

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Кашуба Андрій Іванович

УДК 535.323, 537.9, 538.911, 538.915, 538.958, 539.32

ДИСЕРТАЦІЯ
ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ТА ФОНОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО
СПЕКТРУ В ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ ГРУПИ $A^{II}B^{VI}$

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

_____ А.І. Кашуба

Науковий консультант
Ільчук Григорій Архипович
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів-2024

АНОТАЦІЯ

Кашуба А.І. Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в тонкоплівкових матеріалах групи $A^{II}B^{VI}$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024. – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Міністерство освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2024.

У дисертаційній роботі розв'язується актуальна задача з напівпровідникового матеріалознавства, фізики і технології поверхні, яка стосується синтезу, модифікації та оптико-електронних досліджень тонкоплівкових матеріалів з метою їхнього використання у сонячних елементах та сенсорах. Структурні, оптичні, фононні та електронні властивості тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ залежить від методу осадження, легуючої домішки чи заміщуючої компоненти. В залежності від методу осадження тонкі плівки халькогенідів кадмію (CdSe, CdS) можуть кристалізуватись в кубічній та гексагональній структурі. Проведення легування, або заміщення в даних сполуках ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$) призводить до формування тонких плівок різної кристалічної структури, що залежить від методу осадження та вмісту заміщуючої компоненти. Враховуючи, що в якості активного шару сонячного елемента бажана лише кубічна структура поглинаючого шару, яка є фотоактивною та може перетворювати світло у фотострум, постає перша проблематика яка розглядається в роботі. А саме, осадження тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ кристалізованих в кубічній структурі. Іншою проблематикою, яка виникає в сонячних елементах є неузгодженість ґраток між шарами CdTe і CdS. Дана неузгодженість призводить до виникнення фотоструму, який негативно впливає на роботу та ефективність сонячного елемента. У результаті виникає проблематика зменшення даної неузгодженості ґраток між поглинаючим

шаром та емітером. Дану проблему можливо вирішити шляхом використання в якості поглинаючого шару $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, а в якості емітера – $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Також, оптико-електронні пристрої повинні ефективно працювати за нормальних та нестандартних умов. А саме, такі пристрої повинні працювати за різних тисків, температур та в різних середовищах. Тому, в даній роботі проведено дослідження впливу гідростатичного тиску на оптико-електронні властивості сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ та взаємодія їх поверхні з різними газами (CO , H_2 та NO_2). На основі фононного енергетичного спектру проведено аналіз температурних залежностей термодинамічних параметрів.

В роботі проведено комплексні дослідження фізико-технологічних умов осадження тонких плівок матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ та твердих розчинів на їх основі методами квазізамкненого об'єму, високочастотного магнетронного напилення і хімічного поверхневого осадження. Запропоновано модифікований метод осадження твердих розчинів заміщення на основі матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Розроблено та технічно реалізовано спосіб легування тонких плівок матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, на прикладі тонкої плівки оксиду цинку.

Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок. Виявлено значно вищу оптичну якість тонких плівок осаджених вакуумними методами в порівнянні із методом хімічного поверхневого осадження. Встановлено, що тонкі плівки (CdSe , CdS та $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$) осаджені хімічним методом потребують подальшого термічного відпалу для перекристалізації.

Виявлена зміна складу в таких плівках в порівнянні із завантаженою шихтою (використаною мішенню) для вакуумних методів осадження тонких плівок, що може бути викликано нерівноважністю процесів осадження плівок. За результатами структурного аналізу підтверджено однофазність сполук $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Результати рентген-флуоресцентного аналізу вказують на відсутність домішок в осаджених тонких плівках. За результатами аналізу морфології поверхні

та енергодисперсійного аналізу встановлено рівномірний розподіл хімічних елементів в синтезованих зразках.

Встановлено, що тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з вмістом Se компоненти менше $x \leq 0.3$ кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$), а зразки із вмістом селену вище $x \geq 0.7$ – в гексагональній ($P6_3mc$). Натомість, тонкі плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ кристалізуються в структурі вюртцит ($P6_3mc$) для вмісту сірки $x=0-1$. Встановлено, що тонкі плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x > 0$) кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$).

Проведено комплексний аналіз концентраційної залежності параметрів кристалічної ґратки, розмірів кристалітів, деформацій, щільності дислокації та текстурного коефіцієнта в тонких плівках $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Експериментально визначено трансформацію коефіцієнтів пропускання і відбивання в залежності від товщини плівок, компонентного співвідношення та методу осадження. За результатами аналізу спектральної залежності коефіцієнтів пропускання і відбивання визначено інтегральну величину спектрів та оптичну ширину забороненої зони. Для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ виявлено відхилення від лінійної залежності оптичних параметрів (інтегральної величини пропускання та оптичної ширини забороненої зони). Відхилення від лінійної залежності пов'язане з ефектом об'ємної деформації, перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині та релаксацією позиції іонів в ґратці твердого розчину. Зокрема, дане явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна-Мосса в тонких плівках $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Встановлено, інтегральну величину прогину для оптичної ширини забороненої зони та спін-орбітального розщеплення в тонких плівках $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Виявлено зменшення стріли прогину та величини спін-орбітального розщеплення при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

Оптичні функції (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$, оптичні діелектричні проникності $\epsilon_{1,2}(\lambda)$ і оптична провідність $\sigma(\lambda)$) тонких плівок і їх товщини d були визначені із спектральної залежності коефіцієнта пропускання методом обвідних. Показник заломлення

екстраполювали за допомогою дисперсійних співвідношень Коші та Зелмайера. Дисперсія показника заломлення обговорюється в межах одноосциляторної моделі Вемпла і Ді Доменіко. Спектральну поведінку оптичних діелектричних функцій досліджено в рамках моделі вільних електронів Друде. Визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення n_0 , моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f), відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*), оптичну рухливість (μ_{opt}), питомий оптичний опір (ρ_{opt}) та час релаксації (τ).

Проведено дослідження спектрів низькочастотного відбиття (в області 20–600 cm^{-1} за кімнатної температури) для тонких плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb}$). Виявлено та класифіковано основні смуги відбиття.

Досліджено електронну та фононну зонну структуру, термодинамічні та оптичні властивості сполук групи $A^{II}B^{VI}$ за нормальних умов та при впливу гідростатичного тиску. З використанням методу теорії функціонала густини розраховано дисперсію електронного і фононного енергетичного спектру, щільність електронних і фононних станів, температурну залежність спектрів комбінаційного розсіювання, теплоємність, вільну енергію, ентропію, ентальпію та температуру Дебая. Для дослідження оптичних властивостей використовували комплексну діелектричну функцію $\epsilon(\hbar\omega)$. Визначено спектральну поведінку показника заломлення, коефіцієнта екстинкції і поглинання, оптичних діелектричних функцій та оптичної провідності сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямозонних переходів та динаміку їх зміни в матеріалах групи $A^{II}B^{VI}$.

Представлено результати теоретичних досліджень концентраційної залежності основних оптичних та електронних властивостей. На основі теоретичних розрахунків виявлено, що тверді розчини заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у Γ точці BZ ,

характер якої не змінюється при дії гідростатичного тиску. Встановлено генезис зони провідності та забороненої зони.

Досліджено пружні властивості твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ в рамках теорії функціоналу густини. Модуль Юнга, модуль зсуву, модуль об'ємного стиснення і коефіцієнт Пуассона сполук $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ були розраховані з перших принципів. Проаналізовано залежності пружних властивостей від вмісту заміщуючого елемента (S і Se, відповідно). Згідно правила Францевича та значення коефіцієнта Пуассона матеріали були класифіковані як пластичні. Коефіцієнт анізотропії Зенера та параметр Клеймана розраховуються на основі пружних констант C_{ij} . Також, розраховано концентраційну залежність швидкості поздовжньої і поперечної пружної хвилі та середньої швидкості звуку. На основі середньої швидкості звуку було розраховано концентраційну поведінку температури Дебая.

Розрахунки з перших принципів електронної зонної структури, густини станів і показника заломлення твердих розчинів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ (X= Cu, Ag і Au) оцінені за допомогою узагальненого градієнтного наближення. Було використано функціонал Пердю–Берка–Ернзерхофа. Енергія утворення розрахована за результатами загальної енергії досліджуваних зразків. На основі електронної зонної структури було розраховано ефективну масу електронів і дірок. Обговорено вплив заміщення атомів на електронну провідність і рухливість. Для дослідження оптичних властивостей використовували комплексну діелектричну функцію $\epsilon(\hbar\omega)$. Спектральна поведінка показника заломлення була розрахована на основі діелектричної функції.

Проведено дослідження трансформації електронного енергетичного спектру і оптичних властивостей твердого розчину заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки. Подано результати *ab initio* розрахунків електронних енергетичних спектрів і оптичних функції для тонких плівок твердого розчину $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Концентраційні залежності оптичних переходів в $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, Γ_8^v –

Γ_6^c і $\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$ (рівні в точці Γ зони Брілюєна; підсимволи v і c відповідають валентній зоні та зоні провідності, відповідно), досліджуються та оцінюється величина спінорбітального розчеплення. Показано, що концентраційні залежності енергетичних щілин є квадратичними, з параметром прогину (δ) рівним 0.13 і 0.12 для $\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$, відповідно. Концентраційні залежності оптичних властивостей вивчаються на прикладі показника заломлення при довжині хвилі світла 500 нм.

Взаємодія тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою CO накладає тенденцію до збільшення забороненої зони та трансформації її концентраційної залежності до лінійної. Також виявлено, що описана вище взаємодія відповідає екзотермічному процесу і визначено відповідну енергію адсорбції. Крім того, з'ясовується вплив адсорбція газу CO, що відбувається на поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на їх оптичні функції.

Встановлено трансформацію електронного енергетичного спектру тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ у випадку взаємодії з молекулами H_2 та NO_2 . Досліджено зміну значення ширини забороненої зони в залежності від типу взаємодії $\text{S}(\text{Se})-\text{N}$ та $\text{S}(\text{Se})-\text{H}$. Визначено основні енергетичні параметри та зміну показника заломлення у випадку адсорбції молекул H_2 та NO_2 на поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Ключові слова: тонка плівка, структурний аналіз, морфологія поверхні, елементний аналіз, кристаліти, пропускання, відбиття, показник заломлення, діелектричні функції, енергетичні параметри, електронна енергетична структура, фононна енергетична структура, поверхня, адсорбція, сонячні елементи, сенсори.

ABSTRACT

Kashuba A.I. Transformation of the electron and phonon spectra in thin films based on materials A^{II}B^{VI} group. Qualification scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.18 – physics and chemistry of the surface. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2024. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2024.

The thesis solves an actual problem in semiconductor materials science, physics and surface technology, which concerns the synthesis, modification and optoelectronic research of thin film materials for their use in solar cells and sensors. The behaviour of structural, optical, phonon, and electronic parameters of thin films of materials of the A^{II}B^{VI} group depends on the deposition method, alloying impurity, or substituting component. Depending on the deposition method, thin films of cadmium chalcogenides (CdSe, CdS) can crystallize in a cubic or hexagonal structure. Doping or substitution in these compounds (CdTe_{1-x}Se_x, CdSe_{1-x}S_x, Cd_{1-x}Mn_xTe) leads to the formation of thin films of different crystal structures depending on the deposition method and the content of the substituting component. Considering that only the cubic structure of the absorbing layer, which is photoactive and can convert light into a photocurrent, is desired as the active layer of the solar cell, the first problem that is considered in the paper appears. Namely, the deposition of thin films CdTe_{1-x}Se_x and Cd_{1-x}Mn_xTe crystallized in a cubic structure. Another problem that arises in solar cells is the lattice mismatch between CdTe and CdS layers. This inconsistency leads to the occurrence of photocurrent, which negatively affects the operation and efficiency of the solar cell. As a result, the problem of reducing this lattice mismatch between the absorbing layer and the emitter arises. This problem can be solved by using CdTe_{1-x}Se_x as an absorbing layer, and CdSe_{1-x}S_x as an emitter.

Also, optoelectronic devices must work effectively under normal conditions and under non-standard conditions. Namely, such devices must work under different pressures and in different environments. Therefore, in this work, a study of the effect of hydrostatic

pressure on the optical-electronic properties of compounds of the $A^{II}B^{VI}$ group and the interaction of their surface with various gases (CO , H_2 and NO_2) was carried out.

In the work, comprehensive studies of the physical and technological conditions of deposition of thin films of materials of the $A^{II}B^{VI}$ group and solid solutions based on them were carried out by methods of quasi-closed volume, high-frequency magnetron sputtering and chemical surface deposition. A modified method of precipitation of solid solutions based on materials of the $A^{II}B^{VI}$ group is proposed. A method of alloying thin films of materials of the $A^{II}B^{VI}$ group was developed and technically implemented, using the example of a thin film of zinc oxide.

A structural, elemental and morphological analysis of the deposited thin films was carried out. A significantly higher optical quality of thin films deposited by vacuum methods compared to the method of chemical surface deposition was revealed. It was established that thin films ($CdSe$, CdS and $CdSe_{1-x}S_x$) deposited by the chemical method require further thermal annealing for recrystallization.

A change in the composition of liquid films in comparison with the loaded charge (used target) for vacuum methods of deposition of thin films was revealed, which may be caused by the imbalance of film deposition processes. According to the results of structural analysis, single-phase compounds $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ were confirmed. The results of X-ray fluorescence analysis indicate the absence of impurities in the deposited thin films. According to the results of the analysis of surface morphology and energy-dispersion analysis, a uniform distribution of chemical elements in the synthesized samples was established.

It was established that $CdTe_{1-x}Se_x$ thin films with a Se content of less than $x \leq 0.3$ crystallize in a cubic structure ($F-43m$), and samples with a selenium content above $x \geq 0.7$ crystallize in a hexagonal structure ($P6_3mc$). Instead, $CdSe_{1-x}S_x$ thin films crystallize in the wurtzite structure ($P6_3mc$) for sulfur content $x = 0-1$. It was established that thin films of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x > 0$) crystallize in a cubic structure ($F-43m$).

A comprehensive analysis of the concentration dependence of crystal lattice parameters, crystallite sizes, deformations, dislocation density, and texture coefficient in $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ and $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films was carried out.

The transformation of transmission and reflection coefficients was experimentally determined depending on the thickness of the films, the component ratio and the deposition method. Based on the results of the analysis of the spectral dependence of the transmission and reflection coefficients, the integral value of the spectra and the optical width of the band gap were determined. For $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films, a deviation from the linear dependence of optical parameters (integral transmittance and optical bandgap) was found. The deviation from the linear dependence is associated with the effect of volume deformation, charge redistribution between different bonds in the disordered solid solution, and relaxation of the position of the ions in the lattice of the solid solution. In particular, this phenomenon can be explained by the Burstein-Moss effect in $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films. The integral value of the deflection for the optical band gap and spin-orbit splitting in the $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films has been established. A decrease in the deflection arrow and the value of the spin-orbit decoupling during the transition from a single-crystal sample to a thin film was revealed.

The optical functions (refractive index $n(\lambda)$, absorption coefficient $\alpha(\lambda)$, extinction coefficient $k(\lambda)$, optical permittivity $\varepsilon_{1,2}(\lambda)$ and optical conductivity $\sigma(\lambda)$) of thin films and the thickness d were determined from the spectral dependence of the transmission coefficient by the Swanepoel method. The refractive index was extrapolated using Cauchy and Zellmeier dispersion relations. Refractive index dispersion is discussed within the single-oscillator model of Wemple and Di Domenico. The spectral behavior of the optical dielectric functions was investigated within the Drude model of free electrons. The energy of a single oscillator (E_0), dispersion energy (E_d), refractive index n_0 , moments M_{-1} and M_{-3} of optical spectra, oscillator strength (f), carrier density to effective mass ratio (N_c/m^*), optical mobility (μ_{opt}), optical resistivity (ρ_{opt}) and the relaxation time (τ) were determined.

A study of low-frequency reflection spectra (in the region of 20–600 cm^{-1} at room temperature) for ZnO:*Re* thin films (*Re*= Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb) was conducted. The main reflection bands were identified and classified.

The electronic and phonon band structure, thermodynamic and optical properties of compounds of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group under normal conditions and under the influence of hydrostatic pressure were studied. The dispersion of the electronic and phonon energy spectrum, density of electronic and phonon states, temperature dependence of Raman scattering spectra, heat capacity, free energy, entropy, enthalpy and Debye temperature were calculated using the density functional theory method. The complex dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega)$ was used to study the optical properties. The spectral behaviour of the refractive index, extinction and absorption coefficient, optical dielectric functions, and optical conductivity of compounds of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group were determined. The volume deformation potential, first- and second-order pressure derivatives for direct-band and non-direct-band transitions and the dynamics of their change in materials of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group were calculated.

The results of theoretic studies of the concentration dependence of the main optical and electronic properties are presented. On the basis of theoretical calculations, it was found that solid substitution solutions of compounds of the $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ group are characterized by a direct forbidden gap localized at the Γ point of BZ and do not change under the action of hydrostatic pressure. The genesis of the conduction band and band gap has been established.

The elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ and $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ substitution solid solutions were investigated within the framework of the density functional theory. Young's modulus, shear modulus, bulk modulus, and Poisson's ratio of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ and $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ compounds were calculated from first-principles. The dependence of the elastic properties on the content of the substituting element (S and Se, respectively) was analyzed. According to Frantsevich's rule and the value of Poisson's ratio, the materials were classified as plastic. The Zener anisotropy coefficient and the Kleiman parameter are calculated on the basis of

the elastic constants C_{ij} . Also, the concentration dependence of the speed of the longitudinal elastic wave, the speed of the transverse elastic wave and the average speed of sound was calculated. Based on the average speed of sound, the concentration behaviour of the Debye temperature was calculated.

The theoretical first-principle calculations of the electronic band structure, density of states, and refractive index of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{and Au}$) solutions are estimated by the generalized gradient approximation (GGA). A Perdew–Burke–Ernzerhof functional (PBE) was utilized. Formation energy is calculated based on the results of the total energy of the study samples. The effective mass of the electrons and holes was calculated based on the electronic band structure. The influence of atom substitution on electron conductivity and mobility is discussed. To study the optical properties was use a complex dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega)$. The spectral behaviour of the refractive index was calculated based on the dielectric function.

A study of the transformation of the electronic energy spectrum and optical properties of the $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid solution during the transition from a single-crystal sample to a thin film was carried out. *Ab initio* calculations of the electronic energy spectra and optical functions for the thin films of solid-state solution $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ are present. Concentration dependences of the energy gaps associated with the main optical transitions in $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\Gamma_8^v - \Gamma_6^c$ and $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ (levels in the Γ point of Brillouin zone; v and c subsymbols correspond to the valence band and conduction band, respectively), are studied and a spin–orbit decoupling is evaluated. It is demonstrated that the concentration dependences of these energy gaps are quadratic, with a characteristic ‘bending’ parameter equal to 0.13 and 0.12, respectively, for the $\Gamma_8^v - \Gamma_6^c$ and $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ transitions. The concentration dependences of optical properties are mainly studied on the example of refractive index at the light wavelength 500 nm.

Interaction of the thin films with CO imposes a tendency to increasing bandgap and transforming its concentration dependence to linear one. It is also revealed that the above interaction corresponds to exothermic adsorption processes and the corresponding

adsorption energy is determined. Moreover, we elucidate the influence of adsorption of CO gas occurring on the surface of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films on their optical functions.

The transformation of the electronic energy spectrum of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films in the case of interaction with H_2 and NO_2 molecules was established. The change in the value of the band gap depending on the type of S(Se)–N and S(Se)–H interaction was investigated. The main energy parameters and the change in the refractive index in the case of absorption of H_2 and NO_2 molecules on the surface of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ thin films were determined.

Keywords: thin film, X-ray diffraction analysis, surface morphology, elemental analysis, crystallites, transmission, reflection, refractive index, dielectric functions, energy parameters, electronic energy structure, phonon energy structure, surface, absorption, solar cells, sensors.

**ПЕРЕЛІК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ЯКІ ВІДОБРАЖАЮТЬ ОСНОВНІ
РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ**

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

1. Refractive index and optical dielectric function of CdTe_{0.9}Se_{0.1} thin film obtained by quasi close-space sublimation method / **A. Kashuba**, H. Ilchuk, I. Semkiv, I. Kuno, N. Pokladok, N. Ukrainets // *Functional Materials*. 2023. Vol. 30, № 3. P. 332–337.

DOI: <https://doi.org/10.15407/fm30.03.332>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, встановлення спектральної залежності показника заломлення та аналіз отриманих результатів.

2. *Ab initio* studies of elastic properties of the cubic solid-state CdTe_{1-x}Se_x solutions / **A.I. Kashuba** // *J. Phys. Stud.* 2023. Vol. 27, № 2. P. 2601(7).

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.27.2601>

3. Influence of metal atom substitution on the electronic and optical properties of solid-state Cd_{0.75}X_{0.25}Te (X= Cu, Ag and Au) solutions/ **A.I. Kashuba** // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, № 1. P. 92–101.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.92-101>

4. *Ab initio* studies of elastic properties of CdSe_{1-x}S_x solid state solution / I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, N.Yu. Kashuba, M.V. Solovyov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2023. Vol. 15, № 2. P. 02014(7).

DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(2\).02014](https://doi.org/10.21272/jnep.15(2).02014)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок концентраційної залежності пружних модулів та проведення їхнього аналізу.

5. Optical properties of CdSe thin films with different thicknesses obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering/ **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, I.V. Semkiv,

B. Andriyevsky, Y.M. Storozhuk, R.Y. Petrus // *Romanian Journal of Physics*. 2023. Vol. 68, № 5–6. P. 204(17).

Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання спектрів пропускання та відбивання, осадження плівок, а також інтерпретація одержаних результатів.

6. *Ab initio* studies of the gas adsorption on the surface CdSe_{1-x}S_x ultra-thin films/
A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, N.Y. Kashuba // *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13, № 10. P. 6749–6759.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02771-z>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення розрахунків енергетичних діаграм, інтерпретація теоретичних розрахунків.

7. Concentration dependences of electronic band structure of CdSe_{1-x}S_x thin films/
A.I. Kashuba, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, T.S. Malyi, R.Y. Petrus // *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13, № 7. P. 4761–4770.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02613-4>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок та побудова енергетичних діаграм та спектрів оптичних констант, інтерпретація теоретичних розрахунків.

8. Pressure effect on the electronic spectra of CdSe and CdS / **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv, R.R. Guminilovych // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. Vol. 751, № 1. P. 5812–5818.

DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073527>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок енергетичних діаграм, встановлення залежностей енергетичних рівнів від тиску, інтерпретація теоретичних розрахунків.

9. First-principle calculations of electron, phonon, optic and thermodynamic properties of CdSe and CdS crystals/ **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, V.M. Kordan, S.V. Shyshkovskiy // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2022. Vol. 24, № 9–10. P. 477–486.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок фононного енергетичного спектру, інтерпретація теоретичних розрахунків.

10. Calculation of the vibrational spectra of CdSe and CdS crystals with zinc blende structure / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, S.V. Shyshkovskiy // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62, № 9. P. 5812–5818.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.495>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок фононного енергетичного спектру та термодинамічних властивостей, інтерпретація теоретичних розрахунків.

11. Electron, phonon, optical and thermodynamic properties of CdTe crystal calculated by DFT / H.A. Ilchuk, L.I. Nykyruy, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, M.V. Solovyov, B.P. Naidych, V.M. Kordan, L.R. Deva, M.S. Karkulovska, R.Y. Petrus // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, № 2. P. 261–269.

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.261-269>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок електронного енергетичного спектру та оптичних властивостей, інтерпретація теоретичних розрахунків.

12. Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films / **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, E.O. Zmiyovska // *Applied Nanoscience*. 2022. Vol. 12, № 3. P. 335–342.

DOI: [10.1007/s13204-020-01635-0](https://doi.org/10.1007/s13204-020-01635-0)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання та його аналіз, розрахунок електронного енергетичного спектру, інтерпретація експериментальних і теоретичних розрахунків.

13. Вплив тиску на електронний енергетичний спектр кристалу сульфїду кадмію зі структурою сфалерит / **А.І. Кашуба**, Б. Андрієвський, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, М.С. Каркульовська, Р.Ю. Петрусь // *Журнал фізичних досліджень*. 2022. Т. 26, № 1. С. 1701-1–1701-6.

DOI: 10.30970/jps.26.1701

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок енергетичних діаграм, встановлення залежностей енергетичних рівнів від тиску, інтерпретація теоретичних розрахунків.

14. First-principle calculations of band energy structure of CdSe_{0.5}S_{0.5} solid state solution thin films / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, Y.M. Storozhuk // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 52–56.

DOI: 10.15330/pcss.23.1.52-56

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок електронного енергетичного спектру, інтерпретація теоретичних розрахунків.

15. Electronic band structure of cubic solid-state CdTe_{1-x}Se_x solutions / H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, O.S. Kushnir, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, R.Yu. Petrus // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2021. Vol. 22, № 2. P. 101–109.

DOI: 10.3116/16091833/22/2/101/2021

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок електронного енергетичного спектру, інтерпретація теоретичних розрахунків.

16. Electronic structure and elastic properties of $\text{Cd}_{16}\text{Se}_{15}\text{Te}$ solid state solution: first principles study / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Condensed Matter Physics*. 2021. Vol. 24, № 2. P. 23702-1–23702-10.

DOI: [10.5488/CMP.24.23702](https://doi.org/10.5488/CMP.24.23702)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок пружних постійних та швидкостей звуку, інтерпретація теоретичних розрахунків.

17. Optical and dispersion parameters of the Al-doped ZnO Thin film / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 04006-1–04006-7.

DOI: [10.21272/jnep.13\(4\).04006](https://doi.org/10.21272/jnep.13(4).04006)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання та його аналіз, розрахунок спектральної поведінки оптичних функцій, інтерпретація експериментальних результатів.

18. Optical properties of Al-doped ZnO thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / **A. Kashuba**, H. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Dzikovskyi // *Modern Physics Letters B*. 2021. Vol. 35, № 11. P. 2150189.

DOI: [10.1142/S021798492150189X](https://doi.org/10.1142/S021798492150189X)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання, осадження плівок, інтерпретація експериментальних результатів.

19. Розмірний ефект у тонких плівках CdS / Г.А. Ільчук, **А.І. Кашуба**, Р.Ю. Петрусь, І.В. Семків, В.М. Кордан // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2021. Т. 19, № 1. С. 139–146.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання, осадження плівок, інтерпретація експериментальних результатів.

20. Growth, crystal structure and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films prepared by quasi close-space sublimation method / R. Petrus, H. Ilchuk, **A. Kashuba**, I. Semkiv, N. Ukrainets // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2021. Vol. 717, № 1. P. 128–135.

DOI: 10.1080/15421406.2020.1860538

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектрів оптичного пропускання, відбивання і поглинання, інтерпретація експериментальних результатів.

21. Elastic properties of CdTe_{1-x}Se_x (x= 1/16) solid solution: First principles study / H.A. Ilchuk, D.V. Korbutyak, **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.M. Kupchak, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2020. Vol. 23, № 4. P. 355–360.

DOI: 10.15407/SPQEO23.04.355

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок пружних постійних, інтерпретація теоретичних розрахунків.

22. Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення CdSe_{1-x}S_x / Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, Р.Ю. Петрусь, І.В. Петрович, І.В. Семків, **А.І. Кашуба** // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2020. Т. 18, № 1. С. 59–75.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок електронних енергетичних спектрів та встановлення концентраційних залежностей, інтерпретація теоретичних розрахунків.

23. Optical properties of CdMnTe film: experimental and theoretical aspects / H. Ilchuk, E. Zmiiovska, R. Petrus, I. Semkiv, I. Lopatynskiy, **A. Kashuba** // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, № 1. P. 01027-1 (4pp).

DOI: [10.21272/jnep.12\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01027)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок оптичних, експериментальне вимірювання спектрів оптичного пропускання, інтерпретація експериментальних і теоретичних результатів.

24. Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe / R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, V.M. Sklyarchuk, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, № 6. P. 06042 (5pp).

DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок електронних енергетичних спектрів та встановлення концентраційних залежностей, інтерпретація теоретичних розрахунків.

Статті у реферованих фахових виданнях:

1. Pressure effect on the electronic spectra of CdTe crystal calculated by DFT / **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2022. Вип. 59. P. 3–14.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.59.2022.3>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок енергетичних діаграм, встановлення залежностей енергетичних рівнів від тиску, інтерпретація теоретичних розрахунків.

2. Синтез, структура та оптичні властивості полікристалів і тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, В.М. Кордан, Р.Ю. Петрусь // *Наукові нотатки*. 2022. Вип. 74. С. 94–101.

DOI: [10.36910/775.24153966.2022.74.16](https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.74.16)

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектрів оптичного пропускання, розрахунок і аналіз структурних параметрів, інтерпретація експериментальних результатів.

3. Вплив легування алюмінієм на кінетичні властивості тонких плівок оксиду цинку / **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Р.Ю. Петрусь, Н.Ю. Кашуба, Н.А. Українець // *Вимірjувальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2021. Вип. 1(67). С. 82–96.

DOI: <https://doi.org/10.31891/2219-9365-2021-67-1-13>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання, інтерпретація експериментальних результатів.

4. Осадження та оптична характеристика тонких плівок телуриду кадмію / С.А. Першина, **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Я.М. Сторожук, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2021. Вип. 58. С. 3–15.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.3>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектру оптичного пропускання, осадження плівок, інтерпретація експериментальних результатів.

5. Фізико-технологічні умови осадження тонких плівок халкогенідів кадмію методом ХПО, КЗО та ВЧ- магнетронного напилення / Г.А. Ільчук, **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Р.Р. Гумінілович // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2023. Вип. 60. Р. 101–115.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.60.2023.101>

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення осадження тонких плівок, інтерпретація експериментальних вимірювань.

Патенти України:

1. Пат. № 143137 Україна, МПК H01L 27/14 (2006.01). Система сублимації в замкненому об'ємі для осадження варізонних напівпровідникових матеріалів A^2B^6 / Ільчук Г.А., Круковський С.І., Петрусь Р.Ю., Семків І.В., **Кашуба А.І.**, Змійовська Е.О. Заявник і власник – Національний університет "Львівська політехніка". – № u202000985, заявл. 17.02.2020; опубл. 10.07.2020, Бюл. №13.

Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, запропоновано модель комірки для джерела.

2. Патент на корисну модель України. Датчик температури / **Кашуба А.І.**, Франів А.В., Куньо І.М., Бовгира О.В. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201911253; заявл. 19.11.2019; опубл. 12.05.2020, Бюл. № 9.

Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, проводив експериментальні дослідження.

Розділи монографії:

1. Directional Synthesis of CdX (X = S, Se, and Te) Thin Films for Solar Cell Application / H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics, Vol 247. Springer, Cham., 2020. P. 117–128. (*Scopus*)

ISBN: 978-3-030-52267-4

DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_9

Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, узагальнено електронні енергетичні спектри і їх основні параметри.

Монографії:

2. Multifunctional materials for electronics based on cadmium chalcogenides thin films: колективна монографія / H. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, **A. Kashuba**. – Lviv: Publishing house "Levada", 2021. 162 p. (*Рекомендовано Вченою радою Національного університету "Львівська політехніка" (Протокол № 73 від 27.04.2021 р.)*)

ISBN: 978-617-8070-03-8

Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, узагальнено оптично-електронних властивостей тонких плівок халькогенідів кадмію.

3. Basic physical properties of thin films of cadmium chalcogenides / **A. Kashuba**, I. Semkiv, O. Kushnir. Riga, Latvia: LAP Lambert Academic Publishing, 2021. 136 p.

ISBN: 978-620-3-58280-2

Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, узагальнено оптичних властивостей тонких плівок халькогенідів кадмію.

4. Physical properties of layered crystals with cation substitution / **A. Kashuba**. – Beau Bassin, Mauritius: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 57 p.

ISBN: 978-613-9-99285-0

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science:

1. **Kashuba A.**, Kushnir O., Ilchuk H., Andriyevsky B., Semkiv I., Petrus R. *Ab initio* calculations of electronic band structure, optical and elastic parameters of solid-state CdTe–CdSe solutions // Electronics and information technologies : proceedings of 2021 IEEE 12th International conference ELIT (Lviv, Ukraine, May 19–21, 2021). – 2021. – С. 154–158. (*Scopus*)

DOI: 10.1109/ELIT53502.2021.9501155

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок пружних постійних, інтерпретація теоретичних розрахунків.

Матеріали та тези доповідей на конференціях:

2. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Rudysh M., Semkiv I., Ilchuk H., Shchepanskyi P. Refractive index of CdTe_{1-x}Se_x thin films estimated by Swanepoel's method // VI Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (11-15 September 2023, Częstochowa, Poland). – 2023. – P. 68.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі та обробка результатів вимірювань.

3. **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Соловійов М.В. Спектральна поведінка показника заломлення тонких плівок CdSe // «Оптика і спектроскопія кристалів»: матеріали наукового семінару присвяченого 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 8 грудня 2022 р.). – 2022. – С. 43–45.

Особистий внесок здобувача: обробка результатів вимірювань.

4. **Kashuba A.I.**, Andriyevsky B., Ilchuk H.A., Semkiv I.V., Kashuba N.Y. Optical gap bowing parameter and spin-orbit splitting in $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ultra-thin films // Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023) (16-19 August 2023, Bukovel, Ukraine). – 2023. – P. 366.

Особистий внесок здобувача: проведення осадження тонких плівок, вимірювання та обробка результатів вимірювань.

5. **Кашуба А.** Синтез та оптичні властивості тонких плівок твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА–2023»: тези доповідей (Львів, 16–18 травня 2023 р.). – 2023. – С. А3.

6. **Kashuba A.I.**, Andriyevsky B. Growth and crystal structure of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x > 0.75$) thin films prepared by the method of high-frequency magnetron sputtering // III International advanced study conference «Condensed matter and low temperature physics» (Kharkiv, 5-11 June, 2023). – 2023. – P. 164.

Особистий внесок здобувача: проведення осадження тонких плівок та обробка результатів вимірювань.

7. **Kashuba A.**, Semkiv I., Kuno V., Kashuba N., Storozhuk Y. Elastic properties of cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions Молодіжна наука заради миру та розвитку: збірник матеріалів міжнародної науково-практичної конференції, присвячена Всесвітньому дню науки (Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.). – 2022. – С. 341–345.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

8. **Kashuba A.**, Ilchuk H., Semkiv I., Solovyov M. Elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid state solution // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2022: тези доповідей, (Львів, 18–20 жовтня 2022 р.). – 2022. – С. А2.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

9. **Kashuba A.I.**, Semkiv I.V., Andriyevsky B., Ilchuk H.A., Kashuba N.Y., Petrus R.Y. *Ab initio* studies of the gas adsorption on the surface $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ultra-thin films // Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022) (25-27 August 2022, Lviv, Ukraine). – 2022. – P. 373.

Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

10. **Кашуба А.І.**, Ільчук Г.А., Семків І.В., Височанська Е.О., Соловійов М.В. Синтез, структура та оптичні властивості полікристалів і тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених (Луцьк, 21–22 жовтня 2022 р.). – 2022. – С. 13–14.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

11. **Kashuba A.I.**, Semkiv I.V., Ilchuk H.A., Kashuba N.Y., Ukrainets N.A., Petrus R.Y. Pressure effect on the electronic spectra of cadmium telluride crystal calculated by DFT level // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2022 р.). – 2022. – P. 12–13.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

12. Ільчук Г.А., Височанська Е.О., **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Соловійов М.В., Петрусь Р.Ю. Структура та аналіз поверхні твердих розчинів заміщення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2022 р.). – 2022. – С. 39–40.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу зразків.

13. Ilchuk H, Petrus R., Semkiv I., **Kashuba A.** Optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films obtained by the quasi close-space sublimation method // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.). – 2021. – P. 52–53.

Особистий внесок здобувача: проведення аналізу оптичних вимірювань.

14. **Kashuba A.I.**, Ilchuk H.A., Andriyevsky B., Petrus R.Y., Semkiv I.V., Guminilovych R.R. Pressure effect on electron spectra of CdSe and CdS // Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): book of abstract international research and practice conference (25–27 August 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 312.

Особистий внесок здобувача: проведення аналізу оптичних вимірювань.

15. **Kashuba A.I.**, Petrus R.Y., Ilchuk H.A., Semkiv I.V., Andriyevsky B., Piasecki M., Kashuba N.Y., Malyi T.S. Influence of the thickness on optical properties of CdSe thin films // Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): book of abstract International research and practice conference (25–27 August 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 311.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

16. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Shyshkovskiy S. Calculation of the vibrational spectra of CdSe and CdS crystals with zinc blende structure // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 р.). – 2021. – P. 166.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

17. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Storozhuk Ya. First-principle calculations of band energy structure of CdSeS solid state solution thin films // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 р.). – 2021. – P. 145.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

18. **Kashuba A.**, Guminilovych R., Ilchuk H., Andriyevsky B., Kordan V., Semkiv I., Petrus R., Malyi T. Effect of annealing on optical properties of cadmium sulfide thin films // Condensed matter and low temperature physics 2021: program and book of abstracts II International advanced study conference (6–2 June 2021, Kharkiv). – 2021. – P. 94.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

19. **Kashuba A.**, Petrus R., Andriyevsky B., Piasecki M. Influence of the thickness on optical properties of cadmium sulfide thin films // Middle European cooperation in statistical physics MECO46: book of abstracts 46th International conference (11–13 May 2021, Riga, Latvia). – 2021. – P. 85.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

20. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Pershyna S. Electron and phonon spectra of CdSe and CdS crystals // Materials science and surface engineering (MSSE2021): proceedings international young scientists conference (22–24 September 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 64–67.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.

21. **Kashuba A.** Effect of Al doping on the optical band gap of ZnO thin film // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-

технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.). – 2021. – Р. 56–57.

22. **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Ільчук Г.А., Петрусь Р.Ю. Оптиелектронні параметри тонких плівок ZnO:Al // «Лашкарівські читання – 2021» з міжнародною участю: збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 5–7 квітня 2021 р.). – 2021. – С. 4–5.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу, оптичних вимірювань та їх аналіз.

23. Першина С.А., **Кашуба А.І.**, Семків І.В. Осадження та оптична характеристика тонких плівок телуриду кадмію // ЕВРИКА–2021: тези доповідей міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (Львів, 18–20 травня 2021 р.). – 2021. – С. В5.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

24. **Kashuba A.**, Ilchuk H., Petrus R., Semkiv I., Zmiiovska E. Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020): abstract book International research and particle conference (26–29 August 2020, Lviv, Ukraine). – 2020. – P. 309.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу, оптичних вимірювань та теоретичних розрахунків.

25. **Kashuba A.**, Ilchuk H., Petrus R., Andriyevsky B., Bovgyra O., Semkiv I., Kovalenko M., Dzikovskyi V. Growth, crystal structure and optical properties of Al-doped ZnO thin films // Electronic processes in organic and inorganic materials: abstracts of the XII International conference (1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi). – 2020. – P. 66.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

26. Petrus R., Ilchuk H., **Kashuba A.**, Semkiv I., Ukrainets N. Growth, crystal structure and optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films prepared by quasi close-space sublimation method // Electronic processes in organic and inorganic materials: abstracts of the XII International conference (1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi). – 2020. – P. 78.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.

27. Петрусь Р.Ю., Ільчук Г.А., **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Височанська Е.О., Українець Н.А. Плівки твердого розчину CdTeSe , вирощені методом квазізамкненого об'єму // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VI Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2020 р.). – 2020. – С. 13–14.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу.

28. Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., **Kashuba A.**, Zmiiovska E. Optical and electronic characteristics of the CdMnTe solid solution // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 20–25 травня 2019 р.). – 2019. – P. 330.

Особистий внесок здобувача: проведення синтезу, оптичних вимірювань та теоретичних розрахунків.

29. Семків І.В., Ільчук Г.А., **Кашуба А.І.**, Петрусь Р.Ю., Змійовська Е.О. Вплив концентрації Mn на ширину забороненої зони твердого розчину заміщення CdMnTe // 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (Львів, 13–14 листопада 2018 р.). – 2018. – С. 65.

Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	34
ВСТУП.....	35
РОЗДІЛ 1. ВІДПРАЦЮВАННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК БІНАРНИХ СПОЛУК $A^{II}B^{VI}$ І ТРЗ НА ЇХ ОСНОВІ.....	48
1.1. Фізико-хімічні основи технології осадження напівпровідникових плівок групи $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі методом КЗО.....	49
1.2. Фізико-хімічні основи технології осадження напівпровідникових плівок групи $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі методом ВЧ- напилення.....	52
1.3. Фізико-хімічні основи технології одержання напівпровідникових плівок групи $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі методом ХПО.....	54
1.4. Фізико-хімічні основи технології одержання напівпровідникових плівок ТРЗ групи $A^{II}B^{VI}$ модифікованим методом КЗО.....	56
РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТРЗ $A^{II}B^{VI}$	63
2.1. Структура і морфологія поверхні тонких плівок ТРЗ $A^{II}B^{VI}$ осаджених методом ХПО.....	64
2.2. Структура і морфологія поверхні тонких плівок ТРЗ $A^{II}B^{VI}$ осаджених методом КЗО.....	68
2.3. Структура і морфологія поверхні тонких плівок ТРЗ $A^{II}B^{VI}$ напилених методом ВЧ- манетронного осадження.....	77
2.4. Структура і морфологія поверхні легованих тонких плівок ZnO.....	90
РОЗДІЛ 3. ТРАНСФОРМАЦІЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК ТРЗ $A^{II}B^{VI}$	99
3.1. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом ВЧ- манетронного напилення.....	105
3.2. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом КЗО.....	136

3.3. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом ХПО.....	150
3.4. Оптичні властивості легованих тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$	153
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННИЙ ТА ФОНОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР СПОЛУК	
ГРУПИ $A^{II}B^{VI}$	167
4.1. Електронний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюрцит при нормальних умовах та при високих тисках	167
4.2. Електронний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит при нормальних умовах та при високих тисках	174
4.3. Фононний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюрцит	185
4.3.1. Термодинамічні властивості сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюрцит	189
4.4. Фононний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит.....	191
4.4.1. Термодинамічні властивості сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит.....	194
РОЗДІЛ 5. ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ, ОПТИЧНИХ ТА МЕХАНІЧНИХ	
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРЗ $A^{II}B^{VI}$	198
5.1. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	199
5.1.1. Спектральна поведінка оптичних властивостей ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	204
5.1.2. Пружні постійні ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	205
5.2. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$...	218
5.2.1. Оптичні властивості ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$	228
5.2.2. Пружні постійні ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$	230
5.3. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $Cd_{1-x}Mn_xTe$..	238
5.3.1. Оптичні властивості ТРЗ $Cd_{1-x}Mn_xTe$	243
5.4. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu,$ Ag та Au)	244

5.4.1. Динаміка зміни показника заломлення в ТРЗ $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$ ($X= Cu, Ag$ та Au)	256
РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ТОНКИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК $CdSe_{1-x}S_x$ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ЇХ ПОВЕРХНІ З ГАЗАМИ.....	258
6.1. Трансформація електронного енергетичного спектру тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	261
6.2. Адсорбція CO - газу на поверхню тонкої плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	265
6.2.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ при взаємодії з CO -газом.....	270
6.3. Адсорбція H_2 - газу на поверхню тонкої плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	274
6.3.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ при взаємодії з H_2	279
6.4. Адсорбція NO_2 - газу на поверхню тонкої плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$	281
6.4.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ при взаємодії з NO_2	286
ВИСНОВКИ.....	290
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	297
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.....	322
ДОДАТОК Б. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК ГРУПИ $A^{II}B^{VI}$ ЯКІ ДОПОВНЮЮТЬ ОСНОВНУ ЧАСТИНУ РУКОПІСУ.....	334

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КЗО – квазізамкнений об'єм;

ВЧ – магнетронне осадження – високочастотне магнетронне осадження;

ХПО – хімічне поверхневе осадження;

ТРЗ – твердий розчин заміщення;

XRD – X-ray diffraction / рентгенівська дифракція;

XRF – X-ray fluorescence spectroscopy / рентгенофлуоресцентний аналіз;

EDX – energy dispersive X-ray analysis / енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

DFT – density-functional theory / теорії функціоналу щільності;

GGA – generalized gradient approximation / узагальнена градієнтна апроксимація;

BZ – Brillouin zone / зона Бріллюена;

RS – Raman spectra / спектри комбінаційного розсіювання світла;

ІЧ – інфрачервона область;

IR – Infrared spectra / ІЧ спектри;

SO – spin-orbital split / спін-орбітальне розчеплення;

ВСТУП

Актуальність теми

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

Зокрема, полікристалічні шари представляють великий інтерес для розробників недорогих сонячних елементів для наземного застосування. Широке використання полікристалічних напівпровідників в електроніці тривалий час було обмежено наявністю численних протяжних дефектів, таких як межі зерен або дислокації. Однак, поточний прогрес у розробці цих матеріалів призвів до ситуації, коли полікристалічність матеріалів є радше надією на майбутнє, ніж проблемою. Як приклад, межі зерен у таких напівпровідниках виявляють специфічні електричні та рекомбінаційні характеристики, які можна використовувати в ряді пристроїв. Ці межі зерен відіграють роль ефективного внутрішнього геттера, що сприяє видаленню залишкових домішок і точкових дефектів з об'єму матеріалу. Ця властивість міжзернових границь може бути використана для покращення експлуатаційних характеристик відповідних напівпровідникових електронних пристроїв і, зокрема, їх термічної та радіаційної стійкості.

Тонкі плівки халькогенідів кадмію представляють велику групу $A^{II}B^{VI}$ кристалічних матеріалів, які демонструють напівпровідникову поведінку. Ці матеріали охоплюють велику та важливу область досліджень через їх широкий потенціал застосування в різних областях оптоелектронних пристроїв.

CdTe є одним з провідних сполук для виробництва економічно ефективних фотоелектричних пристроїв другого покоління. Сонячні елементи на основі CdTe привертають значну увагу дослідників, оскільки CdTe характеризується прямою забороненою зоною з енергетичною смугою пропускання ~ 1.46 eV і високим поглинанням (понад 10^5 см⁻¹). Це робить його чудовим світлопоглинаючим шаром для сонячних елементів.

При формуванні високоефективних гетеропереходів на основі *p*-CdTe переважно використовується сульфід кадмію (CdS), як оптичне «вікно» для сонячних батарей. CdS характеризується високим поглинанням і високою фотопровідністю у видимій області. Це пов'язано з тим, що CdS є прямозонним напівпровідником і, відповідно, характеризується прямими міжзонними оптичними переходами. Його ширина забороненої зони при кімнатній температурі становить ~ 2.42 eV. Електричні властивості CdS характеризуються питомим опором близько 10^6 Ом см і *n*-типом провідності.

CdS кристалізується в кубічній та гексагональній фазі, залежно від вибору методу його синтезу та конкретних параметрів росту. У сонячних елементах на основі CdTe/CdS товщина шару CdS в більшості випадків становить близько 150–300 нм. Тоді фотогенеровані носії заряду майже повністю рекомбінують всередині плівки CdS і не генерують фотострум. Завдяки високому поглинанню світла плівками CdS в структурі не виникає фотоструму. Тому для виготовлення високоефективних сонячних елементів на основі CdTe бажано використовувати плівки CdS товщиною менше 100 нм.

Також, на виникнення фотоструму негативно впливає неузгодженість ґраток між шарами CdTe і CdS. Незважаючи на утворення твердих розчинів CdS_{*x*}Te_{1-*x*} (CdTe_{*x*}S_{1-*x*}) між шарами CdTe та CdS, які зменшують невідповідність ґратки, висока щільність дефектів спричиняє втрату ефективності. Використання CdSe може бути альтернативним вирішенням проблем, що виникає в з'єднанні CdTe/CdS. Тому в останні роки твердий розчин CdTe_{1-*x*}Se_{*x*} є одним із найперспективніших матеріалів

для вдосконалення сонячних елементів. Тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ потрібного складу можна синтезувати різними методами (випаровуванням у високому вакуумі певних елементів, або твердого розчину на їх основі; спільним випаровуванням CdTe та CdSe ; сублімацією в замкненому просторі; осадження методом гарячої стінки; молекулярно-променевою епітаксією; електроосадження та іншими методами). $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізується в кубічній (цинкова обманка) і гексагональній (вюрцит) структурі, в основному залежно від вибору методу його синтезу та конкретних параметрів росту. Але для застосування в якості активного шару сонячного елемента бажана лише кубічна структура $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, оскільки вона є фотоактивною та може перетворювати світло у фотострум, тоді як гексагональна структура не є фотоактивною.

Незважаючи на значний обсяг наукових публікацій у цій галузі, зокрема щодо досліджень монокристалічних бінарних сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зазначена проблема синтезу тонких плівок твердих розчинів на основі заявлених матеріалів та пошук більш ефективних структур для оптоелектронних систем (насамперед для сонячної енергетики) потребує додаткового вивчення. Тому, встановлення загальних закономірностей та особливостей впливу методів синтезу на структурні, морфологічні, оптичні, електронні та сенсорні властивості тонких плівок ТРЗ на основі сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, для підвищення ефективності оптоелектронних пристроїв на їх основі, є актуальним напрямом функціонального матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка» та відповідно до тематики держбюджетних та господарчо-договірних науково-дослідних робіт:

– «Сонячні елементи на основі варізонних структур A^2B^6 та A^3B^5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами» (номер державної реєстрації 0117U004448, термін виконання 2017–2018 р.);

- «Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень» (номер державної реєстрації 0116U008071, термін виконання 2016–2018 р.);
 - «Формування варізонних плівкових структур на основі $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей» (номер державної реєстрації 0119U002247, термін виконання 2019–2021 р.);
 - «Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськітів» (номер державної реєстрації 0119U002205, термін виконання 2019–2021 р.);
 - «Ефективні тонкоплівкові газові сенсори на основі сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ » (номер державної реєстрації 0121U108649, термін виконання 2021–2023 р.);
 - «Хаотичні стани в модульованих системах» (номер державної реєстрації 0122U001693, термін виконання 2022–2024 р.);
 - «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (номер державної реєстрації 0123U100599, термін виконання 2023–2025 р.);
 - «Формування та оптимізація властивостей плівкових структур на основі твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ для оптоелектронних систем» (номер державної реєстрації 2022.01/0163, термін виконання 2023–2024 р.);
 - Договір № 1031 «Визначення параметрів електрохімічних комірок та батареї суперконденсаторів на їх основі» (2018–2019 р.). (Національний університет «Львівська політехніка» – ТЗОВ «АПОВЕРКЕП» (в рамках Project No. 730798, Call: H2020-FTIPilot-2016)).
 - Договір № 80 «Дослідження характеристик батареї суперконденсаторів за різних умов експлуатації» (15.04.2019–27.06.2019 р.). (Національний університет «Львівська політехніка» – ТЗОВ «АПОВЕРКЕП» (в рамках Project No. 730798, Call: H2020-FTIPilot-2016)).
- Дисертант був керівником науково-дослідної роботи, брав участь у дослідженнях та підготовленні проміжних і заключних звітів.

Мета і завдання дослідження:

Мета дисертації полягає в розробленні фізичних основ осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ і з'ясування закономірностей трансформації їх оптичних, електронних, фононних та сенсорних властивостей.

Для досягнення поставленої мети потрібно було розв'язати такі наукові завдання:

- удосконалити та оптимізувати методи синтезу тонких напівпровідникових плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та легованих плівок оксиду цинку) з використанням методів конденсації у квазізамкнутому об'ємі, високочастотного магнетронного розпилення та хіміко-поверхневого осадження;

- провести комплексні дослідження структурних властивостей, морфології поверхні, елементного складу та їх компонентного розподілу на поверхні тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$, у тому числі встановити вплив технологічних умов осадження на ці властивості;

- розробити новий спосіб легування тонких плівок оксиду цинку з метою формування провідного шару, який може бути використано в сонячному елементі;

- дослідити спектральні властивості основних оптичних функцій (коефіцієнта пропускання, відбивання, поглинання, екстинкції, показника заломлення і оптичних діелектричних функцій) та фундаментальних оптичних і електричних параметрів тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та легованих плівок оксиду цинку;

- встановити вплив гідростатичного тиску на електронний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих у різних структурних типах (сфалерит та вюртцит);

- провести розрахунки фононних енергетичних спектрів та основних термодинамічних властивостей сполук групи $A^{II}B^{VI}$;

- дослідити трансформацію електронних енергетичних спектрів та оптичних властивостей тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а також встановити

зміни їх фізичних властивостей, які відбуваються в процесі переходу від масивних кристалів до тонких плівок;

– встановити вплив взаємодії поверхні тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ і $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулами газів (CO , NO_2 та H_2) на трансформацію їх електронного енергетичного спектра та оптичних властивостей;

– визначити оптимальні концентраційні співвідношення для подальшого їх використання у приладних структурах.

Об'єктом дослідження є процеси осадження тонких напівпровідникових плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і легованих плівок оксиду цинку) та трансформація їх оптичних властивостей та електронних параметрів залежно від компонентного складу.

Предметом дослідження є взаємозв'язки між фізико-хімічними умовами осадження і елементним складом тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і легованих плівок оксиду цинку) та їх структурними, морфологічними, оптичними та електронними властивостями.

У роботі використано такі **методи дослідження**: осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і легованих плівок оксиду цинку) проведено методами конденсації у квазізамкнутому об'ємі (високовакуумна система безмасляної відкачки на основі магнітодіодного насоса фірми «Varian» (Італія)), високочастотного магнетронного розпилення (ВУП-5М (Selmi, Україна)) та хімічного поверхневого осадження; дослідження структурних властивостей проведено методом дифракції X-променів (“STOE Transmission Diffractometer System STADIP” та DRON-2.0M); компонентне співвідношення визначено методом рентгенофлуоресцентного аналізу (ElvaX Light SDD (Elvatech)); морфологію поверхні тонких плівок досліджено методом електронної мікроскопії (JSM 6700F та Tescan VEGA 3 LMU); компонентний розподіл у тонких плівках встановлено методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-MaxN20); товщину

плівок визначено на основі оптичних спектрів та з використанням профілометрії (Veeco, модель Dektak 8); метод оптичної спектроскопії використано для визначення коефіцієнта пропускання та відбиття у видимому та інфрачервоному діапазоні (AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) та Shimadzu UV-3600); теоретичні розрахунки електронного, фононного енергетичного спектрів та оптичних, механічних і термодинамічних властивостей було проведено з використанням теорії функціонала густини (LDA, GGA+PBE, GGA+PBEsol).

Наукова новизна роботи.

У результаті проведених комплексних структурно-морфологічних, оптичних, електронних та фононних досліджень властивостей тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ та твердих розчинів заміщення у дисертації **вперше**:

1. Для тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення (n_0), моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f) та відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N/m^*).

2. Проведено аналіз спектральної поведінки оптичних функцій та встановлено відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси носія (N/m^*) для тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$. На прикладі тонких плівок CdSe виявлено, що збільшення їх товщини приводить до зменшення відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до їх ефективної маси. У разі тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, кристалізованих у структурі вюртциту виявлено на порядок менше значення (N/m^*) порівняно з CdTe. Показано, що в тонкій плівці $CdTe_{1-x}Se_x$ ($x=0.25$) кристалізованій у кубічній структурі відношення (N/m^*) зростає порівняно з CdTe.

3. Визначено компоненти стріли прогину для твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Виявлено, що найменший вклад у стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином внаслідок ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Натомість для тонких плівок з умістом сірки $x < 0.5$ визначальний вклад у стрілу прогину вносить

коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони внаслідок релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}). Проте в тонких плівках з умістом сірки $x > 0.5$ визначальним є прогин викликаний перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині.

4. Проведено аналіз оптичних діелектричних функцій тонкої плівки ZnO:Al з використанням моделі вільних електронів Друде та визначено кінетичні параметри (час релаксації, оптична рухливість та оптичний опір). Виявлено, що легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм приводить до збільшення оптичної рухливості та часу релаксації.

5. Визначено енергію Урбаха для плівок ZnO:Al. Виявлено зростання енергії Урбаха порівняно з нелегованими плівками ZnO, що може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розупорядкування.

6. Проведено комплексні теоретичні розрахунки електронного та фононного енергетичного спектра матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ за нормальних умов та дії гідростатичного тиску. Розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямоzonних переходів та динаміку їх зміни в матеріалах.

7. Виявлено лінійне зменшення забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe, що може бути викликане “металізацією” зразка за надвисоких тисків.

8. Проведено комплексні дослідження трансформації електронних, оптичних, механічних та термодинамічних параметрів твердих розчинів заміщення CdTe_{1-x}Se_x та CdSe_{1-x}S_x. Встановлено їх концентраційні властивості та зміну основних параметрів внаслідок переходу від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

9. Проведено моделювання взаємодії поверхні тонкої плівки твердих розчинів заміщення CdSe_{1-x}S_x з молекулами CO, H₂ та NO₂. Встановлено основні енергетичні

параметри і трансформацію оптичних властивостей внаслідок взаємодії тонкої плівки з вказаними молекулами.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційного дослідження спрямовані на вирішення важливих фундаментальних та прикладних проблем розроблення, модифікації та вдосконалення тонкоплівкових структур для їх застосування в оптико-електронних пристроях. Запропоновано нові методи та способи модифікації тонких плівок матеріалів групи А^{II}В^{VI} та твердих розчинів заміщення на їх основі. Отримані результати можна реалізувати в технологічних процесах виробництва сонячних елементів на основі названих сполук. Встановлено оптимальні компонентні співвідношення твердих розчинів заміщення халькогенідів кадмію, які можуть бути використані як оптичне “вікно” та поглинальний шар сонячного елемента.

Проведено систематичне дослідження усіх компонент сонячного елемента (матеріалів, які можна використовувати як прозорий провідний шар, емітер, поглинальний шар і тильний контакт). На основі аналізу експериментальних даних і теоретичних результатів досліджень, а також ураховуючи економічну та технологічну складові встановлено, що найбільш оптимальними компонентами для сонячного елемента є: ZnO:Al (використання як прозорого провідного шару), CdSe_{1-x}S_x з $x > 0.6$ (використання як емітера), CdTe_{1-x}Se_x $x = 0.1$ (використання як поглинального шару), купрумвмісні сполуки (CuO) (використання для тильного контакту).

Досліджено взаємодію поверхні твердих розчинів заміщення CdSe_{1-x}S_x з різними газами (CO, H₂ та NO₂). Встановлено трансформацію основних оптико-електронних параметрів та проаналізовано можливе використання названих сполук у газових сенсорах.

Результати дисертаційного дослідження впроваджені у навчальний процес Національного університету “Львівська політехніка”, і використовуються у викладанні та виконанні лабораторних робіт з курсу “ Вибрані розділи фізики і

технології напівпровідників та діелектриків” для аспірантів спеціальності 105 “Прикладна фізика і наноматеріали”.

Достовірність результатів та висновків забезпечена використанням сучасного обладнання та сертифікованих вимірювальних приладів для проведення експериментальних досліджень. Теоретичні результати отримані з використанням апробованих теоретичних підходів та загальновідомих наукових програмних пакетів. Усі експериментальні та теоретичні методи дослідження є взаємодоповнюючими, відтворюваними та узгодженими між собою. Достовірність отриманих результатів дослідження підтверджується кореляцією з результатами інших авторів, ґрунтовним аналізом, опублікуванням результатів дослідження у рейтингових журналах, а також апробацією на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Особистий внесок здобувача.

Усі експериментальні та теоретичні результати, викладені в дисертації, автор отримав самостійно, а також у співпраці з іншими співавторами. Планування експериментальних і теоретичних досліджень, обговорення одержаних результатів та висновків, постановка мети і завдань роботи, вибір об’єкта і предмета досліджень було проведено спільно з науковим консультантом доктором фізико-математичних наук, професором Ільчуком Г.А. Основні наукові положення, що виносяться на захист, а також висновки підготовлено автором особисто.

Зокрема, у всіх опублікованих працях [1–64] дисертанту належить вирішальна роль у постановці задачі, проведенні аналізу результатів досліджень, їх інтерпретації, а також формулюванні висновків. Публікації [2, 3, 35, 40, 56] одноосібні. Детально про особистий внесок автора вказано у списку опублікованих праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати та положення досліджень, які подані в дисертаційній роботі, були представлені на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах, зокрема особисто здобувачем у формі усних та стендових доповідей: VI

Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (11-15 September, 2023 – Częstochowa, Poland); Науковий семінар присвячений 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка «Оптика і спектроскопія кристалів» (8 грудня 2022 р. – Львів, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2023): International research and practice conference (16–19 August, 2023 – Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2023 (16–18 травня 2023 р. – Львів, Україна); III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2023) (5–11 June, 2023 – Kharkiv, Ukraine); Міжнародна науково-практична конференція, присвячена Всесвітньому дню науки «Молодіжна наука заради миру та розвитку» (Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.); Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (21–22 жовтня 2022 р. – Луцьк, Україна); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2022 (18–20 жовтня 2022 р. – Львів, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2022): International research and practice conference (25–27 August, 2022 – Lviv, Ukraine); VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2022 р. – Кременчук, Україна); 2021 XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (19–21 May, 2021 – Lviv, Ukraine); Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2021) (19–23 квітня 2021р. – Суми, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): International research and practice conference (25–27 August, 2021 – Lviv, Ukraine); XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11–16 жовтня 2021 р. – Івано-Франківськ, Україна); II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2021) (6–2 June, 2021 – Kharkiv, Ukraine); The 46th

International Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46) (11–13 May, 2021 – Riga, Latvia); International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021) (22–24 September, 2021 – Lviv, Ukraine); «Лашкарьовські читання» Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (5–7 квітня 2021 р. – Київ, Україна); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2021 (18–20 травня 2021 р. – Львів, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020): International research and particle conference (26–29 August, 2020 – Lviv, Ukraine); XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1–5 June, 2020 – Kamianets-Podilskyi, Ukraine); VI Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2020 р. – Кременчук, Україна); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20–25 травня 2019 р. – Івано-Франківськ, Україна); 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (13–14 листопада 2018 р. – Львів, Україна).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 64 наукових працях, серед яких 24 статей у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та/або Scopus, 5 статей у фахових наукових виданнях України, 1 розділ монографії у закордонному виданні, індексованому наукометричною базою даних Scopus, 3 монографіях, 2 патентах України та 29 публікацій у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій, з яких 1 індексується наукометричною базою даних Scopus.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 216 бібліографічних посилань та двох додатків, які включають перелік публікацій і апробацію результатів роботи, та проміжні результати досліджень сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Загальний обсяг дисертації

становить 351 сторінок. Дисертація проілюстрована 163 рисунками та містить 63 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ВІДПРАЦЮВАННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ ОСАДЖЕННЯ ТОНКИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК БІНАРНИХ СПОЛУК А^{IV}В^{VI} І ТРЗ НА ЇХ ОСНОВІ

Плівки халькогенідів кадмію можна осаджувати як фізичними так і хімічними методами, і не існує одного оптимального методу осадження напівпровідникових плівок, який би задовольняв усі вимоги (якість, плікрystalічність, вартість та інше). Відома значна кількість методів осадження тонких плівок халькогенідів кадмію, зокрема це: термічне та ВЧ- магнетронне напилення, розпилювальний піроліз, електроосадження, сублімація в закритому просторі, ХПО, тощо [1–7]. Вибір методу ґрунтується на властивостях, якими повинні володіти синтезовані плівки і залежить від обмежень у виборі підкладок, сумісності технологічних процесів, що протікають при застосуванні цього методу, а також економічної доцільності. Недоліками фізичних методів є необхідність використання дорогих вакуумних установок, високих температур і складність реалізації процесу осадження плівкових матеріалів на великих площах. Методи хімічного осадження тонких плівок позбавлені цих недоліків, однак плівки значно поступаються в гомогенності, стехіометрії, кристалічності, в порівнянні із плівками осадженими фізичними методами. Серед недорогих фізичних методів особливу увагу заслуговує метод конденсації плівок у КЗО [8].

У літературних джерелах, більшість досліджень твердих розчинів халькогенідів кадмію проведено на пластинках одержаних сколюванням або вирізанням із зливків, які вирощено із розплавів за високих температур. Зустрічаються поодинокі публікації отримання плівок методом молекулярно-променевої епітаксії [9–12]. Проте, цей метод вимагає складних технологічних рішень, зокрема необхідно підтримувати в робочій камері надвисокий вакуум (порядку $\sim 10^{-8}$ Па), використовувати матеріали джерел надвисокої чистоти

(> 99.999 %) та складність технічного обслуговування установки, що робить його малодоступним та дорогим. Одним із методів, який дозволяє отримувати однорідні тонкі плівки напівпровідникових матеріалів та їх твердих розчинів є метод КЗО. Цей метод дозволяє одержувати полікристалічні плівки сполук в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, що є основною перевагою даного методу перед іншими вакуумними технологіями. Це забезпечує необхідні кристалографічні, електрофізичні властивості плівок. До переваг методу також варто віднести енерго- і матеріалозбереження, оскільки процес росту плівок відбувається за температур, значно нижчих ніж температури плавлення відповідних сполук. Важливою перевагою росту плівок багатоконпонентних халькогенідів кадмію методом КЗО є високий тиск парів халькогеніду у процесі росту, що значно перевищує (на чотири порядки) тиск залишкових газів у робочому об'ємі. Це запобігає зменшенню неконтрольованого легування вирощених плівок із залишкової атмосфери робочої камери [13, 14].

1.1. Фізико-хімічні основи технології осадження напівпровідникових плівок групи $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі методом КЗО

В основі установки для вирощування напівпровідникових плівок є високовакуумна система безмасляної відкачки на основі магнітодіодного насоса фірми «Varian» (Італія), що забезпечує тиск залишкових газів у системі КЗО до $P = 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Дифузійний насос в установці використовується виключно для знегажування магнітодіодного насоса та підготовки його до роботи.

Квазізамкнутий об'єм формується кварцовою ампулою, у якій відбувається процес випаровування вихідних матеріалів, перенесення їх парів до підкладки і, як наслідок, ріст плівок. Для забезпечення необхідних температурних умов використано двохзонну ростову установку з комп'ютерним керуванням

температурних режимів, у якій реалізується квазізамкнутий процес та здійснюється контрольоване нагрівання зони підкладки та джерела. Піч може забезпечити максимальну робочу температуру 1200 К, градієнт температури до 250 К/см між зонами та різке нагрівання і охолодження джерел випаровування до необхідної температури.

Кварцова ампула, що під'єднана до вакуумної установки, розміщена у вертикальній двозонній печі. Верхня зона печі контролює температуру підкладки, а нижня – температуру джерела. В установці передбачена можливість увімкнення ще двох додаткових контрольованих нагрівачів для роботи з декількома джерелами розпилення. Для автоматичного регулювання температури використано чотиріканальний регулятор температури РЕ-202-4.

Кварцову ампулу перед завантаженням вихідним матеріалом хімічно протравлювали у розчині фтористо-водневої, азотної кислот (ОСЧ) і бідистильованої води (у співвідношенні 1:1:1) впродовж 10 хвилин з подальшим багатократним промиванням бідистильованою водою. В подальшому ампулу висушували, а на кінцевому етапі прожарювали у вакуумі за температури 1200 К.

В якості матеріалу джерела було використано подрібнені монокристалічні зразки (CdSe, CdS, CdTe та MnTe або суміш даних сполук в співвідношенні 1:1 для осадження тонких плівок TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$), які було вирощено методом Бріджмена (градієнт температури на фронті кристалізації становив 10–15 К/см, швидкість росту не перевищувала 2 мм/год.). В процесі вирощування плівок області джерела і підкладки знаходились в ізотермічних умовах, що дозволило забезпечити рівномірний перехід матеріалу в парову фазу та його осадження в зоні кристалізації. В якості підкладок, зазвичай, використовували скляні пластинки (які попередньо протравлювались в 30 % водному розчині HF), кварцові підкладки та інші.

Процес вирощування плівок передбачав декілька етапів. У першому етапі проводили відкачування системи до високого вакууму з фоновим підігрівом (350–

380 К) з метою знегажування ростової установки. Другий етап забезпечував експозицію зони підкладки за більш високих температур ніж зона джерела впродовж 5–10 хв. з метою термічного травлення (передростового очищення) поверхні підкладки. Третій етап – ріст плівки, що тривав 15–20 хв. (в залежності від необхідної товщини). На цьому етапі підкладка знаходилася за нижчих температур ніж джерело. Четвертий етап – охолодження до кімнатної температури.

Для одержання плівок халькогенідів кадмію встановлювались температурні режими подані в таблиці 1.1. Температурні режими росту ($T_{дж}$, $T_{ос}$), було обрано на основі термодинамічного аналізу складу парової фази і масоперенесення, які передбачали проведення процесу вирощування в умовах близьких до рівноважних. Даний метод є одним із найбільш оптимальних для осадження плівок товщиною декілька мікрометрів. Іншою перевагою заявленого методу осадження напівпровідникових плівок є отримання зразків із переважаючою орієнтацією, за умови використання орієнтованих підкладок.

Таблиця 1.1.

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

Сполука	x	Підкладка	$T_{дж}$, К	$T_{ос}$, К	Представлено результат
CdTe	–	Скло/ІТО	~860	~770	[15]
CdSe	–	Кварц	~900	~700	[16]
CdTe_{1-x}Se_x	0.1	Кварц	~900	~700	[17]
Cd_{1-x}Mn_xTe	0.04	Слюда	~900	~700	[18]
	0.03	Скло	~780	~580	[19]

1.2. Фізико-хімічні основи технології осадження напівпровідникових плівок групи А^{II}В^{VI} і ТРЗ на їх основі методом ВЧ- напилення

Тонкі плівки CdTe, CdSe та CdS осаджували на кварцові підкладки розміром $16 \times 8 \times 1.1 \text{ мм}^3$ методом високочастотного магнетронного напилення (13.6 МГц) з використанням ВУП-5М (Selmi, Україна). Мішенню слугував монокристалічний диск 99.999 % (CdS) і 99.99 % (CdTe) чистоти та комерційна мішень CdSe із заявленою чистотою 99.99 %. Товщина мішеней 2 мм, діаметр – 40 мм. Відстань від мішені до підкладки становила 75 мм. Початок і кінець процесу контролювалися за допомогою рухомого заслону.

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

Одержана залежність товщини плівки d , від часу осадження, може бути екстрапольована лінійною функцією (див. рис. 1.1). З графіка екстраполяції розраховано середню швидкість осадження плівки, значення якої подано в таблиці 1.2.

ТРЗ халькогенідів кадмію ($\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$) осаджувались методом ВЧ–магнетронного осадження з подальшим застосуванням після ростового відпалу. Відпал було реалізовано в атмосфері CdCl_2 (99.99 %, Sigma-Aldrich).

Основні фізико-технічні параметри використані для осадження тонких плівок ТРЗ халькогенідів кадмію приведено в таблиці 1.3.

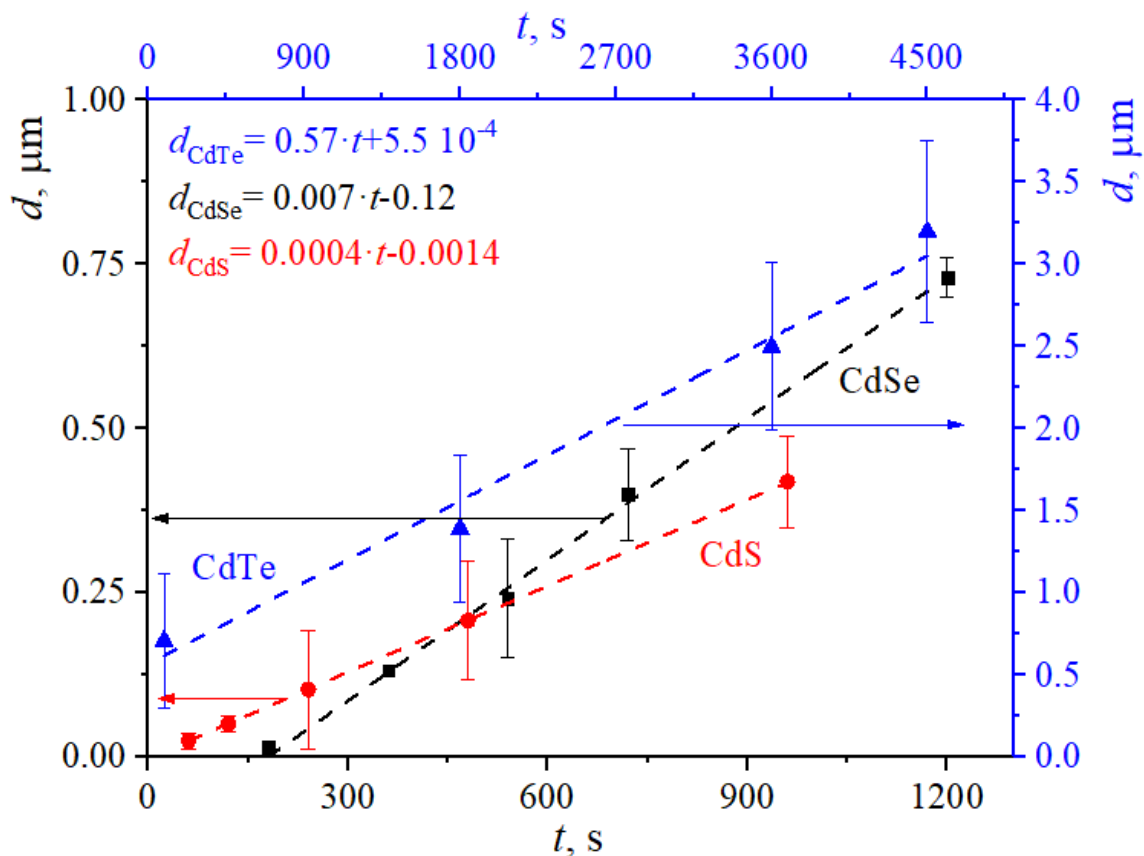


Рисунок 1.1. Залежність товщини плівок від часу осадження для бінарних сполук халькогенідів кадмію (інформація подана на легенді рисунку).

Таблиця 1.2.

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

Сполука	Підкладка	$T_{\text{підкладки}}, \text{K}$	Середня швидкість осадження плівки, $\text{\AA}/\text{с}$	Представлено результат
CdTe	Кварц	489	~ 0.57	[22]
CdSe	Кварц	530	~ 7	[21]
CdS	Скло	573	~ 4.1	[20]

Фізико-технічні параметри осадження тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Сполука	x	Підкладка	$T_{\text{підкладки, К}}$	$T_{\text{джерела, К}}$	Представлено результат
$\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$	0–1	Кварц, скло, кремній	453	723	[23]
$\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$	0–1	Кварц, скло, кремній	463	723	[24]

1.3. Фізико-хімічні основи технології одержання напівпровідникових плівок групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ і ТРЗ на їх основі методом ХПО

Для осадження тонких (від 30 до 100 нм) та однорідних плівок CdSe та CdS широко застосовується технологія хімічного осадження у ванні [25]. Хімічне осадження являє собою досить просту і недорогу технологію, яка підходить для осадження полікристалічних плівок CdSe та CdS з великими площами. Осадження тонких плівок CdSe та CdS з водних розчинів є реакцією між сіллю кадмію та тіокарбамідом (тіосечовиною)/селеносульфатом натрію (Na_2SeSO_3) у лужному середовищі. Зазвичай використовують прості солі кадмію, такі як CdSO_4 , CdI_2 , $\text{Cd}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$ і CdCl_2 [25, 26]. Наприклад, тіосечовина (ТМ) використовується як сульфідний агент у реакціях осадження сульфідів, оскільки вона має високу спорідненість до катіонів металів і розкладається при низьких температурах.

Процес осадження можна описати двома механізмами [25, 26]. Перший складається з наступних підетапів:

1. Дисоціація амонію в лужному середовищі внаслідок взаємодії іонів Cd^{2+} з OH^- . Тут можливе утворення небажаного продукту, $\text{Cd}[\text{OH}]_2$.

2. Гідроліз тіосечовини, $[\text{NH}_2]_2\text{CS}$, з утворенням сульфідних іонів.

3. Остаточне формування продукту.

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

Для осадження тонких плівок CdSe та CdS було використано скляні ($16 \times 20 \text{ мм}^2$) підкладки. Зразок з робочим розчином нагрівають і витримують при заданій температурі. Щоб забезпечити однорідність нагрівальної пластини з робочим розчином, її попередньо кладуть на нагріту поверхню (343 К).

Плівки ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ були осаджені шляхом хімічного осадження. В якості підкладок використовували кварцові пластинки (марки КВ) розміром $10 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$. Синтез проводився із змішаних, попередньо нагрітих, свіжоприготовлених розчинів А та В. Утворення розчину А (в кількості 100 мл) відбувалося додаванням 40 мл цитрату натрію ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, концентрація 1 моль/л), 10 мл хлориду кадмію (CdCl_2 , 0.1 моль/л), 2.4 мл аміаку (NH_3 , 25 % розчин). Утворення розчину В (100 мл) відбувалося змішуванням 16 мл тіокарбонату (CH_4N_2 , концентрація 0.5 моль/л), 4 мл селеносульфату натрію (Na_2SeSO_3 , концентрація 0.75 моль/л). До обох розчинів А та В додавалась дистильована вода.

Розчини А і В попередньо нагрівали до температури 343 К та змішували. Знежирені кварцові пластинки, які використовували для осадження сполуки розміщували вертикально в контейнері з розчином. Осадження проводилось протягом 1200, 1800 та 2400 с. Температура розчину підтримувалась 343 К.

Після отримання блискучих жовто-оранжевих плівок на пластинках, їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Осаджені плівки є суцільними та повністю покривають поверхню підкладки.

Результати досліджень подані в пунктах 1.1–1.3 можна підсумувати наступним чином: відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок CdTe , CdSe , CdS , $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ методами КЗО, ВЧ-

магнетронного осадження та ХПО. Встановлено основні оптимальні фізико-технологічні параметри для осадження плівок халькогенідів кадмію різними методами. Виявлено, що тонкі плівки CdSe і CdS, осаджені методом ХПО, володіють низькою полікристалічністю (практично аморфні) і потребують додаткової термічної обробки. Натомість, плівки осаджені методами КЗО і ВЧ- магнетронним напилення володіють значно кращою оптичною якістю в порівнянні з плівками осадженими методом ХПО. Встановлено, що товщина CdTe, CdSe та CdS тонких плівок від часу осадження описується лінійною залежністю для методу ВЧ-магнетронного напилення.

1.4. Фізико-хімічні основи технології одержання напівпровідникових плівок ТРЗ групи $A^{II}B^{VI}$ модифікованим методом КЗО

Відомою системою, яка б забезпечувала формування ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$ є система сублімації з роздільним випаровуванням бінарної сполуки CdTe і елементарного Se [27]. В такій системі використовуються три незалежні нагрівачі. Перший підтримує стабільною температуру підкладки, на яку осаджується бінарна сполука CdTe або твердий розчин $CdTe_{1-x}Se_x$. Другим нагрівником регулюється температура чашки із телуридом кадмію, а третім – температура чашки із селеном. Знизу в робочій камері сублімаційної комірки знаходиться нагрівник, який нагріває розміщені вище тиглі із селеном. Між тиглями із телуридом кадмію і селеном знаходиться тепловий екран оскільки їх температури відрізняються між собою більш ніж у два рази. Над тепловим екраном знаходиться другий нагрівник, що підтримує температуру тиглів із CdTe. В тепловому екрані виконані наскрізні отвори через які проходять пари селену в простір над тиглями з CdTe. Канали для подачі парів селену обладнані затворами, які дозволяють їх повністю перекривати. Над тиглями із CdTe зафіксована підкладка на яку осаджуються шари CdTe чи $CdTe_{1-x}Se_x$. Над підкладкою

розміщений третій нагрівник, який нагріває її до потрібної температури. Регулюванням температур тиглів із селеном та телуридом кадмію змінюється парціальний тиск Se і Te над підкладкою CdTe і тим самим формується потрібний склад твердого розчину $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, що кристалізується на її поверхні. Однак, така система сублімації має складну конструкцію, оскільки, в ній використовується три незалежні нагрівники, та примусове охолодження тигля із селеном. Причому, нагрівання тиглів із CdTe здійснюється нагрівником, який розміщений всередині робочої камери і тому, він може бути додатковим джерелом забруднення плівок, що кристалізуються.

Кристалізація варізонних твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, з використанням описаної вище сублімаційної системи є складним технологічним процесом, що потребує точного контролю за декількома технологічними параметрами одночасно. Це погіршує відтворюваність від процесу до процесу, а також спричиняє забруднення шарів неконтрольованими домішками, що не дозволяє отримати якісні напівпровідникові матеріали $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, для високоефективних фотоперетворювачів сонячного випромінювання.

Найбільш близькою до запропонованої за сукупністю ознак і технічному результату є система сублімації в замкненому об'ємі, яка описана у [28], для осадження варізонних напівпровідникових матеріалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема призначена для осадження тонких плівок CdTe. Проте, цей спосіб не дозволяє формувати в єдиному технологічному процесі варізонні шари твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ різної товщини з градієнтом до поверхні шару, або ж у зворотному напрямку, для досягнення максимального значення коефіцієнта корисної дії. Тому, для осадження варізонних напівпровідникових шарів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ розроблено наступну систему сублімаційної комірки в замкненому об'ємі у якій забезпечується почергове осадження матеріалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ різної природи, або ж одночасно обох з утворенням їх варізонного твердого розчину потрібного складу. Такий спосіб дозволяє збільшити ширину забороненої зони варізонного шару твердого розчину до поверхні гетероструктури для

розширення області поглинання сонячного спектру фотоперетворювачем виготовленим на основі такої гетероструктури і за рахунок цього збільшить коефіцієнт корисної дії.

На рис. 1.2 зображено фронтальний розріз розробленої системи сублимації в замкненому об'ємі для осадження варізонних напівпровідникових матеріалів $A^{II}B^{VI}$, яка складається із верхнього графітового блока 1, в якому закріплена підкладка 2 на поверхню якої осаджуються плівки CdTe, CdSe, CdS чи їх ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $CdTe_{1-x}S_x$.

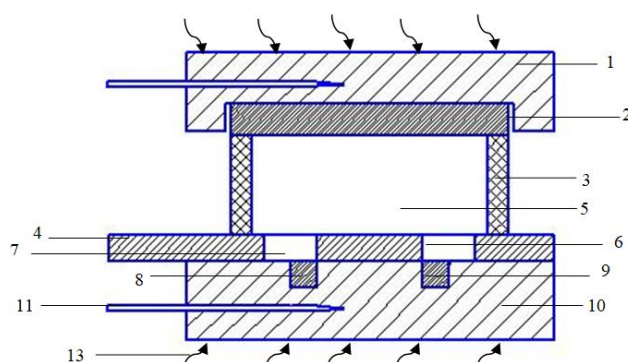


Рисунок 1.2. Схематичне зображення – фронтальний розрізу сублимаційної комірки.

Нижній графітовий блок 10 виготовлений із двома заглибленням для джерел 8 і 9 різної природи та отвором для розміщення терморпарі 11. В нижньому графітовому блоці виконаний наскрізний паз 12 (див. рис. 1.3), в котрому розміщується графітова пластина–слайдер 4.

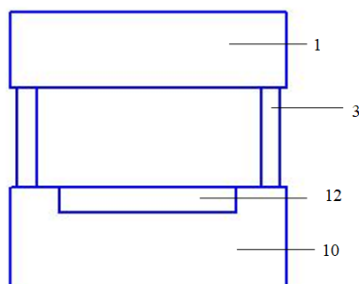


Рисунок 1.3. Схематичне зображення – вид збоку сублимаційної комірки.

Товщина пластини–слайдера 4 дорівнює глибині пазу 12 так, що поверхня нижнього графітового блока 10 і поверхня пластини–слайдера 4 утворюють одну площину. В пластині–слайдері 4 виконані два наскрізні прямокутні отвори 6 і 7, які співпадають із заглибленнями 8 і 9 в нижньому графітовому блоці (див. рис. 1.4). Пластина-слайдер може переміщуватись в наскрізному пазі. При зміщенні отворів в пластині слайдері із джерелами $A^{II}B^{VI}$, що знаходяться в нижньому графітовому блоці, забезпечується можливість подачі парів від кожного із джерел $A^{II}B^{VI}$ на підкладку.

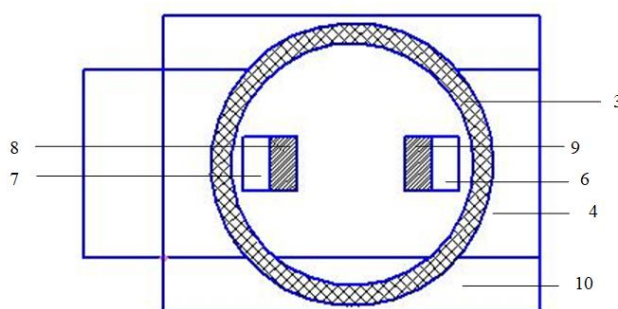


Рисунок 1.4. Схематичне зображення – розріз зверху сублімаційної комірки.

Взаємне розміщення отворів в пластині-слайдері і джерел $A^{II}B^{VI}$ є таким, що в певних положеннях пластини-слайдера відносно графітового блока забезпечується осадження однієї із бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$, або ж їх ТРЗ. Завдяки такому вдосконаленню сублімаційної комірки в замкненому об'ємі, стало можливим отримання варізонних твердих розчинів $A^{II}B^{VI}$ в одному технологічному процесі.

Ширина заглиблень є в два рази меншою від ширини отворів у пластині–слайдері. Нижній і верхній графітові блоки розділені термоізолюючим кварцовим обмежувальним кільцем 3 у внутрішньому об'ємі 5 котрого, накопичуються пари сполук $A^{II}B^{VI}$, що випаровуються з поверхонь джерел 8 і 9. Нижній і верхній графітові блоки автономно нагріваються з допомогою променистого нагріву 13. Температури нижнього і верхнього графітових блоків контролюються термопарами.

Система сублимації в замкненому об'ємі для проведення технологічних процесів осадження матеріалів $A^{II}B^{VI}$ працює наступним чином: з використанням автономного променистого нагріву, нижній 10 і верхній 1 графітові блоки нагріваються до потрібних температур, які визначаються природою сполуки $A^{II}B^{VI}$, що осаджується; температура верхнього графітового блока 1 є на декілька десятків градусів нижча від температури нижнього 10; послідовність маніпуляцій пластини-слайдера 4, при осадженні бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$ та їх ТРЗ продемонстрована на рис. 1.5.

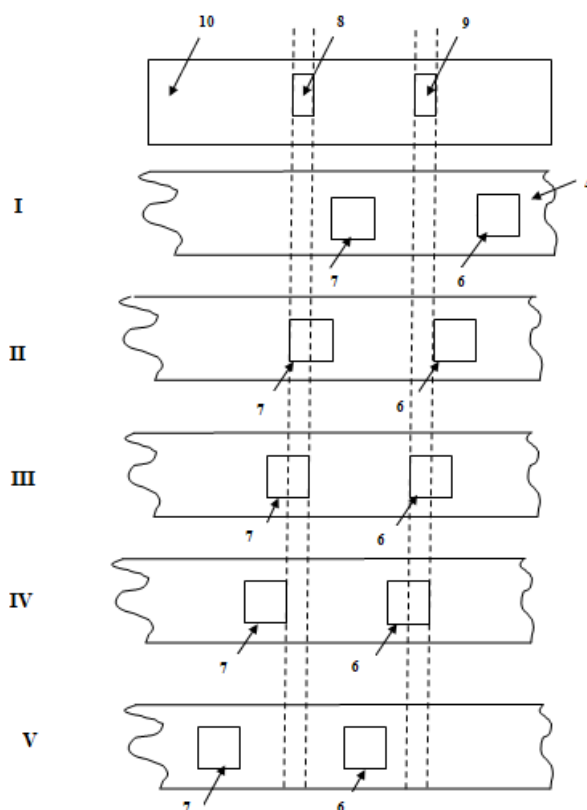


Рисунок 1.5. Схематичне відносне розміщення джерел CdTe, CdSe, CdS та слайдера в різних положеннях, при яких забезпечується осадження плівок CdTe, CdSe, CdS, CdTe_{1-x}Se_x, CdSe_{1-x}S_x, CdTe_{1-x}S_x та варізонних структур.

В положенні I пластини-слайдера 4, яке є вихідним положенням відносно нижнього графітового блока 10, джерела 8 і 9 з CdTe і CdSe (CdS) є закриті

пластиною-слайдером 4, завдяки чому пари цих сполук не потрапляють у внутрішній об'єм кварцового обмежувального кільця 5. Процес осадження не відбувається. Після переміщення пластини-слайдера 4 в положення II, отвір 7 співпадає із поверхнею джерела CdTe 8, внаслідок чого пари CdTe потрапляють у внутрішній об'єм кварцового обмежувального кільця 5 і контактуючи із поверхнею підкладки 2, осаджуються на ній формуючи плівку CdTe.

При переміщенні пластини-слайдера 4 в положення III, обидва отвори 7 і 6 у ньому співпадають із поверхнею джерел CdTe і CdSe (CdS), відповідно. Пари обох сполук потрапляють у внутрішній об'єм кварцового обмежувального кільця 5, змішуються в ньому і осаджуються на поверхню підкладки 2, формуючи твердий розчин $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, або $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$) в залежності від вибору бінарних сполук.

В положенні IV пластини-слайдера 4 тільки його другий отвір 6 суміщений із поверхнею джерела 9, в котрому знаходиться CdSe (CdS) тому, у внутрішній об'єм кварцового обмежувального кільця 5 потрапляють пари CdSe (CdS) і відповідно на підкладці 2 осаджується плівка CdSe (CdS). В положенні V поверхня обох джерел CdTe і CdSe (CdS) 8 і 9 закрита пластиною-слайдером 4. Процес осадження припиняється.

Таким чином, запропонований варіант конструкції системи сублімації в замкненому об'ємі у порівнянні із прототипом, може бути використаний для отримання варізонних напівпровідникових матеріалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ на основі яких виготовлятимуться фотоелектричні структури з підвищеним коефіцієнтом корисної дії.

В результаті, запропоновано та реалізовано конструкцію системи сублімації в замкненому об'ємі, призначену для проведення технологічних процесів осадження матеріалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, яка може бути використана для отримання фотоелектричних структур з варізонними активними шарами на основі ТРЗ зазначених матеріалів, з підвищеним коефіцієнтом корисної дії. Ростова комірка, в такій системі, забезпечує сублімацію по чергово однієї чи іншої бінарної сполуки $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, або ж одночасно обох,

з утворенням їх варізонного ТРЗ потрібного складу. Встановлено основні технологічні та температурні режими формування ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ та $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, які використовуються в якості матеріалів для поглинаючого шару та оптичного “вікна” сонячного елемента.

РОЗДІЛ 2. СТРУКТУРА І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТРЗ А^{II}В^{VI}

З використанням встановлених в розділі 1 фізико-технологічних умов, було синтезовано тонкі плівки халькогенідів кадмію і ТРЗ на їх основі. Аналіз поверхні, структурних властивостей та хімічного складу було проведено з використанням наступних методів: рентгенівська дифракція (XRD), скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського (EDX) мікроаналізу, рентгенофлуоресцентної (XRF) спектроскопії.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних тонких плівок отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (CuK α , виробник фірма “STOE & Cie GmbH”, Німеччина). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм, рентгенівський фазовий аналіз, індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та програми PowderCell. Для деяких зразків, фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури досліджували за даними XRD з використанням дифрактометра DRON-2.0M при кімнатній температурі з випромінюванням FeK α ($\lambda = 1.936087 \text{ \AA}$).

З XRD можна встановити основні характеристики тонкої плівки: розмір кристалітів, деформація та щільність дислокації. Розмір кристалітів (D) оцінювали на основі розширення піків з використанням співвідношення Шеррера [29]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівських променів, B – ширина піку на половині максимуму (FWHM), а θ – кут Бреґґа.

Деформація (ε) та щільність дислокації (δ) були розраховані з використанням наступних співвідношень [30]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta}{4}. \quad (2.3)$$

Фазовий склад та поверхневий аналіз синтезованих сполук було проведено в центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук» з використанням скануючого електронного мікроскопа (Tescan VEGA 3 LMU) та енергодисперсійного рентгенівського (EDX) мікроаналізатора (Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-MaxN20) [19]. Також, морфологію поверхні осаджених плівок вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM 6700F (SEM-EDS) та растрового електронного мікроскопа PEM-106И («Селмі», м. Суми) з EDX. Аналіз осаджених сполук проводився з використанням рентгенофлуоресцентного (XRF) спектрометра ElvaX Light SDD (Elvatech).

2.1. Структура і морфологія поверхні тонких плівок $\text{TPZ A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ осаджених методом ХПО

Осадження плівок відбувається через неоднорідне зростання сполуки на поверхні підкладки шляхом передачі тепла робочому розчину. Неоднорідне зростання переважає перед однорідним завдяки тепловій стимуляції хімічної активності на теплішій поверхні. Як наслідок, отримуємо високу частку кадмію з розчину в плівці (див. рис. 2.1). Витік тепла з розчину в навколишнє середовище

допомагає зберегти сприятливі умови для неоднорідного росту плівки за час, необхідний для осадження плівки. Після нагрівання пластину знімають, а поверхню промивають дистильованою водою і сушать на повітрі.

Експериментально реалізовано осадження тонких плівок CdSe та CdS з різними часами (2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 та 6 хвилин) з метою встановлення оптимальних режимів, які забезпечуватимуть близьке до стехіометричного співвідношення елементів. Встановлено, що оптимальним часом для осадження тонких плівок CdSe та CdS є 240 та 360 секунд, відповідно. Для підтвердження даного висновку було проведено XRF аналіз, результати якого представлено в таблиці 2.1.

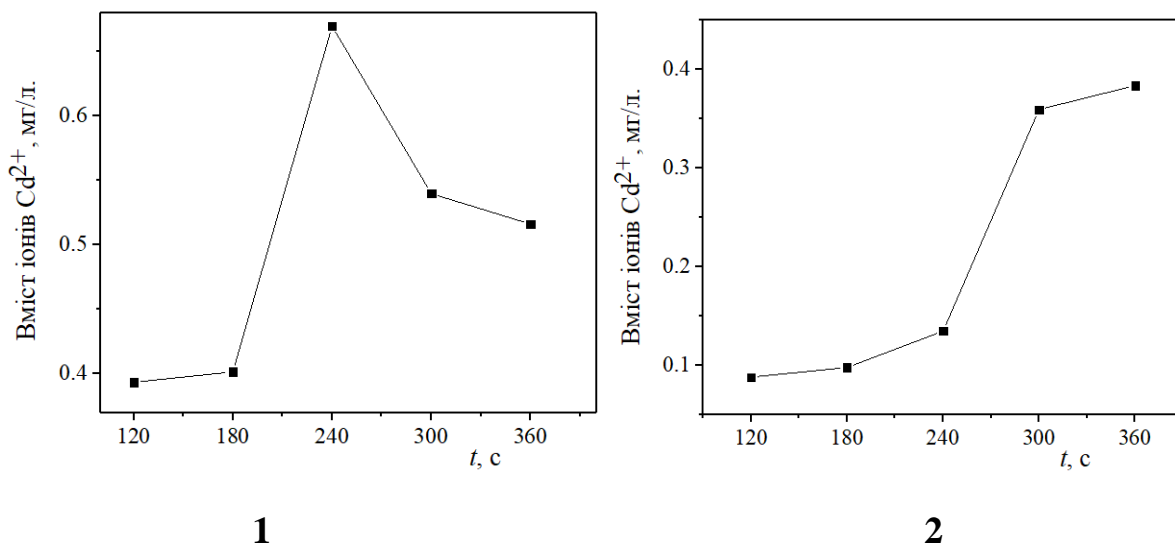


Рисунок 2.1. Залежність вмісту іонів Cd²⁺ від часу осадження в тонких плівках CdS (1) та CdSe (2).

Фазовий аналіз та уточнення кристалічної структури проводили з використанням даних рентгенівської дифракції за кімнатної температури (див. інформацію в Додатку Б). З XRD результатів тонких плівок було виявлено низьку кристалічність. Осадження тонких плівок CdTe методом ХПО не проводилось.

Результати XRF аналізу тонких плівок CdSe та CdS.

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

- Плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осаджені методом ХПО

Методом ХПО було синтезовано тонкі плівки ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на кварцові підкладки. Час осадження становив 1200, 1800 та 2400 с, що дозволило встановити товщину плівок (швидкість осадження становила 11 нм/хв.), яка становить 240 ($t=1200$ с.), 360 ($t=1800$ с.) і 480 нм ($t=2400$ с.). Експериментально визначено товщину плівки (440 нм) з часом осадження ($t=2400$ с.) за допомогою профілометра Veeco (модель Dektak 8), показує добру узгодженість з розрахованою товщиною плівок згідно швидкості осадження.

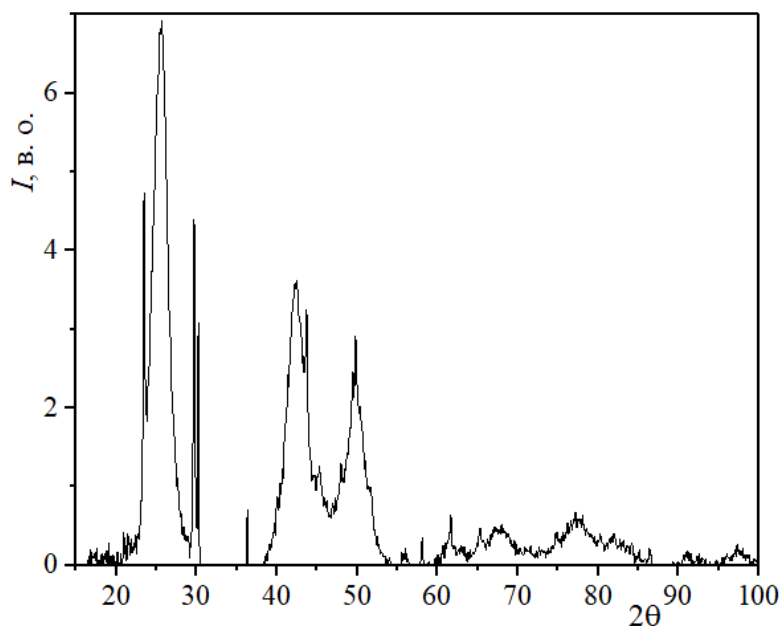
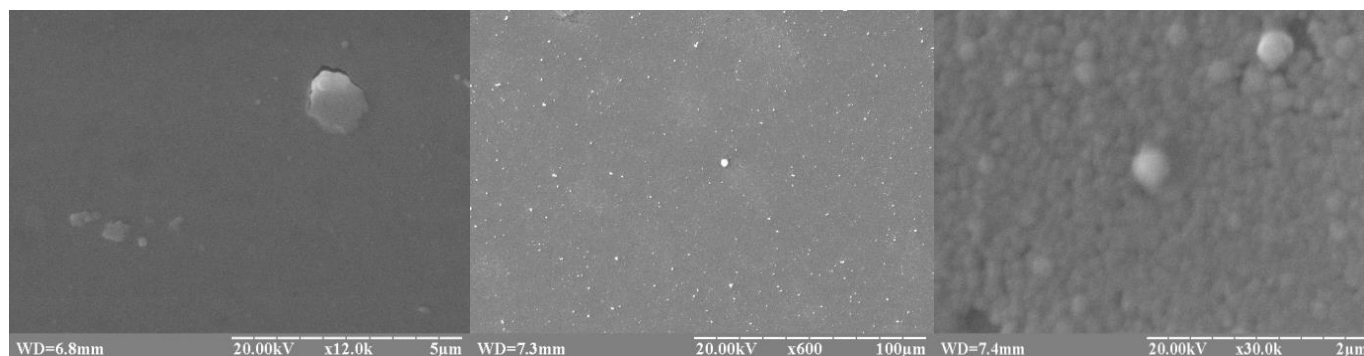


Рисунок 2.2. XRD тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осадженої методом ХПО ($t=2400$ с.).

В результаті XRD аналізу було встановлено, що середній розмір кристалітів в тонкій плівці $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($t=2400$ с) становить 3.9 ± 0.9 нм, а щільність дислокацій та напруженість 0.07 нм⁻² і $(9.7\pm 2.4)\cdot 10^{-3}$, відповідно.

Мікрофотографії осадженої плівки $\text{CdSe}_{0.70(1)}\text{S}_{0.30(1)}$ на кварцовій підкладці зображено на рис. 2.3. Можемо спостерігати, що усі плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ повністю покривають субстрат, а області є однорідними і твердими. Також, спостерігаються білі крапки, що вказують на присутність домішкових фаз, які знаходяться на поверхні плівки. За допомогою XRF аналізу проведено дослідження елементного складу, що представлено на рис. 2.4. Результати аналізу вказують, що в сполучі Cd-Se-S відсутні будь-які інші елементи.



$t=1200$ с.

$t=1800$ с.

$t=2400$ с.

Рисунок 2.3. Морфологія поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осаджених методом ХПО [31].

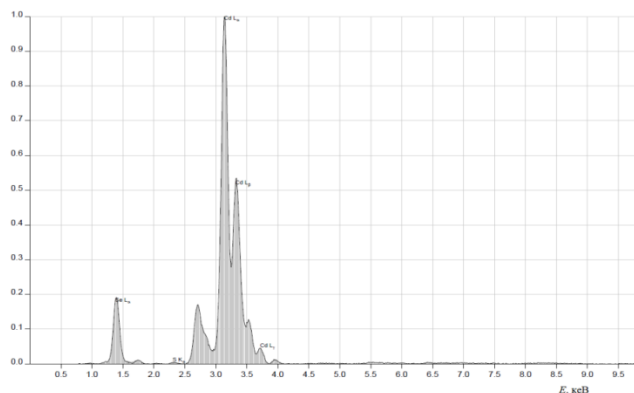


Рисунок 2.4. XRF аналіз тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осадженої методом ХПО ($t=2400$ с.) [31].

Відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок CdSe та CdS методом ХПО. Встановлено оптимальні часи осадження тонких плівок для методу ХПО. Проведено аналіз осаджених тонких плівок з використанням рентгеноструктурного та рентгенфлуорисцентного аналізу. Встановлено залежність вмісту іонів Cd^{2+} від часу осадження тонких плівок. Проте, тонкі плівки CdSe та CdS, осаджені методом ХПО, потребують додаткової термічної обробки. Як наслідок, подальші дослідження повинні бути акцентовані на умови термічного відпалу та атмосферу відпалу для перекристалізації тонких плівок осаджених методом ХПО.

Проведено осадження тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$, з різним часом витримки, методом ХПО. Проведено їх структурний, елементний та морфологічний аналіз. Результати аналізу дозволили встановити, що в незалежності від часу осадження вміст сірки в тонкій плівці ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ становить $x=0.30(1)$. Також, виявлено значну аморфну складову та утворення домішкових фаз (CdSe та/або CdS), за результатами аналізу морфології, на поверхні плівки. Аналогічно до тонких плівок бінарних сполук (CdSe і CdS), тонкі плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ потребують подальшого термічного відпалу для перекристалізації.

2.2. Структура і морфологія поверхні тонких плівок ТРЗ $A^{IV}B^{VI}$ осаджених методом КЗО

- Плівки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ осаджені методом КЗО**

Кристалічна структура ТРЗ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0, 0.05, 0.45$ та 1) була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 2.5). З результатів XRD аналізу було встановлено, що синтезовані ТРЗ кристалізуються в структурі цинкової обманки (структури тип – ZnS, просторова група $F-43m$ (№ 216) з параметрами елементарної комірки

поданими в таблиці 2.2). Жодних домішкових фаз (за результатами XRD аналізу) не було виявлено.

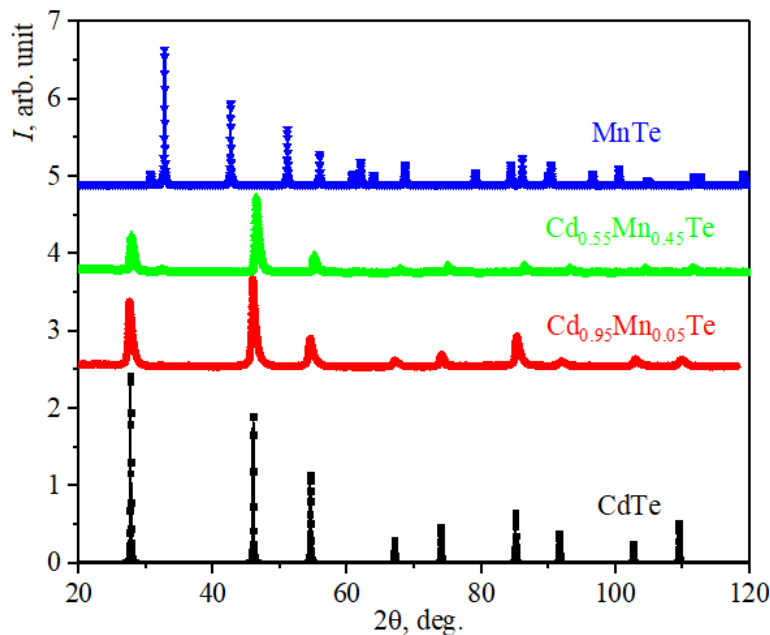


Рисунок 2.5. XRD TP3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [19].

Вміст Mn можна оцінити за правилом Вегарда та використавши співвідношення (2.4).

$$\begin{aligned}
 a(x) &= a(0) + \beta x \\
 \beta &= a(\text{MnTe}) - a(\text{CdTe}) \\
 x &= \frac{a(x) - a(\text{CdTe})}{a(\text{MnTe}) - a(\text{CdTe})}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

де $a(\text{MnTe}) = 5.7793 \text{ \AA}$, $a(\text{CdTe}) = 6.4875 \text{ \AA}$ – параметр комірки кубічної модифікації фази MnTe та CdTe (просторова група $F-43m$). За даними XRD аналізу було розраховано вміст Mn (в at.%) у зразках, який приведено в таблиці 2.2.

Також, компонентний склад та його кількісне значення для TP3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ було встановлено на основі результатів EDX аналізу (див. рис. 2.6 і таблицю 2.3). Результати досліджень XRD та EDX корелюють між собою і вказують на зменшення вмісту Mn компоненти в порівнянні із завантаженою шихтою для синтезу твердих розчинів. Зміна складу може бути викликана нерівноважністю процесу синтезу [32].

Основні структурні параметри ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при кімнатній температурі.

