

PACS numbers: 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 73.20.At, 73.21.Ac, 78.20.Ci, 78.70.En

## Динаміка зміни електронних та оптичних властивостей твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

Г. А. Ільчук, Е. О. Зміївська, Р. Ю. Петрусь, І. В. Петрович,  
І. В. Семків, А. І. Кашуба

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. Степана Бандери, 12,  
79013 Львів, Україна*

Подано результати досліджень з перших принципів електронних та оптичних властивостей твердих розчинів  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0,125-0,875$ ). Розраховано електронні густини станів і енергетичний спектр твердих розчинів  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  з кроком  $\Delta x=0,125$ . Встановлено концентраційну залежність ширини забороненої зони. Визначено динаміку зміни основних оптичних параметрів (діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнта відбивання) із вмістом Сульфуру. Наведено результати експериментальних досліджень нанорозмірних тонких плівок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0,30\pm 1$ ). Тонкі плівки було одержано методом хемічного осадження на кварцові підкладинки. Аналізу одержаних плівок і морфології поверхні проводили з використанням X-променевої флюоресценції та растрової електронної мікроскопії. Встановлено залежність ширини забороненої зони від часу осадження тонких плівок. Розраховано середній розмір кристалітів і густину дислокацій тонкої плівки  $\text{CdSeS}$ .

The results of first-principle studies of the electronic and optical properties of solid  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  solutions ( $x=0.125-0.875$ ) are presented. The electronic energy spectrum and density of states of solid  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  solutions with a step  $\Delta x=0.125$  are calculated. The concentration dependence of the band-gap width is established. The dynamics of changes of basic optical constants (dielectric constant, refractive index, and reflection coefficient) as functions of sulphur content is determined. The results of experimental investigations of thin  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  films ( $x=0.30\pm 1$ ) are presented. Thin films are obtained by chemical deposition on quartz substrates. The analysis of obtained films and morphology of surfaces is performed using both x-ray fluorescence and scanning electron microscopy. The dependence of band gap on the deposition time for thin films is established. Both the average crystallite size and the dislocation density of the thin  $\text{CdSeS}$  film are calculated.

Представлены результаты *ab initio* исследований электронных и оптических свойств твёрдых растворов  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0,125-0,875$ ). Рассчитаны электронные плотности состояний и энергетический спектр твёрдых растворов  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  с шагом  $\Delta x = 0,125$ . Установлена концентрационная зависимость ширины запрещённой зоны. Определена динамика изменения основных оптических параметров (диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициента отражения) с содержанием серы. Приводятся результаты экспериментальных исследований наноразмерных тонких плёнок  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0,30 \pm 1$ ). Тонкие плёнки были получены методом химического осаждения на кварцевые подложки. Анализ полученных плёнок и морфологии поверхности проводили с использованием рентгеновской флуоресценции и растровой электронной микроскопии. Установлена зависимость ширины запрещённой зоны от времени осаждения тонких плёнок. Рассчитан средний размер кристаллитов и плотность дислокаций тонкой плёнки  $\text{CdSeS}$ .

**Ключові слова:** тонкі плівки, електронний енергетичний спектр, густина станів електронів, оптичні параметри.

**Key words:** thin films, electronic band-energy structure, electron density of states, optical constants.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, электронный энергетический спектр, плотность состояний электронов, оптические параметры.

(Отримано 5 вересня 2019 р.; після доопрацювання — 21 грудня 2019 р.)

## 1. ВСТУП

Тверді розчини  $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$  (далі  $\text{CdSeS}$ ) викликають значну зацікавленість як з експериментальної, так і з теоретичної точок зору [1, 2]. Останнім часом проводять інтенсивні дослідження, спрямовані на виготовлення високоефективних сонячних елементів  $\text{CdS}/\text{CdTe}$ , в яких тонкі плівки  $\text{CdS}$  виконують функцію «оптичного вікна» [3]. Формування потрійних плівок  $\text{CdSeS}$  уможливило контролювано змінювати та поєднувати основні фізичні характеристики бінарних сполук  $\text{CdSe}$  і  $\text{CdS}$ .

