубічній фазі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. V. 16, № 4, P. 649-653.
- [157]. Parashchuk T.O., Zagorodnyuk A.V., Nykyruy L.I., Volochanska B.P., Mazur T.M. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. V. 3, № 1, P. 15-22.
- [158]. Volochanska B. Computation of the Thermodynamic Properties of Chalcogenide Crystals Using Firefly (PC Gamess) Software, *XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)* Ed. by Prof. V.V. Prokopiv (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2017), p. 172.
- [159]. Volochanska B.P., Cluster Models and ab initio Calculations of Thermodynamic Parameters of Lead Chalcogenides. *XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, 11-16 of May 2015*, ed. by Honored scientist of Ukraine, Dr. Chem.Sci., Prof. D.M. Freik Ed. by Prof. V.V. Prokopiv (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2015) p.332.
- [160]. Nykyruy L.I., Naidych B.P., Voznyak O.M., Parashchuk T.O., Ilnytskyi R.V. The accounting for surface contribution on the thermodynamic properties of lead

selenide films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2019. V. 22, № 2. P. 156-164.

[161].Найдич Б.П. Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. V. 19, № 3. P. 254-257.

[162].Kim Y.J., Zhao L.D., Kanatzidis M.G., Seidman D.N., Analysis of Nanoprecipitates in a Na-Doped PbTe–SrTe Thermoelectric Material with a High Figure of Merit. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9, № 26. P. 21791-21797.

[163].Zhao M., Chang C., Xiao, Zhao L.D. High performance of n-type $(\text{PbS})_{1-x}(\text{PbSe})_x(\text{PbTe})_y$ thermoelectric materials. *Journal of Alloys and Compounds* 2018. V. 744. P.769–777.

[164].Luo J., Guo K., H. Zhu, L. Gu, Z. Yang, X. Li, J. Yang and W. Zhang, Enhanced average thermoelectric figure of merit of the PbTe–SrTe–MnTe alloy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** (10), 8729-8736 (2017).

[165]. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. In *Materials For Sustainable Energy. A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. P. 101-110.

[166]. Xiao Y., Li W., Chang C., Chen Y., Huang L., He J., Zhao L.D. Synergistically optimizing thermoelectric transport properties of n-type PbTe via Se and Sn co-alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 724. P. 208-221.

[167].Horichok I.V., Galushchak M.O., Matkivskyj O.M., Yaremij I.P., Yavorskyj R.Y., Blahodyr V.S., Varunkiv O.I., Parashchuk T.O. Thermoelectric Properties of Nanostructured Materials Based on Lead Telluride. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9, № 5. P. 05022.

[168].Li W.-F., Fang Ch.-M., Dijkstra M. and M.A van Huis, The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: a first principles study. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 355801.

[169].Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Мельник М.І., Горда О.М., Гунько М.М., Анізотропія пружних властивостей, ступінь іонності і структурна стабільність

- монокристалів з ґраткою типу NaCl, CsCl і CaF₂. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2014. Т.35. С. 8-17.
- [170]. Waghmare U.V., Spaldin N.A., Kandpal H.C., Seshadri R. First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 125111.
- [171]. Владимиров Г.Г. Физика поверхности твердых тел: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2016. 352 с.
- [172]. Allred A.L. Electronegativity Values from Thermochemical Data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 17. P. 215-221.
- [173]. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry, 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1974.
- [174]. Hyde B.G., Andersson S. Inorganic Crystal Structures. New York: Wiley, 1989. 430 p.
- [175]. Orgel L.E. The stereochemistry of B subgroup metals. Part II. The inert pair. *J. Chem. Soc.* 1959. P. 3815-3819.
- [176]. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. М.: Наука., 1987.
- [177]. Kumar S., Khan Z.H., Khan M.M., Husain M. Studies on thin films of lead chalcogenides. *Current Applied Physics*. 2005. V. 5, № 6. P. 561-566.
- [178]. Nykyruy L., Ruvinskiy M., Ivakin E., Kostyuk O., Horichok I., Kisialiou I., Yavorsky Y., Hrubyak A. Low-dimensional systems on the base of PbSnAgTe (LATT) compounds for thermoelectric application. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2019. V. 106, P. 10-18.
- [179]. Shimko A.N., Malashkevich, G.E. Freik D.M., Nykyruy L.I., Lytovchenko V.G. Effect of Thermal Treatment of PbTe Films on their IR Spectra and Surface Structure. *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 80, № 6. P. 950-953.
- [180]. Ito M., Seo W.S., Koumoto K. Thermoelectric properties of PbTe thin films prepared by gas evaporation method. *Journal of Materials Research*. 1999.V. 14, № 1. P. 209-212.