Результати XRD аналізу

Просторова група	<i>F-43m</i>			
Сполука	CdTe	$\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$	MnTe
a , Å	6.4875	6.4647	6.4038	5.7793
$x(\text{Mn})$, at. %	0	3.2	12	1

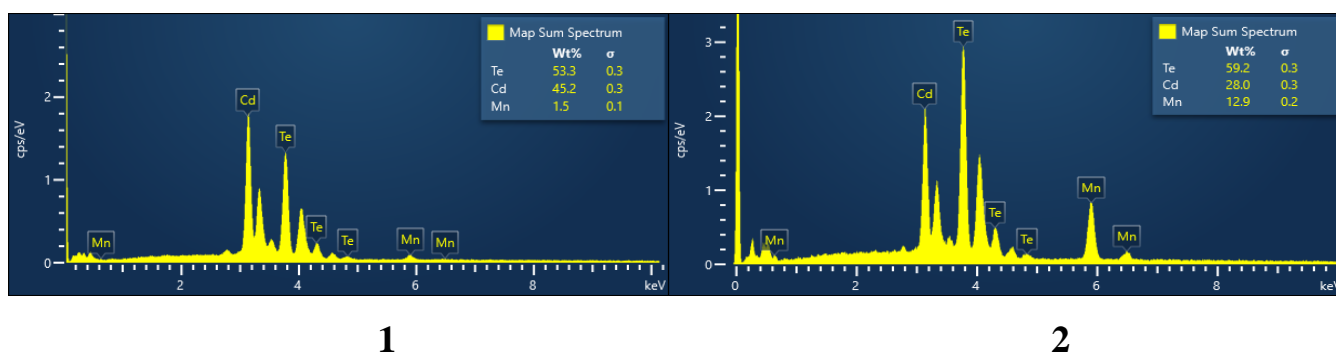


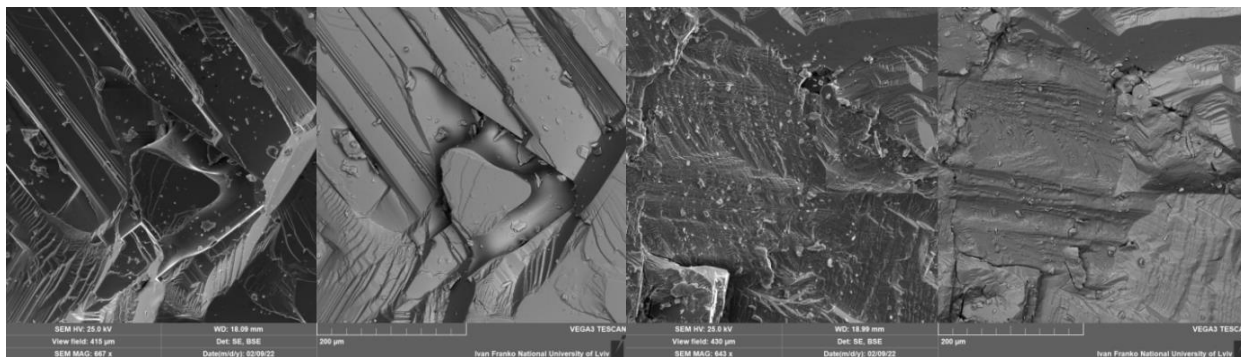
Рисунок 2.6. Елементний склад ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (1 – $x = 0.05$; 2 – $x = 0.45$) [19].

Результати EDX аналізу ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Сполука	Компонента	Вміст, at. %	Вміст, wt. %
$\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$	Cd	47.45	44.7
	Mn	3.28	1.5
	Te	49.27	53.3
$\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$	Cd	26.28	27.0
	Mn	24.76	12.4
	Te	48.49	56.8

З метою встановлення компонентного розподілу та якості синтезованих сполук було проведено дослідження свіжого сколу ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з використанням

електронної мікроскопії (рис. 2.7). За результатами аналізу поверхні було встановлено, що Mn компонента інкорпорується в CdTe без утворення кристалітів на поверхнях сколів. Розподіл компонент на поверхнях сколів є рівномірним та вказує на формування саме ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (рис. 2.8 і 2.9 [19]).



1

2

Рисунок 2.7. Морфологія поверхні ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (1 – $x=0.05$; 2 – $x=0.45$) [19].

Вирощені полікристалічні зразки твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.05$ і 0.45) було використано в якості шихти для осадження тонких плівок. В обох випадках було отримано дуже близькі за композиційним складом тонкі плівки. На основі EDX було виявлено, що вміст Mn становить ~ 0.03 для плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ осаджених на скляну підкладку. Вміст Mn в полікристалічній плівці є набагато нижчим, ніж заявлений в джерелі (див. деталі експерименту і обговорення вище). Аналогічна ситуація спостерігалась в роботі [32]. Зміна складу спостерігається при осадженні плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і викликана нерівноважністю процесу осадження плівок методом КЗО [33].

Результат XRD аналізу плівки ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ осадженої на слюді (рис. 2.10) засвідчив, що плівка неодноразна. Основна фаза – $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (структурний тип ZnS, просторова група $F43m$, $Z=4$). Уточнений параметр елементарної гранецентрованої кубічної комірки $a = 6.485(3) \text{ \AA}$, об'єм $V = 272.7(3) \text{ \AA}^3$. Характер переважаючої орієнтації зерен фази повністю аналогічний до зразка CdTe осадженого методом КЗО (див. рис. 2.10). Збільшення параметру та об'єму елементарної комірки свідчить

про включення частини атомів Mn у структуру вихідної сполуки CdTe, а не про заміщення атомів Cd, що є більші за розміром від атомів Mn.

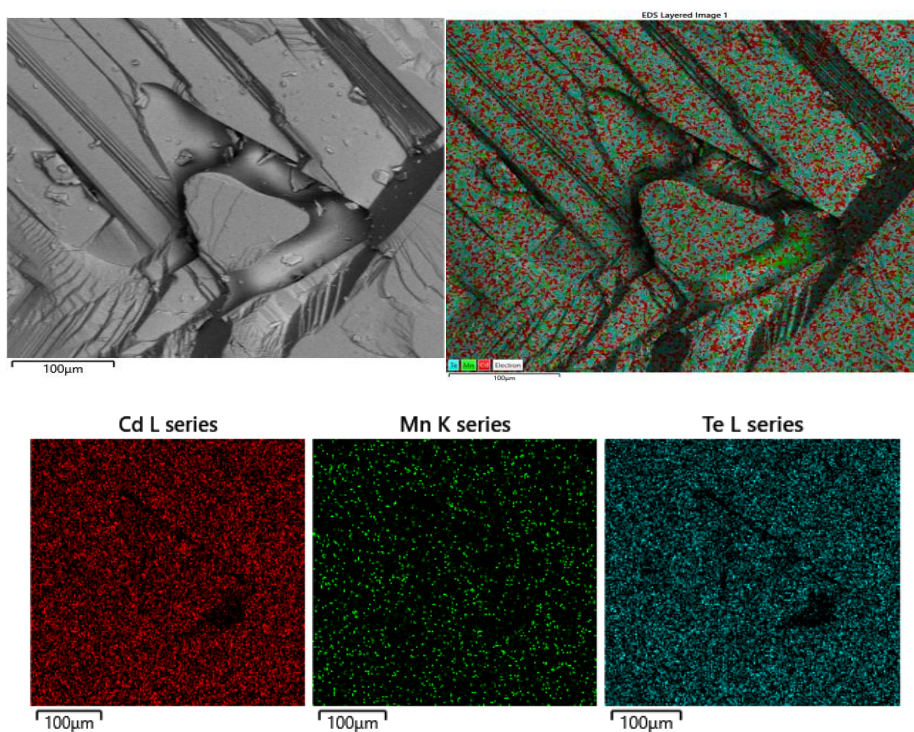


Рисунок 2.8. Морфологія поверхні ТРЗ $\text{Cd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}$ з елементним розподілом.

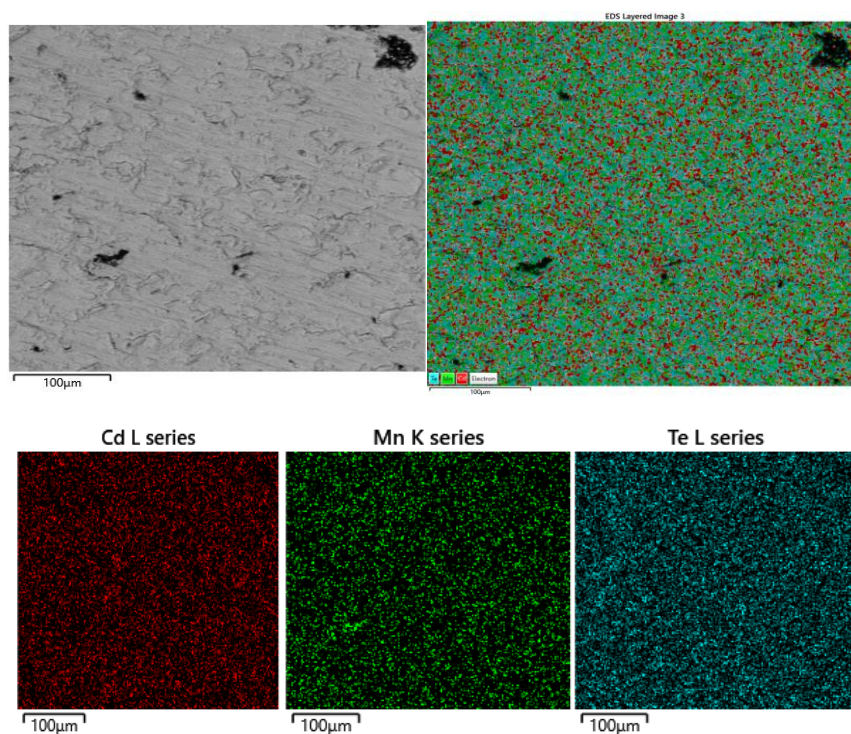


Рисунок 2.9. Морфологія поверхні ТРЗ $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ з елементним розподілом.

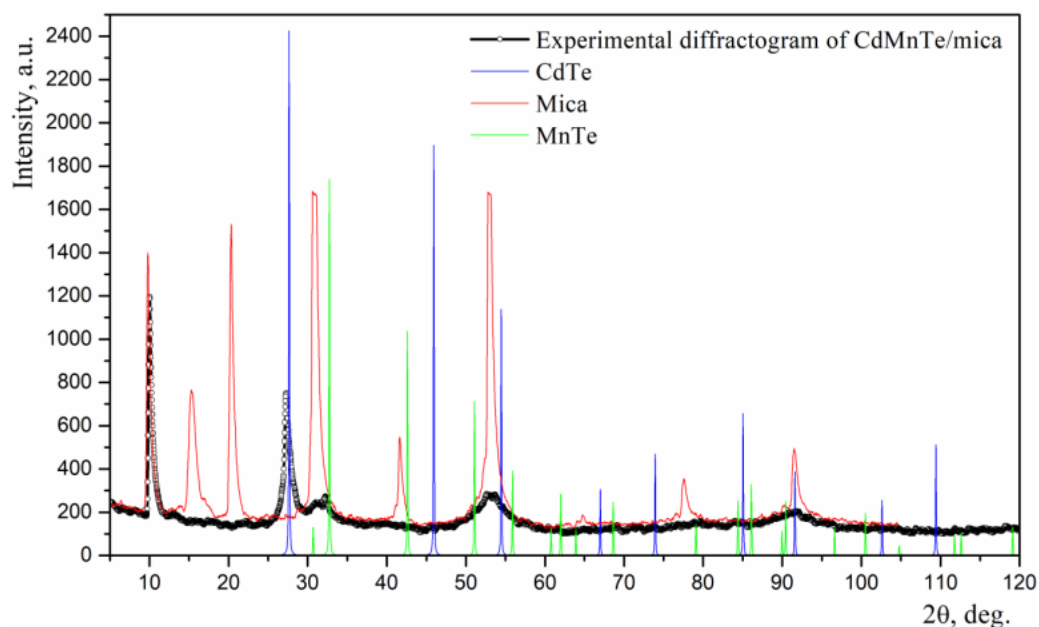


Рисунок 2.10. Порівняння експериментальної дифрактограми тонкої плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з $x=0.04$ (чорний колір). Теоретичні дифрактограми бінарних сполук і підкладки (дивись опис на легенді рисунку) подані для аналізу [18].

Рефлекси іншої фази чи декількох фаз не вдалося ідентифікувати на даному етапі досліджень. Зважаючи на незначне збільшення об'єму кубічної фази та на існування однієї/декількох невідомих фаз у плівці, можна припустити, що вміст Mn у плівці $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ є незначним ($x=0.04$). Мікрофотографії зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.04$), осаджених на слюді, представлені на рис. 2.11.

Порівнюючи результати отримані для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з CdTe осадженим методом КЗО (див. рис. 2.11-2.12), можемо спостерігати, що поверхня характеризується меншим розміром зерен та однорідним розподілом за розміром. Це дозволяє зробити висновок про однакові умови росту по всій поверхні плівки. Однак на мікрофотографіях спостерігаються окремі акцесорії росту – скульптурні утворення на поверхні, які пов'язані зі утворенням сполуки (горбики, світлі безформні, близькі до плоских, утворення, мікротріщини). На поверхні усіх плівок не виявлено наскрізних дірок та макродефектів у формі великих зерен чи їх агрегатів.

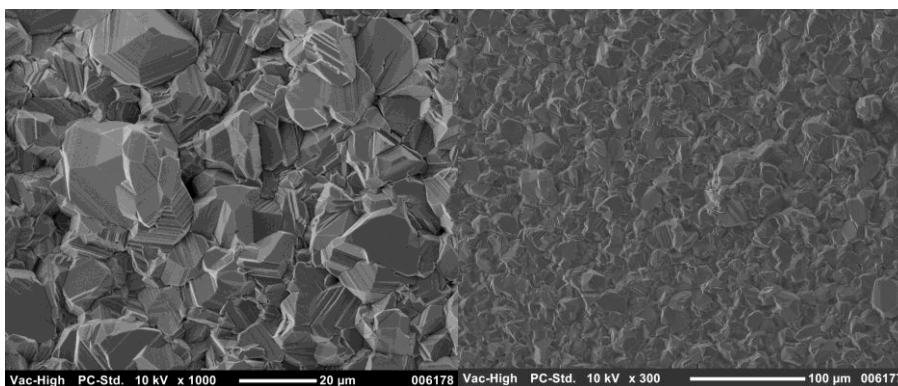


Рисунок 2.11. Морфологія поверхні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ /слюда з $x=0.04$.



Рисунок 2.12. Морфологія поверхні плівки CdTe /слюда.

Синтез полікристалічних зразків, які використано в якості шихти для осадження тонких плівок, проводився вертикальним методом Бріджмена. Досліджено і встановлено структурні властивості та морфологію поверхні ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, з концентрацією мангану $x=0.05$ та 0.45 . В зразках жодних домішкових фаз не було виявлено методом XRD. Параметри кристалічної ґратки показують на тенденцію до зменшення із ростом вмісту мангану. Вміст Mn встановлено з використанням методів XRD і EDS. Результати досліджень XRD та EDX корелюють між собою і вказують на зменшення вмісту Mn компоненти в порівнянні із завантаженою шихтою для синтезу твердих розчинів. Результати аналізу поверхні показали, що Mn компонента інкорпорується в CdTe без утворення кристалітів на поверхнях сколів, а розподіл компонент є рівномірним, що вказує на формування саме ТРЗ.

Синтезовані полікристалічні зразки було використано в якості шихти для осадження тонких плівок ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ методом КЗО. На основі EDS було виявлено, що вміст Mn становить ~ 0.03 для тонких плівок ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ осаджених на склі. Зміна складу може бути викликана нерівноважністю процесу осадження плівок. Виявлено, що вміст Mn у цій полікристалічній плівці був набагато нижчим, ніж у шихті. Вибір іншої підкладки не призводить до значних змін концентрації манганової компоненти. А саме, результати аналізу EDX для тонкої плівки ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ осадженої на слюді підтверджують вказаний вище висновок ($\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$). XRD аналіз показав, що тонкі плівки складаються з однієї фази, що належить до групи симетрії $F-43m$ (структурний тип ZnS) з невеликими домішковими фазами.

- Плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ осаджені методом КЗО

Встановлено, що тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізуються в кубічній структурі (тип структури – ZnS, просторова група $F-43m$) з параметрами ґратки $a = 6.395(3) \text{ \AA}$ і $V = 261.6(4) \text{ \AA}^3$ (див. рис. 2.13). Середнє значення товщини плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ становить 1.2 мкм. Жодних додаткових піків, що належать до інших фаз не було виявлено. За допомогою рентгенівського аналізу встановлено склад твердого розчину, що становить $x \approx 0.1$. Основні структурні параметри подано в таблиці 2.4.

EDS аналіз (рис. 2.14) дозволив встановити елементний склад плівки, що становить $\text{Cd}:\text{Te}:\text{Se} = 50.194:47.809:1.997$. Зауважимо, що співвідношення Te/Se отримане з EDS аналізу відображає приповерхневий вміст компонент (оскільки товщина плівки та “глибина” проникнення електронів в енергодисперсійному аналізі є неспівмірними).

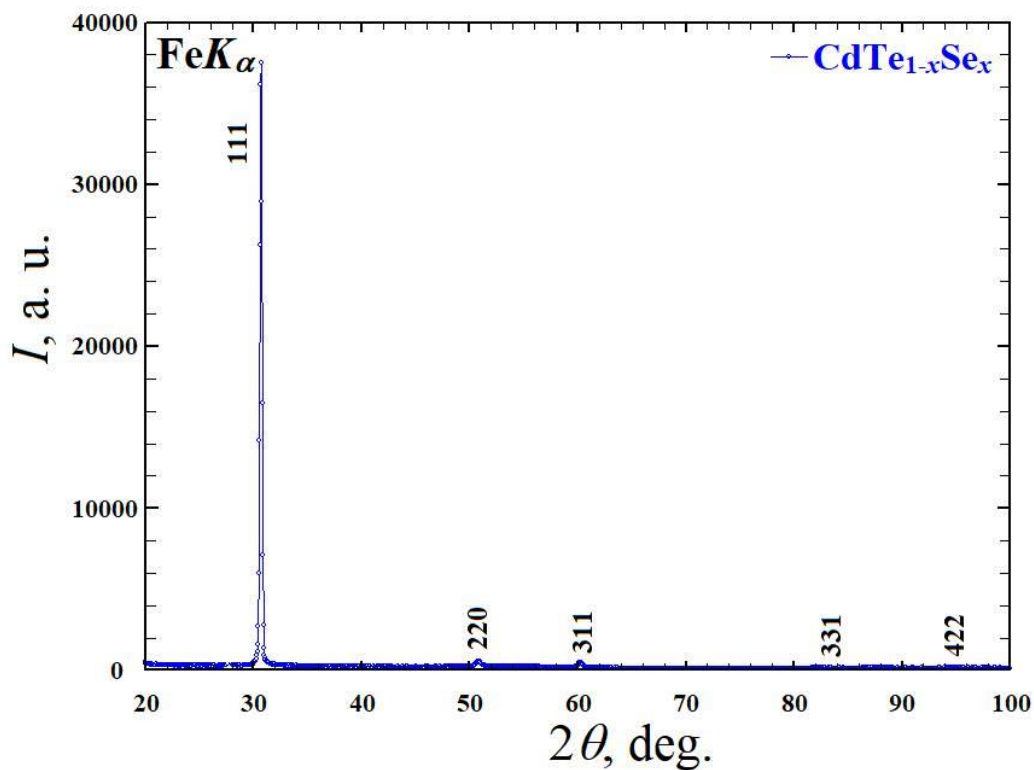


Рисунок 2.13. XRD тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /скло з $x=0.1$ [34].

Таблиця 2.4.

Основні структурні параметри тонких плівок TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$).

Структурний тип	ZnS
Просторова група	$F-43m$
Параметри елементарної комірки	$a= 6.395(3) \text{ \AA}$
	$V= 261.6(4) \text{ \AA}^3$
$D, \text{ nm}$	53.82
$\delta, \text{ nm}^{-2}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$
ε	$8.1 \cdot 10^{-4}$
$d, \text{ мкм}$	~ 1.2

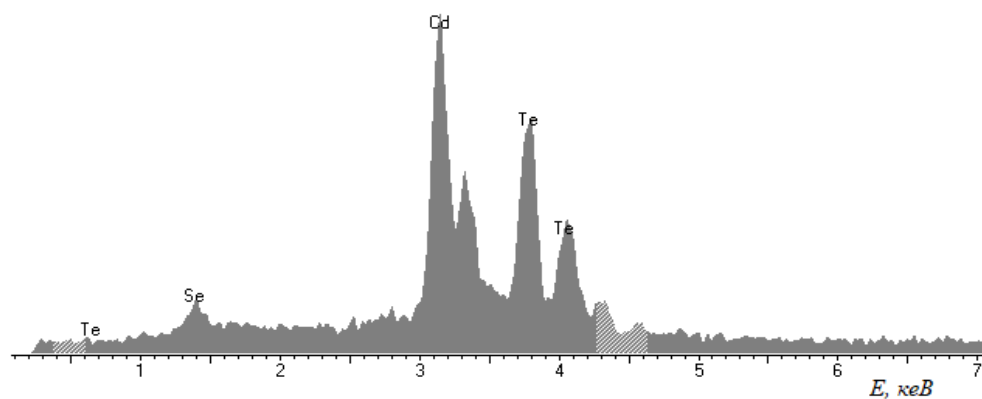


Рисунок 2.13. EDX аналіз тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /скло з $x=0.1$ [34].

Синтезовано полікристалічні тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ методом КЗО з використанням бінарних сполук CdTe та CdSe (компонентне співвідношення 1:1) в якості шихти. Аналогічно, як і у випадку тонких плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, виявлено відхилення компонентного співвідношення від теоретично очікуваного ($x \approx 0.1$), що обумовлено нерівноважністю процесу КЗО. Проведено XRD, XRF, EDX аналіз синтезованих плівок. За результатами XRD аналізу виявлено, що тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ є однофазними та кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$).

2.3. Структура і морфологія поверхні тонких плівок TPЗ $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ напилених методом ВЧ- манетронного осадження

- Плівки CdSe різної товщини напилени методом ВЧ-манетронного осадження

Кристалічну структуру тонких плівок CdSe визначили з XRD (див. рис. 2.14). XRD показує, що всі зразки (за винятком плівки S4) мають один інтенсивний пік відбиття приблизно при 32° . Зразок S4 має менш виражену полікристалічність (слабші та ширші піки), але головний пік розміщений близько 32° , а також присутні піки приблизно на 54° і 64° . Якщо порівняти ці дані з літературними відомостями для

кубічної та гексагональної структури CdSe спостерігаємо, що головний пік може належати (1 1 1) рефлексії характерній для кубічного CdSe (точне положення 31.313°). Однак піки 54° і 64° не існують в кубічній решітці (у випадку зразка S4), але присутні в позиції 52.297° (відповідає площині (2 2 0)) і 62.231° (відповідає площині (3 1 1)), відповідно. Тому, тонка плівка CdSe кристалізується в кубічній структурі (тип структури – ZnS, просторова група $F-43m$, розміри елементарної комірки для різних зразків наведені в таблиці 2.5.

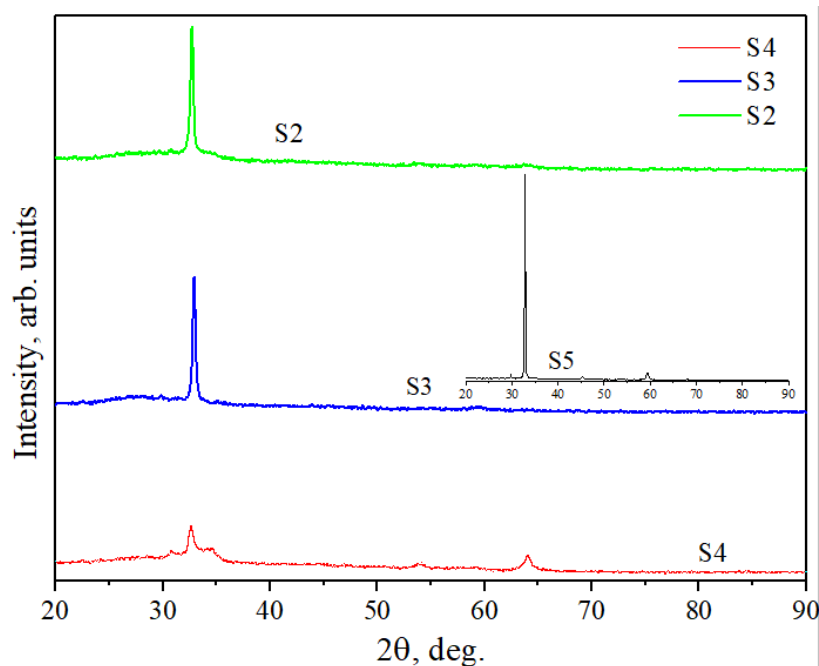


Рисунок 2.14. XRD тонких плівок CdSe/скло різної товщини [21].

Використовуючи співвідношення (2.1)–(2.3) було встановлено основні структурні властивості тонких плівок селеніду кадмію. Середній розмір зерна для досліджуваних плівок змінюється між 42.6 та 89.8 нм (див. таблицю 2.5). Середній розмір зерн, щільність дислокацій та деформацій показують хорошу кореляцію. Зменшення величини деформації (за винятком зразка з часом осадження 12 хв.) свідчить про зменшення концентрації дефектів, що утворюються в ґратці зі збільшенням товщини плівки [35].

Основні структурні параметри тонких плівок CdSe.

Час осадження, хв.	6	9	12	20
Структурний тип	ZnS			
Просторова група	<i>F-43m</i>			
a , Å	5.9323(9)	5.9433(10)	5.9700(7)	5.9412(10)
V , Å ³	208.78(9)	209.94(11)	212.78(8)	209.71(11)
D , нм	67.2	69.3	42.6	89.8
δ , нм ⁻²	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
ε	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	0.11	$4.9 \cdot 10^{-2}$

Проведено осадження бінарних сполук CdSe методом ВЧ-магнетронним осадженням з різним часом осадження (6–20 хв.). За результатами XRD аналізу встановлено, що тонкі плівки CdSe кристалізуються в кубічній структурі (*F-43m*). Також, визначено залежність основних структурних параметрів від товщини (часу осадження) плівок.

- **Плівки CdTe_{1-x}Se_x напилені методом ВЧ-магнетронного осадження**

Тонкі плівки TPЗ CdTe_{1-x}Se_x, та в подальшому CdSe_{1-x}S_x, було напилено на кварцеві, скляні та кремнієві підкладки. Їх напилення відбувалось в одному замкненому процесі (деталі осадження тонких плівок бінарних сполук і TPЗ на їх основі викладено в розділі 1).

За допомогою XRF аналізу проведено дослідження елементного складу, що представлено на рис. 2.15. За результатами аналізу встановлено, що в сполуці Cd-Te-Se відсутні будь-які домішки. Крім того, було встановлено концентрацію селену в осаджених плівках TPЗ CdTe_{1-x}Se_x (див. таблицю 2.6).

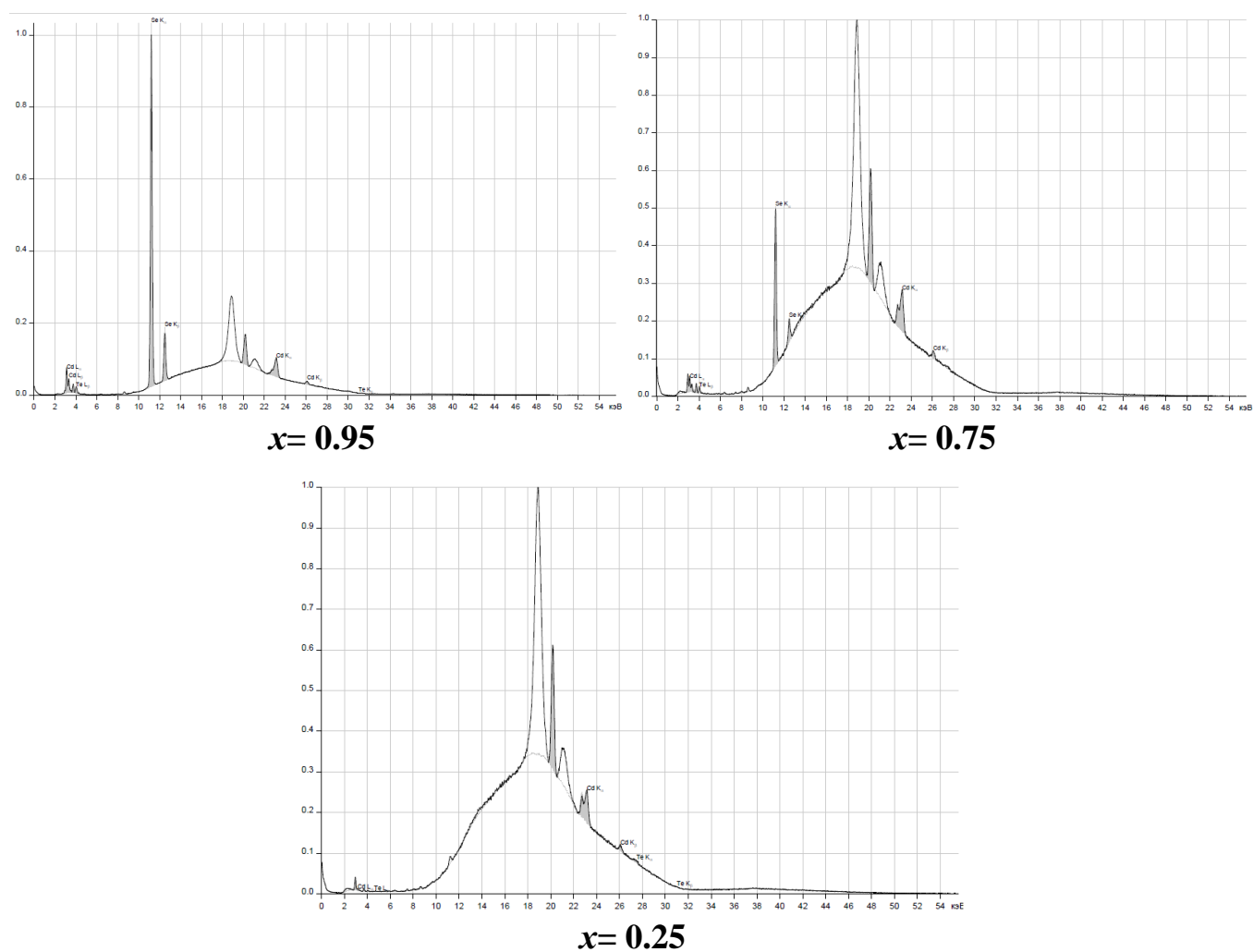


Рисунок 2.15. XRF тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ напilenі методом ВЧ-манетронного осадження.

Таблиця 2.6.

Результати XRF аналізу TP3 $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Теоретичне композиційне співвідношення	Композиційне співвідношення встановлене на основі XRF	x
$\text{CdTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	$\text{CdTe}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	0.75
$\text{CdTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{CdTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	0.25
$\text{CdTe}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	$\text{CdTe}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$	0.95

Кристалічна структура ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x \geq 0.75$) була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 2.16). З результатів XRD аналізу було встановлено, що синтезовані ТРЗ кристалізуються в структурі в'юрцит (структури тип – ZnO, просторова група $P6_3mc$ (№ 186), параметрами елементарної комірки подано в таблиці 2.7). З результатів XRD було встановлено, що параметри кристалічної ґратки зменшуються з ростом вмісту селену (див. рис. 2.17). Цей ефект пов'язаний зі зменшенням атомного радіуса, коли атоми Te ($R_{\text{Te}} = 160$ пм) заміщаються на атоми Se ($R_{\text{Se}} = 140$ пм). Жодних додаткових піків (за XRD), що належать іншим сполукам, не виявлено, що вказує на утворення чистої однофазної сполуки, а також на те, що Te добре інтегрований у решітку CdSe.

Детальне порівняння положень та інтенсивностей експериментальних рефлексів з теоретичними піками дозволило встановити сильну переважну орієнтацію зерен в нанесених тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. На спостережуваній дифрактограмі рефлекси від усіх площин з індексами hkl Міллера погашені за інтенсивністю, за винятком спостережуваних рефлексів від площин (100) і (002). Спостережуваний незначний шум можна пояснити рефlekсами від підкладки. Також з рис. 2.16 видно, що найбільша інтенсивність рефлексу відповідає площині (002) з вмістом селену $x = 0.75$. При збільшенні вмісту Se ($x = 0.95$) у тонких плівках найбільша інтенсивність спостерігається для площини (100).

Параметри (D , δ і ϵ), отримані за допомогою XRD, наведені в таблиці 2.7. Переважна орієнтація росту визначається за допомогою текстурного коефіцієнта $TC(hkl)$ [36]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{n \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}} \quad (2.4)$$

де $I(hkl)$ – виміряна відносна інтенсивність площини (hkl) , $I_0(hkl)$ – стандартна інтенсивність площини (hkl) , взята з даних JCPDS, а n – кількість дифракційних піків.

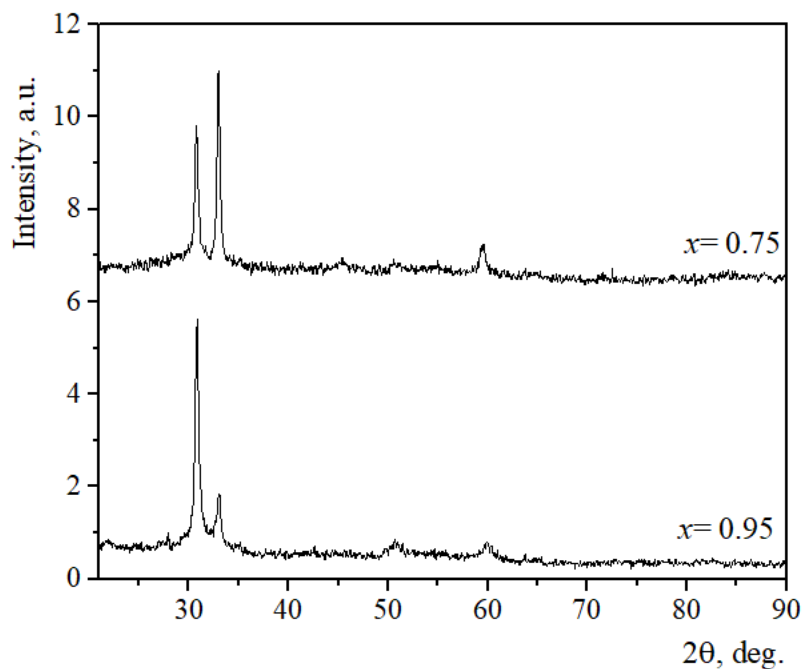


Рисунок 2.16. XRD тонких плівок тонких плівок TPZ CdTe_{1-x}Se_x/скло ($x \geq 0.75$).

Таблиця 2.7.

Основні структурні параметри тонких плівок TPZ CdTe_{1-x}Se_x.

x	0.75	0.95
Структурний тип	ZnO	
Просторова група	$P6_3mc$	
a , Å	4.272(2)	4.245(2)
c , Å	6.866(5)	6.828(4)
V , Å ³	108.53(11)	106.60(8)
D , нм	50.9	34.9
δ , нм ⁻²	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$8.21 \cdot 10^{-4}$
ε	0.09	0.14

Коефіцієнт текстури показує розподіл для кожної орієнтації відбиття в порівнянні з цілком випадково орієнтованим зразком. Випадкова орієнтація вказує на відповідність $TC=1$, тоді як значення TC вище 1 показують переважну орієнтацію у відповідному напрямку. Уніфікацію коефіцієнт текстури можна отримати шляхом обчислення стандартного відхилення (2.5). Параметри, отримані за допомогою рентгенівської дифракції, наведені в таблиці 2.8.

$$\sigma = \left[\frac{\sum (TC(hkl) - TC_R(hkl))^2}{N} \right]^{0.5} \quad (2.5)$$

де $TC_R(hkl)$ є значенням для випадково орієнтованої вибірки ($TC_R(hkl)=1$). Значення стандартного відхилення σ , близькі до нуля, свідчать про відсутність порядку. Дані значення наведено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8.

Коефіцієнт текстури тонких плівок TP3 CdTe_{1-x}Se_x

<i>hkl</i>	100	002	103	σ
<i>x</i>				
0.75	0.94	1.76	0.31	0.59
0.95	1.83	0.77	0.41	0.60

Компонентний склад та його кількісне значення для TP3 CdTe_{1-x}Se_x/кремній було встановлено на основі результатів енергодисперсійного аналізу (див. рис. 2.18 і таблицю 2.9). Результати досліджень XRF та EDX корелюють між собою і вказують на зменшення вмісту Se компоненти в порівнянні із теоретично очікуваним композиційним співвідношенням (див. обговорення XRF). Зміна складу може бути викликана нерівноважністю процесу синтезу, як і у випадку тонких плівок TP3 халькогенідів кадмію осаджених методом КЗО [32].

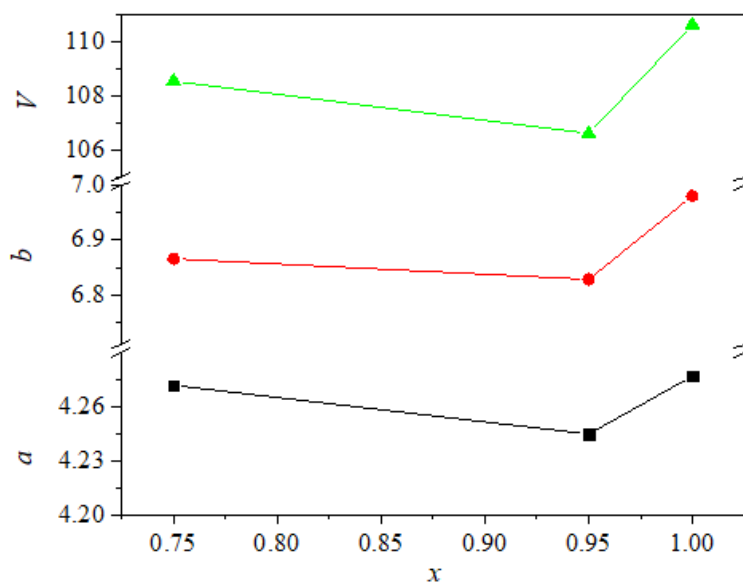


Рисунок 2.17. Концентраційна залежність параметрів кристалічної ґратки тонких плівок TPZ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /скло. Значення для CdSe кристалізованого в структурі вюрцит взято з [15]. Розмірності подано в Å.

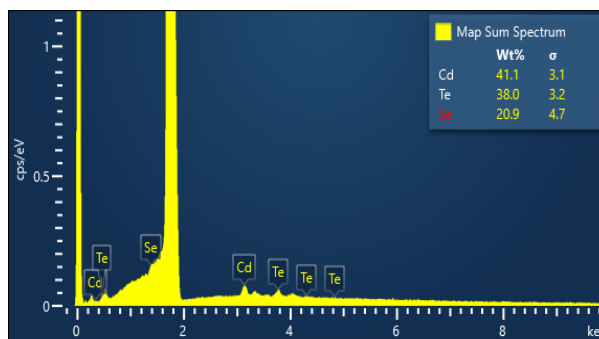


Рисунок 2.18. Елементний склад TPZ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /кремній.

З метою встановлення компонентного розподілу та якості синтезованих сполук було проведено дослідження поверхні TPZ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /кремній з використанням електронної мікроскопії (рис. 2.19). За результатами аналізу поверхні було встановлено, що розподіл компонент на поверхнях є рівномірним та вказує на формування саме TPZ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

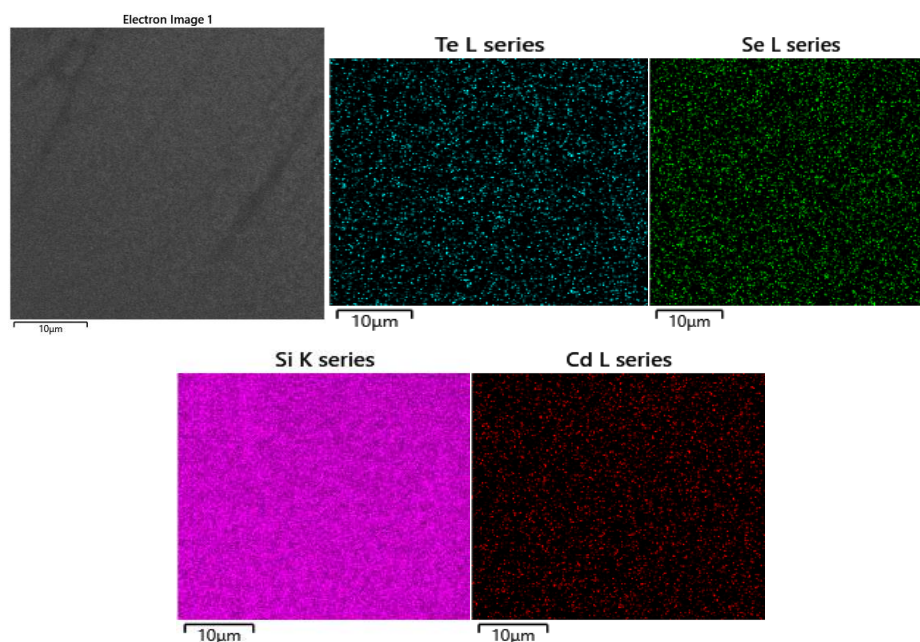


Рисунок 2.19. Морфологія поверхні TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /кремній ($x=0.25$) з елементним розподілом.

Таблиця 2.9.

Результати EDX аналізу TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Сполука	Компонента	Вміст, at.%	Вміст, wt.%
$\text{CdTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	Cd	41.1	39.38
	Te	38.0	32.09
	Se	20.9	28.53

Синтезовано тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з різною концентрацією селену ($x=0, 0.25, 0.30, 0.75, 0.95$ та 1). Виявлено, що тонкі плівки з вмістом Se компоненти менше $x=0.3$ кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$), а зразки із вмістом селену вище $x>0.7$ – в гексагональній ($P6_3mc$). Дані результати добре узгоджуються із літературними відомостями для монокристалічних зразків TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок. Встановлено компонентний розподіл елементів в тонкій плівці. Виявлено, що усі

синтезовані тонкі плівки є однофазними. Жодних домішок чи домішкових фаз не було виявлено за результатами XRD, XRF та EDX аналізу.

- **Плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ напилені методом ВЧ-манетронного осадження**

Аналогічно до тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ було синтезовано плівки TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на кварцеві, скляні і кремнієві підкладки. З метою визначення композиційного співвідношення (x) було проведено дослідження спектрів XRF (див. рис. 2.20 та таблицю 2.10). Спектр показує, що в зразках Cd-Se-S відсутні будь-які домішки. Слід зазначити, що відхилення компонентного співвідношення від теоретично очікуваного є значно меншим, як у випадку TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Кристалічна структура TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 2.21) та встановлено параметри елементарної комірки, які наведено у таблиці 2.11. Виявлено зменшення параметрів кристалічної ґратки із зростанням вмісту сірки в тонкій плівці TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Порівняння положень основних інтенсивностей експериментальних рефлексів з теоретичними піками було встановлено переважну орієнтацію зерен в тонких плівках $\text{CdSe}_{1-x}\text{Se}_x$. Результати XRD аналізу вказують, що рефлекси від усіх площин з індексами hkl Міллера погашені за інтенсивністю, за винятком спостережуваних рефлексів від площин (101), (102), (103) та (002). Спостережуваний незначний шум можна пояснити рефlekсами від підкладки.

Також, з рис. 2.21 встановлено, що найбільша інтенсивність рефлексу відповідає площині (103) для тонких плівок з вмістом сірки $x < 0.5$. Проте, для зразка з вмістом сірки $x = 0.3$ виявлені інтенсивні рефлекси, що відповідають площинам (002) та (102). При зростанні вмісту S в тонкій плівці рефлекс від (102) площини не спостерігається, а рефлекс (002) зберігається в тонкій плівці з високим вмістом сірки ($x = 0.6$). При збільшенні вмісту S ($x = 0.6$) у тонких плівках починає переважати рефлекс від площини (101).

Компонентне співвідношення для ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ встановлене на основі XRF.

Теоретичне співвідношення	Співвідношення з XRF	x
$\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	$\text{CdSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$	0.3
$\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	$\text{CdSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	0.4
$\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$	$\text{CdSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	0.6

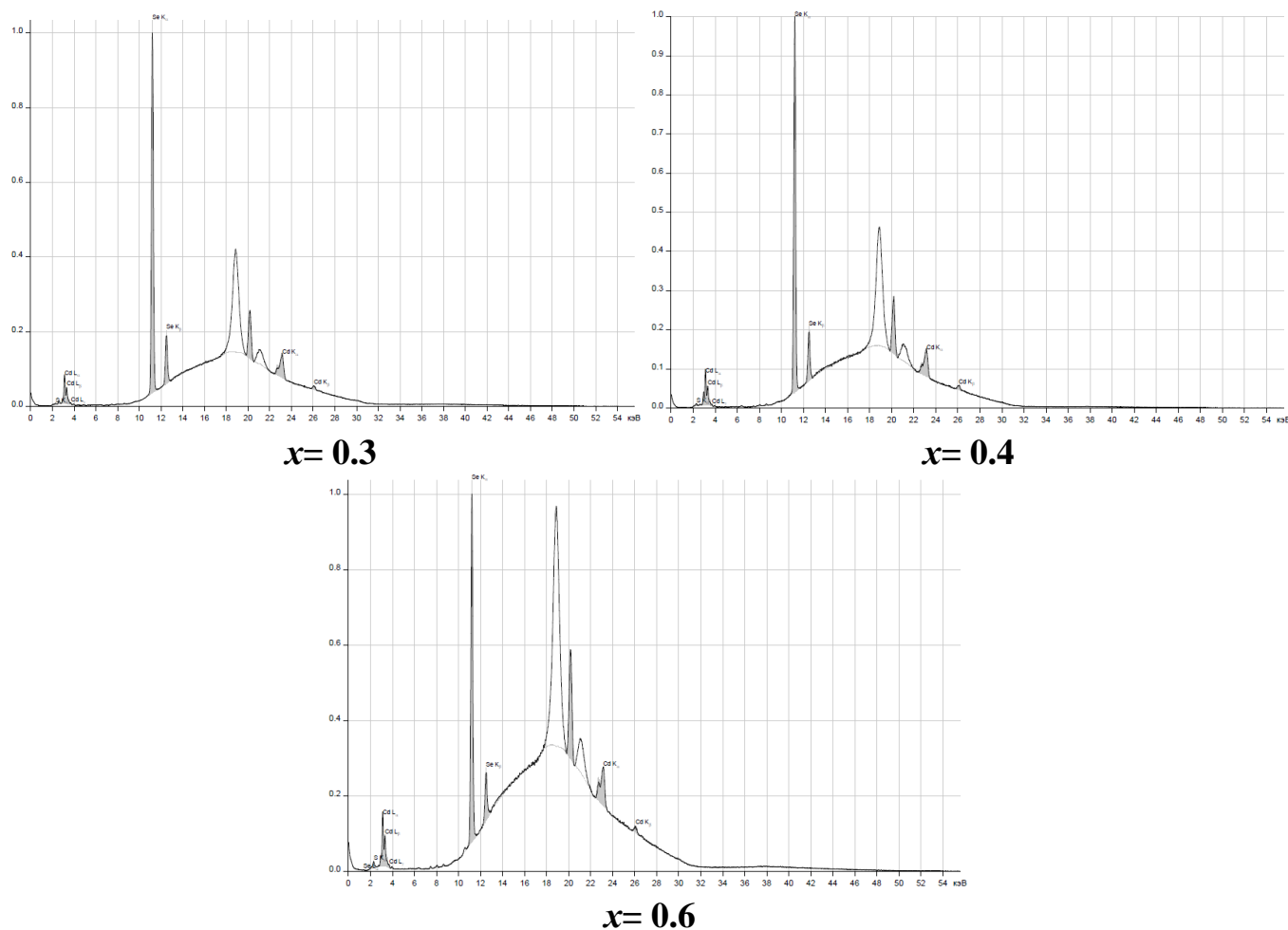


Рисунок 2.20. XRF тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ напilenі методом ВЧ-манетронного осадження.

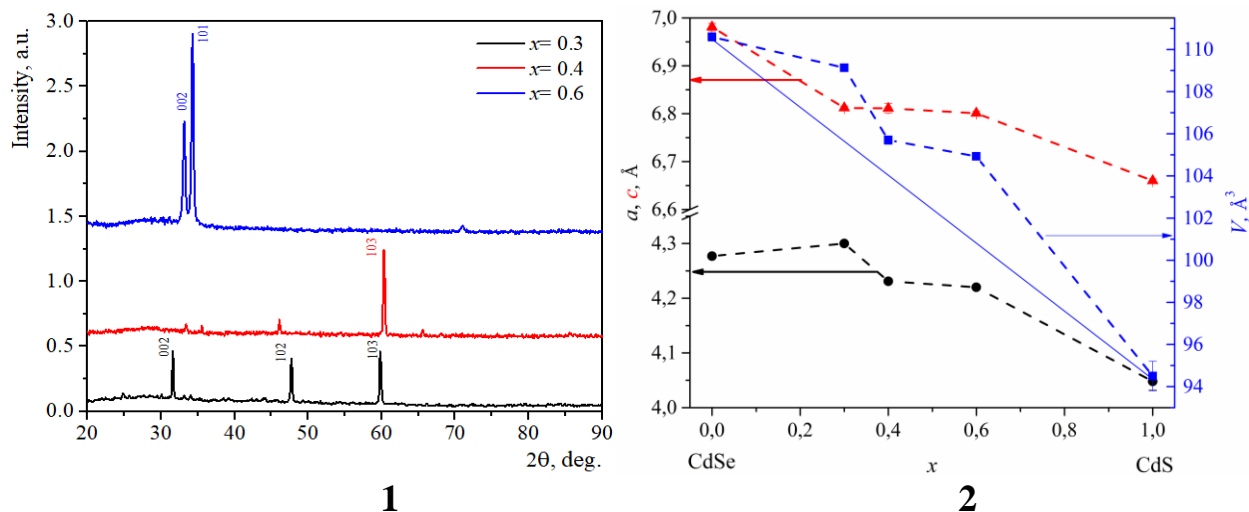


Рисунок 2.21. XRD (1) та концентраційна залежність параметрів кристалічної ґратки (2) тонких плівок TP3 $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ /скло.

Таблиця 2.11.

Основні структурні параметри тонких плівок TP3 $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

x	0.3	0.4	0.6
Структурний тип	ZnO		
Просторова група	$P6_3mc$		
$a, \text{Å}$	4.300(2)	4.231(5)	4.220(1)
$c, \text{Å}$	6.812(4)	6.811(10)	6.801(4)
$V, \text{Å}^3$	109.13(7)	105.7(2)	104.93(7)
$D, \text{нм}$	98.1	59.3	108.2
$\delta, \text{нм}^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$8.54 \cdot 10^{-5}$
ε	0.05	0.07	0.04

Коефіцієнт текстури визначений у відповідності до рівняння (2.4) приведено в таблиці 2.12. Спостерігаємо, що тонка плівка $\text{CdSe}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x=0.4$ є впорядкованою в напрямку (103), а стандартне відхилення (σ) близьке до 1. Також, виявлено, що з ростом вмісту сірки в тонких плівках TP3 $\text{CdSe}_{1-x}\text{Se}_x$ призводить до зміни переважальної орієнтації з (103) на (101).

Коефіцієнт текстури тонких плівок TP3 CdSe_{1-x}S_x.

x \ hkl	002	101	102	103	σ
0.3	0.47	–	1.14	1.38	0.39
0.4	–	–	–	1.98	0.98
0.6	0.79	1.21	–	–	0.21

З метою встановлення компонентного розподілу та якості синтезованих сполук було проведено дослідження морфології поверхні TP3 CdSe_{1-x}S_x/кремній (рис. 2.22). За результатами аналізу поверхні було встановлено, що розподіл компонент на поверхні є рівномірним та вказує на формування саме TP3 CdSe_{1-x}S_x. Найбільший вклад в компонентний розподіл вносить Si, що пов'язано з вибором підкладки.

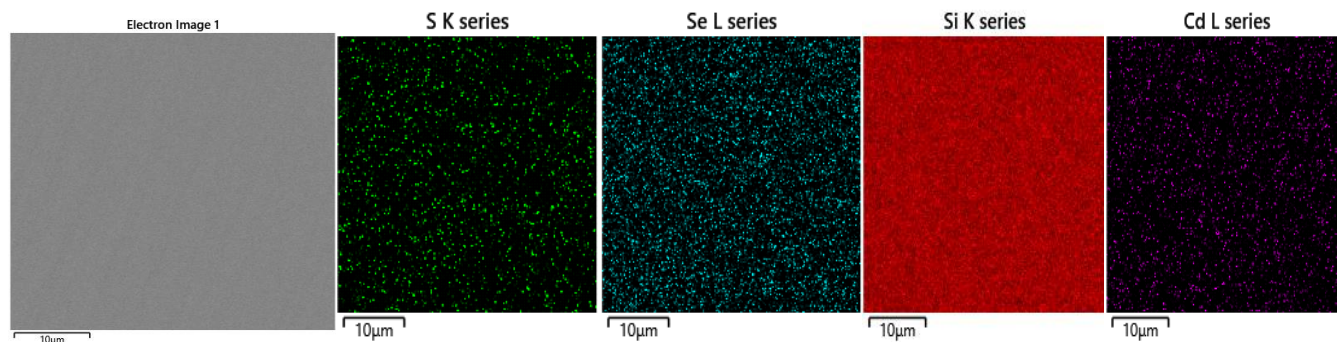


Рисунок 2.22. Морфологія поверхні TP3 CdSe_{1-x}S_x/кремній з елементним розподілом.

Методом ВЧ-магнетронним осадження синтезовано тонкі плівки TP3 CdSe_{1-x}S_x з різною концентрацією сірки ($x=0, 0.3, 0.4, 0.6$ та 1). За результатами XRD аналізу встановлено, що усі зразки кристалізуються в структурі вюртцит ($P6_3mc$). Жодних домішкових фаз не було виявлено. Проведено елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок, а також компонентний розподіл в тонких плівках. Встановлено переважну орієнтацію в тонких плівках, розміри кристалітів, напруження та дислокації.

2.4. Структура і морфологія поверхні легованих тонких плівок ZnO

- Плівки напилені ВЧ– магнетронним осадженням

Кристалічна структура плівок ZnO:Al була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 2.23). Піки XRD були виявлені при 40.9, 44.25, 46.75 та 73.6 що відповідають індексам (100), (002), (101) та (110) ZnO, які вказують на формування гексагональної структури вюрциту. Як результат, тонка плівка ZnO:Al кристалізується в гексагональній структурі (структури тип – ZnO, просторова група $R\bar{6}_3mc$ (№ 186), з параметрами елементарної комірки $a = 3.226(2) \text{ \AA}$ і $c = 5.155(6) \text{ \AA}$ ($V = 46.49(6) \text{ \AA}^3$) (див. таблицю 2.13)). Детальний аналіз положень експериментальних рефлексів та їх інтенсивності порівняно з теоретичними піками показав дуже сильну переважну орієнтацію зерен фази ZnO у синтезованій плівці (текстурі). Порівняно невеликі аномальні рефлекси від площини з (10z) та (20z) hkl індексами Міллера також спостерігаються.

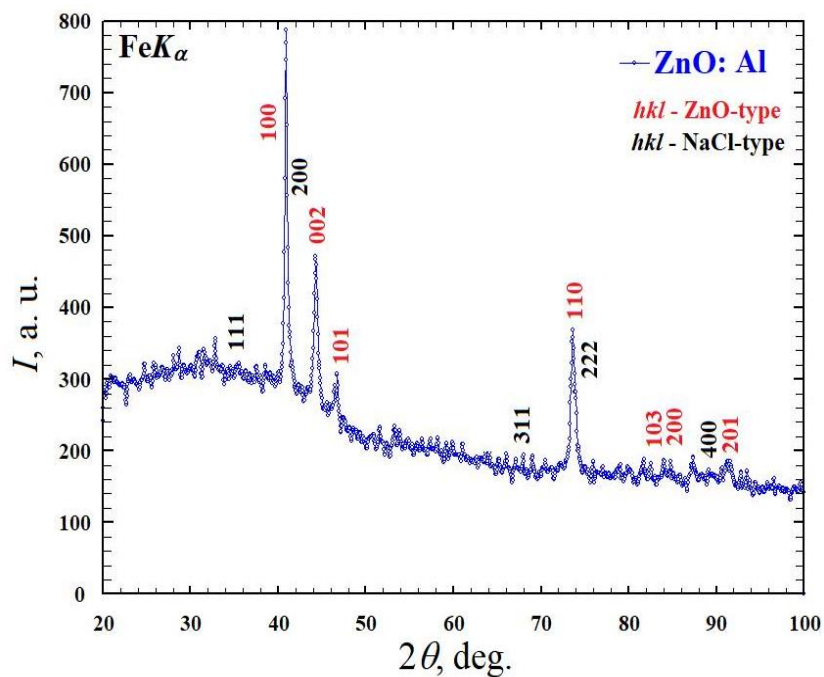


Рисунок 2.23. XRD тонкої плівки ZnO:Al.

Основні структурні параметри плівки ZnO:Al.

Просторова група	$R\bar{6}_3mc$
Параметри елементарної комірки	$a= 3.226(2) \text{ \AA}$
	$c= 5.155(6) \text{ \AA}$
	$V= 46.49(6) \text{ \AA}^3$
$D, \text{ nm}$	44.29 ± 6.87
$\delta, \text{ nm}^{-2}$	0.00051
ε	0.10 ± 0.01
$TC(hkl)$	1.79
$d, \text{ nm}$	454.83

Жодних додаткових піків (за результатами XRD аналізу), що належать до інших оксидів, виявити не вдалось. Це свідчить про утворення чистої однофазної сполуки з структурним типом ZnO, а також про те, що Al добре інтегрований у решітку ZnO.

Орієнтація зерен визначається з використанням коефіцієнта текстури $TC(hkl)$ (2.4). Збільшення коефіцієнта текстури ($TC(hkl) > 1$) показує переважну орієнтацію кристалітів вздовж площини (1 0 0). Параметри, отримані в результаті XRD аналізу, наведено в таблиці 2.13.

Морфологія поверхні синтезованих плівок наведена на рис. 2.24. На початковому етапі досліджень поверхню плівки промивали ацетоном. Слід зазначити, що утворення зерен незначне.

EDX аналіз використано в якості аналізу хімічного складу матеріалів. Аналіз EDX тонкої плівки ZnO:Al показаний на рис. 2.25. Спектри показують, що тонка плівка утворюється з потрібних елементів. Наявність Si і Ca у зразку обумовлена вибором підкладки.

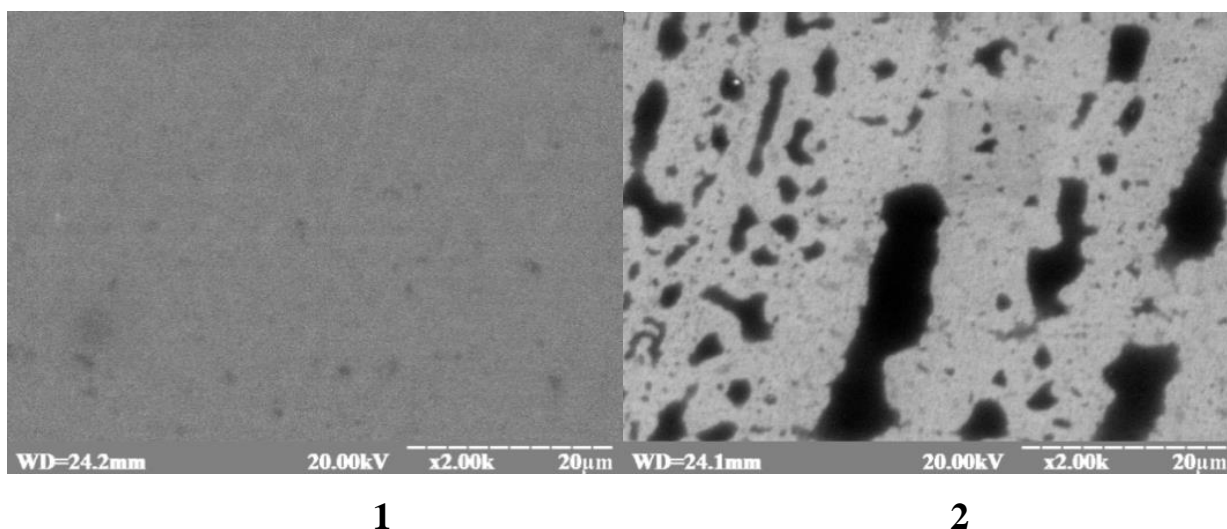


Рисунок 2.24. Морфологія поверхні плівки ZnO:Al (1– СОРМО, 2– ТОРО режим).

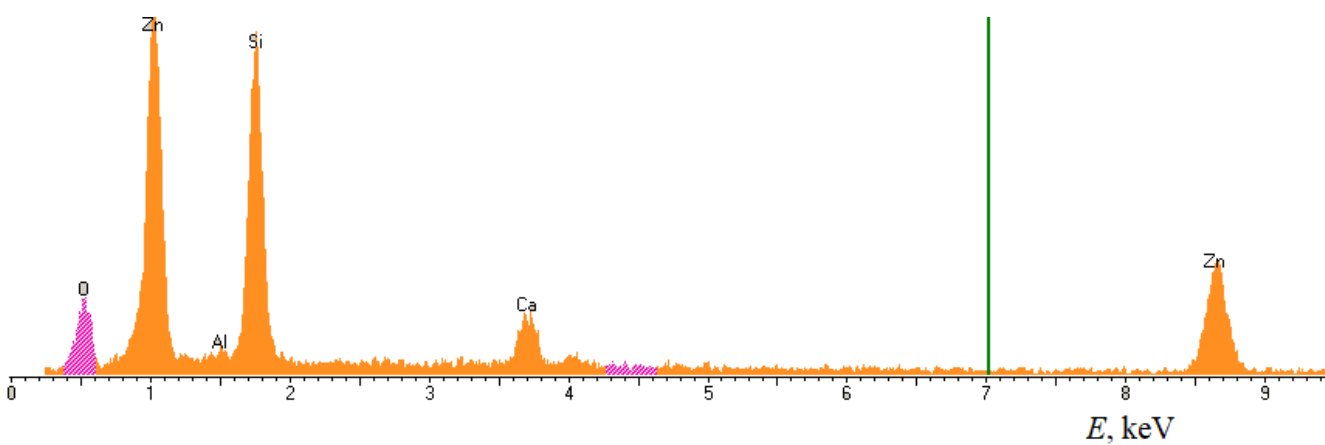


Рисунок 2.25. EDX аналіз плівки ZnO:Al.

Відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок ZnO та ZnO:Al методом ВЧ-магнетронним осадження. Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз тонких плівок оксиду цинку легованого алюмінієм. Виявлено, що плівки ZnO:Al кристалізуються в структурі вюртцит ($P6_3mc$).

- Плівки оксиду цинку легованого рідкоземельними елементами з використанням модифікованого методу

Установка для легування тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$ (див. рис. 2.26) складається з кварцової труби (1), нагрівання якої забезпечують три секції нагрівачів (2) з незалежним регулюванням температури. Крайні секції підтримують малий градієнт температури відносно робочої центральної секції, що забезпечує ізотермічні умови відпалу та високу точність температури в печі.

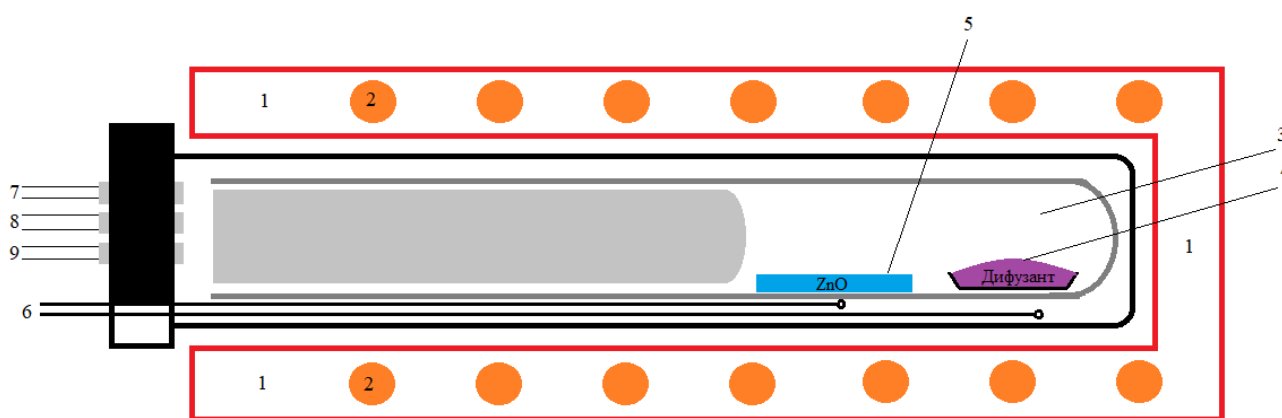


Рисунок 2.26. Розроблена термічна система легування тонких плівок оксиду цинку рідкоземельними елементами. Де 1 – піч, 2 – нагрівальні елементи, 3 – бокс легування, 4 – кварцовий човник з дифузантами, 5 – тонка плівка ZnO/скло, 6 – термопари, 7 – вихід до вакуумного насосу, 8 – вихід до рідкого клапана, 9 – вихід до балону з аргоном.

Даний метод дозволяє в більш широких межах регулювати поверхневу концентрацію дифузанта. Робочий сектор для легування складається з вставленої одна в одну кварцових ампул (3). Усередину ампули меншого діаметра поміщають кварцовий човник із рідкоземельними оксидами та/або хлоридами (4) (див. таблицю 2.14) і тонку плівку ZnO/скло (5). Усі плівки оксиду цинку були осаджені методом ВЧ-магнетронного напилення з товщиною $\sim 270(30)$ нм. Завантажену ампулу

вставляють в ампулу більшого діаметра формуючи таким чином напівгерметичний контейнер. Зібрану систему поміщали в піч (1).

Процесу легування передуює триразове відкачування (7×10^{-1} Па) кварцової труби і заповнення її аргоном для очищення від залишків повітря. У процесі відпалу потік аргону контролювали за допомогою ротаметра, а для запобігання потраплянню повітря в кварцову трубу печі було використано рідинний клапан (8).

Для забезпечення ефективного перенесення парів рідкоземельних елементів в зону розміщення плівки, було реалізовано незначний градієнт температури. Тривалість процесу становить понад 60 хв. Леговані рідкоземельними елементами тонкі плівки оксиду цинку представлено на рис. 2.27-2.32.

Таблиця 2.14.

Реагенти використанні для легування тонкої плівки ZnO.

Використаний дифузанти	Осаджений зразок
$\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ZnO: Cd+Cl/скло
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ZnO: Cd+Eu+Cl/скло
$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZnO: Er+Cl/скло
Yb_2O_3	ZnO: Yb/скло
Tb_2O_3	ZnO: Tb/скло
Sm_2O_3	ZnO: Sm/скло
Nd_2O_3	ZnO: Nd/скло

Можемо спостерігати, що використання в якості дифузанта хлоридів рідкоземельних елементів призводить до кластеризації допанта та його нерівномірного розподілу на поверхні тонкої плівки. Виключення становить дифузанти CdCl_2 , який рівномірно розподіляється на поверхні тонкої плівки. Натомість використання оксидів рідкоземельних елементів рівномірно розподіляється на поверхні.

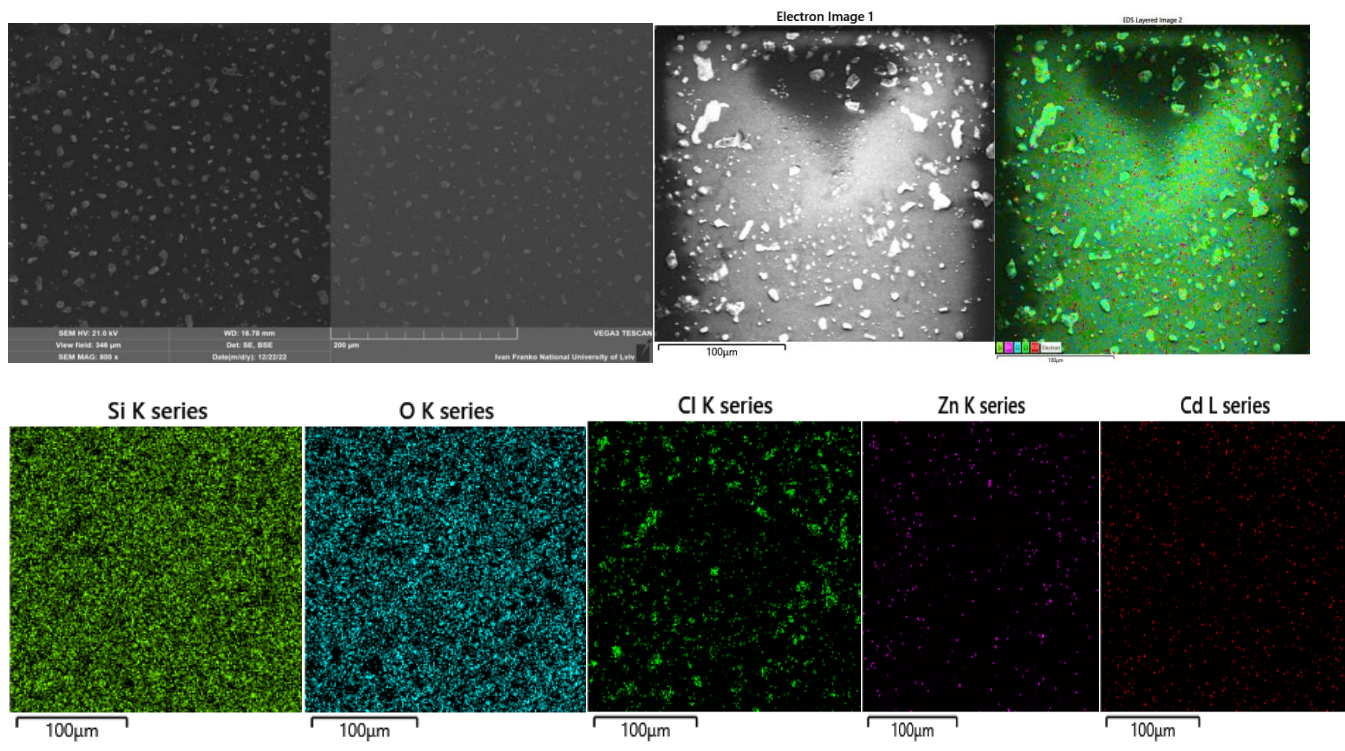


Рисунок 2.27. Морфологія поверхні ZnO:Cd+Cl/скло з елементним розподілом.

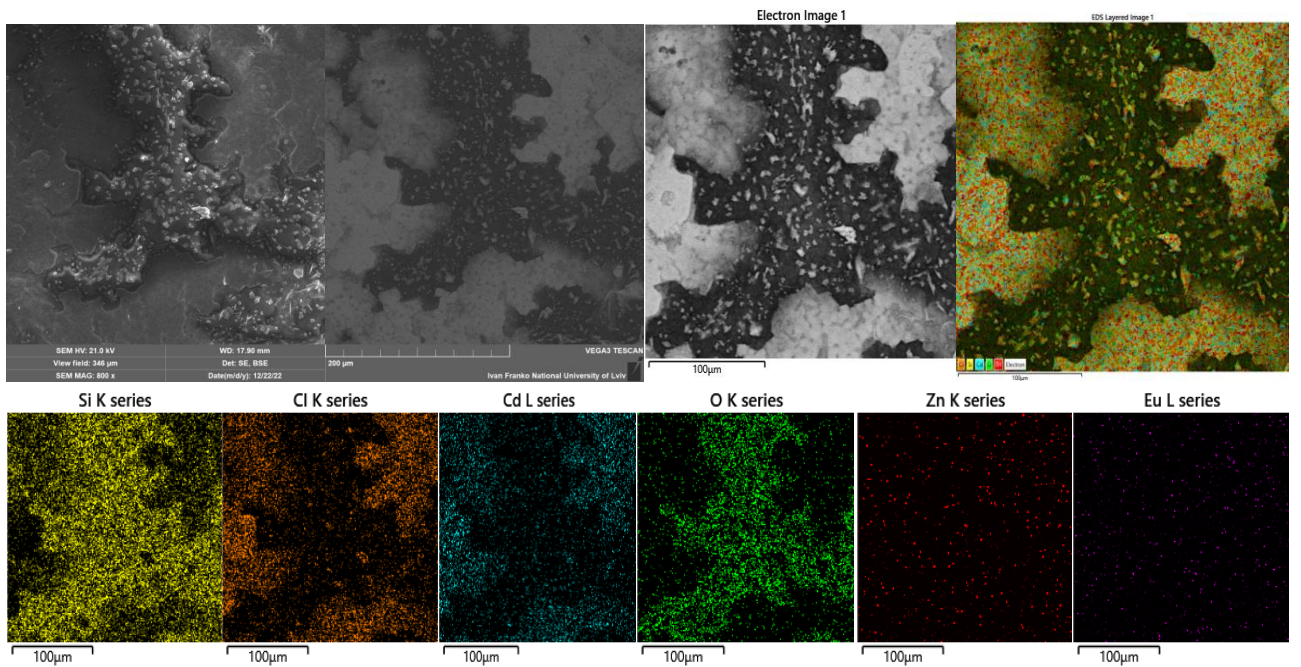


Рисунок 2.28. Морфологія поверхні ZnO:Cd+Eu+Cl/скло з елементним розподілом.

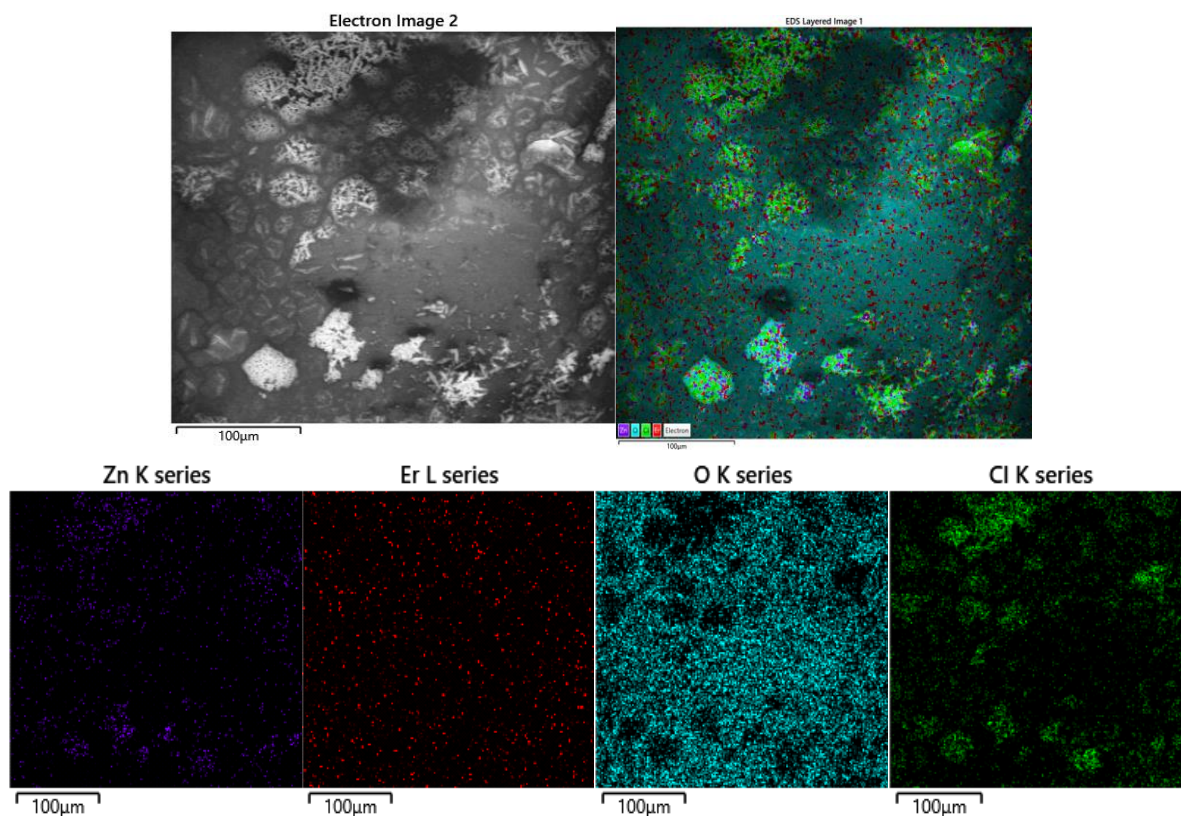


Рисунок 2.29. Морфологія поверхні ZnO:Er+Cl/скло з елементним розподілом.

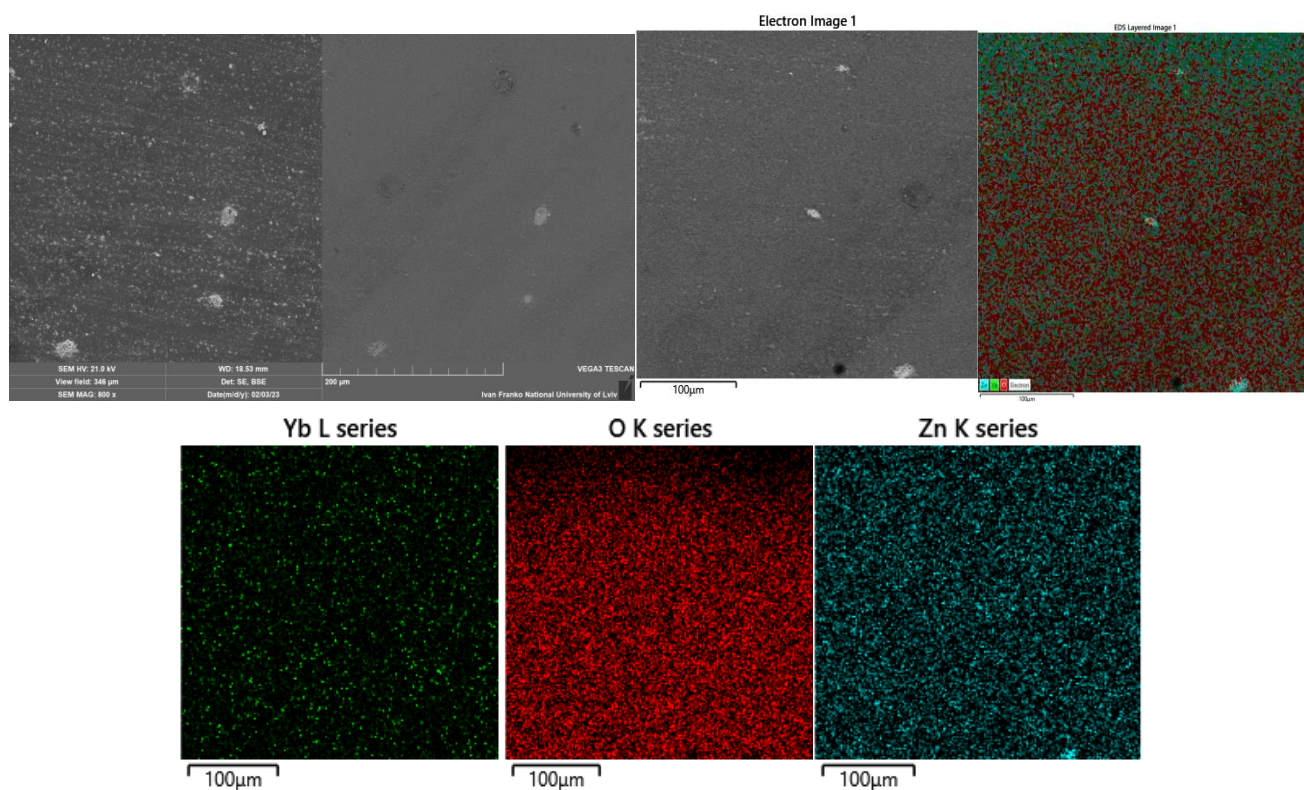


Рисунок 2.30. Морфологія поверхні ZnO:Yb/скло з елементним розподілом.

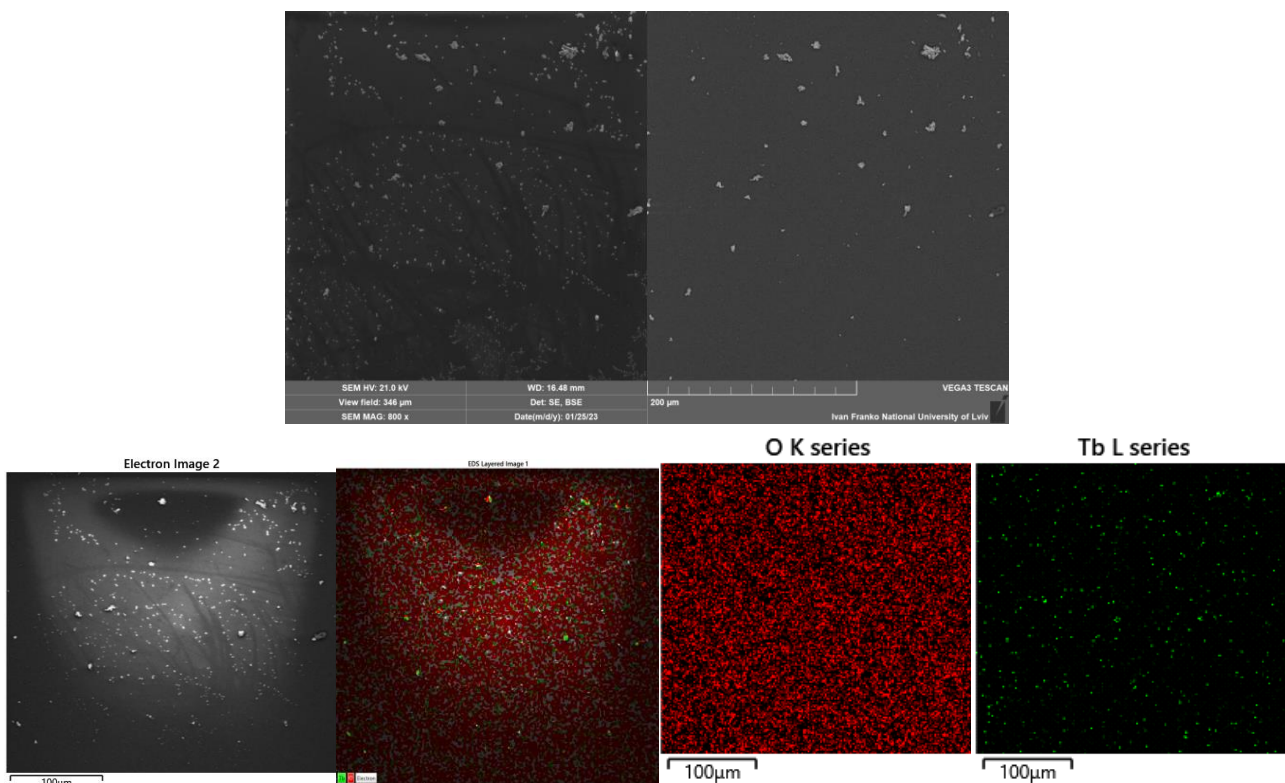


Рисунок 2.31. Морфологія поверхні ZnO:Tb/скло з елементним розподілом.

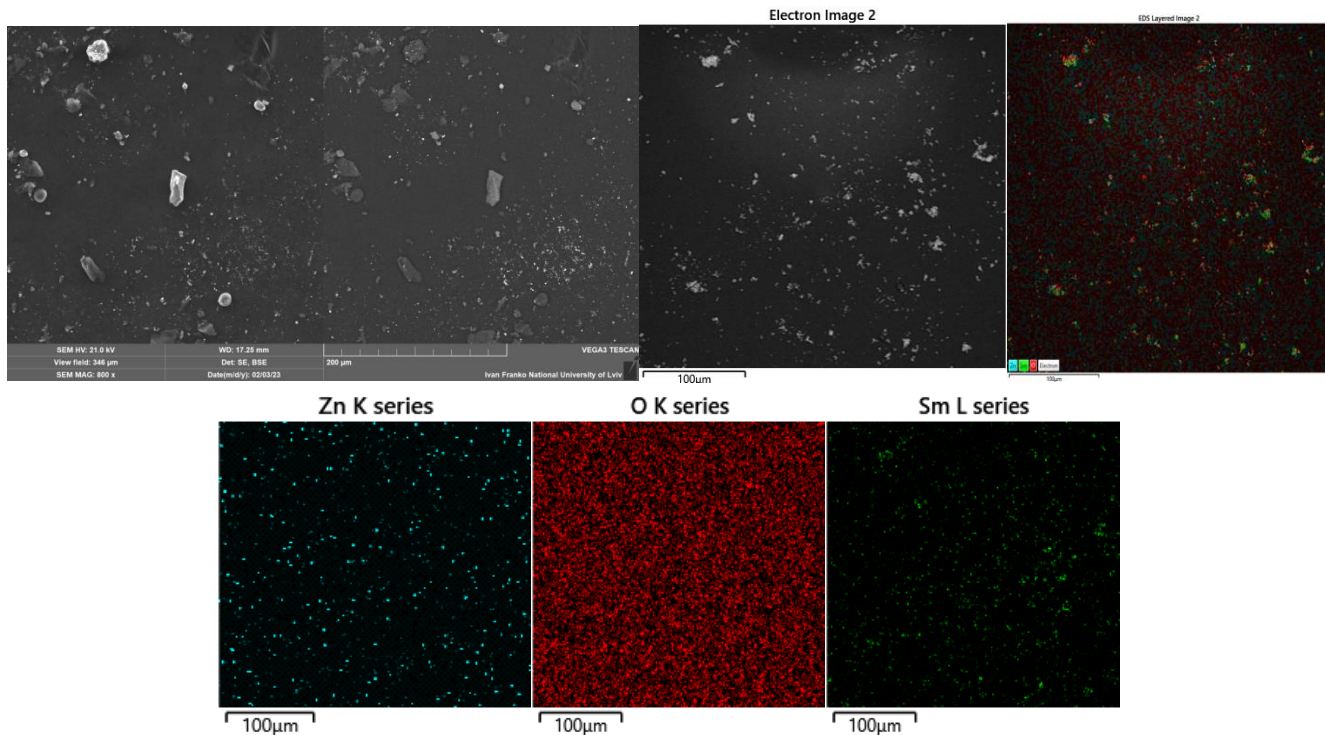


Рисунок 2.32. Морфологія поверхні ZnO:Sm/скло з елементним розподілом.

Розроблено технологію легування тонких плівок ZnO рідкоземельними елементами. Синтезовано тонкі плівки ZnO:Re (Re= Cd+Cl; Cd+Eu+Cl; Er+Cl; Yb; Tb; Sm та Nd). Проведено їх морфологічний та елементний аналіз. Встановлено елементний розподіл в тонких плівках.

РОЗДІЛ 3. ТРАНСФОРМАЦІЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК ТРЗ А^{IV}В^{VI}

Спектральну залежність оптичного пропускання та відбивання осаджених зразків у видимій та ближній інфрачервоній (ІЧ) областях (300–2500 нм) досліджували за кімнатної температури з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 з крок ~ 0.5 нм. Прилад обладнаний подвійним монохроматором з дифракційними ґратками, дейтерієвим та галогенним джерелом випромінювання, трьома детекторами: ФЕП R928 (УФ/видима область), фотодіоди InGaAs та PbS (ближня ІЧ область) [8, 22].

Для зняття спектрів пропускання спершу було проведено вимірювання базового сигналу крізь “чисту” підкладку (100 % пропускання оптичної системи приладу) без присутності взірців чи будь-яких перешкод. Після цього на одному з вікон оптичної системи встановлено пристосування із взірцем та проводилось вимірювання пропускання в досліджуваному діапазоні довжин хвиль за нормального падіння світлових променів [8, 22].

Для зняття спектрів відбивання в оптичну систему приладу було встановлено пристосування з двома дзеркалами, що мають коефіцієнт відбивання близький до 100 %, і проведено вимірювання базового сигналу (100 % відбивання оптичної системи приладу) в потрібному діапазоні довжин хвиль. Після цього на місце одного з дзеркал (опорне дзеркало залишається) встановлено досліджуваний взірець та проведено вимірювання спектру відбивання. В процесі вимірювань спектральної залежності коефіцієнта відбивання кут падіння променів був близький до нормального і становив $\alpha = 3^\circ$ [8, 22].

Залежності оптичного пропускання $T(\lambda)$ і відбивання $R(\lambda)$ тонких напівпровідникових плівкових в спектральному діапазоні 300–900 нм також, було встановлено з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048 фірми AVANTES.

Інтегральну величину оптичного пропускання/відбивання тонких плівок визначали з допомогою співвідношення:

$$\tilde{T}(\tilde{R}) = \frac{1}{b-a} \int_a^b T(R) d\lambda \quad (3.1)$$

де $\tilde{T}(\tilde{R})$ – інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль a - b .

Оптична ширина забороненої зони відома як мінімальна енергія, необхідна напівпровідниковому матеріалу для збудження електрона, може бути обчислена із спектру пропускання. Значення оптичної ширини забороненої зони можна встановити методом першої похідної спектральної залежності спектру пропускання [37]. Оптична ширина забороненої зони визначається із положення екстремумів на спектральній залежності першої похідної коефіцієнта пропускання $dT/d\lambda$. Положення головного максимуму відповідає ширині забороненої зони (E_g) і визначається з результатів його Гаусової апроксимації.

Для визначення оптичної ширини забороненої зони і характеру енергетичного переходу монокристалу доцільно використати координати Тауца [38]. У відповідності до даного методу оптична ширина забороненої зони, може бути визначена за наступним співвідношенням:

$$\alpha = \frac{B \cdot (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.2)$$

де B – стала, $h\nu$ – енергія фотона в еВ, показник степеня n може набувати різних значень в залежності від характеру енергетичного переходу ($n = 1/2$ для прямозонних напівпровідників (E_g^{dir}) і $n = 2$ для непрямозонних напівпровідників (E_g^{indir})).

Побудувавши залежності $(\alpha \cdot hv)^2$ від hv (для визначення E_g^{dir}) та $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ від hv (для визначення E_g^{indir}) можна отримати величину оптичної ширини забороненої зони, з використанням екстраполяції лінійної частини ділянки до енергетичної осі.

Порівнюючи отримані значення величини оптичної ширини забороненої зони з використанням двох вище описаних методів можемо спостерігати високу кореляцію отриманих результатів. Незначна розбіжність у визначенні оптичної ширини забороненої зони для методу $dT/d\lambda$ і з використанням координат Тауца є характерною для даних методів розрахунку [39].

Показник заломлення n тісно пов'язаний з електронними властивостями та електронною зонною структурою матеріалу. Відомо багато емпіричних співвідношень між показником заломлення n і шириною забороненої зони E_g [40–44]. Відповідно, до співвідношення Трипаті (Tripathy) [43], показник заломлення напівпровідника із забороненою зоною E_g визначається як:

$$n = n_0 [1 + \alpha e^{-\beta E_g}] \quad (3.3)$$

де $n_0 = 1.73$, $\alpha = 1.9017$ та $\beta = 0.539 \text{ eV}^{-1}$ – постійні параметри для певних діапазонів температури та тиску. Область енергій, у якій це співвідношення задовільно вписується в відповідні експериментальні залежності, знаходиться в межах $0 < E_g < 5 \text{ eV}$. Деякі інші емпіричні співвідношення, доступні в літературі: співвідношення Мосса (Moss) [40], Равіндри (Ravindra) [41] і Ерве-Вандамма (Herve-Vandamme, HV) [42] (дивись рівняння (3.4), (3.5) і (3.6), відповідно).

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV} . \quad (3.4)$$

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad (3.5)$$

$$n^2 = 1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2 \quad (3.6)$$

де A – енергія іонізації водню 13.6 еВ, а $B = 3.47$ еВ – постійний параметр, який вважається різницею між енергією ультрафіолетового резонансу та шириною забороненої зони E_g .

На основі значень n , також було визначено височастотну діелектричну проникність:

$$\varepsilon_\infty = n^2. \quad (3.7)$$

Спектральну поведінку оптичних властивостей тонких плівок, таких як: показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$, діелектричні функції $\varepsilon(\lambda)$ та оптичну провідність $\sigma(\lambda)$ можна встановити за результатами вимірювань спектру пропускання із використанням методу обвідних [45–46]. Даний метод застосовується у випадку слабкопоглинаючого зразка з цілком прозорою підкладкою, яка набагато товстіша за досліджуваний зразок (саме такі умови реалізовано в досліджуваних плівках). Обвідні $T_{\max}(\lambda)$ і $T_{\min}(\lambda)$ можна отримати за допомогою параболічних екстраполяцій експериментально визначених точок, які збігаються з місцем розташування максимумів та мінімумів інтерференційної картини.

Показник заломлення $n(\lambda)$ тонких плівок можна розрахувати за допомогою наступних співвідношень [22]:

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

$$N = 2 \cdot n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}} + \frac{2 \cdot n_s^2 + 1}{2} \quad (3.8)$$

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}$$

де n_s – показник заломлення підкладки, T_s – коефіцієнт пропускання підкладки в області прозорості.

За результатами спектральної залежності коефіцієнта пропускання можна встановити товщину плівки. Для визначення товщини досліджуваних плівок було використано співвідношення (3.9). В рівнянні (3.9) λ_1 і λ_2 – довжини хвиль, що відповідають сусіднім крайнім точкам спектру пропускання, а $M=1$ для двох сусідніх екстремумів одного типу (max–max, min–min) і $M=0.5$ для двох сусідніх екстремумів протилежних типів (max–min, min–max).

$$d = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (n(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n(\lambda_2) \cdot \lambda_1)} \quad (3.9)$$

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для тонких плівок можна розрахувати за допомогою наступного рівняння [22]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{[n-1] \cdot [n-n_s] \cdot \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} + 1 \right]}{[n+1] \cdot [n+n_s] \cdot \left[\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} - 1 \right]} \right\}. \quad (3.10)$$

Коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$ можна легко обчислити з рівняння [22]:

$$k(\lambda) = \lambda \alpha(\lambda) / 4\pi. \quad (3.11)$$

Метод обвідних можна використовувати лише в межах області прозорості тонкої плівки. В області довжини хвилі біля краю поглинання плівок справедливі

наступні умови: сильне поглинання в матеріалі плівки, повністю прозора підкладка і $n^2 \gg k^2$.

Відомо, що дійсні та уявні частини, ε_1 та ε_2 є складовими комплексної діелектричної проникності ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2. \quad (3.12)$$

Їх можна визначити з спектральної поведінки показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k за рівняннями:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_2 = 2 \cdot n \cdot k \quad (3.14)$$

Для значень n набагато більших за k , значення ε_1 приблизно дорівнює n^2 , і залежність $\varepsilon_1(\lambda)$ можна встановити, використовуючи співвідношення (3.15).

$$\varepsilon_1 = n^2 = \varepsilon_\infty - \left(\frac{e^2}{\pi \cdot c^2} \right) \left(\frac{N_c}{m^*} \right) \cdot \lambda^2 \quad (3.15)$$

де c – швидкість світла, m^* – ефективна маса носія, N_c – щільність носіїв, e – заряд електрона, ε_∞ – високочастотна діелектрична проникність. Для отримання високочастотної діелектричної проникності ε_∞ будується графік n^2 як функцію від λ^2 та екстрапольовано лінійну частину кривої до $\lambda^2 = 0$.

Крім того, дисперсія уявної частини діелектричної функції $\varepsilon_2(\lambda)$ була використана для оцінки часу релаксації (τ), оптичної рухливості (μ_{opt}) та оптичного опору (ρ_{opt}) в рамках моделі вільних електронів Друде [48, 49] використовуючи відношення (3.16)–(3.18).

$$\varepsilon_2 = \left(\frac{e^2}{4\varepsilon_0\pi^3 \cdot c^3} \right) \left(\frac{N_c}{m^*} \right) \left(\frac{1}{\tau} \right) \lambda^3 \quad (3.16)$$

Параметр τ знайдено з нахилу ділянки $\varepsilon_2 = f(\lambda^3)$, де значення (N_c/m^*) взято з рівняння (3.15). Оптичну рухливість μ_{opt} та оптичний опір ρ_{opt} плівок розраховується за співвідношеннями (3.17) та (3.18) [49].

$$\mu_{opt} = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (3.17)$$

$$\rho_{opt} = \frac{1}{e\mu_{opt}N_c}. \quad (3.18)$$

3.1. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення

- *Тонкі плівки CdSe*

На рис. 3.1 подано результати вимірю спектральної залежності оптичного пропускання (1) та відбиття (2) тонких плівок CdSe різної товщини, напилених методом ВЧ-магнетронного осадження. Інтегральну величину коефіцієнта пропускання та відбивання встановлено з використанням співвідношення (3.1). Залежність інтегральної величини оптичного пропускання та відбивання від товщини отриманих плівок представлено на рис. 3.2. З даного рисунку можемо спостерігати різке зростання інтегральної величини оптичного пропускання для тонких плівок CdSe час осадження яких становив менше 540 с.. Також, для даного діапазону інтегральна величина оптичного відбиття практично не змінюється.

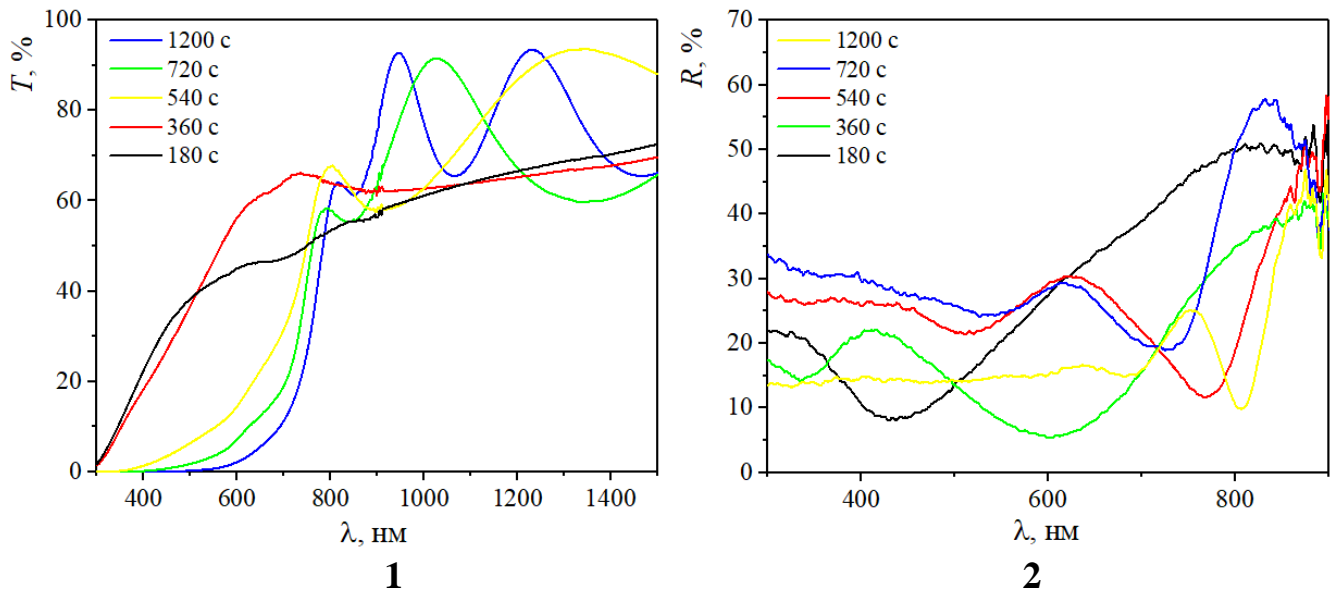


Рисунок 3.1. Спектри пропускання (1) та відбивання (2) тонких плівок CdSe/скло з різними часами осадження.

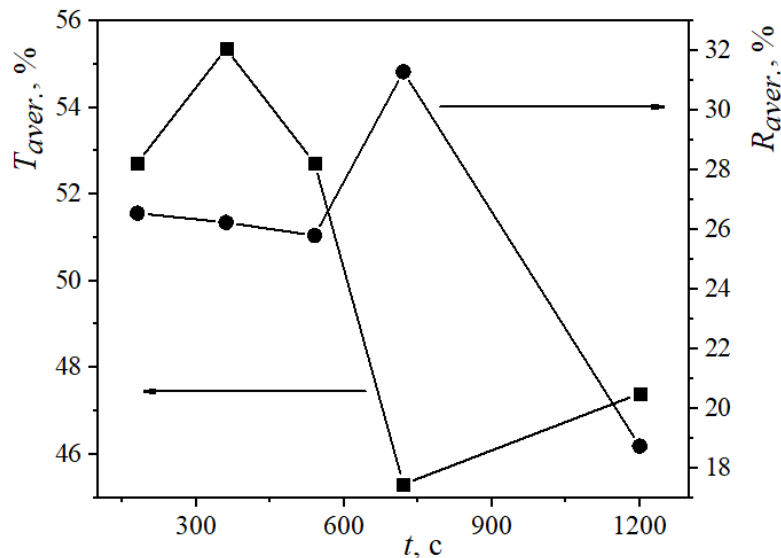


Рисунок 3.2. Залежність інтегральної величини оптичного пропускання та відбивання від товщини плівки CdSe.

За результатами спектральної залежності коефіцієнта пропускання можна встановити товщину плівки. Для визначення товщини досліджуваних плівок CdSe було використано співвідношення (3.9). Отримане значення товщини плівок від часу осадження представлено в таблиці 3.1.

Оптичні параметри тонких плівок CdSe.

Час осадження, с	d , мкм	\tilde{T} , %	\tilde{R} , %	E_g , eВ	$E_g(\frac{dT}{d\lambda})$, eВ	E_u , eВ
1200	0.73	47.40	18.73	1.57	1.62	0.98
720	0.4	45.31	31.29	1.62	1.66	0.45
540	0.242	52.72	25.80	1.61	1.66	0.16
360	0.133	55.36	26.24	2.016	–	–
180	0.016	52.72	26.55	2.32	–	–

Для плівок CdSe було використано два методи визначення оптичної ширини забороненої зони. А саме, було використано координати Тауца (Taucz) $((\alpha \cdot hv)^2$ від hv (див. рис. 3.3)) та методу першої похідної спектру оптичного пропускання $(dT/d\lambda)$. Слід зазначити, що для ультра тонких ($d < 150$ нм) плівок CdSe використання методу першої похідної є недоцільним, оскільки встановити основний максимум із загального фону є мало ймовірним. Залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини плівок представлено на рис. 3.4.

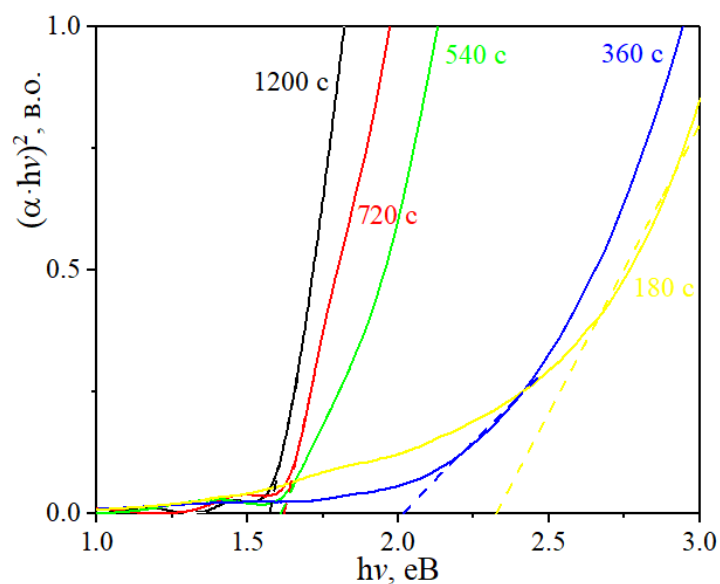


Рисунок 3.3. Оптичне поглинання тонких плівок CdSe в координатах Тауца.

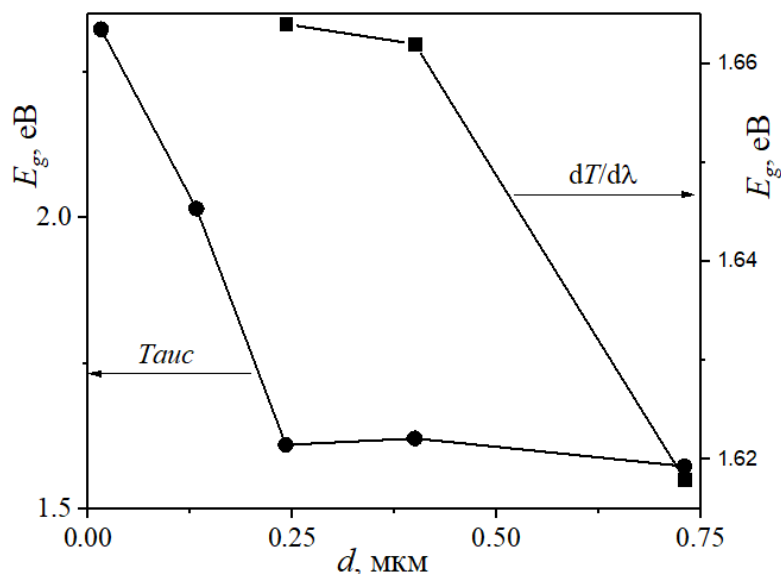


Рисунок 3.4. Залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини плівки CdSe.

З рис. 3.3 спостерігаємо, що край фундаментального поглинання (T_{auc}) зміщується в сторону високих енергій із зменшенням товщини плівки ($d < 130$ нм). Цей ефект може бути зумовлений проявом впливу розмірного ефекту [20, 50–54]. Зокрема, збільшення оптичної забороненої зони (від 1.8 до 2.21 eV) зі зменшенням товщини плівки (від 600 до 350 нм) спостерігалось також для тонких плівок CdSe з гексагональною структурою [50].