Одні з останніх досліджень електронного енергетичного спектра було проведено в роботі [4]. Відмінність наведених у даній роботі результатів полягає у виборі точок  $\mathbf{k}$ -простору ( $R$ ,  $G$ ,  $X$ ,  $M$  в [4]), методу розрахунку (LDA, LDA +  $U$  в [4]) і поведінки концентраційної залежності ширини забороненої зони (див. нижче).

Метою даної роботи було теоретичне дослідження оптичних і концентраційних властивостей твердих розчинів  $\text{CdSeS}$ , зокрема встановлення динаміки зміни ширини забороненої зони й основних оптичних функцій від вмісту Сульфуру, дослідження електронного енергетичного спектра та встановлення генези енергетич-

них рівнів (вершини валентного комплексу та дна зони провідності), одержання тонких плівок твердих розчинів заміщення CdSe і встановлення кореляції з теоретичними розрахунками.

Дослідження оптичних функцій дає можливість одержати не лише інформацію для розуміння фундаментальних властивостей твердих тіл і їхньої поверхні, а й передбачити особливості технології виготовлення сонячних елементів з прогнозованими властивостями.

## 2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Розрахунки енергетичних властивостей монокристалічних зразків CdSeS проводили в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Структурні параметри компонентів брали з експериментально одержаних дифрактограм [5]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації (за параметризацією Пердью–Бьорке–Ернцгергофа [6]). Електронні енергії та густини станів визначено за рівняннями Кона–Шема [7]. Для опису йонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [8]. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеєрлі–Алдера та вираз Гелль-Манна–Брукнера. Розподіл густини заряду обчислено методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду [9]. Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль  $E_{\text{cut-off}} = 260$  еВ. Збіжність загальної енергії становить близько  $5 \cdot 10^{-6}$  еВ/атом. Електронні конфігурації атомів наступні: Cd — [Kr]4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>, Se — [Ar]4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>, S — [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, де стани [Kr], [Ar] і [Ne] належать остову. Розрахунок проведено для надгратниці 2×2×1, побудованої на основі елементарної комірки. Інтегрування по Бріллюєновій зоні виконано по сітці з 4×2×4 k-точок, одержаних за допомогою схеми Монхорста–Пака [10].

Зонно-енергетичну діаграму побудовано по високосиметрійних точках Бріллюєнової зони оберненого простору:  $G(0; 0; 0)$ ,  $F(0; 0,5; 0)$ ,  $Q(0; 0,5; 0,5)$ ,  $Z(0; 0; 0,5)$ .

Моделі твердого розчину CdSeS формували з об'ємного монокристалу CdS, де атоми S по черзі заміщали на атоми Se. Жодних дефектних утворень (вакансій або міжвузлових включень) не було враховано [11]. Вибір методики теоретичних розрахунків зумовлений достатньо високим збігом експериментальних даних з одержаними теоретично для інших монокристалічних зразків [12–14].

Зіставляючи одержані теоретичні результати з експериментальними даними [5, 15], необхідно пам'ятати про заниження величини ширини забороненої зони в разі розрахунків у межах теорії

функціоналу густини. Найпростішим способом одержати близькі до експерименту результати є застосування так званого «оператора ножиць» ('scissors operator'), який приводить до зміни ширини забороненої щілини  $E_g$  зміщенням зон провідності у зону вищих енергій [5, 21]. Успіхи, які досягаються з використанням оператора 'scissors', ґрунтуються на тісній близькості дисперсійної залежності  $E(\mathbf{k})$  енергій зон провідності, яка визначається з розв'язку рівнянь Кона–Шема [7]. У даній роботі для узгодження абсолютних значень  $E_g$  проведено корекцію розрахункової величини на значення  $\Delta E = 0,78$  еВ для всіх зразків.