- [181]. Kostyuk O.B., Ruvinskii M.A., Ivakin E.V., Pereginchuk M.Y. Quantum Effects of Non-Ballistic Transport in Films Based on Compound PbSnAgTe. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. V. 8, № 4. P. 403-408.
- [182]. Minikayev R., Dynowska E., Dziawa P., Kamińska E., Szczerbakow A., Trots D., Szuszkiewicz W. High-temperature studies of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ solid solution: structure stability and CdTe solubility limit. *Synchrotron Radiation in Natural Science*. 2009. V. 8, № 1–2. P. 83-85.
- [183]. Ding G., Si J., Yang S., Wang G., Wu H. High thermoelectric properties of n-type Cd-doped PbTe prepared by melt spinning. *Scripta Materialia*. 2016. V. 122. P. 1-4.
- [184]. Matkivsky O.M., Prokopiv V.V., Horichok I.V., Pylyponiuk M.A., Shemerliuk Y.V., Mateik G.D., Yurchyshyn L.D., Nahornyak M.Yo. Composite Thermoelectric Materials Based on Lead Telluride and Cadmium Telluride. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2017. V. 18, № 4. P. 398-402.
- [185]. Sharov M.K. Solubility of Cadmium in Lead Tellurides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. V. 55, № 7. P. 1119–1122.
- [186]. Bozin E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P., Proffen T., Spaldin N.A., Kanatzidis M.G., Billinge S.J.L. Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides. *Science*. 2010. V. 330. P. 1660-1663.
- [187]. Jensen K.M.O., Bozin E.S., Malliakas C.D., Stone M.B., Lumsden M.D., Kanatzidis M.G., Shapiro S.M., Billinge S.J.L. Lattice dynamics reveals a local symmetry breaking in the emergent dipole phase of PbTe. *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 085313.
- [188]. Найдич Б.П., Никируй Л.І., Паращук Т.О., Возняк О.М. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x < 0,3$). *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-8): 8а Міжнародна науково-технічна конференція* (Одеса, 28 травня–1 червня 2018), с. 148.
- [189]. Bukala M., Sankowski P., Buczko R., Kacman P. Structural and electronic properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ternary alloys. *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 085205.

- [190]. Orłowski B.A., Szczerbakow A., Kowalski B.J., Pietrzyk M.A., Gas K., Szot M., Szuszkiewicz W., Domukhovski V., Reszka A., Mickevicius S., Johnson R.L., Thiess S., Drub W. Photoemission spectra of frozen rock salt $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crystal. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2011. V. 184. P. 199–202.
- [191]. Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P. Atomic Screening Constants from SCF Functions. *J Chem Phys*. 1963. V. 38, № 11, P. 2686–2689.
- [192]. Orłowski B.A., Szczerbakow A., Dziawa P., Gas K., Reszka A., Kowalski A., Thiess S., Drub W. Synchrotron radiation photoemission study of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crystal with local structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. V. 364. P. 132–135.
- [193]. Green M. The Surface Structure of KCl and PbTe Films Grown on Mica. *Surf. Sci*. 1971. V. 26. P. 549-556.
- [194]. Nykyruy L.I., Naidych B.P. DFT-Calculations of the Stability and Reconstruction of the Crystal Surface, *Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5)* (Uzhgorod, 22-26 of December 2018), p. 96.
- [195]. Naidych B., Nykyruy L., Moiseenko M., Turovska L., Parashchuk T. Temperature Dependencies of Surface Contribution on the Thermodynamic Properties of Lead Chalcogenide Films, *XVII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN – XVII)*, Ivano-Frankivsk, May 25-29, 2019, Ed. by Prof. V.V. Prokopiv (Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019) p.86.
- [196]. Волочанська Б.П. Термодинамічні параметри кристалів плумбум сульфїду у кубічній фазі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 4. С. 649-653.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Nykyruy L.I., Naidych B.P., Voznyak O.M., Parashchuk T.O., Ilnytskyi R.V. The Accounting for Surface Contribution on the Thermodynamic Properties of Lead Selenide Films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2019. V. 22, № 2. P. 156–164. (Scopus, WoS).
2. Найдич Б.П. Розрахунок стабільності і перебудова поверхні кристалів в рамках DFT-обчислень. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 3. С. 254–257. (WoS).
3. Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Chalcogenide Letters*. 2016. V. 13, № 6. P. 239–245. (Scopus, WoS).
4. Parashchuk T.O., Zagorodnyuk A.V., Nykyruy L.I., Volochanska B.P., Mazur T.M. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. V. 3, № 1. P. 15 – 22.
5. Фреїк Д.М., Волочанська Б.П., Паращук Т.О. Термодинамічні параметри кристалів плюмбум телуриду: DFT-розрахунок. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 1. С. 28–34.
6. Freik D.M., Volochanska B.P. Temperature Dependences of the Heat Capacity of Sphalerite Crystals of CdS, CdSe, CdTe Cadmium Chalcogenides. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2015. V. 81, № 3. P. 20–23.
7. Freik D., Volochanska B. Temperature dependencies of the heat capacity of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals, obtained from first principles. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. V. 8, № 1/2. P. 1–4.
8. Волочанська Б.П. Термодинамічні параметри кристалів плюмбум сульфїду у кубічній фазі. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16, № 4. С. 649–653.
9. Freik D., Parashchuk T., Volochanska B. Thermodynamic parameters of CdTe crystals in the cubic phase. *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 402. P. 90–93. (Scopus, WoS).

10. Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. Термодинамічні параметри сфалеритних кристалів CdS у представленні квантової хімії. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 1. С. 48–54.
11. Freik D.M., Nykyruy L.I., Parashchuk T.O., Volochanska B.P. Thermodynamic properties of CdSe crystals using first principles calculations and experiment. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. V. 4, № 2. P. 99–104.
12. Фреїк Д.М., Паращук Т.О., Волочанська Б.П. Теплоємність і температура Дебая кристалів CdTe, CdSe. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 282–287.
13. Волочанська Б.П. Методи вимірювання теплоємності кристалів (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 596–614.
14. Naidych B., Nykyruy L., Moiseenko M., Turovska L., Parashchuk T. Temperature Dependencies of Surface Contribution on the Thermodynamic Properties of Lead Chalcogenide Films. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN – XVII): XVII International Freik Conference*. (Ivano-Frankivsk, May 25-29, 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. p. 86.
15. Найдич Б.П., Никируй Л.І., Паращук Т.О., Возняк О.М. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів $\text{PbTe}_{1-x}\text{Sex}$ ($0 \leq x < 0,3$). *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-8): 8а Міжнародна науково-технічна конференція*. (Одеса, 28 травня–1 червня 2018). Одеса, 2018. с. 148.
16. Nykyruy L.I., Naidych B.P. DFT-Calculations of the Stability and Reconstruction of the Crystal Surface, *Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5)*. (Uzhgorod, 22-26 of December 2018). Uzhgorod, 2018. p. 96.
17. Volochanska B. Computation of the Thermodynamic Properties of Chalcogenide Crystals Using Firefly (PC Gamess) Software. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik): XVI International Conference*. (Ivano-Frankivsk, May 15-20, 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. p. 172.
18. Volochanska B.P. Cluster Models and ab initio Calculations of Thermodynamic Parameters of Lead Chalcogenides. *Physics and Technology of Thin*

Films and Nanosystems: XV International Conference. (Ivano-Frankivsk, 11-16 of May 2015). Ivano-Frankivsk, 2015. p. 332.

19. Волочанська Б.П. DFT-розрахунок термодинамічних параметрів сфалеритних фаз кадмій халькогенідів. *Лашкарьовські читання – 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників.* (Київ, 2-4 квітня 2014). Київ, 2014. С. 137–140.

20. Паращук Т.О., Волочанська Б.П., Фреїк Н.Д. Термодинамічні параметри кадмій халькогенідів у кубічній фазі: DFT-розрахунок. *Хімічні Каразінські читання – 2014 (ХКЧ'14): VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів.* (Харків, 22-23 квітня 2014). Харків, 2014. С. 72–74.

21. Волочанська Б.П. Квантово-хімічний розрахунок температурних залежностей теплоємності кристалів кадмій халькогенідів CdX (S, Se, Te), *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи: III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів.* (Луцьк, 24-25 жовтня 2014). Луцьк, 2014. С. 127–130.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

- Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN – XVII): XVII International Freik Conference. (Ivano-Frankivsk, May 25-29, 2019).

- Clusters and Nanostructured Materials (CNM-5). (Uzhgorod, 22-26 of December 2018).

- Лашкарьовські читання 2016: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (м. Київ, 6-8 квітня 2016 року).

- Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція. (Одеса, 30 травня–3 червня 2016 р.).

- EMN Meeting on Computation and Theory (USA, Las Vegas, 10-14 October, 2016).

- Clusters and nanostructured materials (CNM-4): International Meeting. (Uzhgorod, 22-26 of December 2018).