Дані результати вказують на те, що існує тенденція до неминучого звуження ширини забороненої зони із збільшенням товщини плівки, а край поглинання зазнає червоного зсуву в товстіших плівках. Ця поведінка пояснюється змінами концентрації носіїв (N) [50, 52–54]. Зменшення N з товщиною можна пояснити збільшенням розміру зерна та покращенням кристалічної якості [51–54]. Згідно з результатами XRD (див. пункт 2.3), було отримано збільшення розміру зерен і кристалітів при збільшенні товщини плівки.

За достатньо малих товщин плівки важливу роль можуть відігравати два фактори: малий розмір кристалітів та їх кількість на одиницю площі підкладки [51]. Крім того, можна очікувати, що E_g^{opt} зменшується зі збільшенням товщини плівки,

оскільки можуть утворюватися кристалічні дефекти, які створюють локалізовані стани, які змінюють ефективний рівень Фермі через збільшення концентрації носіїв [52]. Зразки меншої товщини повинні містити набагато більше дефектів, які можуть бути важливим джерелом вільних носіїв. Зі збільшенням розміру зерна кількість дефектів деякою мірою зменшується, що призводить до зменшення густини вільних носіїв [53].

Спектральна залежність $\alpha(h\nu)$ біля краю смуги виявляє експоненціальну залежність від енергії фотона і слідує емпіричній формулі Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (3.19)$$

де, E_u – енергія Урбаха. Визначити параметри α_0 та E_u можна за експериментальною залежністю $\alpha(h\nu)$. Значення енергії Урбаха E_u залежить від структурного розладу та температури матеріалу. Залежність цієї енергії від температури формується взаємодією електрона/екситонів з оптичними фононами [46].

Було застосовано метод обвідних для розрахунку оптичних властивостей тонких плівок CdSe з часом осадження 540, 720 та 1200 с. (див. рис. 3.5).

Спектральна поведінка показника заломлення для тонких плівок CdSe різної товщини приведена на рис. 3.6. Розрахований показник заломлення n досліджуваних плівок зменшується із збільшенням довжини хвилі λ . Дисперсія $n(\lambda)$ є нормальною і може бути апроксимована моделлю одиночного осцилятора запропонованою Вемпл та Ді Доменіко (Wemple і Di Domenico) у формі (3.20) [55].

$$n(h\nu)^2 - 1 \cong \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (3.20)$$

де E_0 – енергія одиночного осцилятора, E_d – енергія дисперсії, $h\nu$ – енергія фотона. Обидва параметри E_0 та E_d , можна отримати з параметрів лінійної апроксимації $(n^2-1)^{-1} \sim f(h\nu)^2$ залежності (3.20). Значення цих параметрів подано в таблиці 3.2.

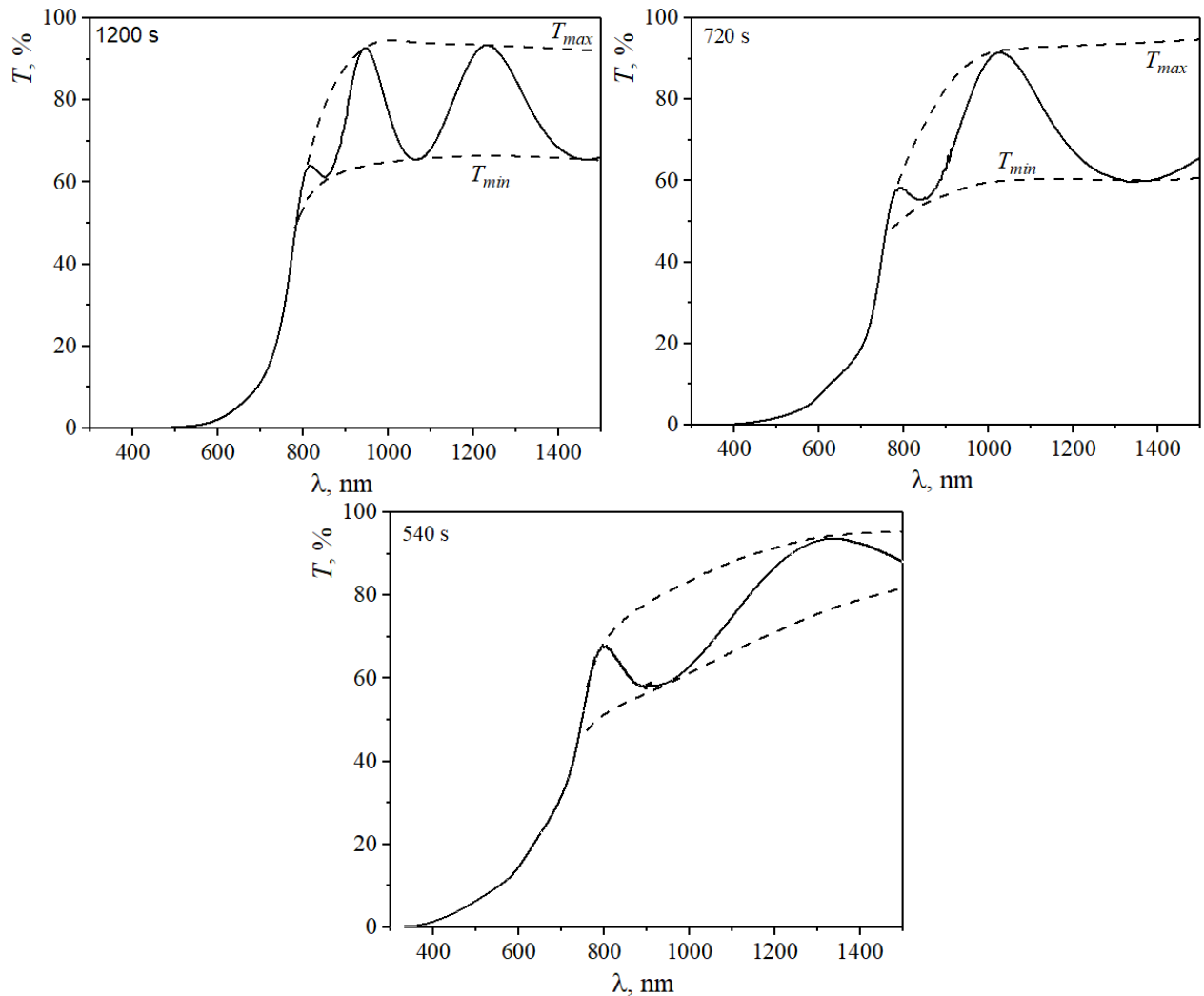


Рисунок 3.5. Спектри пропускання тонких плівок CdSe з обвідними кривими.

Показник заломлення $n_0 = n(h\nu=0)$ можна визначити, використовуючи співвідношення $n_0 = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}}$. Моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів можна отримати з наступних співвідношень [47]:

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}}, E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}}. \quad (3.21)$$

Отримані значення наведені в таблиці 3.2. Крім того, сила осцилятора (f) виражається згідно з моделлю Wemple та DiDomenico за наступною формулою [46]:

$$f = E_0 E_d \quad (3.22)$$

Показник заломлення $n(\lambda)$ в області прозорості може бути апроксимований, також, за допомогою рівняння Сельмеєра (Sellmeier):

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2}{S_0 \lambda_0^2} \quad (3.23)$$

де S_0 – середня сила осцилятора, а λ_0 – середня довжина хвилі міжзонного осцилятора. Коли графік залежності $(n^2 - 1)^{-1}$ від λ^{-2} апроксимувати прямою лінією, тоді значення S_0 і λ_0 можна визначити із співвідношення (3.23) (див. табл. 3.2).

Таблиця 3.2.

Параметри тонких плівок CdSe встановлені з використанням одноосцилюючої моделі.

Час осадження, с	E_0 , eV	E_d , eV	n_0	M_{-1}	M_{-3} , eV ⁻²	f , eV ²	λ_0 , nm	S_0 , nm ⁻²	β , eV
1200	7.25	30.11	2.27	4.15	0.08	218.3	54.07	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.47
720	7.03	29.21	2.27	4.16	0.08	205.4	55.96	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.46
540	6.82	28.21	2.27	4.14	0.09	192.4	57.51	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.44

На рис. 3.6 показано залежність коефіцієнта поглинання (α) для тонких плівок CdSe як функція довжини хвилі. Різке збільшення коефіцієнтів поглинання

спостерігається в короткохвильовій області поблизу межі забороненої зони поглинання тонких плівок CdSe. З рис. 3.7 спостерігаємо, що коефіцієнти екстинкції також різко зростають поблизу краю поглинання.

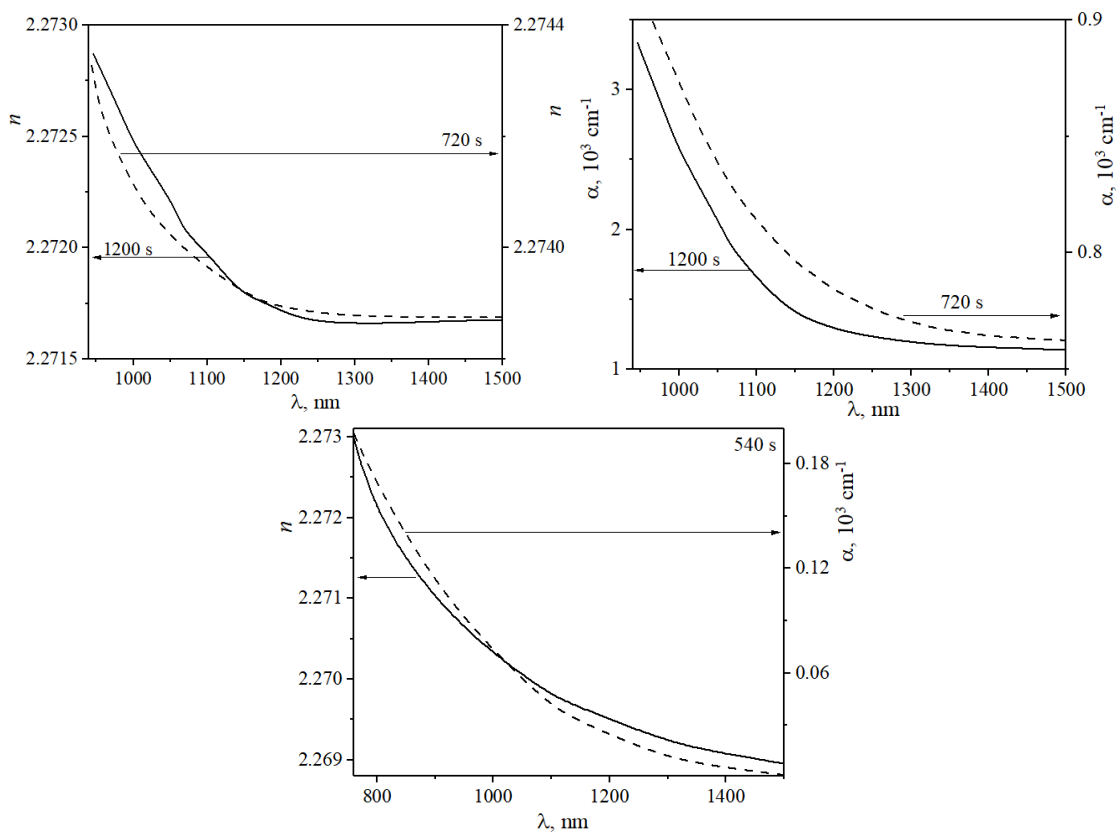


Рисунок 3.6. Спектральна поведінка показника заломлення та коефіцієнта поглинання тонких плівок CdSe (деталі позначені на рисунку).

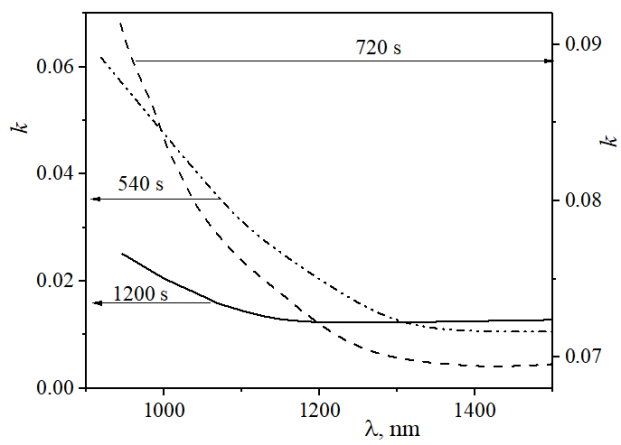


Рисунок 3.7. Коефіцієнт екстинкції в залежності від довжини хвилі тонких плівок CdSe.

З використанням співвідношень (3.13) та (3.14) було визначено спектральну поведінку дійсної та уявної складової діелектричної проникності тонких плівок CdSe (див. рис. 3.8). Результати аналізу оптичної діелектричної проникності (ϵ) у відповідності до співвідношення (3.15) подано в таблиці 3.3. Зауважимо, що відношення щільності носіїв до ефективної маси практично не залежить від товщини плівки.

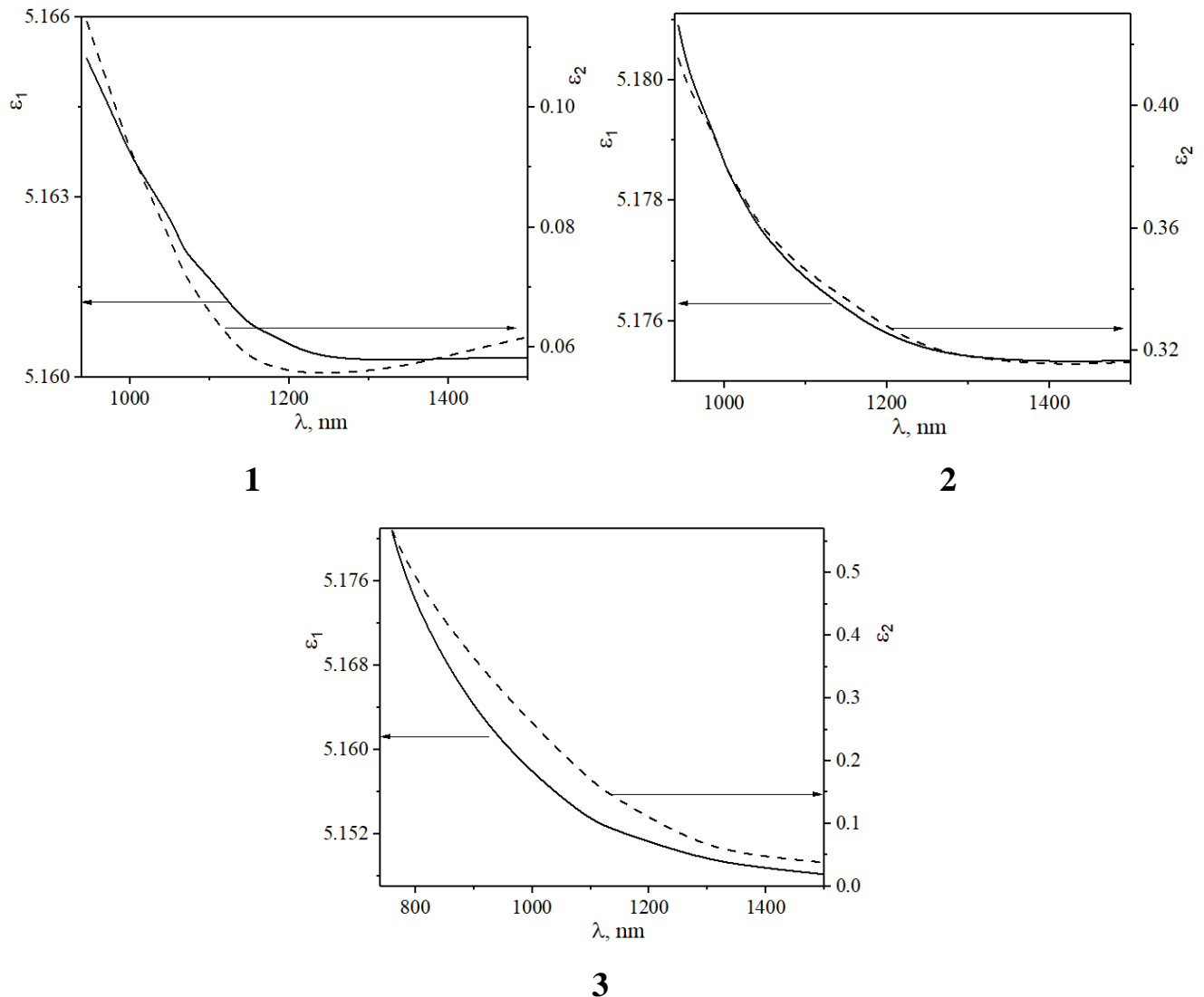


Рисунок 3.8. Дійсна (ϵ_1) та уявна (ϵ_2) частини діелектричних проникності залежно від довжини хвилі тонких плівок CdSe (час осадження плівок 1200 с.– 1, 720 с.– 2, 540 с.– 3).

Параметри тонких плівок CdSe встановлені з результаті аналізу оптичних діелектричних функцій.

Час осадження, с.	ϵ_{∞}	$N_c/m^*, \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3}$
1200	5.16	$2.54 \cdot 10^{45}$
720	5.18	$2.23 \cdot 10^{45}$
540	5.16	$4.78 \cdot 10^{46}$

Досліджено оптичні властивості тонких плівок CdSe (кристалізованих в кубічній структурі) різної товщини (0.016–0.73 мкм) шляхом вимірювання спектрів пропускання і відбивання в спектральному діапазоні довжин хвиль 300-1500 нм. Встановлено значення ширини забороненої зони E_g , спектральну поведінку показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$, комплексної діелектричної функції ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$).

Виявлено, що для зразків товщиною менше 130 нм ширина забороненої зони показує збільшення зі зменшенням товщини тонких плівок CdSe. Цей ефект може бути викликаний проявом впливу «розмірного» ефекту, який пов'язаний із змінами концентрації носіїв. Виявлено, що енергії одиночного осцилятора, енергії дисперсії, значення сил оптичних осциляторів та енергія Урбаха збільшується з зростанням товщини тонких плівок CdSe.

Вперше оцінено залежність відношення густини носія заряду до їх ефективної маси для тонких плівок CdSe кристалізованих в кубічній структурі. Виявлено, що збільшення товщини тонких плівок CdSe призводить до зменшення відношення густини носія заряду до їх ефективної маси.

• **Оптичні властивості тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$**

Спектральна поведінка коефіцієнта оптичного пропускання тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ за кімнатної температури представлено на рис. 3.9 (1). Спостерігаємо різке зростання коефіцієнта пропускання в області довжин хвиль від ~ 480 нм ($x=1$) до ~ 760 нм ($x=0$). Дане зростання є характерним для зоно-зонного оптичного переходу (оптичне значення ширини забороненої зони). В області прозорості спостерігається наявність осциляцій, що є підтвердженням високої полікристалічності осаджених тонких плівок. Слід зазначити, що товщина тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ становить ~ 0.5 мкм для усіх зразків. Це дозволяє встановити основні концентраційні залежності.

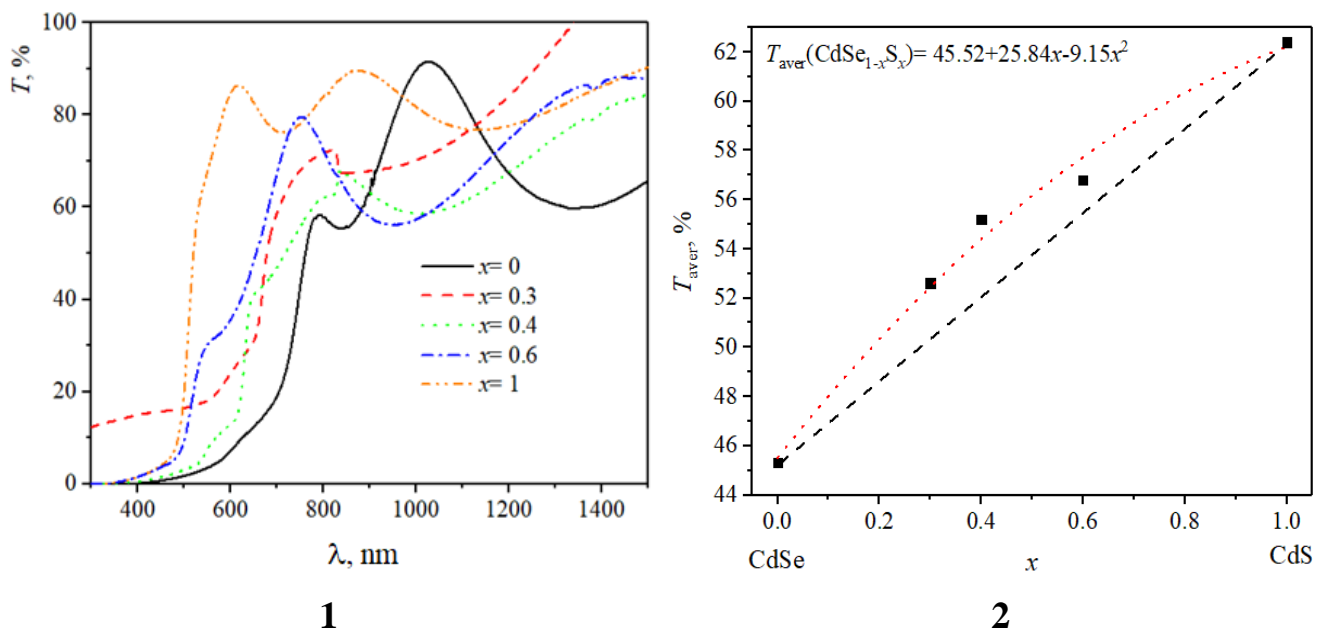


Рисунок 3.9. Спектри оптичного пропускання (1) та концентраційна залежність величини інтегрального пропускання (2) тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ /скло.

Аналіз спектральної поведінки коефіцієнта пропускання було проведено з використанням співвідношення (3.1). Концентраційна залежність інтегральної величини оптичного пропускання представлено на рис. 3.9(2). Динаміка зміни

інтегральної величини коефіцієнта оптичного пропускання описується квадратичною залежністю (див. інформацію на легенді до рис. 3.9(2)). Дана поведінка повинна мати вплив на концентраційну залежність величини оптичної ширини забороненої зони, згідно з відомим співвідношення Ламбурта-Бугера.

Для перевірки даного припущення було розраховано величину оптичної ширини забороненої зони тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з використанням координат Тауца (див. рис. 3.10(1)) та першої похідної із спектрів оптичного пропускання (див. рис. 3.10(2)). Порівнюючи отримані результати встановленої величини оптичної ширини забороненої зони, з використанням двох вказаних методів, можемо спостерігати високу кореляцію отриманих результатів (характер поведінки концентраційної залежності). Незначна розбіжність у визначенні оптичної ширини забороненої зони для методу $dT/d\lambda$ і з використанням координат Тауца є характерною для даних методів розрахунку [39].

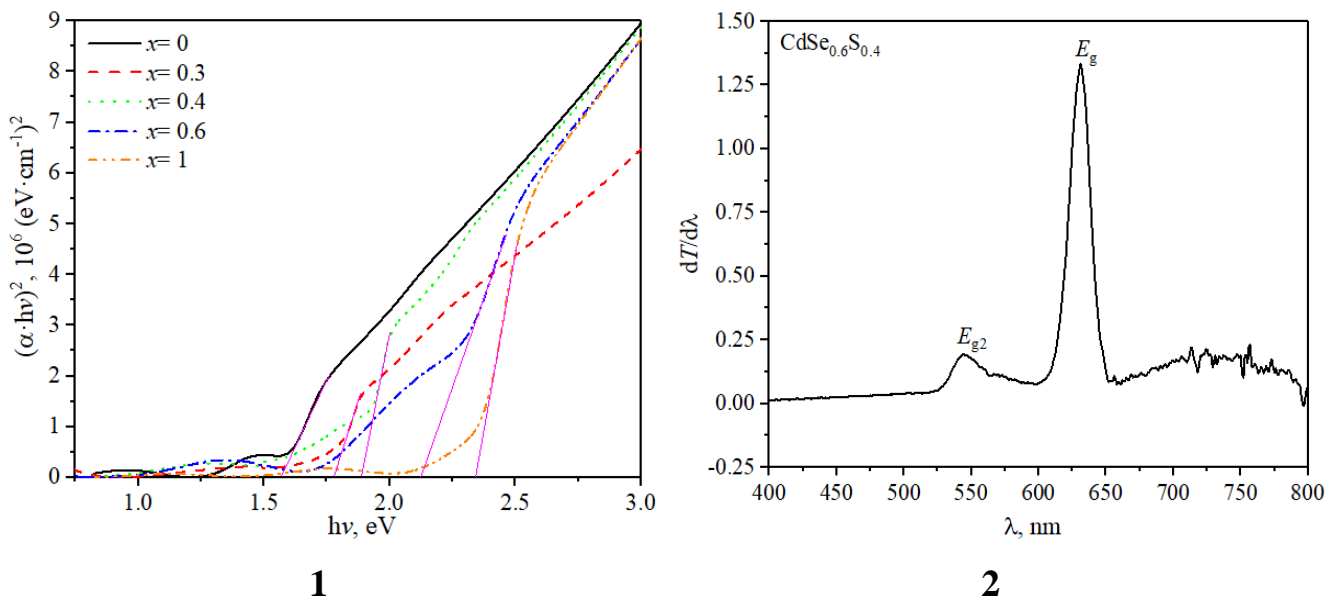


Рисунок 3.10. Оптичне поглинання тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в координатах Тауца (1) та перша похідна від спектру оптичного пропускання для $\text{CdSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ (2).

З рис. 3.10(1) було визначено значення прямого зоно-зонного оптичного переходу (E_g^{dir}), і позначається як: $\Gamma_8^v - \Gamma_6^c$ (в подальшому – E_g). Слід зазначити, що

на спектрах коефіцієнта поглинання в координатах Тауца (див. рис. 3.10(1)) спостерігається злам лінійної поведінки за енергій вищих E_g . Це може вказувати на прояв іншого оптичного переходу, який відповідає $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ (в подальшому – E_{g2}) [56]. Для підтвердження вказаного припущення, було використано метод першої похідної спектрів оптичного пропускання (див. рис. 3.10(2)). З прикладу поданого на рис. 3.10(2) спостерігаємо один інтенсивний пік, який відповідає E_g переходу, та другий, менш інтенсивний, який відповідає оптичному переходу E_{g2} . З встановлених оптичних переходів E_g та E_{g2} , легко встановити величину спін-орбітального розчеплення ($E_{SO} = E_{g2} - E_g$). Величина оптичних переходів E_g і E_{g2} , а також значення спін-орбітального розчеплення E_{SO} подано в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Енергетичні властивості (в еВ) тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ розраховані на основі виміряних оптичних спектрів пропускання.

Зразок	Тауц	$dT/d\lambda$		
	E_g	E_g	E_{g2}	E_{SO}
CdSe	1.6	1.66	2.04	0.38
CdSe _{0.7} S _{0.3}	1.77	1.85	2.14	0.29
CdSe _{0.6} S _{0.4}	1.89	1.96	2.28	0.32
CdSe _{0.4} S _{0.6}	2.17	2.3	2.46	0.16
CdS	2.34	2.43	2.48	0.05

Кореляційний аналіз величини спін-орбітального розчеплення з відомими літературними даними для монокристалу (див. таблицю 3.5) вказує на зменшення величини E_{SO} при переході від монокристалічного зразка (3D) до тонкої плівки (2D). Можна припустити, що даний ефект пов'язаний із зменшенням дисперсії

енергетичних рівнів в тонкій плівці [34]. Натомість, порівняння величини E_{SO} із значенням отриманим для тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$, проте кристалізованих в кубічній структурі, показує вище значення.

Таблиця 3.5.

Кореляційний аналіз величини спіно-орбітального розщеплення для тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$

x	Тонка плівка <i>GGA+PBEsol</i>	x	Тонка плівка <i>Оптичні спектри</i>	x [59]	Тонка плівка <i>Оптичні спектри</i>	x [60]	Монокристал <i>Оптичні спектри</i>
	<i>P63mc</i>		<i>P63mc</i>		<i>F-43m</i>		<i>P63mc</i>
Спіно-орбітальне розщеплення, еВ							
0	0.29	0	0.38	0	0.30	0	0.42
0.25	0.31	0.3	0.29	0.17	0.21	0.1	0.35
0.50	0.29	0.4	0.32	0.35	0.21	0.4	0.31
0.75	0.28	0.6	0.16	0.64	0.09	0.6	0.23
1.00	0.28	1	0.05	1.00	–	1	0.07

Концентраційна залежність оптичних переходів E_g і E_{g2} , а також значення спіно-орбітального розщеплення E_{SO} представлено на рис. 11. Детальний аналіз кожної із них показує відхилення від лінійної залежності і може бути описаний співвідношенням (3.24).

$$E(x) = x \cdot E_{Cds} + (1-x) \cdot E_{CdSe} - \delta \cdot x \cdot (1-x), \quad (3.24)$$

де δ – стріла прогину для концентраційних залежностей $E(x)$ (в даному випадку для $E_g(x)$, $E_{g2}(x)$ та $E_{SO}(x)$). Дану стрілу прогину можна розкласти на компоненти [56–58]:

1. Прогин в результаті ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонент CdSe і CdS в твердому розчині (δ_{VD}).

2. Прогин, пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині (δ_{CE}).

3. Коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}).

$$\delta = \delta_{VD} + \delta_{CE} + \delta_{SR} \quad (3.25)$$

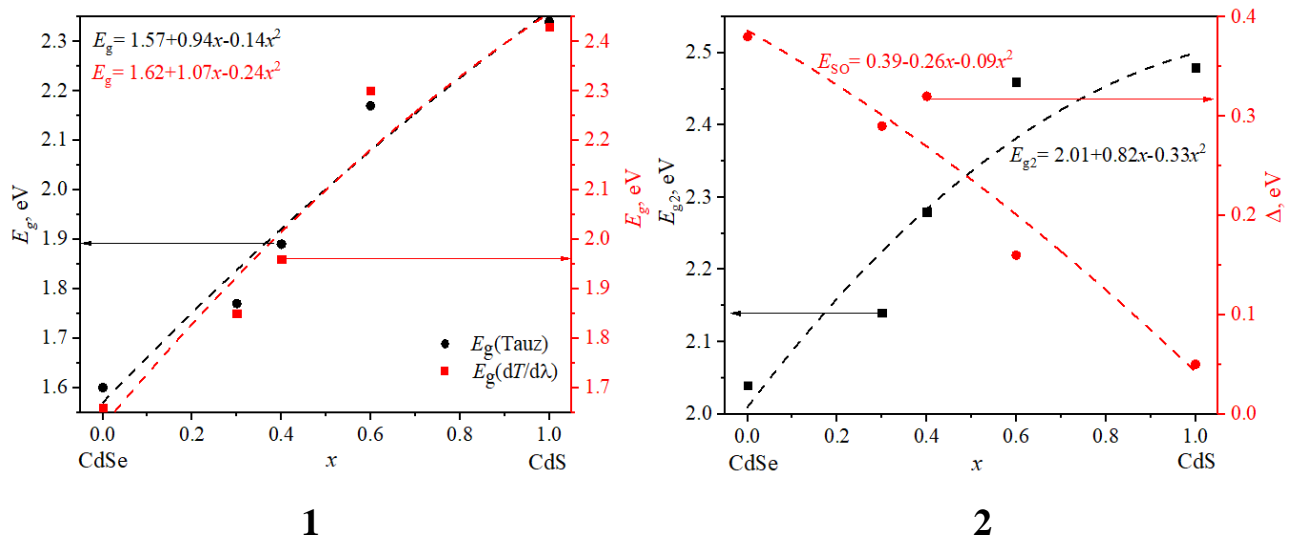


Рисунок 3.11. Концентраційна залежність оптичної ширини забороненої зони (1) отримана різними методами та оптичного переходу $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ (E_{g2}) і спін-орбітального розщеплення (2) для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Значення величини стріли прогину і її порівняльний аналіз подано в таблиці 3.6. Слід звернути увагу на знак стріли прогину, який є від'ємним ($\delta < 0$). Аналогічну поведінку стріли прогину було отримано для інших твердих розчинів [61, 62].

Від'ємне значення стріли прогину означає, що електрону, щоб перейти із валентної зони в зону провідності слід набути більшого значення енергій, як значення ширини забороненої зони. Дане явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна-Мосса [31, 64], який пов'язаний із надлишком носіїв (електронів і дірок) від атомів сірки. Ці надлишкові носії призводять до збільшення ширини забороненої зони E_g .

Таблиця 3.6.

Значення стріли прогину для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Метод визначення/джерело		Тауц	$dT/d\lambda$	GGA+ PBEsol	[59]	[56]	[63]
Форма		Тонка плівка			Наночаст.	Тонка плівка	Кристал
Кристалічна структура		$R63mc$				$F-43m$	
Оптичний перехід	$E_g(\Gamma_8^v-\Gamma_6^c)$	-0.14	-0.24	0.13	0.54	0.079	0.53, 0.54
	$E_{g2}(\Gamma_7^v-\Gamma_6^c)$		-0.33	0.12	–	0.101	–

У разі легування напівпровідника (внесення домішки, створення вакансії або заміщення атомів) стани поблизу краю зони провідності мають ненульову наповненість. В результаті енергія фотонів, яка необхідна для збудження через пряму щілину, стає вище на $(1+m_c/m_v)\varepsilon$ (див. рис. 3.12). Це приводить до збільшення оптичної ширини забороненої зони (зміщення Бурштейна–Мосса). Справжня ширина забороненої зони (E_g) залишається незмінною при внесенні домішки/заміщення (якщо розглянемо жорстку групу наближення) і передбачає незалежність від можливого електронного заповнення ширини забороненої зони.

Цей ефект використовується в електронному моделюванні термоелектричних матеріалів у широкому діапазоні температур і рівнів легування. Щілина $E_{g,t}$ (теплова) має відношення до транспортних властивостей. Справжня ширина забороненої зони

($E_{g,0}$) збільшується в сильно легованих напівпровідниках. Цей ефект пов'язують із кулонівським відштовхуванням електронів і/або обмінною взаємодією. Зокрема, від'ємне значення параметра викривлення забороненої зони пов'язане із відштовхувальною взаємодією між зоною провідності та валентною зоною в матеріалі [62, 65].

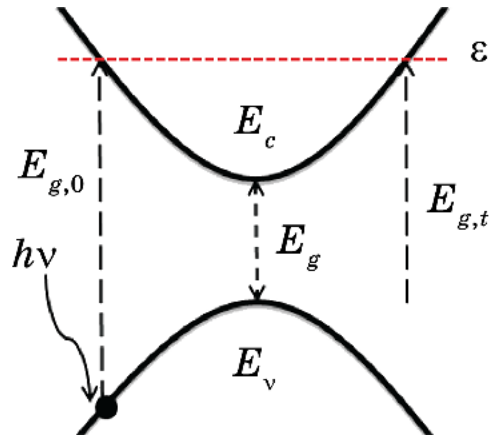


Рисунок 3.12. Схематичне зображення зонної структури для $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Для більш детального аналізу природи відхилення ширини забороненої зони та оптичного переходу $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ від лінійної залежності слід визначити компоненти стріли прогину. Згідно методики викладеної в [57, 58] прогин в результаті ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}), прогин пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині (δ_{CE}) та коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}) можна визначити за співвідношеннями (3.26)–(3.28), відповідно.

$$\delta_{\text{VD}} = \frac{E_{\text{CdS}}^* - E_{\text{CdS}}}{1-x} + \frac{E_{\text{CdSe}}^* - E_{\text{CdSe}}}{x} \quad (3.26)$$

$$\delta_{\text{CE}} = \frac{E_{\text{CdS}}}{1-x} + \frac{E_{\text{CdSe}}}{x} - \frac{E_{\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x}}{x(1-x)} \quad (3.27)$$

$$\delta_{SR} = \frac{E_{CdSe_{1-x}S_x} - E_{CdSe_{1-x}S_x}^*}{x(1-x)} \quad (3.28)$$

В співвідношеннях (3.26)–(3.28) символ зірочки означає результат, що відповідає теоретичній апроксимації експериментальних даних (дані співвідношення вказані на легенді до рис. 3.11). Визначені значення коефіцієнтів стріли прогину подано в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7.

Компоненти стріли прогину для тонких плівок CdSe_{1-x}S_x

Компонента параметра прогину	Оптичний перехід (метод визначення)	CdSe _{0.7} S _{0.3}	CdSe _{0.6} S _{0.4}	CdSe _{0.4} S _{0.6}
δ_{VD}	E_g , eV (Tauz)	-0.05714	-0.025	0.025
	E_g , eV (dT/dλ)	-0.10476	-0.06667	-0.01667
	E_{g2} , eV (dT/dλ)	-0.07143	-0.04167	-3.7 10 ⁻¹⁶
δ_{CE}	E_g , eV (Tauz)	0.247619	0.025	-0.525
	E_g , eV (dT/dλ)	0.195238	0.033333	-0.74167
	E_{g2} , eV (dT/dλ)	0.152381	-0.26667	-0.65
δ_{SR}	E_g , eV (Tauz)	-0.33048	-0.14	0.36
	E_g , eV (dT/dλ)	-0.33048	-0.20667	0.518333
	E_{g2} , eV (dT/dλ)	-0.41095	-0.02167	0.32

Аналізуючи отримані компоненти стріли прогину (див. таблицю 3.7) спостерігаємо, що найменший вклад в стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином в результаті ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Натомість для

тонких плівок $\text{CdSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ і $\text{CdSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ ($x < 0.5$) визначальний вклад в стрілу прогину вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}). Проте, в тонкій плівці $\text{CdSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ($x > 0.5$) прогин пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині.

Вивчено спектральну поведінку коефіцієнта пропускання тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в спектральному діапазоні довжин хвиль 300-1500 нм. Визначено концентраційну залежність інтегральної величини оптичного пропускання та ширини забороненої зони. Встановлено, що тонкі плівки ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ характеризуються промозонними оптичними переходами. Збільшення вмісту сірки в тонкій плівці ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ призводить до нелінійного зростання E_g з відхиленням вгору. Відхилення від лінійної залежності пов'язане з ефектом об'ємної деформації, перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині та релаксацією позиції іонів в ґратці твердого розчину. Зокрема, дане явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна-Мосса в тонких плівках ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Встановлено, значення величини спін-орбітального розчеплення для тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Виявлено зменшення величини спін-орбітального розчеплення при переході від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

Вперше для тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ проведено визначення компонентів стріли прогину. Виявлено, що найменший вклад в стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином в результаті ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Натомість для тонких плівок $\text{CdSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ і $\text{CdSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ ($x < 0.5$) визначальний вклад в стрілу прогину вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}). Проте, в тонкій плівці $\text{CdSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ($x > 0.5$) прогин пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегульованому твердому розчині.

• *Оптичні властивості тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x*

Проведення даного типу досліджень є важливим, оскільки тонкі плівки CdTe_{1-x}Se_x можна розглядати як перспективний напівпровідниковий матеріал для фотовольтаїки. Їх перспективність пов'язана із залежністю ширини забороненої зони E_g від вмісту селену x . Дана залежність може використовуватись при формуванні структур із градієнтним розподілом компонент по товщині плівки. Відомо, що CdTe кристалізується в кубічній структурі (цинкова обманка, див. результати досліджень подані в розділі 2 та додатку 2), тоді як CdSe може бути синтезована як у кубічній структурі (цинковій обманці), так і в гексагональній (вюрцит) структурі, за звичайних умов залежно від умов зростання [66, 67].

Відповідно до фазової діаграми [68] CdTe_{1-x}Se_x кристалізуються в кубічну структуру для вмісту селену $x \leq 0.4$, а в структурі вюрцит для $x \geq 0.7$. Інтервал концентрацій $0.4 \leq x \leq 0.7$ відповідає розриву структурної однорідності. Саме ця особливість не дозволяє встановити однозначно величину стріли прогину та її компоненти.

Важливими параметрами, які можуть вказувати на покращення якості тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x в порівнянні із бінарним CdTe є:

1. Пропускання, або його інтегральна величина (див. співвідношення (3.1)) повинна бути мінімальною. Це обумовлено основним співвідношенням взаємодії світла з речовиною (3.29).

2. Абсолютне значення коефіцієнта поглинання повинно бути співмірним, або вищим, як в CdTe.

3. Край поглинання повинен зміщуватись в область менших енергій (більших довжин хвиль), що дозволить розширити робочий діапазон (діапазон поглинання світла) сонячного елемента на основі тонкої плівки CdTe_{1-x}Se_x.

$$T + R + A + S = 1, \quad (3.29)$$

де, T – коефіцієнт пропускання, R – коефіцієнт відбивання, A – коефіцієнт поглинання, S – коефіцієнт розсіювання світла ($S \sim \lambda^{-4}$, тому даним коефіцієнтом можна знехтувати).

Спектри оптичного пропускання тонких плівок в $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, виміряні за кімнатної температури, представлено на рис. 3.13(1). В даних плівках спостерігається значне зростання величини оптичного пропускання в області довжин хвиль $\sim 600\text{--}780$ нм. Особливість тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, в порівняння із тонкими плівками $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, полягає в розриві гомогенності для області концентрацій $0.4 < x < 0.7$ та кристалізації в двох різних структурних типах (кубічна та гексагональна структура).

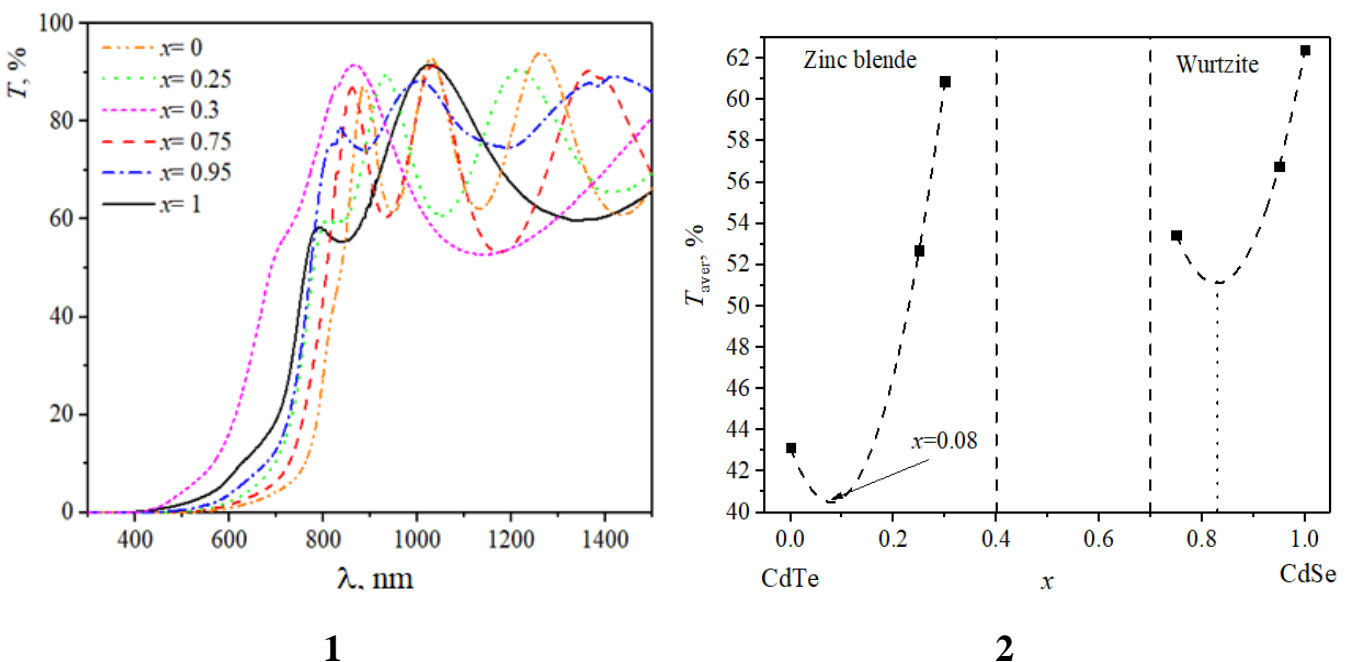


Рисунок 3.13. Спектри оптичного пропускання (1) та концентраційна залежність величини інтегрального пропускання (2) тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ /скло.

Концентраційна залежність інтегральної величини пропускання представлено на рис. 3.13(2). Динаміка зміни інтегральної величини коефіцієнта пропускання розділено на дві ділянки, а саме: $x \leq 0.4$ – відповідає кубічній структурі та $x \geq 0.7$ –

гексагональній (див. вертикальні пунктирні лінії на рис. 3.13(2)). Кожна з цих ділянок характеризується зростання величини інтегрального пропускання з ростом вмісту селену в твердому розчині. Провівши аналогію із іншими твердими розчинами [31, 34, 57, 58, 61, 62, 64] можна застосувати поліном другого порядку для опису концентраційних залежностей. Встановлені функціональні залежності подано в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8.

Співвідношення використані для опису концентраційних залежностей оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Параметр	$x \leq 0.4$	$x \geq 0.7$	Представлення на рисунку
$T_{\text{aver.}}, \%$	$43.14 - 66.39x + 418.53x^2$	$314.61 - 636.2x + 384x^2$	3.13(2)
$E_g, \text{eV (Тауц)}$	$1.46 - 0.52x + 2.4x^2$	$4.21 - 6.41x + 3.8x^2$	3.14(2)
$E_g, \text{eV (dT/d}\lambda)$	$1.55 - 0.23x + 1.87x^2$	$4.65 - 7.19x + 4.2x^2$	3.14(2)

У відповідності до першого пункту вимог до поглинаючого шару сонячної комірки, концентраційну залежність інтегральної величини оптичного пропускання можна підсумувати наступним чином:

1. Мінімальне значення інтегральної величини оптичного пропускання можна очікувати для концентрації селену $x = 0.08$ для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі та $x = 0.83$ для гексагональної структури.

2. Інтегральна величина оптичного пропускання є меншою для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній фазі в порівнянні з гексагональною фазою.

3. В порівнянні з бінарною тонкою плівкою CdTe , тверді розчини $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ володіють меншою інтегральною величиною оптичного пропускання в області концентрацій селену $0 < x < 0.2$.

4. Тонка плівка $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з концентрацією селену $x=0.08$ повинна володіти максимальною величиною поглинання (мінімальна величина оптичного пропускання).

Для перевірки другого пункту вимог до поглинаючого шару сонячної комірки було розраховано коефіцієнт поглинання (α), який представлено на рис. 3.14(1) в координатах Тауца.

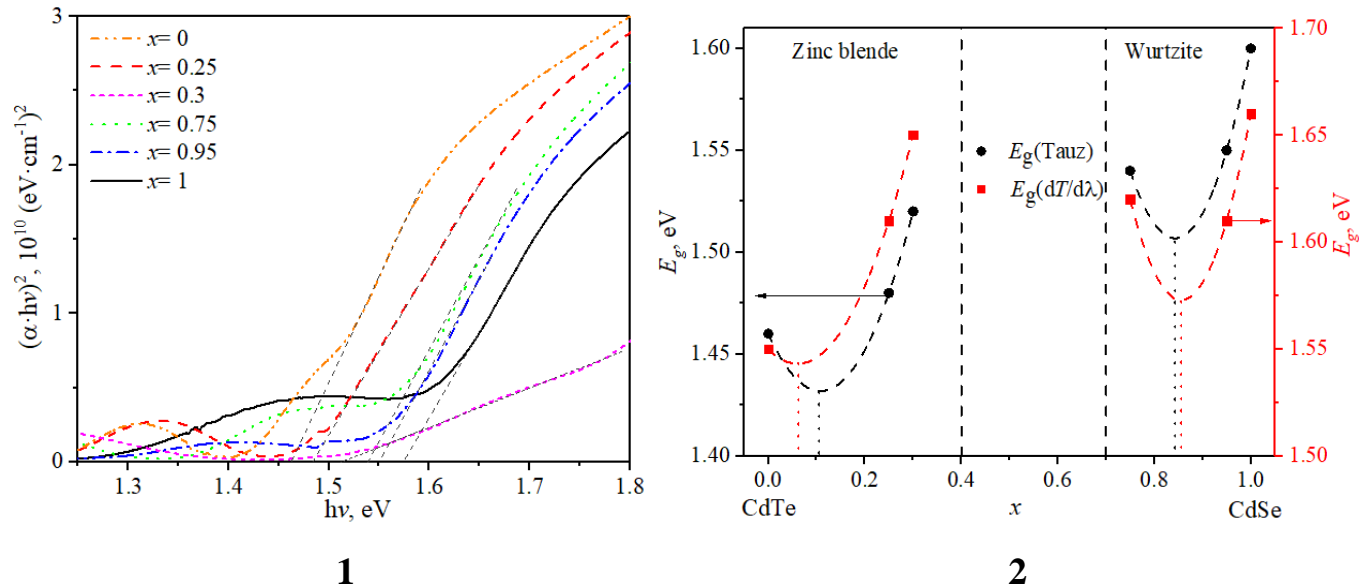


Рисунок 3.14. Коефіцієнт оптичного поглинання в координатах Тауца (1) та концентраційна залежність оптичної ширини забороненої зони (2) тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Порядок коефіцієнт оптичного поглинання відповідає порядку для бінарної плівки CdTe ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), це дозволяє припустити, що використання тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ є можливим в якості матеріалу для поглинаючого шару сонячного елемента. Також, залежність коефіцієнт оптичного поглинання в координат $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ дозволяє встановити величину прямозонного оптичного переходу, що відповідає ширині забороненої зони. Зменшення величини ширини забороненої зони тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ може вказувати на розширення спектральної області поглинання, що повинно сприяти підвищенню ефективності сонячного елемента.

Тому, для підтвердження даного припущення було визначено величину оптичної забороненої зони з лінійної апроксимації коефіцієнта поглинання в координатах Тауца (див. рис. 3.14(1)) та методом першої похідної спектрів оптичного пропускання. Концентраційна залежність величини оптичної забороненої зони представлено на рис. 3.14(2).

Порівнюючи отримані результати встановленої величини оптичної ширини забороненої зони, з використанням двох вказаних методів, можемо спостерігати кореляцію отриманих результатів (характер поведінки концентраційної залежності) для обох структурних типів (кубічної і гексагональної фази). У відповідності до третього пункту вимог до поглинаючого шару сонячної комірки, концентраційну залежність величини оптичної забороненої зони можна підсумувати наступним чином:

1. Мінімальне значення величини оптичної забороненої зони можна очікувати для концентрації селену $x=0.06$ та $x=0.84$ (E_g визначена з використанням координат Тауца), $x=0.11$ та $x=0.86$ (E_g визначена з $dT/d\lambda$) для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній та гексагональній структурі, відповідно.

2. В порівнянні з бінарною тонкою плівкою CdTe , тверді розчини $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ володіють меншою величиною оптичної забороненої зони в області концентрацій селену $0 < x < 0.22$.

3. Тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з концентрацією селену $x=0.06-0.11$ повинні описуватись ширшим діапазоном спектральної області поглинання (мінімальне значення величини оптичної забороненої зони).

Спектральна поведінка показника заломлення $n(\lambda)$ для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (див. рис. 3.15) було визначено з використанням методу обвідних та співвідношення (3.8). Слід зазначити, що спектральна поведінка показника заломлення є нормальною, а визначена дисперсія приведена в таблиці 3.9.

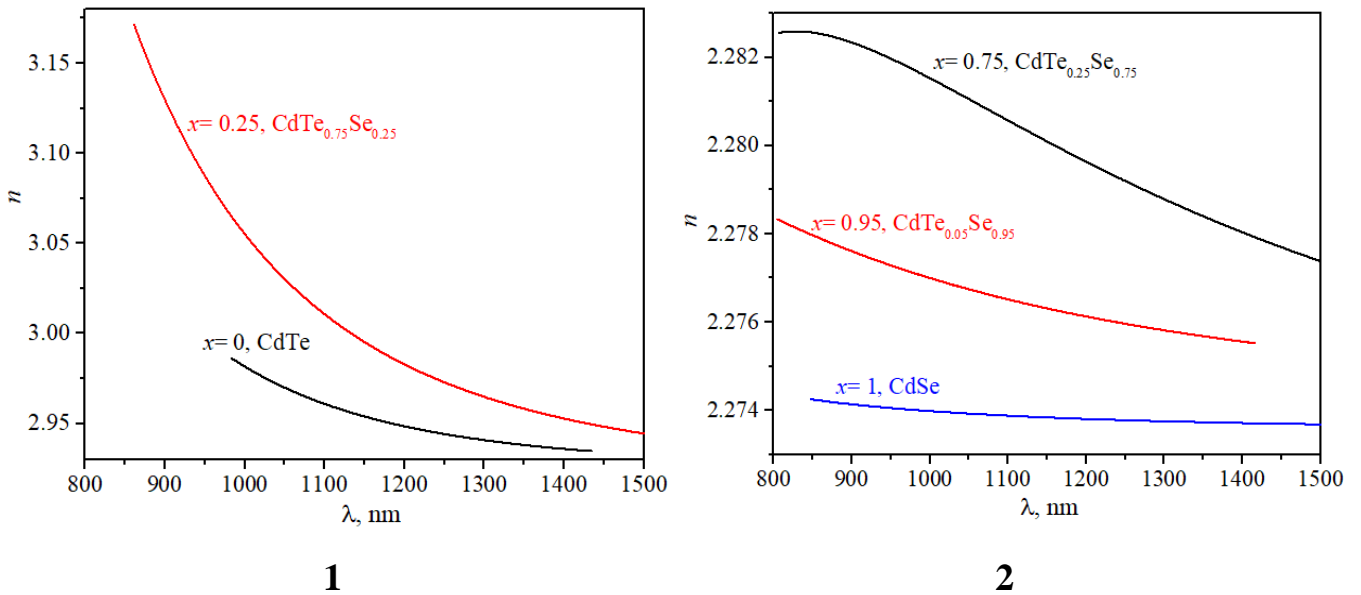


Рисунок 3.15. Спектральна залежність показника заломлення для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній (1) та гексагональній (2) структурі.

Дисперсія показника заломлення в тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ зменшується з зростанням вмісту селену в тонкій плівці. Зокрема, дисперсія показника заломлення для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі ($\Delta n/\Delta\lambda \sim 10^{-4}$) є на порядки вищою за плівки кристалізовані в структурі вюртцит ($\Delta n/\Delta\lambda \sim 10^{-6}$).

З метою визначення основних осциляційних і дисперсних параметрів було використано модель одиночного осцилятора у формі (3.20) [55]. Енергія одиночного осцилятора (E_0) та енергія дисперсії (E_d) визначаються з лінійної апроксимації $(n^2-1)^{-1} \sim f((h\nu)^2)$ у відповідності до співвідношення (3.20). Значення цих параметрів приведено в таблиці 3.9. Концентраційні залежності енергії одиночного осцилятора та енергії дисперсії показують аналогічну поведінку. А саме, дані параметри зменшуються з збільшенням вмісту селену в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x < 0.4$) кристалізований в кубічній структурі, і зростають з збільшенням Se в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x > 0.7$) кристалізований в структурі вюртцит (див. таблицю 3.9).

Основні оптичні параметри тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x розраховані з спектральних поведінок показників заломлення та діелектричних функцій.

x	0	0.25	0.75	0.95	1
E_g, eV (Taucz)	1.46	1.48	1.54	1.55	1.6
$\Delta n/\Delta\lambda$, нм⁻¹	-1.14 10 ⁻⁴	-3.04 10 ⁻⁴	-7.47 10 ⁻⁶	-4.60 10 ⁻⁶	-8.74 10 ⁻⁷
E_0, eV	4.83	3.25	15.11	22.72	49.43
E_d, eV	35.51	23.25	63.06	94.81	206.04
n_0	2.88998	2.85549	2.27451	2.27442	2.27339
f, eV²	171.5133	75.5625	952.8366	2154.083	10184.56
β', eV	0.55484	0.36328	0.98531	1.48141	3.21937
M_1	7.35197	7.15385	4.1734	4.17298	4.16832
M_3, eV²	0.31514	0.67729	0.01828	0.00808	0.00171
ϵ_∞	8.87259	9.07476	5.20704	5.18841	5.17102
(N_c/m^*), kg⁻¹ m⁻³	4.47 10 ⁴⁸	6.04 10 ⁴⁸	3.06 10 ⁴⁷	1.81 10 ⁴⁷	2.11 10 ⁴⁶

Параметр E_d , який є мірою сили міжзонних оптичних переходів, можна описати простим емпіричним співвідношенням $E_d = \beta' N_c Z_a N_e$ (N_c – координаційне число катіону, найближчого до аніону; Z_a – валентність аніона; N_e – ефективне число валентних електронів на аніон (звичай $N_e = 8$)). β' – приймає «іонне» значення $\beta'_i = 0.26 \pm 0.04$ eV для галогенідів і більшості оксидів і «ковалентне» $\beta'_c = 0.37 \pm 0.05$ eV для структурного типу $A^N B^{8-N}$ [73]. Значення β' для тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x ($x < 0.4$) кристалізованих в кубічній структурі становить $\sim 0.36-0.55$ eV, що вказує на реалізацію «ковалентного» типу зв'язку в тонких плівках. Проте, значення β' для тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x ($x > 0.7$) кристалізованих в структурі вюртцит є значно вищим ($\beta' > 0.98$ eV).

Показник заломлення $n_0 = n(h\nu = 0 \text{ eV})$ було визначено з використанням співвідношення (3.30). Концентраційна залежність показника заломлення вказує на його зменшення із зростанням вмісту селену для обох областей структурної однорідності (кубічної та гексагональної). Відомо, що показник заломлення залежить від значення ширини забороненої зони. Відомі емпіричні співвідношення (3.3)–(3.6) було використано для порівняння теоретично очікуваних даних з експериментально встановленим значення n_0 (див. рис. 3.16). З рис. 3.16 спостерігаємо, що концентраційна поведінка показника заломлення для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ показує якісно аналогічні залежності для теоретичних моделей та експериментальних результатів.

$$n_0 = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}} \quad (3.30)$$

Кореляційний аналіз використаних емпіричних співвідношень з експериментальними результатами дозволив встановити, що співвідношення Мосса та Ерве-Вандамма найбільш точно дозволяють встановити величину показника заломлення для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі. Натомість для області концентрацій, що відповідають структурі вюртциту, було виявлено значне завищення теоретично очікуваних результатів в порівнянні з експериментальними даними.

Моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів розраховані у відповідності до (3.31) [47]. Крім того, сила осцилятора (f) виражається згідно рівняння (3.32) [46].

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}}, E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (3.31)$$

$$f = E_0 E_d \quad (3.32)$$

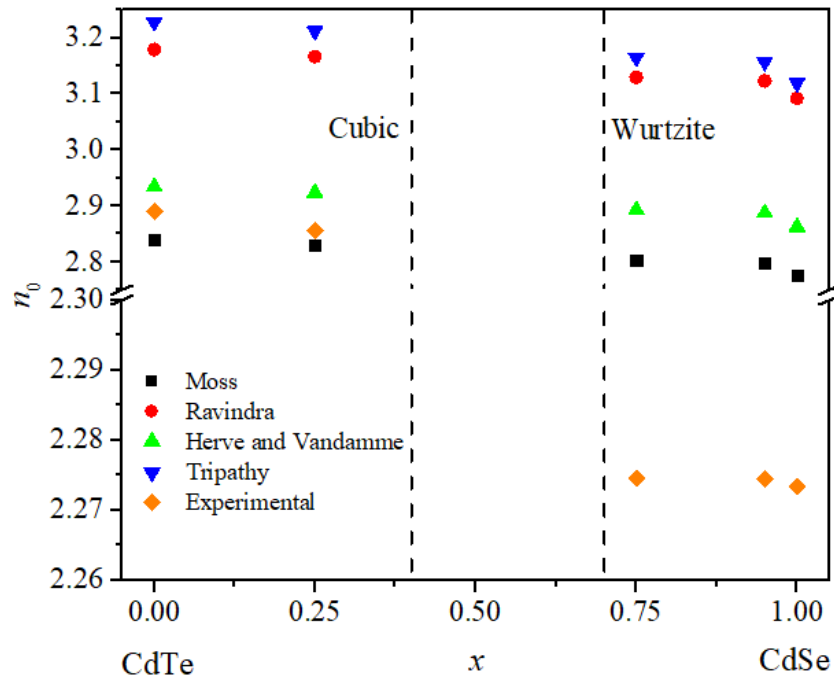


Рисунок 3.16. Концентраційна залежність показника заломлення для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

З використанням співвідношення (3.15) та експериментально встановленої спектральної поведінки показника заломлення було розраховано спектральну поведінку дійсної складової оптичної діелектричної функції (див. рис. 3.17). Вона виявляє аналогічну поведінку до показника заломлення, і зменшується із зростанням довжини хвилі.

Спектральна поведінка дійсної складової оптичної діелектричної проникності дозволяє встановити відношення щільності носіїв до ефективної маси (N/m^*) (3.15). Для визначення високочастотної діелектричної проникності та (N/m^*) було побудовано залежність $\epsilon_1 \sim f(\lambda^2)$. Встановлена високочастотна оптична діелектрична проникність та відношення щільності носіїв до ефективної маси подано в таблиці 3.9.

Одним із найбільш важливих параметрів є відношення щільності носіїв до ефективної маси (N/m^*). Відомо, що значення ефективної маси електрона для бінарних сполук CdTe та CdSe є досить близьким та становлять $0.11m_0$ і $0.13m_0$,

відповідно. Тому, можна припустити, що зростання величини відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*) в тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ вказує на збільшення щільності носіїв в зоні провідності. Для даного аналізу, було побудовано концентраційну залежність відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*) в тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (див. рис. 3.18).

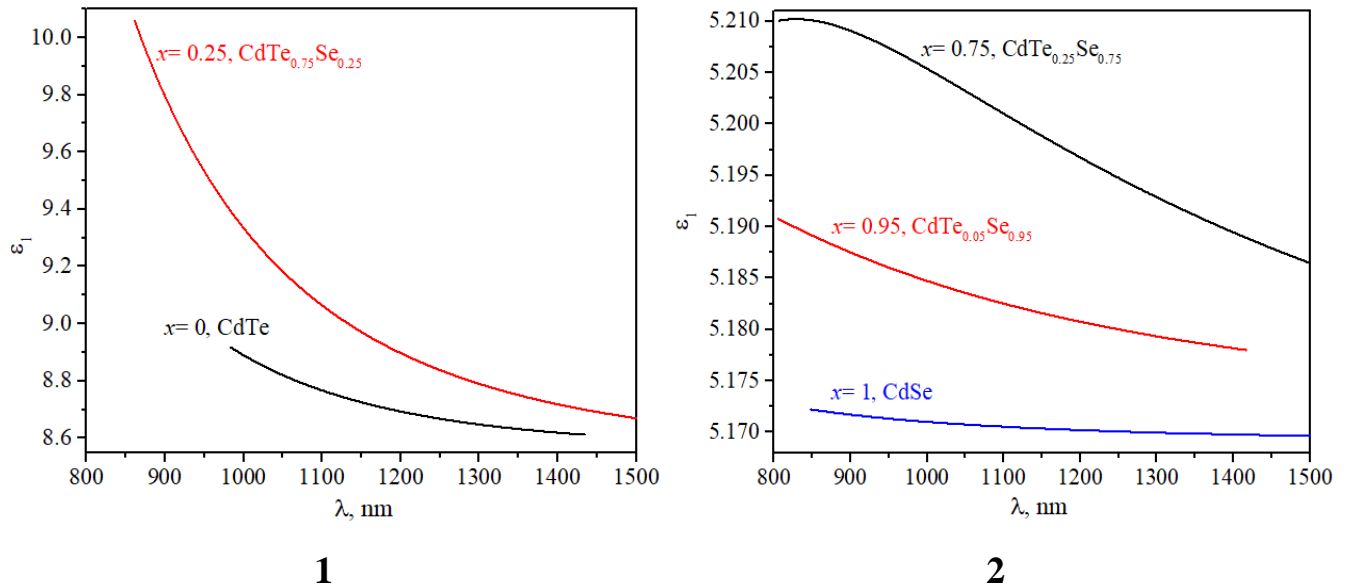


Рисунок 3.17. Спектральна залежність дійсної складової оптичної діелектричної проникності для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній (1) та гексагональній (2) структурі.

З рис. 3.18 спостерігаємо, що в тонких плівках $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізованих в структурі вюртцит, величина (N_c/m^*) на порядок зменшується в порівнянні з CdTe (див. горизонтальну лінію на рис. 3.18). Даний параметр підтверджує висунуте вище припущення, що використання тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в структурі вюртцит в якості поглинаючого шару сонячного елемента є менш ефективним в порівнянні з CdTe. Однак, було виявлено, що в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25$) кристалізованій в кубічній структурі відношення (N_c/m^*) зростає в порівнянні з CdTe. Дана тенденція підтверджує ефективність використання тонких

плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі в якості поглинаючого шару сонячного елемента.

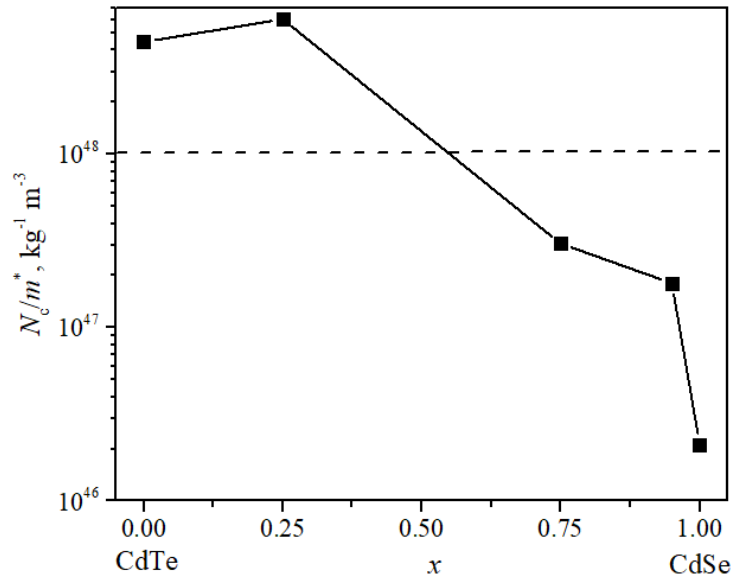


Рисунок 3.18. Концентраційна залежність відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*) для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Підсумовуючи результати вимірювань та аналіз спектральної поведінки оптичних властивостей можна припустити, що тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізовані в кубічній структурі з концентрацією селену $0.06 < x < 0.11$ повинні відповідати покращеним оптичним властивостям в порівнянні з тонкою плівкою CdTe. Дане припущення підтверджується зменшенням інтегральної величини оптичного пропускання, збереженням порядку коефіцієнта поглинання, що є характерним для бінарної плівки CdTe ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), розширенням спектрального діапазону поглинання (зменшення величини оптичної забороненої зони в порівнянні з CdTe) та зростанням відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*).

Досліджено спектральну поведінку оптичних функцій тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній та гексагональній структурі. Виявлено, що для обох структур тонкі плівки характеризуються прямою забороненою щільною. Встановлено концентраційні залежності інтегральної величини оптичного

пропускання та ширини забороненої зони. Встановлено, що мінімальне значення інтегральної величини оптичного пропускання повинно відповідати концентрації селену $x = 0.08$ для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі та $x = 0.83$ для гексагональної структури. Зокрема, інтегральна величини оптичного пропускання є меншою для кубічній фази в порівнянні з гексагональною для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, а тонка плівка $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з концентрацією селену $x \sim 0.08$ повинна володіти максимальною величиною поглинання. Однак, мінімальне значення ширини забороненої зони відповідає концентрації селену $x = 0.06\text{--}0.11$ та $x = 0.84\text{--}0.86$ для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній та гексагональній структурі, відповідно.

Визначено спектральну поведінку показника заломлення та оптичних діелектричних функцій для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з використанням методу обвідних. Вперше для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ осаджених методом ВЧ магнетронного напилення визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення n_0 , моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f) та відношення щільності носіїв заряду до їх ефективної маси (N_s/m^*). Порівняння експериментально визначеного показника заломлення n_0 з розрахованим на основі відомих емпіричних рівнянь вказує, що співвідношення Мосса найбільш точно описує концентраційну залежність n_0 для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі. Натомість, для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в структурі вюртцит спостерігається значене відхилення експериментально визначеного n_0 від теоретично встановлених значень.

Вперше встановлено, що тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізовані в структурі вюртцит, володіють величиною (N_s/m^*) на порядок меншою в порівнянні з CdTe . Це вказує на неможливість використання тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в структурі вюртцит в якості поглинаючого шару сонячного елемента.

Вперше показано, що в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.25$) кристалізований в кубічній структурі відношення (N_s/m^*) зростає в порівнянні з CdTe . Це вказує на

вищу ефективність використання тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі в якості поглинаючого шару сонячного елемента.

3.2. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом КЗО

- *Оптичні властивості тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$*

Підсумки аналізу оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ синтезованих ВЧ-магнетронним напилення вказують на перспективність використання в фотовольтаїці зразків з концентрацією селену $0.06 < x < 0.11$. Тому для синтезу даних плівок було обрано метод КЗО. Одна з переваг методу КЗО над ВЧ полягає у використанні порошкових матеріалів бінарних сполук CdTe і CdSe , а не полікристалічних мішеней $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, які потребують значно більших часових і ресурсних затрат на їх виготовлення.

На рис. 3.19(1) наведено спектр оптичного пропускання плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з вмістом селену $x = 0.1$. Спостерігаємо чіткий край поглинання близько ~ 805 нм (близьке значення до CdTe при кімнатній температурі 1.39 еВ [69]). Спектри пропускання та відбиття (дивись рис. 3.19(2)) тонкої плівки демонструють періодичні максимуми та мінімуми, пов'язані з інтерференційними ефектами, що свідчить про високу структурну досконалість плівок.

Проведений аналіз спектрів оптичного пропускання згідно співвідношення (3.1) вказує на зменшення інтегральної величини оптичного пропускання (див. таблицю 3.10) в порівнянні із тонкою плівкою CdTe (див. інформацію в додатку Б). Також, слід зазначити, що теоретично очікуване значення (за результатами аналізу концентраційних залежностей оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення) є вищим практично вдвічі, що пов'язано із товщиною плівки, яка також є вдвічі товстішою. Зменшення

інтегральної величини оптичного пропускання підтверджує висунуті в попередньому пункті припущення, щодо використання даного типу плівок в фотовольтаїці. Зокрема, синтезований зразок (тонка плівка) $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ вказує на кращі поглинальні властивості в порівнянні з плівкою CdTe .

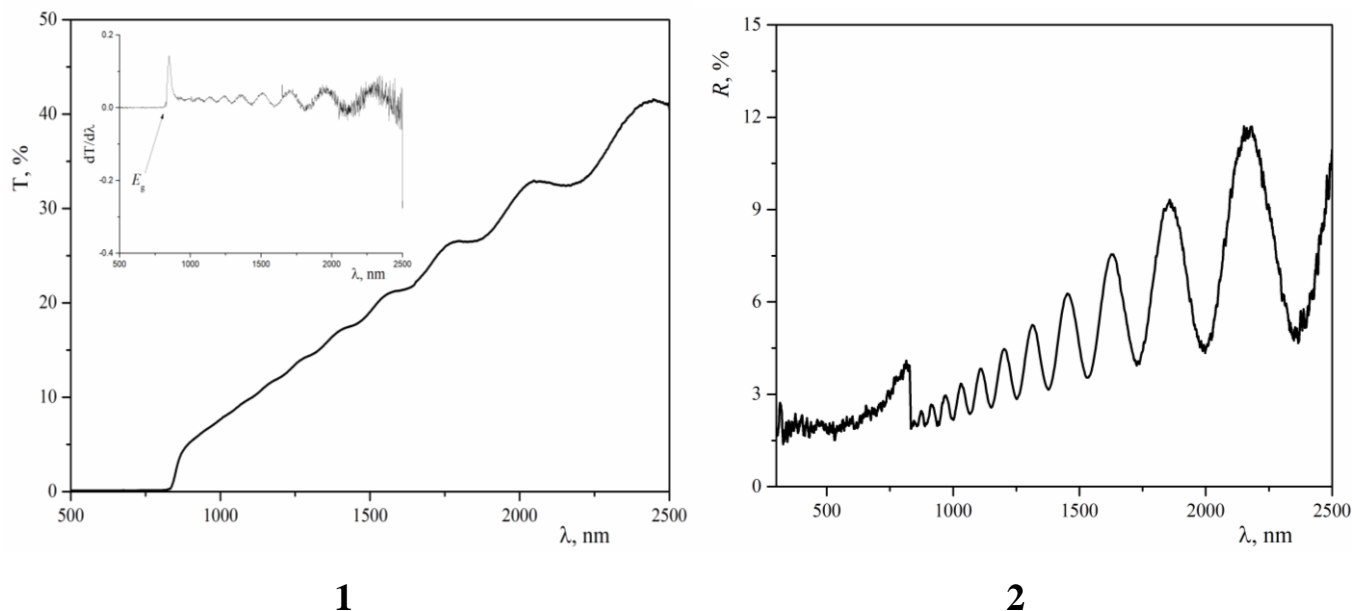


Рисунок 3.19. Спектри оптичного пропускання (1) та відбиття (2) тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$). Вставка - перша похідна пропускання $dT/d\lambda$ для визначення ширини забороненої зони E_g .

Величину оптичної забороненої зони було визначено з положення першого максимуму похідної спектральної залежності коефіцієнта пропускання $dT/d\lambda$ (див. рис. 3.19(1)). Цей метод дає хороші результати, хоча він, як правило, дещо занижує його значення [39]. З спектрів пропускання (рис. 3.19(1)) можемо бачити, що ширина забороненої зони тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) становить ~ 1.41 еВ. Існує чіткий зсув краю поглинання від CdTe до $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) в сторону менших енергій.

Також, оптичну ширину забороненої зони визначали з допомогою координат Тауца (дивись рис. 3.20). Встановлено, що тонка плівка $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) становить ~ 1.37 еВ. Даний результат показує значну розбіжність із попереднім методом першої похідної спектру пропускання. Дане явище, розбіжності значення ширини

забороненої зони встановленої за допомогою двох даних методик, також було виявлено для бінарних сполук халькогенідів кадмію (дивись пункт 3.1). Проте, порівняння даного значення із величиною для CdTe показує зменшення величини оптичної забороненої зони. Тобто, дане явище, яке було очікуваним і описаним в пункті 3.1 є вірним, а тонка плівка CdTe_{0.9}Se_{0.1} розширяє робочий оптичний діапазон (поглинальна область) на $\Delta\lambda \sim 14$ нм.

Таблиця 3.10.

Основні оптичні властивостей тонких плівок CdTe_{1-x}Se_x (x= 0.1) та CdTe осаджені методом КЗО.

Параметр	CdTe _{0.9} Se _{0.1}	CdTe	Теоретично очікувана величина (див. таблицю 3.8)
<i>d</i> , мкм	1.2	0.78	0.5
<i>T</i> _{aver.} , %	20.93	43.14	40.69
<i>E</i> _g , eВ (Тауц)	1.37	1.39	1.432
<i>E</i> _g , eВ (dT/dλ)	1.41	1.45	1.546

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ як функцію довжини хвилі для тонкої плівки CdTe_{1-x}Se_x, було розраховано за рівнянням (3.33) [70].

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.33)$$

Для падаючого пучка, що проходить через зразок товщиною $d = 1.2$ мкм було враховано відбиття світла від межі розділу повітря/плівка та плівка/підкладка. Різке збільшення коефіцієнтів поглинання спостерігається в короткохвильовій області поблизу краю поглинання плівки CdTe_{1-x}Se_x (дивись рис. 3.20). Коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$ можна легко розрахувати за співвідношенням (3.11) (дивись рис. 3.20(вставка)).

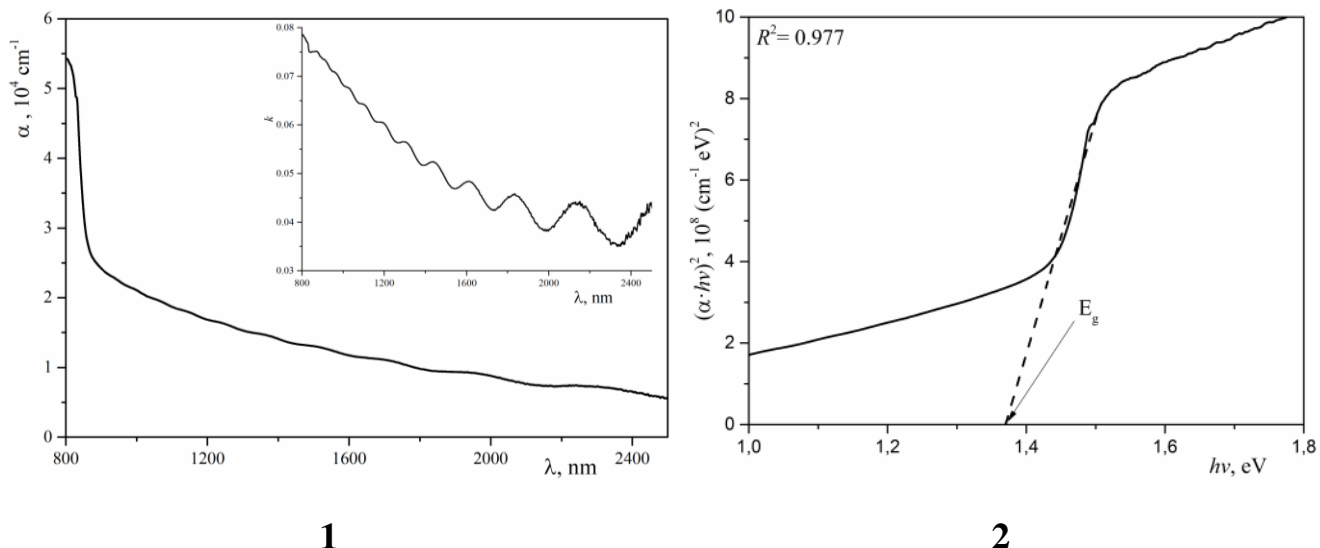


Рисунок 3.20. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ (1) та його представлення в координатах Тауца (2) для тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$). Вставка – спектральна залежність коефіцієнта екстинкції.

З рис. 3.20 бачимо, що коефіцієнт поглинання $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) поблизу краю фундаментального поглинання становить $\sim 5\text{--}2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, що співмірне зі значенням для CdTe [22]. Таке високе значення коефіцієнта поглинання та більша оптична ширина забороненої зони в порівнянні з CdTe [22, 69] є перспективним для сонячної енергетики.

Оскільки, оптичні властивості для даного зразка (тонкої плівки) $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) вказують на значні перспективи їхнього застосування у якості поглинаючого шару сонячного елемента, необхідно встановити спектральну поведінку показника заломлення та оптичних діелектричних функцій. Їх можна легко оцінити за результатами вимірювань спектру пропускання із використанням методу обвідних [44, 46, 47]. Цей метод застосовується у випадку слабкопоглинаючого зразка з цілком прозорою підкладкою, яка набагато товстіша за досліджуваний зразок. Саме такі умови реалізовано в даному зразку $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ роботі. Обвідні $T_{\max}(\lambda)$ і $T_{\min}(\lambda)$ можна отримати за допомогою екстраполяцій експериментально визначених точок,

які збігаються з місцем розташування максимумів та мінімумів інтерференційної картини (див. рис. 3.21).

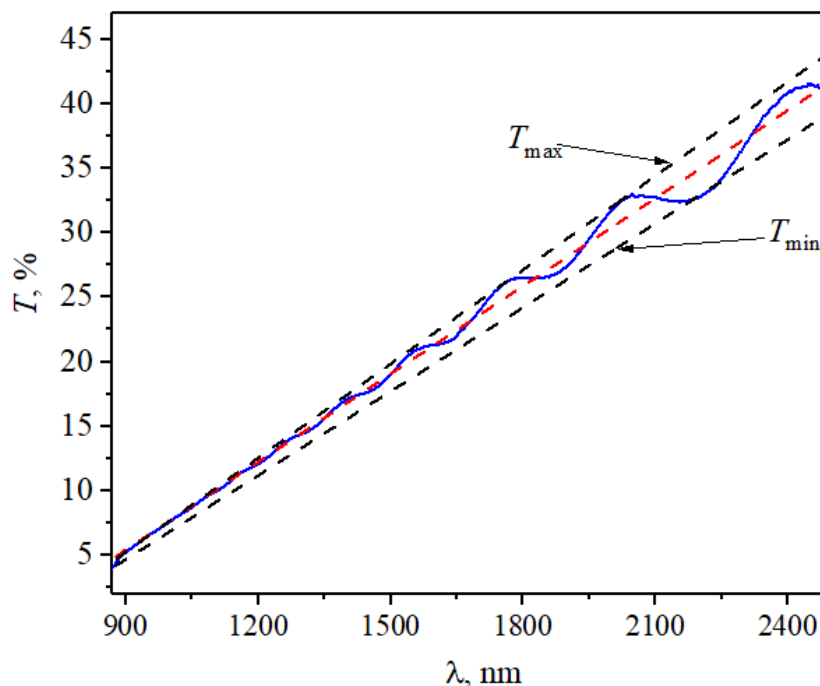


Рисунок 3.21. Спектр пропускання в області прозорості ($\lambda > 870$ нм) тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1$). Крива синього кольору – експериментально виміряна спектральна залежність оптичного пропускання плівки, T_{\max} та T_{\min} – обвідні, крива червоного кольору – лінійна апроксимація експериментальних даних.

Показник заломлення $n(\lambda)$ для тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ (див. рис. 3.22) можна розрахувати за допомогою співвідношення (3.8). Спектральна залежність показника заломлення є нормальною (зменшується із зростанням довжини хвилі), а абсолютне значення змінюється в межах 3.275 ($\lambda = 880$ нм)– 3.185 ($\lambda = 2500$ нм).

Аналіз спектральні поведінки показника заломлення було проведено з використанням співвідношення Коші (3.34) [71] та Сельмеєра (3.35) [72]. В співвідношенні Коші враховано коефіцієнт $\sim \lambda^{-4}$ з метою врахування ближньої інфрачервоної області. Результати апроксимації та коефіцієнт детермінації (R^2) узагальнено в таблиці (3.11). Слід зазначити, що найкраще спектральну залежність

показника заломлення тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ описує співвідношенні Коші з врахуванням коефіцієнта $\sim\lambda^{-4}$.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3.34)$$

$$n = 1 + \frac{\alpha\lambda^2}{\lambda^2 - \beta} \quad (3.35)$$

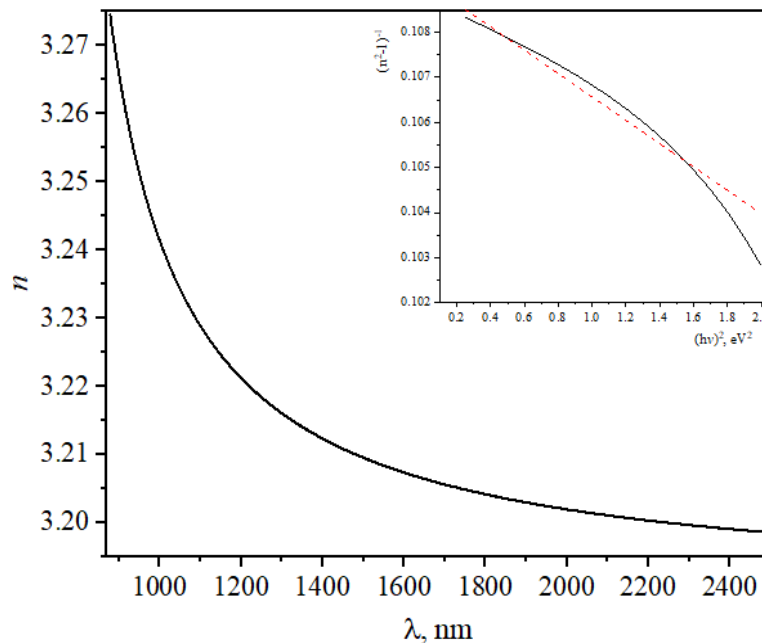


Рисунок 3.22. Спектральна залежність показника заломлення тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1$). Вставка – показник заломлення в координатах $(n^2-1)^{-1} \sim f((h\nu)^2)$.

З метою визначення основних осциляційних і дисперсійних параметрів було використано модель одиночного осцилятора у формі (3.20) [55]. Енергію одиночного осцилятора (E_0) та енергію дисперсії (E_d) можна отримати з лінійної апроксимації $(n^2-1)^{-1} \sim f((h\nu)^2)$ у відповідності до співвідношення (3.20) (див. вставку на рис. 3.22). Значення цих параметрів подано в таблиці 3.12. Спостерігаємо, що енергія одного

осцилятора в ~ 4 рази більше енергії забороненої зони $E_0 \sim 4E_g$. Параметр E_d , який є мірою сили міжзонних оптичних переходів, можна описати простим емпіричним співвідношенням $E_d = \beta' N_c Z_a N_e$ (N_c – координаційне число катіону, найближчого до аніону; Z_a – валентність аніона; N_e – ефективне число валентних електронів на аніон (зазвичай $N_e = 8$)). β' – приймає «іонне» значення $\beta'_i = 0.26 \pm 0.04$ еВ для галогенідів і більшості оксидів і «ковалентне» $\beta'_c = 0.37 \pm 0.05$ еВ для структурного типу $A^N B^{8-N}$) [73]. Значення β' для тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ становить 0.93 еВ, що є значно вищим очікуваного значення ($\beta'_c = 0.37 \pm 0.05$ еВ).

Таблиця 3.11.

Параметри Коші та Сельмеєра, отримані із апроксимації спектральної залежності показника заломлення тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1$).

Співвідношення		Коефіцієнти			R^2
Коші	$\sim \lambda^{-4}$	$A = 3.1993$	$B = -24488.5996$	$C = 6.82626 \cdot 10^7$	0.996
	$\sim \lambda^{-2}$	$A = 3.18731$	$B = 54361.52729$	–	0.965
Селмеєра		$\alpha = 2.18761$	$\beta = 24169.63439$		0.967

Таблиця 3.12.

Параметри апроксимації спектральної залежності показника заломлення тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1$).

Параметр	E_0 , еВ	E_d , еВ	n_0	M_{-1}	M_{-3} , eV^{-2}	f , eV^2	β' , еВ
Величина	6.50	59.59	3.19	9.17	0.28	387.335	0.93

Завищене експериментальне значення β'_c для тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ може бути обумовлене зміною дисперсії енергетичних рівнів при переході від монокристалу до тонкої плівки, адже значення в $\beta'_c = 0.37 \pm 0.05$ еВ відповідає вимірам на монокристалічному зразку.

Показник заломлення $n_0 = n(h\nu = 0 \text{ eV})$ було визначено з використанням співвідношення (3.30). Моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів розраховані у відповідності до (3.31) [47]. Крім того, сила осцилятора (f) виражається згідно рівняння (3.32) [46].

На основі встановлених спектральних залежностей показника заломлення та коефіцієнта екстинкції можна розрахувати спектральну поведінку оптичних діелектричних функцій з використанням співвідношень (3.13) та (3.14). Спектральна поведінка дійсної складової оптичної діелектричної функції представлена на рис. 3.23. Вона виявляє аналогічну поведінку до показника заломлення, і зменшується із зростанням довжини хвилі. Для визначення відношення щільності носіїв до ефективної маси (N_c/m^*) було використано співвідношення (3.15). Для його застосування було побудовано залежність $\epsilon_1 \sim f(\lambda^2)$, яка подана на рис. 3.23(вставка). Значення (N_c/m^*) дозволяє розрахувати частоту плазми (ω_p) згідно співвідношення (3.36) [74]. Встановлена високочастотна оптична діелектрична проникність, відношення щільності носіїв заряду до їх ефективної маси та плазмову частоту подано в таблиці 3.13.

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 N_c}{\epsilon_0 m^*} \right)^{1/2} \quad (3.36)$$

Врахувавши, що щільність станів пропорційна ефективній масі згідно співвідношення (3.37), можна розрахувати ефективну масу заряду в зоні провідності.

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.37)$$

де, T – термодинамічна температура. В нашому випадку вимірювання проводились за кімнатної температури ($T = 293 \text{ K}$). Отримане значення ефективної маси заряду в зоні провідності подано в таблиці 3.13. Слід зазначити, що вказана ефективна маса не

відповідає ефективній масі електрона чи дірки, вона відповідає сумарному значенню ефективних мас заряджених частинок (електронів), які перебувають в зоні провідності.

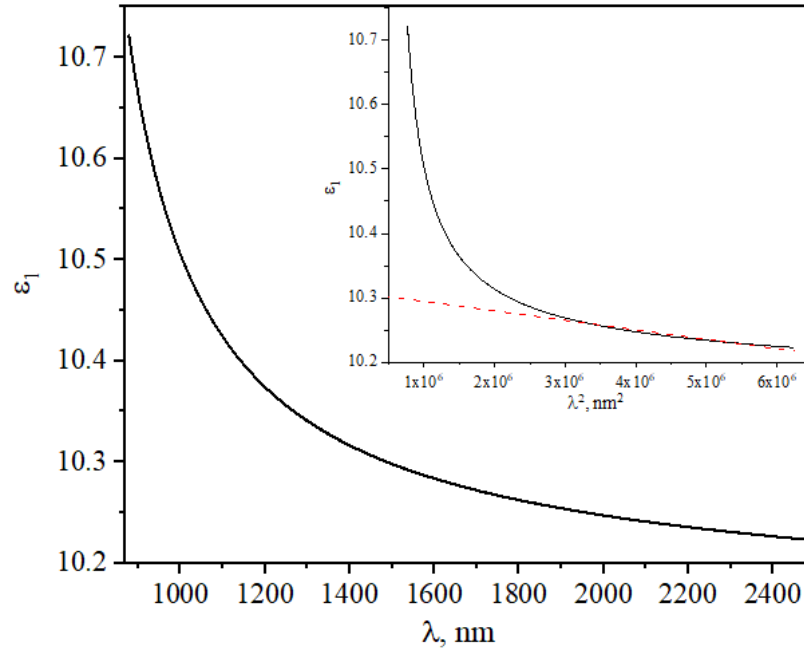


Рисунок 3.23. Спектральна залежність дійсної складової оптичної діелектричної проникності тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1$). Вставка – оптична діелектрична проникність в координатах $\varepsilon_1 \sim f(\lambda^2)$.

Визначення основних кінетичних властивостей тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ було проведено на основі спектральної залежності уявної складової оптичної діелектричної проникності (ε_2). Слід зазначити, що ε_2 зменшується за лінійним законом із зростанням довжини хвилі. Дисперсія уявної частини діелектричної функції $\varepsilon_2(\lambda)$ є пропорційною до часу релаксації (τ). Для визначення τ було використано співвідношення (3.16). Для його застосування було побудовано залежність $\varepsilon_2 \sim f(\lambda^3)$, яка подана на рис. 3.24(вставка). Встановлене значення часу релаксації з апроксимації ε_2 згідно співвідношення (3.16) подано в таблиці 3.13.

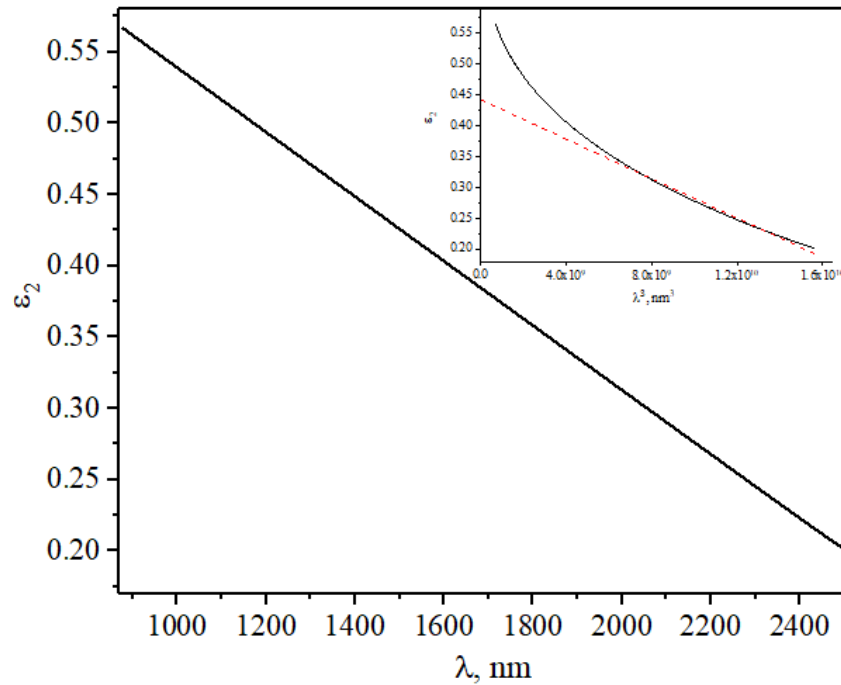


Рисунок 3.24. Спектральна залежність уявної складової оптичної діелектричної проникності тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$). Вставка – оптична діелектрична проникність в координатах $\varepsilon_2 \sim f(\lambda^3)$.

Таблиця 3.13.

Енергетичні властивості тонкої плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) визначені із спектральної поведінки оптичної діелектричної проникності.

ε_∞	$(N/m^*), \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3}$	m^*, kg	ω_p, s^{-1}	τ, s	$\mu_{\text{opt}}, \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\rho_{\text{opt}}, \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
10.31	$1.62 \cdot 10^{47}$	$2.95 \cdot 10^{46}$	$2.16 \cdot 10^{10}$	$8.76 \cdot 10^3$	$4.75 \cdot 10^{-62}$	$3.63 \cdot 10^{-11}$

Час релаксації є одним з найважливіших параметрів, який дозволяє встановити значення оптичної рухливості μ_{opt} та оптичний опір ρ_{opt} тонкої плівки $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$. Значення μ_{opt} та ρ_{opt} розраховано з використанням співвідношень (3.17) і (3.18), відповідно. Отримані значення кінетичних параметрів подано в таблиці (3.13).

Оптичні властивості тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) визначено як функція довжини хвилі при кімнатній температурі. Коефіцієнти поглинання $\alpha(\lambda)$ для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ показує значення близьке до 10^4 cm^{-1} у всій спектральній

області (800–2500 нм). Визначено значення ширини забороненої зони, яке становить ~ 1.37 eV і є значно меншим, як для бінарної сполуки CdTe синтезованого аналогічним методом.

Вперше для тонких плівок TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ синтезованих методом КЗО проведено аналіз спектральної залежності показника заломлення та оптичних діелектричних функцій з використанням методу обвідних. Дисперсія показника заломлення є нормальною і була успішно узгоджена з дисперсійними співвідношеннями Коші та Зелмайера. Також, було досліджено дисперсію показника заломлення в рамках одноосциляторної моделі Вемпла та Ді Доменіко. На основі цієї моделі отримано енергію одиночного осцилятора, енергію дисперсії, силу осцилятора та моменти (M_{-1} і M_{-3}) оптичних спектрів. Виявлено, що енергія одного осцилятора в ~ 4 рази більше енергії забороненої зони $E_0 \sim 4E_g$. Спостерігається вище значення «ковалентного» параметра β для полікристалічних тонких плівок в порівнянні з монокристалічними зразками. Оптична рухливість, питомий оптичний опір, час релаксації, плазмова частота та концентрація носіїв були отримані за спектральною поведінкою оптичних діелектричних функцій у рамках моделі вільних електронів Друде. Ці параметри (оптична рухливість, питомий оптичний опір, час релаксації та концентрація носіїв) для досліджуваної тонкої плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$) були визначені вперше.

- ***Оптичні властивості тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$***

Спектри оптичного пропускання і відбивання тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ приведено на рис. 3.25. Вони характеризуються вираженим краєм поглинання поблизу 800 нм. Відбивання та пропускання плівок знаходиться у межах 10–60 % для досліджуваної ділянки спектра та характеризуються осциляціями у всьому діапазоні вимірювань. Це пов'язано з вибором підкладки (слюда) для осадження тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

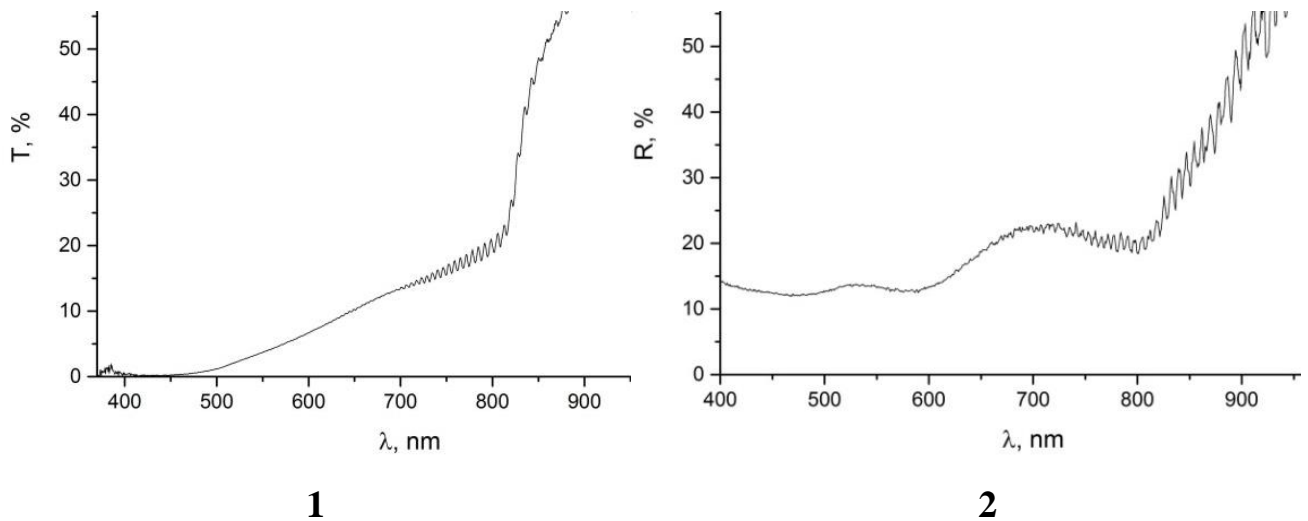


Рисунок 3.25. Спектри оптичного пропускання (1) та відбиття (2) тонкої плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ /слюда.

Спектральна залежність поглинання тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ у координатах Тауца $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ демонструє наявність краю фундаментального поглинання. Екстрапольовано лінійні ділянки кривих $(\alpha \cdot hv)^2$ до перетину з віссю енергій (рис. 3.26) та визначено відповідні значення оптичної ширини забороненої зони 1.496 eV ($x = 0.032$), 1.664 eV ($x = 0.12$) та 1.989 eV ($x = 0.31$), що відповідає даним сполукам.

Враховавши, що слюда (підкладка) вносить суттєві осциляції в оптичні спектри було синтезовано тонку плівку $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на скляній підкладці. Спектри оптичного пропускання та поглинання приведено на рисунку 3.27. Для встановлення величини оптичної ширини забороненої зони було використано координати Тауца. З графіка залежності $(\alpha hv)^2$ від hv було отримано значення оптичної ширини забороненої зони E_g шляхом екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергії (рис. 3.27). Значення оптичної ширини забороненої зони плівки $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$ становить $E_g = 1.445$ eV. Для достовірності отриманого значення ширини оптичної забороненої зони було використано метод першої похідної спектральної залежності спектру пропускання. Отримане значення першого піку в даному методі становить

~855 нм (~1.45 eV), що добре узгоджується із значенням отриманим з використанням координат Тауца.

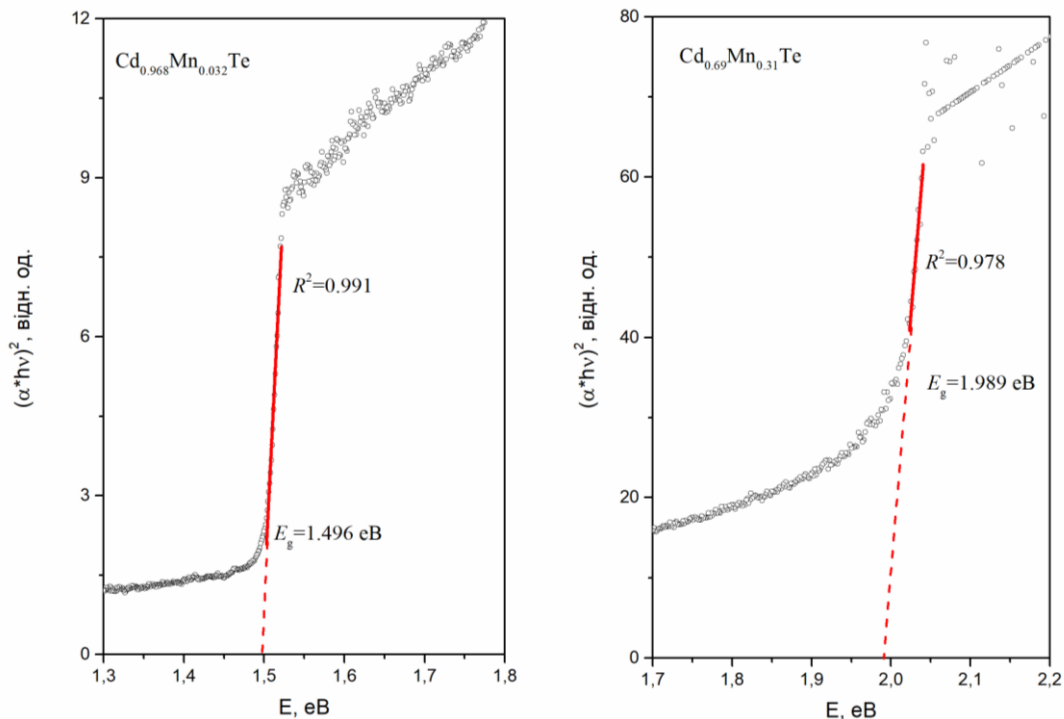


Рисунок 3.26. Коефіцієнти поглинання тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в координатах Тауца.

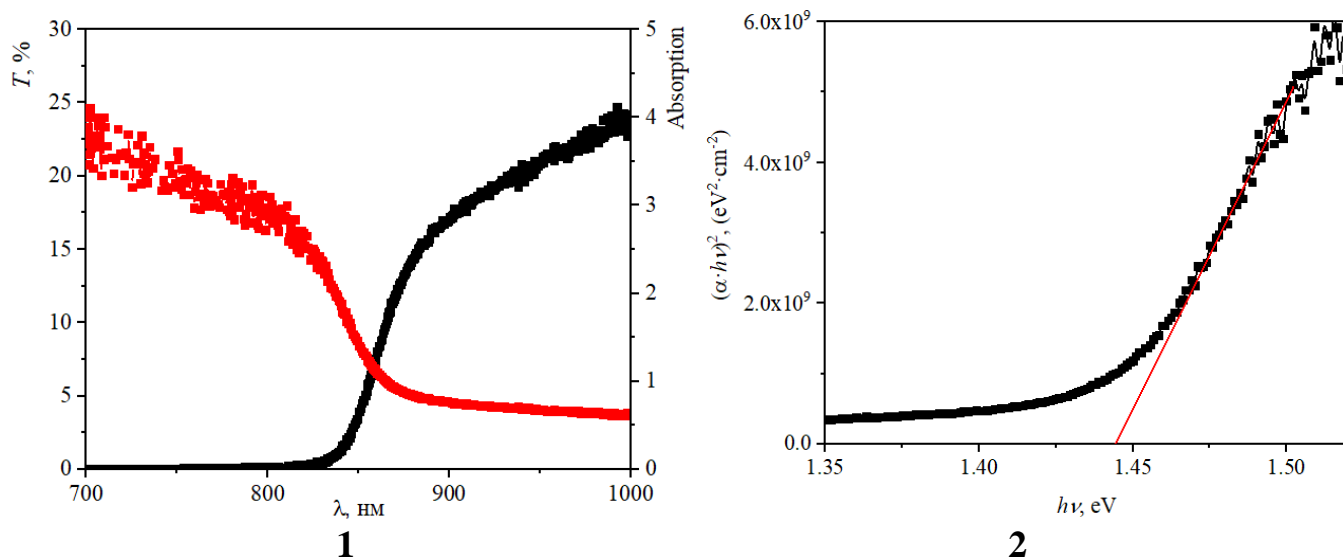


Рисунок 3.27. Спектри оптичного пропускання та поглинання (1) і коефіцієнти поглинання в координатах Тауца (2) тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.03$).

Значення показника заломлення n тісно пов'язане з електронними властивостями та шириною забороненої зони. З використанням емпіричних рівнянь (3.3)–(3.6) було розраховано показник заломлення (див. таблицю 3.13). На основі значень n , розрахованих за різними співвідношеннями, також розраховано високочастотну діелектричну константу (3.7).

Таблиця 3.13.

Показник заломлення n і високочастотна діелектрична константа ϵ_{∞} для тонкої плівки $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$.

Модель	Tripathy	Moss	Ravindra	Herve–Vandamme
n	3.24	2.85	3.19	2.94
ϵ_{∞}	10.5	8.12	10.18	8.64

Відоме [75] експериментальне значення показника заломлення для твердого розчину $\text{Cd}_{0.930}\text{Mn}_{0.070}\text{Te}$ товщиною 2.460 мм становить 2.59 ± 3 . Порівняння експериментальних даних показника заломлення [75] з розрахованими на основі емпіричних рівнянь (3.3)–(3.6) вказує, що співвідношення Мосса виявляє найвищу збіжність.

Проведено вимірювання та аналіз оптичних спектрів пропускання та відбивання тонких плівок ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Виявлено, що дані спектри характеризуються яскраво вираженим краєм основного поглинання. З використанням методу першої похідної та координат Гауца встановлено значення оптичної ширини забороненої зони. Абсолютне значення коефіцієнта поглинання є близьким до величини в CdTe ($\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$), це дозволяє припустити, що тонкі плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ можуть бути використані в якості поглинального шару сонячного фотоелемента. З використанням емпіричних рівнянь було розраховано показник заломлення і високочастотну діелектричну проникність. Порівняння з відомими емпіричними співвідношеннями показали, що співвідношення Мосса виявляє найкращу збіжність.

3.3. Оптичні властивості тонких плівок осаджених методом ХПО

Спектральні залежності оптичного пропускання та поглинання у видимій та ближній інфрачервоній області свідчать про існування сполуки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (дивись рис. 3.28). Існує переважające поглинання в околі 580 нм. Аномальне зменшення пропускання плівок може бути зв'язане з домішковим поглинанням світла, що відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими у забороненій зоні сполуки. Зростання часу осадження плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ призводить до зменшення оптичного пропускання, динаміка зміни якого не є лінійною в усьому спектральному діапазоні.