### 3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Плівки CdSeS було одержано методом хемічного осадження. В якості підкладінок для осадження плівок використовували кварцові пластинки (марки КВ) розміром  $10 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup>. На першому етапі одержували розчин з 40 мл цитрату натрію ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , концентрація 1 моль/л), 10 мл хлориду кадмію ( $\text{CdCl}_2$ , 0,1 моль/л), 2,4 мл аміаку ( $\text{NH}_3$ , 25% розчин). Пізніше одержували інший розчин з 16 мл тіокарбонату ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , концентрація 0,5 моль/л), 4 мл селеносульфату натрію ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , концентрація 0,75 моль/л), який пізніше змішували із попереднім розчином, додаючи дистильовану воду. Одержану суміш розчинів попередньо нагрівали до температури у 343 К. Знежирені кварцові пластинки, які використовували для осадження сполуки, розміщували вертикально в контейнері з розчином. Осадження проводили впродовж 1200 с, 1800 с і 2400 с. Температуру розчину підтримували рівною  $343 \pm 1$  К із використанням водяної бані.

Після одержання блискучих жовтогарячих плівок на пластинках їх промивали дистильованою водою та просушували на повітрі. Одержані плівки є суцільними та повністю покривають поверхню підкладінок.

Морфологію поверхні й елементний склад плівок CdSeS досліджено з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором (ЕДАР). Аналіза одержаної сполуки проводилася з використанням рентгенофлюоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD (Elvatech). Було встановлено, що в одержаних тонких плівках ( $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) вміст S становить  $x = 0,30 \pm 1$ .

Структурні дослідження проводили на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту:  $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінення; зігнутий Ge-монохроматор (111) Йоганного типу;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $2\theta$  —  $15,000 \leq 2\theta \leq 100,905$  з кроком у 0,015; параметри роботи рентге-

нівської трубки —  $U = 40$  кВ,  $I = 37$  мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей і кутів відбивання від досліджуваних зразків, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентгенівську фазову аналізу й індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPow і PowderCell.

Спектральні залежності оптичного поглинання твердих розчинів CdSeS у діапазоні 350–1000 нм одержано з використанням спектрофотометра AvaSpec-2048. Для визначення ширини забороненої зони побудовано залежність коефіцієнта оптичного поглинання за класичною формулою для прямозонних напівпровідників:

$$\alpha = \alpha_0 (h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (1)$$

Виконано лінійну апроксимацію одержаної кривої поглинання у координатах Тауца, —  $(\alpha h\nu)^2$  від  $h\nu$ , — до перетину з віссю енергій і визначено ширину забороненої зони.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На початковому етапі розрахунків було оптимізовано кристалічну ґратницю бінарного компонента CdS згідно з даними, наведеними в роботі [5] (процес оптимізації полягав у пошуку оптимальних параметрів кристалічної ґратниці, за яких повна енергія є мінімальною [16]). Параметри кристалічної ґратниці твердих розчинів CdSeS розраховано з Веґардовим правилом [17]:

$$a_{\text{CdSeS}} = (1 - x)a_{\text{CdSe}} + xa_{\text{CdS}}.$$

Одержані в результаті розрахунків електронні зонні діаграми твердих розчинів CdSeS, представлені уздовж основних напрямків Бріллюєнової зони, наведено, на рис. 1. Енергію відраховано від рівня Фермі (його положення відповідає точці 0 eV). Вершина валентної зони локалізована в точці  $G$ . Як показано на рис. 1, сполуки CdSeS характеризуються прямою забороненою щільною.

Зазначимо, що при заміщенні в підґратниці атомів Se на атоми S відбувається збільшення величини  $E_g$  твердого розчину CdSeS. Крім того, для всіх досліджених кристалічних твердих розчинів спостерігається чітка дисперсія між зоною провідності та забороненою зоною  $E(\mathbf{k})$ , а енергетичний спектр є анізотропним.