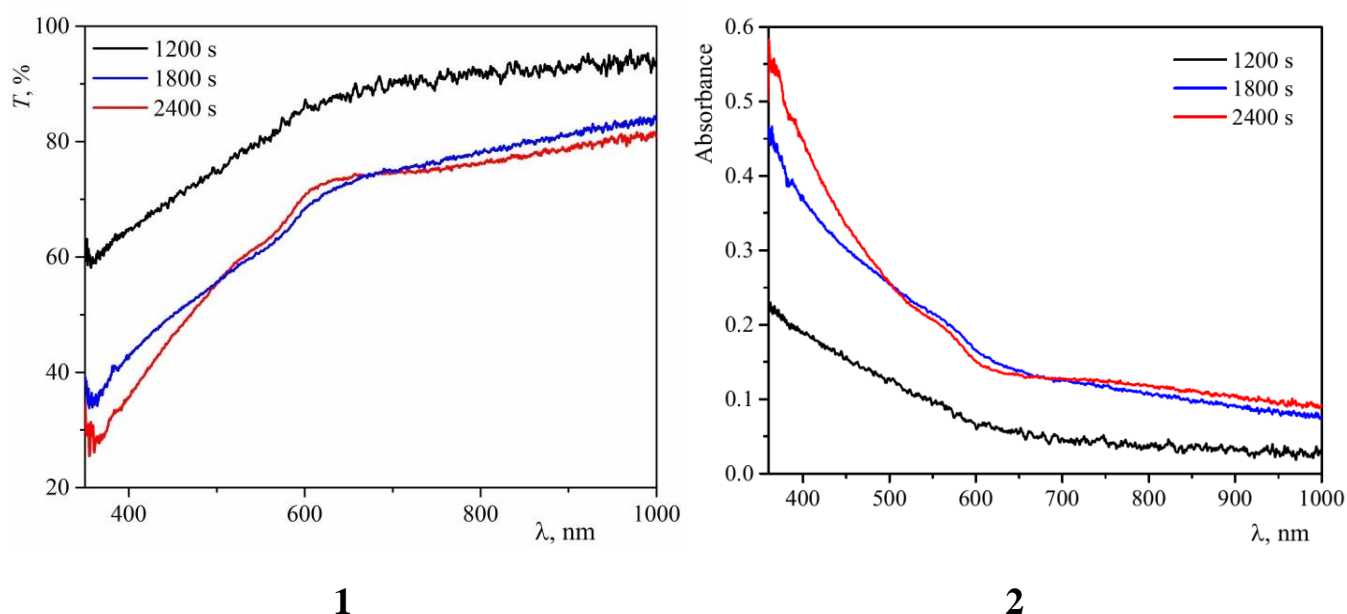


Рисунок 3.28. Спектри оптичного пропускання (1) та поглинання (2) плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різними часами осадження за кімнатної температури.

Спектральна залежність поглинання плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ у координатах Тауца демонструє наявність краю фундаментального поглинання (дивись рис. 3.29). Значення оптичної ширини забороненої зони приведено в таблиці 3.15. Лінійний характер залежностей $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ вказує на формування краю поглинання прямими

міжзонними оптичними переходами (дивись рис. 3.29). Різке зростання ширини забороненої зони для плівок з часом осадження 1200 с, може вказувати на те, що існує тенденція до неминучого звуження ширини забороненої зони із збільшенням товщини плівки, а край поглинання зазнає червоного зсуву в товстіших плівках. Така поведінка пояснюється змінами концентрації носіїв (N) [50, 52–54]. Зменшення N з товщиною пояснюється збільшенням розміру зерна та покращенням кристалічної якості [51–54].

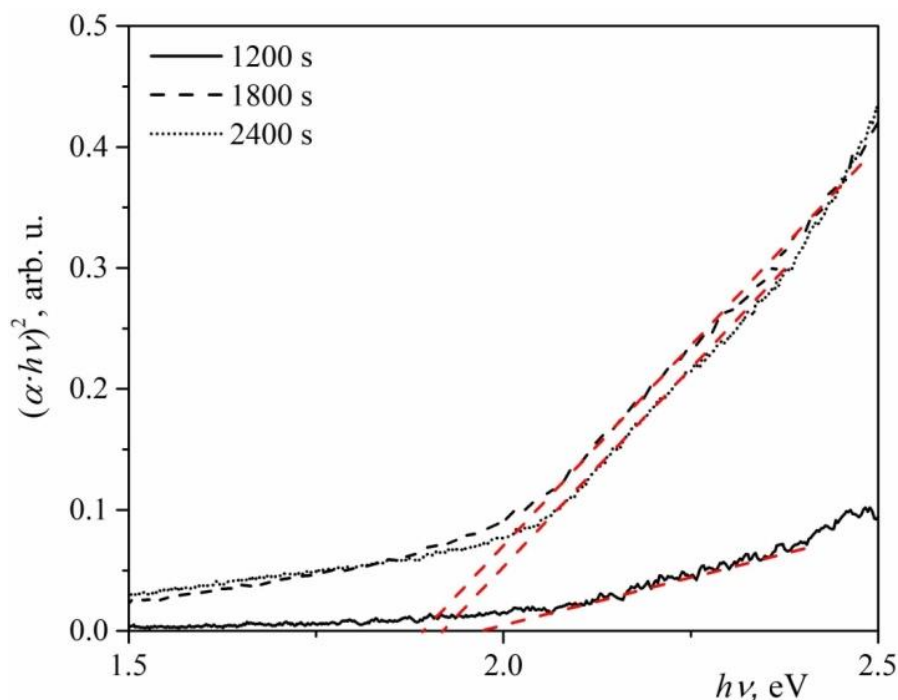


Рисунок 3.29. Поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ для плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різними часами осадження.

Зміна коефіцієнта екстинкції з довжиною хвилі подано на рис. 3.30. Зростання та падіння коефіцієнта екстинкції при зміні довжини хвилі вказують на додаткове поглинання світла на зернах в полікристалічних плівках [76]. Провівши порівняльний аналіз (дивись таблицю 3.15) значення оптичних параметрів із результатами представленими в роботі [76], можемо спостерігати хорошу кореляцію одержаних величин коефіцієнта екстинкції.

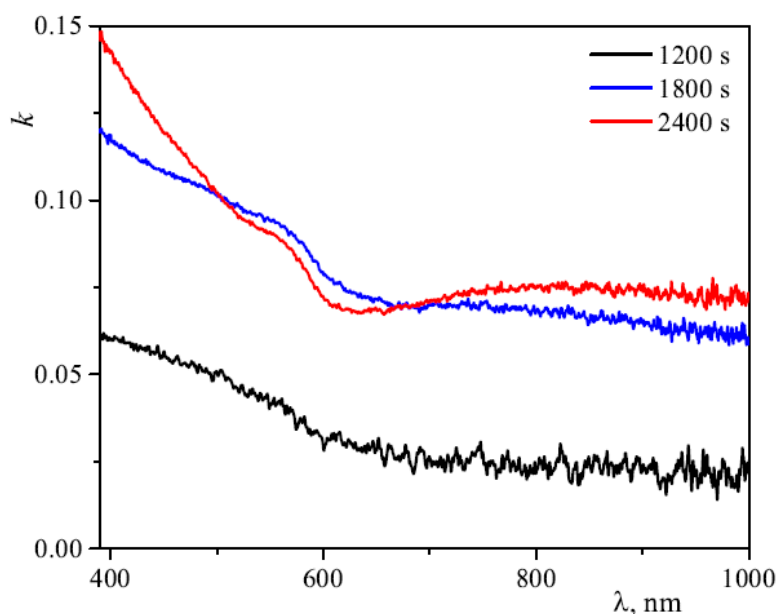


Рисунок 3.30. Спектральна залежність коефіцієнта екстинкції для плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різними часами осадження.

Таблиця 3.15.

Порівняльний аналіз одержаних результатів із літературними даними для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осаджених методом ХПО (*as-grown*, $\lambda = 500$ нм).

t , с	x	k	t , с [76]	x [76]	k [76]
1200	0.30(1)	0.05	5400	0.25	0.119
1800	0.30(1)	0.10	5400	0.5	0.078
2400	0.30(1)	0.10	5400	0.75	0.118

Вивчено спектральну поведінку оптичних функцій тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осаджених методом ХПО з різними часами осадження. Виявлено переважające поглинання в області довжини хвилі 580 нм для усіх зразків. Також, спостерігається аномальне зменшення пропускання плівок з зменшенням часу осадження. Це може бути пов'язане з поглинанням світла домішками. Виявлено різке зростання ширини забороненої зони для плівок з часом осадження 1200 с, що вказує на зменшення ширини забороненої зони із збільшенням товщини плівки і

пов'язане із змінами концентрації носіїв. Спектральна поведінка коефіцієнта екстинкції вказує на додаткове поглинання світла на межі зерен в полікристалічних плівках TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

3.4. Оптичні властивості легованих тонких плівок групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

- *Оптичні властивості тонких плівок ZnO:Al*

Тонкі плівки оксиду цинку леговані алюмінієм було осаджено методом ВЧ-магнетронного напылення. Спектри пропускання $T(\lambda)$ плівок ZnO:Al (див. рис. 3.31) характеризуються яскраво вираженим краєм основного поглинання. Інтегральну величину оптичного пропускання тонкої плівки ZnO:Al було оцінено з використанням співвідношення (3.1). Отримане значення інтегральної величини оптичного пропускання становить 77.78 % ($a=300$ нм, $b=2500$ нм). Спектри пропускання також характеризуються наявністю інтерференційних максимумів та мінімумів, що свідчить про досконалість отриманих плівок. Наявність спостережуваних максимумів та мінімумів дозволяє визначити товщину плівки.

Для розрахунку товщини досліджуваних плівок було використано рівняння (3.9). Товщина плівки ZnO:Al , обчислена з використанням рівняння (3.9), становить 454.83 нм.

Для встановлення величини оптичної ширини забороненої зони було використано координати Тауца. З графіку залежності $(\alpha \cdot h\nu)^2$ від $h\nu$ було отримано значення оптичної ширини забороненої зони E_g шляхом екстраполяції лінійної частини ділянки до осі енергій (див. вставку рис. 3.31), а також ідентифіковано даний перехід як прямозонний. Значення оптичної ширини забороненої зони плівки ZnO:Al становить $E_g=3.26$ еВ. Дане значення (E_g) добре узгоджується із відомими літературними відомостями [77, 78].

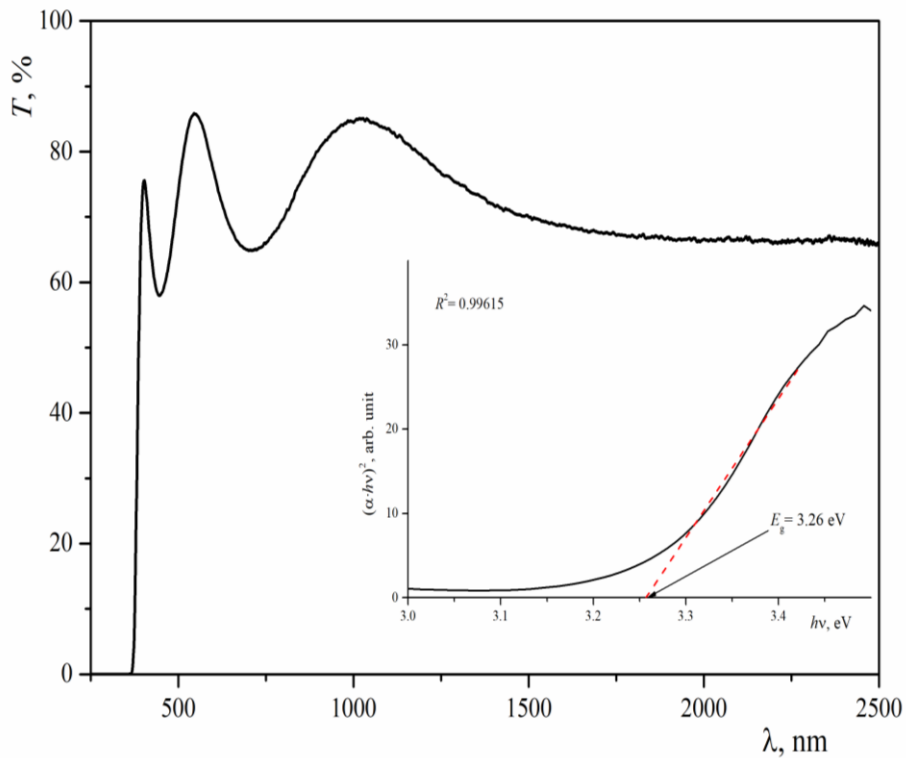


Рисунок 3.31. Спектр оптичного пропускання тонкої плівки ZnO:Al. Вставка: коефіцієнт поглинання α в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. R^2 – коефіцієнт детермінації.

Порівняння отриманих результатів (див. таблицю 3.16) з відомими літературними даними [79] дозволяє встановити суттєву кореляцію отриманих результатів. А саме, в роботі [79] тонкі плівки ZnO:Al були отримані методом магнетронного розпилення. Значення оптичної ширини забороненої зони тонкої плівки ZnO та легованої Al плівки оцінюється як 3.21 eV та 3.25 eV, відповідно. Збільшення оптичної забороненої зони може бути пояснено впливом ефекту Бурштейна-Мосса ($\Delta E_g = E_g(\text{ZnO:Al}) - E_g(\text{ZnO}) = 0.05 \text{ eV}$).

Спектральна залежність $\alpha(h\nu)$ біля краю смуги виявляє експоненціальну залежність від енергії фотона і слідує емпіричній формулі Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (3.38)$$

де, E_u – енергія Урбаха. Визначити параметри α та E_u можна за експериментальною залежністю $\alpha(h\nu)$ (див. рис. 3.32). Значення енергії Урбаха E_u залежить від структурного розладу та температури матеріалу. Залежність цієї енергії від температури формується взаємодією електрона/екситонів з оптичними фононами [46].

Таблиця 3.16.

Порівняльний аналіз оптичних параметрів встановлених із спектрів оптичного пропускання для тонких плівок оксиду цинку.

Зразок	Метод осадження	d , nm	$T_{average}$, %	E_g , eV	E_u , meV	Джерело
ZnO:Al (2.5 wt.%)	ВЧ	455	77.78	3.26	86.32	–
ZnO:Al	Спрей-піроліз	–	≥ 80	3.30	91	[82]
ZnO:Cu	Спрей-піроліз	–	≥ 70	3.27	98	[82]
ZnO:Sn	Спрей-піроліз	–	≥ 80	3.28	101	[82]
ZnO	Золь-гель	–	~ 90	3.29	367	[46]
ZnO:In (1.0 %)	Золь-гель	–	~ 90	3.26	390	[46]
ZnO	Покриття	–	≥ 80	3.288	–	[48]
ZnO:Fe-Ni (2 %)	Покриття	–	≥ 80	3.258	–	[48]
ZnO (1:1)	Золь-гелевий метод спінового покриття	–	≥ 85	3.37	–	[83]
ZnO (0 kGy)	ВЧ	134	–	3.26	116.71	[84]
ZnO	Спрей-піроліз	210	–	3	~ 730	[85]
ZnO:Sn	Спрей-піроліз	223	–	3.25	~ 200	[85]

(4 at.%)						
ZnO:Mn (4 at.%)	Спрей-піроліз	192	–	3.17	~210	[85]
ZnO:Al (4 at.%)	Спрей-піроліз	178	–	3.08	~400	[85]
ZnO	Золь-гель	–	~85	3.36	255	[86]
ZnO:Mg (6 wt.%)	Золь-гель	–	~85	3.73	307	[86]
ZnO	Спрей- пневматичний метод	149.65	~80	3.26	92	[87]
ZnO:NiO (3 %)	Спрей- пневматичний метод	101.4	~80	3.28	91	[87]
ZnO	Спрей-піроліз	~400	60–70	~3.27	23.34	[88]
ZnO:Ni (5 at.%)	Спрей-піроліз	~400	60–70	~3.27	~120	[88]

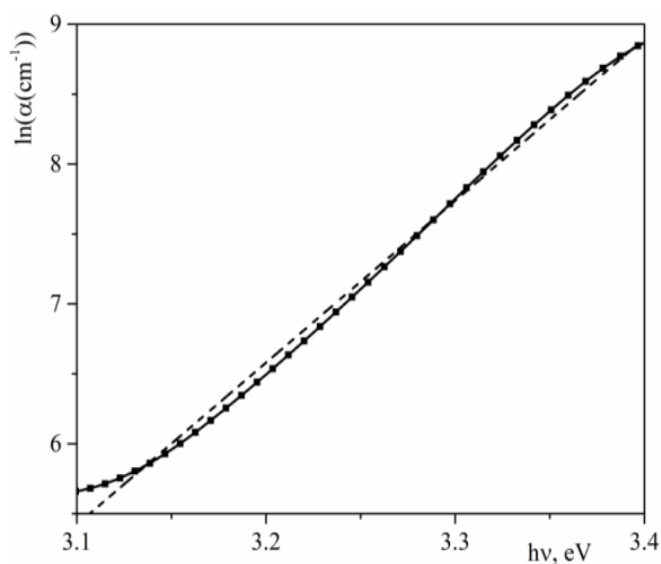


Рисунок 3.32. Коefіцієнт оптичного поглинання α тонкої плівки ZnO:Al.

Виявлено, що енергія Урбаха досліджених плівок ZnO:Al зростає із збільшенням вмісту алюмінію (див. таблицю 3.16), що може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих енергетичних станів тонких плівок. Ця залежність може виникати внаслідок випадкових коливань внутрішніх полів, пов'язаних із структурними розладами у багатьох аморфних матеріалах. Експоненціальна залежність коефіцієнта оптичного поглинання від енергії фотонів може виникати внаслідок електронних переходів між локалізованими станами [47]. У багатьох випадках щільність станів верхньої валентної та нижньої зони провідності матеріалів залежить експоненційно від енергії в області найменшої ширини забороненої зони, що узгоджується з теорією Тауца.

Оптичні властивості тонких плівок (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$, діелектричні функції $\varepsilon(\lambda)$ і оптична провідність $\sigma(\lambda)$) була оцінена за результатами вимірювань спектру пропускання із використанням методу обвідних [45–47]. Даний метод застосовується у випадку слабкопоглинаючого зразка з цілком прозорою підкладкою, яка набагато товстіша за досліджуваний зразок. Обвідні $T_{\max}(\lambda)$ і $T_{\min}(\lambda)$ можна отримати за допомогою параболічних екстраполяцій експериментально визначених точок, які збігаються з місцем розташування максимумів та мінімумів інтерференційної картини (див. рис. 3.31).

Показник заломлення $n(\lambda)$ (див. рис. 3.33) плівки ZnO:Al було розраховано за допомогою співвідношень (3.8). Розрахований показник заломлення n дослідженої плівки зменшується із збільшенням довжини хвилі λ . Дисперсія $n(\lambda)$ є нормальною і може бути апроксимована моделлю одиночного осцилятора (3.20). На рис. 3.34, штрихові прямі лінії є функціями лінійної апроксимації дисперсій показника заломлення, що відповідають моделі одиночного осцилятора у формі, запропонованій (3.20) [55].

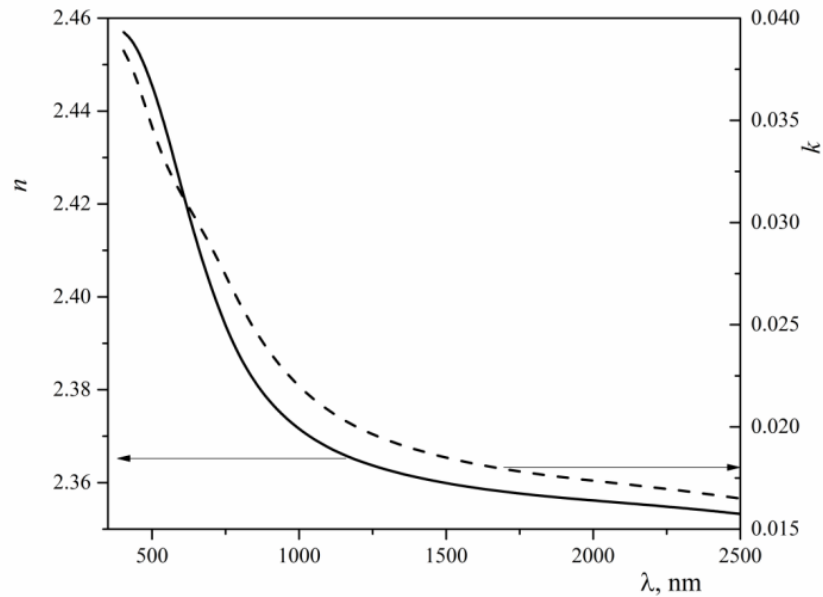


Рисунок 3.33. Показник заломлення $n(\lambda)$ та коефіцієнт екстинкції $k(\lambda)$ тонкої плівки ZnO:Al.

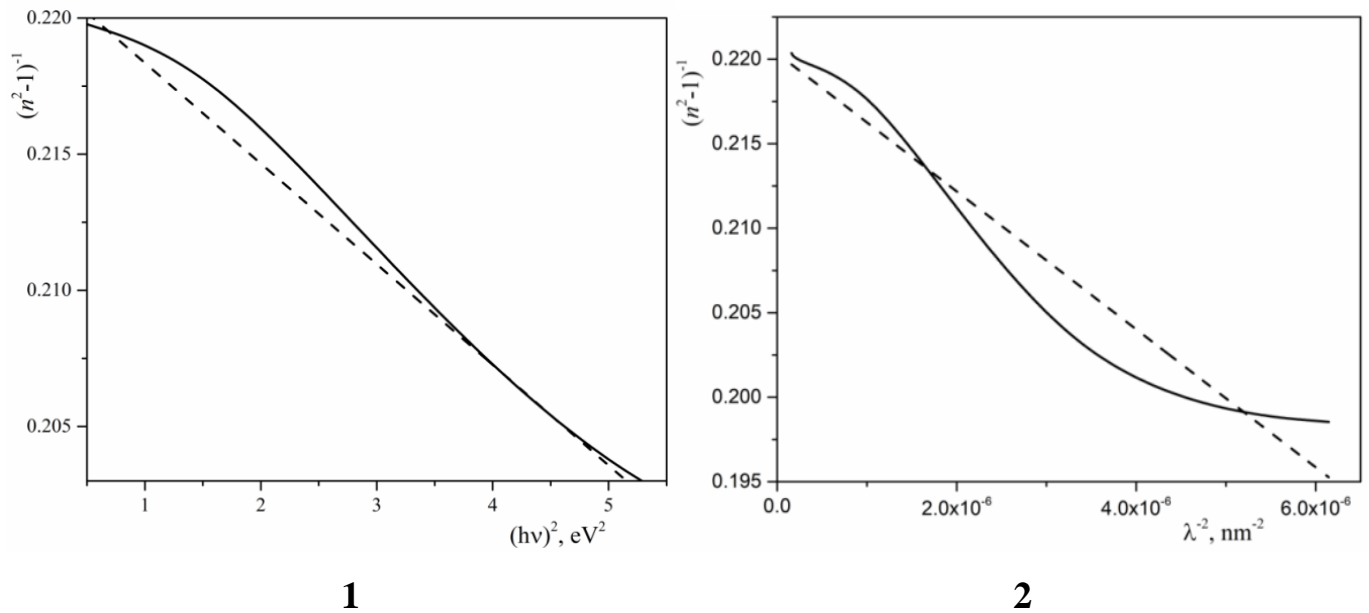


Рисунок 3.34. Показник заломлення в координатах $(n^2-1)^{-1} \sim (h\nu)^2$ (1) та $(n^2-1)^{-1} \sim \lambda^{-2}$ (2) тонкої плівки ZnO:Al.

Параметри E_0 та E_d , отримані з параметрів згаданої вище лінійної апроксимації згідно (3.20), подано в таблиці 3.17. На основі даних параметрів E_0 та E_d було розраховано показник заломлення $n_0 = n(h\nu = 0 \text{ eV})$ у відповідності до співвідношення

(3.30). Значення n_0 зазвичай збільшується при легуванні оксиду цинку алюмінієм (див. таблицю 3.17), що можна пояснити різними розмірами атомів при внесенні Al у структуру ZnO [89].

Моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів було розраховано на основі E_0 та E_d згідно співвідношень (3.31) та подано в таблиці 3.17. Крім того, сила осцилятора (f) була визначена за співвідношенням (3.32).

Легування алюмінієм плівки ZnO (ZnO:Al 2.5 мас.%) призводить до збільшення значення сили осцилятора з 35.48 (ZnO [46]) до 90.68 eV^2 (див. таблицю 3.17). Подібні коливання сили осцилятора для легованих тонких плівок спостерігались в інших дослідженнях [47], але чіткого розуміння такої поведінки сили осцилятора досі немає.

Таблиця 3.17.

Параметри апроксимації спектральної залежності показника заломлення тонких плівок ZnO.

Зразок	Метод осадження	E_0 , eV	E_d , eV	n_0	M_{-1}	M_{-3} , eV^2	f	λ_0 , nm	S_0 , nm^{-2}	Джерело
ZnO:Al	ВЧ	4.48	20.24	2.35	4.52	0.23	90.68	136	$2.5 \cdot 10^{-4}$	–
ZnO	Золь-гель	6.62	5.36	1.35	0.89	0.020	35.48	285	$1.06 \cdot 10^{-5}$	[46]
ZnO:In (1.0 %)	Золь-гель	6.80	8.56	1.50	0.81	0.017	58.20	305	$1.34 \cdot 10^{-5}$	[46]

Також, для аналізу показника заломлення було використано рівняння Зельмеєра (3.39).

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2}{S_0 \lambda_0^2} \quad (3.39)$$

де, S_0 – середня сила осцилятора, а λ_0 – середня довжина хвилі міжзонного осцилятора. Коли залежність $(n^2 - 1)^{-1}$ від λ^{-2} апроксимувати прямою лінією (див. рис. (3.34(2))) можна визначити параметри S_0 та λ_0 (див. таблицю 3.17).

На основі встановлених спектральних залежностей показника заломлення та коефіцієнта екстинкції можна розрахувати спектральну поведінку оптичних діелектричних функцій. Використовуючи співвідношення (3.10) було визначено спектральну поведінку коефіцієнта поглинання (α). На його основі було розраховано коефіцієнт екстинкції за рівнянням (3.11) (див. рис. 3.33). Встановивши спектральну поведінку показника заломлення та коефіцієнта екстинкції було визначено оптичні діелектричні функції у відповідності до співвідношень (3.13) та (3.14). Спектральна поведінка дійсної складової оптичної діелектричної функції представлена на рис. 3.35(1). Вона виявляє аналогічну поведінку до показника заломлення, і зменшується із зростанням довжини хвилі.

Для визначення відношення щільності носіїв заряду до їх ефективної маси (N_c/m^*) було використано співвідношення (3.15). Для його застосування було побудовано залежність $\varepsilon_1 \sim f(\lambda^2)$, яка подана на рис. 3.35(2).

Відношення (N_c/m^*) дозволяє розрахувати частоту плазми (ω_p) згідно співвідношення (3.36) [74]. Визначені значення високочастотної оптичної діелектричної проникності, відношення щільності носіїв до ефективної маси та частота плазми приведено в таблиці 3.18.

Основні кінетичні властивості тонкої плівки ZnO:Al було визначено на основі спектральної залежності уявної складової оптичної діелектричної проникності (ε_2). Для визначення часу релаксації (τ) було використано співвідношення (3.16). Для його застосування було побудовано залежність $\varepsilon_2 \sim f(\lambda^3)$. Час релаксації дозволяє встановити значення оптичної рухливості μ_{opt} та оптичного опору ρ_{opt} тонкої плівки

ZnO:Al. Значення μ_{opt} та ρ_{opt} було розраховано з використанням співвідношень (3.17) і (3.18), відповідно. Отримані значення кінетичних параметрів подано в таблиці 3.18.

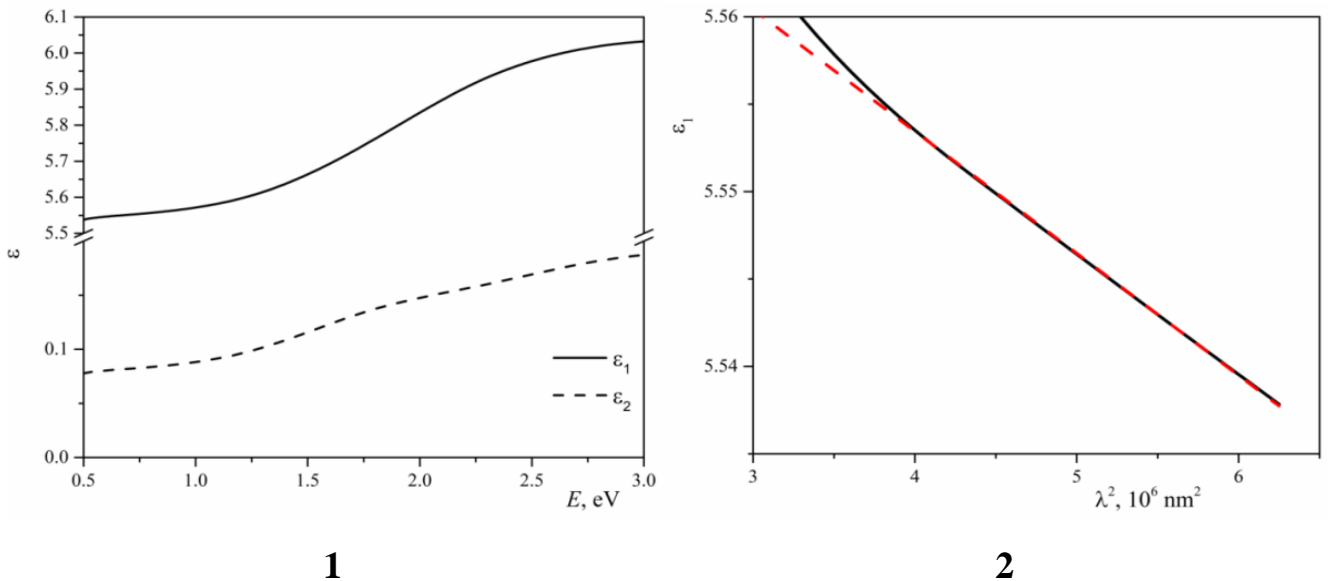


Рисунок 3.35. Дійсна та уявна складові комплексної діелектричної проникності ϵ (1) та дійсна складова комплексної діелектричної проникності в координатах $\epsilon_1 = f(\lambda^2)$ (2) для тонкої плівки ZnO:Al.

Таблиця 3.18.

Кінетичні параметри плівок ZnO отримані в рамках моделі вільних електронів Друде.

Зразок	Метод осад.	ϵ_∞	$(N_c/m^*), 10^{57} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$\mu_{\text{opt}}, 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$\rho_{\text{opt}}, 10^{-6} \text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	$\tau, 10^{-14} \text{ s}$	$\omega_p, 10^7 \text{ s}^{-1}$
ZnO:Al	ВЧ	5.48	1.23	6.7	30	1.68	60
ZnO [48]	Покриття	2.99	1.208	3.643	3.544	0.913	5.72
ZnO:Fe-Ni [48]	Покриття	3.56	2.167	5.095	1.412	1.276	8.62
ZnO [46]	Золь-гель	2.14	0.211	—	—	—	—
ZnO:In [46]	Золь-гель	2.71	0.577	—	—	—	—

Встановлено, що легування алюмінієм плівок ZnO збільшує значення оптичної рухливості та часу релаксації (див. таблицю 3.18). Крім того, було встановлено, що 2.5 мас.% легування оксиду цинку алюмінієм призводить до вищих значень оптичної рухливості та часу релаксації, ніж для тонких плівок ZnO легованих Fe-Ni [48].

Коефіцієнт діелектричних втрат $\tan(\delta)$ визначається за відомим співвідношенням:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (3.40)$$

Відповідна енергетична залежність $\tan\delta(h\nu)$ представлена на рис. 3.36(1). Як відомо, оптична провідність $\sigma(\lambda)$ пов'язана зі діелектричною проникністю [47]:

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 \varepsilon_0, \sigma_2 = \omega \varepsilon_1 \varepsilon_0 \quad (3.40)$$

де, ω – кутова частота, ε_0 – діелектрична проникність. Обидві складові σ_1 і σ_2 оптичної провідності σ зростають із збільшенням частоти ω (див. рис. 3.36(2)).

Оптичні характеристики тонких плівок оксиду цинку з вмістом алюмінію 2.5 мас.% отриманих методом ВЧ-магнетронного осадження досліджено за допомогою вимірювань коефіцієнта пропускання в спектральному діапазоні довжин хвиль 300–2500 нм. Отримані дані використовувались для розрахунку комплексної оптичної діелектричної функції $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, комплексного показника заломлення $n = n_1 + in_2$ та пов'язаних з ними оптичних параметрів.

Встановлене значення оптичної ширини забороненої зони вказує на незначне її зростання в порівнянні з нелегованими плівками (на 0.04 eV). Дане явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна-Мосса.

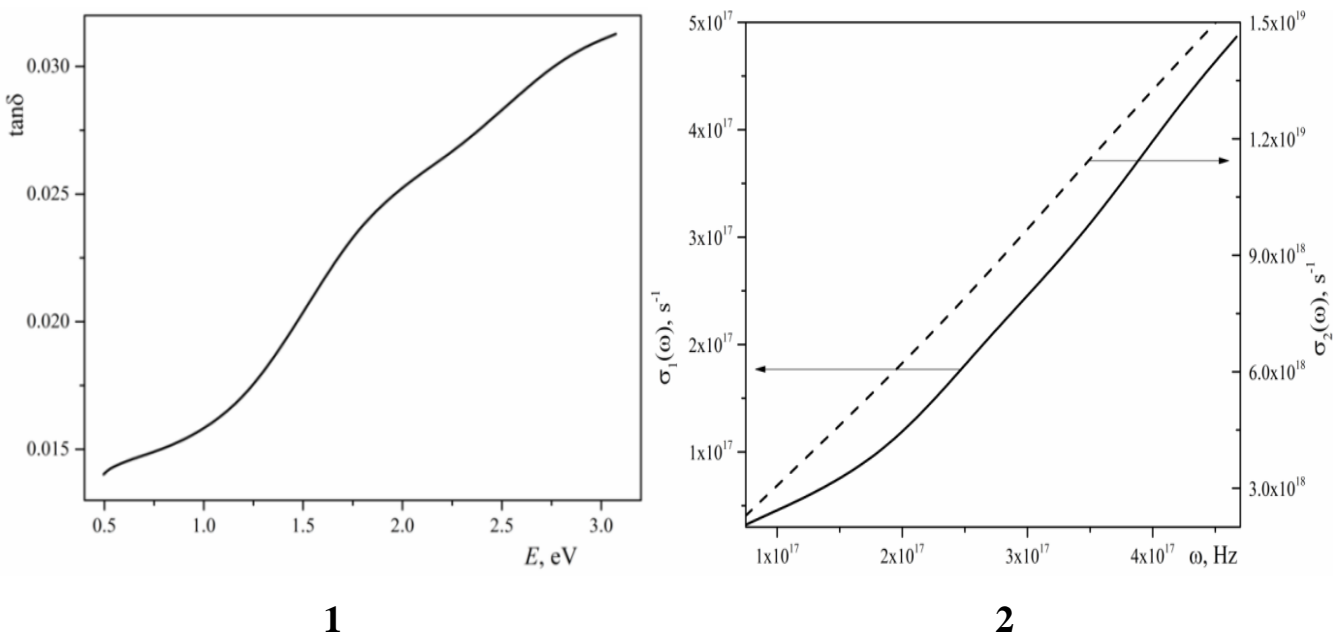


Рисунок 3.36. Тангенс діелектричних втрат (1) та оптична провідність (2) для тонкої плівки ZnO:Al.

Одним з головних висновків є збільшення енергії Урбаха для плівок ZnO:Al у порівнянні з нелегованими. Це може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розладу. Також, було виявлено майже подвійне збільшення значення сили оптичного осцилятора для досліджуваної тонкої плівки.

Вперше було оцінено кілька електронно-оптичних (кінетичних) параметрів з використанням моделі вільних електронів Друде (час релаксації, оптична рухливість та оптичний опір) для досліджених тонких плівок ZnO:Al. Легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм призводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми, що було виявлено порівнянням з довідковими даними для нелегованого ZnO.

- **Оптичні властивості тонких плівок ZnO:RE (Re= Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb)**

Зразки тонких плівок ZnO:Re (Re= Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb) наносили на скляні підкладки. Товщина осаджених тонких плівки становить приблизно 270 нм (відхилення до 30 нм). Вміст Re елементів не перевищує 3 % у всіх зразках. Усі плівки було досліджено методом ІЧ-спектроскопії в області 20–600 cm^{-1} за кімнатної температури. У спектральному діапазоні 20–600 cm^{-1} в усіх плівках виявлено смугу близько 470 cm^{-1} , яка відповідає коливанням скляної підкладки (SiO_2). Теоретичні розрахунки комплексної діелектричної функції $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ методом DFT для монокристалічного зразка ZnO кристалізованого в структурі вюрциту дозволяє припустити, що смуги близько 372 cm^{-1} та 394 cm^{-1} повинні відповідати чистому зразку. Інші спектральні особливості спектрів відбиття в діапазоні 20–600 cm^{-1} досліджуваних зразків можна віднести до коливання легованих рідкоземельних іонів включених у кристалічну решітку плівки ZnO. Спектри відбиття легованих плівок в області фононного збудження представлені на рис. 3.37 та 3.38. Положення смуг, що відповідають максимумам спектрів відбиття, що спостерігаються на рис. 3.37 та 3.38, представлені в табл. 3.19.

У цьому спектральному діапазоні вимірювання (див. рис. 3.38.) можуть мати місце внутрішньоіонні електронні збудження рідкоземельних компонентів. Однак, подібних чітких спектральних особливостей у спектрах відбиття не спостерігалось. Крім того, спектри відбиття $R(\lambda^{-1})$ для всіх зразків є досить схожі. Це може свідчити про малу чутливість методу ІЧ-відбиття до відносно невеликої кількості атомів рідкоземельних елементів, або неправильну локалізацію атомів рідкоземельних елементів у тонкій плівці ZnO.

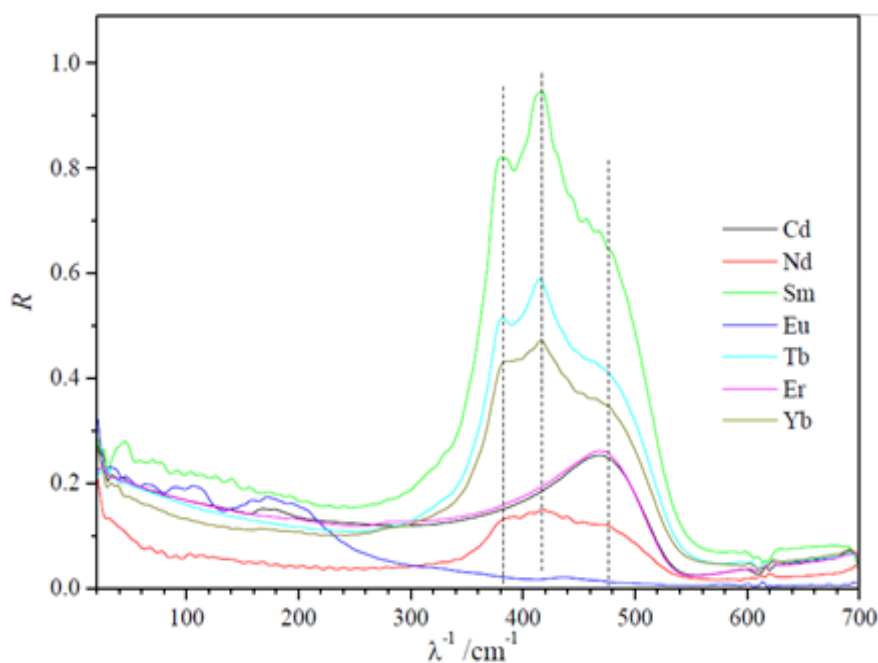


Рисунок 3.37. Спектри відбиття $R(\lambda^{-1})$ плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb}$) на скляній підкладці (SiO_2) в області збудження фононів $20\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.
Вертикальні пунктирні лінії відповідають смугам ZnO .

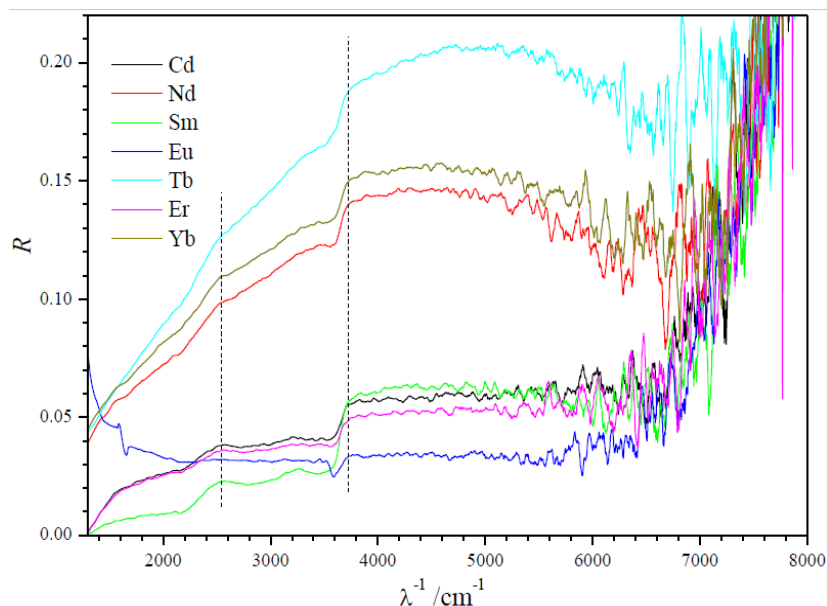


Рисунок 3.38. Спектри відбиття $R(\lambda^{-1})$ плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb}$) на скляній підкладці (SiO_2) в області збудження фононів $1300\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$.
Вертикальні пунктирні лінії відповідають смугам, які спостерігаються в усіх легованих плівках.

Вперше було проведено дослідження спектрів низькочастотного відбивання (в області $20\text{--}600\text{ см}^{-1}$ за кімнатної температури) для тонких плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb}$). Виявлено та класифіковано основні смуги відбиття. Встановлено, що в спектральному діапазоні вимірювання можуть мати місце внутрішньоіонні електронні збудження рідкоземельних компонентів. Також, не спостерігалось подібних чітких спектральних особливостей у спектрах відбиття досліджуваних плівок.

Таблиця 3.19.

Положення максимумів (в см^{-1}) у спектрах відбиття $R(\lambda^{-1})$ тонких плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Yb}$) осаджених на скляні підкладки. Індокси хвильових чисел, s , m , l , відповідають відносному значенню коефіцієнта відбиття – малий (*small*), середній (*middle*), великий (*large*).

ZnO: Cd	ZnO: Nd	ZnO: Sm	ZnO: Eu	ZnO: Tb	ZnO: Er	ZnO: Yb
168 s	392 m	380 m	65 s	382 m	200 s	386 m
180 s	407 m	416 m	91 s	415 m	281 s	416 m
	418 s		107 m			
	425 s		158 m			
	439 s		173 m			
	453 s		200 l			

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННИЙ ТА ФОНОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР СПОЛУК ГРУПИ $A^{II}B^{VI}$

Теоретичні розрахунки виконано в рамках теорії функціоналу щільності (DFT). Для розрахунку електронних властивостей монокристалічних і тонкоплівкових структур використовували кристалічну решітку з наведеними нижче структурними параметрами (дивись обговорення кожної сполуки окремо). Для іонних потенціалів були використані ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [90]. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал в наближенні узагальненого градієнта (GGA) та параметризації Пердю–Берка–Ернцгергофа (PBE та PBEsol) [91, 92]. Як кореляційний потенціал до границь високої електронної густини були застосовані рівняння Сеперлея–Алдера та Гелла–Манна–Брюкнера.

Використані значення енергії відсікання плоских хвиль, які відповідають мінімальному значенню повної енергії, для кожної сполуки вказано нижче. Інтегрування по зоні Бріллюена (BZ) проводили з використанням різних сіток, в залежності від поставленої мети розрахунку, за схемою Монхорста–Пакка [93]. Оптимізація геометрії параметрів решітки та атомних координат була виконана за допомогою методики мінімізації Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно (BFGS). Зонно-енергетична діаграма була побудована з використанням точок BZ в оберненому просторі.

4.1. Електронний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюрцит при нормальних умовах та при високих тисках

Параметри розрахунків та кристалічної решітки використані для матеріалів CdSe і CdS кристалізованих в структурі вюрциту використані для розрахунків за

нормальних умов ($p=0$ ГПа) та при високих тисках подано в таблиці 4.1. Для проведення даних розрахунків було використано псевдопотенціал GGA+PBEsol. Електронну енергетичну діаграму для кристалів CdS і CdSe, за нормальних умов ($p=0$ ГПа), вздовж високосиметричних ліній BZ представлено на рис. 4.1. В даному випадку і в наступних розрахунках, енергія відраховується від рівня Фермі. Це означає, що значення енергії $E-E_F=0$ еВ відповідає положенню рівня Фермі. Аналіз результатів теоретичних розрахунків спектру енергетичної зони при нормальних умовах показує високу збіжність отриманих результатів із відомими експериментальними і теоретичними працями [94–97]. Саме тому, детальний аналіз електронного енергетичного спектру не представляється, а вказуються основні положення.

1. Найменша заборонена зона локалізована в центрі BZ (точка $G(0, 0, 0)$, $G=\Gamma$). Кристал характеризується прямою енергетичною забороненою зоною.
2. Максимум валентного комплексу утворений p -станами Se (S), з p -станами Cd. Мінімум зони провідності сформований p -станами Cd і Se (S), а також s -станами Cd.
3. Згідно принципу заборони Паулі, заборонену щілину формують прямі оптичні p - s переходи.

Електронні енергетичні діаграми для кристалів CdS і CdSe, кристалізованих в структурі вюртцит, показані вздовж високосиметричних ліній BZ при високих тисках (20 ГПа) приведені на рис. 4.2. Аналіз результатів теоретичних розрахунків спектрів енергетичних зон показує, що найменші заборонені зони локалізовані в центрі BZ (точка G). Це означає, що кристали характеризуються прямою енергетичною забороненою зоною, аналогічно як і за нормальних умов (0 ГПа). Прикладені тиски не змінюють тип забороненої зони, сполуки залишаються прямозонними. Натомість значення найменшої забороненої зони збільшується зі збільшенням тиску (див. рис. 4.3). Дана поведінка вказує на нижчу електропровідність при більш високих тисках. Дане зростання ширини забороненої зони є відомим і спостерігалось для інших сполук [94, 96, 97].

Параметри розрахунків та кристалічних решіток сполук CdSe і CdS із структурою вюрцит (P6₃mc) за нормальних умов (p= 0 ГПа).

Параметр	Сполука	Теоретичні	Експериментальні
$a = b, \text{Å}$	CdSe	4.370813	4.277(5) [16]
$c, \text{Å}$		7.076424	6.981(8) [16]
E_g, eV		1.128	~1.71 [94]
$a = b, \text{Å}$	CdS	4.265490	4.048(16) [98]
$c, \text{Å}$		6.894737	6.66(4) [98]
E_g, eV		1.449	~2.47 [99]
Функціонал	GGA+PBEsol		
$E_{\text{cut-off}}, \text{eV}$	660 eV		
Електронна конфігурація	Cd	$4d^{10}5s^2$	
	Se	$4s^24p^4$	
Сітка інтегрування k -точок	4×4×2		
Самоузгоджена збіжність повної енергії	5.0×10^{-6} eV/атом		
Максимальні іонні сили Гелмана–Фейнмана	0.01 eV/Å		
Максимальне іонне зміщення	5.0×10^{-4} Å		
Максимальне напруження	0.02 ГПа		
Надрешітка	3×3×3		
Високосиметричні точки BZ	G(0, 0, 0), A(0, 0, 0.5), H(-0.333, 0.667, 0.5), K(-0.333, 0.667, 0), M(0, 0.5, 0), L(0, 0.5, 0.5)		

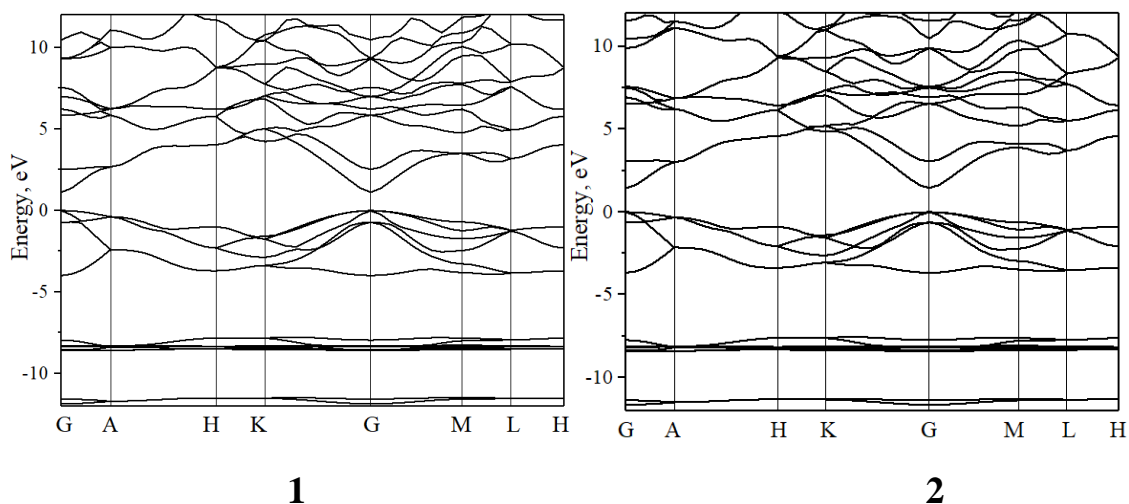


Рисунок 4.1. Електронний енергетичний спектр для кристалів CdSe (1) і CdS (2) із структурою вюрцит за нормальних умов ($p=0$ ГПа).

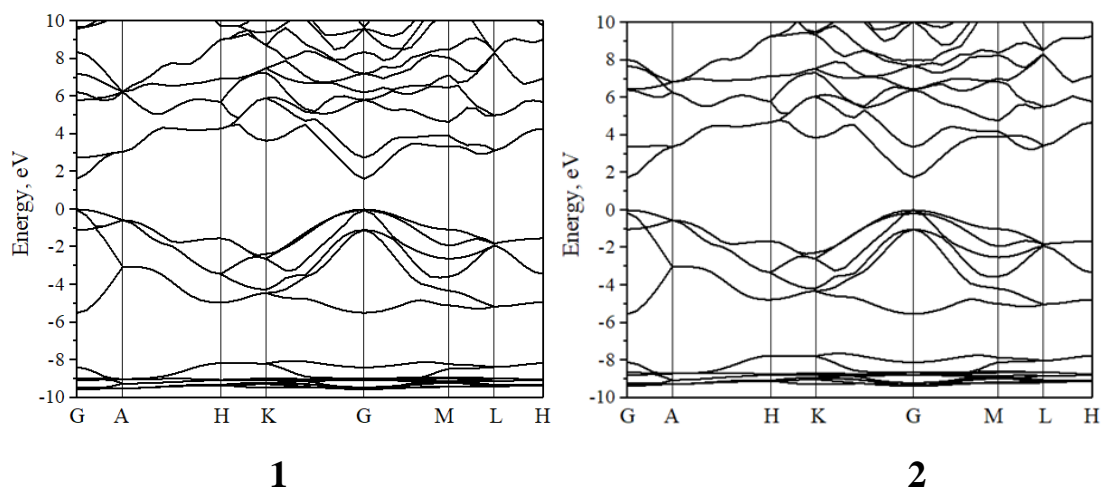


Рисунок 4.2. Електронний енергетичний спектр для кристалів CdSe (1) і CdS (2) із структурою вюрцит при 20 ГПа.

Визначити тискові коефіцієнти можна проведенням апроксимації розрахованих значень ширини забороненої зони $E_{g,p}$ у відповідності до функції (4.1).

$$E_{g,p} = E_g^0 + Ap + Cp^2, \quad (4.1)$$

де E_g^0 – енергія в еВ, p – тиск в ГПа, A і C – похідні тиску першого та другого порядку, відповідно. Розраховані значення A і C для переходів G–G досліджуваних сполук наведені в таблиці 4.2.

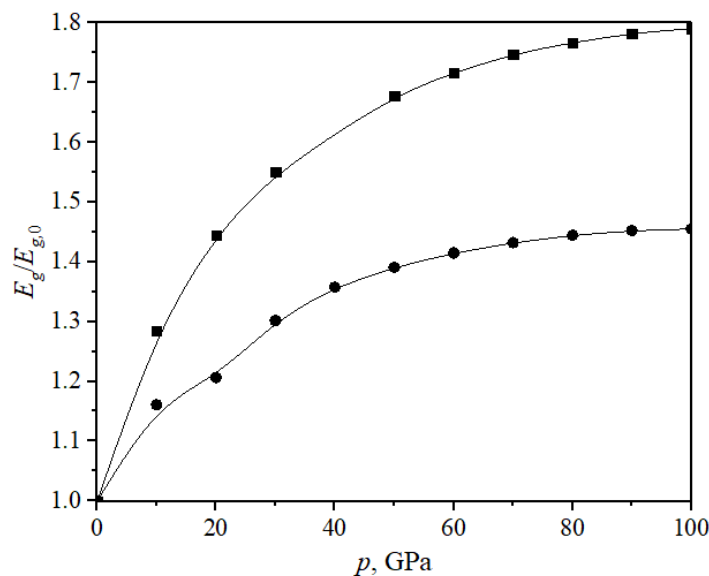


Рисунок 4.3. Залежність нормалізованого значення ширини забороненої зони від прикладеного гідростатичного тиску для кристалів CdSe (квадрат) і CdS (коло) із структурою вюрцит.

Таблиця 4.2.

Потенціал об'ємної деформації та тискові коефіцієнти для CdSe і CdS із структурою вюрцит ($p=0-100$ ГПа).

Зразок Параметр	CdSe		CdS	
	GGA+PBEsol	[94]	GGA+PBEsol	[94]
E_g^0 , eV	1.215	–	1.494	–
A , eV GPa ⁻¹	0.020	0.0481(31)	0.015	0.0285
C , eV GPa ⁻²	$-1.4 \cdot 10^{-4}$	$-1.9(11) \cdot 10^{-3}$	$-9.1 \cdot 10^{-5}$	–
α , eV	-0.60	–	-0.79	–

Потенціал об'ємної деформації (α) визначається виразом [100]:

$$\alpha = \frac{dE_{g,p}}{d \ln(V_p)}. \quad (4.2)$$

Аналіз парціальних вкладів окремих рівнів та зон у функцію повної щільності станів (рис. 4.4) дозволяє встановити генезис валентної зони та зон провідності для кристалів CdSe і CdS при високих тисках (для прикладу подається за тиску 20 ГПа).

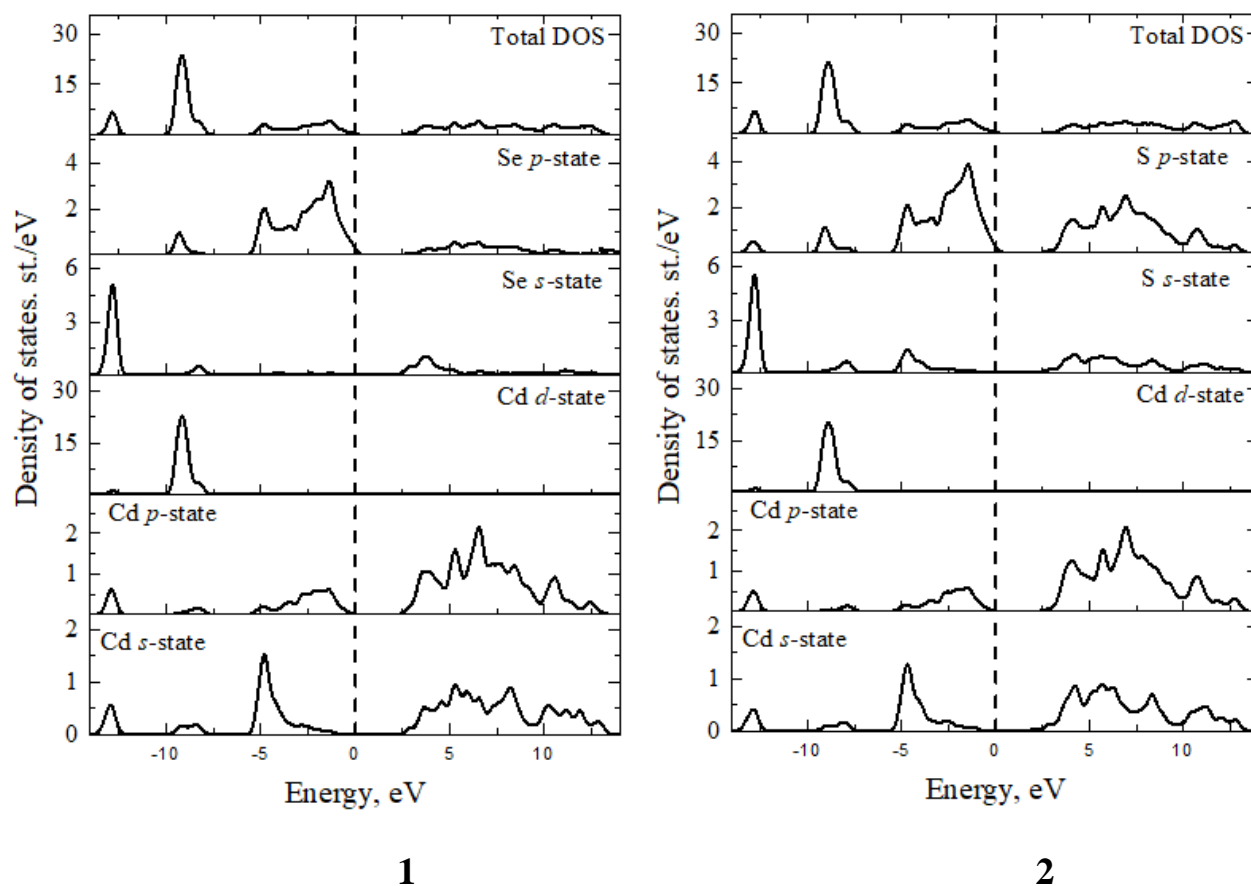


Рисунок 4.4. Електронна щільність станів для кристалів CdSe (1) і CdS (2) із структурою вюрцит при 20 ГПа.

Враховуючи правила відбору, результати розрахунків спектрів енергетичних зон і щільність станів, можна припустити, що прямі s - p переходи утворюють найменшу енергетичну заборонену зону. Дані прямозонні переходи (локалізовані в

точці G BZ) можуть утворюватися з'єднанням S(Se)–Cd. Аналогічна поведінка реалізується без застосування гідростатичного тиску.

Вплив гідростатичного тиску на нормований об'єм і параметри кристалічної решітки CdSe та CdS приведено на рис. 4.5. Виявлено зменшення об'єму елементарної комірки під тиском. Параметри решітки змінюються анізотропно зі збільшенням тиску. Кристалічна структура більш стислива в c -площині, яка містить з'єднання кадмію.

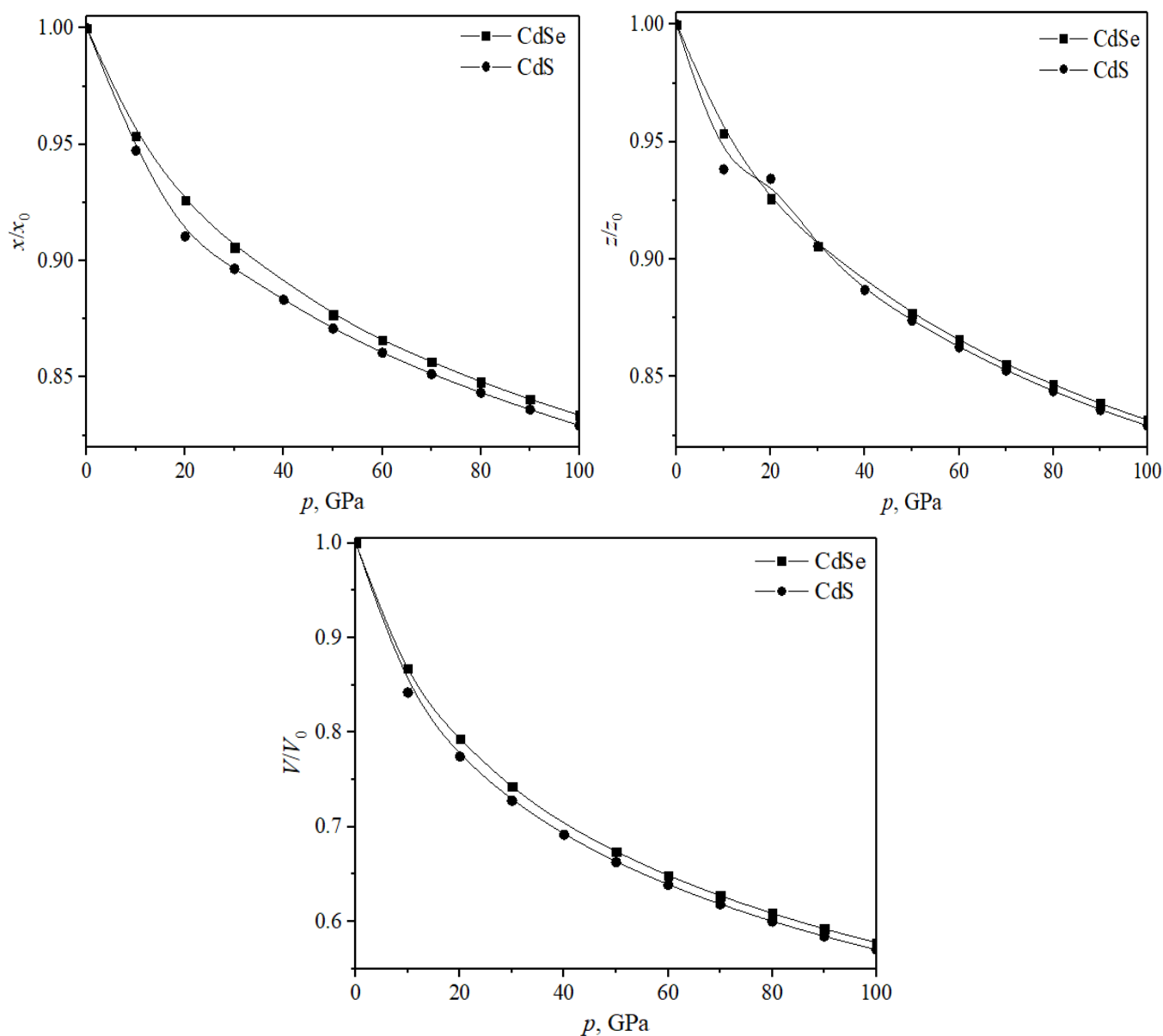


Рисунок 4.5. Залежність від тиску відносних параметрів кристалічної решітки для кристалів CdSe і CdS із структурою вюртцит.

4.2. Електронний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит при нормальних умовах та при високих тисках

Дослідження впливу гідростатичного тиску на електронний енергетичний спектр халькогенідів кадмію кристалізованих в структурі сфалерит було проведено у відповідності до досліджень поданих в пункті 4.1. Проблематика даних розрахунків полягає в тому, що халькогеніди кадмію кристалізуються в різних структурних типах (сфалерит та/або вюртцит) в залежності від методу синтезу матеріалу чи тонкої плівки. Параметри розрахунків та кристалічної решітки використані для розрахунків халькогенідів кадмію кристалізованих в структурі сфалерит за нормальних умов ($p=0$ ГПа) та при високих тисках подано в табл. 4.3. Для проведення даних розрахунків було використано псевдопотенціали GGA+PBEsol для CdSe і CdS, GGA+PBE для CdTe. Розраховані електронні енергетичні діаграми халькогенідів кадмію кристалізовані в структурному типі сфалерит за нормальних умов подано на рис. 4.3. Енергія, для даних розрахунків, відрахована від положення рівня Фермі ($\Delta E = E - E_F$).

Основні результати аналізу електронного енергетичного спектру сполук CdTe, CdSe та CdS за нормальних умов (0 ГПа) узагальнюються в наступних положеннях:

1. Найменша заборонена зона локалізована в центрі BZ (точка G). Тобто, кристали характеризується прямою енергетичною забороненою зоною. Аналогічна поведінка є характерною для сполук CdSe і CdS кристалізованих в структурі вюртцит (див. пункт 4.1).
2. Найменша заборонена зона утворена прямими $s-p$ переходами. Прямозонний перехід (локалізований у точці G BZ) може бути утворений сполукою Cd-Te/Se/S, як і у кристалах зі структурою вюртциту.

Параметри розрахунків та кристалічних решіток сполук CdTe, CdSe і CdS із структурою сфалерит (F-43m) за нормальних умов (p= 0 ГПа).

Параметр	Сполука	Теоретичні	Експериментальні
a , Å	CdTe	6.564376	6.4765(19) [69]
E_g , eV		1.418	1.44 [22]
a , Å	CdSe	6.166147	6.05 [101]
E_g , eV		1.046	1.90 [101]
a , Å	CdS	6.013435	5.82 [101]
E_g , eV		1.362	2.55 [101]
Функціонал та параметризації	CdTe	GGA+PBE	
	CdSe, CdS	GGA+PBEsol	
$E_{\text{cut-off}}$, eV	660 eV		
Електронна конфігурація	Cd		$4d^{10}5s^2$
	Se		$4s^24p^4$
	Te		$5s^25p^4$
Сітка інтегрування k -точок	CdTe		$4 \times 4 \times 4$
	CdSe, CdS		$2 \times 2 \times 2$
Самоузгоджена збіжність повної енергії	CdTe		5.0×10^{-6} eV/атом
	CdSe, CdS		5.0×10^{-7} eV/атом
Максимальні іонні сили Гелмана–Фейнмана	0.01 eV/Å		
Максимальне іонне зам.	5.0×10^{-4} Å		
Максимальне напруження	0.02 ГПа		
Надрешітка	CdTe		$3 \times 3 \times 3$
	CdSe, CdS		$1 \times 1 \times 1$
Високосиметричні точки BZ	X(0.5,0,0.5), R(0.5,0.5,0.5), M(0.5,0.5,0), G(0,0,0).		

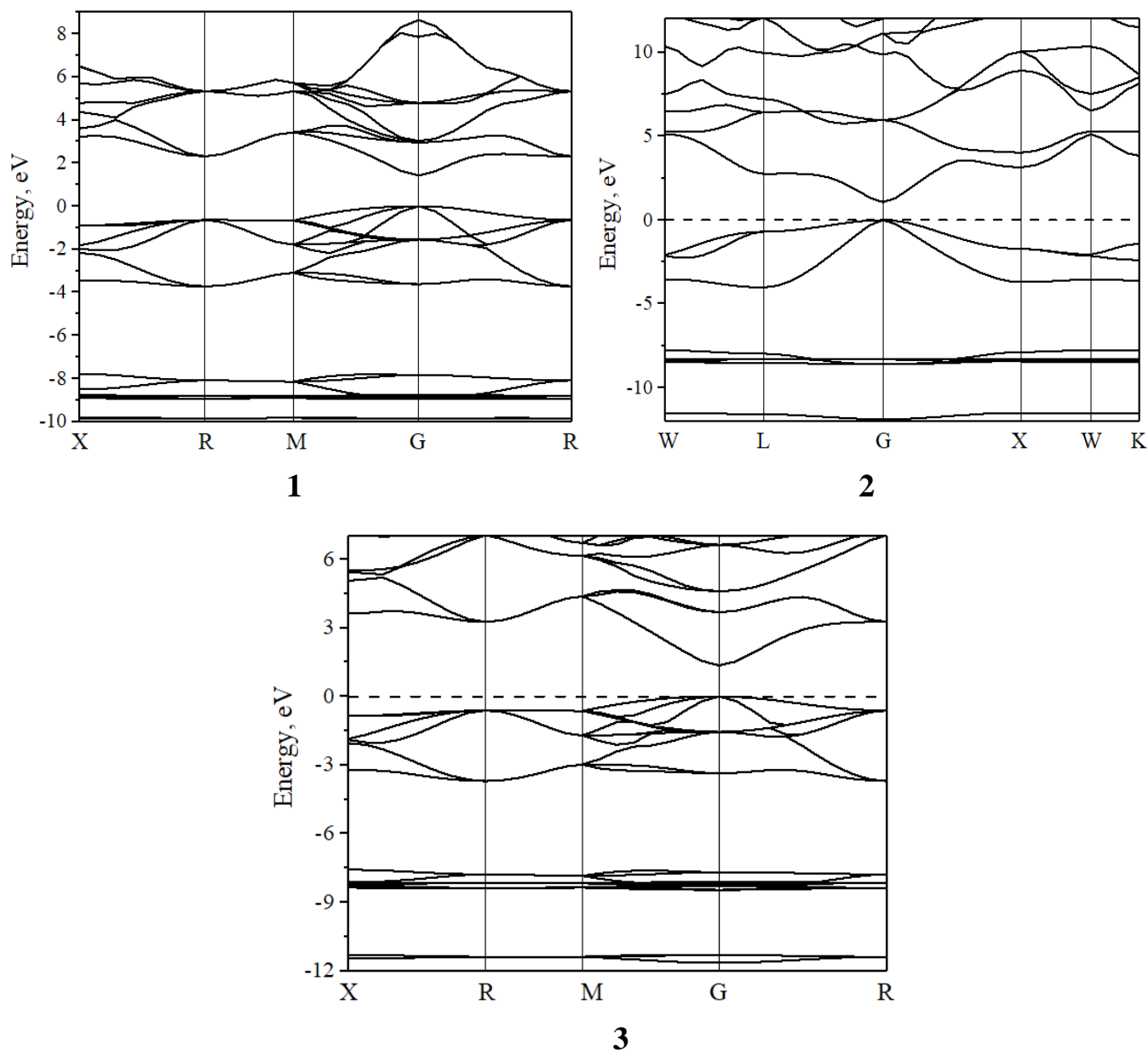


Рисунок 4.6. Електронний енергетичний спектр для кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит за нормальних умов ($p = 0$ ГПа).

На рис. 4.7 приведено електронну енергетичну діаграму для кристалів CdTe і CdS із структурою сфалерит вздовж високосиметричних ліній BZ при високих тисках (10 ГПа). Аналіз результатів теоретичних розрахунків електронних енергетичних зон вказує на те, що найменша заборонена щілина локалізована в центрі BZ (точка G), як і у випадку за нормальних умов. Це означає що кристали

характеризуються прямою енергетичною забороненою щілиною ($E_g^{(dir)}$). У випадку прикладання гідростатичного тиску не змінюється тип забороненої зони ($E_g^{(dir)}$), а тільки зростає величина забороненої щілини (див. рис. 4.8) для сполуки CdS.

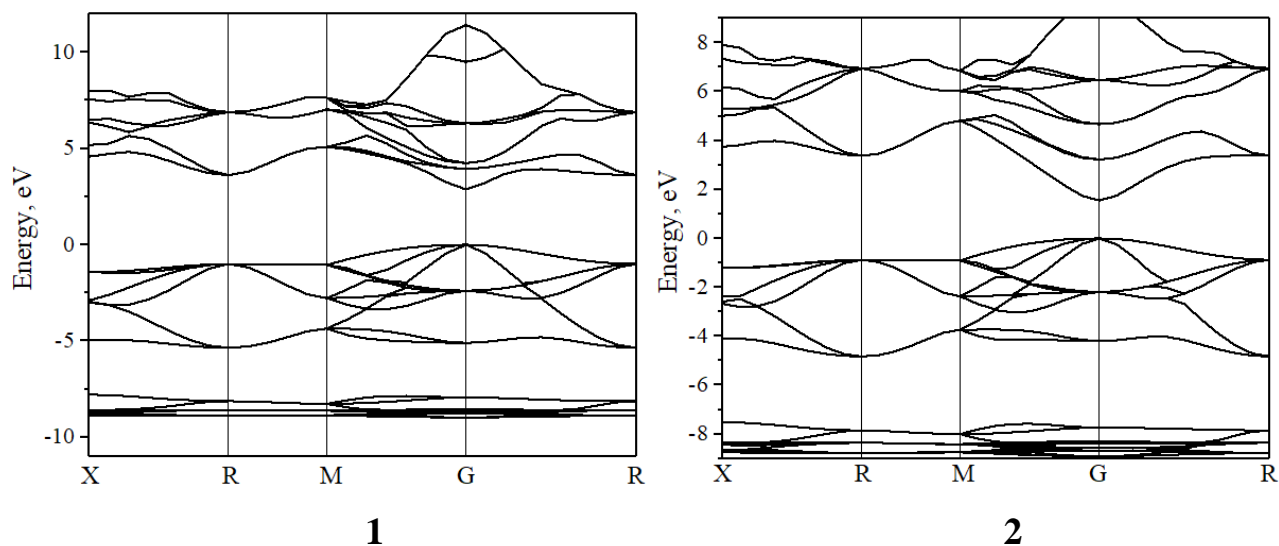


Рисунок 4.7. Електронний енергетичний спектр для кристалів CdTe (1) і CdS (2) із структурою сфалерит при 10 ГПа.

При вищих тисках спостерігається збільшення забороненої зони, що вказує на нижчу електропровідність при вищих тисках (нижче 30 ГПа для CdTe), аналогічно до результатів отриманих для халькогенідів кадмію кристалізованих в структурі вюртцит. Натомість, для телуриду кадмію спостерігається зменшення забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа. Дана поведінка не спостерігається в інших сполуках халькогенідів кадмію. Вона може бути пов'язана з «металізацією» зразка за надвисоких тисків. В літературі є відомості про «металізацію» сполуки CdS [102] за надвисокого гідростатичного тиску (6.9133 Мбар= 691.33 ГПа). У нашому випадку при екстраполяції даних до нульового значення ширини забороненої зони можна встановити тиск «металізації», який становить близько 114 ГПа.

Тискові коефіцієнти та потенціал об'ємної деформації для сполук CdTe і CdS було розраховано з використанням співвідношень (4.1) та (4.2), відповідно. Дані

параметри подано в табл. 4.4. Спостерігаємо зміну знаку потенціалу об'ємної деформації з мінуса до плюса зі зміною області тиску від 0–30 ГПа до 30–50 ГПа. Крім того, ми отримали значно вищу величину потенціалу об'ємної деформації (абсолютне значення) для кристала CdTe порівняно з іншими халькогенідами кадмію. Слід зазначити, що в літературі практично відсутні тискові коефіцієнти чи потенціал об'ємної деформації для халькогенідів кадмію з структурою сфалериту. Виняток становить лінійний коефіцієнт тиску для CdS, який становить $-5.6 \cdot 10^{-3}$ [97], проте його було встановлено для кубічної структури (NaCl).

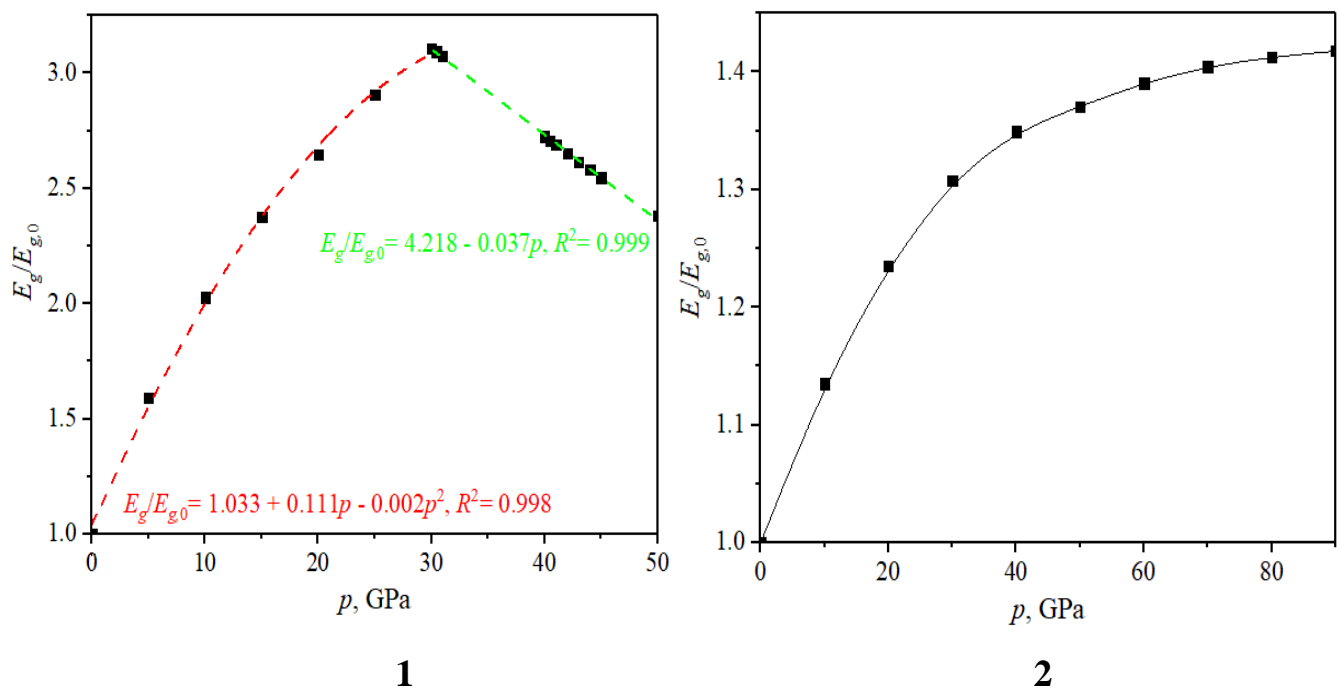


Рисунок 4.8. Залежність нормалізованого значення ширини забороненої зони від прикладеного гідростатичного тиску для кристалів CdTe (1) і CdS (2) із структурою сфалерит.

Залежність від тиску прямих та непрямих заборонених зон для CdS зі структурою сфалерит для різних точок BZ приведено на рис. 4.9. Зазначимо, що залежність енергії для прямозонних переходів (X–X, R–R, M–M, G–G) від тиску описується поліномом третього порядку (коефіцієнт детермінації $R^2 > 0.998$). Однак, непрямозонні переходи (G–R), більш точно, описує поліном другого порядку.

Отримані значення лінійного коефіцієнту тиску та потенціалу об'ємної деформації для прямих та непрямих заборонених зон в CdS приведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.4.

Потенціал об'ємної деформації та тискові коефіцієнти для CdTe і CdS із структурою сфалерит.

Зразок Параметр	CdTe		CdS
	$p= 0-30$ ГПа	$p= 30-50$ ГПа	Дане дослідження
E_g^0 , eV	1.465	—	1.3958
A , eV GPa ⁻¹	0.157	—	0.01498
C , eV GPa ⁻²	0.003	—	$-1.04 \cdot 10^{-4}$
α , eV	-3.29	3.53	-1.16

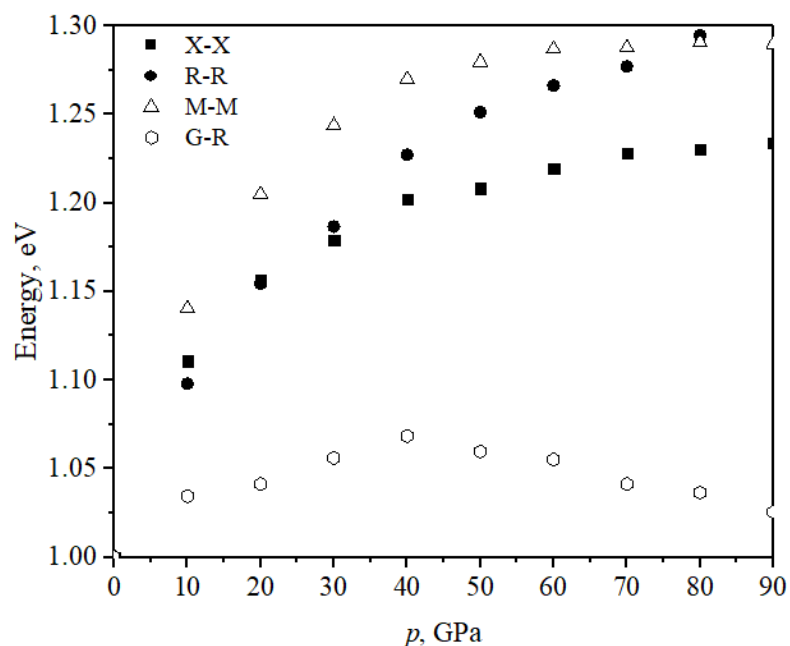


Рисунок 4.9. Розраховане нормалізоване значення енергетичних щілин прямих та непрямих заборонених зон до рівноважного їх значення для кристала CdS із структурою сфалерит як функція тиску.

Розраховані значення лінійного коефіцієнту тиску (в меВ/ГПа) та потенціалу об'ємної деформації (в еВ) енергетичних заборонених зон в кристалі CdS для тисків від 0 до 90 GPa.

Петрехід	Лінійний коефіцієнт тиску	Потенціал об'ємної деформації
X–X	0.00595	-0.33
R–R	0.00945	-0.53
M–M	0.0134	-0.74
G–G	0.02095	-1.16
G–R	0.0023	-0.13

Аналіз парціальних внесків окремих станів та зон у функцію повної щільності станів (див. рис. 4.10) дозволив визначити генезис формування зони провідності та валентної зони в сполуках CdTe та CdS із структурою сфалерит. Найнижчі зони розташовані у енергетичній відмітці від -9 до -6 eV, походять від внесків d -станів Cd. Така поведінка характерна і для інших сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($A = Cd, B = S, Se, Te$) при нормальних умовах ($p = 0$ GPa). Вершина валентного комплексу в основному сформована з p -станів S(Te) з деяким вкладом p -станів Cd. В свою чергу дно зони провідності в основному формується p -станами Cd і S(Te), а також s -станами Cd. Враховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичного спектра та щільності станів можемо припустити, що найменшу заборонену зону формують прямі s – p переходи. Припускається, що прямозонні переходи (локалізовані в точці G VZ) можуть формуватися переходами в зв'язку S(Te)–Cd.

Вплив гідростатичного тиску на нормований об'єм елементарної комірки і постійну кристалічної ґратки для CdTe і CdS зі структурою сфалерит приведено на рис. 4.11. Спостерігаємо зменшення об'єму елементарної комірки (V) та її параметра (a) при зростанні тиску.

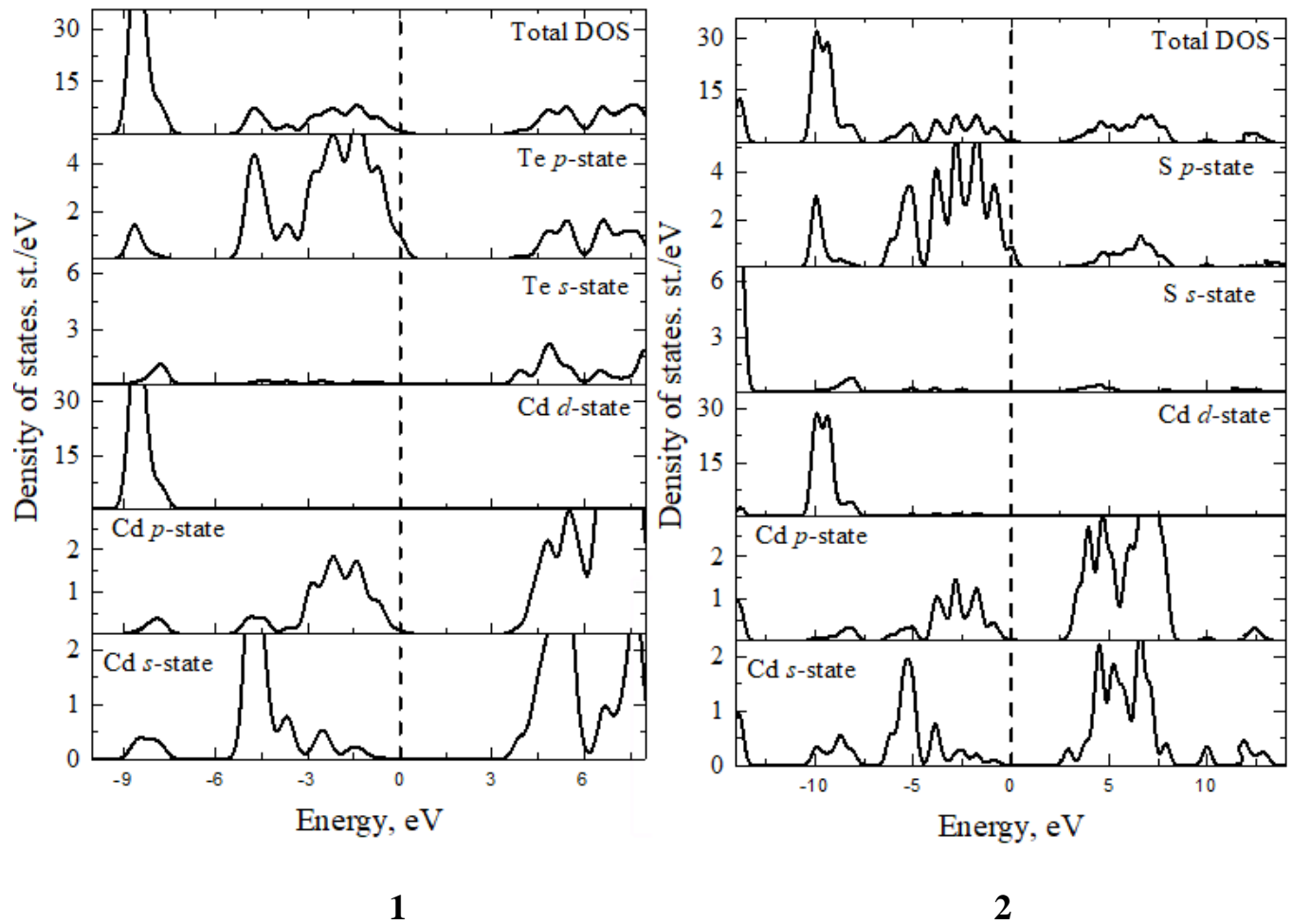
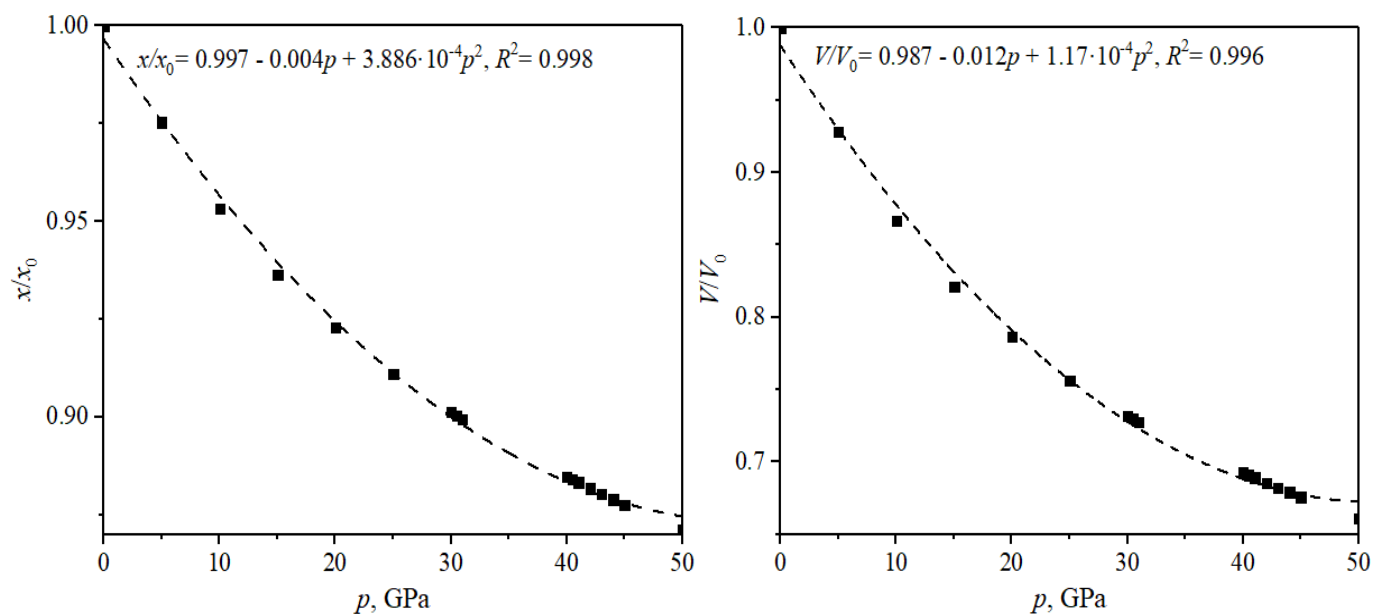
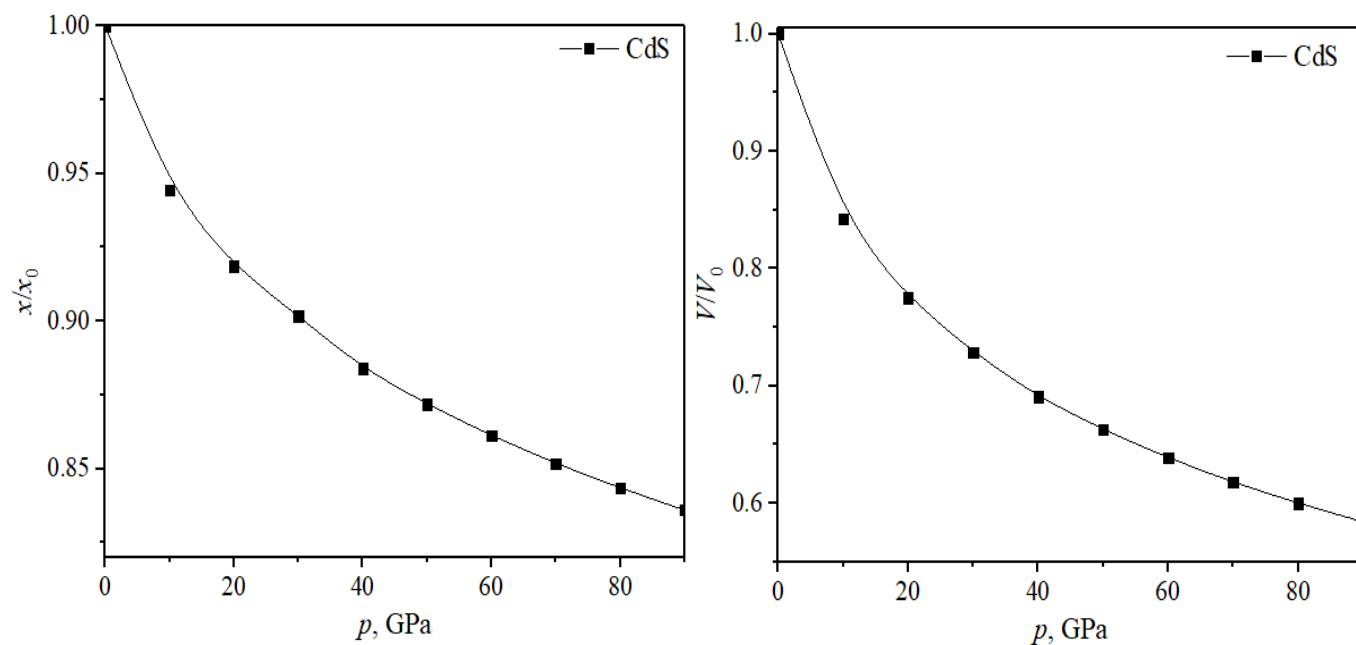


Рисунок 4.10. Електронна щільність станів для кристалів CdTe (1) при 10 ГПа і CdS (2) при 50 ГПа із структурою сфалерит.

Використовуючи обчислені значення модуля об'ємного стиску B_0 залежно від прикладеного тиску (див. рис. 4.12), виявлено, що модуль об'ємного стиску зростає із тиском за параболічним законом ($B_0(p) = 86.42 + 2.33p + 0.13p^2$, $R^2 > 0.999$) для CdS. Натомість значення модуля об'ємного стиску B_0 залежно від прикладеного тиску для CdTe вказує дещо складнішу поведінку ($B_0(p)/B_0(p=0 \text{ ГПа}) = 0.736 - 0.12p + 5.885 \cdot 10^{-4}p^2$). Зокрема, для CdTe було виявлено не значний коефіцієнт детермінації ($R^2 = 0.965$) для апроксимації згідно параболічної залежності. Така нетипова поведінка може бути пов'язана з можливим проявом ефекту «металізації» в зразку за надвисоких тисків, що було описано вище.



1



2

Рисунок 4.11. Залежність від тиску відносних параметрів кристалічної решітки для CdTe (1) та CdS (2) із структурою сфалерит.

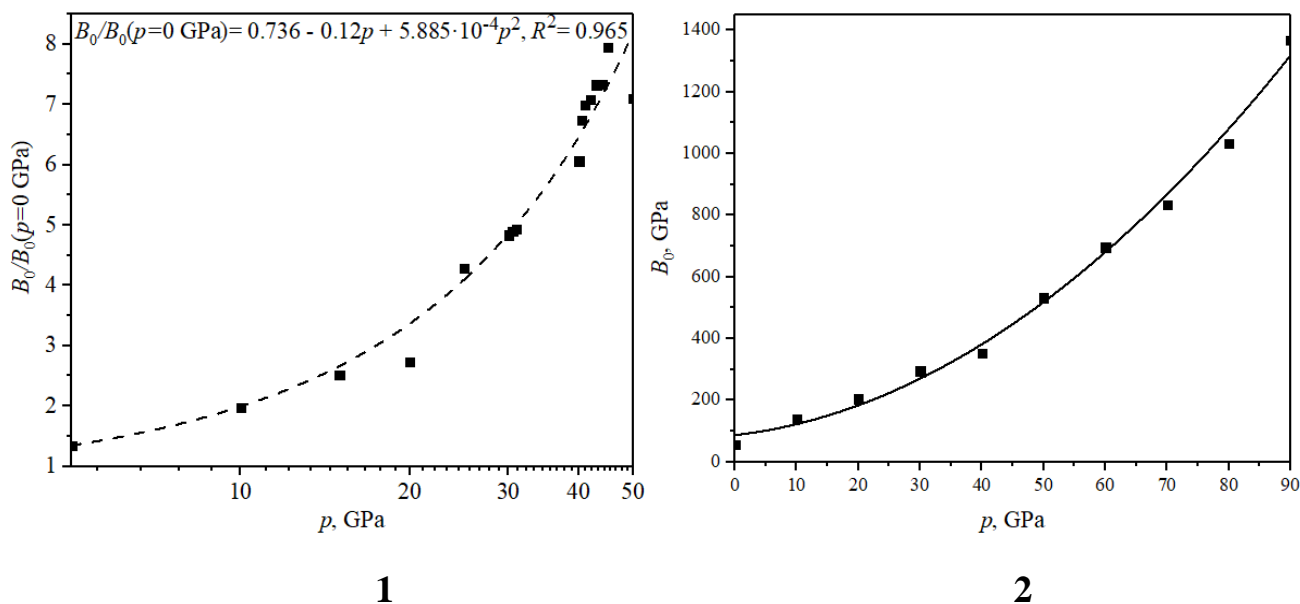


Рисунок 4.12. Залежність модуля об'ємного стиснення від тиску для CdTe (1) та CdS (2) із структурою сфалерит.

Першопринципні теоретичні дослідження електронного енергетичного спектру кристалів CdSe та CdS у структурі вюрцит та сфалерит виконано з використанням надійних методів теорії функціоналу густини та відомих наближень. Встановлено, що найменша заборонена зона локалізована в центрі BZ (тобто в точці $G(\Gamma)$) та характеризується прямими оптичними переходами за нормальних умов ($p = 0$ ГПа). Отримане теоретичне значення забороненої зони добре узгоджується з відомими експериментальними результатами.

Застосування гідростатичного тиску до CdSe та CdS вказує на зростання ширини забороненої зони за нелінійним законом (параболічна залежність). Характер найменшої забороненої зони – не змінюється.

Вперше розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямозонних переходів та динаміку їх зміни. Виявлено, що залежність прямозонних переходів від тиску точніше описує кубічна залежність. Натомість, квадратична залежність забороненої щілини від тиску є характерною для непрямозонних переходів. Встановлені енергетичні параметри

показують хорошу кореляцію з експериментальними та іншими теоретичними результатами.

Виявлено зменшення структурних параметрів при дії гідростатичного тиску. Дані залежності описуються квадратичною функцією.

Першопринципні теоретичні дослідження електронного енергетичного спектру кристалів CdTe у структурі сфалерит виконано з використанням надійних методів теорії функціоналу густини та відомих наближень. Вибір структурного утворення обумовлений експериментальними даними. Аналогічно до інших представників даної групи (CdSe та CdS) було встановлено, що найменша заборонена зона локалізована в центрі BZ (тобто в точці Γ) та характеризується прямими оптичними переходами за нормальних умов ($p=0$ ГПа).

Застосування гідростатичного тиску до CdTe вказує на складну поведінку ширини забороненої зони. При тисках менше 30 ГПа спостерігається збільшення забороненої зони (параболіна залежність), що вказує на нижчу електропровідність при вищих тисках.

Вперше виявлено лінійне зменшення забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe. Дана поведінка не спостерігається в інших сполуках халькогенідів кадмію (CdSe та CdS). Вона може бути пов'язана з «металізацією» зразка за надвисоких тисків. При екстраполяції даних до нульового значення ширини забороненої зони було встановлено тиск «металізації», який близький до 114 ГПа.

Аналогічно до сполук CdSe та CdS було виявлено зменшення структурних параметрів при дії гідростатичного тиску на CdTe. Дані залежності описуються параболіною функцією.

Вперше розраховано залежність модуля об'ємного стиснення від прикладеного гідростатичного тиску для CdTe. Виявлено складну залежність, яка суттєво відрізняється від параболічної залежності (яка була встановлена для CdSe та CdS).

Дана особливість може бути обумовлена проявом ефекту «металізації», який виявлено для даної сполуки.

4.3. Фононний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюртцит

Криві дисперсії фононів ω_p і сумарної фононної щільності станів CdSe і CdS в точках VZ представлені на рис. 4.13. Як відомо [103, 104], кристалічна решітка, що складається з чотирьох атомів на елементарну комірку має $12(3 \times 4)$ гілок, в яких три з них акустичні (TA, LA), а решта оптичні (LO, TO). Спостерігаємо, що з точки Γ виходять 3 акустичні гілки, які відповідають поширенню акустичним віткам при $q \rightarrow 0$, і 9 оптичних віток (з $\omega = 0$). Акустичні режими включають поздовжню акустичну (LA) і поперечну акустичну (TA) моди. Найвища фононна частота $\sim 6,17$ ТГц і $\sim 8,54$ ТГц була виявлена в точці Γ для CdSe і CdS, відповідно.

Частоти фононів, розраховані в точках високої симетрії, також наведені в табл. 4.6. Оптична та акустична області не перетиналися для обох зразків, і поділ між оптичною та акустичною областями збільшується від CdSe до CdS. У напрямку симетрії $\Gamma \rightarrow K$ ($\Gamma \rightarrow M$) гілка TO поступово збільшує кількість висхідної дисперсії, коли переходимо від CdSe до CdS, але гілка LO зменшується в цьому переході CdS–CdSe. Відношення мас основних атомів становить 0.29 і 0.70 для CdS і CdSe, відповідно. Це означає, що на відносні частоти мод LO та TO має сильний вплив відношення мас між катіоном та аніоном, як спостерігається в [103, 104].

На рис. 4.14 наведено теоретично розраховані спектри комбінаційного розсіювання світла (RS) кристалів CdSe та CdS при різних температурах від 0.1 до 1000 К. В діапазоні частот $0\text{--}240 \text{ cm}^{-1}$ спостерігалися серія піків, які відповідають коливальним модам структурних елементів кристала. RS показує локалізацію трьох піків біля 34 , 168 та 172 cm^{-1} для CdSe та біля 220 , 227 та 235 cm^{-1} для CdS. Усі

спостережувані піки збільшувалися з підвищенням температури (див. рис. 4.15). Температурна залежність активних смуг RS демонструє параболічну поведінку і не зміщується з підвищенням температури (див. вставку на рис. 4.15). Розраховані спектри RS добре узгоджувалися з експериментальними, хоча піки були незначно зміщені. Це може бути пов'язано зі специфікою теорії DFT.

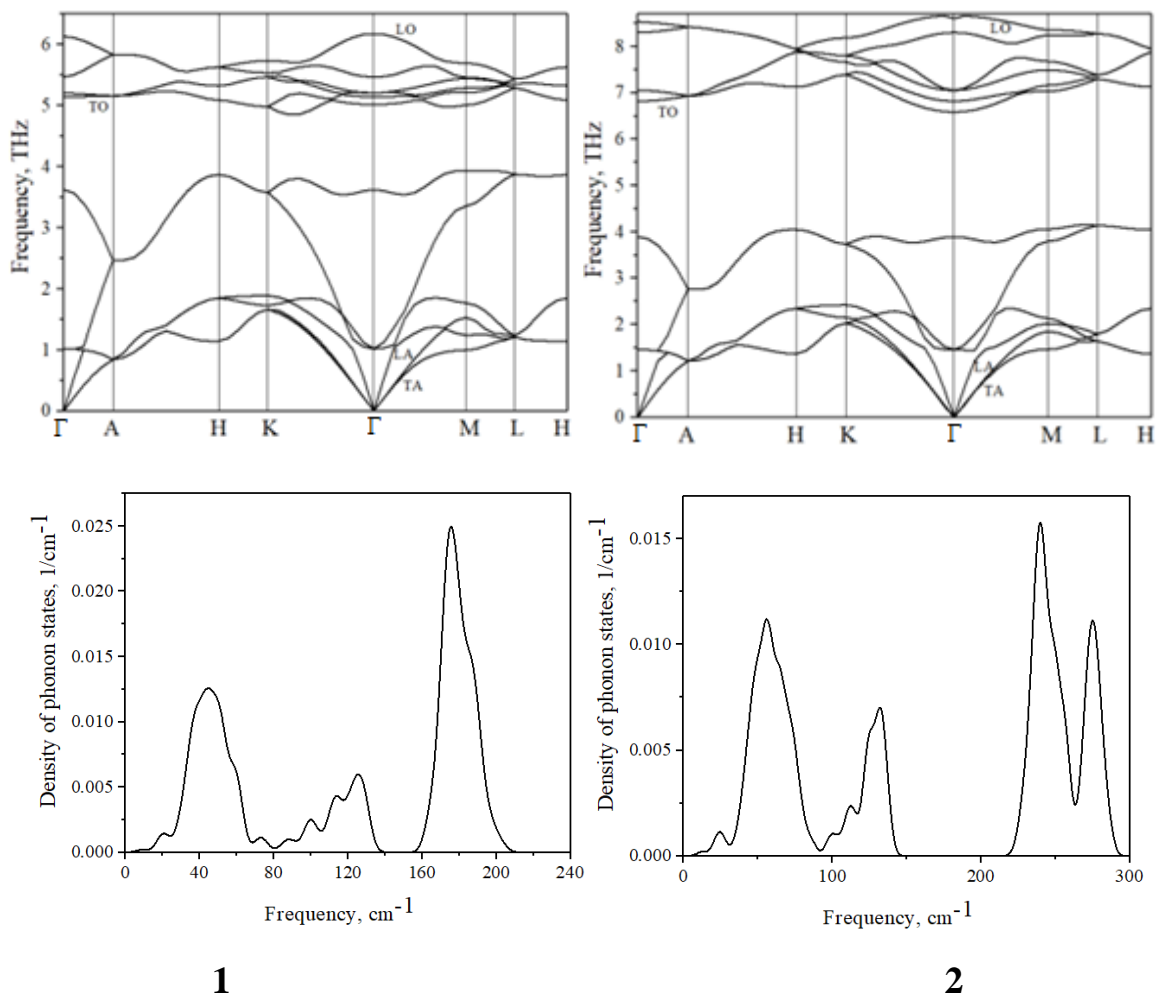


Рисунок 4.13. Криві дисперсії фононів ω_p і сумарна фононна щільність станів кристалів CdSe (1) і CdS (2).

Теоретичні розрахунки вказують, що смуга коливань 34 cm^{-1} в RS (при 227 cm^{-1} у випадку CdS) відповідає симетричному розтягу Cd–Se (Cd–S). Моді 168 cm^{-1} віднесенні до режимів стиснення Cd–Se (при 220 cm^{-1} у випадку CdS). Менш

інтенсивна смуга при 172 cm^{-1} відповідає протилежним коливанням ланцюжків Cd–Se (при 235 cm^{-1} у випадку CdS) (див. рис. 4.16).

Таблиця 4.6.

Теоретично розраховані частоти фононів (в ТГц) у точках високої симетрії Γ та L для CdS та CdSe із структурою вюрцит та експериментальні дані.

Сполука	TO	LO	TA	LA	TO	LO
	Γ		L			
CdSe	5.02	6.17	1.21	1.23	5.29	5.44
CdS	6.59	8.54	1.64	1.79	7.30	8.28
CdSe[103]	5.93	6.53	1.27	4.18	6.13	6.12
CdS[103]	7.87	9.44	0.36	4.43	8.18	9.31

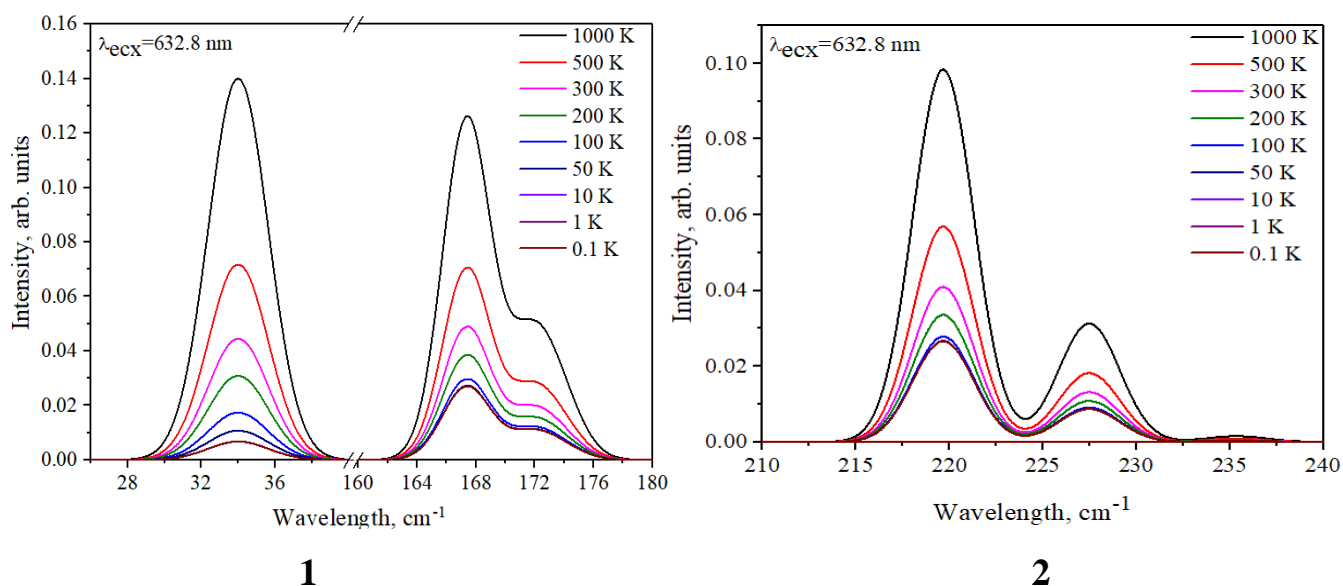


Рисунок 4.14. RS кристалів CdSe (1) і CdS (2) при різних температурах.

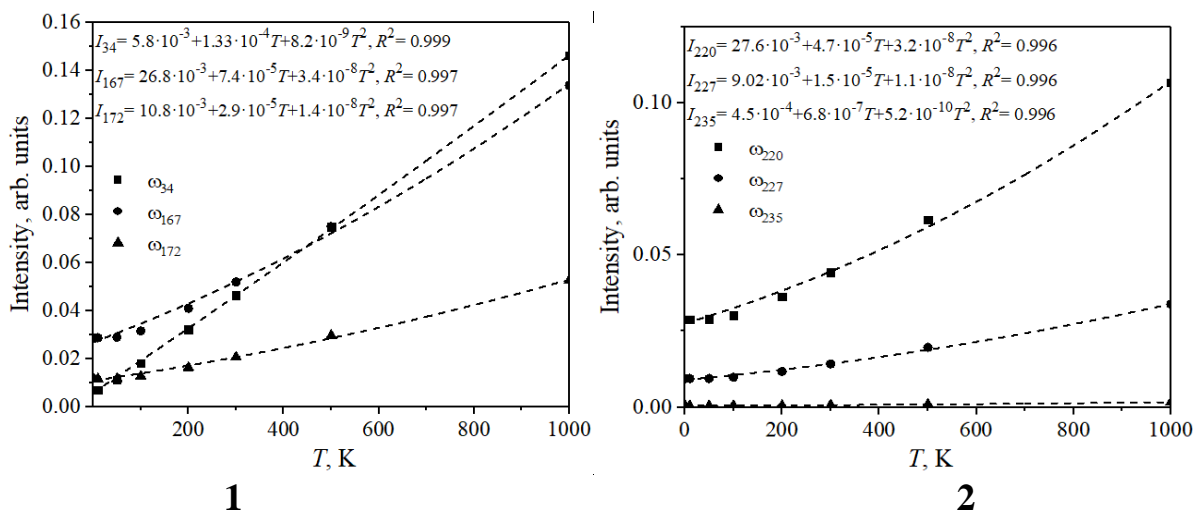


Рисунок 4.15. Температурна залежність інтенсивності смуг RS для кристалів CdSe (1) і CdS (2). Позначення: пунктирна лінія – функції апроксимації, R^2 – коефіцієнт детермінації; індекс на відмітках частоти та інтенсивності відповідають положенню піків у RS.

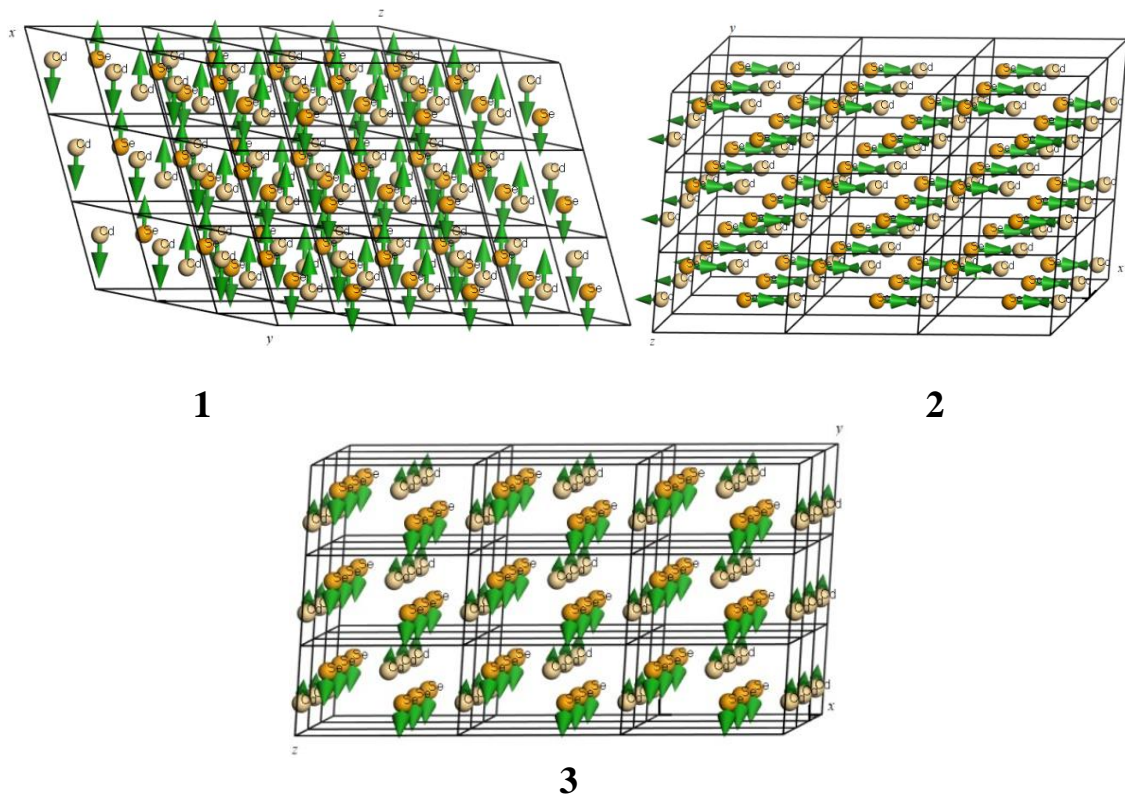


Рисунок 4.16. Коливання атомів в кристалі CdSe (1 – 34 cm^{-1} , 2 – 168 cm^{-1} , 3 – 172 cm^{-1}).

4.3.1. Термодинамічні властивості сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюртцит

Розраховані температурні залежності вільної енергії (F), ентропії (S) та ентальпії (E) представлені на рис. 4.17. Як показано на рис. 4.17, вільна енергія (F) зменшується і прямує до нуля та від'ємних значень із підвищенням температури, тоді як ентальпія (E) збільшується. Розрахована ентропія (S) збільшується при підвищенні температури, що вказує на те, що підвищення температури викликає більш глибокі коливання кристалічних площин.

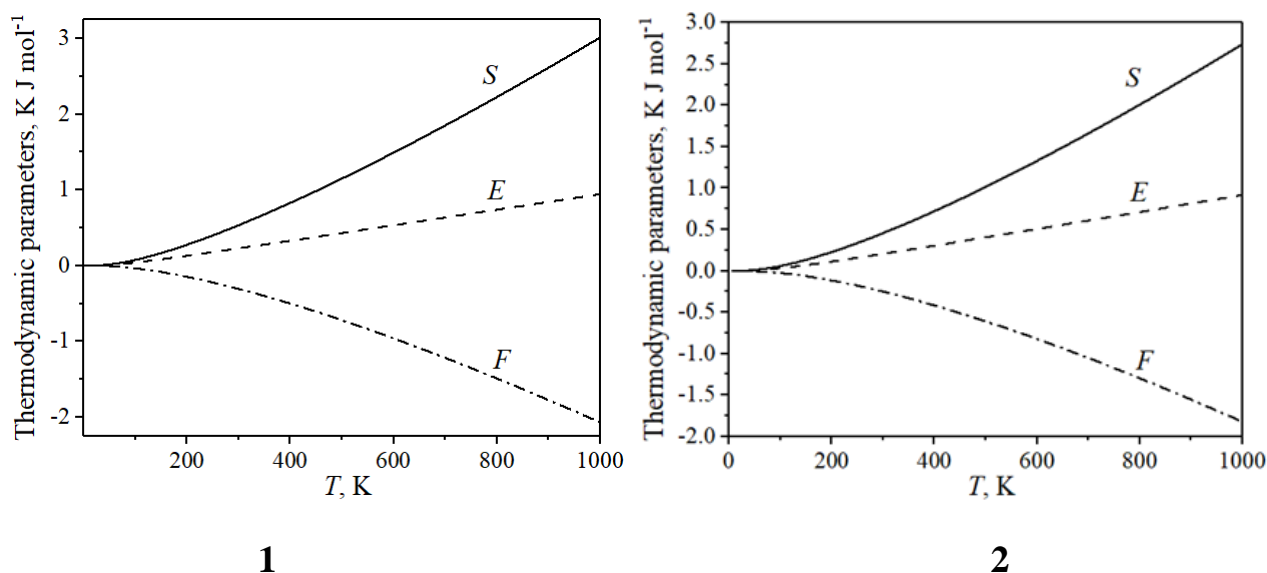


Рисунок 4.17. Розрахована температурна залежність (5–1000 K) вільної енергії (F), ентальпії (E) та ентропії (S) для кристалів CdSe (1) та CdS (2).

На рис. 4.18 показана питома теплоємність CdSe та CdS при постійному об'ємі. Спостерігаємо, що при високих температурах відбувається насичення до межі Дюлонга-Пті $3R$ ($\sim 24 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), це свідчить про те, що при високій температурі всі фононні моди спричиняються тепловою енергією [105].

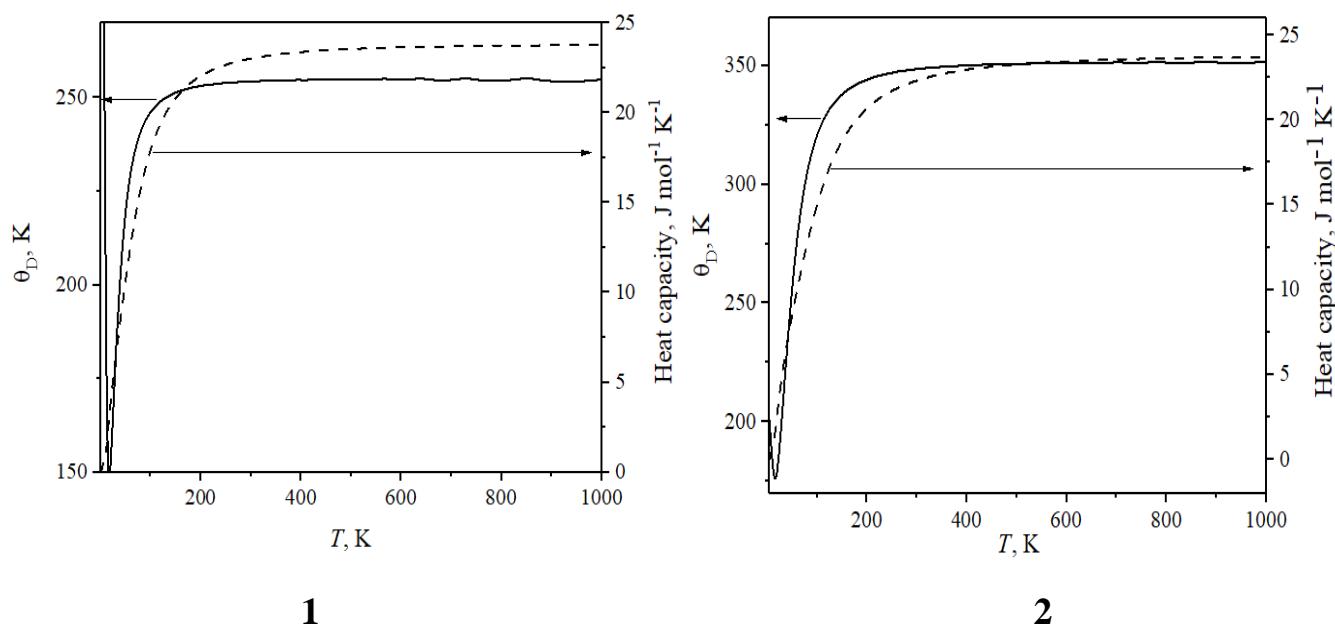


Рисунок 4.18. Розрахована температурна залежність (5–1000 К) температури Дебая та питомої теплоємності (C_V) для кристалів CdSe (1) та CdS (2).

Таблиця 4.7.

Температура Дебая для кристалів CdSe та CdS.

Сполука	Джерело	θ_D	T, K
CdSe	Дані дослідження	254.6	293
CdS		348	296
CdSe	[106]	317.6	298
CdSe	[107]	233.7	298
CdS	[108]	460	300

Температура Дебая θ_D є одним з найважливіших параметрів, що визначають теплові властивості матеріалу. Температуру Дебая можна визначити з середньої акустичної швидкості і вона дає інформацію про коливання решітки. При відносно низьких температурах коливальні збудження виникають переважно за рахунок

акустичних коливань. Зверніть увагу, що значення, отримане для температури Дебая (див. табл. 4.7), добре корелює з іншими відомими значеннями θ_D .

4.4. Фононний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит

Фононний енергетичний спектр ω_p та щільність фононних станів сполук CdTe, CdSe та CdS представлена на рис. 4.19. Аналогічно до структури вюртцит, спостерігається $12(3 \times 4)$ фононних гілок, у яких три акустичні, решта оптичні. Акустичні моди включають поздовжню акустичну (LA) і поперечну акустичну (TA) моди. Найвища фононна частота ~ 4.85 , ~ 6.2 і ~ 4.3 ТГц була знайдена в точці Γ для CdTe, CdSe і CdS, відповідно. Фононний енергетичний спектр тісно пов'язаний із кристалічною структурою зразків. Тому, на основі розрахунків фононної енергетичної діаграми можемо припустити, що середня відстань між кадмієм і халькогеном зменшується при зменшенні атомного радіуса халькогена (див. таблицю 4.8).

Фононні частоти для CdTe, розраховані в точках високої симетрії, наведені в табл. 4.9. Значення для поздовжньої (4.85 ТГц) та поперечної (4.11 ТГц) добре узгоджується зі значеннями, наведеними в праці [101].

Оптична та акустична області не перетинаються для всіх зразків, і поділ між оптичною та акустичною областями збільшується від CdTe до CdS. У напрямку симетрії $\Gamma \rightarrow R$ ($\Gamma \rightarrow M$) гілка TO поступово збільшує кількість висхідної дисперсії, коли рухаємося від CdTe до CdS, але гілка LO зменшується CdTe \rightarrow CdS.

На рис. 4.20 показано теоретично розраховані спектри RS кристалів CdTe, CdSe і CdS при різних температурах (інформація вказана на легенді до рис. 4.20). RS показує один інтенсивний пік для усіх досліджуваних сполук. Інтенсивність спостережуваного піку зростає з підвищенням температури (див. рис. 4.21).

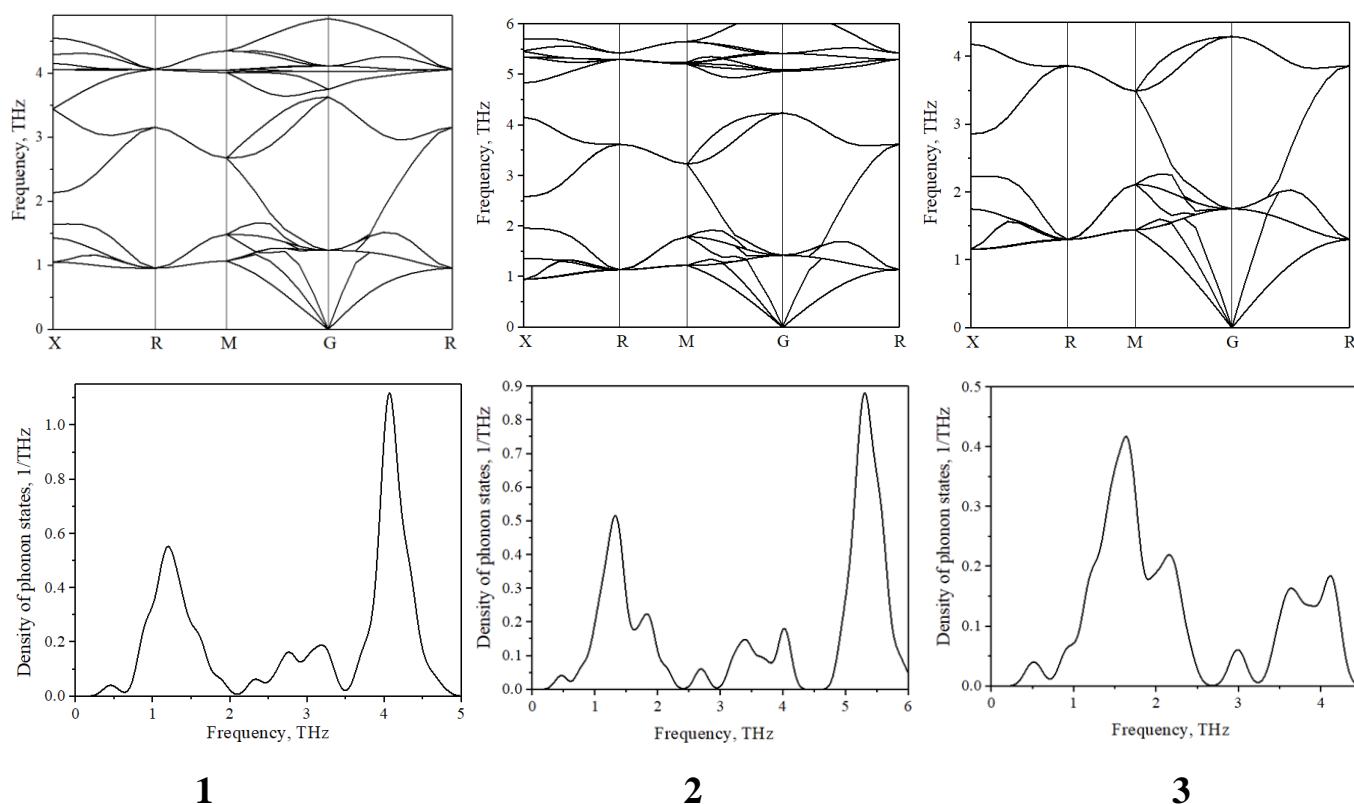


Рисунок 4.19. Криві дисперсії фононів ω_p і сумарна фононна густина станів кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит.

Таблиця 4.8.

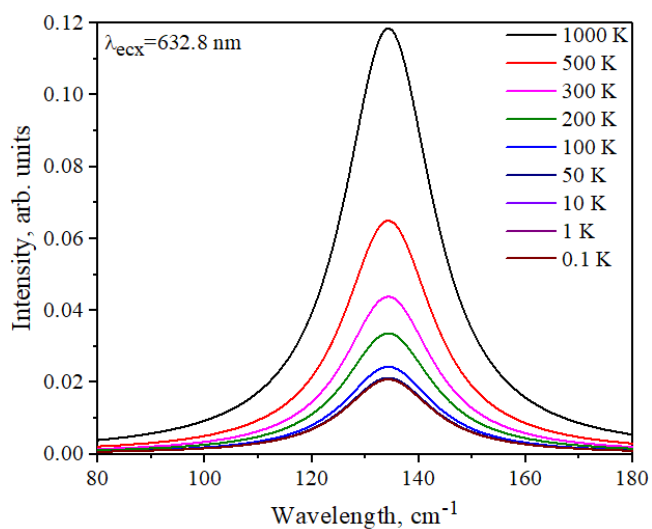
Кореляційний аналіз положення найвищої фононної частоти з структурними властивостями для халькогенідів кадмію.

Зразок	ν , THz	R , pm	l_{aver} , Å
CdTe	~4.85	160	~2.84
CdSe	~6.2	140	~2.63
CdS	~4.3	127	~2.49

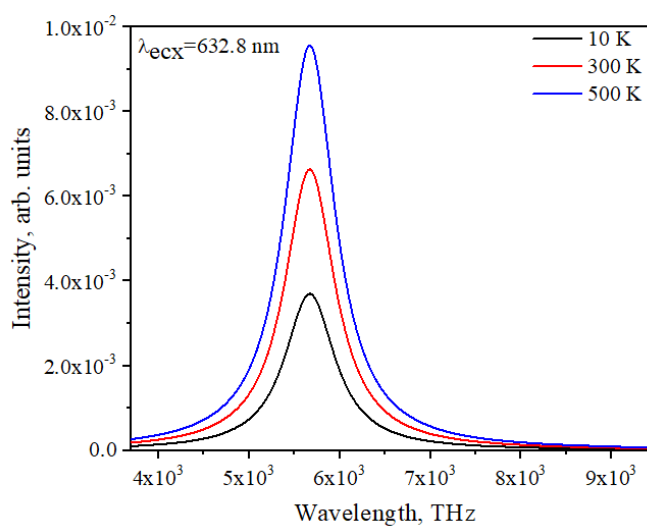
Розрахункові спектри RS добре узгоджувалися з експериментальними, хоча піки зазнають зсуву (139 cm^{-1} в [109] та 134 cm^{-1} в даних розрахунках для CdTe). Це може бути пов'язано зі специфікою теорії DFT. Встановлено, що найбільший внесок у коливання RS вносять симетричні валентні моди Cd–Te(Se, S) (див. рис. 4.22).

Фононні частоти (в ТГц) для CdTe при 300 К.

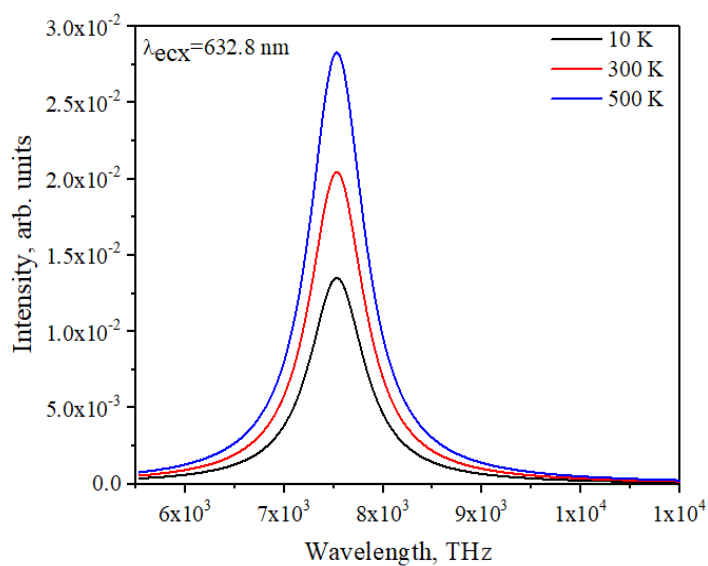
TO(Γ)		LO(Γ)		LA(Γ)	TA(Γ)	TO(X)	TA(X)
4.11		4.85		0	0	4.30	1.05
4.17 [109]	4.20 [101]	5.01 [109]	5.08 [101]	0 [101]	0 [101]	4.44 [101]	1.05 [101]



1



2



3

Рисунок 4.20. RS кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит при різних температурах.

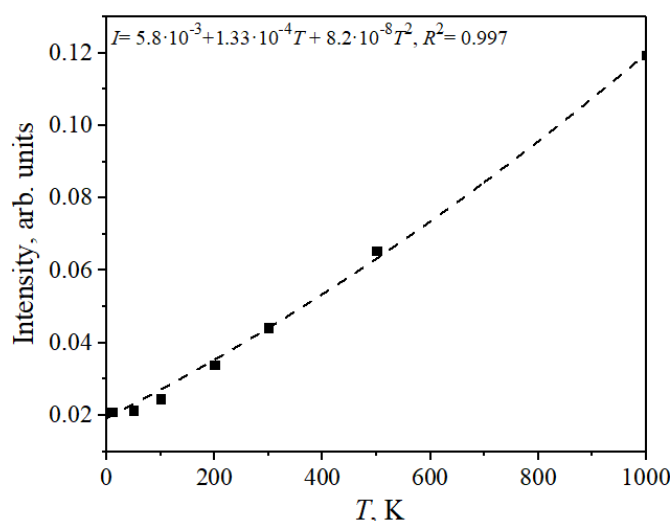


Рисунок 4.21. Температурна залежність інтенсивності смуг RS для кристалу CdTe. Позначення: пунктирна лінія – функції апроксимації, R^2 – коефіцієнт детермінації.

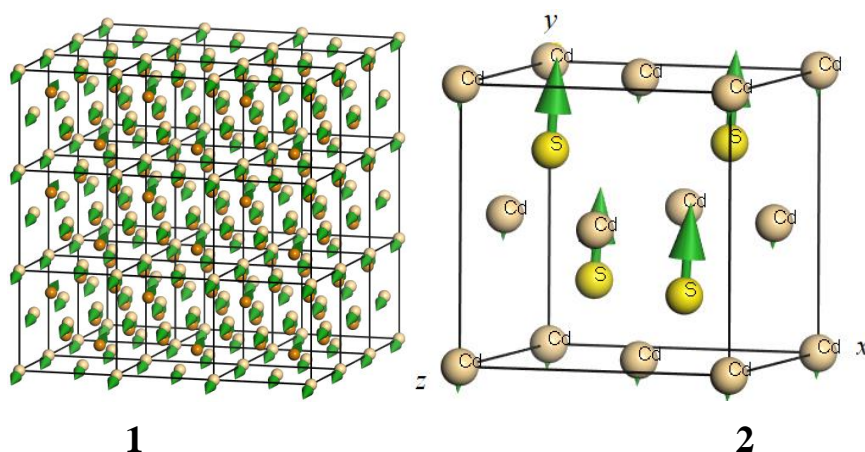


Рисунок 4.22. Коливання атомів в кристалі CdTe (1), де світлі кульки – Cd, темні – Te, зелена стрілка – напрям коливань; та CdS (2).

4.4.1. Термодинамічні властивості сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі сфалерит

Температурні залежності вільної енергії (F), ентальпії (E) та ентропії (S) представлені на рис. 4.23. Якісна поведінка термодинамічних параметрів є

аналогічною до розглянутих в пункті 4.3.1 для структури вюртцит. На основі їх аналізу можна зробити висновок, що підвищення температури викликає більш глибокі коливання кристалічних площин.

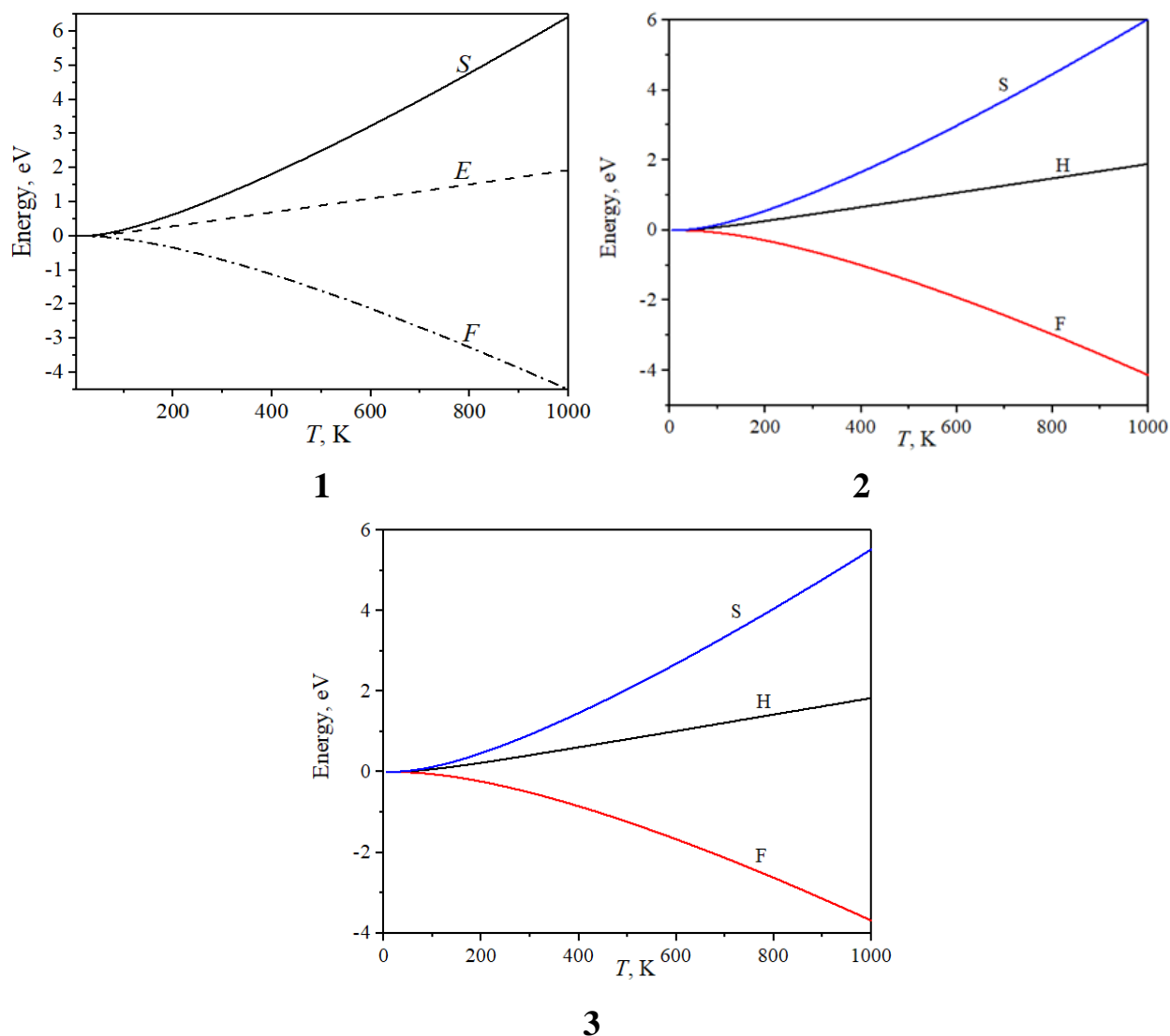


Рисунок 4.23. Розрахована температурна залежність (5–1000 К) вільної енергії (F), ентальпії (E) та ентропії (S) для кристалів CdTe (1), CdSe (2) та CdS (3) із структурою сфалерит.

Аналіз температурної поведінки вільної енергії (F), для халькогенідів кадмію кристалізованих в структурі вюртцит і сфалерит, вказує на стабільність даних фаз у всьому досліджуваному інтервалі температур ($F < 0$).

На рис. 4.24 показана температурна поведінка питомої теплоємності при постійному об'ємі та температури Дебая для CdTe, CdSe та CdS. При відносно низьких температурах коливальні збудження виникають, в основному, за рахунок акустичних коливань.

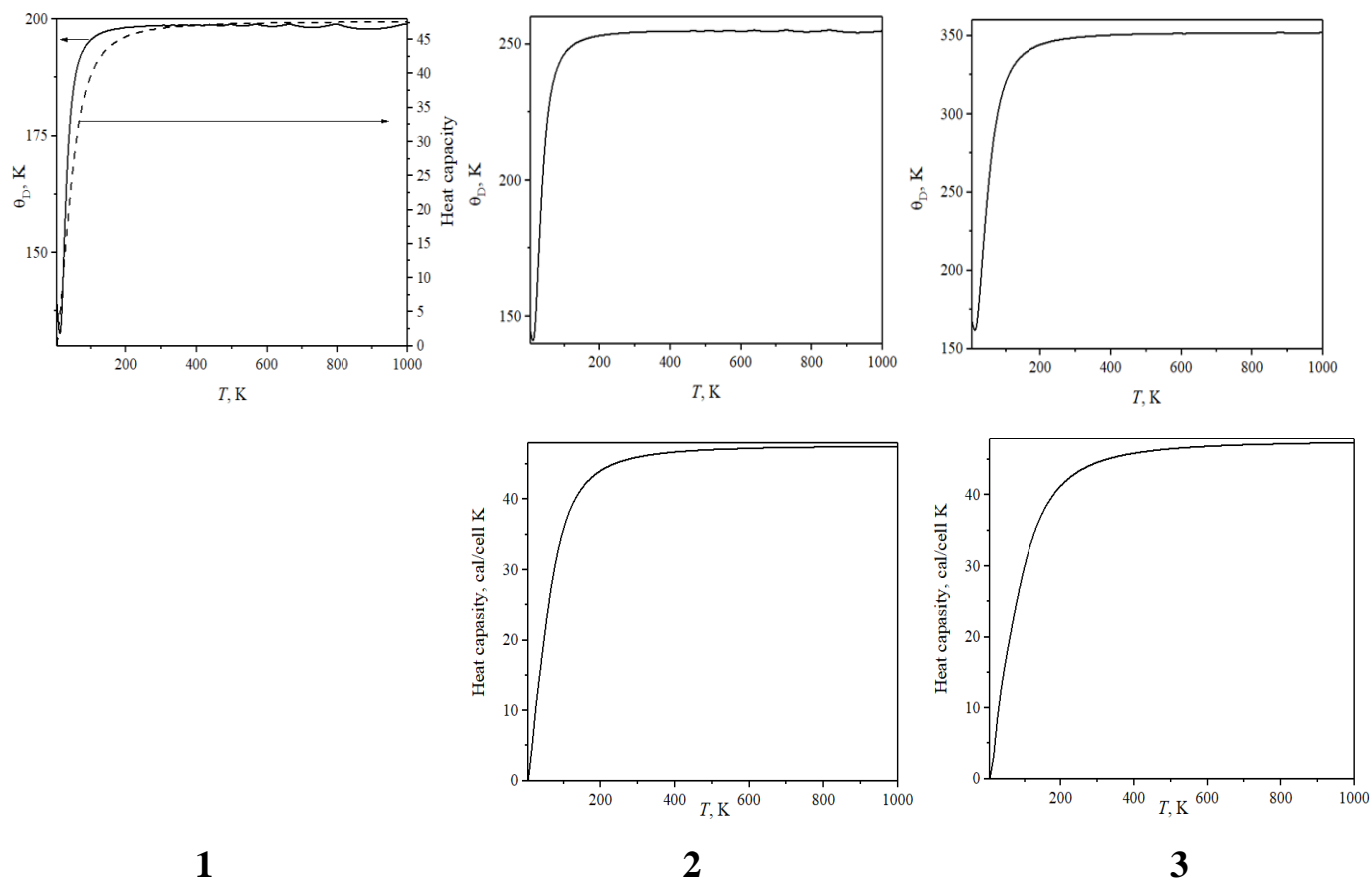


Рисунок 4.24. Розрахована температурна залежність (5–1000 K) температури Дебая та теплоємність за сталого об'єму (C_V) для кристалів CdTe (1), CdSe (2) та CdS (3) із структурою сфалерит.

За допомогою DFT розраховано фононний спектр та частоти коливань атомів у кристалах CdTe, CdSe та CdS у структурі вюрцит (для CdTe розрахунки не проводились для даної структури) та сфалерит. Класифіковано основні енергетичні вітки згідно теорії груп. Підтверджено, що на частоти LO і TO мод впливає відношення мас між катіоном і аніоном.

Виявлено, що спектри RS, розраховані *ab initio*, досить добре узгоджуються з експериментальними даними. Виявлено зростання інтенсивності піків в спектрах RS з підвищенням температури для обох структурних утворень.

На основі фононного енергетичного спектру було розраховано основні термодинамічні параметри та їх температурну залежність. Вільна енергія зменшується і прямує до нуля та від'ємних значень з підвищенням температури, а ентальпія та ентропія збільшуються, це викликає більш глибокі коливання площин кристалів. При високій температурі всі фононні моди спричинені тепловою енергією відповідно до спостережуваної поведінки твердих тіл при високій температурі. Отримане значення для температури Дебая добре корелює з іншими значеннями (θ_D).

РОЗДІЛ 5. ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ, ОПТИЧНИХ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРЗ А^{II}В^{VI}

Теоретичні розрахунки виконано в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал, узятий у наближенні параметризації узагальненого градієнта (GGA) та Пердю–Берка–Ернцгергофа (PBEsol та PBE) [91, 92]. Іонними потенціалами слугували ультрам’які псевдопотенціали Вандербільта [90].

Зразки твердих розчинів ($\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та $\text{CdTe}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ де $X = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$, узагальнимо вказані тверді розчини у форму $(\text{AB})_{1-x}(\text{AC})_x$ були змодельовані наступним чином:

1. На основі оптимізованої “батківської” структури АВ формували суперкомірку $3 \times 3 \times 3$.
2. В оптимізованій суперкомірці АВ атоми В поступово замінювалися на атоми С для формування твердого розчину. Для такого заміщення кристалічна структура оптимізаційної структури АВ була змінена на триклінну з симетрією $P1$.
3. Сформована структура твердого розчину $(\text{AB})_{1-x}(\text{AC})_x$ була оптимізована з пошуком кристалічної структури.

Для дослідження оптичних властивостей було використано комплексну діелектричну функцію $\varepsilon(\hbar\omega)$. Уявну частину діелектричної функції $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ було розраховано за допомогою співвідношення (5.1). В той час, як дійсну частину $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ було отримано із співвідношення Крамерса–Кроніга (5.2).

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{V\varepsilon_0} \sum_{K,v,c} \left| \langle \psi_K^c | \hat{u} \cdot r | \psi_K^v \rangle \right|^2 \delta(E_K^c - E_K^v - \hbar\omega) \quad (5.1)$$

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{t \varepsilon_2(t) dt}{t^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (5.2)$$

Використовуючи розраховані спектри для дійсної (5.2) та уявної (5.1) складової діелектричної функції, було розраховано наступні спектральні залежності показника заломлення (n) та коефіцієнта екстинкції (k):

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (5.3)$$

Також, для аналізу оптичних властивостей сполук групи $A^{II}B^{VI}$ було проведено розрахунок оптичної провідності (5.4).

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1), \quad (5.4)$$

5.1. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$

Моделі твердого розчину $CdSe_{1-x}S_x$ формували з об'ємного монокристалу $CdSe$, де атоми Se по черзі заміщали на атоми S . Жодних дефектних утворень (вакансії або міжвузольні включення) не було враховано.

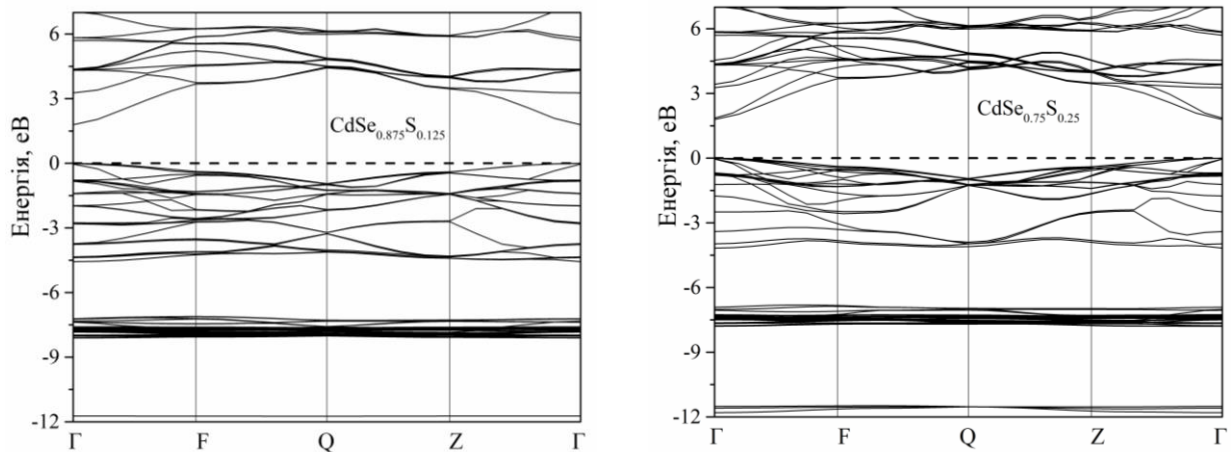
Одні з останніх досліджень електронного енергетичного спектра $CdSe_{1-x}S_x$ були проведені в роботі [110]. Відмінність наведених результатів полягає у виборі точок \mathbf{k} - простору (R, Γ, X, M в [110]), методу розрахунку (LDA, LDA+U в [110]) і поведінці концентраційних залежностей (див. результати).

Параметри кристалічної ґратки твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ розраховані згідно правила Vegarda [111]:

$$a_{CdSeS} = (1-x) \cdot a_{CdSe} + x \cdot a_{CdS} \quad (5.5)$$

На рис. 5.1 наведено отримані в результаті розрахунків зонні діаграми твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$, представлені уздовж основних напрямків зони Бріллюена. В даному випадку положення рівня Фермі відповідає точці 0 еВ. Вершина валентної зони, яку приймаємо за 0 еВ, та дно зони провідності локалізовані в точці Г. Дані результати узгоджуються з результатами попередніх псевдопотенціальних розрахунків [110]. Це дозволяє припустити, що сполука $CdSe_{1-x}S_x$ характеризується прямою забороненою зоною.

Варто зазначити, що при заміщенні в підгратці атомів Se на атоми S відбувається збільшення величини забороненої зони E_g твердого розчину $CdSe_{1-x}S_x$ (див. рис. 5.2). Концентраційна залежність $E_g(x)$ є нелінійною з прогином вниз. Нелінійність композиційної залежності твердого розчину зустрічається досить часто і спостерігається на експерименті (див. розділ III). Дану концентраційну залежність можна описати співвідношенням (3.24). Також, для усіх досліджених твердих розчинів спостерігається чітка дисперсія між зоною провідності і забороненою зоною $E(\mathbf{k})$, а енергетичний спектр є анізотропним.



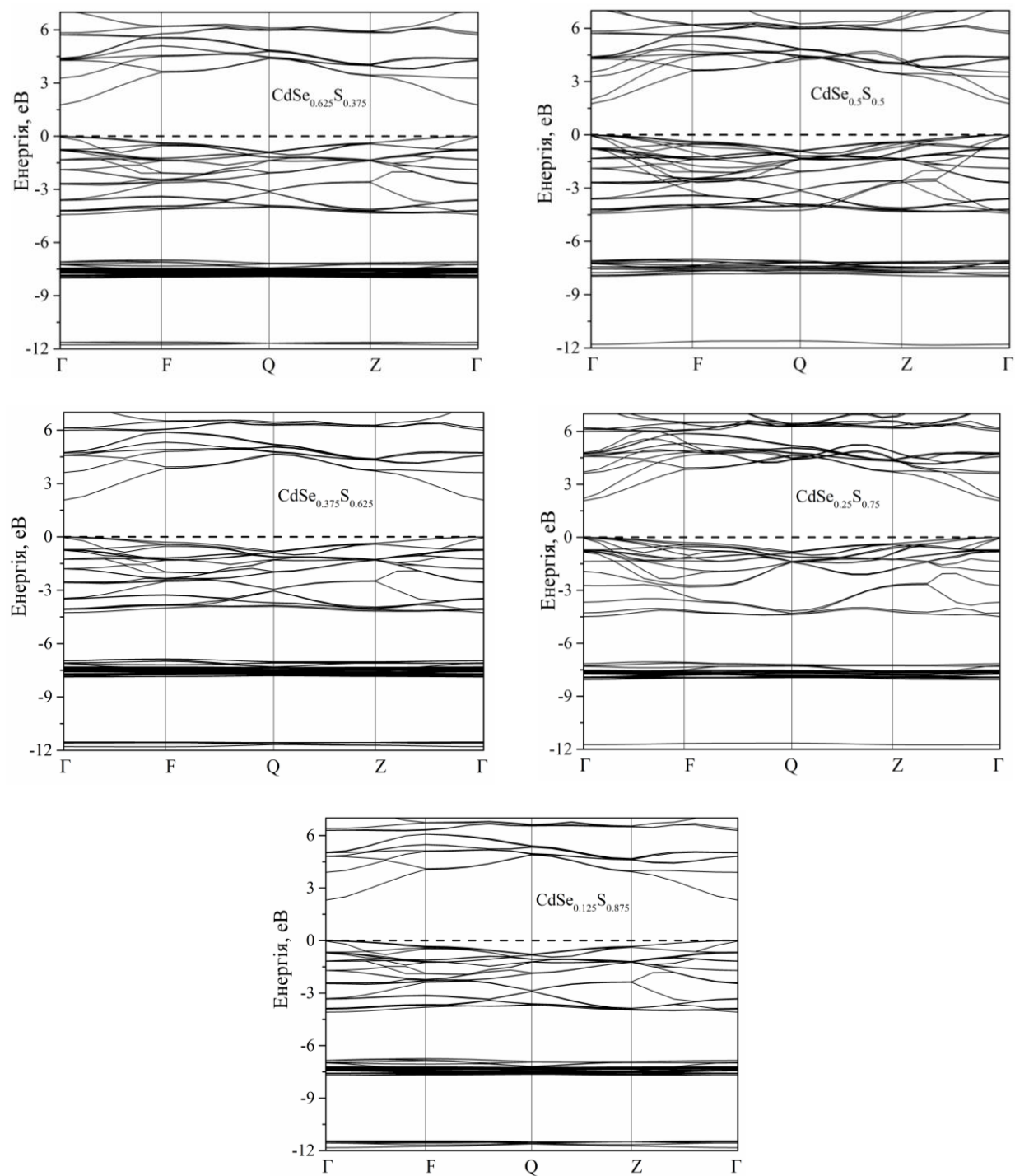


Рисунок 5.1. Електронні енергетичні діаграми твердих розчинів CdSe_{1-x}S_x.

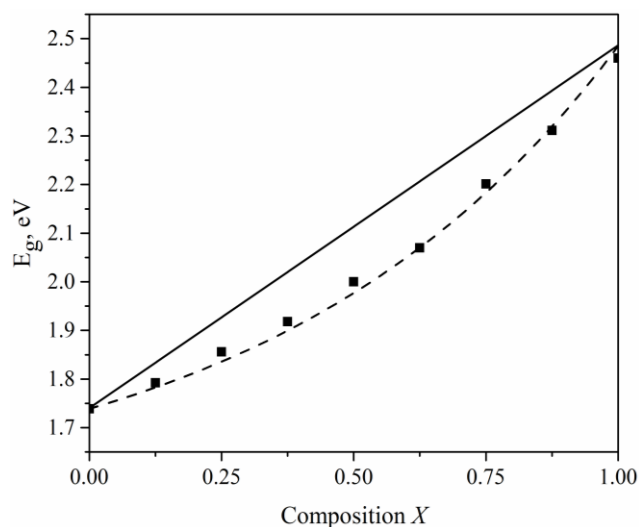


Рисунок 5.2. Концентраційна залежність ширини забороненої зони для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Вершина валентної зони є більш пологою і вказує на менший внесок в провідність дірок в порівнянні з внеском електронів. Це викликано тим, що дірки мають дещо меншу рухливість по відношенню до електронів. Заміна Se на атоми S призводить до збільшення зворотніх ефективних мас дірок та електронів (впливає з аналізу дисперсії $E(\mathbf{k})$ на рис. 5.1) і зростання провідності. Така поведінка обумовлена концентраційною залежністю дисперсії $E(\mathbf{k})$. Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для смуг в напрямку $\Gamma - \text{F}$ і $\Gamma - \text{Z}$ BZ.

На рис. 5.3 представлені спектральні залежності повної та парціальної щільності станів атомів для твердого розчину $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$. Для інших компонент (x) значних відмінностей в поведінці щільності станів не спостерігається.

Найбільш глибокі зони в енергетичній структурі від -10 до -13 eV в основному формуються s - станами сірки і селену. Формування наступних двох зон, в околиці енергій від -5 до -10 eV, відбувається вже від вкладів d - станів Cd з незначним внеском s і p -станів Se і S. Вершина валентної зони сформована, практично, p - станами халькогенідів. Дно зони провідності пов'язують з s - станами S, Cd і Se і незначним внеском p - станів тих же атомів. З огляду на правила відбору, результати

розрахунків електронних енергетичних спектрів і густини станів можемо припустити, що найменшу заборонену щілину в твердому розчині $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ формують прямі s - p переходи в кадмій-халькоген з'єднанні.

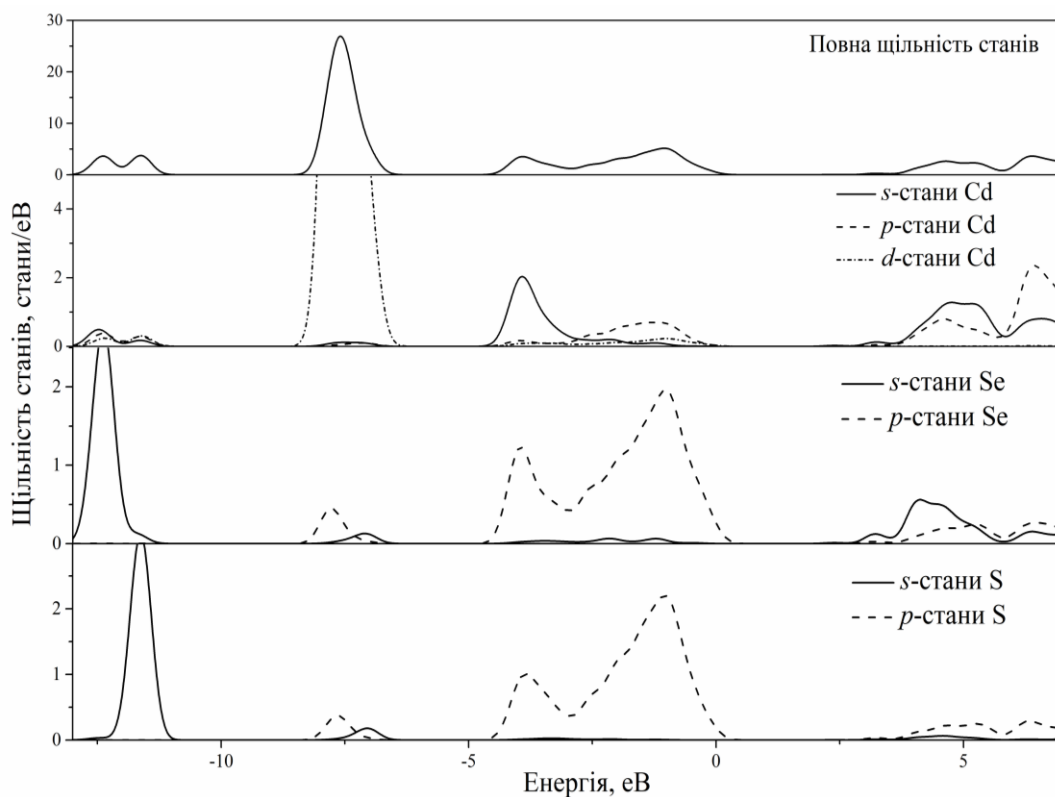


Рисунок 5.3. Електронна щільність станів твердого розчину $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$.

На основі теоретичних розрахунків виявлено, що ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ характеризуються прямою забороненою щілиною, локалізованою у Γ точці ВЗ. Значення величини E_g зростає з ростом вмісту сульфуру. Встановлена концентраційна залежність ширини забороненої зони характеризується нелінійною поведінкою з прогином униз.

Встановлено генезис зони провідності та забороненої зони. Значних відмінностей у електронній щільності станів при заміщенні атомів Se на атоми S не виявлено (за винятком росту ширини забороненої зони).

5.1.1. Спектральна поведінка оптичних властивостей ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

Дослідження оптичних властивостей кристалів було проведено з використанням комплексної діелектричної функції $\varepsilon(h\nu)$. Її уявна частина $\varepsilon_2(h\nu)$ була розрахована з елементів матриці імпульсів між зайнятими та незайнятими хвильовими функціями. Дійсну частину діелектричної функції $\varepsilon_1(h\nu)$ було визначено з уявної за використанням відомого співвідношення Крамерса–Кроніга (5.2).

З кривої уявної частини діелектричної функції (див. рис. 5.4) бачимо, що перша критична точка діелектричної функції, яка відповідає краю фундаментального поглинання, виникає за енергії у $h\nu = 1.8$ eV ($x = 0.125$) та зміщується в сторону вищих енергій з ростом вмісту S. При збільшенні енергії спостерігається типове швидке зростання $\varepsilon_2(h\nu)$.

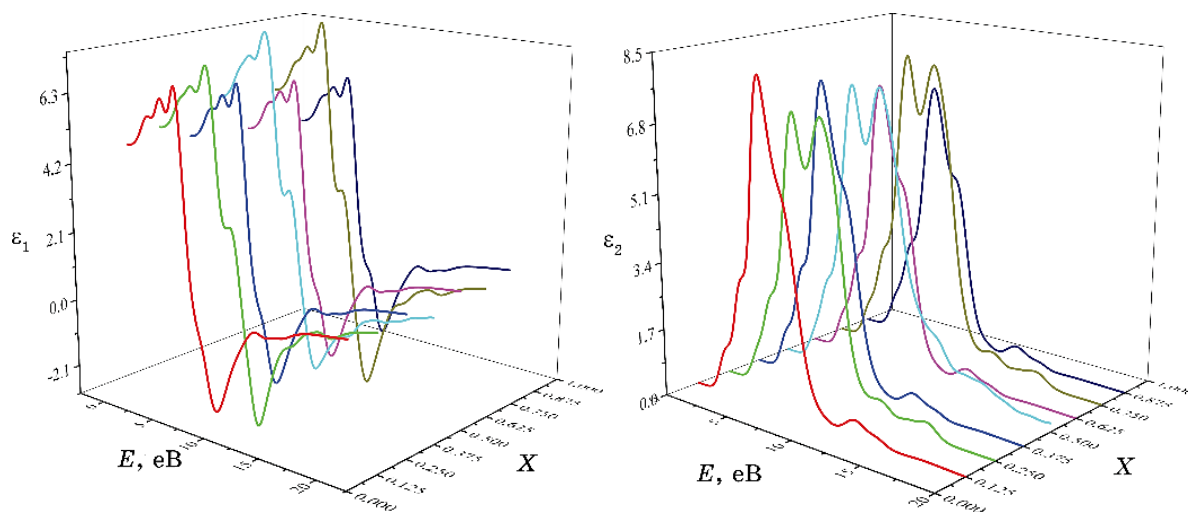


Рисунок 5.4. Дійсна та уявна складові функції діелектричної проникності для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

На основі розрахованих спектрів дійсної й уявної частин діелектричної функції, використовуючи співвідношення (5.3) одержано спектральну залежність показника заломлення (рис. 5.5). Теоретично встановлені значення показників заломлення, для усіх досліджених сполук, є заниженими в порівнянні із експериментальними даними (~20%). Дане відхилення може бути викликане

негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, що не враховано при розрахунках.

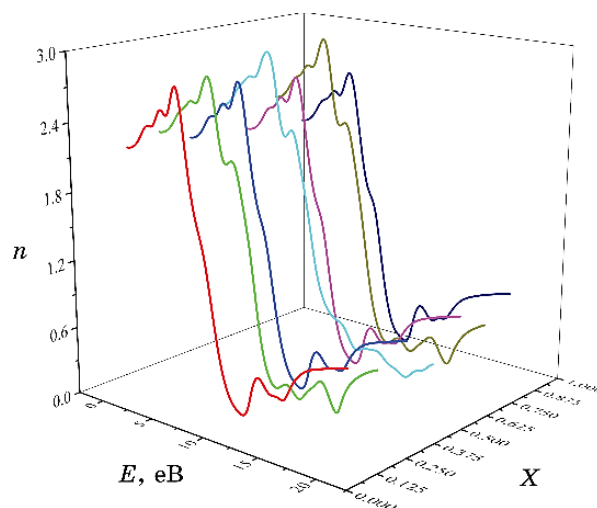


Рисунок 5.5. Спектральна залежність показника заломлення для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Розраховано основні оптичні функції (діелектричну проникність, показник заломлення, коефіцієнт відбивання) та виявлено схожу з експериментальними результатами тенденцію в їх поведінці.

5.1.2. Пружні постійні ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

Пружні властивості відіграють важливу роль у наданні цінної інформації про характеристики зв'язку між сусідніми атомними площинами, вони можуть визначити, як матеріал зазнає деформації під напругою, а потім відновлюється та повертається до початкової форми після припинення напруги. Також ці властивості відіграють важливу роль у наданні цінної інформації про структурну стабільність, анізотропні фактори, температуру Дебая, фононні спектри та питому теплоємність. Усю цю інформацію зазвичай визначають з пружних постійних C_{ij} [112–114]. Використаний метод розрахунку DTF дозволяє розрахувати повну енергію E для

довільних кристалічних структур. Оцінку пружних констант можна виконати за результатами деформації розрахованої рівноважної кристалічної структури та визначеної повної енергії деформованого кристала E . Пружні постійні пропорційні коефіцієнту другого порядку в поліноміальному розкладі повної енергії E як функція параметра деформації δ (5.5). У розрахунках враховувалися лише малі деформації, що не перевищували межі пружності кристала.

$$\begin{aligned}
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_1 \delta + \frac{C_{11}}{2} \delta^2 \right) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_2 \delta + \frac{C_{22}}{2} \delta^2 \right) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left(\tau_3 \delta + \frac{C_{33}}{2} \delta^2 \right) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 (2\tau_4 \delta + 2C_{44} \delta^2) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 (2\tau_5 \delta + 2C_{55} \delta^2) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 (2\tau_6 \delta + 2C_{66} \delta^2) \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_2) \delta + \frac{1}{2} (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \delta^2 \right] \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_1 - \tau_3) \delta + \frac{1}{2} (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \delta^2 \right] \\
 E(V, \delta) &= E(V_0, 0) + V_0 \left[(\tau_2 - \tau_3) \delta + \frac{1}{2} (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) \delta^2 \right]
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

де V – об'єм надкомірки. Пружні постійні C_{12} , C_{13} і C_{23} були визначені як лінійні комбінації отриманих констант C_{11} , C_{22} і C_{33} . Розраховані пружні константи C_{ij} твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) представлені на рис. 5.6.

Зазначимо, що зі зростанням вмісту компонента CdS пружні константи демонструють якісно подібну поведінку. Тому, можна зробити висновок, що зростання вмісту Se у твердому розчині $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ призводить до збільшення пружних сталей C_{ij} в усіх напрямках.

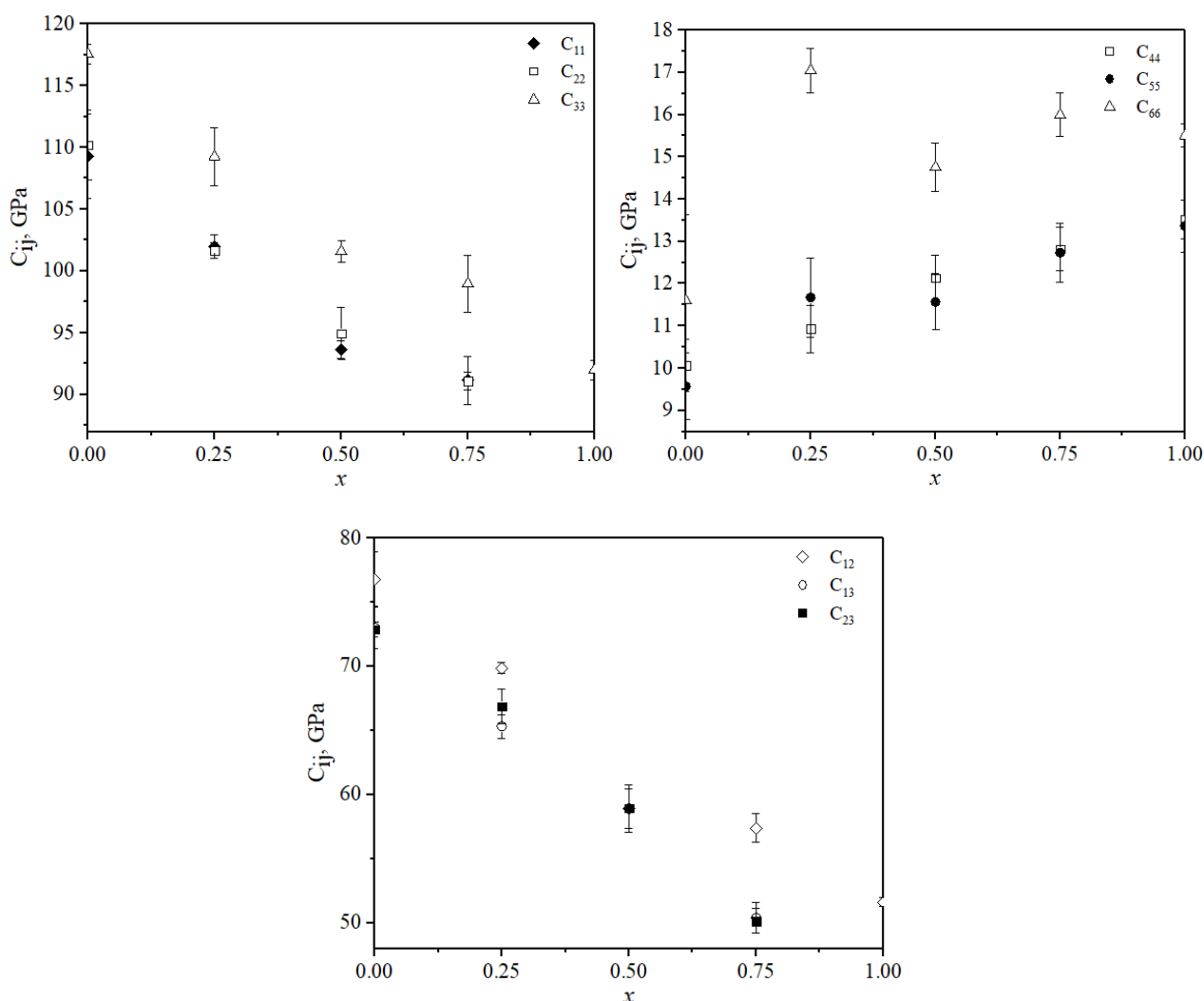


Рисунок 5.6. Концентраційна залежність пружних постійних для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Для визначення полікристалічних модулів пружності для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ можна використовувати методи наближення Фойгта (Voigt) та Ройсса (Reuss) [115]. Метод Фойгта передбачає рівномірну деформацію по всьому полікристалічному зразку, а метод Ройсса передбачає рівномірне напруження. Розрахунки фактичних ефективних констант методом Хілла (Hill) показують, що вони знаходяться в межах значень, отриманих методами Фойгта і Ройса (середнє арифметичне цих двох значень є значеннями Хілла). Модуль об'ємної пружності (bulk modulus) B , модуль Юнга (Young's modulus) E , модуль зсуву (shear modulus) G і

коефіцієнт Пуассона (Poisson's ratio) ν розраховуються безпосередньо методом Фойгта–Ройсса–Хілла (VRH) з використанням співвідношень (5.6–5.12) [116]. Залежності цих величин від вмісту x показано на рис 5.7.

$$B_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right] \quad (5.6)$$

$$G_V = \frac{1}{30} [C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}] \quad (5.7)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (5.8)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]C_{55}C_{66}}{3B_V C_{55}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2](C_{55} + C_{66})} \quad (5.9)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (5.10)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (5.11)$$

$$Y_{VRH} = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}} \quad (5.12)$$

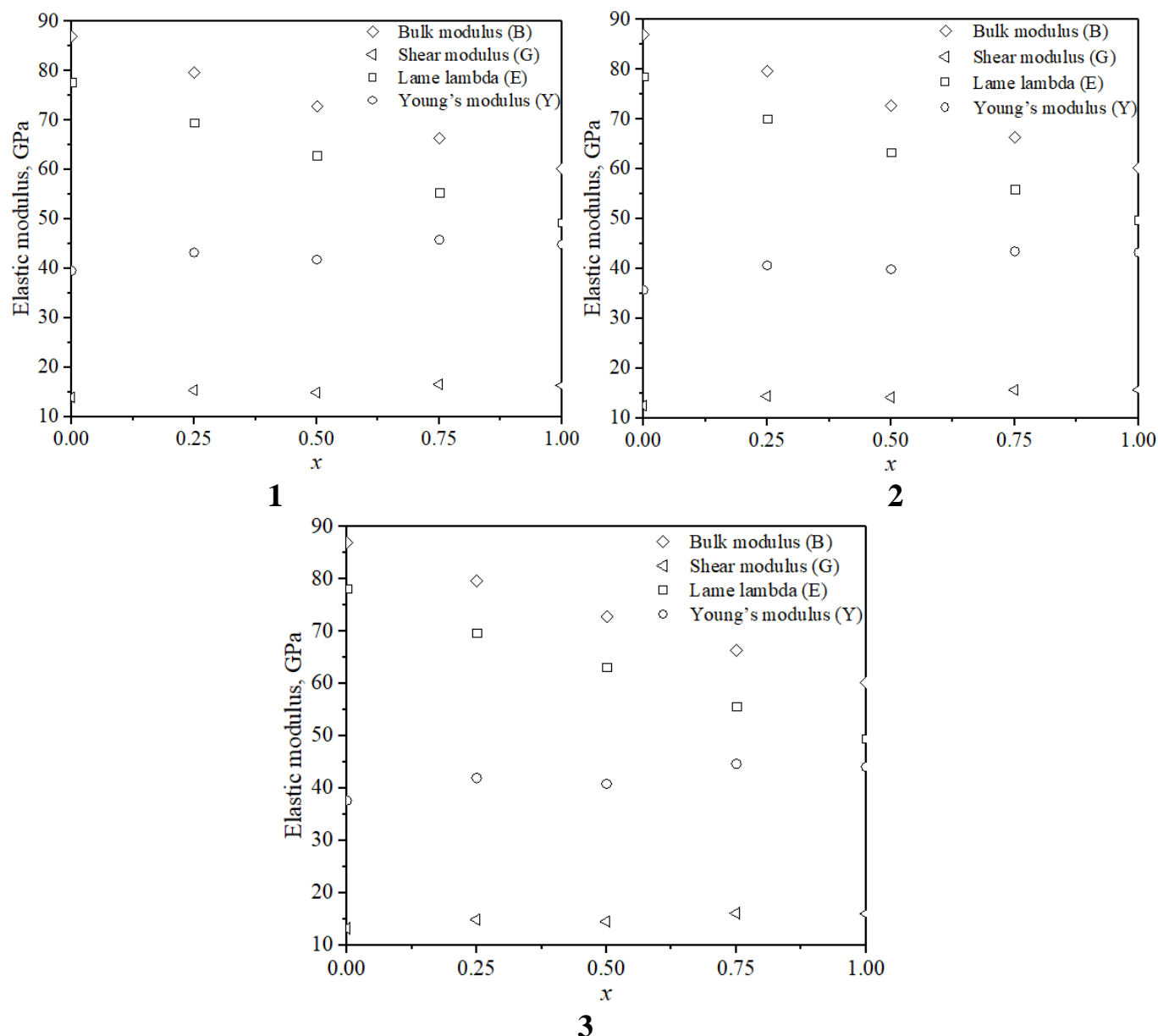


Рисунок 5.7. Концентраційна залежність пружних модулів розрахована з використанням методів 1 – Фойгта (Voigt), 2 – Ройсса (Reuss) та 3 – Хілла (Hill) для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Варто зазначити, що значення параметрів Y і G монотонно зростають із вмістом сірки. Але модулі B і E зменшуються зі збільшенням концентрації сірки в твердому розчині $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Модуль стиснення визначає опір середовища рівномірному стисненню. Отже, зменшення B із включенням CdS дозволяє припустити, що твердий розчин $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ стає більш стисливим. Модуль Юнга є

показником жорсткості матеріалу. Отже, зростання Y дозволяє припустити, що досліджуваний матеріал стає більш стійким до вигину або деформації під дією прикладеної сили. Модуль зсуву визначається як відношення між напругою зсуву та деформацією зсуву. Зростання G у твердому розчині $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ свідчить про те, що цей матеріал стає більш жорстким.

Відповідно до критеріїв еластичності, матеріал є крихким (пластичним), якщо співвідношення B/G менше (більше) ніж 1.75. Розраховані методами VRH значення B/G для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ вище 1.75 (див. рис. 5.8) [117]. Отже, досліджувані матеріали, ймовірно, повинні поводитися пластично.

Коефіцієнт Пуассона можна визначити з використанням співвідношення (5.13). Його значення для стабільного, ізотропного, лінійно-пружного матеріалу повинне становити між -1,0 і +0,5 в зв'язку з вимогою до модуля Юнга, а модуль зсуву і об'ємного стиснення повинні бути позитивними [118]. Відповідно до правила Францевича [119], критичне значення коефіцієнта Пуассона для матеріалу становить $1/3$ [120]. Величина коефіцієнта Пуассона ν для пластичних матеріалів відповідає вимозі $\nu > 1/3$, а для крихких – $\nu < 1/3$. В нашому випадку спостерігаємо, що $\nu > 1/3$. Це підтверджує вказане вище припущення, що тверді розчини $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ є пластичними матеріалами.

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (5.13)$$

Значення коефіцієнта Пуассона вказує на ступінь спрямованості ковалентних зв'язків. Це значення є відносно малим ($\nu = 0.1$) для ковалентних матеріалів і відносно великим ($\nu = 0.25$) для іонних. Розрахований коефіцієнт Пуассона ν твердого розчину $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ знаходиться в діапазоні 0.37–0.44 (див. рис. 5.9).

Порівняння модулів пружності з відомими значеннями для бінарних сполук (CdSe і CdS) і твердими розчинами на їх основі наведено в табл. 5.1. Крім того,

значення пружних постійних, що приведено в [103, 110] було одержано з використанням методів розрахунку LDA [103, 110] та LDA+ U [110] (у даному випадку було використано GGA+PBEsol). У результаті отримані значення незначно відрізняються від інших еталонних результатів.

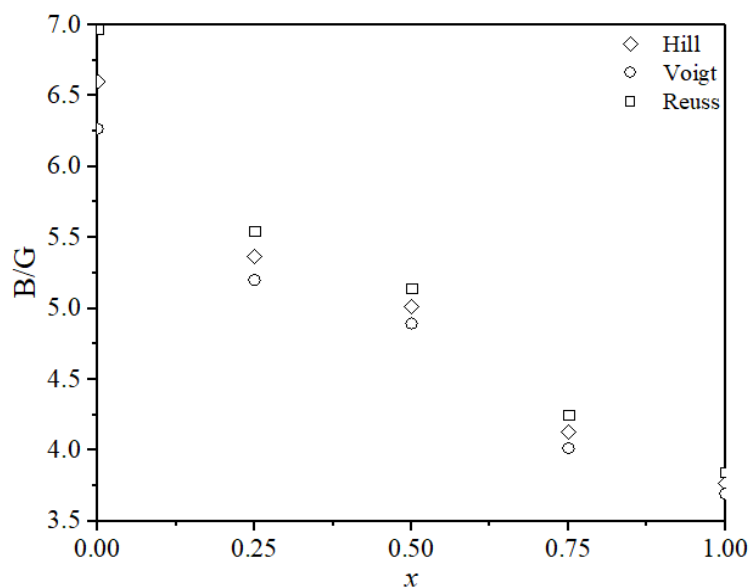


Рисунок 5.8. Концентраційна залежність відношення B/G для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

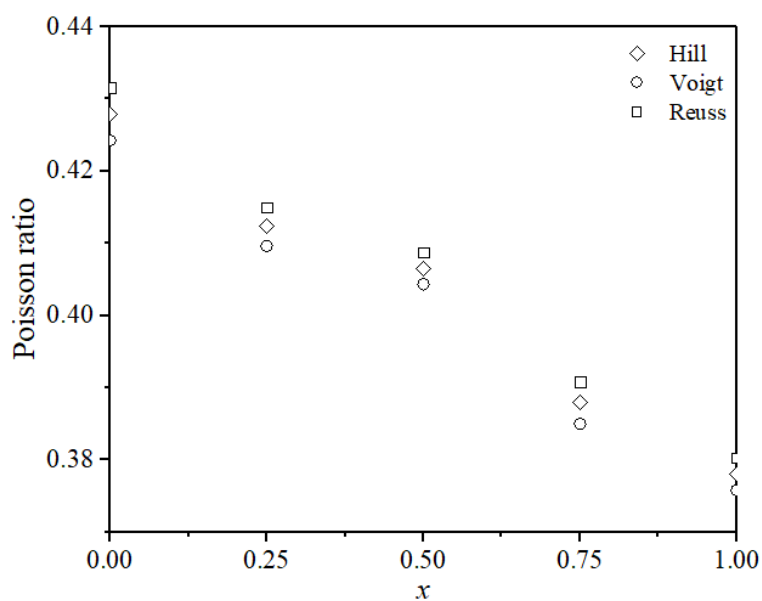


Рисунок 5.9. Концентраційна залежність коефіцієнта Пуассона для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Кореляційний аналіз розрахованих пружних параметрів для $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Сполука	Пружні постійні	Дані розрахунки	Літературні відомості
CdSe	B	86.87–86.92	65.12 [103], 53 [101], 58.1 [110]
	Y	35.68–39.51	61.20 [103], 52.00 [110]
	G	12.46–13.87	19.25 [110]
	ν	0.42–0.43	0.345 [103]
	C_{11}	109.26	88.1 [103], 74.2 [110]
	C_{12}	76.76	53.6 [103], 49.9 [110]
	C_{44}	10.07	27.4 [103], 24.0 [110]
$\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$	B	79.61–79.65	58.64 [110]
	Y	40.61–43.19	52.55 [110]
	G	14.35–15.32	19.45 [110]
	C_{11}	101.9	74.2 [110]
	C_{12}	69.9	50.9 [110]
	C_{44}	10.9	24.6 [110]
$\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	B	72.75–72.77	59.65 [110]
	Y	39.85–41.77	51.16 [110]
	G	14.14–14.87	18.85 [110]
	C_{11}	93.6	73.2 [110]
	C_{12}	58.9	54.0 [110]

	C_{44}	12.1	24.9 [110]
$\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$	B	66.32–66.34	66.68 [110]
	Y	43.45–45.79	57.1 [110]
	G	15.62–16.53	27.1 [110]
	C_{11}	91.2	85.8 [110]
	C_{12}	57.4	57.1 [110]
	C_{44}	12.8	27.1 [110]
CdS	B	60.16–60.18	72.42 [103], 62 [101], 68.44 [110]
	Y	43.21–44.86	67.99 [103], 51.71 [110]
	G	15.65–16.31	18.82 [110]
	ν	0.376–0.381	0.344 [103]
	C_{11}	82.9	97.8 [103], 91.1 [110]
	C_{12}	51.6	59.7 [103], 57.4 [110]
	C_{44}	13.5	30.6 [103], 26.8 [110]

Залежно від значення коефіцієнта анізотропії Зенера (Zener) матеріал можна охарактеризувати наступним чином: $A=1$ для пружно ізотропного з рівномірною деформацією в усіх напрямках; $A>1$ для найжорсткішої діагоналі уздовж $\langle 111 \rangle$ і $A<1$ для найжорсткішого напрямку вздовж осей куба $\langle 100 \rangle$.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.14)$$

Встановлено, що зі збільшенням концентрації сірки відбувається збільшення розрахункового значення A для $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ від 0.61 до 0.87 (див. рис. 5.10). Це вказує на те, що тверді розчини $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ не є пружно ізотропними матеріалами, але є найбільш жорсткими вздовж осі $\langle 100 \rangle$ куба.

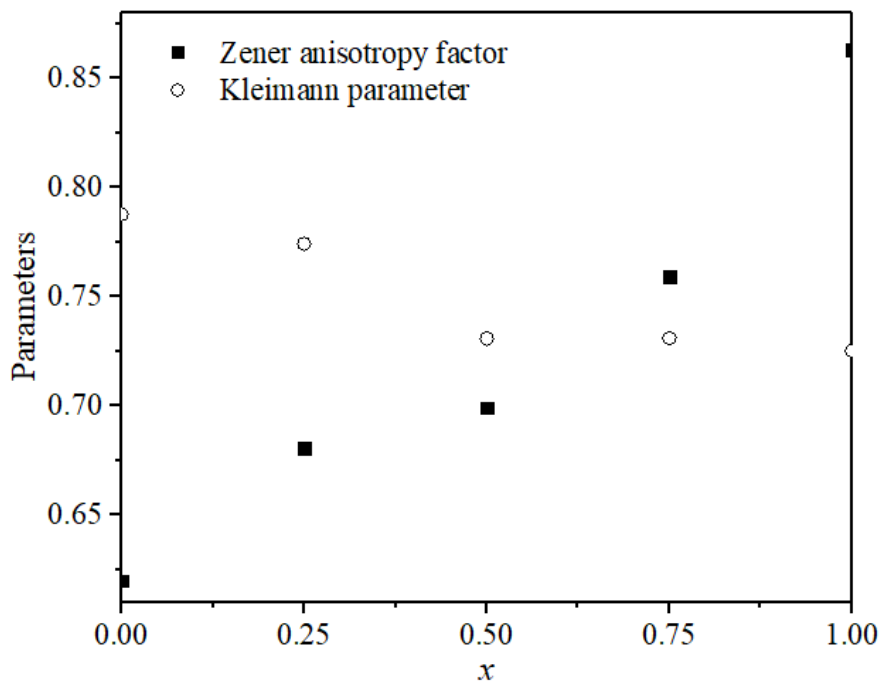


Рисунок 5.10. Концентраційна залежність коефіцієнта анізотропії Зенера та параметра Клеймана для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Параметр Клеймана (Kleimann) вказує на відносну легкість згинання проти розтягування, а також означає стійкість до згину, або спотворення кута зв'язку [121]. Для мінімізації вигину значення параметра Клеймана дорівнює $\zeta = 0$, а для мінімізації розтягування зв'язку $\zeta = 1$.

$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (5.15)$$

Встановлено, що ζ змінювалося в межах 0.72 і 0.79 для ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (див. рис. 5.10), що вказує на усадку при розтягуванні. Значення ζ зменшується зі збільшенням концентрації сірки.

За значеннями отриманих модулів пружності було розраховано поздовжню і поперечну швидкості пружної хвилі v_l і v_t з використанням співвідношень (5.16) та (5.17) [121].

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (5.16)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5.17)$$

де ρ – густина зразка. Щільність твердого розчину $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ розраховували за законом Вегарда [111] за відомими значеннями для бінарних сполук ($\rho(\text{CdSe})= 5.82 \text{ г/см}^3$ та $\rho(\text{CdS})= 4.82 \text{ г/см}^3$). Розраховані швидкості пружних хвиль представлені на рис. 5.11.

Концентраційні залежності швидкостей пружних хвиль $v_i(x)$ ($i= l, t, m$) для $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (див. рис. 5.11), розраховані на основі пружних модулів (оцінених різними методами – VRH) виявляють схожу поведінку. Швидкість поздовжньої пружної хвилі v_l зменшується зі збільшенням концентрації сірки x . Інша поведінка спостерігається для поперечної та середньої пружної хвилі: ці швидкості, v_t та v_m , зростають зі збільшенням вмісту сірки.

Температура Дебая θ_D є одним з найважливіших параметрів, які визначають теплові властивості матеріалу. Вона дає інформацію про коливання решітки і може бути визначена із значення середньої швидкості звуку. Це найвища температура, яка відповідала найвищій частоті коливань ν_D ($\theta_D = h\nu_D/k_B$, де $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$). При відносно низьких температурах коливальні збудження виникають в основному за

рахунок акустичних коливань. Тому значення температури Дебая θ_D , розраховане через пружні константи, подібне до значення, визначеного вимірюванням питомої теплоємності при низьких температурах [113, 114].

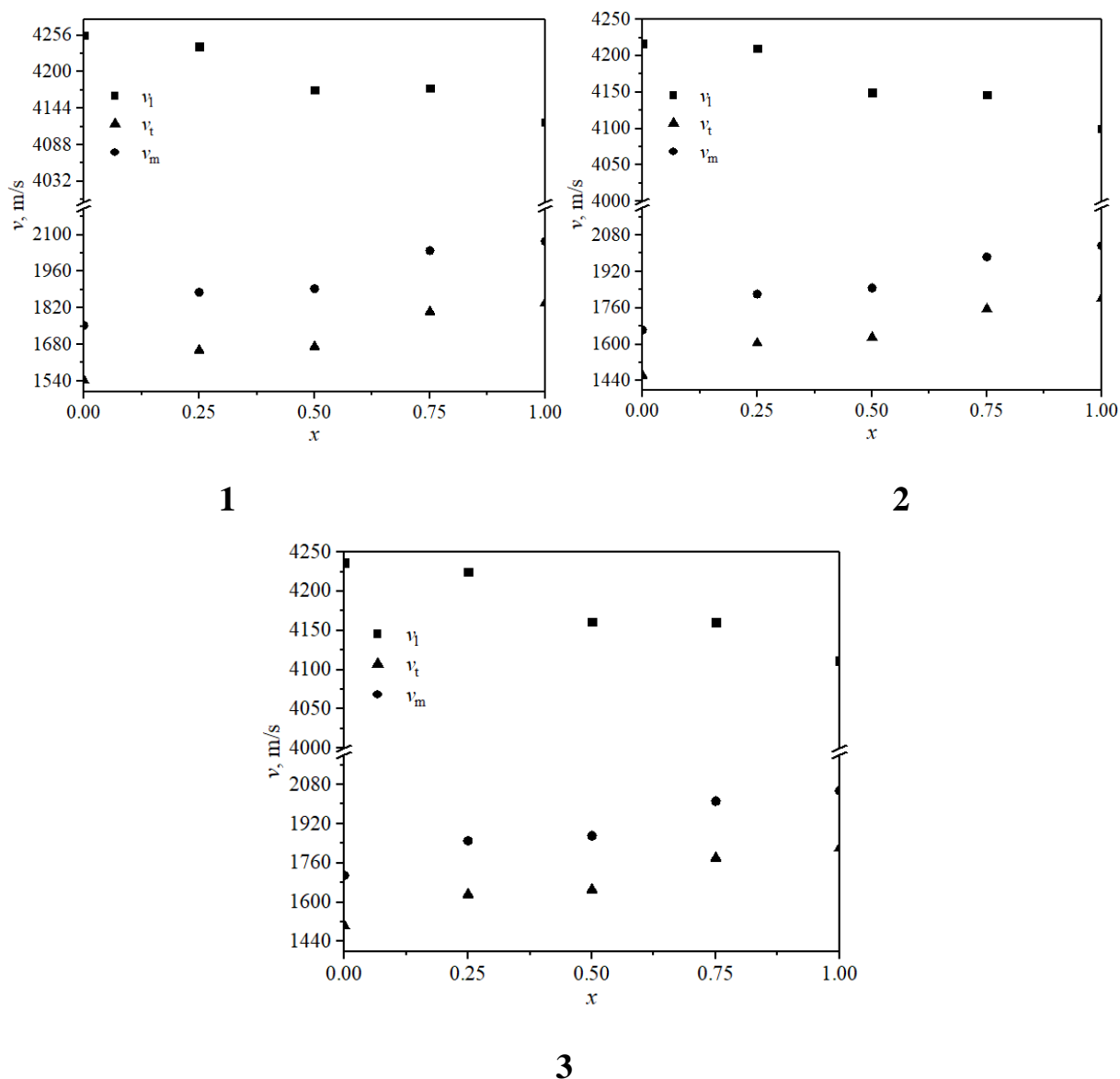


Рисунок 5.11. Концентраційна залежність поздовжньої, поперечної та середньої швидкості пружної хвилі розрахованих з використанням методів 1 – Фойгта (Voigt), 2 – Ройсса (Reuss) та 3 – Хілла (Hill) для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Температуру Дебая можна розрахувати на основі середньої швидкості пружних хвиль за допомогою співвідношення (5.18).

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V_0} \right)^{1/3} v_m \quad (5.18)$$

де N – кількість атомів у суперкомірці $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, V_0 – об'єм суперкомірки, v_m – середня швидкість пружної хвилі (див. рис. 5.11). Середня швидкість пружної хвилі розраховується за співвідношенням (5.19) [121].

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.19)$$

Збільшення вмісту сірки в $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ призводить до збільшення температури Дебая θ_D , отриманої різними методами VRH (рис. 5.12). Розраховане значення температури Дебая θ_D добре узгоджуються з відповідними експериментальними даними для $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Зі збільшенням концентрації сірки спостерігаємо зростання температури Дебая. Експериментальні значення температур Дебая θ_D більш наближені до відповідних розрахованих методом Хілла (див. рис. 5.12). Загалом відмінності температур Дебая θ_D $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ між розрахованими методами VRH та експериментальними значеннями не перевищують 5.7–6.6 %.

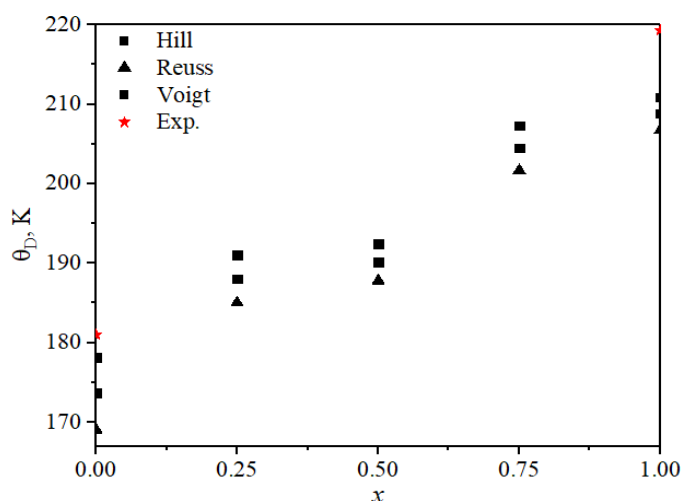


Рисунок 5.12. Концентраційна залежність температури Дебая для твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Пружні властивості ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ розраховано з використання наближення VRH. На основі аналізу коефіцієнта Пуассона та відношення модуль об'ємної пружності до модуля зсуву встановлено, що ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ є пластичними матеріалами. Аналіз коефіцієнт анізотропії Зенера вказує на те, що ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ не є пружно ізотропними матеріалами, але є найбільш жорсткими вздовж осі $\langle 100 \rangle$ куба. Слід очікувати в даних матеріалах усадку при розтягуванні зв'язку на основі аналізу параметра Клеймана. На основі пружних постійних розраховано температуру Дебая, яка зростає із збільшенням концентрації сірки.

5.2. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Електронна енергетична структура та пов'язані з нею властивості твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ були розраховані в рамках теорії функціоналу щільності (DFT) [122]. Враховуючи той факт, що у відповідність до фазової діаграми [68] $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізуються в кубічну структуру при вмісті селену $x \leq 0.4$, а в структурі вюрцит при $x \geq 0.7$, було проведено розрахунки електронної енергетичної структури для високого ($x = 15/16$) та низького ($x = 1/16$) вмісту селену (див. рис. 5.13). Також, взявши до уваги інформацію про те, що компоненти кристалізовані в кубічній структурі (в порівнянні з структурою вюрцит) виявляють кращі фізико-технічні параметри для їх використання в якості матеріалів фотовольтаїки, було зосереджено увагу на твердих розчинах кристалізованих в структурі цинкової обманки. В даних розрахунках використано узагальнене градієнтне наближення (GGA) та обмінно-кореляційний функціонал Пердью–Бурке–Ернцергофа (PBE) [91]. В рамках використовуваного методу для опису електронних хвильових функцій було використано базис плоских хвиль з максимальною кінетичною енергією врахованих плоских хвиль 310 еВ ($4d^{10}5s^2$ для Cd, $5s^25p^4$ для Te і $4s^24p^4$ для атомів Se). Для DFT розрахунків твердого розчину створено суперкомірку $2 \times 1 \times 2$, що містить 32 атома.

Для побудови схеми зони Бріллюена було використано сітку Монхроста-Пака розміром $2 \times 4 \times 2$ [93]. Самоузгоджена збіжність загальної енергії приймалася за 5.0×10^{-7} еВ/атом. Оптимізацію геометрії параметрів решітки та атомних координат проводили з використанням техніки мінімізації Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) з максимальними іонними силами Гелмана – Фейнмана в межах 0.01 еВ/Å, максимальним іонним зсувом в межах 5.0×10^{-4} Å, та максимальним напруженням в межах 0.02 ГПа. Оптимізовані параметри решітки твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ представлені в таблиці 5.2.

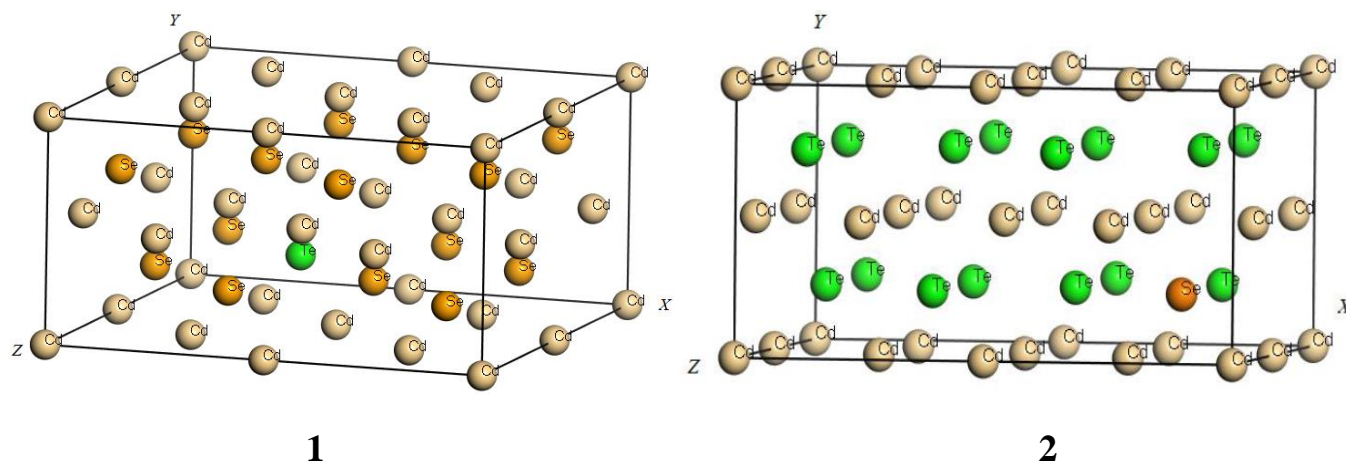


Рисунок 5.13. Вигляд суперкомірки $2 \times 1 \times 2$ твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ (1) та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ (2).

Розрахована електронна енергетична структура $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ представлена на рис. 5.14. В даному випадку, положення рівня Фермі E_F відповідає енергії $E = 0$. Встановлено, що заборонена зона для обох твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ описується прямими зоно-зонними переходами $E_g^{(\text{dir})}$. Таким чином, у цих матеріалах непрямі оптичні переходи, що включають фонони, можуть відбуватися при енергіях фотонів $h\nu > E_g^{(\text{d})}$. Аналогічна ситуація реалізовується у відповідних бінарних сполуках CdSe та CdTe [16, 69].

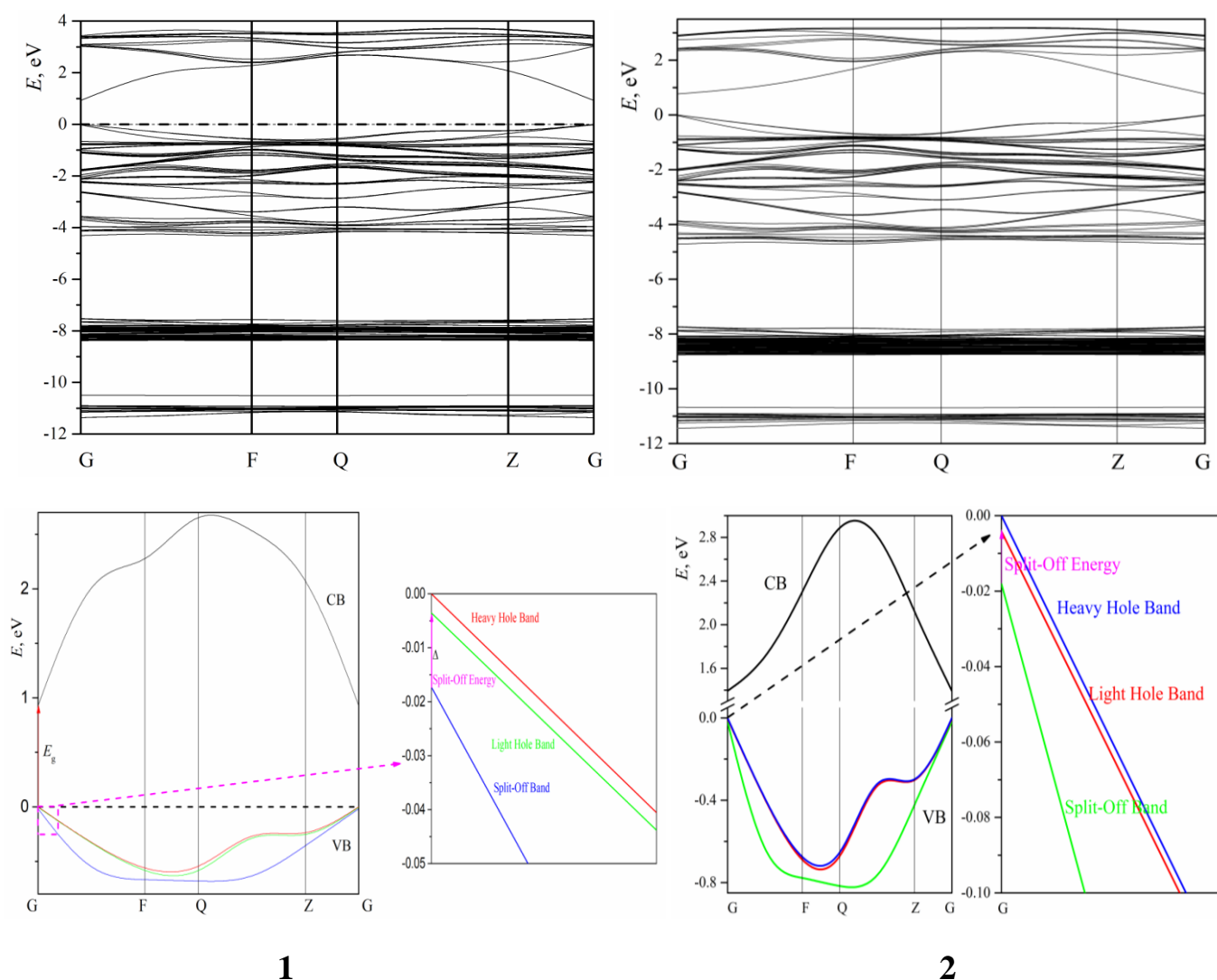


Рисунок 5.14. Електронна енергетична структура твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ (1) та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ (2) (точки зон Бріллюена $\Gamma(\text{G})(0, 0, 0)$, $\text{F}(0, 0.5, 0)$, $\text{Q}(0, 0.5, 0.5)$ та $\text{Z}(0, 0, 0.5)$).

Аналіз теоретичних розрахунків зонно-енергетичного спектра показує, що найменша ширина забороненої зони E_g локалізована в центрі зони Бріллюена (в точці Γ). Розраховане значення E_g для $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ становить $E_g = 0.967$ еВ, що менше за експериментальне значення встановлене для чистого CdSe (~ 1.68 еВ [16]) та $\text{CdTe}_{0.065}\text{Se}_{0.935}$ (1.62 еВ [123]). Розрахункове значення забороненої зони E_g для $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ становить $E_g = 0.767$ еВ. У цьому відношенні відомо, що розрахунки

енергетичних спектрів напівпровідників на основі DFT зазвичай занижують значення E_g [69]. Таким чином, фундаментальний край оптичного поглинання $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ формується прямими міжзонними електронними переходами (така ж ситуація спостерігається і в інших бінарних сполуках групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [69] та див. розділ 4).

Використовуючи експериментальні дані ширини забороненої зони [123], отримали значення оператора «ножиці», рівне 0.653 eV для $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та 0.622 eV для $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ (оператор «ножиці» може бути використаний для порівняння теоретичного та експериментального оптичних спектрів в діапазоні електронних збуджень). Проте, величина оператора «ножиці» для обох ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ є практично однаковою, а загальна величина ширини забороненої зони вказує на зменшення величини E_g для ТРЗ з низьким вмістом селену. Це дозволяє припустити, що в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x < 0.4$ слід очікувати розширення спектральної області поглинання. Як наслідок, даний ефект може призвести до зростання ефективності сонячного елемента на основі даних сполук. Ефективні електронні маси m^* , розраховані на основі отриманих зонно-енергетичних структур твердих розчинів, представлені в таблиці 5.2.

Взаємодія між матрицею господаря (CdSe) та розташованими поруч атомами телуру у випадку $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та між матрицею господаря (CdTe) та розташованими поруч атомами селену у випадку $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$, викликає розщеплення енергії на смуги важкої дірки (HH) та легкої дірки (LH) та спін-орбітальне розщеплення (SO) валентної зони, тоді як зони провідності (CB) залишаються незмінними. Така ж ситуація реалізується в твердому розчині $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ [124]. Крім цього, спостерігається чітка різниця дисперсій зон $E(\mathbf{k})$ між зоною провідності та валентною зоною. Верх валентних зон є більш плоскими, ніж низ зон провідності (рис. 5.14), що обумовлено більшими ефективними масами валентних дірок порівняно з ефективними масами електронів провідності [125].

Розраховані параметри твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ (a – параметри решітки; E_g – ширина забороненої зони; E_{HH} – положення енергетичного рівня, що відповідає важкій дірці у точці Γ ; E_{LH} – положення енергетичного рівня, що відповідає легкій дірці у точці Γ ; Δ – енергія розщеплення в точці Γ ; m_{HH} , m_{LH} , m_{SO} , m_{CB} та μ^ – ефективні маси в точці Γ , що відповідають енергетичним рівням для важкої дірки, легкої дірки, спин-орбітального розщеплення та приведені значення ефективної маси, відповідно).*

Параметр	$\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$	$\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$
a , нм	0.6397	0.6395
E_g , еВ	1.62	1.392
E_{HH} , меВ	0	0
E_{LH} , меВ	-3.55	-4.17
Δ , меВ	13.74	13.93
m_{HH}^{GF}, m_e	0.41	0.43
m_{LH}^{GF}, m_e	0.29	0.11
m_{SO}^{GF}, m_e	0.35	0.34
m_{CB}^{GF}, m_e	0.16	0.08
μ^*, m_e	0.12	0.07

Електронні зони поблизу точки Γ визначаються як [126],

$$E_{SO} = -\Delta E_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{SO}}, \quad E_{LH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{LH}},$$

$$E_{HH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{HH}}, \quad E_e = E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.20)$$

де, ΔE_0 – спін-орбітальне розщеплення, E_g – ширина забороненої зони, m_i позначає відповідні ефективні маси, а \mathbf{k} – хвильовий вектор оцінюється таким чином, що ми знаходимося в параболічному режимі електронної зони, як правило, 0.5% від величини повного хвильового вектора в кожному напрямку. Різні ефективні маси розраховуються із співвідношення,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2} \quad (5.21)$$

де, h – стала Планка, $E(\mathbf{k})$ – залежність енергії смуги E від електронного хвильового вектора \mathbf{k} .

Розраховані ефективні маси представлені в таблиці 5.3. Оскільки CdSe та CdTe є важливими матеріалами для сонячних елементів та електронних пристроїв, їх параметри електронної провідності дуже важливі для практичного застосування. Порівняння наших розрахованих даних ефективної маси для $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ з бінарними сполуками (CdTe та CdSe) показує практично таке ж значення, яке спостерігається для CdSe ($0.13 m_e$ [127, 128]). Саме, тому в подальшому проводити дослідження ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з високим вмістом селену є недоцільним.

Відповідно до теорії напівпровідників [131] питома провідність (σ) матеріалу залежить від рухливості зарядженої частинки (μ),

$$\sigma = nq\mu, \quad (5.22)$$

де q – заряд частинки, а n – концентрація заряджених частинок. Рухливість електронів μ , пов'язану з домішкою i -типу, можна представити наступним співвідношенням [132, 133]:

$$\mu_i = \frac{q\tau_i}{m^*}, \quad (5.23)$$

де τ_i – час релаксації, обернено пропорційний концентрації іонізованої домішки n_i :

$$\tau_i \propto n_i^{-1} T^{3/2}. \quad (5.24)$$

В рівнянні (5.24): T – термодинамічна температура. У цей час рухливість електронів μ задовольняє співвідношення (5.25).

$$\mu_i \propto \frac{qT^{3/2}}{m^* n_i}. \quad (5.25)$$

Таблиця 5.3.

Ефективні маси для CdSe та CdTe у напрямках [100] та [111] для Cd₁₆TeSe₁₅ та Cd₁₆Te₁₅Se у напрямку [010]. Усі маси наведені в одиницях маси вільного електрона m_e).

Сполука	Напрямок	m_{CB}/m_e	m_{HH}/m_e	m_{LH}/m_e	m_{SO}/m_e
CdTe [63, 129]	[100]	0.110	0.600	0.180	0.350
	[111]	0.09	0.40	–	–
CdSe [63, 130]	[100]	0.119	0.820	0.262	–
	[111]	0.11	0.45	–	–
Cd ₁₆ TeSe ₁₅	[010]	0.16	0.41	0.29	0.35
Cd ₁₆ Te ₁₅ Se	[010]	0.08	0.43	0.11	0.34

Аналіз рівняння (5.22) і (5.25) показує, що рухливість і провідність електронів зростає з підвищенням температури ($\mu_i \sim T^{3/2}$) та зменшенням ефективною маси, і зменшується зі збільшенням концентрації носія ($\mu_i \sim n_i^{-1}$). Також, з таблиці 5.2 та 5.3 можемо спостерігати, що величина ефективною маси для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, з низьким вмістом селену, зменшується. Це дозволяє припустити, що формування ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x < 0.4$ (межа концентрацій визначається за діаграмою стану для даного ТРЗ, див. обговорення вище) та кристалізованого в кубічній структурі, дозволяє очікувати покращення оптико-електронних властивостей в порівнянні з бінарною сполукою CdTe .

Врахувавши вище викладені міркування можна припустити, що є найбільш перспективними в прикладному використанні є ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x < 0.4$, який кристалізований в структурі цинкової обманки. Деталізований аналіз їх електронного енергетичного спектру приведено на рис. 5.15(1). Як видно з рис. 5.15(1), залежність $E_g(x)$ ширини забороненої зони від вмісту селену вказує на спадний характер. Крім того, стандартна лінійна функція ($R^2 \approx 0.9857$) не є найкращою моделлю при описі концентраційної залежності $E_g(x)$ для системи $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з $x < 0.4$ (див. рис. 5.15(1)). Помітно вищу збіжність було встановлено з квадратичної функції ($R^2 \approx 0.9907$).

Відхилення концентраційної залежності $E_g(x)$ від лінійної функції може бути пояснено надлишком носіїв заряду у відповідності до співвідношення (5.26).

$$\Delta E_g = \frac{h^2 (3\pi^2 n_*)^{3/2}}{8\pi^2 m^*}, \quad (5.26)$$

де m^* – ефективна маса електрона в зоні провідності, h – стала Планка, n_* – концентрація носіїв. На підставі рівняння (5.26) можна оцінити концентрацію носіїв заряду в розчинах $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, яка приведена на рис. 5.16.

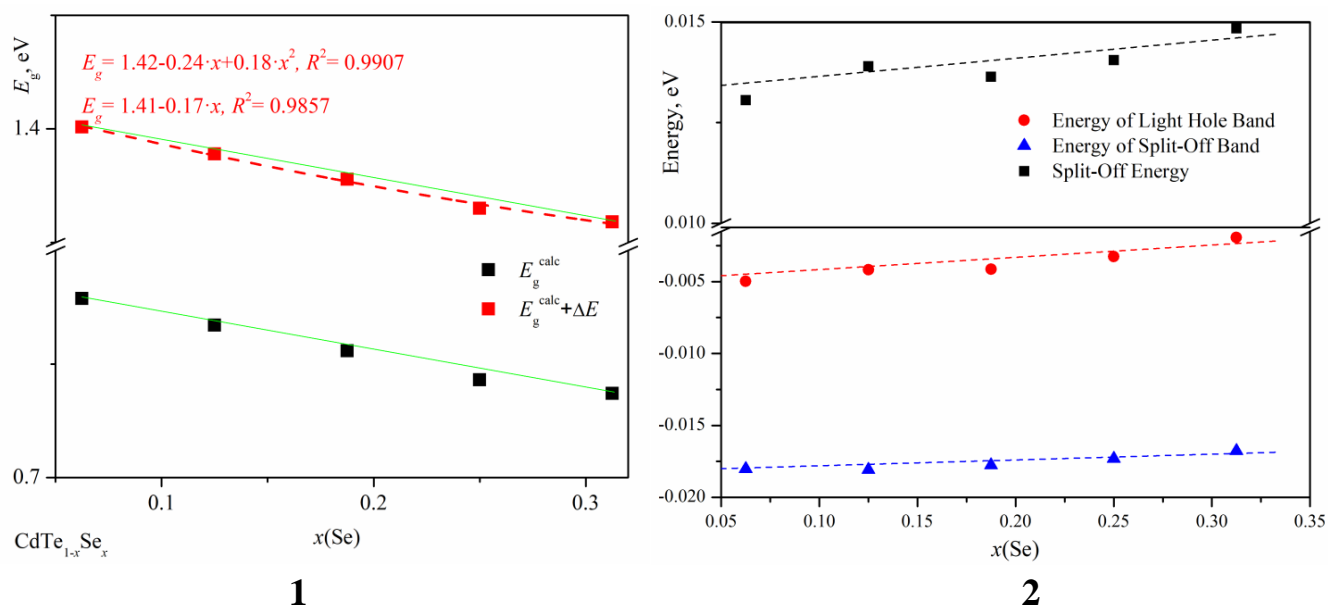


Рисунок 5.15. Концентраційні залежності $E_g(x)$ забороненої зони (1) та концентраційні залежності положень енергетичних зон (2) в CdTe_{1-x}Se_x визначені з розрахунків *ab initio*.

На рис. 5.16 видно, що концентрація носіїв n_* зростає зі збільшенням вмісту селену x . Знову ж таки, квадратична функція, використана раніше для опису поведінки забороненої зони, не є найкращою моделлю при підгонці концентраційної залежності $n_*(x)$ для системи CdTe_{1-x}Se_x ($R^2 \approx 0.966$). Значно вище значення збіжності залежності $n_*(x)$ спостерігається для однократно експоненціальної функції $R^2 = 0.99806$.

Для всіх структур очевидна чітка різниця анізотропій для дисперсій валентної зони та зони провідності $E(\mathbf{k})$. Верхня частина валентної зони більш плоска, а зона провідності демонструє вищу дисперсію. Це пов'язано з тим, що дірки мають меншу рухливість, ніж електрони. Верх валентної зони в основному утворений p -аніонами (Se/Te) і s -катіонними (Cd) станами, а низ зони провідності утворений p -катіонними станами [134, 135]. Заміщення телуру селеном призводить до збільшення ефективних мас окремих дірок і електронів, що встановлено з аналізу дисперсії $E(\mathbf{k})$ (див. рис. 3.13). Така поведінка зумовлена відомою оберненою залежністю дисперсії

$E(\mathbf{k})$ (див. співвідношення (5.21)). Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для смуг уздовж напрямків Γ -F та Γ -Z BZ.

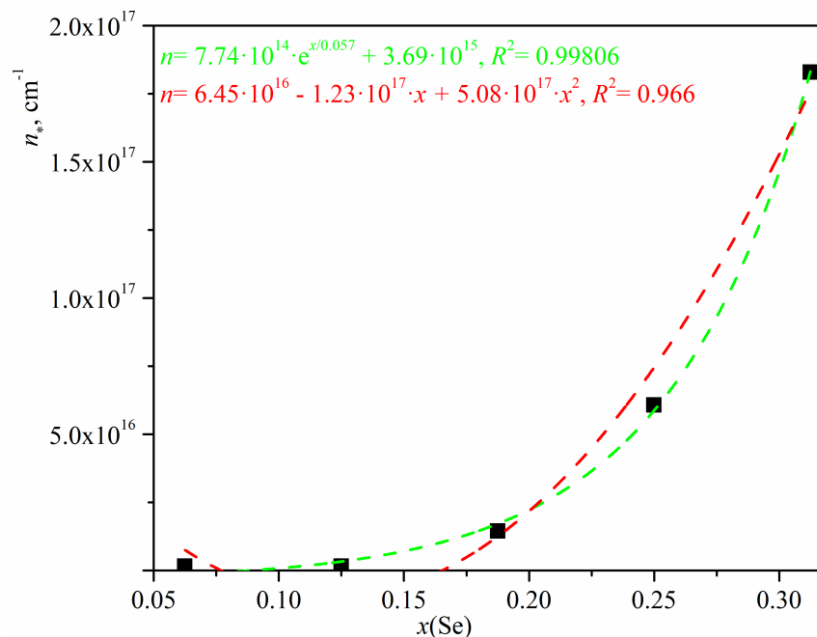


Рисунок 5.16. Залежності концентрації вільних носіїв n^* від вмісту селену x для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, розраховані за допомогою співвідношення (5.26). Пунктирні лінії відповідають функціональним залежностям, наведеним у легенді.

Досліджено трансформацію електронної енергетичної структури ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі. Проведено дослідження для низького та високого вмісту селену в ТРЗ, а саме для зразків $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$. Порівняльний аналіз отриманих результатів з даними для бінарних сполук вказує на неефективність використання матеріалів з високим вмістом селену ($\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$) в якості поглинаючого шару сонячного елемента. Натомість, результати для ТРЗ $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ вказують на розширення спектральної області поглинання, що повинно призвести до підвищення ефективності роботи сонячного елемента на основі даних сполук (ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ $x < 0.4$).

Для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ $x < 0.4$ було показано, що ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням концентрації селену в сполучі. Найменша заборонена

зона прямого типу для всіх досліджуваних сполук. Концентраційна залежність ширини забороненої зони може бути задовільно описана квадратичною залежністю. Концентрація n^* вільних носіїв заряду в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізованих в кубічній структурі повинна становити $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для $x=5/16$ (за умови відсутності дефектних утворень в сполуці).

5.2.1. Оптичні властивості ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Враховавши аналіз викладений в попередньому пункті, було проведено розрахунок основних оптичних властивостей ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Показник заломлення n тісно пов'язаний з електронними властивостями та зонною структурою матеріалу. Відомо багато емпіричних зв'язків між показником заломлення n та шириною забороненої зони E_g [40–43] (3.3)–(3.6). Розраховані значення n за допомогою різних моделей наведені в таблиці 5.4 (розрахована ширина забороненої зони E_g для $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ включає оператор “ножиць”). На основі значень n , розрахованих з різних співвідношень, для твердих розчинів $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ було визначено високочастотну діелектричну проникність (3.7) та енергію зв'язку екситона E_b (5.27).

$$E_b = 13.6 eV \frac{\mu}{\epsilon_\infty^2} \quad (5.27)$$

де μ – зведена ефективна маса (для розрахунку μ використовувались маси електронна та важкої дірки: $\mu = \frac{m_e \cdot m_{HH}}{m_e + m_{HH}}$ які приведені в таблиці 5.2), а ϵ_∞ – високочастотна діелектрична проникність.

Порівняння різних методів розрахунку показника заломлення з експериментальними результатами показує найкращу кореляцію з моделлю Мосса та

Ерве-Вандамме (таблиця 5.4). Розраховане значення енергії зв'язку екситону E_b для $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ добре узгоджується з експериментальними результатами для кубічної фази CdSe [136]. Аналогічно значення енергії зв'язку екситону E_b для $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$ добре узгоджується з експериментальними результатами для кубічної фази CdTe [137].

Таблиця 5.4.

Показник заломлення n , діелектрична проникність ϵ_∞ та енергія зв'язку екситону E_b для ТРЗ $\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$ та $\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$.

Модель	Трипаті	Мосса	Равіндра	Ерве-Вандамме	Експериментальні дані для CdSe (CdTe)
$\text{Cd}_{16}\text{TeSe}_{15}$					
n	3.10	2.77	3.08	2.85	~2.82 [138]
ϵ_∞	9.61	7.67	9.48	8.12	9.53 [139]
E_b , меВ	17.67	27.74	18.16	24.75	16±1.5 [136]
$\text{Cd}_{16}\text{Te}_{15}\text{Se}$					
n	3.28	2.87	3.22	2.97	2.9511 [140]
ϵ_∞	10.78	8.26	10.37	8.82	7.15±0.05 [109]
E_b , меВ	8.19	13.95	8.84	12.23	15 [141]

Концентраційні залежності показника заломлення та високочастотна діелектрична проникність приведено на рис. 5.17. Для обох параметрів спостерігаємо аналогічну поведінку в незалежності від вибору моделі розрахунку, а саме монотонне зростання із збільшенням селену в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

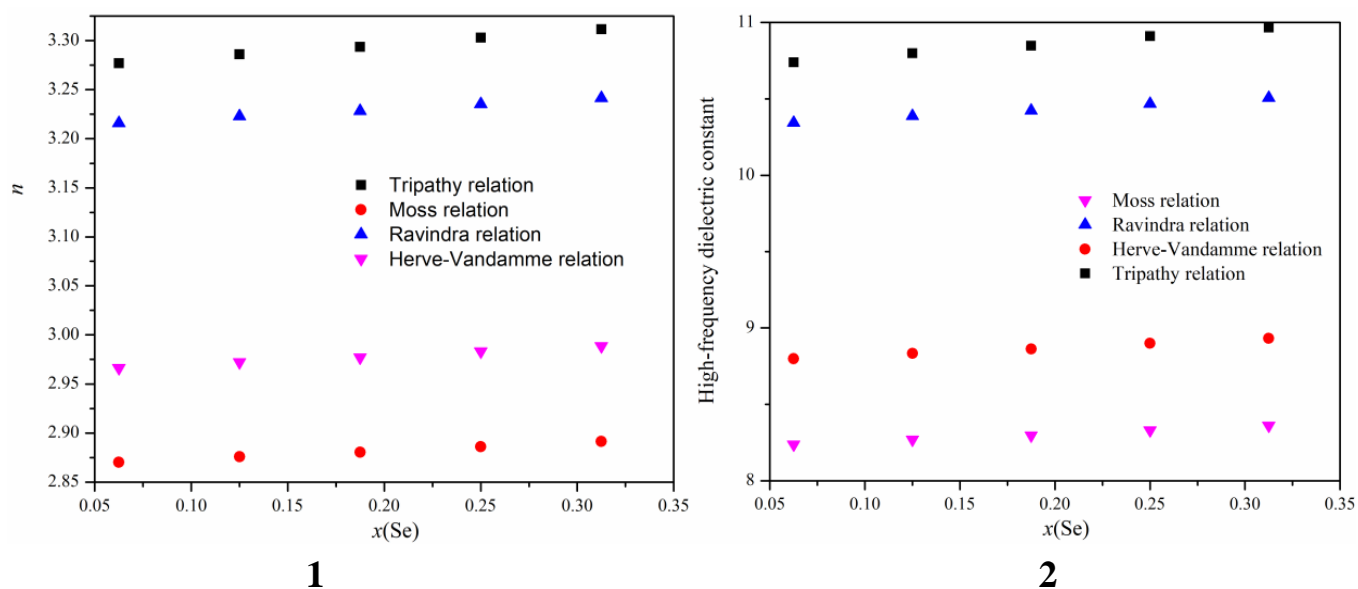


Рисунок 5.17. Концентраційні залежності показника заломлення (1) та високочастотної діелектричної проникності (2) в $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Розраховано концентраційну залежність показника заломлення та високочастотної діелектричної проникності, які вказують на зростаючу тенденцію із ростом вмісту селену в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

5.2.2. Пружні постійні ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Розраховані пружні константи C_{ij} твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) представлені на рис. 5.18 та були визначені у відповідності до рівнянь (5.5). Межі концентраційної залежності обумовлені практичним використанням ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ та розривом області гомогенності для концентрацій селену більше $x=0.4$ (див. обговорення вище).

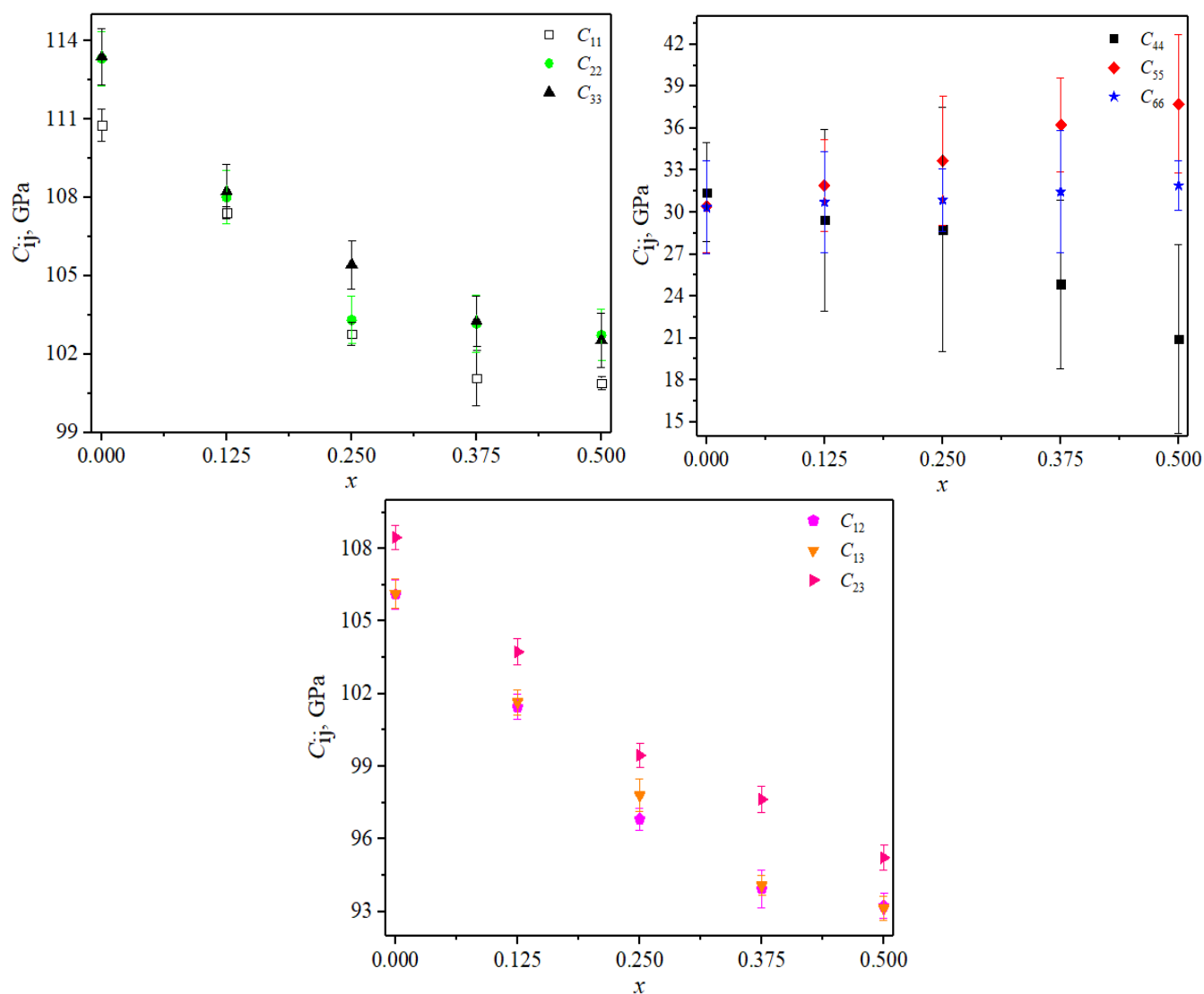


Рисунок 5.18. Концентраційна залежність пружних постійних для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Модулі пружності (модуль об'ємної пружності (bulk modulus) B , модуль Юнга (Young's modulus) Y , модуль зсуву (shear modulus) G і коефіцієнт Пуассона (Poisson's ratio) ν) ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ було визначено методами Фойгта–Ройсса–Хілла [115] (див. рис. 5.19) з використанням співвідношень (5.6)–(5.12).

Варто зазначити, що значення параметрів Y і G монотонно зростають із вмістом Se (аналогічно до випадку з ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$) в незалежності від вибору методу розрахунку (Фойгта–Ройсса–Хілла). Проте, модуль B зменшується зі збільшенням

концентрації селену в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Модуль стиснення визначає опір середовища рівномірному стисненню. Отже, зменшення B із включенням CdSe дозволяє припустити, що твердий розчин $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ стає більш стисливим. Зростання Y дозволяє припустити, що досліджуваний матеріал стає більш стійким до вигину, або деформації під дією прикладеної сили. А зростаюча тенденція модуля G вказує на те, що цей матеріал стає більш жорстким з ростом вмісту CdSe компоненти.

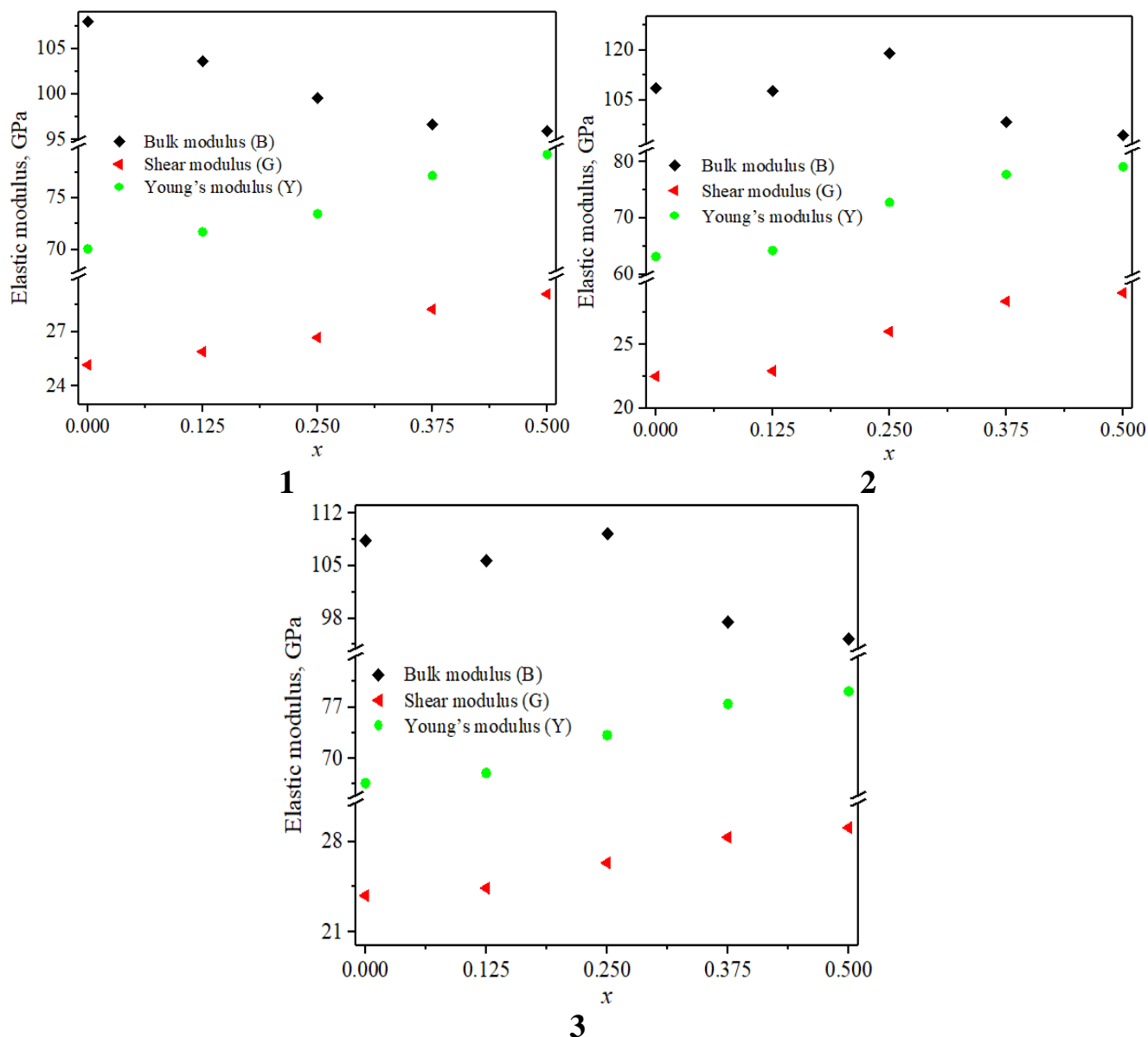


Рисунок 5.19. Концентраційна залежність пружних модулів розрахована з використанням методів 1 – Фойгта (Voigt), 2 – Ройсса (Reuss) та 3 – Хілла (Hill) для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Відповідно до критеріїв еластичності, матеріал є крихким (пластичним), якщо співвідношення B/G менше (більше) ніж 1.75. Розраховані значення B/G твердого розчину $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ значно вище 1.75 (див. рис. 5.20), це дозволяє припустити, що досліджувані матеріали, ймовірно, повинні поводитися пластично.

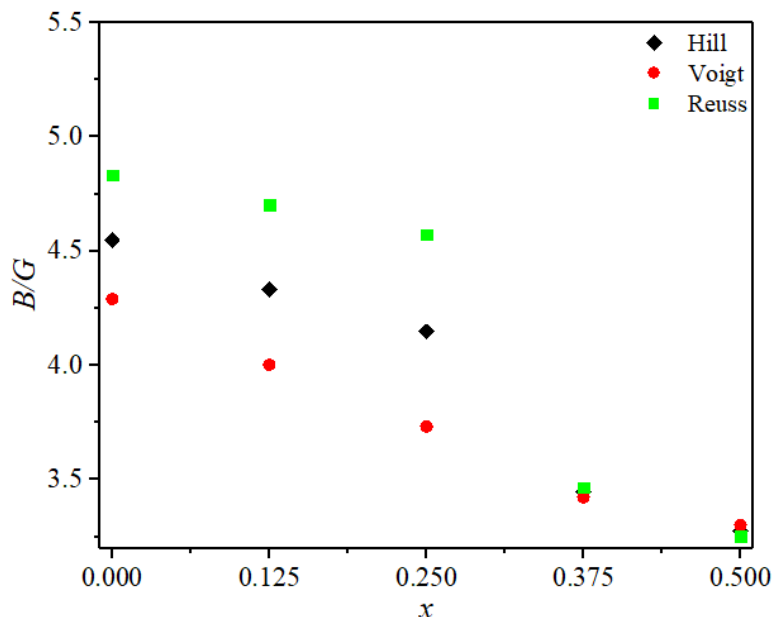


Рисунок 5.20. Концентраційна залежність відношення B/G для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Коефіцієнт Пуассона було розраховано з використанням співвідношення (5.13) і представлено на рис. 5.21. Розрахований коефіцієнт Пуассона σ для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ перевищує значення 0.36 ($\sigma > 1/3$). Це дозволяє зробити висновок, що досліджувані сполуки повинні поводитись пластично під дією деформацій.

Коефіцієнт анізотропії Зенера (Zener) (див. рис. 5.22) було визначено з використанням рівняння (5.14). Встановлено, що даний параметр $A \gg 1$ для всіх ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Це дозволяє припустити, що дані сполуки є найжорсткішими уздовж діагоналі $\langle 111 \rangle$.

На основі параметра Клеймана (ζ) (розрахований у відповідності до співвідношення (5.15)) було встановлено, що в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ повинна проявлятися мінімізація розтягу зв'язку (див. рис. 5.22).

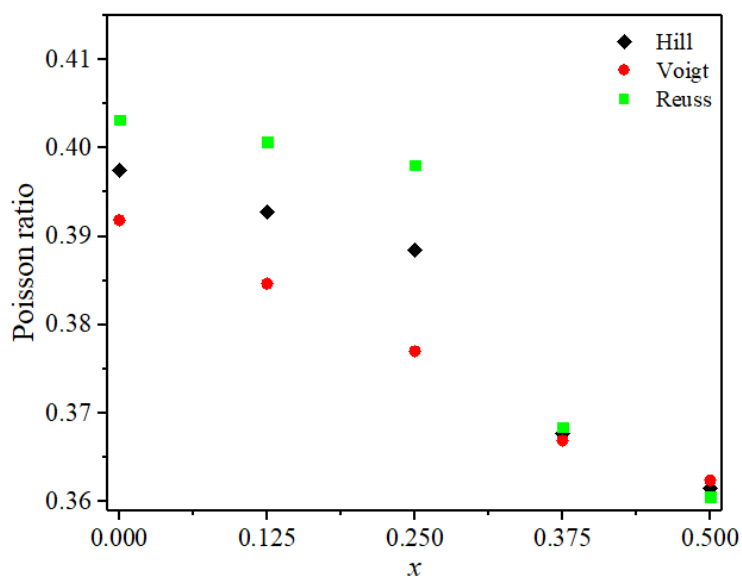


Рисунок 5.21. Концентраційна залежність коефіцієнта Пуассона для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

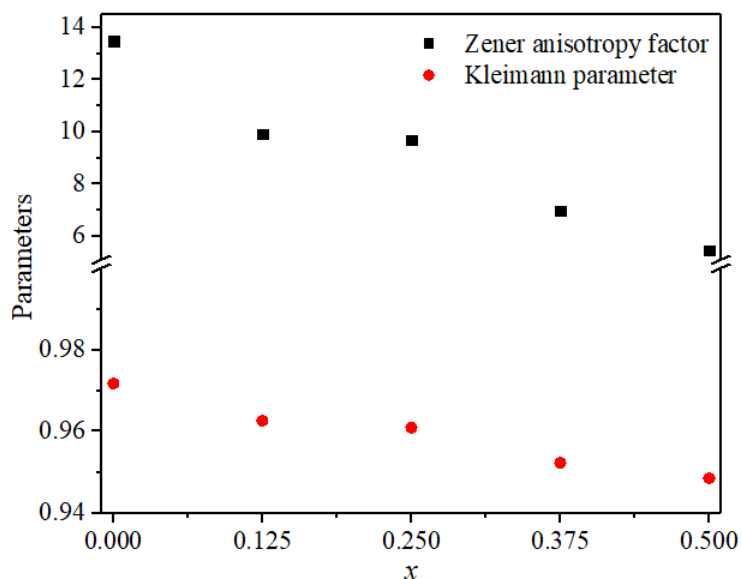


Рисунок 5.22. Концентраційна залежність коефіцієнта анізотропії Зенера та параметра Клеймана для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

За значеннями отриманих модулів пружності було визначено поздовжню і поперечну швидкості пружної хвилі (v_l і v_t) з використанням співвідношень (5.16) та (5.17), відповідно [121]. Середня швидкість (v_m) пружної хвилі розраховується з

використанням співвідношенням (5.19). Концентраційні залежності швидкостей пружних хвиль $v_i(x)$ ($i= l, t, m$) для $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ приведено на рис. 5.23.

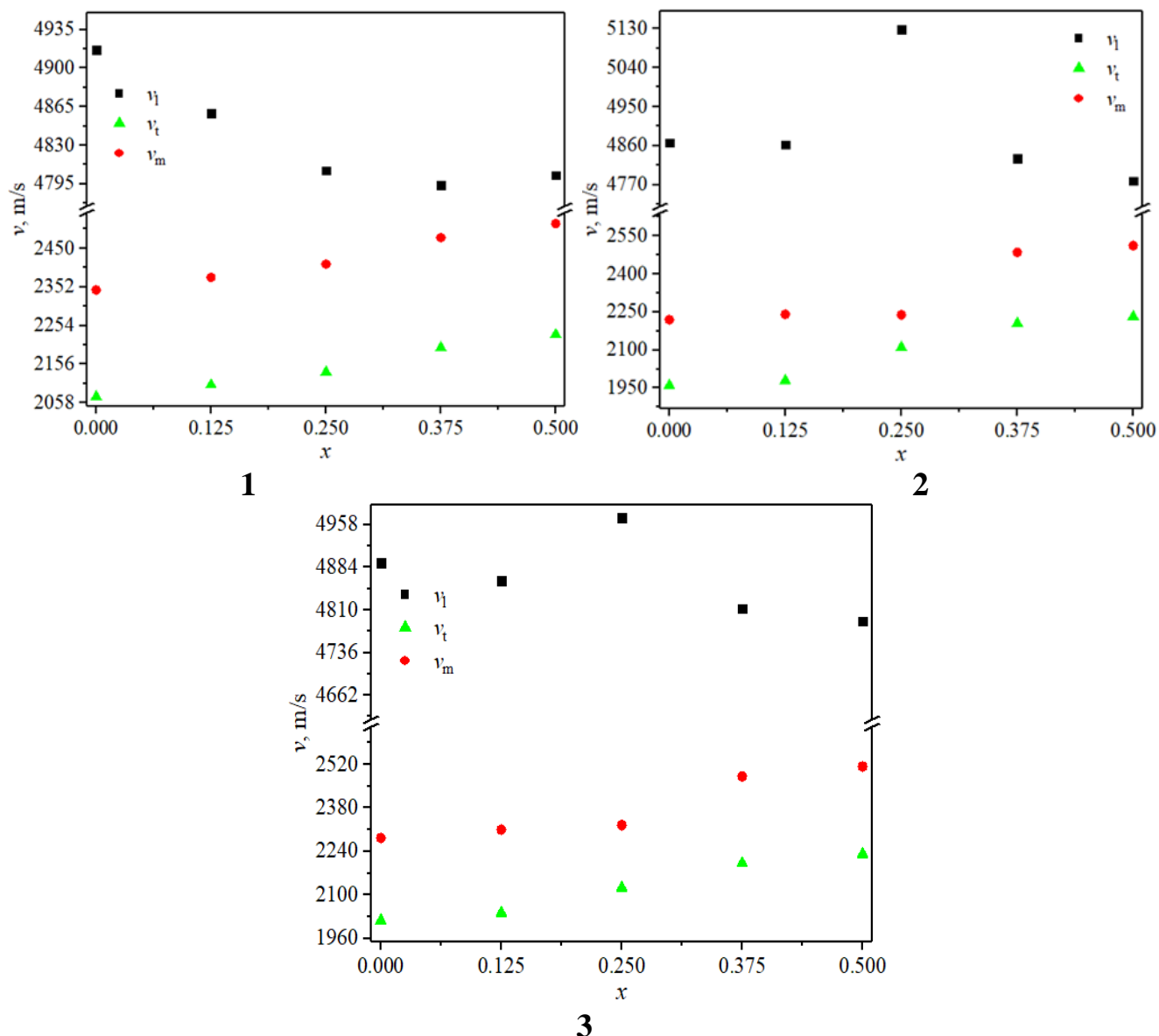


Рисунок 5.23. Концентраційна залежність поздовжньої, поперечної та середньої швидкості пружної хвилі розрахованих з використанням методів 1 – Фойгта (Voigt), 2 – Ройсса (Reuss) та 3 – Хілла (Hill) для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Концентраційна залежність швидкості поздовжньої пружної хвилі v_l зменшується зі збільшенням концентрації селену x в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Інша поведінка спостерігається для поперечної та середньої пружної хвилі: ці швидкості, v_t та v_m , зростають зі збільшенням вмісту селену.

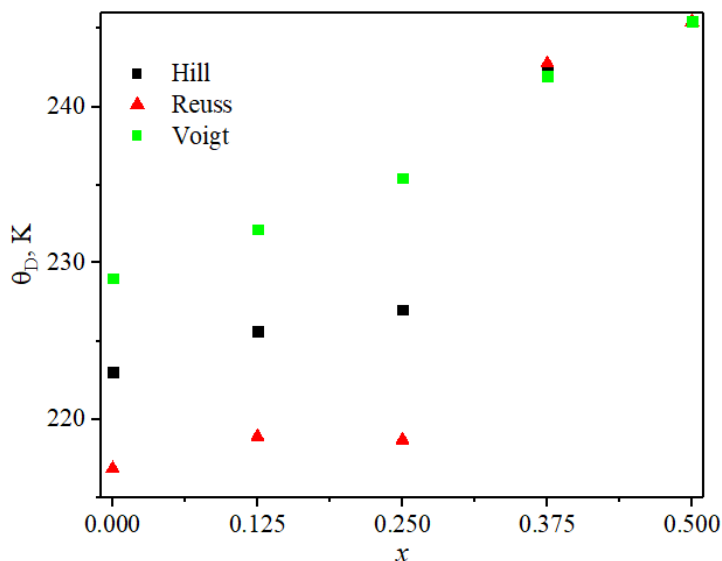


Рисунок 5.24. Концентраційна залежність температури Дебая для твердих розчинів $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Температура Дебая була розрахована на основі середньої швидкості звуку з використанням рівняння (5.18). Збільшення вмісту селену x в ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ призводить до збільшення температури Дебая θ_D , отриманої різними методами VRH (див. рис. 5.24).

Як підсумок, в таблиці 5.5 приведено порівняльний аналіз отриманих результатів розрахунків пружних властивостей з відомими фундаментальними фізичними властивостями (які аналізуються в даному пункті). Отримані значення показують незначне відхилення від відомих експериментальних і теоретичних результатів.

Відповідно до правила Францевича та значення коефіцієнта Пуассона встановлено, що досліджувані матеріали є пластичними. Коефіцієнт анізотропії Зенера показує зростаючу тенденцію з ростом вмісту селену в ТРЗ. Виявлено, що ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ є пружно ізотропними матеріалами з рівномірною деформацією у всіх напрямках. На основі пружних постійних розраховано концентраційну залежність температури Дебая, яка зростає із ростом вмісту селену в ТРЗ.

Кореляційний аналіз розрахованих пружних параметрів для твердих розчинів CdTe_{1-x}Se_x. Жирним шрифтом виділено експериментальні дані.

Параметр	x	Дані розрахунки	Літературні відомості
B/G	$x=0$	4.55	2.67/LDA+ U [142]
	$x=0.25$	4.15	2.88
	$x=0.5$	3.28	3.29
σ	$x=0$	$\sigma_H=0.40$	0.33/LDA+ U [142], 0.41 [143]
		$\sigma_R=0.39$	$\sigma_H=0.354, \sigma_R=0.364$ /LDA [135]
	$x=0.25$	$\sigma_H=0.39$	0.34/LDA+ U [142]
		$\sigma_R=0.38$	$\sigma_H=0.360, \sigma_R=0.371$ /LDA [135]
	$x=0.5$	$\sigma_H=0.36$	0.35/LDA+ U [142]
		$\sigma_R=0.36$	$\sigma_H=0.362, \sigma_R=0.375$ /LDA [135]
ν_b, m/s	$x=0$	4866.82-4916.47	3343.93/LDA [135] 3020 ([100]), 3440 ([111]) [144]
	$x=0.25$	4807.09-5127.91	3408.36
	$x=0.5$	4803.15-4778.56	3512.18
ν_b, m/s	$x=0$	1959.96-2073.34	1589.38/LDA [135] 1860 ([100]), 1450 ([111]) [144]
	$x=0.25$	2110.04-2135.89	1592.62
	$x=0.5$	2231.54-2231.37	1629.39
θ_D, K	$x=0$	216.8-229	165.96/LDA [17], 295.6 (298 K) [106]
	$x=0.25$	218.7-235.5	168.96
	$x=0.5$	245.5	175.679

5.3. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Розрахунки енергетичних властивостей зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ проводили в рамках DFT. Для опису обміннокореляційних властивостей кристалів використано наближення GGA+PBE. Електронні енергії та щільності станів визначено з рівняння Кона–Шема. Для опису іонних потенціалів використано ультратрам’які псевдо потенціали Вандербільта. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеперлі–Алдера та вираз Гелл-Мана–Бракнера у границі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду.

Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}} = 280$ еВ. Збіжність загальної енергії становила близько $5 \cdot 10^{-6}$ еВ/атом. Електронна конфігурація для атомів є такою: Cd — $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$, Mn — $[\text{Ar}] 3d^54s^2$, Te — $[\text{Kr}] 5s^25p^4$, де стани $[\text{Kr}]$, $[\text{Ar}]$ належать до остова. Розрахунок проводились для елементарної комірки $1 \times 1 \times 1$ та надгратки $2 \times 1 \times 1$ побудованої на основі елементарної комірки. Інтегрування за зоною Бріллюена виконувалося по сітці з $2 \times 2 \times 2$ та $2 \times 1 \times 2$ \mathbf{k} -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста–Пака. Спінові ступені вільності електронів було враховано. Зонно-енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками BZ у зворотному просторі: $\Gamma(0;0;0)$, $F(0;0.5;0)$, $Q(0;0.5;0.5)$, $Z(0;0;0.5)$. Моделі ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ формували з об’ємного монокристалу CdTe, де атоми Cd почергово заміщали на атоми Mn. Жодних дефектних утворень (вакансії чи міжвузлового включення) не було враховано.

На рис. 5.25 та 5.26 наведено повну зонну енергетичну діаграму ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ уздовж високосиметричних ліній BZ для спіну вгору та вниз, відповідно. В даному випадку енергія відрахована від рівня Фермі (його положення відповідає точці 0 еВ). Аналіз показує, що найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Отже, кристал характеризується

прямою забороненою зоною. Положення E_v (вершини валентної зони), E_c (дна зони провідності) та значення E_g (ширини забороненої зони) наведено в таблиці 5.6.

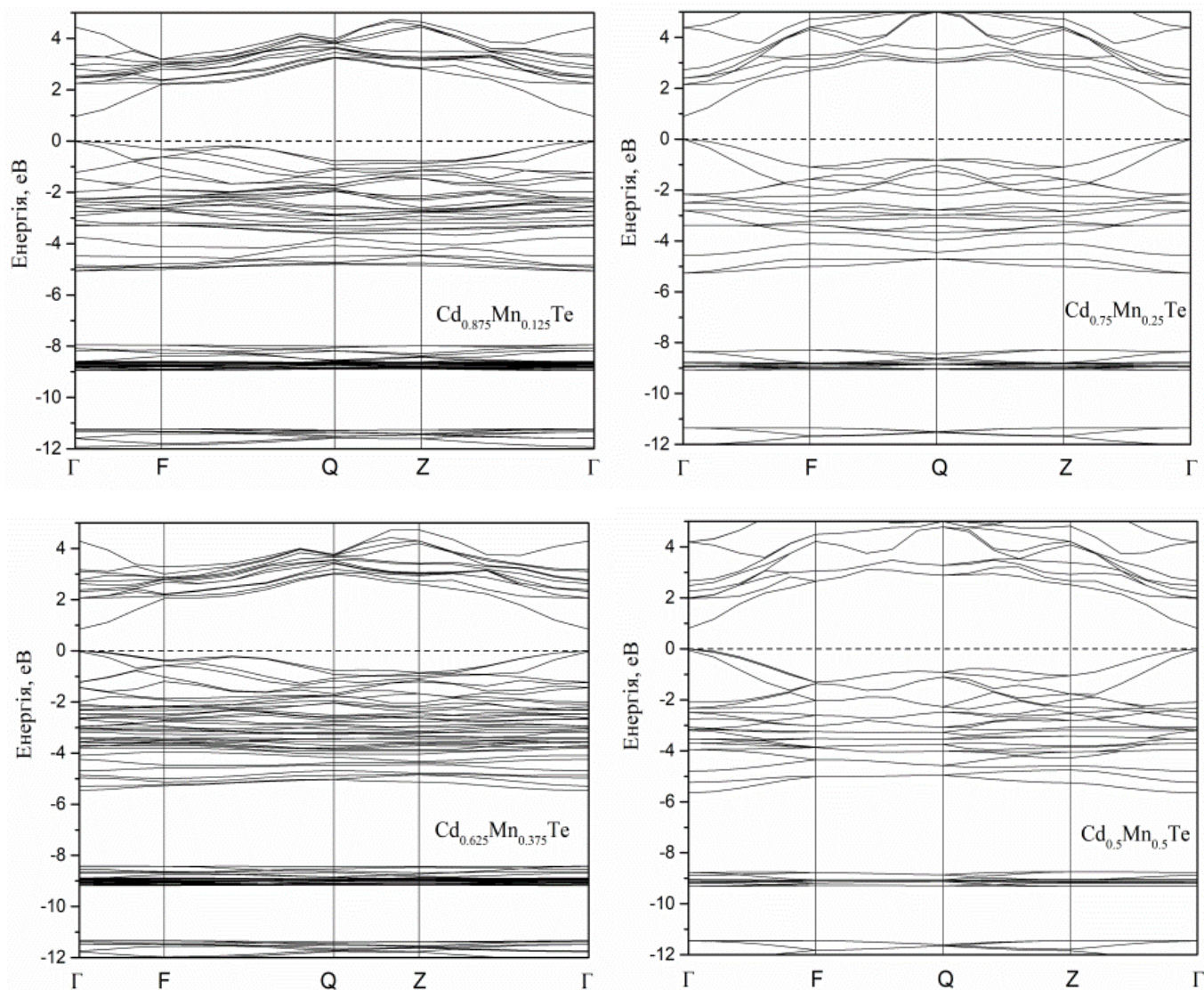


Рисунок 5.25. Електронні енергетичні діаграми для ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (спін \uparrow).

Крім того, для всіх досліджених кристалічних твердих розчинів можна побачите чітку анізотропію між зоною провідності та забороненою зоною $E(\mathbf{k})$. Вершина валентної зони є більш пологою і вказує на нижчу провідність дірок в порівнянні із провідністю електронів. Це викликано тим, що дірки мають дещо меншу рухливість відносно електронів. Заміна кадмію на атоми мангану призводить до збільшення обернених ефективних мас дірок та електронів, що відображається з

аналізу дисперсії $E(\mathbf{k})$ на рис. 5.25 та 5.26 та зростання провідності. Така поведінка обумовлена концентраційною залежністю дисперсії $E(\mathbf{k})$ (відповідно, обернена ефективна маса - $d^2E(\mathbf{k})/dk^2$). Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для смуг у напрямку Γ -F і Γ -Z BZ.

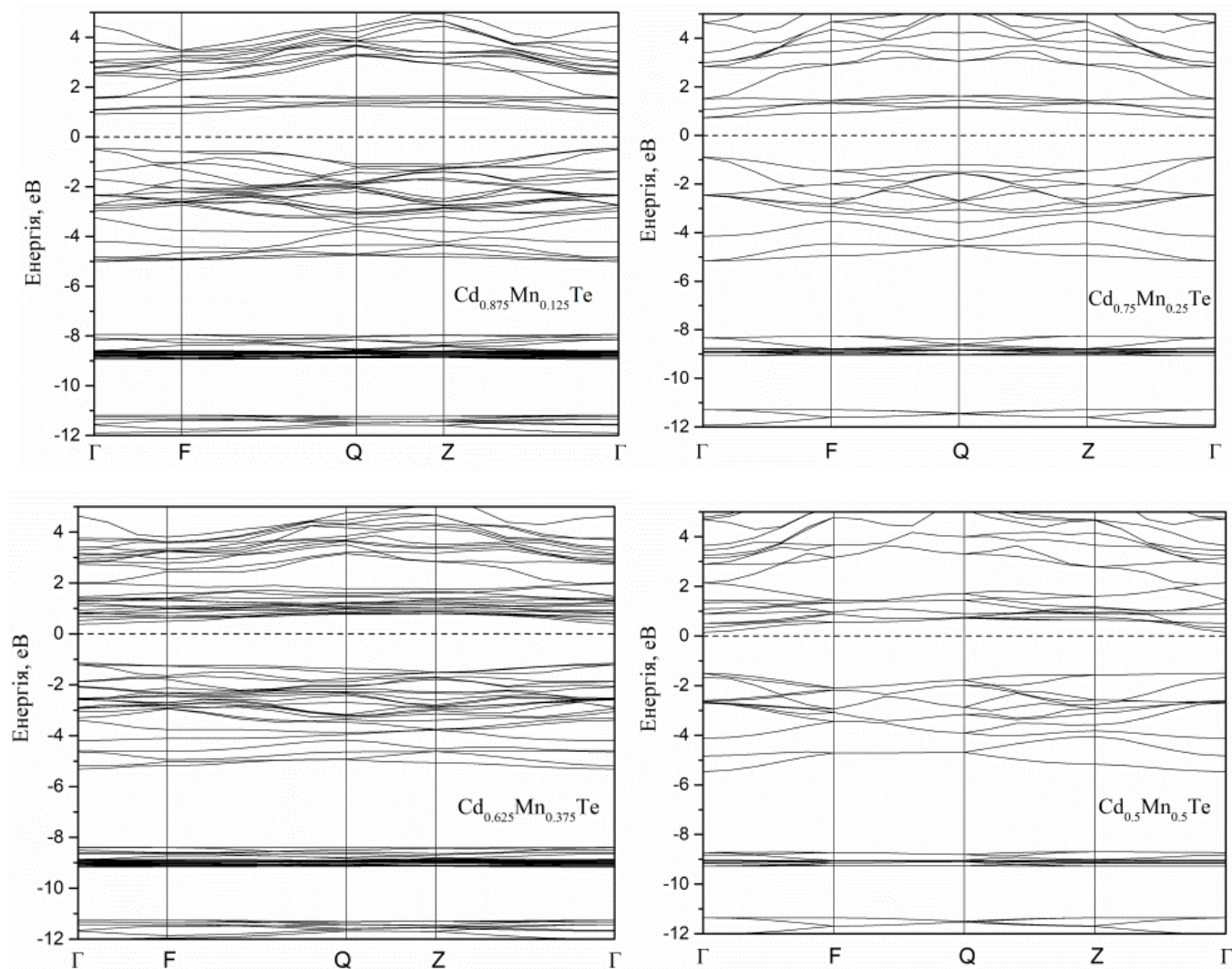


Рисунок 5.26. Електронні енергетичні діаграми для ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (спін \downarrow).

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної щільності станів (рис. 5.27 та 5.28) та парціальних внесків окремих зон в електронну щільність дав змогу визначити генезис зони провідності та валентних зон сполук ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0.5$). Слід зазначити, що суттєвих відмінностей в щільності станів ТРЗ для концентрацій $x=0.125; 0.25; 0.375$ та 0.5 не спостерігається.

Положення енергетичних рівнів для ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (без врахування оператора «ножиць» $\Delta E = 1.2525 \text{ eV}$).

x	E_g , eВ	E_v (спін \uparrow), eВ	E_c (спін \uparrow), eВ	E_v (спін \downarrow), eВ	E_c (спін \downarrow), eВ
0.125	0.41	0	0.96	-0.45	0.92
0.25	0.73	0	0.90	-0.90	0.73
0.375	0.69	0	0.85	-1.15	0.38
0.5	0.85	0	0.81	-1.50	0.16

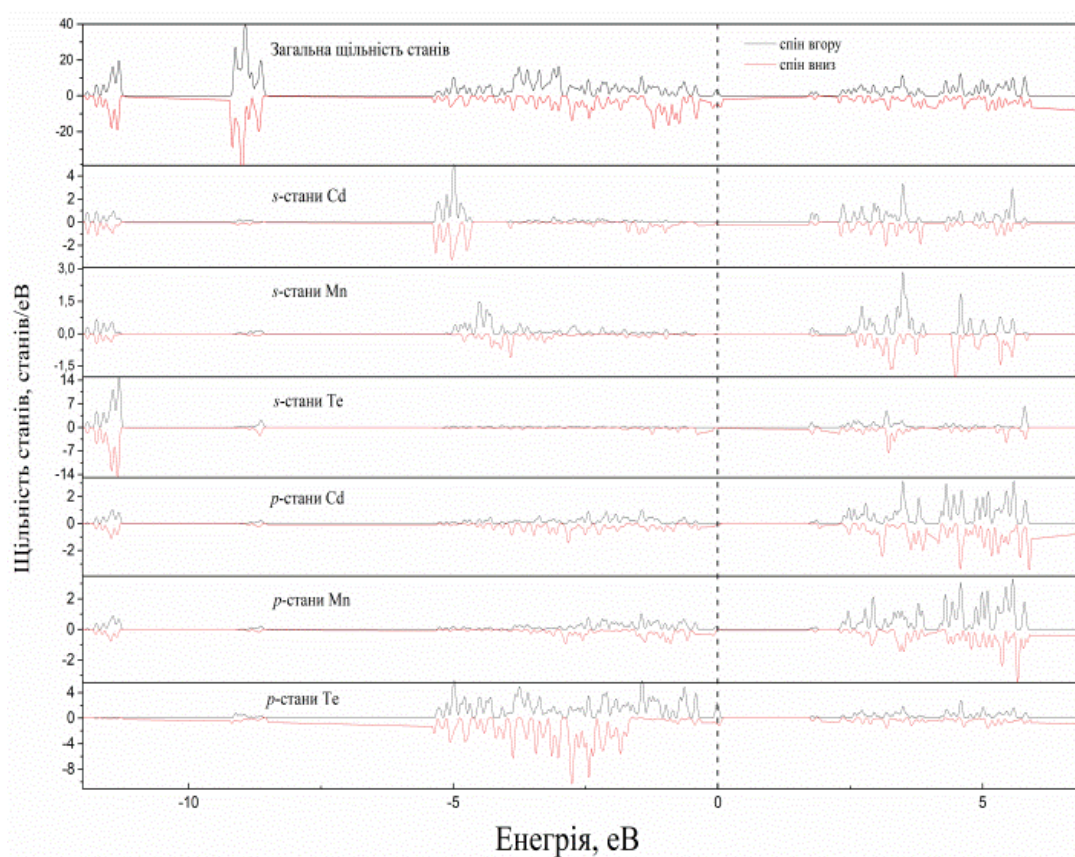


Рисунок 5.27. Електронна щільність станів ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $x = 0.5$.

Найнижчі зони від -12 до -10 eВ сформовані s - станами телуру та s -, p - станами кадмію/мангану. Формування наступних зон, що диспергують біля енергетичної мітки від -8 до -7 eВ, відбувається від внесків d - станів Cd. Вершина

валентного комплексу є практично сформована з p - станів Te та p - станами Cd. Натомість, дно зони провідності, в основному, сформовано p - станами Te і Cd/Mn з підмішуванням s - станів усіх елементів (Cd, Mn, Te). Враховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичних спектрів та щільності станів можна припустити, що найменшу заборонену щілину в ТРЗ формують прямі s – p переходи.

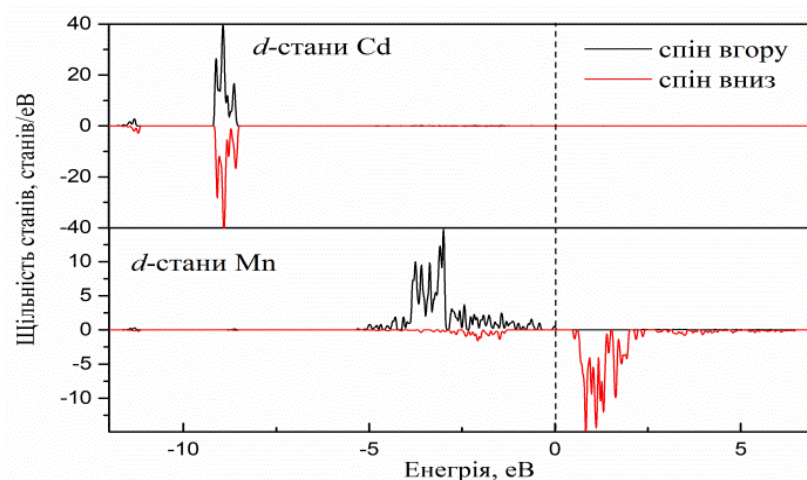


Рисунок 5.28. Парціальна щільність d - станів, визначена із електронних енергетичних діаграм для ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $x=0.5$.

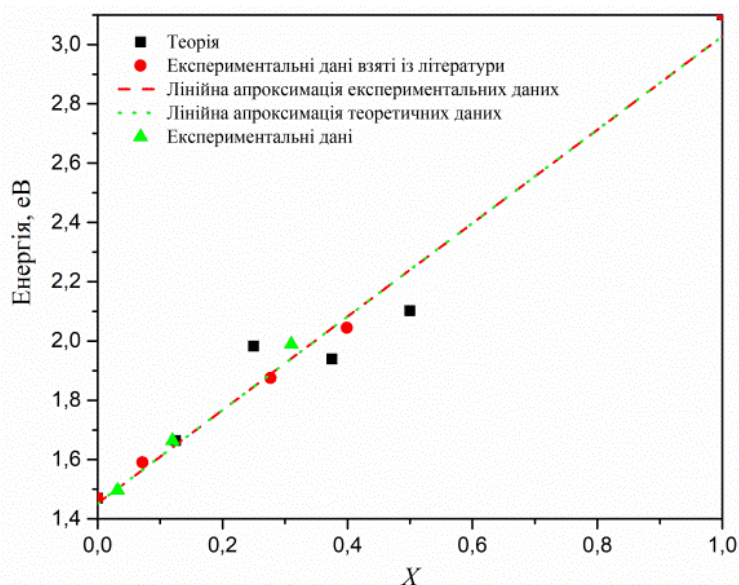


Рисунок 5.29. Концентраційна залежність ширини забороненої зони ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з врахуванням оператора «ножиць» $\Delta E=1.2525$ еВ [18].

Результати дослідження електронних енергетичних діаграм дозволяють встановити вигляд основної характеристики твердого розчину – концентраційної зміни ширини забороненої зони E_g (рис. 5.29). З рис. 5.29 бачимо, що динаміка зміни E_g із концентрацією відповідає лінійному закону.

5.3.1. Оптичні властивості ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

З використанням співвідношень (5.1)–(5.3) та результатів розрахунку електронних енергетичних діаграм (див. обговорення вище) було встановлено спектральну поведінку показника заломлення (n), коефіцієнта відбиття (R) та дійсної (ϵ_1) і уявної (ϵ_2) складової оптичної діелектричної функції. Результати розрахунків оптичних властивостей подано для вмісту Mn $x=0.125$, що є найбільш наближеним для порівняння із експериментальними результатами (див. розділ 3). Спектральна поведінка основних оптичних параметрів приведена на рис. 5.30.

Кореляційний аналіз експериментальних та теоретичних результатів приведено в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7.

Оптичні параметри ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (експериментальні дані відповідають ТРЗ $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Te}$, теоретичні – $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$).

Параметр	E_g , eВ		$R(\lambda=700\text{ нм})$, %	
	GGA+PBE	$T(\lambda)$ та $R(\lambda)$ (див. розділ 3)	GGA+PBE	$R(\lambda)$ (див. розділ 3)
Величина	1.48	1.445	~24	~22

На основі теоретичних розрахунків виявлено, що ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x < 0.5$) характеризуються прямою забороненою щілиною, локалізованою у Г точці BZ. Навідміну від сполук $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ та $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ є дещо складнішими і в

розрахунках було враховано поляризацію спіна, що пов'язано з незаповненою d -оболонкою Mn. Значення величини E_g лінійно зростає з ростом вмісту Mn. Кореляційний аналіз розрахованих та експериментально встановлених (див. розділ 3) оптичних параметрів вказує на значну збіжність отриманих результатів.

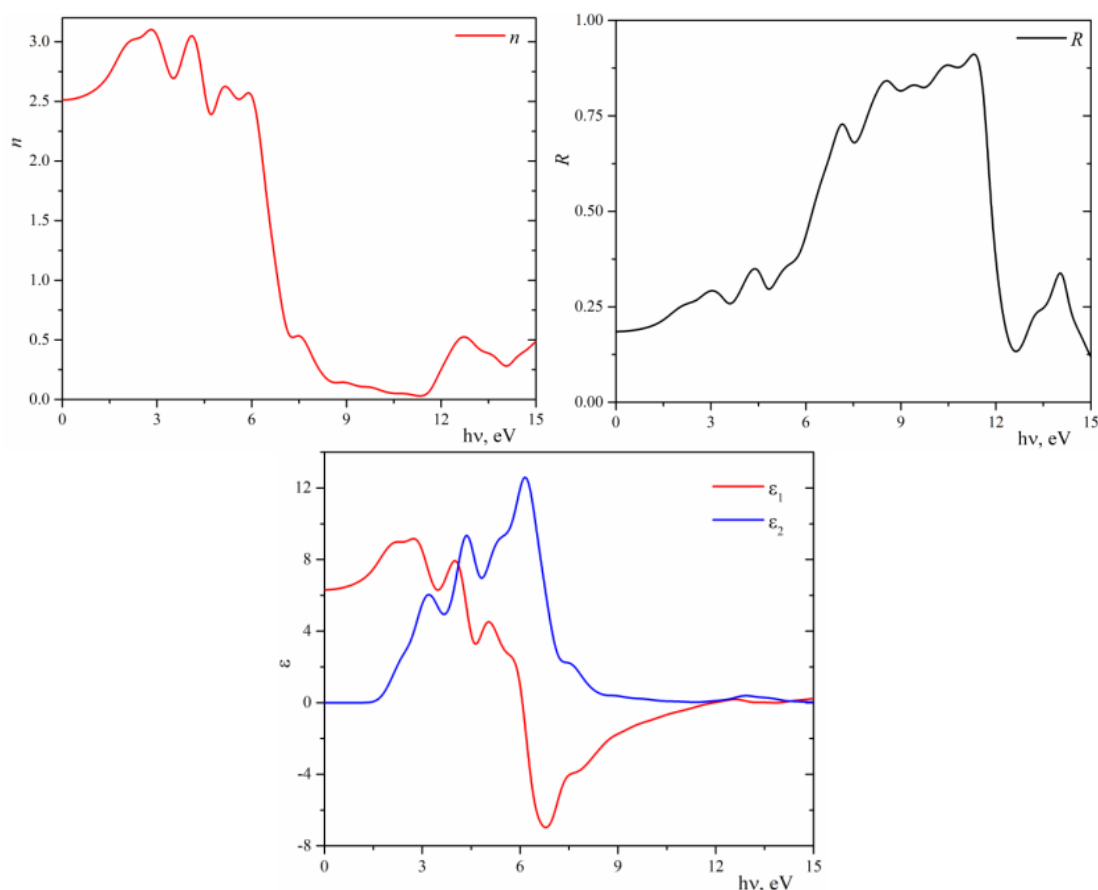


Рисунок 5.30. Спектральна залежність показника заломлення (n), коефіцієнта відбиття (R) та дійсної (ϵ_1) і уявної (ϵ_2) складової оптичної діелектричної функції для TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $x = 0.125$ (деталі приведено в легенді рисунків).

5.4. Динаміка зміни електронного енергетичного спектру TPЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ та Au)

Напівпровідниковий CdTe є однією з провідних сполук для виробництва економічно ефективних фотоелектричних пристроїв другого покоління. Телурид

кадмію має пряму заборонену зону з енергією ~ 1.45 eV і високим поглинанням (понад 10^5 cm⁻¹) [22, 145] (також, див. результати викладен в розділі 3 та 4). Це робить його чудовим світлопоглинаючим шаром для сонячних елементів. Зазвичай використовують у формі тонкої плівки. В більшості випадків, CdTe наноситься на скло, кварт, слюду, кремній, або деякі інші підкладки. Але його також можна наносити на такі підкладки як: металева фольга, або полімерні листи [146–148]. Крім того, в роботі [148] вказано, що формування контакту з низьким опором на поверхні CdTe є однією з найбільш критичних проблем для виготовлення високоефективного тонкоплівкового сонячного елемента CdTe. Це пов'язано з тим, що енергетичний бар'єр Шотткі, вищий за ~ 0.4 eV, формується на межі тильного контакту CdTe/метал [148–150]. Бар'єр Шотткі можна ефективно знизити шляхом легування поверхні CdTe тонким шаром Cu [147, 148, 150]. Cu може дифундувати із тильного контакту в тонку плівку CdTe. У результаті Cu може входити в CdTe як легуючий елемент, який є донором. Також мідь може заміщати атоми кадмію, або займати вільні положення вакансії Cd. У літературі знайдено багато експериментальних робіт з дослідженнями легування/заміщення Cu та/або Ag у CdTe [151–159].

Новим кроком у дослідженнях низькорозмірних систем є квантові точки або нанокристали [160, 161]. Крім того, квантові точки на основі CdTe мають потенційне застосування в нових випромінювачах світла, сонячних елементах наступного покоління, зондуванні та біомедичній діагностиці [160]. Дана галузь досліджень має перспективу використання легуваних квантових точок, таких як CdTe:Cu [160]. Тому ці властивості та проблематика в формуванні ефективного сонячного елемента на основі CdTe спонукають до проведення дослідження зміни електронного енергетичного спектру ТРЗ Cd_{0.75}X_{0.25}Te (X= Cu, Ag та Au).

Теоретичні розрахунки виконано в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал GGA в представленні PBEsol [92]. Іонними потенціалами слугували ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [90].

Енергія відсікання плоских хвиль становила $E_{\text{cut-off}} = 880$ еВ, що відповідає мінімальному значенню повної енергії. Збіжність повної енергії становила приблизно 5×10^{-6} еВ/атом. Інтегрування проводилося на сітці BZ $2 \times 2 \times 2$ з \mathbf{k} точок за схемою Монкхорста–Пака [93]. На початковому етапі розрахунків було оптимізовано вихідну структуру CdTe для випадку надгратки $3 \times 3 \times 3$. Атомні координати та параметри елементарної комірки були оптимізовані за методикою Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шенно. Оптимізацію продовжували до тих пір, поки сили, що діють на атоми, не становили менше 0.01 еВ/Å, максимальні зміщення менше 5.0×10^{-4} Å, а механічні напруги в комірці менше 0.02 ГПа. Енергетичну зонну діаграму побудовано за точками X(0,5, 0, 0,5), R(0,5, 0,5, 0,5), M(0,5, 0,5, 0) і $\Gamma(0, 0, 0)$ BZ в зворотньому просторі.

Зразок $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) формувався наступним чином:

1. Спочатку сформували суперкомірку $3 \times 3 \times 3$ з початкової сполуки (CdTe) на основі її вже оптимізованої структури.
2. В оптимізаційній структурі CdTe атоми Cd поступово замінювалися на X ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au). Для такого заміщення кристалічна структура оптимізаційної структури CdTe була змінена на триклінну з симетрією $P1$.
3. Зразки $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) були оптимізовані з пошуком кристалічної структури. Отримана структура $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ зображена на рис. 5.31 для візуалізації.

Параметри оптимізованої решітки та координати атомів в $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) наведено в табл. 5.8 та 5.9, відповідно.

Теоретична XRD твердих розчинів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) приведена на рис. 5.32 (теоретична XRD кристалу CdTe з кубічною структурою наведена для порівняння).

XRD (див. рис. 5.32(1)) показує, що всі зразки мають один інтенсивний пік відбиття приблизно між 30° – 30.4° . Якщо порівняти ці дані з кубічним CdTe, можемо

побачити, що головний пік зміщується у вищу область 2θ . Також, максимальне зміщення основного піку очікується для зразка $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ (див. рис. 5.32(2)).

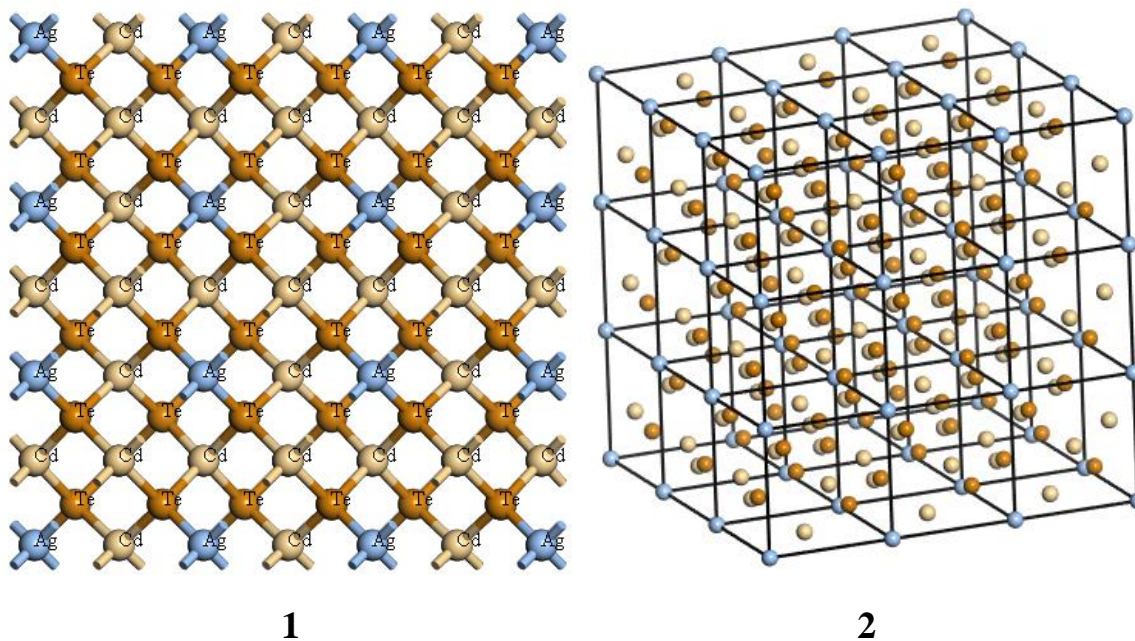


Рисунок 5.31. Кристалічна структура кристала $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ в площині (110) (1) і використана надрешітка $3 \times 3 \times 3$ для розрахунків (2).

Таблиця 5.8.

Структурні параметри кристалів $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) використані для теоретичних розрахунків електронного енергетичного спектру. B – теоретично розрахований модуль об'ємного стиснення.

Зразок	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	B, GPa
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$	6.39181	261.14	46.3
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$	6.45826	269.37	54.9
$\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$	6.46845	270.65	43.3

На рис. 5.33 структурні параметри та модуль об'ємного стиснення ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) показані як функція радіуса атома X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Цей аналіз показує, що параметри решітки (a) та об'єм елементарної комірки (V) лінійно зростають зі збільшенням радіуса атома елемента заміщення (X).

Таблиця 5.9.

Позиції атомів в кристалах $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Елемент	Номер атома	x/a	y/b	z/c
$X = \text{Cu/Ag/Au}$	1	0.0	0.0	0.0
Cd	1	0.0	0.5	0.5
Cd	2	0.5	0.0	0.5
Cd	3	0.5	0.5	0.0
Te	1	0.241779	0.241779	0.241779
Te	2	-0.241779	-0.241779	0.241779
Te	3	-0.241779	0.241779	-0.241779
Te	4	0.241779	-0.241779	-0.241779

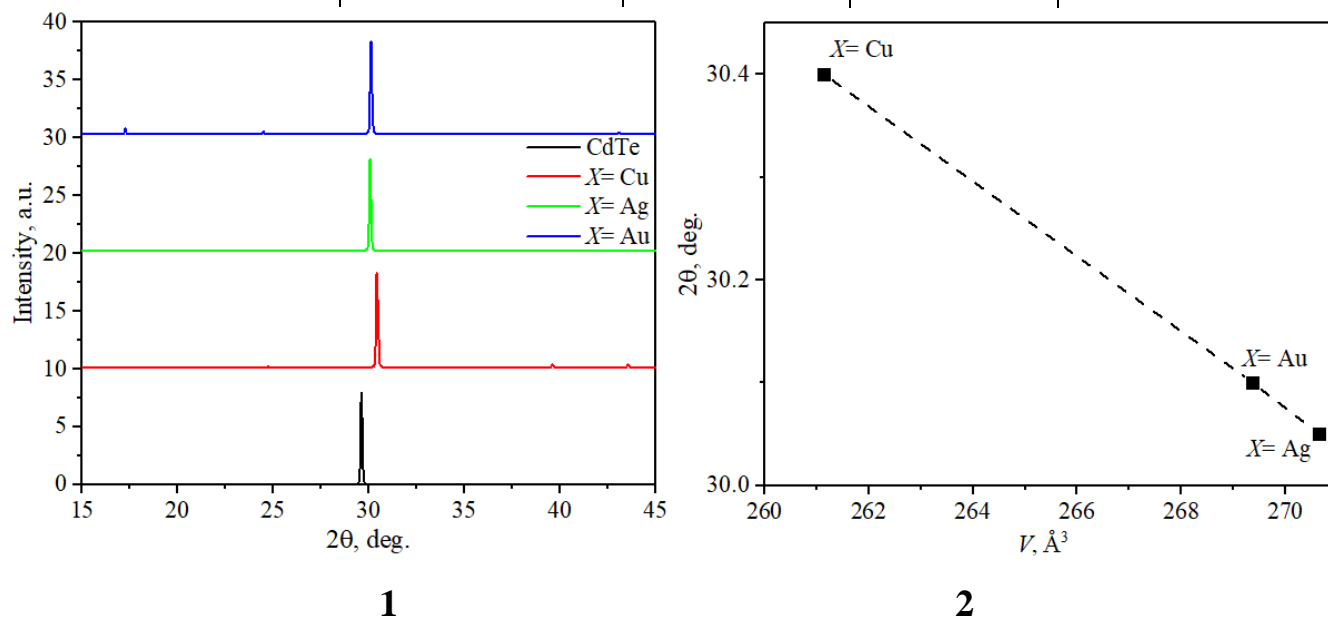


Рисунок 5.32. Теоретична XRD (1) та положення основного максимуму (2) в ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Проте, модуль об'ємного стиснення показує максимальне значення – 54.9 ГПа, для зразка $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$. Крім того, мінімальне значення (43.3 ГПа) було отримано для $\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$ і не набагато вище (46.3 ГПа) для $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$. Якщо порівняти ці дані з даними, отриманими в результаті розрахунку з використанням того ж методу для CdTe (45.13 ГПа [162]), можна побачити, що ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ показує найбільш близьке значення з «чистим» CdTe .

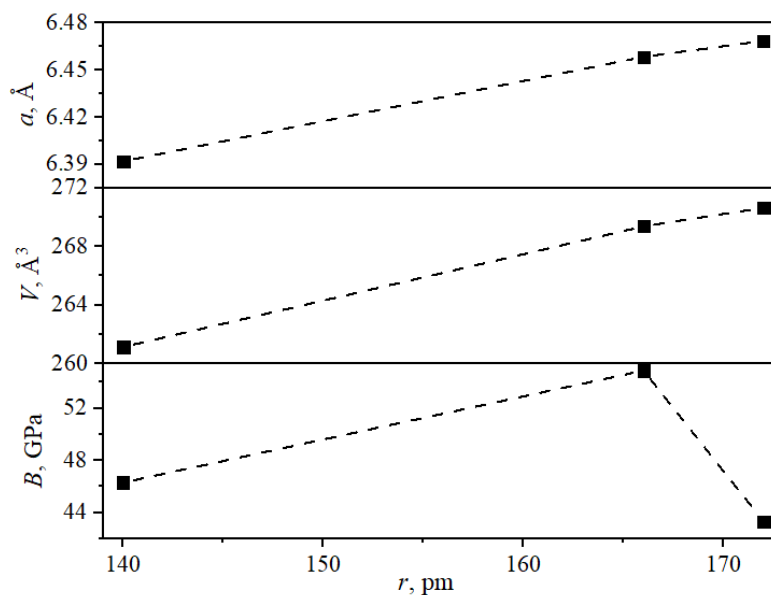


Рисунок 5.33. Структурні параметри (a , V) та модуль об'ємного стиснення (B) ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) як функція радіуса атома X .

Для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) розглядалося лише одне положення розташування атомів X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) у структурі 'батьківського' CdTe (див. табл. 5.9). Енергію утворення (E_f) ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) визначалось за наступним рівнянням:

$$E_f = E_{\text{SSS}} + E_{\text{Cd}} - E_{\text{CdTe}} - E_X \quad (5.28)$$

де E_{SSS} – повна енергія ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) (SSS позначення ТРЗ), E_{CdTe} – повною енергією 'батьківської' сполуки CdTe , E_X та E_{Cd} – повна енергія

атомів X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ та Au) та Cd , відповідно. Оптимізовані енергії атомів Cd і X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) були розраховані в тій же елементарній комірниці, що і всі зразки. Позитивна енергія утворення означає, що процес заміщення є ендотермічним, а негативна енергія утворення означає, що процес заміщення є екзотермічним [163]. Енергія утворення розрахована для всіх ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) наведено в табл. 5.10. Як видно з табл. 5.10, у всіх зразках спостерігається ендотермічний процес з високим значенням енергії утворення. Повідомлялося про високу енергію утворення (1.1–15.0 eV) для кубічних зразків SiC з різними точковими дефектами [164].

На рис. 5.34 приведено розрахована електронна енергетична структура ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) уздовж високосиметричних ліній BZ . Енергія в даному випадку відраховується від положення рівня Фермі. Аналіз результатів теоретичних розрахунків електронного енергетичного спектру показує, що найменша оптична заборонена зона локалізована в центрі BZ (точка Γ). Це означає, що кристал характеризується прямою енергетичною оптичною забороненою зоною.

Таблиця 5.10.

Енергія утворення сполук $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Зразок	$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$
$E_{tot}^{SSS}/E_{tot}^{CdTe}$	0.997	1.491	0.949
E_f, eV	11.05	11.86	11.22

Положення вищого енергетичного рівня валентної зони (E_v^{top}), нижчого енергетичного рівня зони провідності (E_c^{bot}) та їх різниця (відповідає значенню величини оптичної забороненої зони: $E_v^{\text{top}} - E_c^{\text{bot}}$) у Γ -точці \mathbf{k} -простору як функція атомного номера (Z) X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) представлена на рис. 5.35. З рис. 5.35 спостерігаємо, що рівень Фермі зсувається у

валентну зону на 0.32–0.37 eV. Припускається, що ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) можуть поводитись, як вироджені напівпровідники. Але цей результат потребує підтвердження іншими експериментальними дослідженнями. Така поведінка рівня Фермі спостерігалася в дефектному зразку CdTe і при заміщенні Te на Cl [165]. Також отримано тенденцію зменшення оптичної забороненої зони зі збільшенням атомного номера.

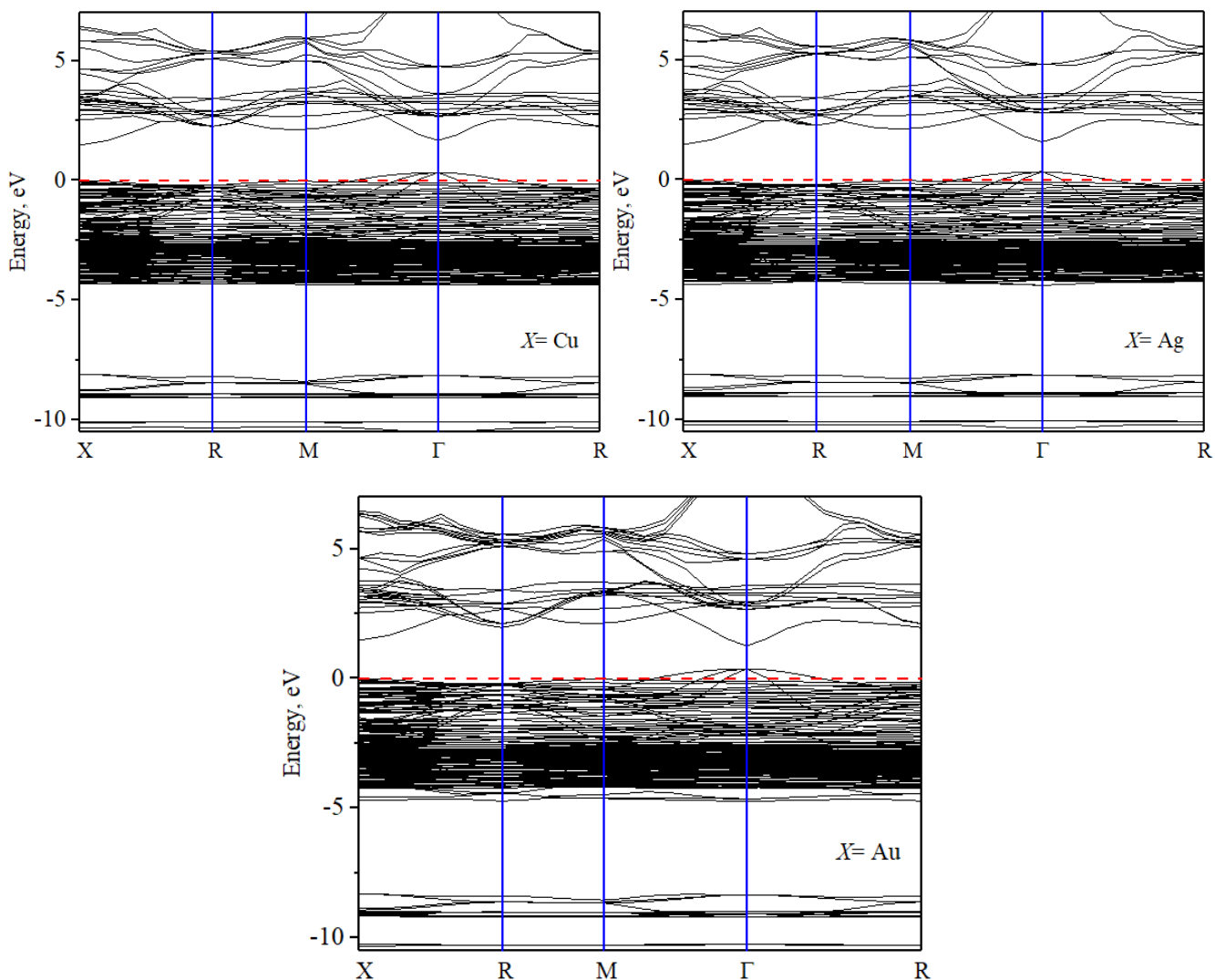


Рисунок 5.34. Електронні енергетичні діаграми ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).
Червона лінія – положенню рівня Фермі.

Крім того, можна побачити чітку різницю анізотропії $E(\mathbf{k})$ між валентною зоною та зоною провідності (див. рис. 5.34). Вершина валентного комплексу більш

плоска, що пояснюється тим, що дірки менш рухливі, ніж електрони. Така поведінка викликана оберненою залежністю між ефективною масою (m^*) електрона(m_e^*)/дірки (m_h^*) і дисперсією енергетичних рівнів $E(\mathbf{k})$. У результаті можемо спостерігати максимальну дисперсією енергетичних рівнів для напрямків $\Gamma \rightarrow R$ і $\Gamma \rightarrow M$.

Інформація про кількісне значення m^* для матеріалу важлива, оскільки ця величина визначає динаміку електронної провідності в ньому, а тому є важливою для відповідних практичних застосувань. Ефективні маси електронів і дірок для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) були розраховані за допомогою «Effective Mass Calculator» [166]. Розраховані ефективні маси представлені в табл. 5.11 і на рис. 5.36. Виявлено, що абсолютне значення $|m^*|$ для зони провідності (m_e^*) є нижчим, ніж для валентної зони (m_h^*). Крім того, спостерігаємо, що значення ефективної маси електрона (m_e^*) зростає зі збільшенням атомного радіусу елемента X .

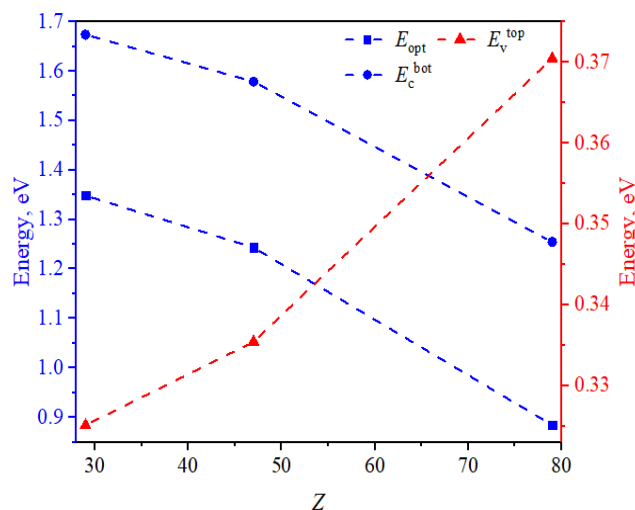


Рисунок 5.35. Положення вищого енергетичного рівня валентної зони (E_v^{top}), нижчого енергетичного рівня зони провідності (E_c^{bot}) та їх різниця (відповідає значенню величини оптичної забороненої зони: $E_v^{\text{top}} - E_c^{\text{bot}}$) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) як функція атомного номера (Z) X ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Для CdTe повідомлялось, що ефективні маси електрона (m_e^*) і дірки (m_h^*) становлять $0.096m_0$ і $0.35m_0$, відповідно [167]. Натомість, було отримано абсолютне значення ефективної маси електрона та дірки $(0.82-0.99)m_0$ та $(2.24-2.44)m_0$,

відповідно. Це значення значно вище, ніж для CdTe. Крім того, така поведінка впливатиме на електропровідність ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au). Аналіз рівнянь (5.22)–(5.25) показує, що рухливість і провідність електронів вищі, ніж рухливість і провідність дірок ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$), вона зростає з підвищенням температури ($\mu_i \sim T^{3/2}$) і зменшується зі збільшенням концентрації носія ($\mu_i \sim n_i^{-1}$) для всіх досліджуваних сполук.

Таблиця 5.11.

Ефективні маси електрона (m_e^*) та дірки (m_h^*) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au). m_0 – маса електрона.

Зразок	Ефективна маса	
	m_c/m_0	m_v/m_0
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$	0.82	-2.29
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$	0.99	-2.44
$\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$	0.95	-2.24

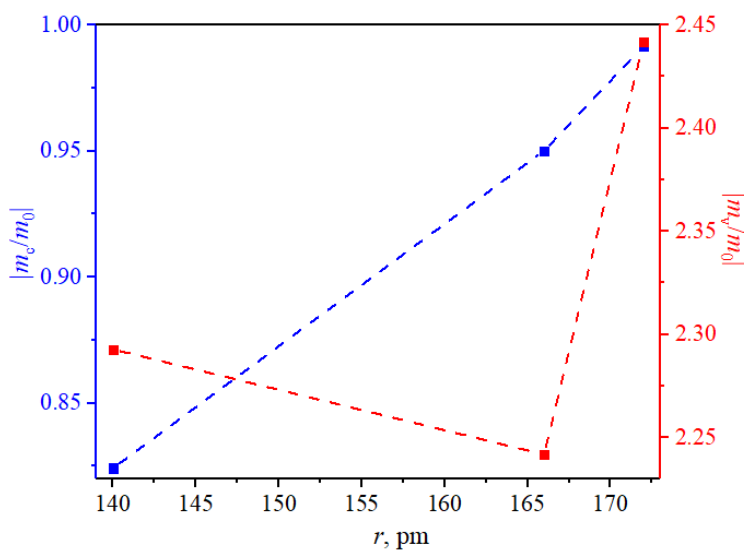


Рисунок 5.36. Ефективні маси електрона (m_e^*) та дірки (m_h^*) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) як функція атомного радіусу елемента X .

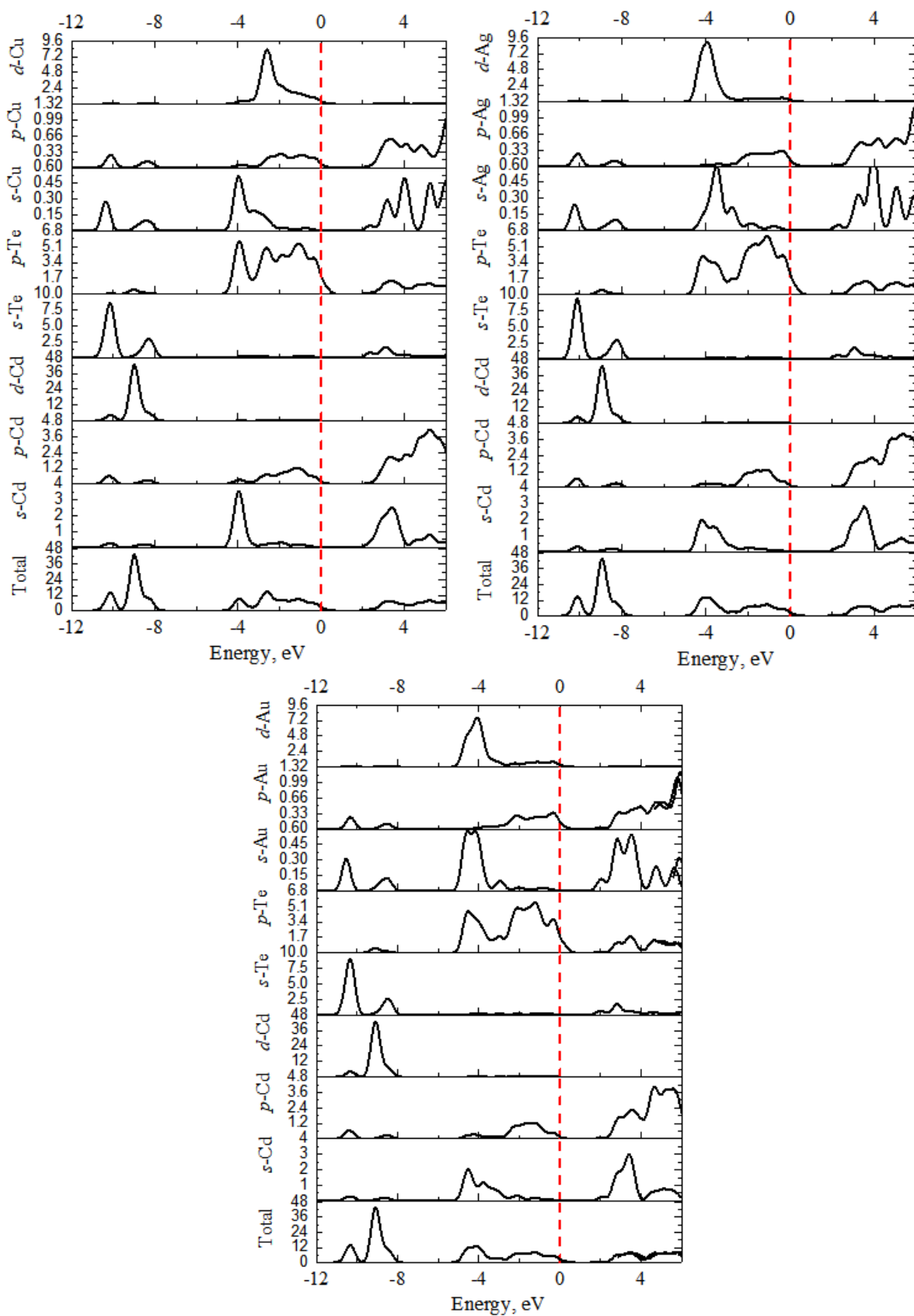


Рисунок 5.37. Електронна щільність станів ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Також, було досліджено електронну щільність станів ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) (див. рис. 5.37). Аналіз парціальних внесків окремих рівнів у функцію повної щільності станів дозволяє знайти генезис валентної зони та зони провідності для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Найнижча смуга біля -10 еВ утворена s -станами Te . Наступні смуги, розсіяні на енергетичному проміжку поблизу -9 еВ, утворюються через внески d -станів Cd . Електронні смуги біля -4 еВ утворені s -станом Cd і елемента X і p -станом Te . Вершина валентного комплексу практично утворена p -станами Te з незначним вкладом p -станів Cd і X елементів. Натомість, дно зони провідності в основному утворене s - і p - станами Cd і X .

Досліджено трансформацію електронної енергетичної структури $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$. Параметри кристалічної решітки (a, V) лінійно зростають зі збільшенням радіуса атома елемента заміщення. Модуль об'ємного стиснення показує максимальне значення для зразка із заміщеннями атомів Cd на Ag . ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ демонструє значення, дуже близьке до «чистого» CdTe . Встановлено, що найменша оптична заборонена зона локалізована в центрі BZ і повинна виявляти прямі оптичні переходи. Для всіх досліджуваних зразків рівень Фермі зміщений у валентну зону на 0.32 – 0.37 еВ. Енергія формування розрахована для $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$ де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ змінюється в діапазоні від 11.05 до 11.86 еВ.

За результатами електронної енергетичної структури розраховано абсолютне значення ефективної маси електрона (0.82 – $0.99m_0$) і дірки (2.24 – $2.44m_0$) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$ де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$. Для всіх досліджуваних сполук рухливість і провідність електронів вища, ніж рухливість і провідність дірок ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$). Найбільше значення рухливості та електропровідності електронів відповідало $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$. На основі електронної густини станів було отримано, що вершина валентного комплексу утворений p -станами Te та p -станами Cd і X елементів. Дно зони провідності в основному утворена s - і p - станами елементів Cd і X .

5.4.1. Динаміка зміни показника заломлення в ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ та Au)

Одним з найважливіших оптичних функцій є показник заломлення матеріалу. Використовуючи співвідношення (5.1)–(5.3) було розраховано спектральну поведінку показника заломлення для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au), яка приведена на рис. 5.38(1). Слід зазначити, що показник заломлення нижче 300 нм демонструє практично однакову спектральну поведінку для всіх зразків. У видимій області спектру отримано три локальних максимуми (див. рис. 5.38(2)). Також, максимальне значення показника заломлення (200-2500 нм) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au) отримано для $\text{X} = \text{Cu}$ та Ag поблизу 280 нм, але для $\text{X} = \text{Au}$ поблизу 435 нм.

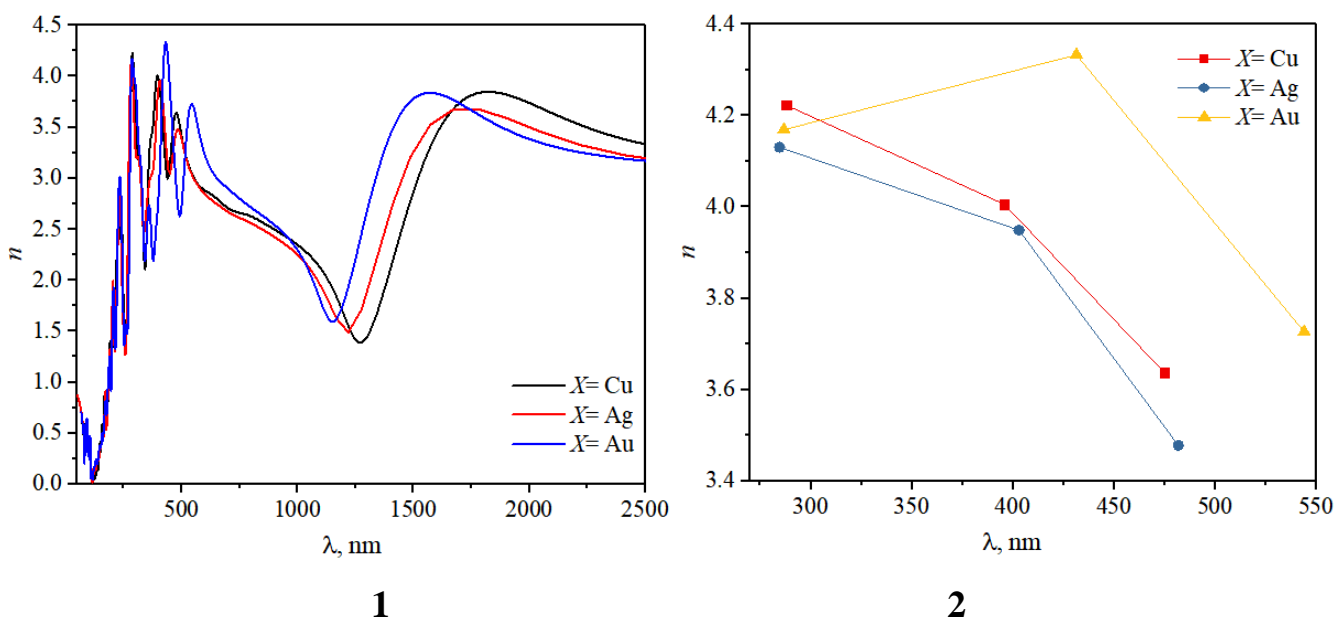


Рисунок 5.38. Спектральна поведінка показника заломлення (1) та значення головних максимумів у видимій області спектру (2) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ і Au).

Аналіз ближньої ІЧ області показує один широкий максимум між 1500 і 1800 нм (див. рис. 5.38(1)). Максимальне значення показника заломлення в цій

області зміщується в область більшої довжини хвилі зі зменшенням атомного номера (Au→Cu). Максимальне значення отримано для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{Te}$, мінімальне – для $\text{Cd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{Te}$ в ІЧ-області.

Для дослідження оптичних властивостей ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ використано комплексну діелектричну проникність $\varepsilon(\hbar\omega)$. За допомогою співвідношення Крамерса–Кроніга розраховували показник заломлення. Максимальне значення показника заломлення отримано для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$ з $\text{X} = \text{Au}$ в спектральній області близькій до 435 нм.

РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ТОНКИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ЇХ ПОВЕРХНІ З ГАЗАМИ

ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ викликають значний інтерес дослідників як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору [168, 169]. Останнім часом було проведено численні дослідження, спрямовані на виготовлення високоефективних сонячних елементів CdTe/CdS , в яких тонкі плівки CdS служать «широкосмуговим оптичним вікном» (див. наприклад [170]). Плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ є перспективними в цьому відношенні хоча б тому, що вони дозволяють змінювати та комбінувати основні фізичні характеристики вихідних бінарних сполук CdSe та CdS контрольованим та передбачуваним чином.

Напівпровідникові сполуки групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ також є перспективними матеріалами для різних сенсорів. Зокрема, вони можуть бути використані як робочі елементи газових датчиків. Потенціали бінарних сполук CdS і CdTe як сенсорів газу аналізувалися, наприклад, у роботах [171–173]. Це було зроблено для окремих випадків (нанострижні, тонко плівкові структури та інше). Зокрема, активно використовується ТРЗ InSb-ZnTe [174], який є представником групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Незважаючи на ці досягнення, основні властивості системи $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, пов'язані з її можливими сенсорними застосуваннями, ще не з'ясовані. Деякі *ab initio* дослідження електронних енергетичних спектрів, виконані на об'ємному $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, були описані в [175, 176] з використанням стандартних методів розрахунку: LDA, LDA+U [175] та GGA+PBE [176]. Слід зазначити, що результати цих робіт дещо відрізняються концентраційною поведінкою найменшої енергетичної щілини.

Слідуючи основним тенденціям розвитку сучасної електронної техніки, дослідники та технологи в галузі все більше уваги приділяють полікристалічним напівпровідниковим плівкам, а не об'ємним монокристалом. Очевидними

причинами є підвищення енергоефективності та економія матеріалів за рахунок збільшення площі робочої поверхні та ролі цієї поверхні у випадку напівпровідникових тонких плівок. Оскільки ці сполуки використовуються в газових сенсорах [171–174], наступною метою є аналіз впливу адсорбції монооксиду вуглецю (CO), H₂ та NO₂ на енергетичну структуру та основні оптичні властивості CdSe_{1-x}S_x.

Деякі експериментальні результати, пов'язані з концентраційною залежністю забороненої зони для CdSe_{1-x}S_x, були раніше отримані в [56, 177]. Результати представлені в [177] були отримані за допомогою методу поглинання рентгенівського випромінювання біля краю структури (XANES) і відносяться до наноструктур. Концентраційна залежність ширини забороненої зони та деякі оптичні властивості (показник заломлення та спектри КРС) тонких плівок CdSe_{1-x}S_x досліджені експериментально [56] з використанням даних оптичного пропускання.

Усі розрахунки, включаючи оптимізацію геометрії та розрахунки повної енергії, енергетичних спектрів, щільності станів і адсорбційної конфігурації молекул CO, H₂ та NO₂ на поверхні тонкої плівки CdSe_{1-x}S_x, були виконані за допомогою теорії функціоналу густини (DFT). Тонкі плівки CdSe_{1-x}S_x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ і 1.00) були змодельовані на основі «батьківської» сполуки CdSe з кристалічною структурою вюрциту. Для розрахунку було використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [90]. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використовувався функціонал, взятий у наближенні параметризації узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердью–Берка–Ернцгергофа для твердих тіл (PBEsol) [92].

Розподіл щільності заряду розраховувався методом особливих точок із застосуванням техніки демпфування заряду. Для кожної кристалічної структури на основі розрахованих атомних сил була досягнута релаксація іонних положень, а потім визначено інтегральне напруження елементарної комірки.

Енергія відсікання плоских хвиль становила $E_{\text{cut-off}} = 340$ еВ. Збіжність повної енергії становила близько 5×10^6 еВ/атом. Інтегрування по зоні Бріллюена проводилося за сіткою $2 \times 1 \times 1$ з \mathbf{k} точок схеми Монкхорста–Пака [93].

На початковому етапі розрахунків було оптимізовано вихідну структуру CdSe для випадку суперкомірки $2 \times 2 \times 1$. Дана решітка була побудована на основі параметрів елементарної комірки, отриманих експериментально в [178]. Атомні координати та параметри елементарної комірки були оптимізовані за методикою Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шенно. Оптимізацію продовжували до тих пір, поки сили, що діють на атоми, не становили менше 0.03 еВ/Å, максимальне зміщення менше 10^{-5} Å, а механічні напруження в комірці менше 0.05 ГПа. Енергетичну зонну діаграму побудовано за точками $\Gamma(0, 0, 0)$, $F(0, 0,5, 0)$, $Q(0, 0,5, 0,5)$ та $Z(0, 0, 0,5) BZ$.

Тонкі плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ моделювали наступним чином:

1. Спочатку було сформовано тонку плівку вихідної сполуки CdSe, спираючись на її вже оптимізовану структуру. Відповідний метод передбачав введення вакуумного проміжку товщиною 50 Å між сусідніми шарами CdSe вздовж кристалографічного напрямку $[010]$. У результаті товщина ($d \approx 1$ нм) отриманого таким чином шару тонкої плівки CdSe пропорційна декільком формульним одиницям, що було зумовлено нашим вибором суперкомірки. Введення вищезгаданого вакуумного проміжку запобігало будь-якій взаємодії тонких шарів CdSe між собою. Формально ця модель передбачала розгляд тонких плівок.
2. Наступним етапом стала теоретична побудова тонкоплівкових твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. У тонкій плівці CdSe відбувається поступове заміщення атомів Se на S. Відповідні склади можна умовно позначити як (8Se, 0S) для $x=0$, (6Se, 2S) для $x=0.25$, (4Se, 4S) для $x=0.50$, (2Se, 6S) для $x=0.75$ і, нарешті, (0Se, 8S) для $x=1.00$ (див. рис. 6.1). Подальші дослідження енергетичного спектру та оптичних функцій проводились на сформованих таким чином структурах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

3. Нарешті, досліджено динаміку змін електронних енергетичних спектрів та оптичних властивостей тонкоплівкового $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ під впливом адсорбції молекул CO , H_2 та NO_2 на їх поверхні.

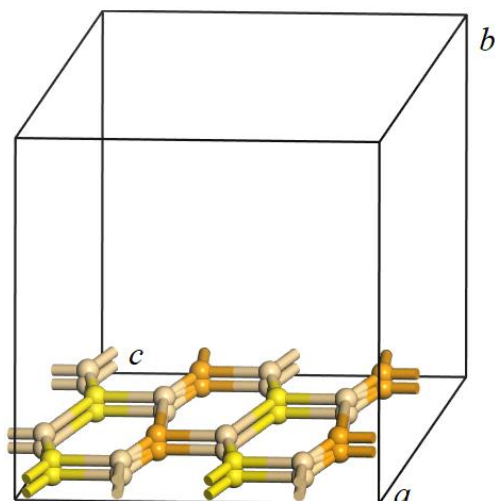


Рисунок 6.1. Модель твердого розчину заміщення тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ з орієнтацією вздовж кристалографічної осі [010].

6.1. Трансформація електронного енергетичного спектру тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

На рис. 6.2 наведено електронну енергетичну структуру, розраховану для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ орієнтованої в напрямку [010]. Рівень Фермі E_F відповідає енергії $E=0$.

Підсумовуючи результати розрахунку електронного енергетичного спектру для всіх тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ можна виділити наступні особливості:

1. Найменша заборонена зона, пов'язана з переходом $\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$ (про які повідомлялося в [56, 179–181]), локалізована в точці Γ ; це відповідає прямим оптичним переходам (див. рис. 6.2).

2. У порівнянні з електронними енергетичними спектрами, отриманими для відповідних об'ємних монокристалів (див. [175, 176] та результати викладіні в

розділі 5), спектри для тонких плівок характеризуються зменшенням дисперсії енергетичних смуг.

3. Генезис верхньої частини валентної зони та нижньої частини зони провідності вказує на те, що найменша заборонена зона відноситься до $p-s$ переходу, пов'язаного зі зв'язком металу (тобто Cd) із халькогеном (Se або S – див. рис. 6.3).

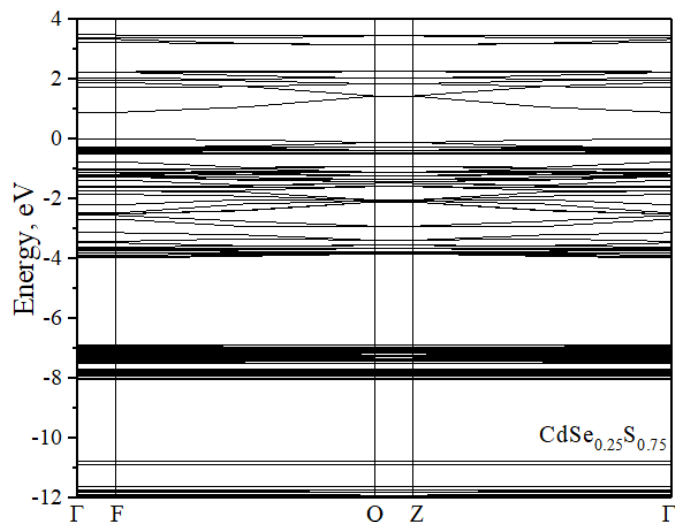


Рисунок 6.2. Електронна зонна структура, розрахована для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.75$, $d \approx 1$ нм).

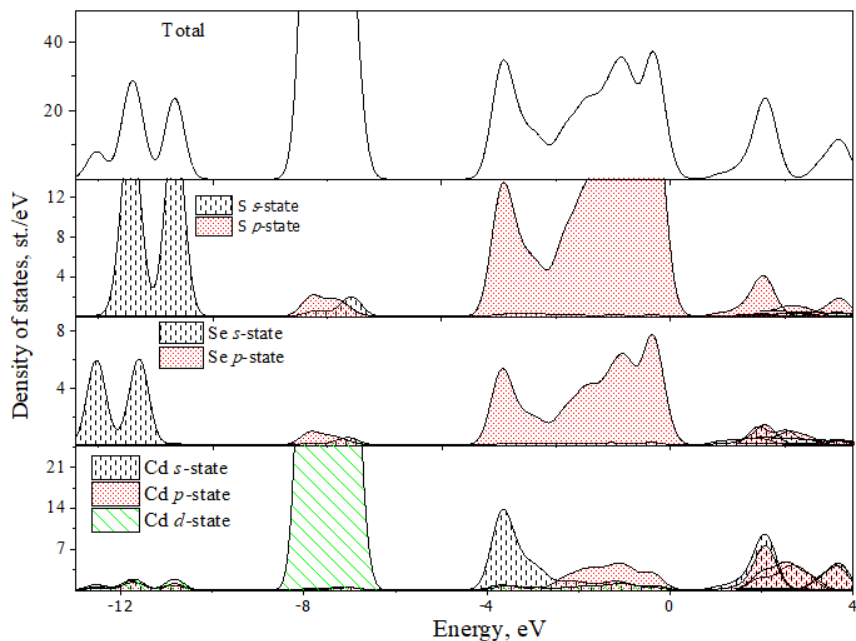


Рисунок 6.3. Розрахована електронна щільність станів для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.75$).

Концентраційна залежність ширини забороненої зони для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представлена на рис. 6.4. Важливо, що збільшення концентрації сірки збільшує ширину забороненої зони. Ця залежність не є лінійною, а описується квадратичною функцією (див. пояснення до рис. 6.4). Відхилення від лінійної залежності являє собою явище загальновідоме для тонких плівок потрібного сплаву. Його основною причиною є різниця в постійних ґратках «батьківських» атомів та їх замісників [56]. Апроксимація концентраційної залежності $E_g(x)$ можлива з використанням стандартної функції (3.24). У табл. 6.1 представлено порівняльні результати параметра прогину з відповідними значеннями, наведеними в [56, 63, 177].

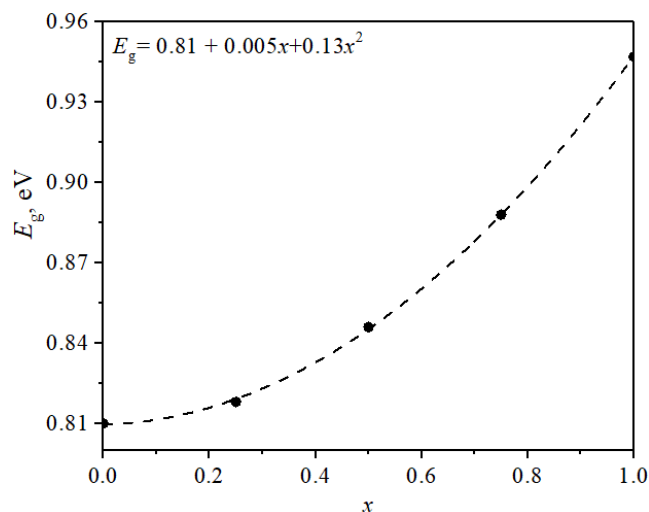


Рисунок 6.4. Концентраційна залежність ширини забороненої зони $E_g(x)$, отримана з *ab initio* розрахунків, виконаних для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Для визначення спіно-орбітального (SO) розщеплення валентної зони було визначено енергетичну щілину, що відповідає переходу $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ (далі позначається як E_{g2}). Відповідна концентраційна залежність, зображена на рис. 6.5, яка також є квадратичною (див. значення параметра прогину δ в табл. 6.1). Слід зазначити, що теоретичні результати сумісні з експериментальними даними [56] для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, хоча останні дані стосуються структури цинкової обманки. Крім того, розрахований параметр прогину приблизно в чотири рази менший, ніж отриманий

експериментально для наноструктур того ж структурного типу (вюрциту) [177]. Пояснюючи причини цієї невідповідності, можна нагадати про можливий вплив квантово-розмірного ефекту на заборонену зону наноструктур. Нарешті, SO розщеплення валентної зони можна отримати зі значень E_g і E_{g2} . З табл. 6.2 спостерігаємо, що енергія розщеплення SO змінюється в діапазоні 0.28–0.31 eV.

Таблиця 6.1.

Параметр стріли прогину для тонкоплівкових TPЗ CdSe_{1-x}S_x.

Енергетична щілина (оптичні переходи)	Параметр прогину δ			
	Дані дослідження	[177]	[56]	[63]
	Тонка плівка (вюрцит)	Наноструктури (вюрцит)	Тонка плівка (ZnS)	Монокристал (ZnS)
$E_g (\Gamma_8^v - \Gamma_6^c)$	0.13	0.54	0.079	0.53, 0.54
$E_{g2} (\Gamma_7^v - \Gamma_6^c)$	0.12	–	0.101	–

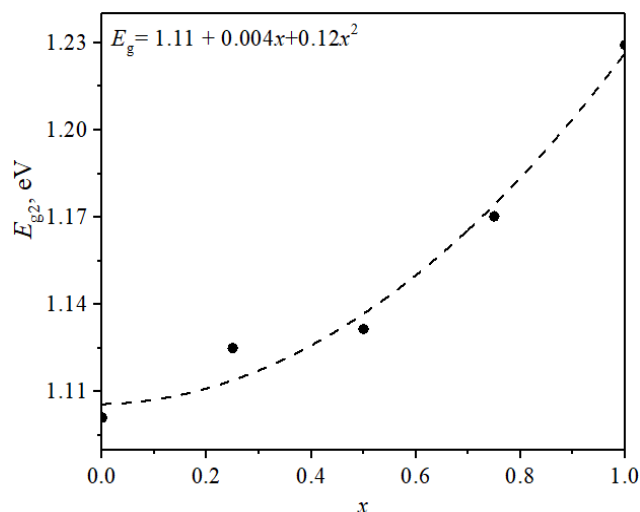


Рисунок 6.5. Концентраційна залежність енергетичної щілини (пов'язана з переходом $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$), яка отримана з розрахунків *ab initio* для тонких плівок CdSe_{1-x}S_x.

Розраховане значення величини SO розщеплення для тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$.

x	SO, eV (вюртцит)	x [56]	SO, eV (ZnS) [56]
0	0.29	0	0.30
0.25	0.31	0.17	0.21
0.50	0.29	0.35	0.21
0.75	0.28	0.64	0.09
1.00	0.28	1.00	–

Енергетичні щілини, пов'язані з основними оптичними переходами $\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$, квадратично залежать від концентрації сірки x . Визначено параметр прогину δ , що характеризує нелінійність цієї концентраційної залежності. Він становить 0.13 ($\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$) і 0.12 ($\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$). На основі енергетичних щілин, пов'язаних з переходами $\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$, розраховано параметр спіно-орбітального розщеплення. Його значення зменшується зі збільшенням концентрації сірки в ТРЗ.

6.2. Адсорбція CO- газу на поверхню тонкої плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$

Оптимізована відстань між атомами вуглецю та халькогену (Se або S) дорівнювала ($d_{C-O}=2.126 \text{ \AA}$). Така «С-орієнтація» молекули CO на шарі CdS сильніша, ніж «О-орієнтація». Цей факт було доведено на прикладі одного з представників групи $A^{II}B^{VI} - ZnO$ [163, 182].

На рис. 6.6 зображено модель тонкої плівки $CdSe_{1-x}S_x$ з адсорбованою на поверхні молекулою CO. Аналіз взаємодії з CO та оцінка енергії адсорбції базуються на розгляді зв'язків халькоген-кисень. Відомо, що адсорбційні властивості добре характеризує енергія адсорбції E_{ad} :

$$E_{ad} = E_{SSS+gas} - E_{SSS} - E_{gas}, \quad (6.1)$$

де $E_{SSS+gas}$ (E_{SSS}) описує загальну енергію тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ у випадку наявності (відсутності) адсорбованої молекули газу, а E_{gas} відповідає загальній енергії вільної молекули CO, при цьому стоїть аббревіатура «SSS» для позначення «твердотільного розчину».

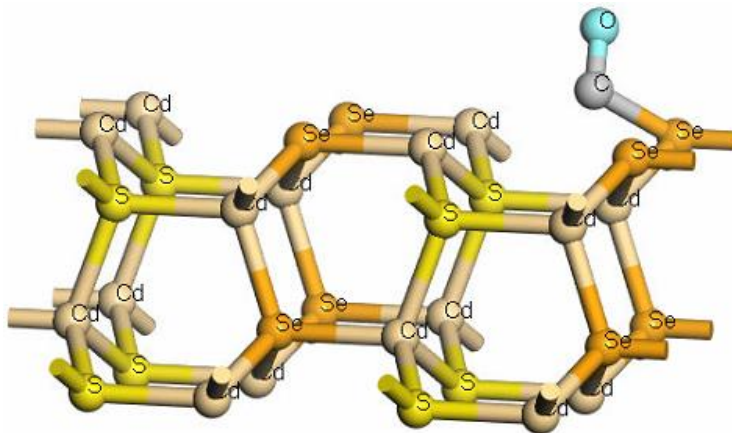


Рисунок 6.6. Схематична структура тонкої плівки $CdSe_{1-x}S_x$ ($x=0.50$) у випадку взаємодії з CO молекулою.

Енергія адсорбції, отримана для тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$, є від'ємною (див. табл. 6.3). Це означає, що процес адсорбції є екзотермічним [163]. Абсолютне значення E_{ad} для $CdSe_{0.25}S_{0.75}$ є найбільшим (порівняно з іншими зразками, використаними в даному дослідженні), таким чином це означає, що даний ТРЗ повинен виявляти енергетично кращі адсорбційні властивості.

На рис. 6.7 показано електронну зонну структуру тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$, розраховану за умови адсорбції CO на їх поверхні. Найменша заборонена зона, також, утворена прямим міжзонним переходом, локалізованим у точці Г зони Бріллюена.

З рис. 6.8 спостерігаємо, що ширина забороненої зони тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ зростає зі збільшенням концентрації сірки. Примітним фактом є те, що взаємодія з газом CO (позначення $E_g(SSS+CO)$) збільшує ширину забороненої зони на $\sim 8\%$,

порівняно з випадком відсутності взаємодії (позначення $E_g(\text{SSS})$ – див. також табл. 6.4). Це означає, що адсорбція CO на тонких плівках справді має значний вплив на їх електронну зонну структуру. Взаємодія з газом CO має найбільший вплив на значення ширини забороненої зони при проміжних концентраціях сірки (тобто для сполук $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ і $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$). Крім того, дані рис. 6.8 свідчать про помітну зміну характеру функції $E_g(x)$: концентраційна залежність забороненої зони перетворюється з квадратичної на лінійну.

Таблиця 6.3.

Розраховане значення енергії адсорбції для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

x	E_{ad}, eV
0.25	-1.201 ± 0.001
0.50	-1.194 ± 0.001
0.75	-1.257 ± 0.002

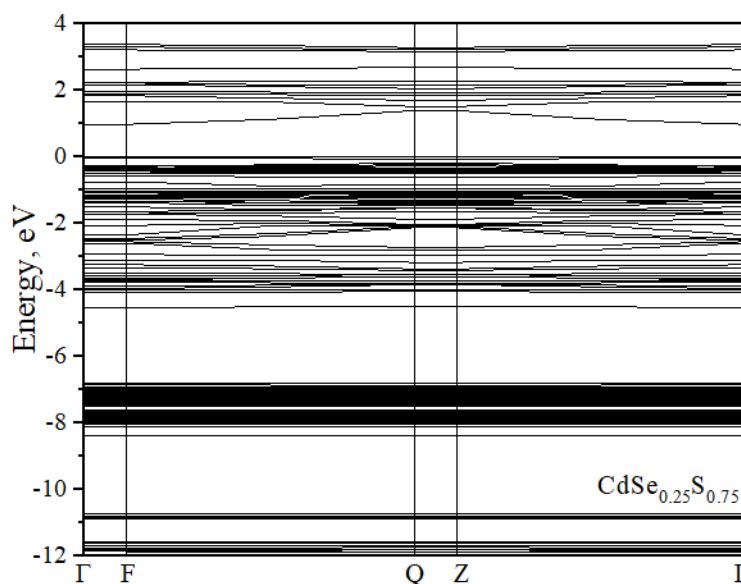


Рисунок 6.7. Електронна зонна структура, розрахована для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.75$) у випадку взаємодії з CO молекулою.

На рис. 6.9 порівнюється густини станів розраховані для молекули CO та CdSe_{1-x}S_x (див. рис. 6.3). Очевидно, що *p*-стани молекули CO змінюють енергетичне положення станів, пов'язаних з атомами галогену (Se або S), і таким чином розширюють заборонену зону. Подібна ситуація має місце і в іншого представника групи A^{II}B^{VI} – ZnO:Pt+Co [163].

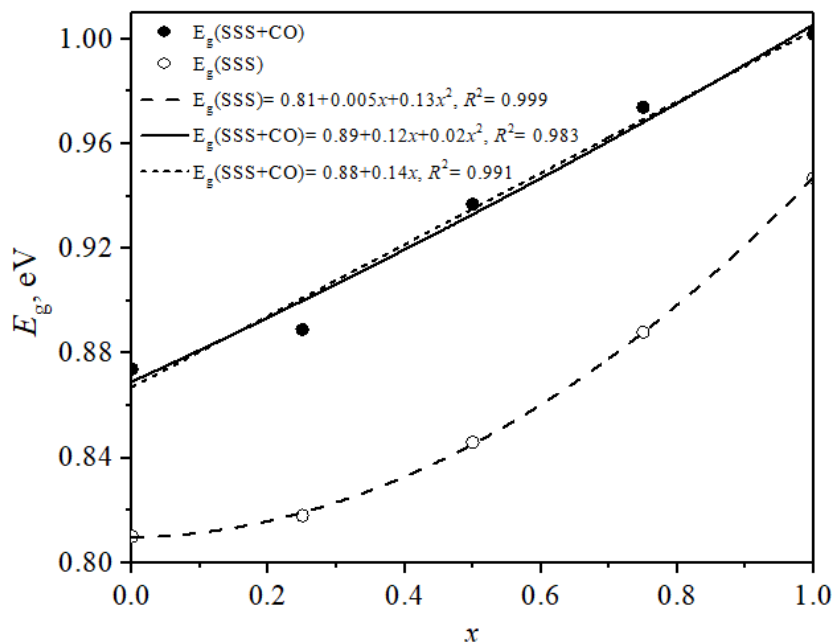


Рисунок 6.8. Концентраційна залежність ширини забороненої зони $E_g(x)$ для тонких плівок CdSe_{1-x}S_x у випадку взаємодії з CO молекулою: для зручності також показано графік, що відноситься до випадку відсутності взаємодії (див. рис. 6.4); деталі апроксимації наводяться в легенді; R^2 позначає коефіцієнт детермінації.

Також, було проаналізовано вплив адсорбції CO на поверхні тонких плівок CdSe_{1-x}S_x на енергію SO розщеплення E_{SO} валентної зони (див. табл. 6.4). Цей енергетичний параметр дещо зменшується за рахунок взаємодії з газом CO. Дані розрахунки свідчать про те, що найбільший вплив адсорбції CO на E_{SO} відбувається в тонкій плівці CdS ($x=1$). Підсумовуючи, SO розщеплення валентної зони зменшується щоразу, коли концентрація сірки збільшується, або тонкі плівки взаємодіють з CO.

Деякі кількісні характеристики впливу адсорбції CO на електронну зонну структуру тонких плівок CdSe_{1-x}S_x, отримані з ab інітіо розрахунків: відсоткові зміни δE_g і δE_{SO} відносяться до ефекту адсорбції CO, тоді як інші позначення пояснюються в текст.

x	E_g (SSS), eV	E_g (SSS+CO), eV	δE_g , %	E_{SO} (SSS), eV	E_{SO} (SSS+CO), eV	δE_{SO} , %
0	0.810	0.874	7.3	0.29108	0.28151	3.4
0.25	0.818	0.889	8.0	0.30703	0.29829	6.5
0.50	0.846	0.937	9.7	0.28552	0.26709	6.9
0.75	0.888	0.974	8.8	0.28232	0.26361	7.1
1.00	0.947	1.002	5.5	0.28231	0.24599	14.3

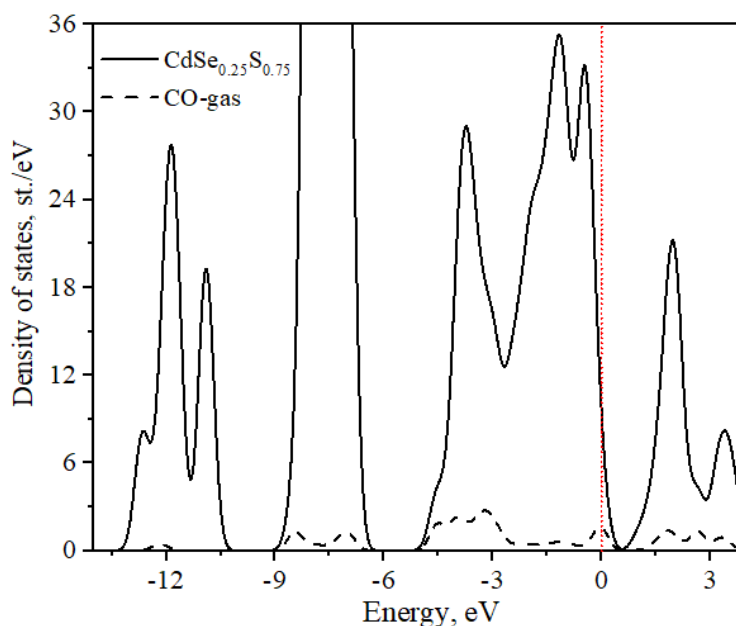


Рисунок 6.9. Загальна щільність станів, розрахована для тонкої плівки CdSe_{1-x}S_x при $x=0.75$ (суцільна лінія; див. також рис. 6.3) і молекули CO (пунктирна лінія): червона вертикальна лінія вказує на енергію Фермі.

Взаємодія тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з СО газом істотно впливає на ширину забороненої зони та величину спін-орбітального розщеплення. За цієї умови ширина забороненої зони збільшується, її залежність від концентрації сірки змінюється з квадратичної на лінійну, а SO розщеплення зменшується. Найбільший вплив адсорбції СО на величину спін-орбітального розщеплення виявлено для бінарної сполуки CdS (тобто концентрація $x=1$). Також, розраховано енергію адсорбції СО на поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Вона має негативне значення, що свідчить про екзотермічний процес адсорбції. Цей процес є найбільш енергетично вигідним в сполуці $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$.

6.2.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з СО-газом

Для дослідження оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ зручно використовувати комплексну діелектричну функцію $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Його уявну частину було обчислено з використанням співвідношення (5.1), а дійсну частину зі співвідношення Крамерса–Кроніга (5.2). На рис. 6.10 наведено розраховані залежності ε_1 та ε_2 від енергії фотона для тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. Тут штриховими лініями позначені графіки, отримані для випадку взаємодії з СО. В обох випадках взаємодії з СО, або відсутності взаємодії перший локальний максимум знаходиться близько ~ 1 eV, що відповідає міжзонному переходу $\Gamma_8^v - \Gamma_6^c$. Адсорбція газу СО на поверхні тонкої плівки зміщує цей максимум у бік вищих енергій. Така поведінка пов'язана зі збільшенням значення забороненої смуги (див. обговорення вище та таблицю 6.4).

Використовуючи дані, отримані для дійсної та уявної частин діелектричної функції, було розраховано спектральні залежності показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k (5.3). На рис. 6.11 наведено спектральні залежності

показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Слід зазначити, що коефіцієнт екстинкції зменшується внаслідок взаємодії тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ з газом CO. З іншого боку, показник заломлення виявляє більш складну поведінку: адсорбція CO зменшує його при енергіях фотонів менше 3.13 еВ і збільшує показник заломлення $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ при вищих енергіях фотонів. Така поведінка зумовлена спектральною залежністю діелектричної проникності (див. рис. 6.10).

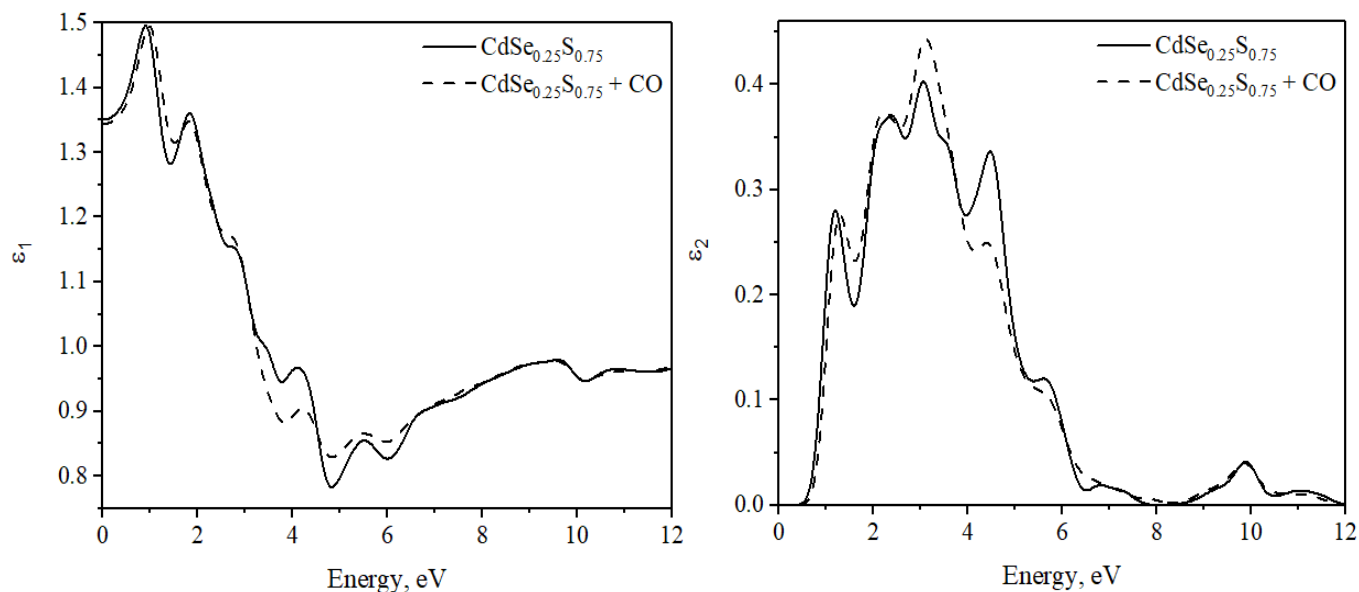


Рисунок 6.10. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності ϵ , розраховані для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.75$): суцільна та пунктирна лінії відповідають відсутності та наявності взаємодії плівки з CO, відповідно.

Також, зручно ввести поняття «рівноважної» енергії фотона E_{eq} . Відповідно до його визначення, взаємодія тонкої плівки з CO не змінює показник заломлення при E_{eq} , як це має місце в сполучі $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ при 3.13 еВ. Звичайно, чутливість відповідного датчика CO буде різко знижена на довжині хвилі світла, що відповідає E_{eq} . З іншого боку, можна очікувати більш стабільну роботу оптоелектронних пристроїв у середовищі CO, якщо ці пристрої використовують плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ як робочий матеріал. Параметри E_{eq} , розраховані для плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ із проміжними концентраціями $x=0.25, 0.50$ та 0.75 , наведені в табл. 6.5. Зауважимо також, що у

випадку граничних бінарних сполук CdSe та CdS існує декілька таких рівноважних точок енергії фотонів.

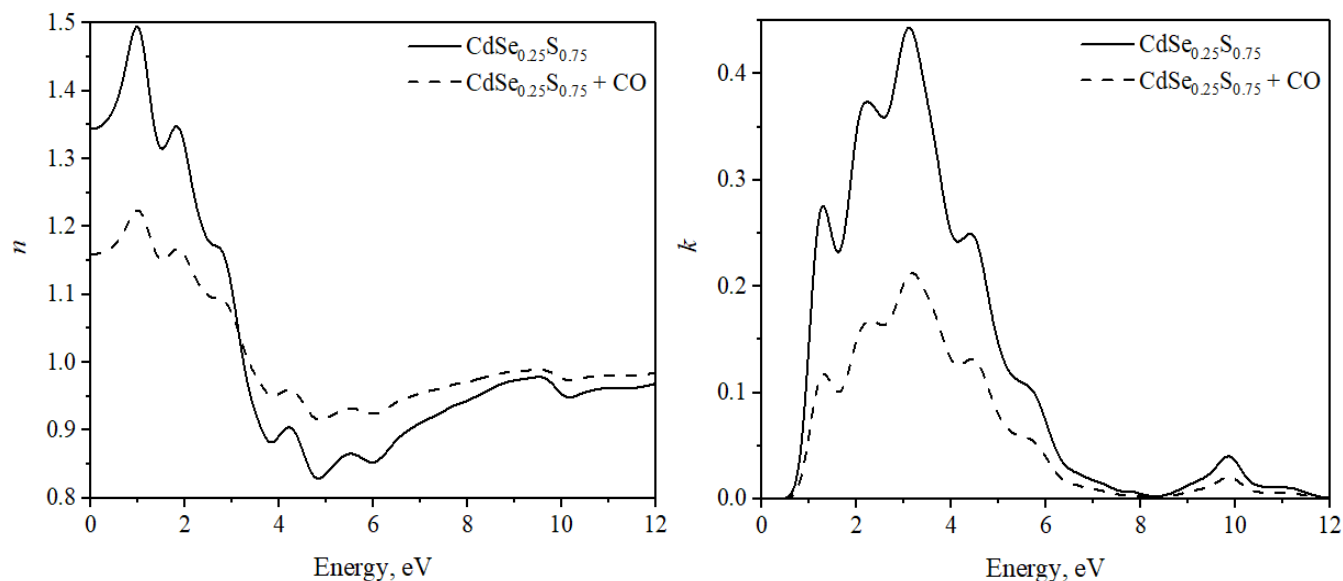


Рисунок 6.11. Спектральні залежності показника заломлення (n) та коефіцієнта екстинкції (k), розраховані для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.75$): суцільна та пунктирна лінії відповідають відсутності та наявності взаємодії плівки з CO, відповідно.

Таблиця 6.5.

Розраховані рівноважні енергії фотонів E_{eq} тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

x	0.25	0.50	0.75
E_{eq} , eV	2.97	3.04	3.13

Концентраційна залежність показника заломлення при довжині світлової хвилі $\lambda = 500$ нм наведена на рис. 6.12. Зауважимо, що абсолютна величина показника заломлення занижена, принаймні тому, що в наших розрахунках не враховано поглинання інфрачервоного випромінювання.

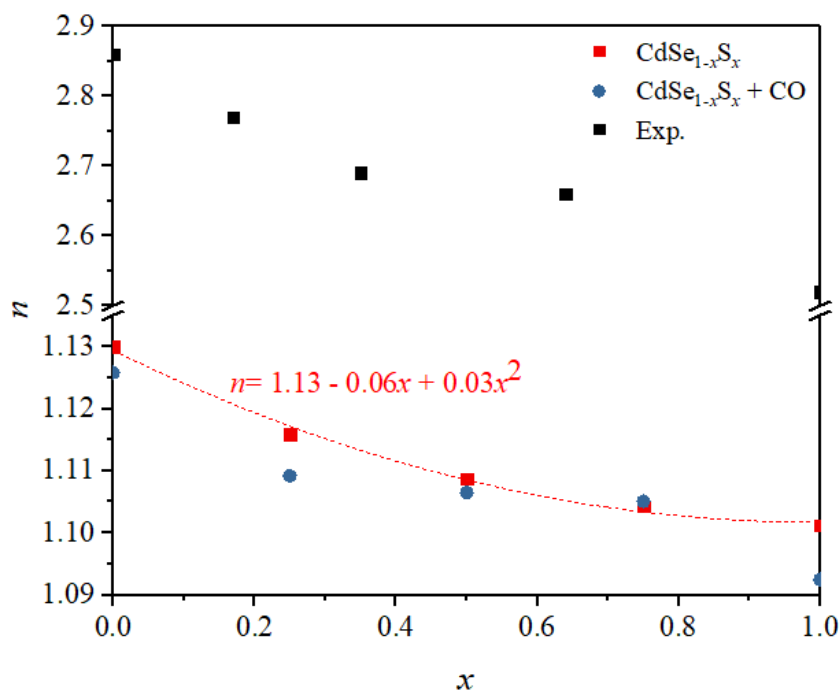


Рисунок 6.12. Концентраційні залежності показника заломлення (при $\lambda = 500$ нм) для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, які розраховано в даному дослідженні та отримано експериментально в [56] (подробіці див. в легенді).

З рис. 6.12 можемо спостерігати, що показник заломлення зменшується зі збільшенням вмісту сірки. Така поведінка узгоджується з наявними експериментальними даними [56]. Залежність показника заломлення від концентрації сірки може бути добре апроксимована квадратичною функцією (див. пояснення на рис. 6.12). Нарешті, взаємодія тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з газом CO виявляє досить складну поведінку, яку можна коротко підсумувати наступним чином:

1. Адсорбція CO зберігає тенденцію до зменшення показника заломлення, яка спостерігається зі збільшенням концентрації сірки.

2. При взаємодії тонких плівок з CO показник заломлення зменшується для всіх концентрацій, крім $x = 0.75$. Причини останньої особливості потребують подальших досліджень.

3. Найбільша зміна показника заломлення за рахунок взаємодії з CO, зменшення на $\delta n \sim 0.8\%$, спостерігається для тонкої плівки CdS.

На основі електронних енергетичних спектрів і співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано комплексну діелектричну функцію, показник заломлення та коефіцієнт екстинкції для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Такі ж розрахунки були проведені у випадку, коли плівки взаємодіють з CO. Показано, що концентраційна залежність показника заломлення для довжини хвилі світла $\lambda = 500$ нм описується квадратичною функцією. При взаємодії тонких плівок із CO газом показник заломлення зменшується для всіх концентрацій, за виключенням $x = 0.75$ (тобто TPЗ $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$). У разі проміжних концентрацій сірки ($x = 0.25\text{--}0.75$) адсорбція CO, що відбувається на поверхні $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, майже не змінює показник заломлення плівок в області енергій фотонів 2.97–3.13 еВ. Однак взаємодія з газом CO зменшує показник заломлення при менших енергіях фотонів і збільшує його при більших енергіях.

6.3. Адсорбція H_2 - газу на поверхню тонкої плівки TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

H_2 привернув велику увагу в сферах енергетики та навколишнього середовища, оскільки його можна використовувати як ефективний метод зберігання енергії з високою щільністю енергії, чистотою та легкістю розподілу [183–185]. Хоча газ H_2 можна використовувати в багатьох промислових застосуваннях і паливних елементах (переробка нафти та скла, виробництво напівпровідників і фармацевтична промисловість, системи з водяним охолодженням і металургійні процеси), його витік потрібно постійно контролювати, оскільки він безбарвний і не має запаху [183]. Таким чином, датчики газу H_2 з високим відгуком, високою селективністю, низькою вартістю, низьким енергоспоживанням і високою надійністю є важливими для забезпечення безпеки при роботі з газом H_2 , причому споживання енергії та надійність є найважливішими проблемами для безперервної роботи датчика [183].

Напівпровідникові сполуки $A^{II}B^{VI}$ використовуються для виявлення H_2 і фотокаталітичного виділення водню (H_2). Зокрема, для вирішення цієї проблеми активно використовуються CdSe, CdS, ZnS та $Zn_xCd_{1-x}Se$ [186–189].

Саме тоді доцільно вивчити трансформацію електронної зонної структури, оптичних спектрів та електронних властивостей тонких плівок твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою H_2 .

Бінарні сполуки CdSe та CdS (або структури на їх основі) протягом багатьох років широко вивчалися як матеріали для газових сенсорів та/або фотокаталітичних матеріалів для виділення водню [171–174, 183–197] через їх унікальну структуру та хороші фізичні властивості. Проте інформація про дослідження енергетичних спектрів електронів CdSe і CdS з адсорбованою на їх поверхні молекулою H_2 є відсутньою.

У працях [163, 198–209] надано інформацію про розрахунок електронної зонної структури та/або оптичних властивостей іншої наноструктури за допомогою теорії функціоналу густини (DFT). Зокрема, для виявлення газу H_2 використовують такі наноматеріали, як ZnO [198], ZnO:Pt [163], Ni(111) [199], Ni₄ [200], SiGe [201], SnO₂(110) [202]. У більшості цих досліджень матеріали використовуються для розрахунку у вигляді 2D [199, 201–203, 207]. Тому актуальним є дослідження електронні енергетичні спектри, оптичних спектрів та електронних властивостей тонкопліткових (2D) твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ (з $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ та 1.00) з адсорбованою на їх поверхні молекулою H_2 .

Оптимізована відстань між атомами водню і халькогену (Se або S) становила $d_{H-Se(S)} = 1.740 \text{ \AA}$. На рис. 6.13 зображено модель тонких плівок $CdSe_{1-x}S_x$ ($x=0.25$), на поверхні яких адсорбована молекула H_2 . В даному дослідженні було реалізовано два шляхи взаємодії водню з халькогеном. Перший шлях – взаємодія водню з сіркою, другий – з селеном.

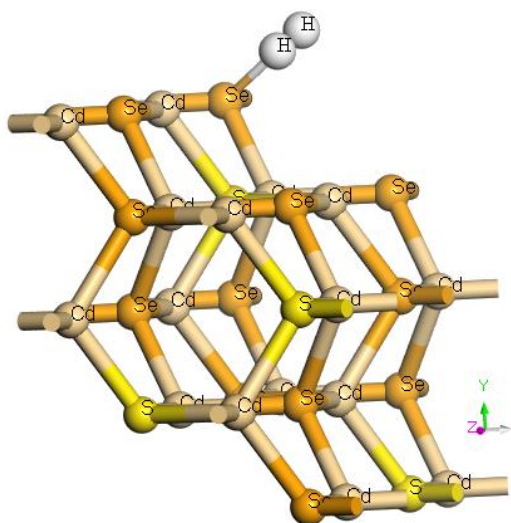


Рисунок 6.13. Схематична будова тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.25$) у випадку взаємодії її поверхні з молекулою H_2 (реалізується взаємодією водню з селеном).

На рис. 6.14 наведено електронну зонну структуру тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$, розраховану за умови взаємодії її поверхні з молекулою H_2 . У цьому випадку (рис. 6.14) була використана взаємодія водню з селеном. Для всіх типів взаємодії найменша заборонена зона утворена прямим зоно-зонним переходом, локалізованим у точці Γ зони Бріллюена.

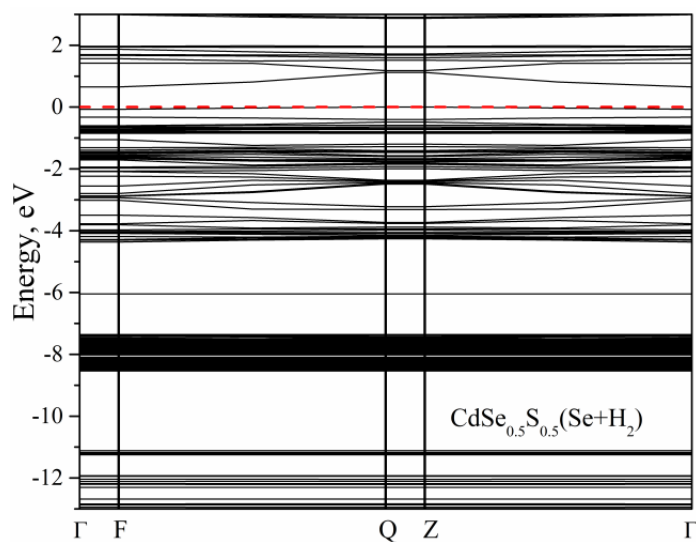


Рисунок 6.14. Електронна зонна структура, розрахована для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.25$, $d \approx 1$ нм) у випадку взаємодії її поверхні з молекулою H_2 (реалізується взаємодією водню з селеном).

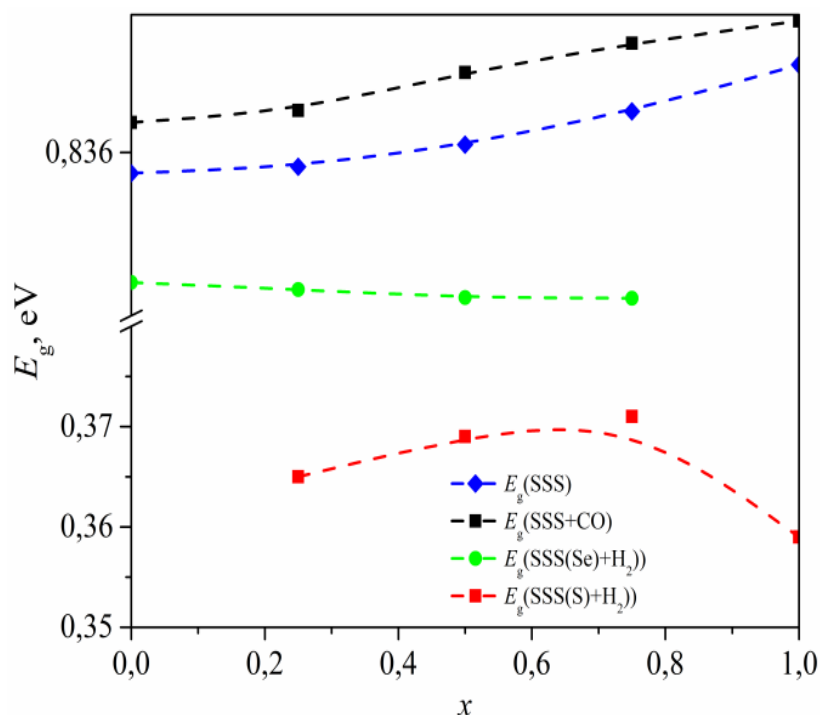


Рисунок 6.15. Концентраційна залежність ширини забороненої зони $E_g(x)$ для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ у випадку взаємодії з H_2 : графік щодо випадку відсутності взаємодії та взаємодії з CO (див. інформацію вище) також відображаються для порівняння; SSS – тверdotільні розчини; зелені символи – взаємодія водню з селеном; червоні символи – взаємодія водню з сіркою.

На рис. 6.16 наведено розраховану загальну щільність станів для взаємодії молекули H_2 з поверхнею тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для обох шляхів взаємодії (взаємодії водню з сіркою (1) і з селеном (2)). Очевидно, що молекула H_2 змінює енергетичне положення станів, пов'язаних з атомами халькогену (Se або S), і таким чином звужують заборонену зону [163].

Енергія адсорбції розрахована з використанням співвідношенн (6.1). Встановлене значення енергії адсорбції для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ є від'ємним (див. табл. 6.6). Це означає, що процес адсорбції є екзотермічним [163]. Мінімальне значення E_{ad} для CdSe (як твердого розчину з $x=0$) є меншим (порівняно з іншими зразками), це означає, що даний зразок повинен виявляти енергетично кращі

адсорбційні властивості. Величина розрахованої енергій адсорбції молекул демонструє наступну тенденцію $E_{ad}(Se+H_2) > E_{ad}(S+H_2)$.

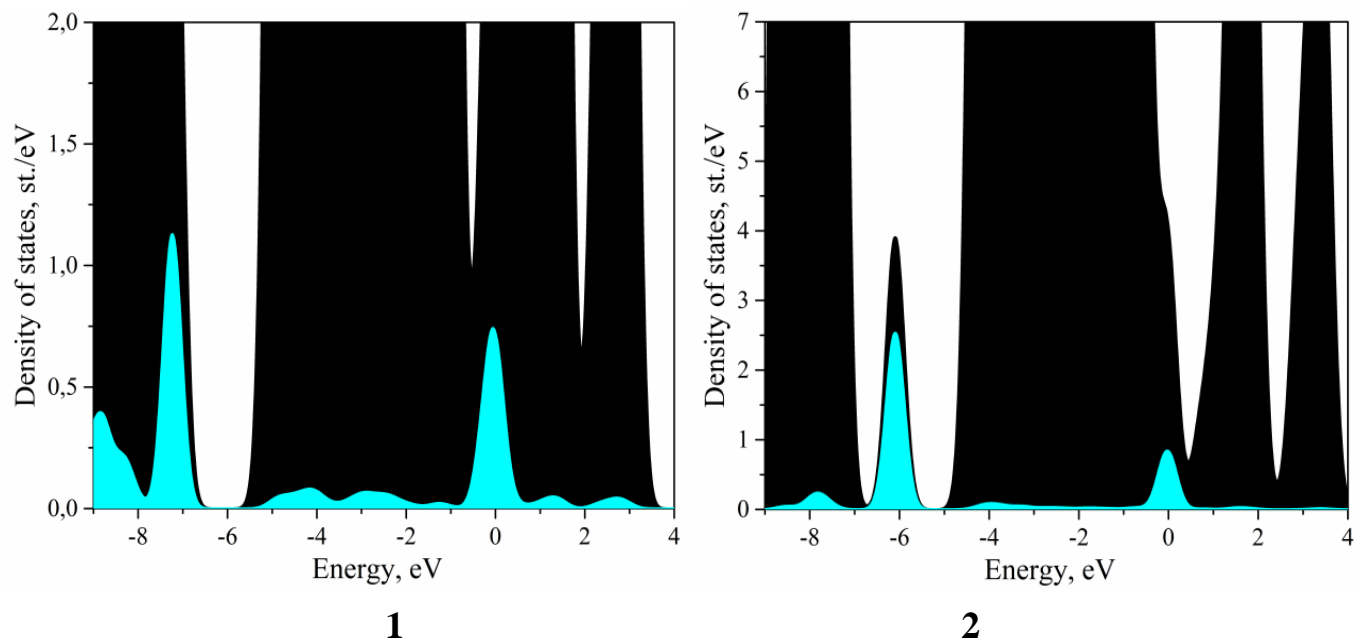


Рисунок 6.16. Загальна щільність станів для тратонкої плівки $CdSe_{0.50}S_{0.50}$ (чорна поверхня) отримана з *ab initio* розрахунків у випадку взаємодії з H_2 (блакитна поверхня) (1 – взаємодія водню з S; 2 – взаємодія водню з Se).

Таблиця 6.6.

Розраховані значення енергій адсорбції молекули на поверхні тонкої плівки $CdSe_{1-x}S_x$ для випадку взаємодії з молекулою H_2 .

x	E_{ad}, eV	
	H–Se	H–S
0	-2.56	–
0.25	-2.86	-4.44
0.50	-3.16	-4.61
0.75	-3.64	-5.10
1	–	-5.36

6.3.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з H_2

На рис. 6.17 наведено розраховані залежності ε_1 та ε_2 від енергії фотона для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. В обох випадках взаємодії халькогенів (S і Se) з воднем перший локальний максимум відповідає міжзонному переходу. Адсорбція газу H_2 на поверхні тонкої плівки зміщує цей максимум у бік вищих енергій (за винятком випадку $x=1$). Така поведінка пов'язана зі збільшенням значення забороненої смуги (див. обговорення вище).

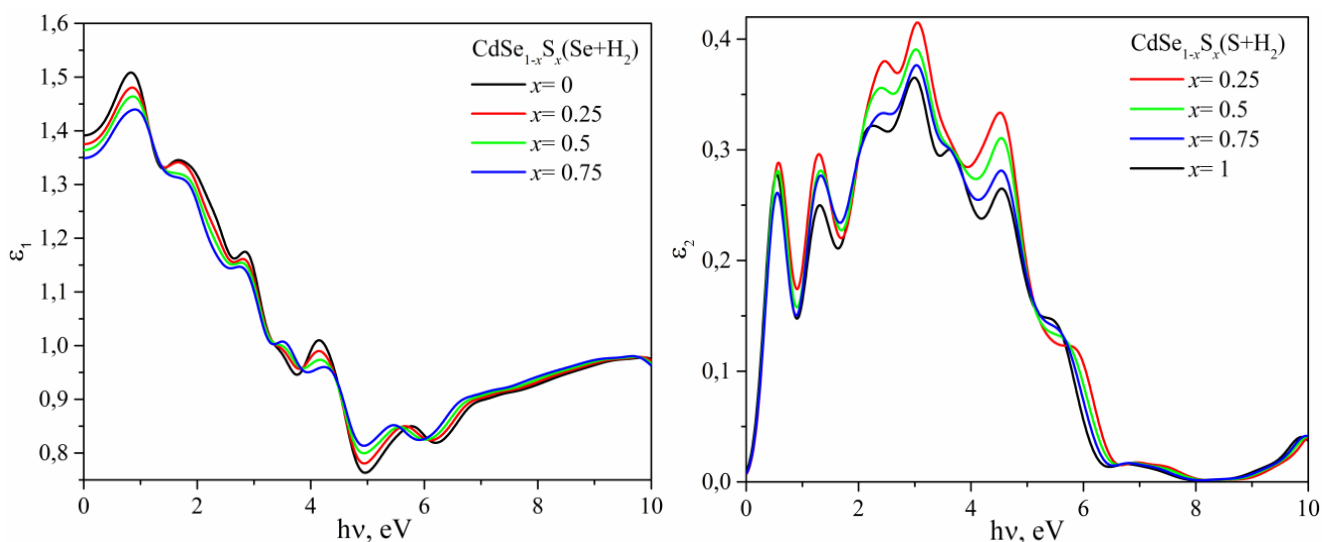


Рисунок 6.17. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності ε , розраховані для випадку взаємодії поверхні тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою H_2 .

Використовуючи дані, отримані для дійсної та уявної частин діелектричної функції, було визначено з використанням рівняння (5.3) спектральну поведінку показника заломлення n . На рис. 6.18 наведено спектральні залежності показника заломлення тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їхньої поверхні з молекулою H_2 . Показники заломлення тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ демонструють складну поведінку: адсорбція H_2 зменшує його при енергіях фотонів менше 5 еВ і збільшує показник

заломлення при вищих енергіях фотонів. Така поведінка зумовлена спектральною залежністю діелектричної проникності (див. рис. 6.17).

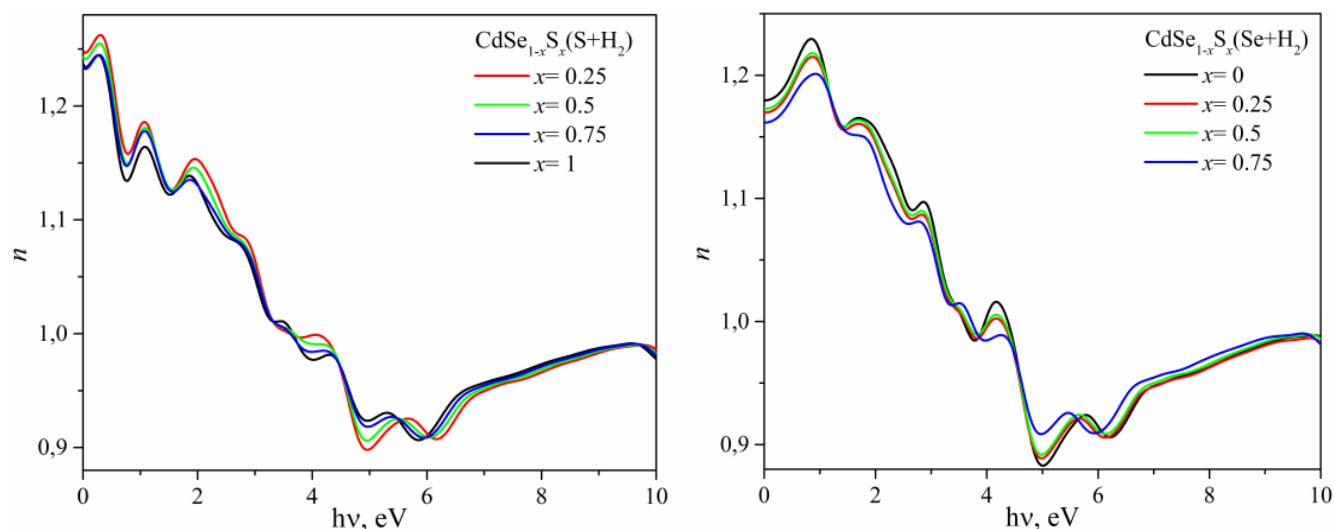


Рисунок 6.18. Спектральні залежності показника заломлення (n), розраховані для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Концентраційна залежність показника заломлення при довжині світлової хвилі $\lambda \approx 500$ нм наведена на рис. 6.19. Зауважимо, що абсолютна величина показника заломлення занижена, оскільки інфрачервоне поглинання не було враховано в даних розрахунках [210]. Як видно з рис. 6.19, показник заломлення зменшується зі збільшенням вмісту сірки для обох випадків взаємодії халькогенів (S і Se) з воднем. Така поведінка узгоджується з наявними експериментальними даними [56] і для результатів без взаємодії тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою H_2 . Залежність показника заломлення від концентрації сірки має практично лінійний характер. Коли тонкі плівки взаємодіють з H_2 , показник заломлення зменшується для всіх концентрацій. Найбільша зміна показника заломлення за рахунок взаємодії з H_2 спостерігається для тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ (у випадку взаємодії водню з Se). Крім того, зміни показника заломлення для різних типів взаємодії водню з халькогенами (S і Se) демонструють невеликі відхилення $\Delta n < 0.15$.

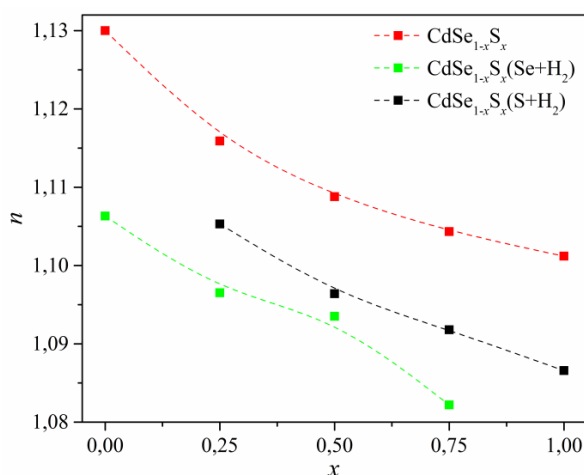


Рисунок 6.19. Концентраційні залежності показника заломлення (при $\lambda = 500$ нм) для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (червоні символи – випадок відсутності взаємодії; зелені символи – взаємодія водню з селеном; чорні символи – взаємодія водню з сіркою).

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою H_2 . Крім того, усі досліджувані комплекси $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою H_2 залишаються напівпровідниковими, але з меншою забороненою зоною. Величина розрахованого значення забороненої зони таких комплексів демонструє наступну тенденцію: $E_g(\text{Se}+\text{H}_2) > E_g(\text{S}+\text{H}_2)$. Відмінності у значеннях ширини забороненої зони дозволяють використовувати тонкі плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ в якості газових сенсорів. Абсолютне значення енергій адсорбції перевищують 1 еВ.

6.4. Адсорбція NO_2 - газу на поверхню тонкої плівки ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

Іншою галуззю застосування сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ є високоефективні газові датчики NO_2 за кімнатної температури [186]. На сьогодні газочутливі властивості тонкопліткових наноструктур на основі CdTe , а також на основі Cd (таких як CdS і CdSe) привертають значну увагу [172, 193–197]. В роботі [183] повідомили про

високоєфективні газові датчики NO_2 при кімнатній температурі на основі гібридних наноструктур телуру та одностінних вуглецевих нанотрубок. Також, повідомлялося про використання квантових точок CdTe з тонкою плівкою гібридної гетероструктури наночерв'яків MoS_2 , нанесеної на підкладку Si . Ця структура демонструє багатообіцяючі властивості для використання як чутливого електрода для високоєфективних газових датчиків NO_2 з чудовим часом відгуку/відновлення при кімнатній температурі [186]. Також, для детектування молекул NO_2 використовували PdSe_2 [203], кремній [204, 205], MnPS_3 [206], InI , InCl , InBr [207], $\text{Cu}_2\text{S}-\text{MoSe}_2$ [208], вуглець- (C-), азот- (N-), та легований киснем (O) борофен [209].

В результаті було досліджено динаміку змін електронних енергетичних спектрів та оптичних властивостей тонкоплівкового $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ під впливом адсорбції на його поверхні молекули NO_2 . Дані молекули по чергово було введено в область згаданого вище вакуумного проміжку в тонкій плівці $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Оптимізована відстань між атомами азоту і халькогену (Se або S) становила $d_{\text{N-Se(S)}} = 1.800 \text{ \AA}$. Таку «N-орієнтація» молекули NO_2 було доведено на прикладі одного з представників групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [163, 211].

На рис. 6.20 зображено модель тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$ з адсорбованою на поверхні молекулою NO_2 . У цьому дослідженні використано два шляхи взаємодії азоту з халькогеном (Se і S), але не вивчається взаємодію кисню з халькогеном (див. обговорення в пункті 6.2).

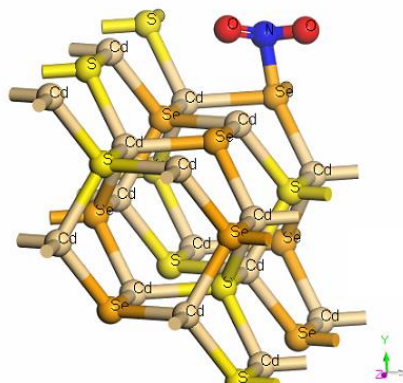


Рисунок 6.20. Схематична будова тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.50$) у випадку взаємодії її поверхні з молекулою NO_2 (реалізується взаємодією азоту з селеном).

На рис. 6.21 показано електронну зонну структуру тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$, розраховану за умови адсорбції NO_2 на їх поверхні (взаємодія N–Se). Якщо порівняти зонну енергетичну структуру тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для взаємодії з CO , H_2 і NO_2 , то можна побачити складнішу поведінку для NO_2 . В даних розрахунках рівень Фермі E_F відповідає енергії $E=0$. У випадку взаємодії з NO_2 рівень Фермі змістився в зону провідності. Це означає, що тонкі плівки TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з адсорбованою на їх поверхні молекулою NO_2 можуть демонструвати ‘напівметалічну’ поведінку. Така сама ситуація, коли E_F зміщується в зону провідності, спостерігається для InAs при 77 К ($E_F/E_g=1.1$) [212]. На практиці зсув рівня Фермі в зону провідності пов'язаний з високим легуванням зразка та/або наявністю дефектів у зразку [163, 213]. Досліджено взаємодію молекули NO_2 з поверхнею WO_3 та було отримано також зсув рівня Фермі в праці [214]. Цей результат пояснюється передачею заряду від молекули до поверхні та складним механізмом виявлення NO_2 . Спектри характеризуються зменшенням дисперсії енергетичних смуг, як і у випадку взаємодії з молекулою H_2 .

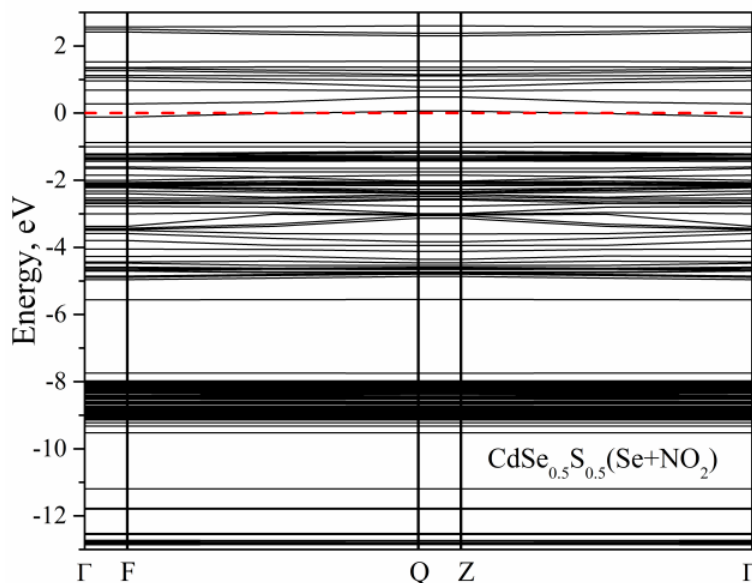


Рисунок 6.21. Електронна енергетична структура, розрахована для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.50$) за умови взаємодії поверхні з молекулою NO_2 (реалізована взаємодією азоту з селеном).

Концентраційна залежність положення вершини валентної зони (E_v^{top}), дна зони провідності (E_c^{bot}) та їх різниці (відповідає оптичній забороненій зоні; $E_c^{\text{bot}} - E_v^{\text{top}}$) для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представлено на рис. 6.22.

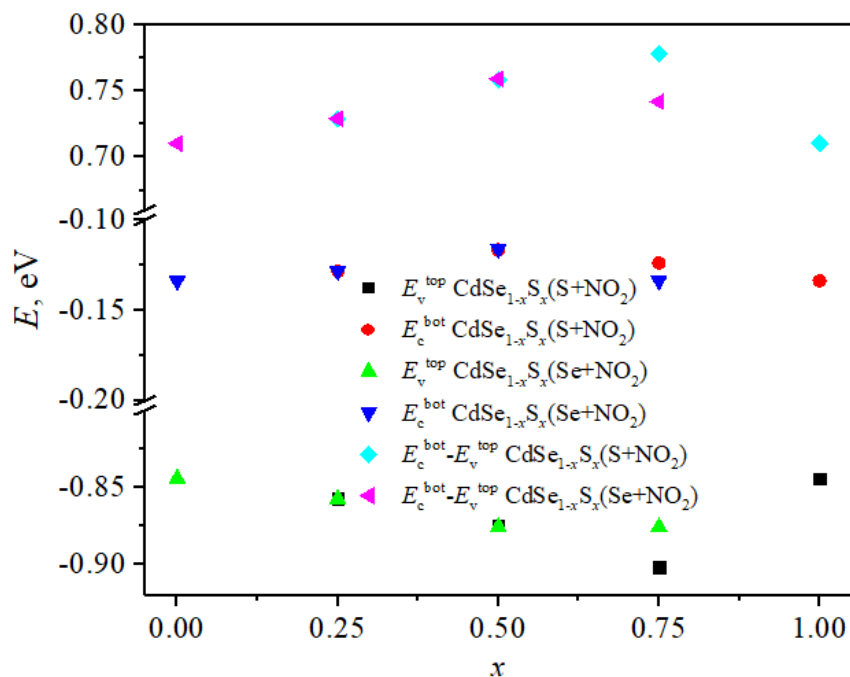


Рисунок 6.22. Концентраційна залежність вищого енергетичного рівня валентної зони (E_v^{top}), нижчого енергетичного рівня зони провідності (E_c^{bot}) та їх різниці (відповідає значенню оптичній забороненій зоні; $E_c^{\text{bot}} - E_v^{\text{top}}$) для тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, отримані з *ab initio* розрахунків у випадку взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 .

Для ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з $x=0.50$ отримуємо максимальне значення E_v^{top} (крім $x=0.75$ для випадку взаємодії N–S) і мінімальне E_c^{bot} у випадку для обох шляхів взаємодії азот з халькогеном (Se і S). Оптичні проміжки ($E_c^{\text{bot}} - E_v^{\text{top}}$) мають значення від 0.71 до 0.79 еВ для обох шляхів взаємодії. Максимальне відхилення оптичної забороненій зони спостерігається для тонкої плівки з $x=0.50$. Якщо порівняти тип взаємодії азоту з халькогеном (Se і S), то можна побачити дуже невелику зміну оптичної забороненій зони (< 0.01 еВ).

На рис. 6.23 показано розраховану повну густину станів для взаємодії молекули NO_2 з поверхнею тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$ для обох типів взаємодії. У результаті отримано, що тип взаємодії азоту з халькогеном (Se або S) не має істотного впливу на щільність станів і зонну структуру тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

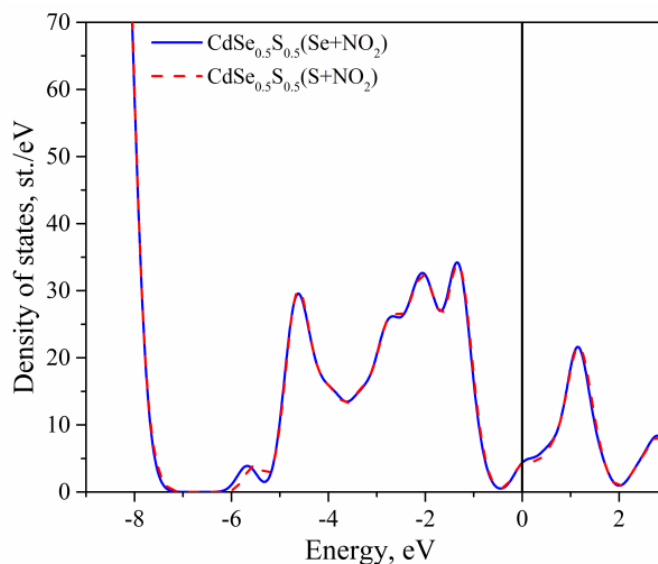


Рисунок 6.23. Загальна електронна щільність станів для тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$ у випадку взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 (синя лінія – взаємодія Se–N; червона лінія – взаємодія S–N).

Таблиця 6.7.

Розраховані значення енергії адсорбції молекули на поверхні тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для випадку взаємодії з молекулою NO_2 .

x	E_{ad} , eV	
	N–Se	N–S
0	2.32	–
0.25	1.91	2.40
0.50	1.50	2.22
0.75	1.13	1.37
1	–	1.21

Використовуючи рівняння (1) було розраховано енергію адсорбції молекули NO_2 на поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (див. табл. 6.7). Отримана енергія адсорбції для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ додатна (див. табл. 6.7). Це означає, що процес адсорбції є ендотермічним [163]. Така ж ситуація ($E_{\text{ad}} > 0$) була отримана для кремнію в праці [204]. Абсолютне значення E_{ad} для $\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ (для випадку, коли азот взаємодіє з сіркою) і CdSe є найбільшим у порівнянні з іншими зразками. Величина розрахованих енергій адсорбції молекул демонструє наступну тенденцію $E_{\text{ad}}(\text{S}+\text{H}_2) > E_{\text{ad}}(\text{Se}+\text{H}_2)$. Для всіх зразків енергія адсорбції перевищує 1 еВ.

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівкових ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 . У випадку взаємодії з NO_2 спостерігаємо зсув рівня Фермі в зону провідності (напівметалічна поведінка). Найбільший вплив адсорбції NO_2 на оптичну щілину, вищий енергетичний рівень валентної зони та нижчий енергетичний рівень зони провідності встановлено для бінарної сполуки $\text{CdSe}_{0.50}\text{S}_{0.50}$. Отримане значення енергії адсорбції для тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ є додатним (процес ендотермічний). Абсолютне значення E_{ad} для $\text{CdSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ (для випадку, коли азот взаємодіє з сіркою) і CdSe є найбільшим у порівнянні з іншими зразками. Величина розрахованих енергій адсорбції молекул демонструє наступну тенденцію: $E_{\text{ad}}(\text{S}+\text{H}_2) > E_{\text{ad}}(\text{Se}+\text{H}_2)$. Для всіх зразків абсолютні значення енергій адсорбції перевищують 1 еВ.

6.4.1. Трансформація оптичних властивостей тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з NO_2

Використовуючи рівняння (5.1)–(5.2) отримано розраховані залежності ε_1 та ε_2 від енергії фотона для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (див. рис. 6.24). Адсорбція газу NO_2 на їх поверхні зменшує дійсну та уявну частини діелектричної проникності зі

збільшенням концентрації сірки нижче 4.5 eВ в обох типах взаємодії (азот-халькоген).

З використанням діелектричної проникності розраховано показник заломлення тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для випадку взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 . (див. рис. 6.25). Спектральна поведінка показника заломлення тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ у випадку взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 призводить до його зменшення при енергіях менше 5 eВ і збільшення при енергіях вище 5 eВ.

Концентраційна залежність показника заломлення при довжині світлової хвилі $\lambda \approx 500$ нм наведена на рис. 6.26. З рис. 6.26 спостерігаємо, що показник заломлення зменшується зі збільшенням вмісту сірки для обох випадків взаємодії азоту з халькогенами (S і Se). Така поведінка є нормальною для даного твердотілого розчину (див. обговорення вище). Залежність показника заломлення від концентрації сірки демонструє практично лінійну поведінку та невеликі зміни показника заломлення для різних типів взаємодії азоту з халькогенами (S і Se).

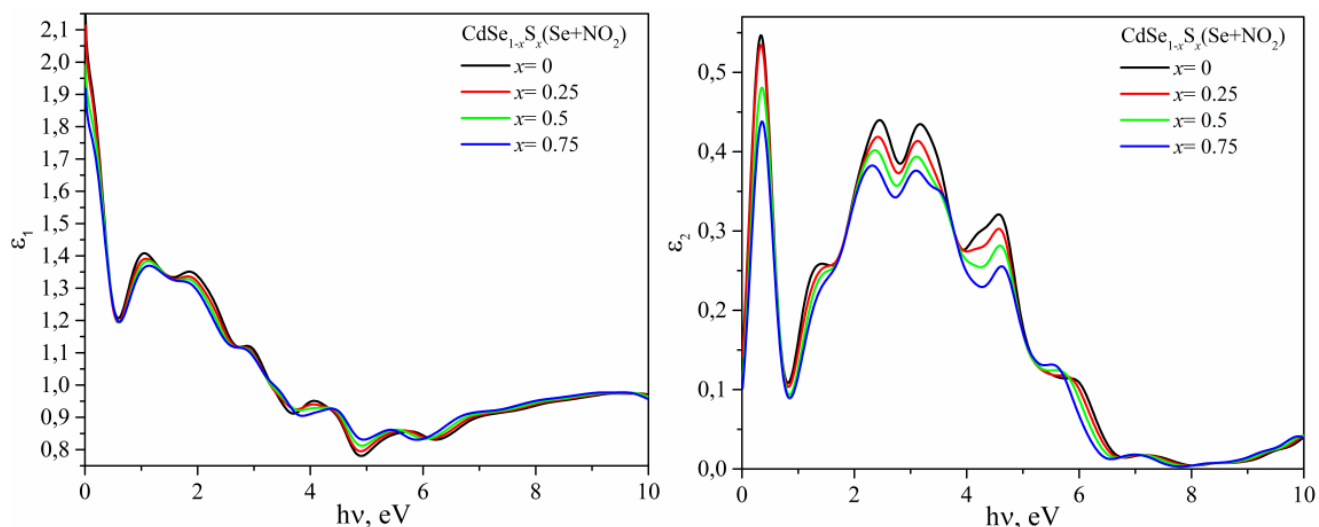


Рисунок 6.24. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності ϵ , розрахованої для випадку взаємодії поверхні тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою NO_2 .

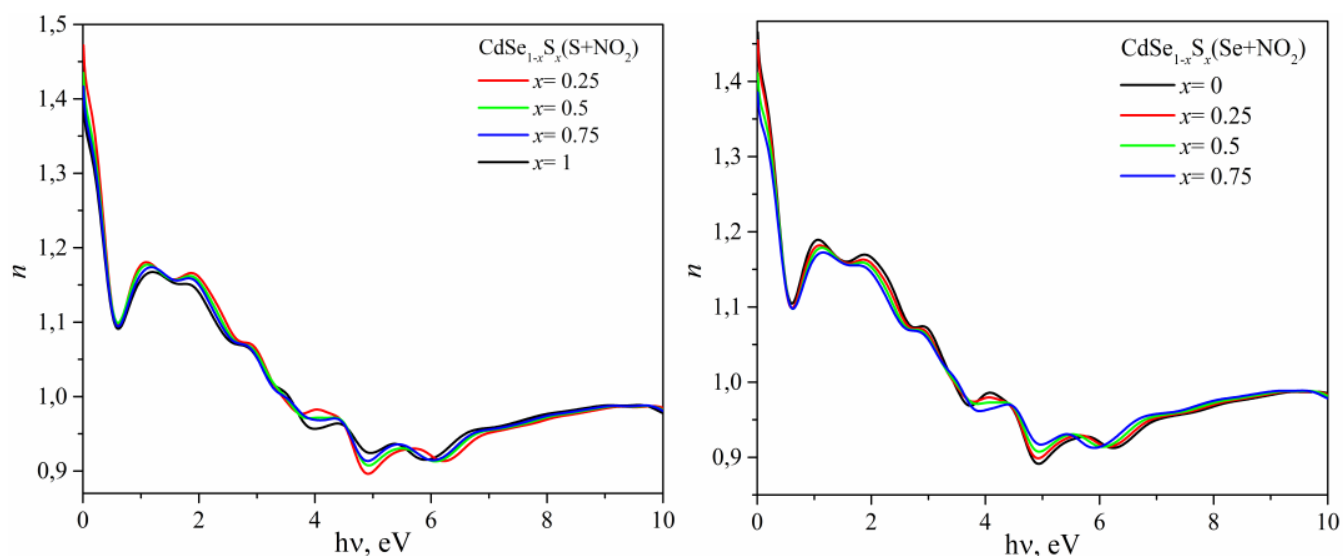


Рисунок 6.25. Спектральні залежності показника заломлення (n), розраховані для випадку взаємодії поверхні тонкої плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з молекулою NO_2 .

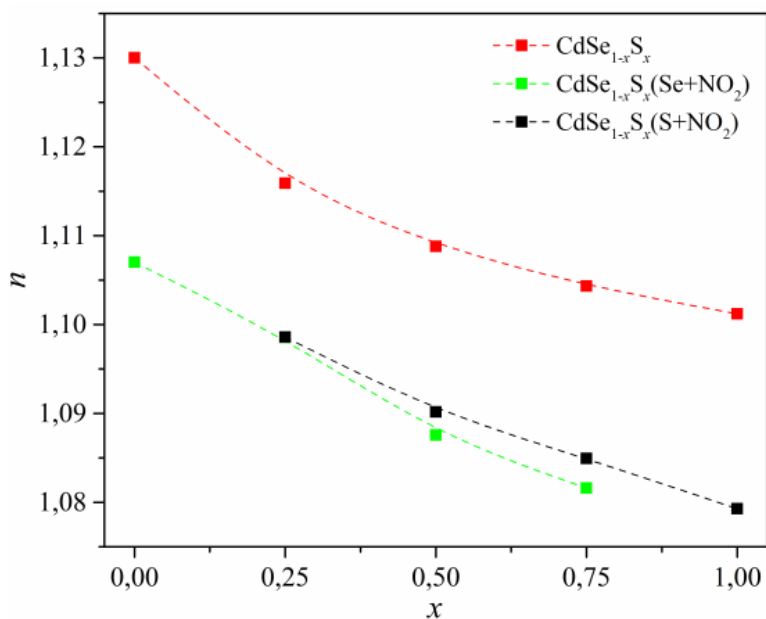


Рисунок 6.26. Концентраційні залежності показника заломлення (при $\lambda = 500$ нм) для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (червоні символи – випадок відсутності взаємодії; зелені символи – взаємодія азоту з селеном; чорні символи – взаємодія азоту з сіркою).

За результатами розрахунків електронних енергетичних діаграм та використанням співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано комплексну діелектричну функцію та показник заломлення тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для випадку взаємодії їх поверхні з молекулами H_2 та NO_2 . Концентраційна поведінка показника заломлення, розрахованого на довжині хвилі $\lambda = 500$ нм, вказують на лінійне зменшення зі збільшенням концентрації сірки. Тип взаємодії $\text{H}(\text{N})$ з халькогеном (S або Se) не демонструє критичних розбіжностей у даних для показника заломлення, на відміну від поведінки електронної енергетичної структури.

ВИСНОВКИ

Результати дослідження, викладені в дисертації спрямовані на вирішення важливих наукових та прикладних проблем оптико-електронних систем. Зокрема, встановленню фізико-технологічних умов осадження твердих розчинів заміщення тонкоплівкових матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$. Визначено оптимальні композиційні співвідношення в ряді твердих розчинів заміщення для подальшого їх прикладного застосування. З'ясування шляхів підвищення ефективності сонячних елементів шляхом модифікації (легування, заміщення) активних елементів. Основні результати отримані в результаті виконання дисертаційного дослідження, можна узагальнити в наступних положеннях:

1. Реалізовано синтез бінарних сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe$, $CdSe$, CdS , ZnO , $ZnO:Al$, $ZnO:Re$, де $Re = Cd+Cl$; $Cd+Eu+Cl$; $Er+Cl$; Yb ; Tb ; Sm та Nd) та твердих розчинів заміщення на їх основі ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$) методами квазізамкненого об'єму, ВЧ-магнетронного осадження та хімічного поверхневого осадження. Встановлено основні оптимальні фізико-технологічні параметри для осадження плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ різними методами. Виявлено, що тонкі плівки, осаджені методом хімічного поверхневого осадження, потребують додаткової термічної обробки. Натомість плівки осаджені методами квазізамкненого об'єму і ВЧ-магнетронного напилення характеризуються значно кращою оптичною якістю в порівняно з плівками, осадженими методом хімічного поверхневого осадження. Встановлено основні технологічні та температурні режими формування твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, які використовують як матеріали для поглинального шару та оптичного "вікна" сонячного елемента.

2. Запропоновано та реалізовано конструкцію системи сублімації в замкненому об'ємі, призначену для проведення технологічних процесів осадження матеріалів $A^{II}B^{VI}$, яка може бути використана для отримання фотоелектричних структур з

варізонними активними шарами на основі твердих розчинів заміщення зазначених матеріалів, з підвищеним коефіцієнтом корисної дії.

3. Запропоновано та реалізовано спосіб легування тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ рідкоземельними елементами. Зокрема розроблено технологію легування тонких плівок апробовано на прикладі ZnO. Синтезовано тонкі плівки ZnO:Re. Проведено їх морфологічний та елементний аналіз. Встановлено елементний розподіл в тонких плівках.

4. Модифіковано метод хімічного поверхневого осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Проведено синтез, структурний, елементний та морфологічний аналіз тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$, з різним часом витримки. Встановлено, що незалежно від часу осадження вміст сірки x в тонкій плівці твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ становить 0.30(1).

5. Відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок твердих розчинів заміщення методом квазізамкненого об'єму ($CdTe_{1-x}Se_x$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$). Виявлено зміну складу в тонких плівках порівняно із завантаженою шихтою, що може бути викликано нерівноважністю процесів осадження плівок. Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних характеристик осаджених плівок залежно від методу та технологічних умов осадження. Підтверджено формування методом КЗО напівпровідникових однофазних сполук $CdTe_{1-x}Se_x$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ за результатами рентгенівської дифракції.

6. Осаджено тонкі плівки твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$ та $CdSe_{1-x}S_x$ методом ВЧ-магнетронним напилення з різною концентрацією селену ($x= 0, 0.25, 0.30, 0.75, 0.95$ та 1) та сірки ($x= 0, 0.3, 0.4, 0.6$ та 1), відповідно. Виявлено, що тонкі плівки твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$ з вмістом Se менше $x \leq 0.3$ кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$), а зразки із вмістом селену $x \geq 0.7$ – в гексагональній ($P6_3mc$). За результатами рентгенівської дифракції встановлено, що усі зразки твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ кристалізуються в структурі

вюртциту ($P6_3mc$). Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок. Встановлено компонентний розподіл елементів в тонкій плівці. Виявлено, що усі синтезовані тонкі плівки однофазні. Жодних домішок чи домішкових фаз не виявлено за результатами рентгенівської дифракції, рентген-флуоресцентного аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

7. Отримано спектральні залежності оптичних властивостей та енергетичних параметрів тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $ZnO:Al$ та $ZnO:Re$ осаджених методами квазізамкненого об'єму, ВЧ-магнетронного осадження та хімічного поверхневого осадження.

Отримано спектральні залежності оптичних властивостей тонких плівок $CdSe$ різної товщини (0.016–0.73 мкм), кристалізованих в кубічній структурі. Виявлено, що енергії одиночного осцилятора, енергії дисперсії, значення сили оптичного осцилятора та енергії Урбаха збільшується зі зростанням товщини тонких плівок $CdSe$. Вперше оцінено залежність відношення густини носіїв заряду до ефективної маси носіїв для тонких плівок $CdSe$, кристалізованих у кубічній структурі. Виявлено, що збільшення товщини тонких плівок $CdSe$ приводить до зменшення відношення густини носіїв заряду до їх ефективної маси.

Визначено концентраційну залежність інтегральної величини пропускання та ширини забороненої зони для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Збільшення вмісту сірки в тонкій плівці твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ приводить до нелінійного зростання E_g з відхиленням вгору, що вказує на прояв ефекту Бурштейна-Мосса. Встановлено, концентраційну залежність значення спін-орбітального розщеплення для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Виявлено зменшення величини спін-орбітального розщеплення під час переходу від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

Вперше для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ визначено компоненти стріли прогину. Виявлено, що найменший вклад в стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином в результаті ефекту об'ємної

деформації (δ_{VD}). Визначальний вклад у значення стріли прогину для тонких плівок $CdSe_{0.7}S_{0.3}$ і $CdSe_{0.6}S_{0.4}$ ($x < 0.5$) вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину заміщення (δ_{SR}), а для тонкої плівки $CdSe_{0.4}S_{0.6}$ ($x > 0.5$) – прогин пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині.

Досліджено спектральну залежність оптичних функцій тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, кристалізованих в кубічній та гексагональній структурах. Встановлено, що значення інтегральної величини оптичного пропускання є менше у разі кубічної фази порівняно з гексагональною.

Вперше для тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення (n_0), моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f) та відношення концентрації носіїв заряду до ефективної маси (N/m^*). Встановлено, що тонкі плівки $CdTe_{1-x}Se_x$, кристалізовані в структурі вюртцит, володіють значенням (N/m^*) на порядок меншим порівняно з $CdTe$. Вперше показано, що в тонкій плівці $CdTe_{1-x}Se_x$ ($x = 0.25$), кристалізованій у кубічній структурі, відношення (N/m^*) зростає ($6.04 \cdot 10^{48} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$) порівняно з $CdTe$ ($4.47 \cdot 10^{48} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$).

Вперше для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$ ($x = 0.1$) синтезованих методом квазізамкненого об'єму, у рамках моделі вільних електронів Друде, визначено оптичну рухливість ($4.75 \cdot 10^{-62} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), питомий оптичний опір ($3.63 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), час релаксації ($8.76 \cdot 10^3 \text{ s}$), плазмову частоту ($2.16 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) та концентрацію носіїв заряду. Визначено значення ширини забороненої зони, яке становить $\sim 1.37 \text{ eV}$ (для $CdTe_{0.9}Se_{0.1}$) і є значно меншим, як для бінарної сполуки $CdTe$ ($\sim 1.39 \text{ eV}$) синтезованого аналогічним методом.

Визначено значення оптичної ширини забороненої зони (3.26 eV) для тонких плівок оксиду цинку з вмістом алюмінію 2.5 мас.% отриманих методом ВЧ-магнетронного осадження. Виявлено незначне зростання ширини забороненої зони

порівняно з нелегованими плівками (3.22 eV), що пояснюється проявом ефекту Бурштейна-Мосса. Виявлено збільшення енергії Урбаха для плівок ZnO:Al (86.32 meV) порівняно з нелегованими плівками ZnO. Вперше оцінено електронно-оптичні параметри з використанням моделі вільних електронів Друде (час релаксації ($1.68 \cdot 10^{-14}$ s), оптична рухливість ($6.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) та оптичний опір ($30 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)) для плівок ZnO:Al. Встановлено, що легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм приводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми.

Вперше проведено дослідження спектрів низькочастотного відбиття (в інтервалі 20–600 cm^{-1} за кімнатної температури) для тонких плівок ZnO:Re. Встановлено, що в спектральному діапазоні вимірювання можуть мати місце внутрішньоіонні електронні збудження рідкоземельних компонентів.

8. Проведено комплексні дослідження електронного та фононного енергетичних спектрів матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe та CdS) за нормальних умов та дії за гідростатичного тиску. Вперше розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямоzonних переходів та динаміку їх зміни. Виявлено, що залежність прямозонних переходів від тиску точніше описується кубічною залежністю. Натомість, параболічна залежність значення забороненої щілини від тиску характерна для непрямоzonних переходів. Застосування гідростатичного тиску до матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ приводить до збільшення значення забороненої зони (параболічна залежність), що вказує на нижчу електропровідність за вищих тисків.

Вперше виявлено лінійне зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe, що може бути спричинене “металізацією” зразка за надвисоких тисків. Екстраполяція даних до нульового значення ширини забороненої зони було встановлено тиск “металізації”, який близький до 114 ГПа. Це не спостерігається в інших сполуках халькогенідів кадмію (CdSe та CdS).

Розраховано фононний спектр та частоти коливань атомів у кристалах CdTe, CdSe та CdS. Підтверджено, що на частоти LO- і TO-мод впливає відношення мас між катіоном та аніоном. Виявлено, що піки в спектрах комбінаційного розсіювання збільшуються з підвищенням температури. На основі фононного енергетичного спектра розраховано основні термодинамічні параметри та їх температурні залежності.

9. Проведено комплексні дослідження трансформації електронного енергетичного спектра, оптичних та механічних властивостей твердих розчинів заміщення групи A^{II}B^{VI} (CdSe_{1-x}S_x, CdTe_{1-x}Se_x, Cd_{1-x}Mn_xTe та Cd_{0.75}X_{0.25}Te де X= Cu, Ag, Au). Виявлено, що тверді розчини заміщення CdSe_{1-x}S_x, CdTe_{1-x}Se_x та Cd_{1-x}Mn_xTe характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у Г точці зони Бріллюена. Встановлено генезис зони провідності та забороненої зони. Розраховано основні оптичні функції з використанням значення комплексної діелектричної проникності $\epsilon(\hbar\omega)$. За допомогою співвідношення Крамерса–Кроніга розраховували показник заломлення, коефіцієнт екстинкції, коефіцієнт відбиття, поглинання та оптичну провідність.

Пружні властивості твердих розчинів заміщення CdSe_{1-x}S_x та CdTe_{1-x}Se_x розраховано з використанням наближення Фойгта–Ройсса–Хілла. На основі аналізу коефіцієнта Пуассона та відношення модуля об'ємної пружності до модуля зсуву встановлено, що тверді розчини заміщення є пластичними матеріалами.

Вперше проведено розрахунки трансформації електронної енергетичної структури для Cd_{0.75}X_{0.25}Te де X= Cu, Ag, Au. Виявлено зміщення рівня Фермі у валентну зону на 0.32–0.37 eV для всіх зразків. Встановлено, що рухливість і провідність електронів більша, ніж рухливість і провідність дірок ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$) для Cd_{0.75}X_{0.25}Te. Найбільше значення рухливості та електропровідності електронів відповідає Cd_{0.75}Cu_{0.25}Te.

10. Вперше проведено комплексні дослідження трансформації електронного енергетичного спектра та оптичних параметрів тонкоплівкових твердих розчинів

заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ за нормальних умов та за взаємодії їх поверхні з молекулами CO , NO_2 та H_2 . Концентраційна залежність основних оптичних переходів $\Gamma_8^v-\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$ описується параболічною залежністю від вмісту сірки x у твердому розчині. Визначено параметр прогину δ та розраховано параметр спін-орбітального розщеплення.

Виявлено значний вплив взаємодії поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ із молекулою CO на значення ширини забороненої зони та спін-орбітального розщеплення. За взаємодії тонких плівок із молекулою CO показник заломлення зменшується для всіх концентрацій, за винятком $x=0.75$.

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівкових твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою H_2 . Значення розрахованого значення забороненої зони таких комплексів свідчить про наступну тенденцію $E_g(\text{Se}+\text{H}_2) > E_g(\text{S}+\text{H}_2)$.

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівкових твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 . У разі взаємодії з NO_2 спостерігаємо зсув рівня Фермі в зону провідності. Значення розрахованої енергії адсорбції молекул демонструє наступну тенденцію: $E_{\text{ad}}(\text{S}+\text{H}_2) > E_{\text{ad}}(\text{Se}+\text{H}_2)$. Встановлено, що тип взаємодії $\text{H}(\text{N})$ з халькогеном (S або Se) не демонструє критичних розбіжностей у даних для показника заломлення, на відміну від поведінки електронної енергетичної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Guminilovych R.R. Chemical surface deposition and growth rate of thin CdSe films / R.R. Guminilovych, P.I. Shapoval, I.I. Yatchyshyn, G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezh // *Russian J. Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 86, № 5. – P. 696–702.
2. Nair P.K. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications / P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* – 1998. – Vol. 52, № 3–4. – P. 313–344.
3. Kariper I.A. Fabrication and optical characterization of CdSe thin films grown by chemical bath deposition / I.A. Kariper, Ö Baglayan, F. Gödec // *Acta Phys. Polon. A.* – 2015. – Vol. 128, № 2. – P. 19–221.
4. Baban C. On the structural and optical characteristics of CdSe thin films / C. Baban, G.I. Rusu // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 211, № 1–4. – P. 6–12.
5. Tepantlan C.S. Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis / C.S. Tepantlan, A.M.P.Gonzalez, I.V. Arreola // *Revista Mexicana de Fisica.* – 2008. Vol. 54, № 2. – P. 112–117.
6. Baban C. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films / C. Baban, G.I. Rusu, P. Prepelita // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 7, № 2. – P. 817–821.
7. Chikwenze R.A. Effect of dip time on the structural and optical properties of chemically deposited CdSe thin films / R.A. Chikwenze, P.A. Nwofe, P.E. Agbo, S.N. Nwankwo, J.E. Ekpe, F.U.Nweke // *Int. J. Mater. Sci. Appl.* – 2015. – Vol. 4, № 2. – P. 101–106.
8. Ільчук Г. Оптичні властивості тонких плівок CdSe, відпалених в атмосфері CdCl₂ / Г. Ільчук, А. Кашуба, Р. Петрусь, І. Семків, В. Гайдучок // *Журнал фізичних досліджень.* – 2020. – Вип. 24. – С. 3705(1-9). (DOI: 10.30970/jps.24.3705).

9. Waag A. RHEED studies of MBE growth mechanisms of CdTe and CdMnTe / A. Waag, T. Behr, T. Litz, B. Kuhn-Heinrich, D. Hommel, G. Landwehr // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1993. – Vol. 16, № 1–3. – P. 103–107.
10. Bicknell R.N. Properties of Cd_{1-x}Mn_xTe–CdTe superlattices grown by molecular beam epitaxy/ R.N. Bicknell // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* – 1985. – Vol. 3, № 2. – P. 709.
11. Yahia I.S. Photovoltaic characterization of *n*-CdTe/*p*-CdMnTe/GaAs diluted magnetic diode / I.S. Yahia, F. Yakuphanoglu, S. Chusnutdinow, T. Wojtowicz, G. Karczewski // *Curr. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 13, № 3. – P. 537–543.
12. Nuriyev I.R. Growth of epitaxial Cd_{1-x}Mn_xTe films / I.R. Nuriyev, M.A. Mehrabova, A.M. Nazarov, R.M. Sadigov // *Inorg. Mater.* – 2016. – Vol. 52, № 9. – P. 886–889.
13. Il'chuk G.A. Modeling and fabrication of three-dimensional silicon substrates with tailored shape and microtopography parameters for CdTe films / G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, V.V. Kus'nezh, R.Y. Petrus, I.T. Kogut, T.N. Stan'ko // *Inorg. Mater.* – 2013. – Vol. 49, № 3. – P. 239–246.
14. Il'chuk G.A. Growth of CdTe films on Ni-coated microtextured silicon substrates / G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, R.Y. Petrus, V.V. Kus'nezh // *Inorg. Mater.* – 2014. – Vol. 50, № 6. – P. 559–565.
15. Ilchuk H.A. Directional Synthesis of CdX (X = S, Se, and Te) Thin Films for Solar Cell Application / H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*, Vol 247. Springer, Cham., 2020. P. 117–128. (ISBN: 978-3-030-52267-4).
16. Ilchuk H. Optical-energy properties of CdSe thin film / H. Ilchuk, R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2020. – Vol. 699, №1. P. 1–8.
17. Petrus R. Growth, crystal structure and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films prepared by quasi close-space sublimation method / R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba,

- I. Semkiv, N. Ukrainets // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2021. – Vol. 717, № 1. – P. 128–135.
18. Petrus R. Yu. Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe / R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, V. M. Sklyarchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovska // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – Vol. 10, № 6. – P. 06042 (5pp).
19. Кашуба А.І. Синтез, структура та оптичні властивості полікристалів і тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / А.І. Кашуба, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, В.М. Кордан, Р.Ю. Петрусь // *Наукові нотатки*. – 2022. – Вип. 74. – С. 94–101.
20. Ільчук Г.А. Розмірний ефект у тонких плівках CdS / Г.А. Ільчук, А.І. Кашуба, Р.Ю. Петрусь, І.В. Семків, В.М. Кордан // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2021. – Т. 19, № 1. – С. 139–146.
21. Kashuba A. I. Optical properties of CdSe thin films with different thicknesses obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / A. I. Kashuba, H. A. Ilchuk, I. V. Semkiv, B. Andriyevsky, Y. M. Storozhuk, R. Y. Petrus // *Romanian Journal of Physics*. – 2023. – Vol. 68, № 5–6. – P. 214(7).
22. Petrus R. Optical properties of CdTe thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / R. Petrus, H. Ilchuk, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovska // *Functional Materials*. – 2020. – Vol. 27, № 2. – P. 342–347.
23. Кашуба А. Синтез та оптичні властивості тонких плівок твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА–2023»: тези доповідей (Львів, 16–18 травня 2023 р.). – 2023. – С. А3.
24. Kashuba A. I., Andriyevsky B. Growth and crystal structure of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x > 0.75$) thin films prepared by the method of high-frequency magnetron sputtering // III International advanced study conference «Condensed matter and low temperature physics» (Kharkiv, 5-11 June, 2023). – 2023. – P. 164.
25. Il'chuk G. A. Growth of thin CdS films on glass substrates via reaction of thiourea with

- cadmium acetate in aqueous solution / G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, V.V. Kus'nezh, R.Yu. Petrus', P.I. Shapoval, R.R. Guminilovich, M.V. Partyka, S.V. Tokarev // *Inorg. Mater.* – 2014. – Vol. 50, №8. – P. 762–767.
26. Guminilovich R.R. Chemical surface deposition and growth rate of thin CdSe films / R.R. Guminilovich, P.I. Shapoval, I.I. Yatchyshyn, G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezh // *Russian J. Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 86, № 5. – P. 696–702.
27. Swanson D.E. Co-sublimation of CdSe_xTe_{1-x} layers for CdTe solar cells / D.E. Swanson, J.R. Sites, W.S. Sampath // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* – 2017. – Vol. 159. – P. 389–394.
28. Pinheiro W.A. Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique / W.A. Pinheiro, V.D. Falcão, L.R. de O.Cruz, C.L. Ferreira // *Mater. Res.* – 2006. – Vol. 9, № 1. – P. 47–49.
29. Scherrer P. Nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften zu göttingen / P. Scherrer // *Mathematisch-Physikalische Klasse.* – 1918. Vol. 2. – P. 98–100.
30. Prabahaar S. CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis / S. Prabahaar, M. Dhanam // *J. Cryst. Growth.* – 2005. Vol. 285. – P. 41–48.
31. Ільчук Г.А. Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення CdSe_{1-x}S_x / Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, Р.Ю. Петрусь, І.В. Петрович, І.В. Семків, А.І. Кашуба // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2020. – Т. 18, № 1. – С. 59–75.
32. Lai J. Characterization of CdMnTe films deposited from polycrystalline powder source using closedspace sublimation method / J. Lai, J. Wang, L. Wang, H. Ji, R. Xu, J. Zhang, J. Huang, Y. Shen, J. Min, L. Wang, Y. Xia // *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Films.* – 2015. – Vol. 33, № 5. – P. 05E125.
33. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, Yu.P. Gnatenko // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – Vol. 312, № 10. – P. 1726–1730.

34. Kashuba A.I. Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films / A.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, E.O. Zmiyovska // *Applied Nanoscience*. – 2022. – Vol. 12, № 3. – P. 335–342.
35. Choudhary R. Thickness dependent variation in structural, optical and electrical properties of CdSe thin films / R. Choudhary, R.P. Chauhan // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – P. 5753–5759.
36. Manoharan C. Characterization and Study of Antibacterial Activity of Spray Pyrolysed ZnO:Al Thin Films / C. Manoharan, G. Pavithra, M. Bououdina, S. Dhanapandian, P. Dhamodharan // *Appl. Nanosci.* – 2016. – Vol. 6. – P. 815.
37. Delice S. Temperature dependence of band gaps in sputtered SnSe thin films / S. Delice, M. Isik, H.H. Gullu, M. Terlemezoglu, S.O. Bayrakli, M. Parlak, N.M. Gasanly // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – Vol. 131. – P. 22–26.
38. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Phys. St. Sol. b*. – 1966. – Vol. 15. – P. 627-637.
39. Cortes A. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films / A. Cortes, H. Gomes, R.E. Marotti, G. Riveros, E.A. Dalchiele // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2004. – Vol. 82. – P. 21-34.
40. Moss T.A. Relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors / T.A. Moss // *Proc. Phys. Soc. B*. – 1950. – Vol 63. – P. 167–176.
41. Ravindra N.M. On the Penn gap in semiconductors / N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava // *Phys. Stat. Solidi (b)*. – 1979. – Vol. 93. – P. K155–K160.
42. Herve P.J.L. Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors / P.J.L. Herve, L.K.J.J. Vandamme // *Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77. – P. 5476–5477.
43. Tripathy S.K. Refractive indices of semiconductors from energy gaps / S.K. Tripathy //

Opt. Mater. – 2015. – Vol. 46. – P. 240–246.

44. Anani M. Model for calculating the refractive index of a III–V semiconductor / M. Anani, C. Mathieu, S. Lebid, Y. Amar, Z. Chama, H. Abid // *Comput. Mat. Sci.* – 2008. – Vol. 41. – P. 570–575.
45. Goh E.S.M. Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin films / E.S.M. Goh, T.P. Chen, C.Q. Sun, Y.C. Liu // *Journal of Applied Physics.* – 2010. – Vol. 107, № 2. – P. 024305.
46. Kocyigit A. Effect of indium doping on optical parameter properties of sol–gel-derived ZnO thin films / A. Kocyigit, M.O. Erdal, M. Yildirim // *Zeitschrift für Naturforschung.* – 2019. – Vol. 74. – P. 1-9.
47. Caglar Y. Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films / Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar // *Eur. Phys. J. B.* – 2007. – Vol. 58. – P. 251–256.
48. Alsaad A.M. Optical, structural, and crystal defects characterizations of dip synthesized (Fe-Ni) co-doped ZnO thin films / A.M. Alsaad, A.A. Ahmad, Q.M. Al-Bataineh, A.A. Bani-Salameh, H.S. Abdullah, I.A. Qattan, Z.M. Albataineh, A.D. Telfah // *Materials.* – 2020. – Vol. 13. – P. 1737.
49. Fasasi A.Y. Effect of precursor solvents on the optical properties of copper oxide thin films deposited using spray pyrolysis for optoelectronic applications / A.Y. Fasasi, E. Osagie, D. Pelemo, E. Obiajunwa, E. Ajenifuja, J. Ajao, G. Osinkolu, W.O. Makinde, A.E. Adeoye // *Am. J. Mater. Synth. Process.* – 2018. – Vol. 3. – P. 12–22.
50. Khammass Khalaf M. Influence of nanocrystalline size on optical band gap in CdSe thin films prepared by DC sputtering / M. Khammass Khalaf, B.A.M. ALhilli, A.I. Khudiar, A. Abd Alzahra // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Application.* – 2016. – Vol. 18. – P. 59–66.
51. Shaalan M.S. The optical constants of CdSe thin films in the visible and near-IR / M.S. Shaalan, R. Muller // *Solar Cells.* – 1990. – Vol. 28. – P. 185–192.
52. Prakash D. Thickness-dependent dispersion parameters, energy gap and nonlinear

- refractive index of ZnSe thin films / D. Prakash, E.R. Shaaban, M. Shapaan, S.H. Mohamed, A.A. Othman, K.D. Verma // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 80. – P. 120–126.
53. Goktas A. Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol–gel technique / A. Goktas, F. Aslan, E. Yasar, I.H. Mutlu // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2012. – Vol. 23. – P. 1361–1366.
54. Bouderbala M. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films / M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 403. – P. 3326–3330.
55. Kashuba A. Optical properties of Al-doped ZnO thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / A. Kashuba, H. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Dzikovskyi // *Modern Physics Letters B*. – 2021. – Vol. 35, № 11. – P. 2150189.
56. Zuala L. Effect of Se concentration on mixed phonon modes and spin orbit splitting in thermally evaporated $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) films using CdSe–CdSe nano-composites / L. Zuala, P. Agarwal // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 162. – P. 813–821.
57. Ameri M. Structural and electronic properties calculations of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ alloy / M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, N. Benkhattou, B. Bouhafis, M. Maachou // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2007. – Vol. 10. – P. 6–13.
58. Bernard J.E. Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys / J.E. Bernard, A. Zunger // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. 36, № 6. – P. 3199–3228.
59. Murphy M.W. Electronic structure and optical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ solid solution nanostructures from X-ray absorption near edge structure, X-ray excited optical luminescence, and density functional theory investigations / M.W. Murphy, Y.M. Yiu, M.J. Ward, L. Liu, Y. Hu, J.A. Zapien, Y. Liu, T.K. Sham // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 166. – P. 193709.

60. Pedrotti F.L. Spin-orbit splitting in CdS: Se single crystals / F.L. Pedrotti, D.C. Reynolds // *Physical Review*. – 1962. – Vol. 127, № 5. – P. 1584-1586.
61. Kim K. Negative band gap bowing in epitaxial InAs/GaAs alloys and predicted band offsets of the strained binaries and alloys on various substrates / K. Kim, G.L.W. Hart, A. Zunger // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80, № 17. – P. 3105–3107.
62. Singh S.D. Determination of the optical gap bowing parameter for ternary $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ cubic rocksalt solid solutions / S.D. Singh, V. Nandanwar, H. Srivastava, A.K. Yadav, A. Bhakar, P.R. Sagdeo, A.K. Sinha, T. Ganguli // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – P. 14793-14798.
63. I. Hernandez-Calderon, *Optical properties and electronic structure of wide band gap II–VI semiconductors*. (Ed. by M. C. Tamargo). NY: Taylor and Francis, 2002, p. 145.
64. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2006).
65. Francis C.A. $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$: Semiconducting alloys with extreme type III band offsets / C.A. Francis, D.M. Detert, G. Chen, O.D. Dubon, K.M. Yu, W. Walukiewicz // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106, № 2. – P. 022110.
66. Kale R.B. Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing / R.B. Kale, C.D. Lokhande // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 20. – P. 1.
67. Kainthla R.C. Solution growth of CdSe and PbSe films / R.C. Kainthla, D.K. Pandya, K.L. Chopra // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127. – P. 277.
68. Poplawsky J.D. Structural and compositional dependence of the $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ alloy layer photoactivity in CdTe-based solar cells / J.D. Poplawsky, W. Guo, N. Paudel, A. Ng, K. More, D. Leonard, Y. Yan // *Nature Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 12537.
69. Ilchuk H.A. Optical-energy properties of the bulk and thin-film cadmium telluride (CdTe) / H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiiovskia // *Nanosistemi, Nanomater. Nanotehnologii.* – 2018. – Vol. 16, № 3. – P. 519–533.
70. P. Lucas. *Optical Materials: Measurement of Optical Properties of Solids*. In Encyclopedia of Modern Optics, Five-Volume Set. – Elsevier, 2005. – P. 466–474.

71. M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics*, Pergamon Press Oxford, ch. II (1975).
72. Ashour A. On the electrical and optical properties of CdS films thermally deposited by a modified source / A. Ashour, N. El-Kadry, S.A. Mahmoud // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 269, № 1-2. – P. 117-120, 1995.
73. Swanepoel R. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon / R. Swanepoel // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1983. – Vol. 16. – P. 1214-1218.
74. Yakuphanoglu F. Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra / F. Yakuphanoglu, M. Sekerci // *Journal of Molecular Structure*. – 2005. Vol. 751. – P. 200–203.
75. Murray J.M. Measuring refractive index using the focal displacement method / J.M. Murray, J. Wei, J.O. Barnes, J.E. Slagle, S. Guha // *Applied optics*. – 2014. – Vol. 53, № 17. – P. 3748–3752.
76. Bijumon C.C. Growth and study of annealing effect on the optical and structural properties of chemically deposited $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ thin film / C.C. Bijumon, V.S. Kumar // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*. – 2006. – Vol. 3, № 6. – P. 360–372.
77. Zhyrovetsky V.M. Nanopowder metal oxide for photoluminescent gas sensing / V.M. Zhyrovetsky, D.I. Popovych, S.S. Savka, A.S. Serednytski // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12. – P. 132.
78. Bovhyra R.V. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing / R.V. Bovhyra, S.I. Mudry, D.I. Popovych, S.S. Savka, A.S. Serednytski, Yu.I. Venhryn // *Applied Nanoscience (Switzerland)*. – 2019. – Vol. 9. – P. 775.
79. Gabas M. Electronic structure of Al- and Ga-doped ZnO films studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy / M. Gabás, P. Torelli, N.T. Barrett, M. Sacchi, J.R.R. Barrado // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – P. 012112.
80. Bovgyra O. Effect of In, Ga and Al heavy doping on electronic structure of ZnO: first

- principle calculation/ O. Bovgyra, M. Kovalenko, R. Bovhyra, V. Dzikovskyi // *Journal of Physical Studies*. – 2019. – Vol. 23, № 4. – P. 4301.
81. Kapustianyk V.B. Effect of Dopants and surface morphology on the absorption edge of ZnO films doped with In, Al, and Ga / V.B. Kapustianyk, B.I. Turko, V.P. Rudyk, B.Y. Kulyk, M.S. Rudko // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 82, № 1. – P. 153–156.
82. Bedia F.Z. A Practical guide for advanced methods in solar photovoltaic systems / F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie // *Advanced Structured Materials*. – 2020. – Vol. 128. – P. 107–119.
83. Yahia I.S. Effects of stabilizer ratio on the optical constants and optical dispersion parameters of ZnO nano-fiber thin films / I.S. Yahia, A.A.M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – Vol. 53. – P. 63–75.
84. Youssef A.E. Influence of high gamma radiation on the optical and photoluminescence characteristics of ZnO thin films / A.E. Youssef, M.H. Abd-El Salam // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2020. – Vol. 175. – P. 791-808.
85. Amroun M.N. Effect of TM (TM= Sn, Mn, Al) doping on the physical properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique: a comparative study / M.N. Amroun, K. Salim, A.H. Kacha, M. Khadraoui // *Int. J. Thin. Film. Sci. Tec.* – 2020. – Vol. 9. – P. 7–19.
86. Islam M.R. Enhanced photocatalytic activity of Mg-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method / M.R. Islam, M.G. Azam // *Surface Engineering*. – 2020. – Vol. 37. – P. 775-783.
87. Aoun Y. Sprayed NiO-Doped p-Type Transparent ZnO Thin Films Suitable for Gas-Sensing Devices / Y. Aoun, R. Meneceur, S. Benramache, B. Maaoui // *Physics of the Solid State*. – 2020. – Vol. 62. – P. 131–136.
88. Herissi L. Ni-doped ZnO thin films deposited by pneumatic spray pyrolysis / L. Herissi, L. Hadjeris, M.S. Aida, S. Azizi, A. Hafdallah, A. Ferdi // *Nano Hybrids and Composites*. – 2019. – Vol. 27. – P. 21–29.

89. Benouis C.E. The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films / C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A. Sanchez Juarez, M.S. Aida, F. Chami, F. Yakuphanoglu // *J. Alloys Compounds*. – 2010. – Vol. 490. – P. 62–67.
90. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 41, № 11. – P. 7892.
91. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78, № 7. – P. 1396.
92. Perdew J.P. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, B.K. Zhou // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100, № 13. – P. 136406.
93. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. 13, № 12. – P. 5188.
94. Shan W. Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of CdSe / W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, K.M. Yu, J. Wu, E.E. Haller // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84, № 1. – P. 67.
95. Zakharov O. Calculated structural and electronic properties of CdSe under pressure / O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 4926–4930.
96. Ouendadji S. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds / Ouendadji S., Ghemid S., Meradji H., El Haj Hassan F. // *Computational Materials Science*. – 2011. – Vol. 50. – P. 1460–1466.
97. Cervantes P. Band structure of CdS and CdSe at high pressure / P. Cervantes, Q. Williams, M. Côté, O. Zakharov, M.L. Cohen // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54. – P. 17585–17590.
98. Petrus R.Yu. Optical-energy properties of CdS thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, and E.O. Zmiiovska // *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 126, № 3.

- P. 220.
99. Hong K.J. Temperature dependence and valence band splitting of the photocurrent response in undoped *p*-type CuInSe₂ layers / K.J. Hong, T.S. Jeong, C.J. Yoon, Y.J. Shin // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 218. – P. 19.
100. Okoye C.M.I. Investigation of the pressure dependence of band gaps for silver halides within a first-principles method / C.M.I. Okoye // *Solid State Communications*. – 2004. – Vol. 129. – P. 69–73.
101. O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Borstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
102. Pius J.J. High pressure band structure, density of states, structural phase transition and metallization in CdS / J.J. Pius, A. Lekshmi, C.N. Louis // *Chemical and Materials Engineering*. – 2017. – Vol. 5, № 1. – P. 8-13.
103. Deligoz E. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe / E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci // *Physica B*. – 2006. – Vol. 373, № 1. – P. 124.
104. Srivastava G.P. Structural and dynamical properties of zinc-blende GaN, AlN, BN, and their (110) surfaces / G.P. Srivastava, H.M. Tutuncu, N. Gunhan // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 70, № 8. – P. 85206.
105. Baghsiyahi F.B. *Ab initio* study of thermodynamic properties of bulk zinc-blende CdS: Comparing the LDA and GGA / F.B. Baghsiyahi, A. Akhtar, M. Yeganeh // *International Journal of Modern Physics B*. – 2018. – Vol. 32. – P. 1850207.
106. Freik D.M. Heat Capacity and Debye Temperature of CdTe, CdSe Crystals / D.M. Freik, T.O. Parashchuk, B.P. Volochanska // *Physics and chemistry of solid state*. – 2014. – Vol. 15, № 2. – P. 282.
107. Tan J.J. Elastic and Thermodynamic Properties of CdSe from First-Principles Calculations / J.J. Tan, Y. Cheng, W.-J. Zhu, Q.-Q. Gou // *Commun. Theor. Phys*. – 2008. – Vol. 50, № 1. – P. 220.
108. Yang X.X. Raman spectroscopy determination of the Debye temperature and atomic

- cohesive energy of CdS, CdSe, Bi₂Se₃, and Sb₂Te₃ nanostructures / X.X. Yang, Z.F. Zhou, Y. Wang, R. Jiang, W.T. Zheng, C.Q. Sun // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112, № 8. – P. 083508.
109. Strauss A.J. The physical properties of cadmium telluride / A.J. Strauss // *Revue de Physique Appliquée, Société française de physique/EDP*. – 1977. – Vol. 12, № 2. – P. 167.
110. Zafar M. *Ab initio* study of structural, electronic and elastic properties of CdSe_{1-x}S_x semiconductor / M. Zafar, M. Shakil, S. Ahmed, M.R. Hashmi, M.A. Choudhary, N. Rehman // *Solar Energy*. – 2017. – Vol. 158. – P. 63–70.
111. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. – 1921. – Vol. 5, № 1. – P. 17–26.
112. Franiv A.V. Elastic properties of substitutional solid solutions In_xTl_{1-x}I and sound wave velocities in them / A.V. Franiv, A.I. Kashuba, O.V. Bovgyra, O.V. Futey // *Ukr. J. Phys.* – 2017. – Vol. 62, № 8. – P. 679.
113. Kashuba A.I. Electronic structure and elastic properties of Cd₁₆Se₁₅Te solid state solution: first principles study / A.I. Kashuba, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Condensed Matter Physics*. – 2021. – Vol. 24, № 2. – P. 23702-1–23702-10.
114. Kashuba A.I. Elastic properties of CdTe_{1-x}Se_x (x= 1/16) solid solution: First principles study / H.A. Ilchuk, D.V. Korbutyak, A.I. Kashuba, B. Andriyevsky, I.M. Kupchak, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2020. – Vol. 23, № 4. – P. 355–360.
115. Swan C.C. Voigt–Reuss topology optimization for structures with linear elastic material behaviours / C.C. Swan, I. Kosaka // *Int. J. Numer. Meth. Eng.* – 1997. – Vol. 40. – P. 3033.
116. Kube C.M. Voigt, Reuss, Hill, and self-consistent techniques for modeling ultrasonic scattering / C.M. Kube, J.A. Turner // *AIP Conf. Proc.* – 2015. – Vol. 1650,

- № 1. – P. 926.
117. Pugh S.F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals / S.F. Pugh // *Philos. Mag.* – 1954. – Vol. 45, № 367. – P. 823.
118. Gercek H. Poisson's ratio values for rocks / H. Gercek // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences.* – 2007. Vol. 44, № 1. – P. 1.
119. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, *Elastic Constants and elastic moduli of metals and insulators*, Naukova Dumka, Kyiv, 1982.
120. Aynyas M. First principles study of electronic and elastic properties of AlY / M. Aynyas, P.K. Jha, S.P. Sanyal // *Adv. Mater. Res.* – 2014. Vol. 1047. – P. 27.
121. Kabita Kh. First principles phase transition, elastic properties and electronic structure calculations for cadmium telluride under induced pressure: density functional theory, LDA, GGA and modified Becke–Johnson potential / Kh. Kabita, J. Maibam, B. Indrajit Sharma, R.K. Brojen Singh, R.K. Thapa // *Mater. Res. Exp.* – 2016. – Vol. 3. – P. 015901.
122. Andriyevsky B. Electronic bands and dielectric functions of $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ solid state solution with structural defects / B. Andriyevsky, A.I. Kashuba, I.M. Kunyo, K. Dorywalski, I.V. Semkiv, I.V. Karpa, V.B. Stakhura, L. Andriyevska, J. Piekarski, M. Piasecki // *Journal of Electronic Materials.* – 2019. – Vol. 48, № 9. – P. 5586–5594.
123. Li C. Investigations of the structural, optical properties and electronic structure of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ films fabricated by RF magnetron sputtering / C. Li, A. Wang, L. Wu, X. He, J. Zhang, X. Hao, L. Feng // *Mater. Res. Express.* – 2019. – Vol. 6. – P. 066415.
124. Das S. Calculation of the band structure, carrier effective mass, and the optical absorption properties of GaSbBi alloys / S. Das, M.K. Bhowal, S. Dhar // *Journal of Applied Physics.* – 2019. – Vol. 125, № 7. – P. 075705.
125. Kashuba A.I. Specific features of content dependences for energy gap in $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state crystalline alloys / A.I. Kashuba, M. Piasecki, O.V. Bovgyra, V.Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A.V. Franiv, B. Andriyevsky // *Acta Physica Polonica A.*

- 2018. – Vol. 133, № 1. – P. 68–75.
126. Rubio-Ponce A. Calculation of the effective masses of II-VI semiconductor compounds / A. Rubio-Ponce, D. Olguín, I. Hernández-Calderón // *Superficies y Vacío*. – 2003. – Vol. 16, № 2. – P. 26–28.
127. Laheld U.E.H. Excitons in CdSe quantum dots / U.E.H. Laheld, G.T. Einevoll // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 55, № 8. – P. 5184.
128. Menendez-Proupin E. Electric-field and exciton structure in CdSe nanocrystals / E. Menendez-Proupin, C. Trallero-Giner // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 69, № 12. – P. 125336.
129. Long F. The structural dependence of the effective mass and Luttinger parameters in semiconductor quantum wells / F. Long, W.E. Hagston, P. Harrison, T. Stirner // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82, № 7. – P. 3414.
130. Fu H. Applicability of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method to the electronic structure of quantum dots / H. Fu, L.-W. Wang, A. Zunger. // *Phys. Rev B*. – 1998. – Vol. 57, № 16. – P. 9971.
131. Kashuba A. Influence of defective formations on photoconductivity of layered crystals with cationic substitution / A. Kashuba, B. Andriyevskyy, I. Semkiv, L. Andriyevska, R. Petrus, E. Zmiiovska, D. Popovych // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – Vol. 10, № 6. – P. 06025.
132. Yinnü Z. First-principles study on electronic structure and conductivity of Sn-doped $\text{Ga}_{1.375}\text{In}_{0.625}\text{O}_3$ / Z. Yinnü, Y. Jinliang, X. Chengyang // *Journal of Semiconductors*. – 2015. – Vol. 36. – P. 012003.
133. Liu J. Carrier mobility and relaxation time in BiCuSeO / J. Liu, Q.-Y. Jiang, S.-D. Zhang, H. Zhang // *Physics Letters A*. – 2019. – Vol. 383. – P. 125990.
134. Reshak A.H. Investigation of pressure-induced phase transitions of the solar cell materials $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys: one- and two-dimensional search DFT calculation / A.H. Reshak, M. Jamal // *Phase Trans.* – 2017. Vol. 90. – P. 1155–1166.
135. Jamal M. Disclosing the structural, phase transition, elastic and thermodynamic properties of $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x= 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) using LDA exchange correlation /

- M. Jamal, M.S. Abu-Jafar, D. Dahliah // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – P. 2213–2223.
136. Chia C.H. Temperature dependence of excitonic emission in cubic CdSe thin film / C.H. Chia, C.T. Yuan, J.T. Ku, S.L. Yang, W.C. Chou, J.Y. Juang, S.Y. Hsieh, K.C. Chiu, J.S. Hsu, S.Y. Jeng // *Journal of Luminescence*. – 2008. – Vol. 128. – P. 123–128.
137. Bouarissa N. Optical properties and exciton binding energy and related parameters of CdTe: Pressure-induced effects / N. ouarissa, H. Algarni, O.A. Al-Hagan, M. Ajmal Khan, T.F. Alhuwaymel // *Optik*. – 2018. – Vol. 170. – P. 37–42.
138. Lisitsa M.P. Dispersion of the refractive indices and birefringence of CdS_xSe_{1-x} single crystals / M.P. Lisitsa, L.F. Gudymenko, V.N. Malinko, S.F. Terekhova. // *Phys. Status Solidi (b)*. – 1969. – Vol. 31, № 1. – P. 389-399.
139. Menendez-Proupin E. Resonant hyper-Raman scattering in spherical quantum dots / E. Menendez-Proupin, C. Trallero-Giner, A. Garcia-Cristobal // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60, № 8. – P. 5513.
140. Marple D.T.F. Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe / D.T.F. Marple // *J. Appl. Phys.* – 1964. – Vol. 35. – P. 539-542.
141. Strzalkowski K. Determination of the exciton binding energy using photothermal and photoluminescence spectroscopy / K. Strzalkowski, J. Zakrzewski, M. Maliński // *Int. J. Thermophys.* – 2013. – Vol. 34. – P. 691-700.
142. Shakil M. Theoretical calculations of structural, electronic, and elastic properties of CdSe_{1-x}Te_x: A first principles study / M. Shakil, M. Zafar, S. Ahmed, M. Raza-ur-rehman Hashmi, M.A. Choudhary, T. Iqbal // *Chin. Phys. B*. – 2016. – Vol. 25, № 7. – P. 076104.
143. <https://mateck.com/info/cadmium-telluride-cdte.html>
144. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*. Wiley, Chechester, 2005.
145. Zapukhlyak Z.R. SCAPS simulation of ZnO/CdS/CdTe/CuO heterostructure for

- photovoltaic application / Z.R. Zapukhlyak, L.I. Nykyruy, V.M. Rubish, G. Wisz, V.V. Prokopiv, M.O. Galushchak, I.M. Lishchynskyy, L.O. Katanova, R.S. Yavorskyi // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2020. – Vol. 21, № 4. – P. 660–668.
146. Saga T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production / T. Saga // *NPG Asia Materials*. – 2010. – Vol. 2. – P. 96–102.
147. Bai Z. Thin film CdTe solar cells with an absorber layer thickness in micro- and sub-micrometer scale / Z. Bai, J. Yang, D Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 99. – P. 143502.
148. Deng Y. Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell / Y. Deng, J. Yang, R. Yang, K. Shen, D. Wang, D. Wang // *AIP ADVANCES*. – 2016. – Vol. 6. – P. 015203.
149. Freeouf J.L. Schottky barriers: An effective work function model / J.L. Freeouf, J.M. Woodall // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. – Vol. 39. – P. 727.
150. Demtsu S.H. Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells / S.H. Demtsu, J.R. Sites // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 510. – P. 320–354.
151. Bosioa A. Interface phenomena between CdTe and ZnTe:Cu back contact/ A. Bosioa, R. Ciprian, A. Lamperti, I. Rago, B. Ressel, G. Rosa, M. Stupar, E. Weschke // *Solar Energy*. – 2018. – Vol. 176. – P. 186–193.
152. Aris K.A. A comparative study on thermally and laser annealed copper and silver doped CdTe thin film solar cells / K.A. Aris, K.S. Rahman, A.M. Ali, B. Bais, I.B. Yahya, Md. Akhtaruzzaman, H. Misran, S.F. Abdullah, M.A. Alghoul, N. Amin // *Solar Energy*. – 2018. – Vol. 173. – P. 1–6.
153. Dzhafarov T.D. Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells / T.D. Dzhafarov, S.S. Yesilkaya, N.Y. Canli, M. Caliskan // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2005. – Vol. 85. – P. 371–383.
154. Gessert T.A. Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells / T.A. Gessert, A.R. Mason, P. Sheldon, A.B. Swartzlander, D. Niles, T.J. Coutts // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1996. – Vol. 14,

- № 3. – P. 806.
155. Grecu D. Photoluminescence of Cu-doped CdTe and related stability issues in CdS/CdTe solar cells / D. Grecu, A.D. Compaan, D. Young, U. Jayamaha, D.H. Rose // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88. – P. 2490.
156. Perrenoud J. A comprehensive picture of Cu doping in CdTe solar cells / J. Perrenoud, L. Kranz, C. Gretener, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P. 174505.
157. Tariq G.H. Annealing effects on physical properties of doped CdTe thin films for photovoltaic applications / G.H. Tariq, M. Anis-ur-Rehman // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 30. – P. 665–671.
158. Woodbury H.H. Some Diffusion and Solubility Measurements of Cu in CdTe / H.H. Woodbury, M. Aven // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – Vol. 39. – P. 5485.
159. Chamonal J.P. Identification of Cu and Ag acceptors in CdTe / J.P. Chamonal, E. Molva, J.L. Pautrat // *Solid State Communications*. – 1982. – Vol. 43, № 11. – P. 801–805.
160. Dzhagan V. Tuning the photoluminescence of CdTe quantum dots by controllable coupling to plasmonic Au nanoparticles / V. Dzhagan, O. Kapush, O. Isaieva, S. Budzulyak, O. Magda, P.P. Kogutyuk, L. Trishchuk, V. Yefanov, M. Valakh, V. Yukhymchuk // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2022. – Vol. 23, № 4. – P. 720–727.
161. Lesnyak V. 3D Assembly of Semiconductor and Metal Nanocrystals: Hybrid CdTe/Au Structures with Controlled Content / V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S.V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmuller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 13413–13420.
162. Ilchuk H.A. Electron, phonon, optical and thermodynamic properties of CdTe crystal calculated by DFT / H.A. Ilchuk, L.I. Nykyrui, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, M.V. Solovyov, B.P. Naidych, V.M. Kordan, L.R. Deva, M.S. Karkulovska, R.Y. Petrus // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2022. – Vol. 23, № 2. – P. 261–

- 269.
163. Kovalenko M. A DFT study for adsorption of CO and H₂ on Pt-doped ZnO nanocluster / M. Kovalenko, O. Bovgyra, V. Dzikovskyi, R. Bovhyra // *SN Appl. Sci.* – 2020. – Vol. 2. – P. 790.
164. Wang C. Formation energies, abundances, and the electronic structure of native defects in cubic SiC / C. Wang, J. Bernholc, R.F. Davis // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – P. 12752(R).
165. Zhu H. Structural and electronic properties of CdTe:Cl from first-principles / H. Zhu, M. Gu, L. Huang, J. Wang, X. Wu // *Materials Chemistry and Physics.* – 2014. – Vol. 143. – P. 637–641.
166. A. Fonari, C. Sutton, *Effective Mass Calculator* (2012). [https:// github. com/ afonari/ emc](https://github.com/afonari/emc)
167. M. Aven, J. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1967.
168. Banerjee R. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles / R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee, P. Ayyub // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – P. 10647.
169. Su-Huai W. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys / W. Su-Huai, S.B. Zhang, A. Zunger // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 1.
170. Chun S. The analysis of CdS thin film at the processes of manufacturing CdS/CdTe solar cells / S. Chun, Y. Jung, J. Kim, D. Kim // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – Vol. 326. – P. 152.
171. Wang P. Synthesis of CdS nanorod arrays and their applications in flexible piezo-driven active H₂S sensors / P. Wang, P. Deng, Y. Nie, Y. Zhao, Y. Zhang, L. Xing, X. Xue // *Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 25. – P. 075501.
172. Navale S.T. Highly selective and sensitive CdS thin film sensors for detection of NO₂ gas / S.T. Navale, A.T. Mane, M.A. Chougule, N.M. Shinde, J.H. Kim, V.B. Patil

- // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 44547–44554.
173. Cheng Y. Visible light plasmonic-enhanced photocatalysis for highly efficient gas sensor / Y. Cheng, M. Chen, H. Wang, J. Huang, C. Tan, Y. Zhu, Z. Li, J. Yang, X. Hu, D. Zhu, X. Xing // *2017 In: 2017 Asia Communications and Photonics Conference (ACP). IEEE.* – P. 1–3.
174. Shubenkova E.G. Mechanochemical synthesis and physico–chemical investigations of new materials for gas sensors / E.G. Shubenkova // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* – 2017. – Vol. 289. – P. 012043.
175. Zafar M. *Ab initio* study of structural, electronic and elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ semiconductor / M. Zafar, M. Shakil, S. Ahmed, M. Raza-ur-rehman Hashmi, M.A. Choudhary, Naeem-ur-Rehman // *Solar Energy.* – 2017. – Vol. 158. – P. 63.
176. Ilchuk H.A. Dynamics of change of electronic and optical properties of substitutional solid CdSeS solutions / H.A. Ilchuk, E.O. Zmiiovska, R.Y. Petrus, I.V. Petrovich, I.V. Semkiv, A.I. Kashuba // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* – 2020. – Vol. 18. – P. 59-75.
177. Murphy M.W. Electronic structure and optical properties of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ solid solution nanostructures from X-ray absorption near edge structure, X-ray excited optical luminescence, and density functional theory investigations / M.W. Murphy, Y.M. Yiu, M.J. Ward, L. Liu, Y. Hu, J.A. Zapien, Y. Liu, T.K. Sham // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 166. – P. 193709.
178. Il'chuk G.A. Peculiarities of the optical and energy properties of thin CdSe films / G.A. Il'chuk, R.Yu. Petrus', A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovs'ka // *Opt. Spectrosc.* – 2020. – Vol. 128. – P. 49.
179. Pejova B. The higher excited electronic states and spin–orbit splitting of the valence band in three-dimensional assemblies of close-packed ZnSe and CdSe quantum dots in thin film form / B. Pejova // *J. Solid State Chem.* 2008. – Vol. 181. – P. 1961.
180. Velumani S. Structural and optical properties of hot wall deposited CdSe thin films / S. Velumani, X. Mathew, P.J. Sebastian, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj // *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells.* – 2003. – Vol. 76. – P. 347.
181. Pal U. Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films / U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai, A.K. Chaudhuri // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74. – P. 6368.
182. An W. Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO nanotube: a density functional theory study / W. An, X. Wu, X.C. Zeng // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 5747–5755.
183. Seo M.H. Chemo-mechanically operating palladium-polymer nanograting film for a self-powered H₂ gas sensor / M.H. Seo, K. Kang, J.Y. Yoo, J. Park, J.S. Lee, I. Cho, B.J. Kim, Y. Jeong, J.Y. Lee, B. Kim, J. Rho, J.B. Yoon, I. Park // *ACS Nano.* – 2020. – Vol. 14. – P. 16813.
184. Crabtree G.W. The hydrogen economy / G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan // *Phys. Today.* – 2004. – Vol. 57. – P. 39–44.
185. Marbán G. Towards the hydrogen economy? / G. Marbán, T. Valdés-Solís // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – Vol. 32. – P. 1625.
186. Jaiswal J. MoS₂ hybrid heterostructure thin film decorated with CdTe quantum dots for room temperature NO₂ gas sensor / J. Jaiswal, A. Sanger, P. Tiwari, R. Chandra // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2020. – Vol. 305. – P. 127437.
187. Gao Y.J. Exceptional catalytic nature of quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution without external cocatalysts / Y.J. Gao, X.B. Li, H.L. Wu, S.L. Meng, X.B. Fan, M.Y. Huang, Q. Guo, C.H. Tung, L.Z. Wu // *Advanced Functional Materials.* – 2018. – Vol. 28. – P. 1801769.
188. Smotkin E.S. Bipolar cadmium selenide/cobalt(II) sulfide semiconductor photoelectrode arrays for unassisted photolytic water splitting / E.S. Smotkin, S. Cervera-March, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91. – P. 6–8.
189. Huang M.Y. Surface stoichiometry manipulation enhances solar hydrogen evolution of CdSe quantum dots / M.Y. Huang, X.B. Li, Y.J. Gao, J. Li, H.L. Wu, L.P. Zhang,

- C.H. Tung, L.Z. Wu // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – Vol. 6. – P. 6015.
190. Sun D. A comprehensive optimization of the sensitivity of CdS/CdIn₂S₄ composites to triethylamine gas / D. Sun, W. Wang, C. Liu, X. Li, J. Zhou, Y. Ma, S. Ruan // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2022. – Vol. 373. – P. 132722.
191. Bai H. Facile synthesis of mesoporous CdS/PbS/SnO₂ composites for high-selectivity H₂ gas sensor / H. Bai, H. Guo, Y. Tan, J. Wang, Y. Dong, B. Liu, Z. Xie, F. Guo, D. Chen, R. Zhang, Y. Zheng // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2021. – Vol. 340. – P. 129924.
192. Vishwakarma A.K. Detection of propanol gas using titanium dioxide based thick film / A.K. Vishwakarma, L. Yadav // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 404. – P. 012020.
193. Tsiulyanu D. Effect of annealing and temperature on the NO₂ sensing properties of tellurium based films / D. Tsiulyanu, S. Marian, H.D. Liess, I. Eisele // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2004. – Vol. 100. – P. 380–386.
194. Bhandarkar V. Effect of deposition conditions on the microstructure and gas-sensing characteristics of Te thin films / V. Bhandarkar, S. Sen, K.P. Muthe, M. Kaur, M.S. Kumar, S.K. Deshpande, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, V.C. Sahni // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2006. – Vol. 131. – P. 156–161.
195. Podgornyi S.O.. Cadmium telluride nanofilms application in carbon monoxide detection / S.O. Podgornyi, I.P. Demeshko, O.T. Podgornaya, O.V. Lukoyanova, E.D. Skutin, K.I. Fedotova // *2016 Dyn. Syst. Mech. Mach., IEEE.* – 2017. – P. 1–4.
196. Strobel J. Improving gas sensing by CdTe decoration of individual Aerographite microtubes / J. Strobel, L. Ghimpu, V. Postica, O. Lupan, M. Zapf, S. Schönherr, R. Röder, C. Ronning, F. Schütt, Y.K. Mishra, I. Tiginyanu, R. Adelung, J. Marx, B. Fiedler, L. Kienle // *Nanotechnology.* – 2019. – Vol. 30. – P. 065501.
197. Zhang M. A rapid room-temperature NO₂ sensor based on tellurium-SWNT hybrid nanostructures / M. Zhang, H.C. Su, Y. Rheem, C.M. Hangarter, N.V. Myung // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 20067–20074.

198. Li F. DFT study of the effect of platinum on the H₂ gas sensing performance of ZnO nanotube: Explaining the experimental observations / F. Li, H. Asadi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 309. – P. 113139.
199. Yatsymyrskiy A.V. DFT Study of H₂, H₂O, and O₂ Adsorption on Ni(111) Surface / A.V. Yatsymyrskiy, E.V. Ischenko, S.V. Gaidai, A.G. Dyachenko, T.M. Zakharova, V.V. Lisnyak // *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. – 2020. – P. 85-89.
200. Orazi V. DFT study of the hydrogen adsorption and storage on Ni₄ cluster embedded in multivacancy grapheme / V. Orazi, R.E. Ambrusi, J.M. Marchetti, M.E. Pronsato // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 30805–30817.
201. Sosa A.N. Light metal functionalized two-dimensional siligene for high capacity hydrogen storage: DFT study / A.N. Sosa, B.J. Cid, Á. Miranda, L.A. Pérez, F. Salazar, A. Trejo, M. Cruz-Irisson // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 29348–29360.
202. Wang X. General hydrogen gas sensing mechanism on SnO₂ (110) surface based on DFT simulations / X. Wang, X. Yang // *Surface Science*. – 2022. – Vol. 721. – P. 122064.
203. Karki P. A DFT Study on Sensing Performance of H₂S and NO₂ Gas Molecules on 2D Pentagonal PdSe₂ / P. Karki, B. Chettri, B. Kunwar, B. Sharma // *2022 IEEE VLSI Device Circuit and System (VLSI DCS)*. – 2022. – P. 310–313.
204. Miranda A. Silicon nanowires as potential gas sensors: A density functional study / A. Miranda, F. de Santiago, L.A. Pérez, M. Cruz-Irisson // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – Vol. 242. – P. 1246–1250.
205. De Santiago F. Quasi-one-dimensional silicon nanostructures for gas molecule adsorption: a DFT investigation / F. De Santiago, J.E. Santana, Á. Miranda, A. Trejo, R. Vázquez-Medina, L.A. Pérez, M. Cruz-Irisson // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 475. – P. 278–284.
206. Jiang M. DFT investigation on highly selective NO₂ sensing properties of MnPS₃ /

- M. Jiang, K. Xu, N. Liao, H. Zhou // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 543. – P. 148846.
207. Zhao M. A DFT study of NO₂ and SO₂ gas-sensing properties of InX (X = Cl, Br and I) monolayers / M. Zhao, D. Zhang, S. Dong // *J. Mater. Sci.* – 2021. – Vol. 56. – P. 11828–11837.
208. Gui Y. Gas-sensing properties of Cu₂S–MoSe₂ nanosheets to NO₂ and NH₃ gases / Y. Gui, S. Zhu, X. Chen // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6. – P. 16517–16523.
209. Qin X. Chen. A first-principles study of gas molecule adsorption on carbon-, nitrogen-, and oxygen-doped two-dimensional borophene / X. Qin, W. Yan, D. Li, Z. Zhang, S. Chen // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2021. – Vol. 2021. – P. 3760631.
210. Rudysh M.Ya. Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS₂ crystal under hydrostatic pressure / M.Ya. Rudysh // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2022. – Vol. 148. – P. 106814.
211. An W. Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO nanotube: a density functional theory study / W. An, X. Wu, X.C. Zeng // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 5747–5755.
212. Mead C.A. Fermi level position at semiconductor surfaces / C.A. Mead, W.G. Spitzer // *Phys. Rev. Lett.* – 1963. – Vol. 10. – P. 471.
213. Maly O.I. Spontaneous non-stoichiometry and ordering in degenerate but gapped transparent conductors / O.I. Maly, M.T. Yeung, K.R. Poeppelmeier, C. Persson, A. Zunger // *Matter*. – 2019. – Vol. 1. – P. 280–294.
214. Saadi L. Mechanism of NO_x sensing on WO₃ surface: First principle calculations / L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, V. Oison, H. Ouali, R. Hayn // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 293. – P. 76–79.
215. Першина С.А. Осадження та оптична характеристика тонких плівок телуриду кадмію / С.А. Першина, А.І. Кашуба, І.В. Семків, Я.М. Сторожук, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. – 2021. –

Вип. 58. С. 3–15.

216. Ninomiya S. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe / S. Ninomiya, S. Adachi // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78. – P. 4681.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Перелік публікацій за темою дисертації

1. **Kashuba A.** Refractive index and optical dielectric function of $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ thin film obtained by quasi close-space sublimation method / **A. Kashuba**, H. Ilchuk, I. Semkiv, I. Kuno, N. Pokladok, N. Ukrainets // *Functional Materials*. 2023. Vol. 30, № 3. P. 332–337. (DOI: <https://doi.org/10.15407/fm30.03.332>).
2. **Kashuba A.** *Ab initio* studies of elastic properties of the cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions / **А.І. Кашуба** // *J. Phys. Stud.* 2023. Vol. 27, № 2. P. 2601(7). (DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.27.2601>).
3. **Kashuba A.** Influence of metal atom substitution on the electronic and optical properties of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) solutions / **A.I. Kashuba** // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, № 1. P. 92–101. (DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.92-101>).
4. Semkiv I.V. *Ab initio* studies of elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid state solution / I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, N.Yu. Kashuba, M.V. Solovyov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2023. Vol. 15, № 2. P. 02014(7). (DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(2\).02014](https://doi.org/10.21272/jnep.15(2).02014)).
5. **Kashuba A.I.** Optical properties of CdSe thin films with different thicknesses obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering/ **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, I.V. Semkiv, B. Andriyevsky, Y.M. Storozhuk, R.Y. Petrus // *Romanian Journal of Physics*. 2023. Vol. 68, № 5–6. P. 204(17).

6. **Kashuba A.I.** *Ab initio* studies of the gas adsorption on the surface CdSe_{1-x}S_x ultra-thin films / **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, N.Y. Kashuba // *Applied Nanoscience*. 2023. (DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02771-z>).
7. **Kashuba A.I.** Concentration dependences of electronic band structure of CdSe_{1-x}S_x thin films/ **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, T.S. Malyi, R.Y. Petrus // *Applied Nanoscience*. 2023. Vol. 13, № 7. P. 4761–4770. (DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02613-4>).
8. **Kashuba A.I.** Pressure effect on the electronic spectra of CdSe and CdS / **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv, R.R. Guminilovych // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. Vol. 751, № 1. P. 5812–5818. (DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073527>).
9. **Kashuba A.I.** First-principle calculations of electron, phonon, optic and thermodynamic properties of CdSe and CdS crystals / **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, V.M. Kordan, S.V. Shyshkovskiy // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2022. Vol. 24, № 9–10. P. 477–486.
10. **Kashuba A.I.** Calculation of the vibrational spectra of CdSe and CdS crystals with zinc blende structure / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, S.V. Shyshkovskiy // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62, № 9. P. 5812–5818. (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.495>).
11. Ilchuk H.A. Electron, phonon, optical and thermodynamic properties of CdTe crystal calculated by DFT / H.A. Ilchuk, L.I. Nykyruy, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, M.V. Solovyov, B.P. Naidych, V.M. Kordan, L.R. Deva, M.S. Karkulovska, R.Y. Petrus // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, № 2. P. 261–269. (DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.261-269>).
12. **Kashuba A.I.** Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films / **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, E.O. Zmiyovska // *Applied Nanoscience*. 2022. Vol. 12, № 3. P. 335–342. (DOI: [10.1007/s13204-020-01635-0](https://doi.org/10.1007/s13204-020-01635-0)).

13. **Кашуба А.І.** Вплив тиску на електронний енергетичний спектр кристалу сульфїду кадмію зі структурою сфалерит / **А.І. Кашуба**, Б. Андрїєвський, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, М.С. Каркульовська, Р.Ю. Петрусь // *Журнал фізичних досліджень*. 2022. Т. 26, № 1. С. 1701-1–1701-6. (DOI: 10.30970/jps.26.1701).
14. **Kashuba A.I.** First-principle calculations of band energy structure of CdSe_{0.5}S_{0.5} solid state solution thin films / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, Y.M. Storozhuk // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 52–56. (DOI: 10.15330/pcss.23.1.52-56).
15. Ilchuk H.A. Electronic band structure of cubic solid-state CdTe_{1-x}Se_x solutions / H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, O.S. Kushnir, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, R.Yu. Petrus // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2021. Vol. 22, № 2. P. 101–109. (DOI: 10.3116/16091833/22/2/101/2021).
16. **Kashuba A.I.** Electronic structure and elastic properties of Cd₁₆Se₁₅Te solid state solution: first principles study / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Condensed Matter Physics*. 2021. Vol. 24, № 2. P. 23702-1–23702-10. (DOI: 10.5488/CMP.24.23702).
17. **Kashuba A.I.** Optical and dispersion parameters of the Al-doped ZnO Thin film / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 04006-1–04006-7. (DOI: 10.21272/jnep.13(4).04006).
18. **Kashuba A.** Optical properties of Al-doped ZnO thin films obtained by the method of high-frequency magnetron sputtering / **A. Kashuba**, H. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Dzikovskyi // *Modern Physics Letters B*. 2021. Vol. 35, № 11. P. 2150189. (DOI: 10.1142/S021798492150189X).
19. Ільчук Г.А. Розмірний ефект у тонких плівках CdS / Г.А. Ільчук, **А.І. Кашуба**, Р.Ю. Петрусь, І.В. Семків, В.М. Кордан // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2021. Т. 19, № 1. С. 139–146.

20. Petrus R. Growth, crystal structure and optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films prepared by quasi close-space sublimation method / R. Petrus, H. Ilchuk, **A. Kashuba**, I. Semkiv, N. Ukrainets // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2021. Vol. 717, № 1. P. 128–135. (DOI: [10.1080/15421406.2020.1860538](https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1860538)).
21. Ilchuk H.A. Elastic properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x= 1/16$) solid solution: First principles study / H.A. Ilchuk, D.V. Korbutyak, **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.M. Kupchak, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2020. Vol. 23, № 4. P. 355–360. (DOI: [10.15407/SPQEO23.04.355](https://doi.org/10.15407/SPQEO23.04.355)).
22. Ільчук Г.А. Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ / Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, Р.Ю. Петрусь, І.В. Петрович, І.В. Семків, **А.І. Кашуба** // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2020. Т. 18, № 1. С. 59–75.
23. Ilchuk H. Optical properties of CdMnTe film: experimental and theoretical aspects / H. Ilchuk, E. Zmiiovska, R. Petrus, I. Semkiv, I. Lopatynskiy, **A. Kashuba** // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, № 1. P. 01027-1 (4pp). (DOI: [10.21272/jnep.12\(1\).01027](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01027)).
24. Petrus R.Yu. Transformation of band energy structure of solid solutions CdMnTe / R.Yu. Petrus, H.A. Ilchuk, V.M. Sklyarchuk, **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, № 6. P. 06042 (5pp). (DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042)).
25. **Kashuba A.I.** Pressure effect on the electronic spectra of CdTe crystal calculated by DFT / **A.I. Kashuba**, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2022. Вип. 59. P. 3–14. (DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.59.2022.3>).
26. **Кашуба А.І.** Синтез, структура та оптичні властивості полікристалів і тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Е.О. Височанська, В.М. Кордан, Р.Ю. Петрусь // *Наукові нотатки*. 2022. Вип. 74. С. 94–101. (DOI: [10.36910/775.24153966.2022.74.16](https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.74.16)).

27. **Кашуба А.І.** Вплив легування алюмінієм на кінетичні властивості тонких плівок оксиду цинку / **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Р.Ю. Петрусь, Н.Ю. Кашуба, Н.А. Українець // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2021. Вип. 1(67). С. 82–96. (DOI: <https://doi.org/10.31891/2219-9365-2021-67-1-13>).
28. Першина С.А. Осадження та оптична характеристика тонких плівок телуриду кадмію / С.А. Першина, **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Я.М. Сторожук, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2021. Вип. 58. С. 3–15. (DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.3>).
29. Ільчук Г.А. Фізико-технологічні умови осадження тонких плівок халкогенідів кадмію методом ХПО, КЗО та ВЧ- магнетронного напилення / Г.А. Ільчук, **А.І. Кашуба**, І.В. Семків, Р.Р. Гумінілович // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2023. Вип. 60. Р. 101–115. (DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.60.2023.101>).
30. Пат. № 143137 Україна, МПК H01L 27/14 (2006.01). Система сублімації в замкненому об'ємі для осадження варізонних напівпровідникових матеріалів A^2B^6 / Ільчук Г.А., Круковський С.І., Петрусь Р.Ю., Семків І.В., **Кашуба А.І.**, Змійовська Е.О. Заявник і власник – Національний університет "Львівська політехніка". – № u202000985, заявл. 17.02.2020; опубл. 10.07.2020, Бюл. №13.
31. Патент на корисну модель України. Датчик температури / **Кашуба А.І.**, Франів А.В., Куньо І.М., Бовгира О.В. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201911253; заявл. 19.11.2019; опубл. 12.05.2020, Бюл. № 9.
32. Directional Synthesis of CdX (X=S, Se, and Te) Thin Films for Solar Cell Application / Н.А. Ilchuk, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics, Vol 247. Springer, Cham., 2020.

P. 117–128. (ISBN: 978-3-030-52267-4; DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-52268-1_9).

33. Multifunctional materials for electronics based on cadmium chalcogenides thin films: колективна монографія / Н. Ilchuk, R. Petrus, I. Semkiv, **A. Kashuba**. – Lviv: Publishing house "Levada", 2021. 162 p. (ISBN: 978-617-8070-03-8).

34. Basic physical properties of thin films of cadmium chalcogenides / **A. Kashuba**, I. Semkiv, O. Kushnir. Riga, Latvia: LAP Lambert Academic Publishing, 2021. 136 p. (ISBN: 978-620-3-58280-2).

35. Physical properties of layered crystals with cation substitution / **A. Kashuba**. – Beau Bassin, Mauritius: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 57 p. (ISBN: 978-613-9-99285-0).

36. **Kashuba A.**, Kushnir O., Ilchuk H., Andriyevsky B., Semkiv I., Petrus R. *Ab initio* calculations of electronic band structure, optical and elastic parameters of solid-state CdTe–CdSe solutions // Electronics and information technologies : proceedings of 2021 IEEE 12th International conference ELIT (Lviv, Ukraine, May 19–21, 2021). – 2021. – С. 154–158. (DOI: [10.1109/ELIT53502.2021.9501155](https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501155)).

37. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Rudysh M., Semkiv I., Ilchuk H., Shchepanskyi P. Refractive index of CdTe_{1-x}Se_x thin films estimated by Swanepoel's method // VI Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (11-15 September 2023, Częstochowa, Poland). – 2023. – P. 68.

38. **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Соловійов М.В. Спектральна поведінка показника заломлення тонких плівок CdSe // «Оптика і спектроскопія кристалів»: матеріали наукового семінару присвяченого 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 8 грудня 2022 р.). – 2022. – С. 43–45.

39. **Kashuba A.I.**, Andriyevsky B., Ilchuk H.A., Semkiv I.V., Kashuba N.Y. Optical gap bowing parameter and spin-orbit splitting in CdSe_{1-x}S_x ultra-thin films // Abstract Book

of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023) (16-19 August 2023, Bukovel, Ukraine). – 2023. – P. 366.

40. **Кашуба А.** Синтез та оптичні властивості тонких плівок твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА–2023»: тези доповідей (Львів, 16–18 травня 2023 р.). – 2023. – С. А3.

41. **Kashuba A.I.,** Andriyevsky B. Growth and crystal structure of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x > 0.75$) thin films prepared by the method of high-frequency magnetron sputtering // III International advanced study conference «Condensed matter and low temperature physics» (Kharkiv, 5-11 June, 2023). – 2023. – P. 164.

42. **Kashuba A.,** Semkiv I., Kuno V., Kashuba N., Storozhuk Y. Elastic properties of cubic solid-state $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions Молодіжна наука заради миру та розвитку: збірник матеріалів міжнародної науково-практичної конференції, присвячена Всесвітньому дню науки (Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.). – 2022. – С. 341–345.

43. **Kashuba A.,** Ilchuk H., Semkiv I., Solovyov M. Elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid state solution // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2022: тези доповідей, (Львів, 18–20 жовтня 2022 р.). – 2022. – С. А2.

44. **Kashuba A.I.,** Semkiv I.V., Andriyevsky B., Ilchuk H.A., Kashuba N.Y., Petrus R.Y. *Ab initio* studies of the gas adsorption on the surface $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ultra-thin films // Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022) (25-27 August 2022, Lviv, Ukraine). – 2022. – P. 373.

45. **Кашуба А.І.,** Ільчук Г.А., Семків І.В., Височанська Е.О., Соловійов М.В. Синтез, структура та оптичні властивості полікристалів і тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи: матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених (Луцьк, 21–22 жовтня 2022 р.). – 2022. – С. 13–14.

46. **Kashuba A.I.**, Semkiv I.V., Ilchuk H.A., Kashuba N.Y., Ukrainets N.A., Petrus R.Y. Pressure effect on the electronic spectra of cadmium telluride crystal calculated by DFT level // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2022 р.). – 2022. – Р. 12–13.
47. Ільчук Г.А., Височанська Е.О., **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Соловійов М.В., Петрусь Р.Ю. Структура та аналіз поверхні твердих розчинів заміщення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2022 р.). – 2022. – С. 39–40.
48. Ilchuk H, Petrus R., Semkiv I., **Kashuba A.** Optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films obtained by the quasi close-space sublimation method // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.). – 2021. – Р. 52–53.
49. **Kashuba A.I.**, Ilchuk H.A., Andriyevsky B., Petrus R.Y., Semkiv I.V., Guminilovych R.R. Pressure effect on electron spectra of CdSe and CdS // Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): book of abstract international research and practice conference (25–27 August 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 312.
50. **Kashuba A.I.**, Petrus R.Y., Ilchuk H.A., Semkiv I.V., Andriyevsky B., Piasecki M., Kashuba N.Y., Malyi T.S. Influence of the thickness on optical properties of CdSe thin films // Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): book of abstract International research and practice conference (25–27 August 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 311.
51. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Shyshkovskiy S. Calculation of the vibrational spectra of CdSe and CdS crystals with zinc blende structure // XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 р.). – 2021. – Р. 166.
52. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Storozhuk Ya. First-principle calculations of band energy structure of CdSeS solid state solution thin films //

XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 11–16 жовтня 2021 р.). – 2021. – Р. 145.

53. **Kashuba A.**, Guminilovych R., Ilchuk H., Andriyevsky B., Kordan V., Semkiv I., Petrus R., Malyi T. Effect of annealing on optical properties of cadmium sulfide thin films // Condensed matter and low temperature physics 2021: program and book of abstracts II International advanced study conference (6–2 June 2021, Kharkiv). – 2021. – P. 94.

54. **Kashuba A.**, Petrus R., Andriyevsky B., Piasecki M. Influence of the thickness on optical properties of cadmium sulfide thin films // Middle European cooperation in statistical physics MECO46: book of abstracts 46th International conference (11–13 May 2021, Riga, Latvia). – 2021. – P. 85.

55. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Pershyna S. Electron and phonon spectra of CdSe and CdS crystals // Materials science and surface engineering (MSSE2021): proceedings international young scientists conference (22–24 September 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 64–67.

56. **Kashuba A.** Effect of Al doping on the optical band gap of ZnO thin film // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.). – 2021. – Р. 56–57.

57. **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Ільчук Г.А., Петрусь Р.Ю. Оптиелектронні параметри тонких плівок ZnO:Al // «Лашкарьовські читання – 2021» з міжнародною участю: збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 5–7 квітня 2021 р.). – 2021. – С. 4–5.

58. Першина С.А., **Кашуба А.І.**, Семків І.В. Осадження та оптична характеристика тонких плівок телуриду кадмію // ЕВРИКА–2021: тези доповідей міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (Львів, 18–20 травня 2021 р.). – 2021. – С. В5.

59. **Kashuba A.**, Ilchuk H., Petrus R., Semkiv I., Zmiiovska E. Growth, crystal structure and theoretical studies of energy and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films //

Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020): abstract book International research and particle conference (26–29 August 2020, Lviv, Ukraine). – 2020. – P. 309.

60. **Kashuba A.**, Ilchuk H., Petrus R., Andriyevsky B., Bovgyra O., Semkiv I., Kovalenko M., Dzikovskyi V. Growth, crystal structure and optical properties of Al-doped ZnO thin films // Electronic processes in organic and inorganic materials : abstracts of the XII International conference (1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi). – 2020. – P. 66.

61. Petrus R., Ilchuk H., **Kashuba A.**, Semkiv I., Ukrainets N. Growth, crystal structure and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films prepared by quasi close-space sublimation method // Electronic processes in organic and inorganic materials: abstracts of the XII International conference (1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi). – 2020. – P. 78.

62. Петрусь Р.Ю., Ільчук Г.А., **Кашуба А.І.**, Семків І.В., Височанська Е.О., Українець Н.А. Плівки твердого розчину CdTeSe, вирощені методом квазізамкненого об'єму // Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка: тези доповідей VI Міжнародної науково-практичної конференції (Кременчук, 14–16 травня 2020 р.). – 2020. – С. 13–14.

63. Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., **Kashuba A.**, Zmiiivska E. Optical and electronic characteristics of the CdMnTe solid solution // XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, 20–25 травня 2019 р.). – 2019. – P. 330.

64. Семків І.В., Ільчук Г.А., **Кашуба А.І.**, Петрусь Р.Ю., Змійовська Е.О. Вплив концентрації Mn на ширину забороненої зони твердого розчину заміщення CdMnTe // 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (Львів, 13–14 листопада 2018 р.). – 2018. – С. 65.

Відомості про апробацію результатів дисертації

– VI Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (11-15 September, 2023 – Częstochowa, Poland).

- Науковий семінар присвячений 150-річчю кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка «Оптика і спектроскопія кристалів» (8 грудня 2022 р. – Львів, Україна).
- Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2023): International research and practice conference (16–19 August, 2023 – Lviv, Ukraine).
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2023 (16–18 травня 2023 р. – Львів, Україна).
- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2023) (5–11 June, 2023 – Kharkiv, Ukraine).
- Міжнародна науково-практична конференція, присвячена Всесвітньому дню науки «Молодіжна наука заради миру та розвитку» (Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.).
- Всеукраїнської науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (21–22 жовтня 2022 р. – Луцьк, Україна).
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2022 (18–20 жовтня 2022 р. – Львів, Україна).
- Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2022): International research and practice conference (25–27 August, 2022 – Lviv, Ukraine).
- VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2022 р. – Кременчук, Україна).
- 2021 XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (19–21 May, 2021 – Lviv, Ukraine).
- Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2021) (19–23 квітня 2021р. – Суми, Україна).

- Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): International research and practice conference (25–27 August, 2021 – Lviv, Ukraine).
- XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11–16 жовтня 2021 р. – Івано-Франківськ, Україна).
- II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2021) (6–2 June, 2021 – Kharkiv, Ukraine).
- The 46th International Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46) (11–13 May, 2021 – Riga, Latvia).
- International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021) (22–24 September, 2021 – Lviv, Ukraine).
- «Лашкарьовські читання» Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (5–7 квітня 2021 р. – Київ, Україна).
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2021 (18–20 травня 2021 р. – Львів, Україна).
- Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020): International research and particle conference (26–29 August, 2020 – Lviv, Ukraine).
- XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1–5 June, 2020 – Kamianets-Podilskyi, Ukraine).
- VI Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2020 р. – Кременчук, Україна).
- XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20–25 травня 2019 р. – Івано-Франківськ, Україна).
- 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (13–14 листопада 2018 р. – Львів, Україна).

ДОДАТОК Б. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК ГРУПИ А^{II}В^{VI} ЯКІ ДОПОВНЮЮТЬ ОСНОВНУ ЧАСТИНУ РУКОПІСУ

- Проміжні результати дослідження які не увійшли в розділі 2.

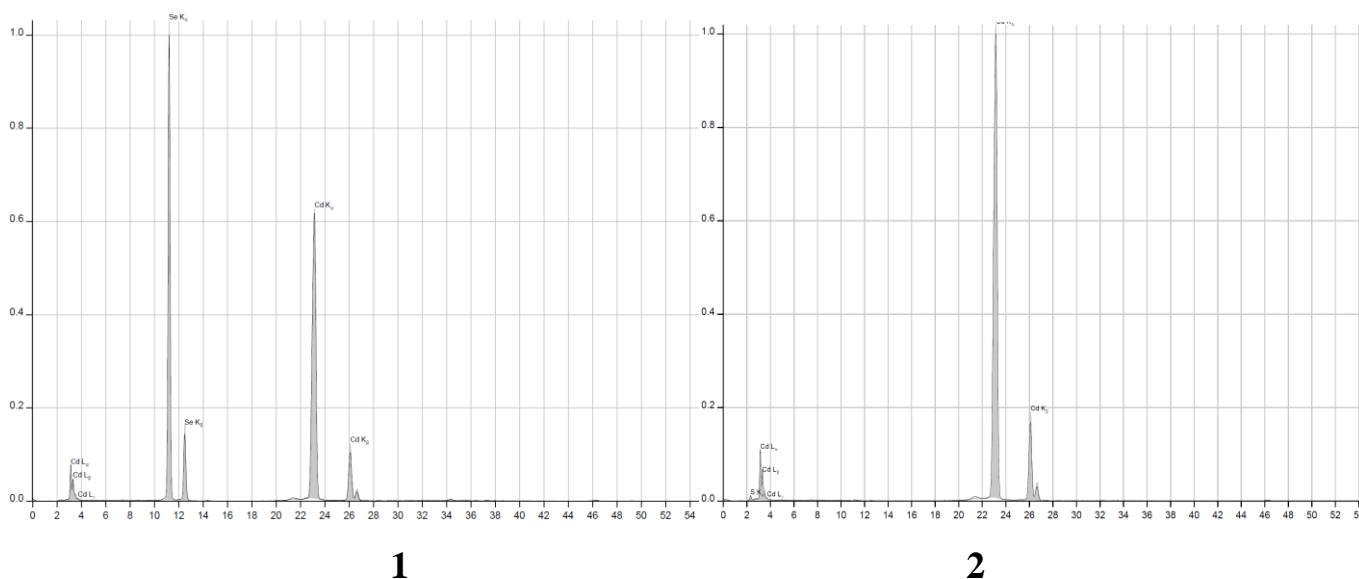


Рисунок Д1. XRF спектр тонких плівок CdSe (1) та CdS (2) осаджених методом ХПО.

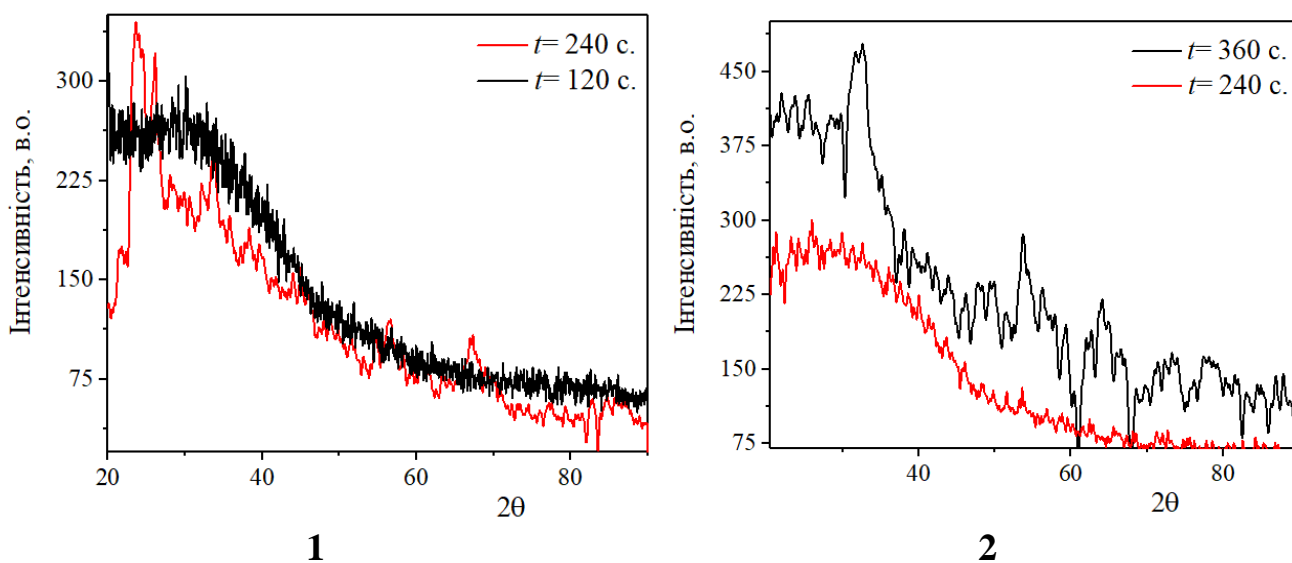


Рисунок Д2. XRD тонких плівок CdS (1) та CdSe (2) осаджених методом ХПО.

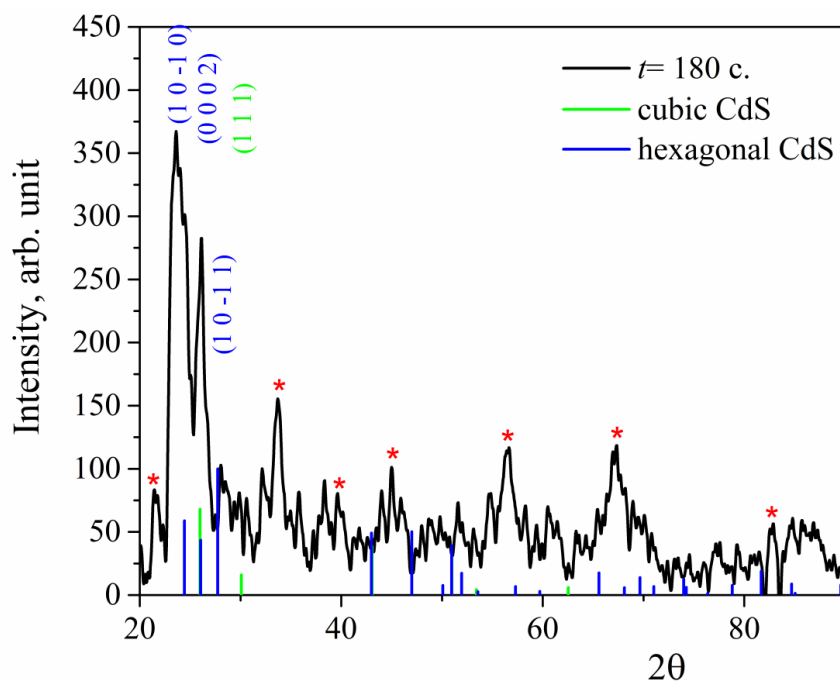


Рисунок Д3. XRD тонкої плівки CdS осадженої методом ХПО.

- Проміжні результати дослідження які не увійшли в розділі 3.

Спектри пропускання $T(\lambda)$ і відбивання $R(\lambda)$ плівки CdTe/кварц приведено на рис. Д4. Вони характеризуються вираженим краєм поглинання в області, що відповідає даній бінарній сполуці. На спектрах пропускання і відбивання тонких плівок CdTe чітко спостерігається край фундаментального оптичного поглинання, локалізований у ділянці ~ 850 нм, що є підтвердженням отримання сполуки телуриду кадмію. Коефіцієнт пропускання та відбивання сильно залежить від структури плівки, яка визначається методом отримання, товщиною плівки та умовами осадження. Спектри оптичного пропускання і відбиття тонкої плівки демонструють періодичні максимуми і мінімуми в області «прозорості», які пов'язані з інтерференцією, що вказує на високу структурну досконалість тонкої плівки. У випадку недосконалої поверхні інтерференційна картина не спостерігається у зв'язку із значним розсіянням, вибором підкладки та дифузним відбиттям. Товщина осадженої плівки CdTe/кварц була оцінена згідно залежності (3.4).

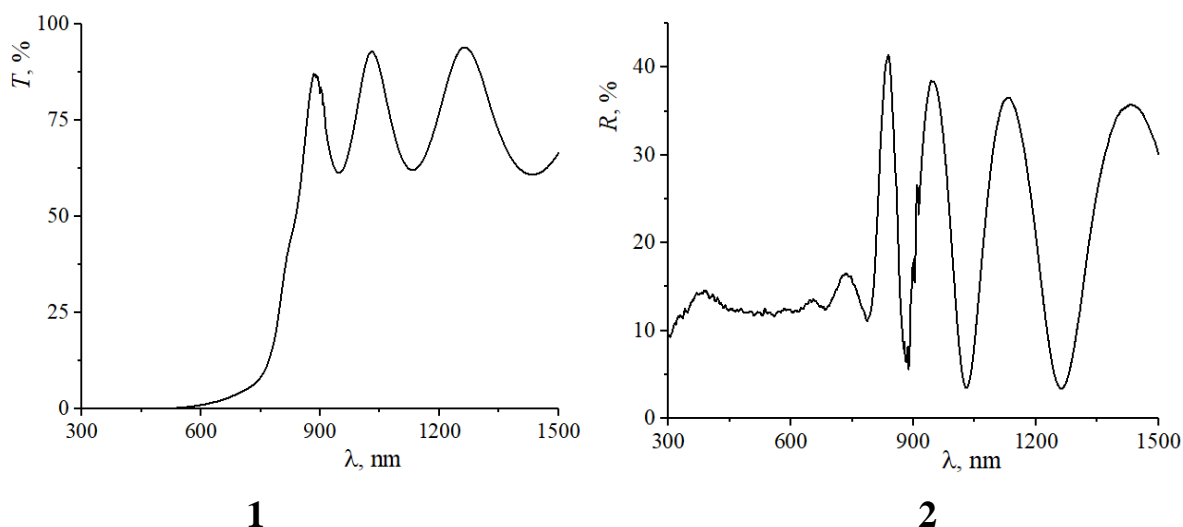


Рисунок Д4. Спектри пропускання (1) та відбивання (2) тонкої плівки CdTe/кварц.

Виконана лінійна апроксимація отриманої кривої поглинання у координатах Тауца для прямо зонних напівпровідників, згідно методики описаної в розділі 3 (дивись рис. Д5). В результаті було визначено значення оптичної ширини забороненої зони плівки CdTe/кварц, яке подане в таблиці Д1. Також, значення ширини забороненої зони було оцінено методом першої похідної спектральної залежності коефіцієнта пропускання (дивись розділ 3 і рис. Д5).

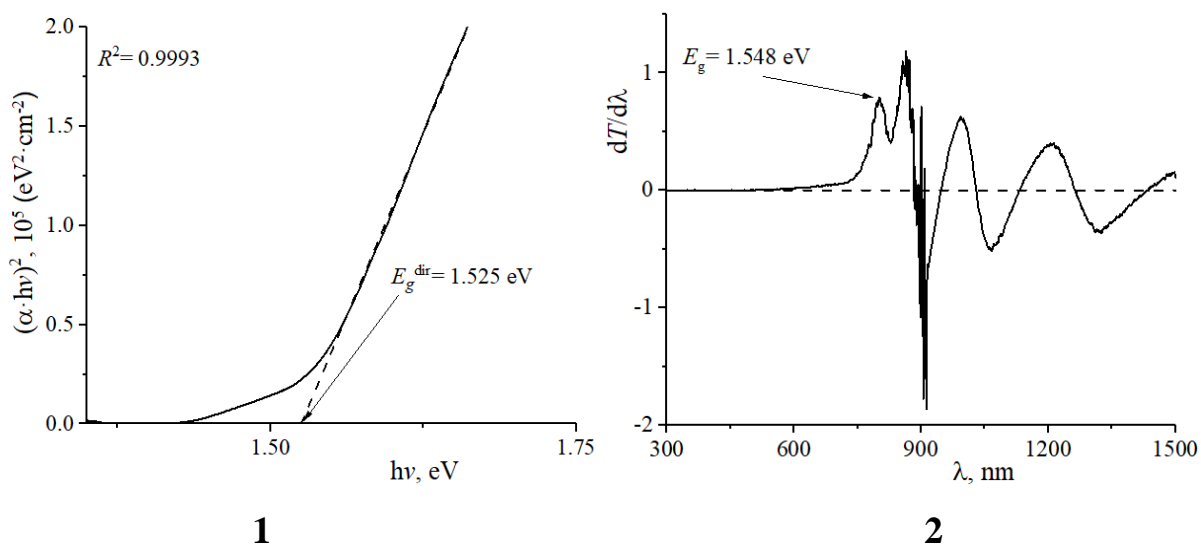


Рисунок Д5. Оптичне поглинання в координатах Тауца (1) та перша похідна спектральної залежності коефіцієнта пропускання (2) тонкої плівки CdTe/кварц.

Використовуючи різні моделі, задані рівняннями (3.3)–(3.6), було розраховано значення показника заломлення (n) для тонкої плівки CdTe осадженої на кварці (дивись табл. Д2), які відповідають енергії фотонів $h\nu$, що рівні ширині забороненої зони. Порівнюючи отримані результати (див. табл. Д2) з літературними відомостями, можна припустити, що найточніше встановити значення показника заломлення дозволяє співвідношення Мосса.

Таблиця Д1.

Основні параметри тонкої плівки CdTe визначені з спектральних вимірювань коефіцієнта пропускання та відбиття.

	Метод осадження	d , нм	E_g , еВ ($dT/d\lambda$)	E_g , еВ (Тауц)	\tilde{T} , %
CdTe/кварц	ВЧ	717,7	1,548	1,525	43,14

На основі значень n , розрахованих за різними співвідношеннями, також обчислено високочастотну діелектричну проникність (ϵ_∞) у відповідності до співвідношення (3.7). Його значення подано в таблиці Д2. Статичну діелектричну проникність (ϵ_0) тонкої плівки CdTe розраховували за допомогою співвідношення, яка виражає залежність ϵ_0 від забороненої зони для напівпровідникових сполук у наступному вигляді:

$$\epsilon_0 = -33.26876 + 78.61805 E_g - 45.70795 E_g^2 + 8.32449 E_g^3 \quad (Д1)$$

Порівнюючи отримані результати з літературними даними, можна припустити, що співвідношення Мосса найбільш точно дозволяє встановити величину високочастотної діелектричної проникності. Але використання рівняння (Д1) для отримання значення статичної діелектричної проникності показує незначне заниження величини.

Значення ефективної маси електрона від величини ширини забороненої зони для CdTe задається в наступному вигляді:

$$\frac{m_e}{m_0} = 5.17004 - 7.46699E_g + 3.63286E_g^2 - 0.57525E_g^3 \quad (Д2)$$

Розрахункові $\frac{m_e}{m_0}$ та ϵ_0 для тонкої плівки CdTe наведені в таблиці Д2.

Використання рівняння (Д2) для отримання значення ефективної маси електрона показує завищення значення в порівняннях з експериментальними даними практично вдвічі.

Таблиця Д2.

Основні оптичні параметри тонкої плівки CdTe/кварц розраховані на основі емпіричних співвідношень.

Метод визначення ширини забороненої зони	$dT/d\lambda$	$(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$	Літературні відомості	
E_g , eV	1.548	1.525	1.45–1.55	
ϵ_0	9.78136	9.84767	10.3(1)	
$\frac{m_e}{m_0}$	0.1827	0.19138	0.1	

Параметр	Метод визначення ширини забороненої зони	Емпіричне співвідношення для визначення показника заломлення			
		(3.4)	(3.5)	(3.6)	(3.3)
n	$dT/d\lambda$	2.79891	3.12424	2.88884	3.15832
	$(\alpha \cdot hv)^2$ vs. hv	2.8094	3.1385	2.90055	3.17614
ϵ_∞	$dT/d\lambda$	7.83387	9.76088	8.34542	9.97497
	$(\alpha \cdot hv)^2$ vs. hv	7.89272	9.85018	8.41322	10.08783
	Літературні відомості	7.15(5)			

Залежності оптичного пропускання $T(\lambda)$ тонких напівпровідникових плівкових CdS в спектральному діапазоні 300–900 нм приведено на рис. Д6. Спостерігаємо зменшення абсолютної величини оптичного пропускання з ростом товщини плівок (часу осадження). Інтегральну величину оптичного пропускання \tilde{T} тонких плівок визначали з допомогою співвідношення (3.1). З рис. Д6 спостерігаємо, що у випадку тонких плівок CdS залежність інтегральної величини оптичного пропускання від часу осадження описується лінійною залежністю (див. деталі на легенді до рис. Д6).

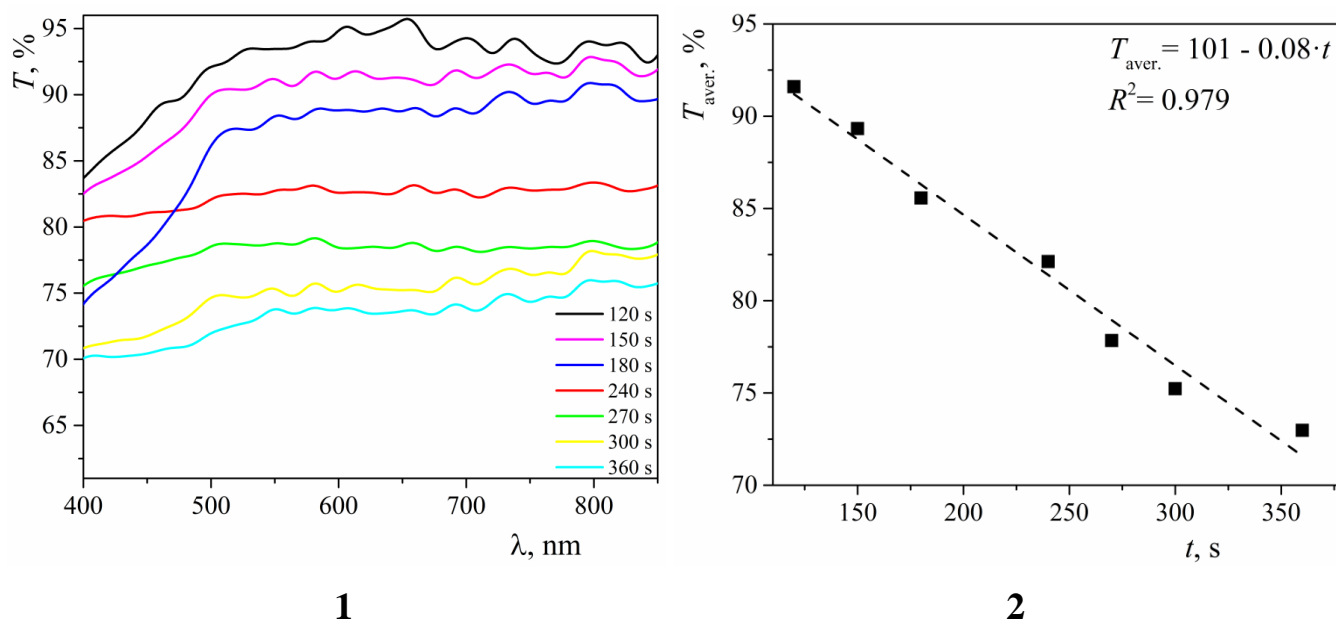


Рисунок Д6. Спектри оптичного пропускання (1) та інтегральна величина оптичного пропускання (2) тонких плівок CdS осаджених методом ХПО.

Залежність оптичної ширини забороненої зони від часу осадження (товщини) плівок CdS представлено на рис. Д7. Спостерігаємо, що край фундаментального поглинання зміщується в сторону високих енергій із зменшенням часу осадження (товщини) плівок CdS. Дані результати вказують на те, що існує тенденція до неминучого звуження ширини забороненої зони із збільшенням товщини плівки, а край поглинання зазнає червоного зсуву в товстіших плівках. Ця поведінка пояснюється змінами концентрації носіїв (N). Зменшення N з товщиною можна пояснити збільшенням розміру зерна та покращенням кристалічної якості.

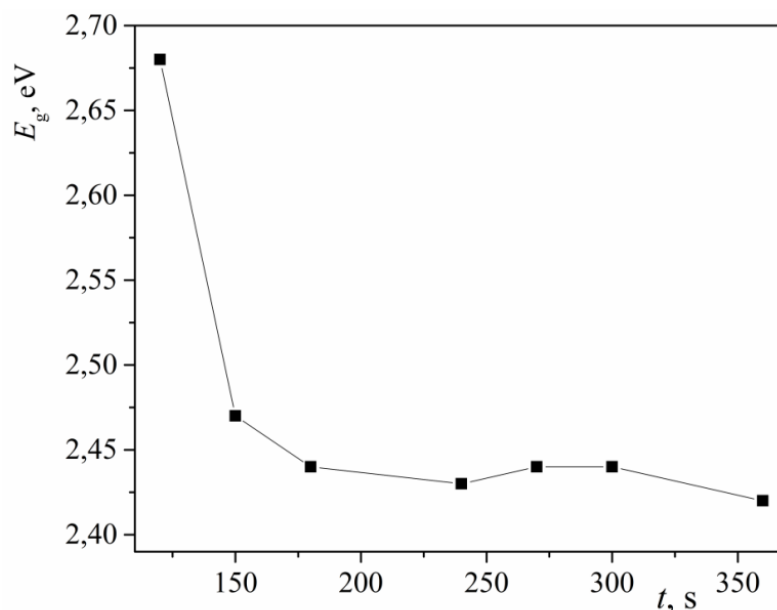


Рисунок Д7. Залежність оптичної ширини забороненої зони від часу осадження тонких плівок CdS.

- **Проміжні результати дослідження які не увійшли в розділі 4.**

Сполуки кристалізовані в структурі вюрцит.

Аналіз парціальних вкладів окремих рівнів у функцію повної щільності станів (рис. Д8) дозволяє встановити генезис валентної зони та зони провідності для кристалів CdSe та CdS. Найнижчі смуги від -12 до -10 eV утворюють s -стани Se (S). Внески d -станів Cd формуються наступні смуги, дисперговані на енергетичному проміжку від -9 до -6 eV.

Спектральна поведінка оптичних функцій сполук групи $A^{II}B^{VI}$ кристалізованих в структурі вюрцит приведено на рис. Д9. Як видно з кривої уявної частини діелектричної функції, перша критична точка діелектричної функції у вигляді краю фундаментального поглинання виникає на рівні енергії близько 1.5 eV для CdS і близько 0.7 eV для CdSe (без врахування оператора «scissor»). При збільшенні енергії спостерігається типове швидке збільшення значення $\varepsilon_2(\hbar\omega)$. Спостерігається значна анізотропія діелектричної функції, яка змінюється в залежності від оптичної поляризації. Використовуючи розраховані спектри для дійсної та уявної частин

функції діелектрика, було отримано спектральні залежності показника заломлення (n) та коефіцієнта екстинкції (k) (див. рис. Д10). Значення показника заломлення задовольняють нерівності $n_{x,y} > n_z$ в інтервалі енергій нижче 2 еВ. Значення показника заломлення набуває форми $n_z > n_x$ в діапазоні від 2 до 5 еВ, а зворотна залежність спостерігається в діапазоні 6–12 еВ.

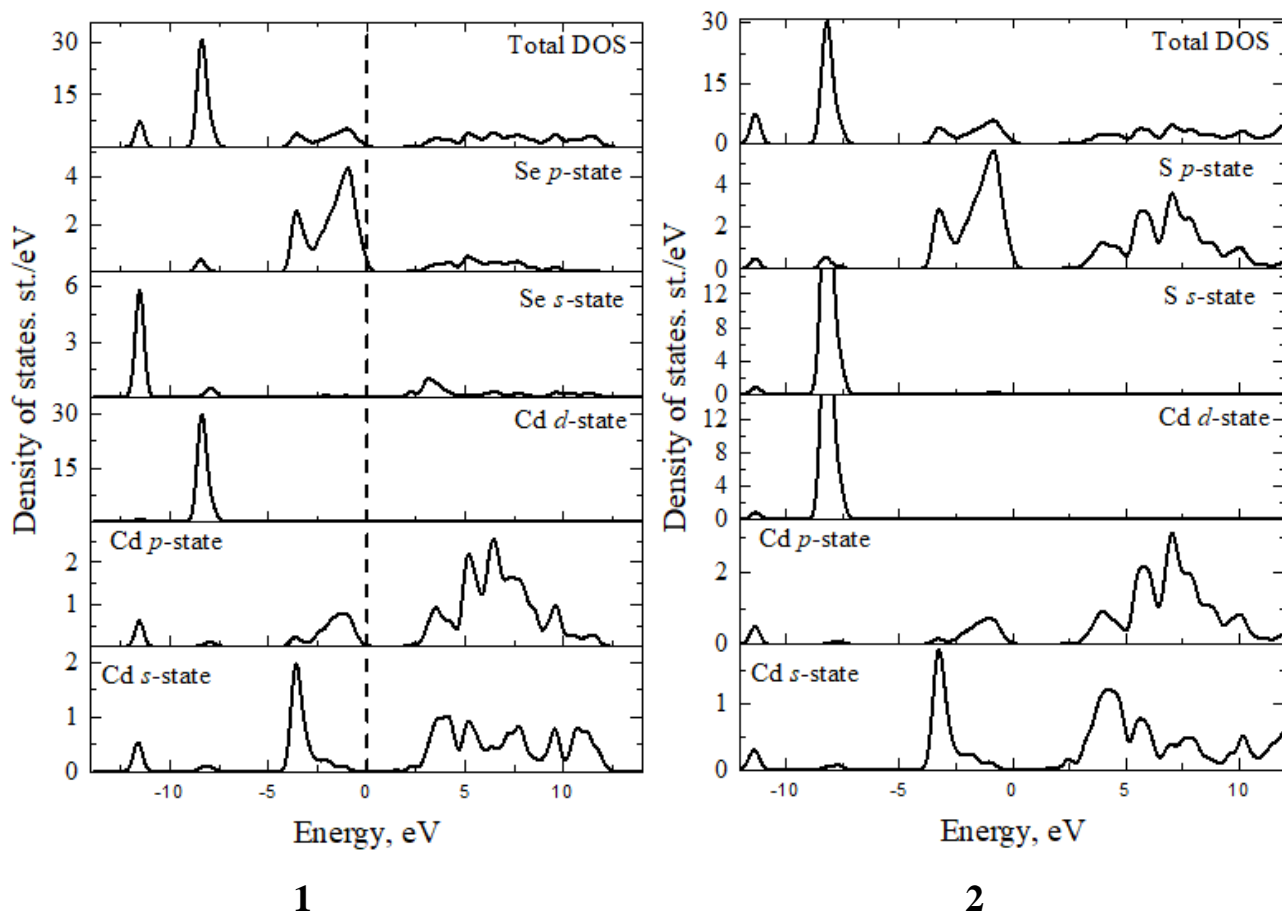


Рисунок Д8. Електронна щільність станів кристалів CdSe (1) і CdS (2) із структурою вюрцит.

Теоретично отримані показники заломлення менші за експериментальні, що може бути викликано негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, який не враховано в розрахунках (відхилення $\sim 20\%$). Аналіз коефіцієнта екстинкції (рис. Д10) підтверджує анізотропію оптичних функцій у низькоенергетичній області.

Використовуючи розраховані спектри дійсної та уявної частин діелектричної функції (див. рис. Д11), було отримано спектральну залежність оптичної провідності.

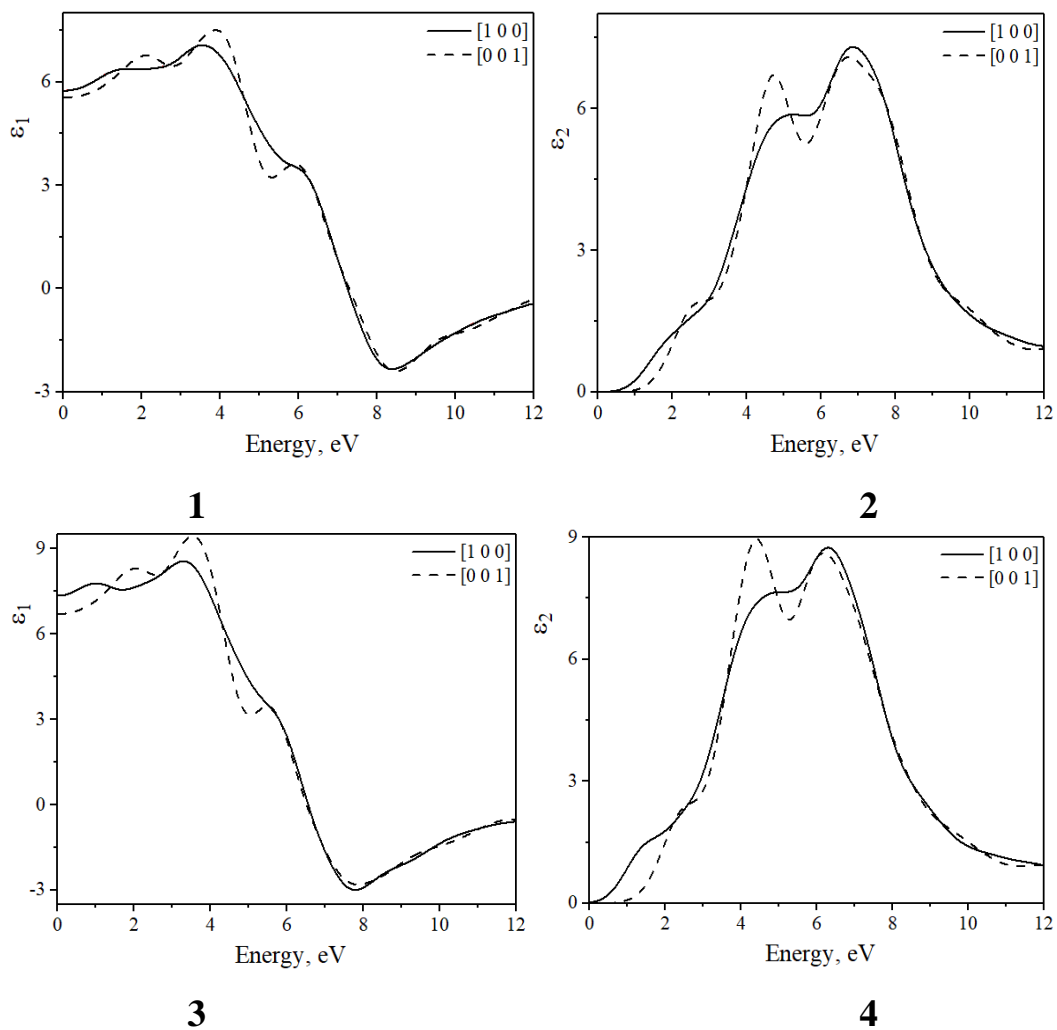
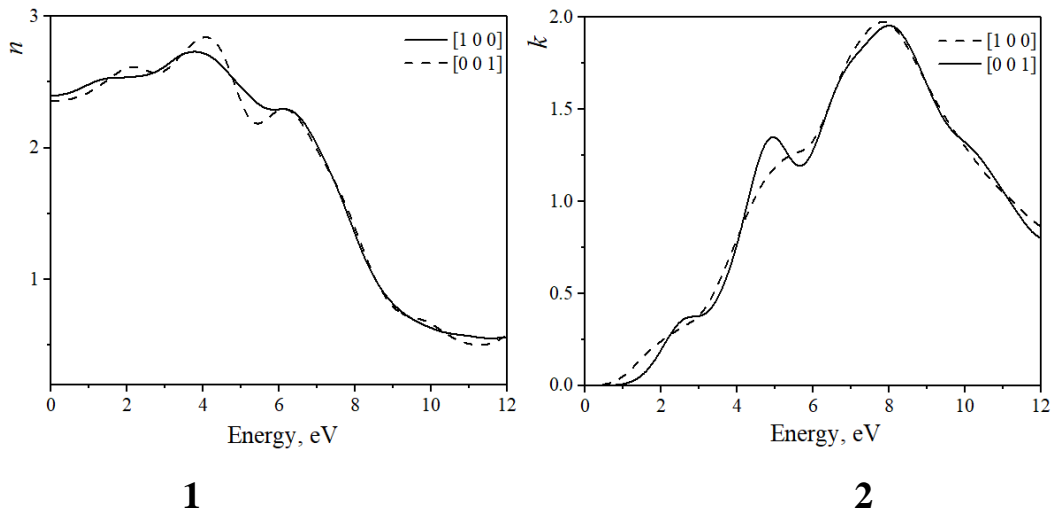
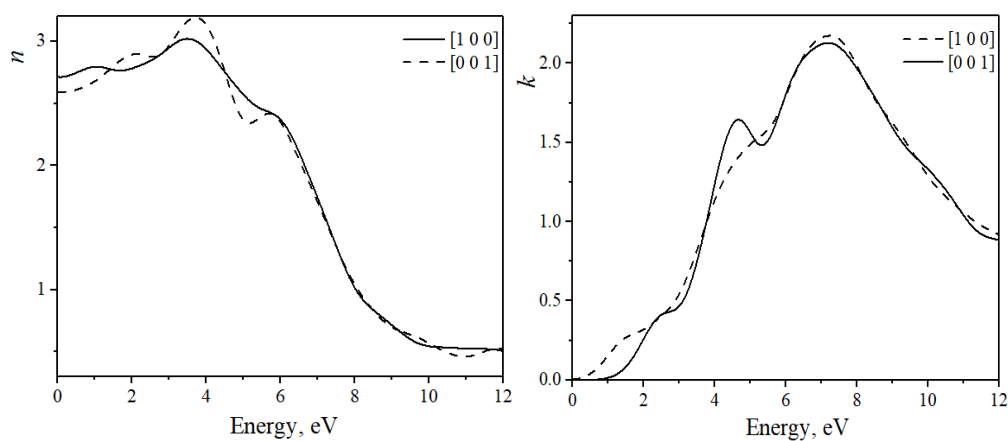


Рисунок Д9. Розраховані дійсні (1, 3) та уявні (2, 4) компоненти діелектричної функції ϵ для кристалів CdS та CdSe, відповідно.

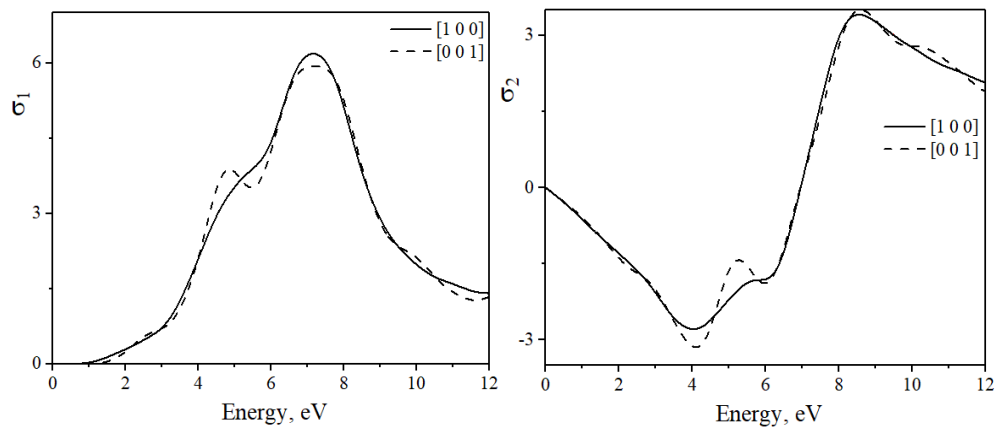




3

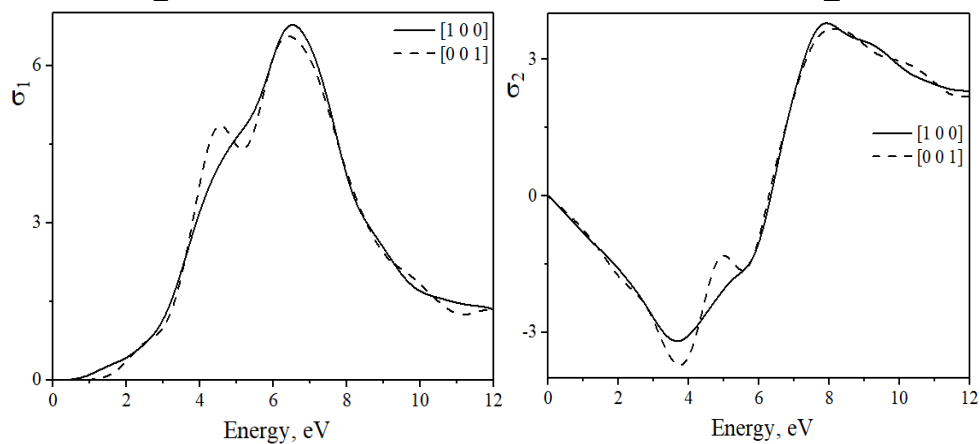
4

Рисунок Д10. Теоретично розраховані спектри показника заломлення (1, 3) та коефіцієнта екстинкції (2, 4) для кристалів CdS та CdSe, відповідно.



1

2

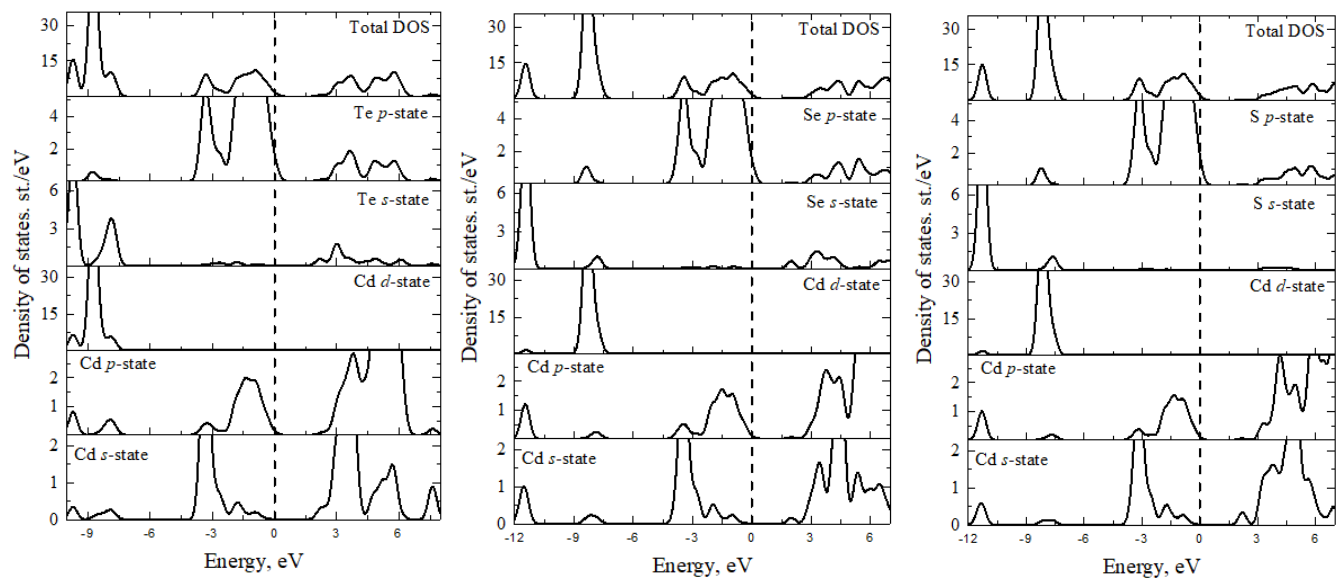


3

4

Рисунок Д11. Розраховані дійсні (1, 3) та уявні (2, 4) компоненти оптичної провідності (σ) для кристалів CdS та CdSe, відповідно.

Сполуки кристалізовані в структурі сфалерит.

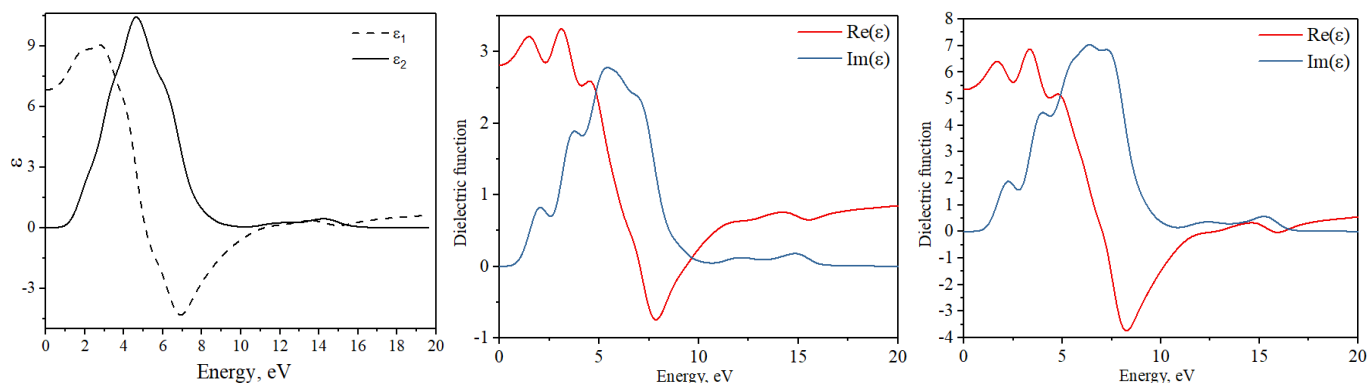


1

2

3

Рисунок Д12. Електронна щільність станів кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит.



1

2

3

Рисунок Д13. Розраховані дійсні та уявні компоненти діелектричної функції ϵ для кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит.

Теоретична залежність показника заломлення (n) для CdTe, CdSe та CdS у видимій області спектру наведена на рис. Д14. Отримано значення $n=2.61$ при $\lambda=10.6$ мкм для CdTe, якщо порівняти це значення з відомими даними з літератури ($n=2.672$ [101]). і $n \approx 2.81$ [215] при $\lambda=10.6$ мкм) можна побачити хорошу збіжність. Теоретично отримані показники заломлення менші за експериментальні, що може

бути викликано негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, який не враховано в розрахунках.

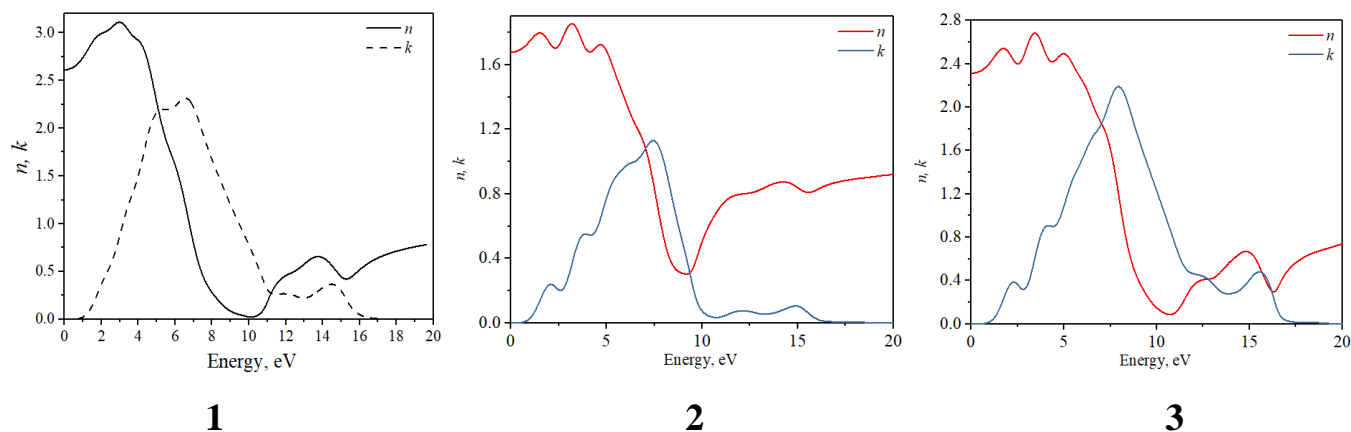


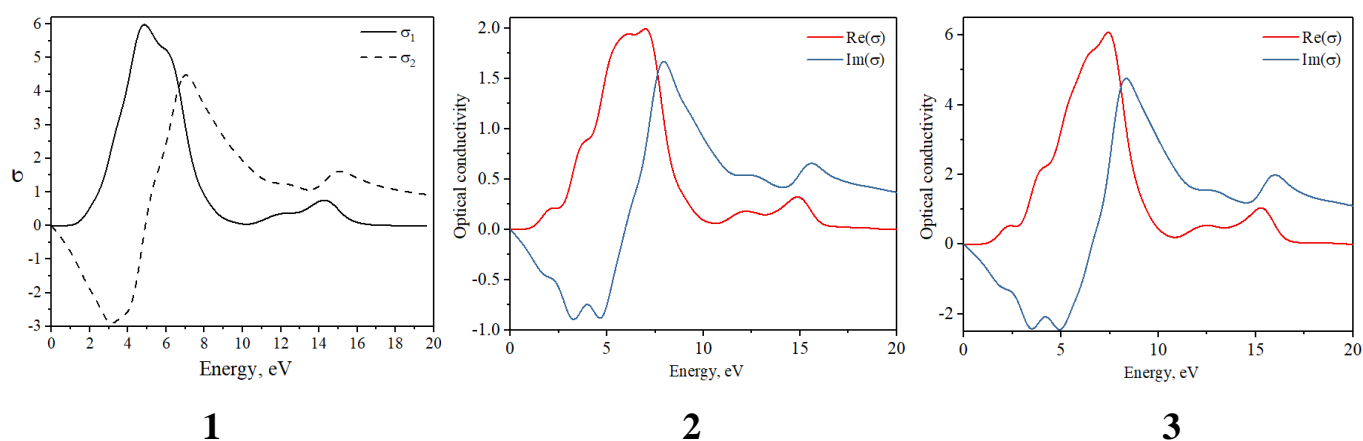
Рисунок Д14. Спектральна поведінка показника заломлення та коефіцієнта екстинкції для кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит.

На рис. Д14 показана розрахована спектральна залежність комплексного показника заломлення. Перший пік n (~ 1.51 eV) пов'язаний переважно з переходами E_0 для кристала CdSe у структурі сфалерит. Пік ~ 4.73 eV відповідає $E_1 + \Delta_1$ [216]. В спектральній поведінці коефіцієнта екстинкції k широкий пік біля 6 eV пов'язаний з E_2 [216]. Кореляційний аналіз теоретичних та експериментальних оптичних параметрів приведено в таблиці Д3.

Таблиця Д3.

Експериментальні та теоретичні значення показника заломлення (n) та коефіцієнта екстинкції (k) в кристалах CdSe та CdS із структурою сфалерит.

Сполука	Джерело	n (1.5 eV)	k (4 eV)	E_0 , eV	E_2 , eV
CdSe	Дане	1.75	0.55	1.51	6.07
CdS	дослідження	2.52	0.9	1.73	6.51
CdSe	[216]	~ 2.7	~ 1.2	1.74	6.08



1 **2** **3**
Рисунок Д15. Розраховані дійсні та уявні компоненти оптичної провідності для кристалів CdTe (1), CdSe (2) і CdS (3) із структурою сфалерит.

- Проміжні результати дослідження які не увійшли в розділі 5 та 6.

Таблиця Д4.

Положення атомів в тонких плівках CdSe_{1-x}S_x. У таблиці наведено положення атома для тонкої плівки CdSe. Твердий розчин CdSe_{1-x}S_x формувався в наступній послідовності заміщень: $x=0.25$ – атом Se з номером 1–4 замінено на S; $x=0.5$ – атом Se з номером 1–8 замінено на S; $x=0.75$ – атом Se з номером 1–12 замінено на S; $x=1$ – усі атом Se замінено на S.

Елемент	Номер атома	x/a	y/b	z/c
Cd	1	0.166667	0.026201	0.499231
Cd	2	0.333333	0.013101	0.249231
Cd	3	0.666667	0.026201	0.499231
Cd	4	0.833333	0.013101	0.249231
Cd	5	0.166667	0.065503	0.499231
Cd	6	0.333333	0.052403	0.249231
Cd	7	0.666667	0.065503	0.499231
Cd	8	0.833333	0.052403	0.249231
Cd	9	0.166667	0.026201	0.999231

Cd	10	0.333333	0.013101	0.749231
Cd	11	0.666667	0.026201	0.999231
Cd	12	0.833333	0.013101	0.749231
Cd	13	0.166667	0.065503	0.999231
Cd	14	0.333333	0.052403	0.749231
Cd	15	0.666667	0.065503	0.999231
Cd	16	0.833333	0.052403	0.749231
Se	1	0.333333	0.013101	0.438269
Se	2	0.833333	0.052403	0.438269
Se	3	0.166667	0.026201	0.688269
Se	4	0.333333	0.052403	0.938269
Se	5	0.166667	0.026201	0.188269
Se	6	0.666667	0.026201	0.188269
Se	7	0.833333	0.013101	0.438269
Se	8	0.166667	0.065503	0.188269
Se	9	0.333333	0.052403	0.438269
Se	10	0.666667	0.065503	0.188269
Se	11	0.333333	0.013101	0.938269
Se	12	0.666667	0.026201	0.688269
Se	13	0.833333	0.013101	0.938269
Se	14	0.166667	0.065503	0.688269
Se	15	0.666667	0.065503	0.688269
Se	16	0.833333	0.052403	0.938269

H	1	0.407124	0.088309	0.177084
H	2	0.351042	0.082283	0.211270
N	1	-3.56796	-0.47333	-3.15920
O	1	6.87409	5.51411	-0.03584
O	2	-0.83648	4.43792	2.92809

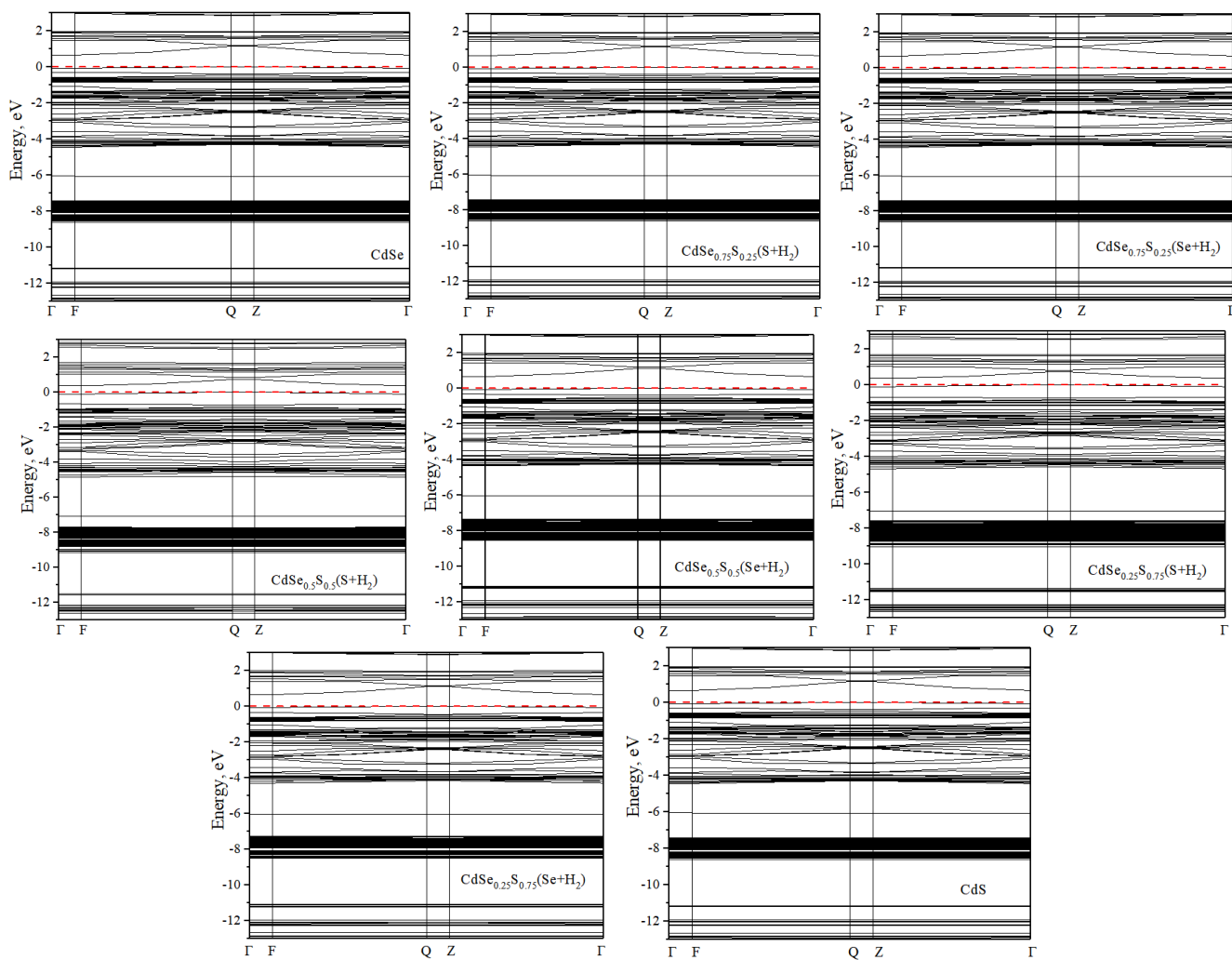
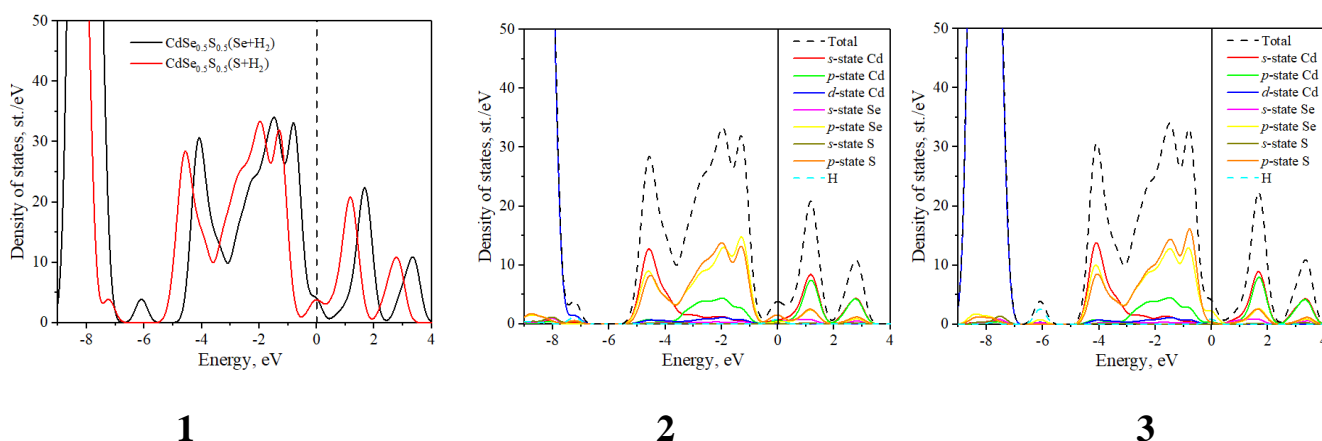


Рисунок Д16. Електронна енергетична структура тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії молекулою H_2 .



1 **2** **3**
Рисунок Д17. Електронна щільність станів тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії молекулою H_2 . **1** – загальна щільність станів, **2** та **3** – парціальні вклади в щільність станів при взаємодії молекулою H_2 з S та Se, відповідно.

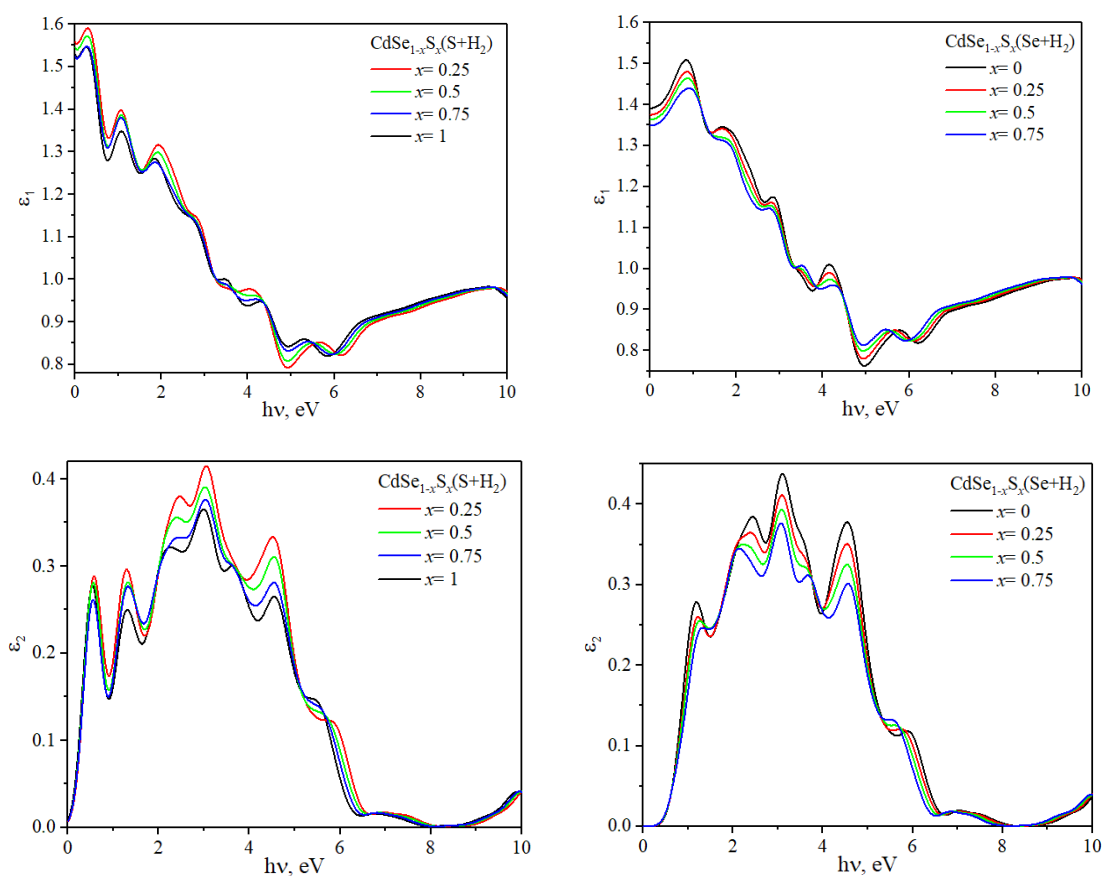


Рисунок Д18. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності ϵ , розраховані для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з молекулою H_2 (випадок взаємодії водню з S (ліворуч) та Se (праворуч)).

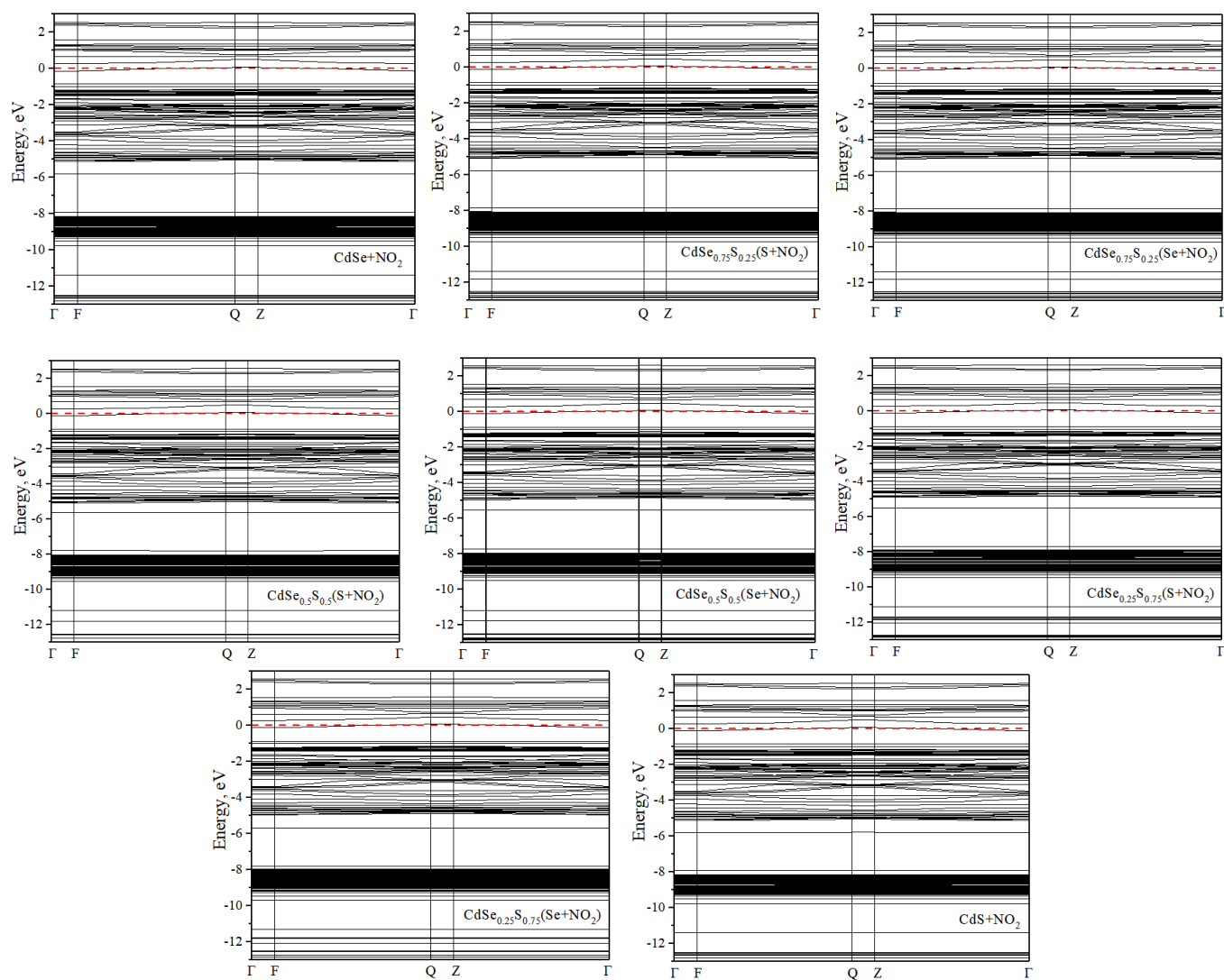
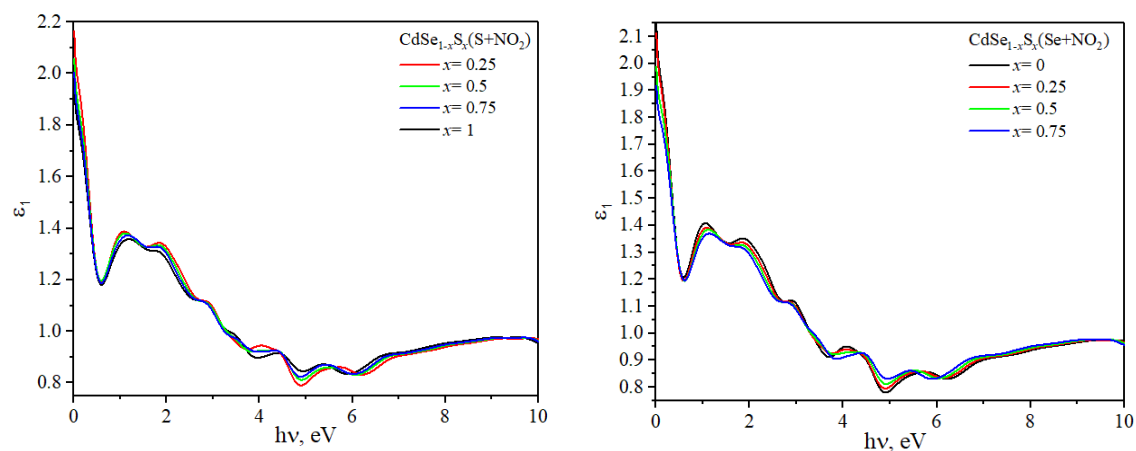


Рисунок Д19. Електронна енергетична структура тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії молекулою NO_2 .



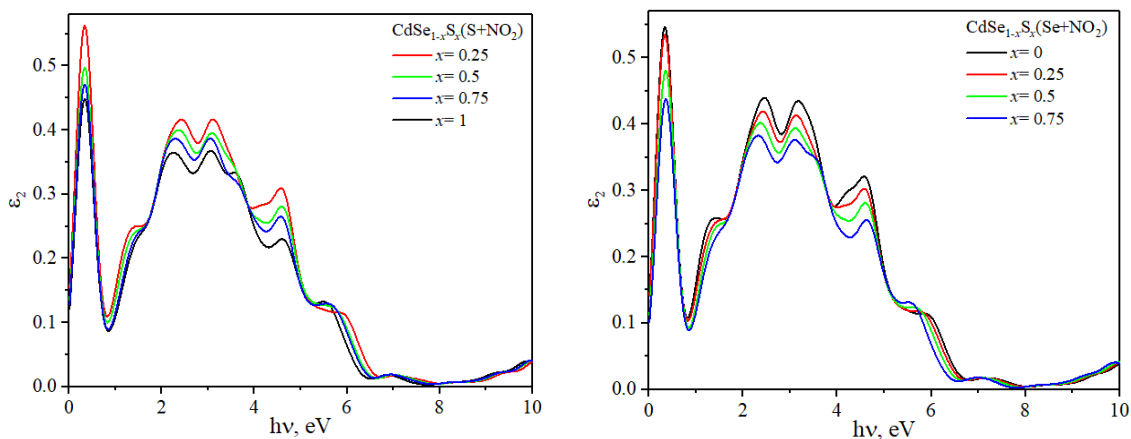
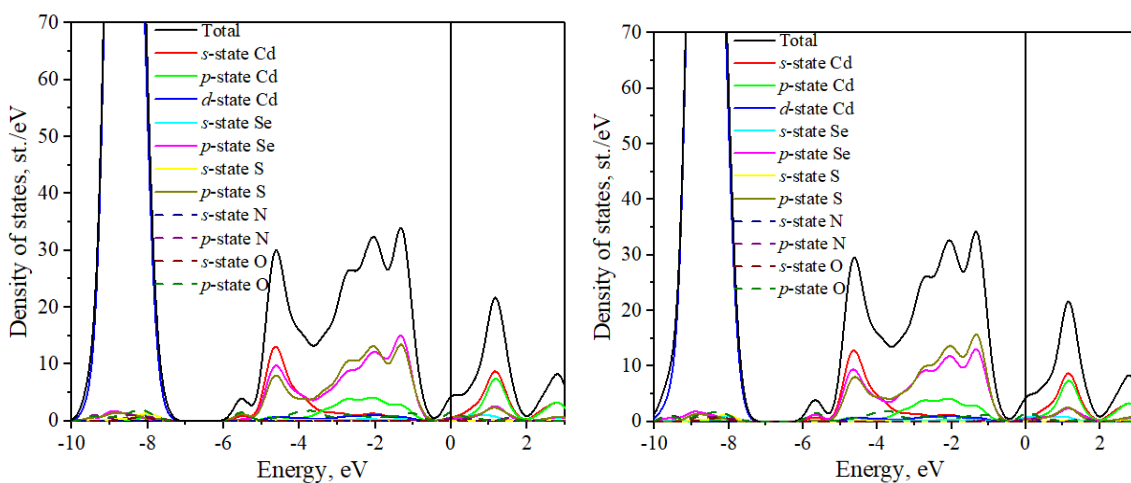


Рисунок Д20. Дійсна та уявна частини діелектричної проникності ϵ , розраховані для тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з молекулою NO_2 (випадок взаємодії водню з S (ліворуч) та Se (праворуч)).



1

2

Рисунок Д21. Електронна щільність станів тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії з молекулою NO_2 . 1 та 2 – парціальні вклади в щільність станів при взаємодії молекулою NO_2 з S та Se, відповідно.