Вершина валентної зони є більш похилою, ніж дно зони провідності, і вказує на менший внесок у провідність дірок у порівнянні з внеском електронів. Це викликано тим, що дірки мають дещо меншу рухливість щодо електронів. Заміна Se на атоми S приводить до збільшення обернених ефективних мас дірок і еле-

ктронів, що впливає з аналізу дисперсії  $E(\mathbf{k})$  на рис. 1, і зростання провідності. Така поведінка зумовлена концентраційною залежністю  $E(\mathbf{k})$  (відповідно, оберненої ефективної маси  $d^2E(\mathbf{k})/dk^2$ ). Максимальна дисперсія  $E(\mathbf{k})$  спостерігається для смуг у напрямках  $G-F$  і  $G-Z$  Бріллюєнової зони. Подібна поведінка електронного енергетичного спектра спостерігається для твердих розчинів CdMnTe [18].

На рисунку 2 представлено спектральні залежності повної та парціальної густин станів для твердого розчину CdSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>. Для іншого компонентного складу твердих розчинів значних відмінностей у поведінці густини станів не спостерігається. Найбільш глибокі зони в енергетичній структурі від  $-10$  до  $-13$  eV в основному формуються  $s$ -станами Сульфуру та Селену.

Формування наступних двох зон, в околі енергій від  $-5$  до  $-10$  eV, відбувається завдяки внеску  $d$ -станів Cd з незначним внеском  $s$ - і  $p$ -станів Se і S. Вершину валентної зони практично сформовано  $p$ -станами халькогенідів. Дно зони провідності пов'язують із  $s$ - і  $d$ -станами Cd і незначним внеском  $p$ -станів атомів Cd, Se і S. З огляду на правила відбору та результати розрахунків елект-

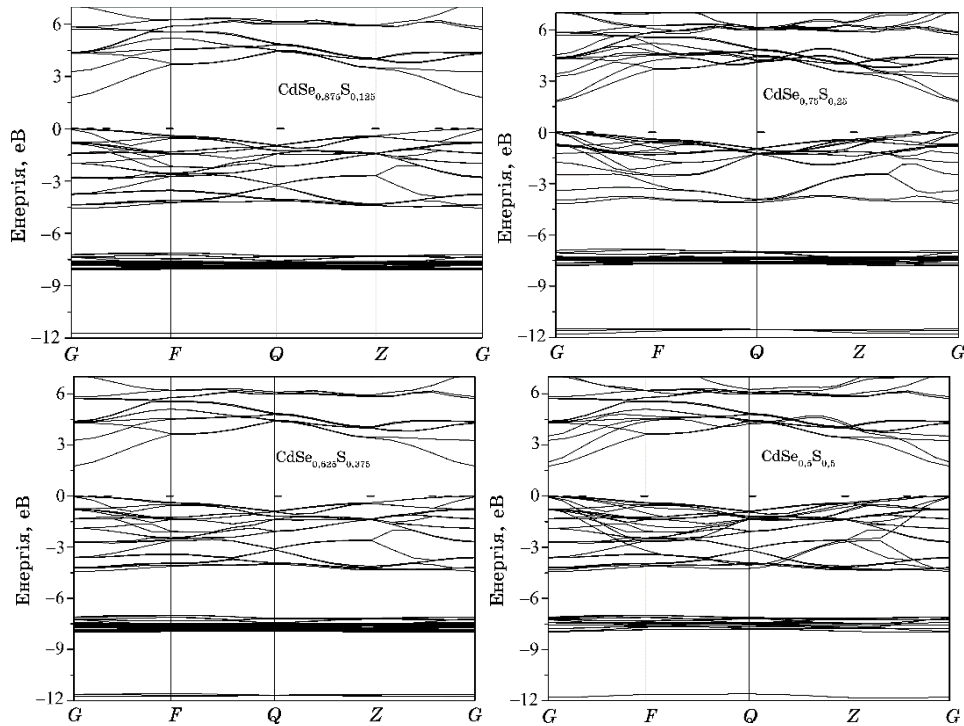
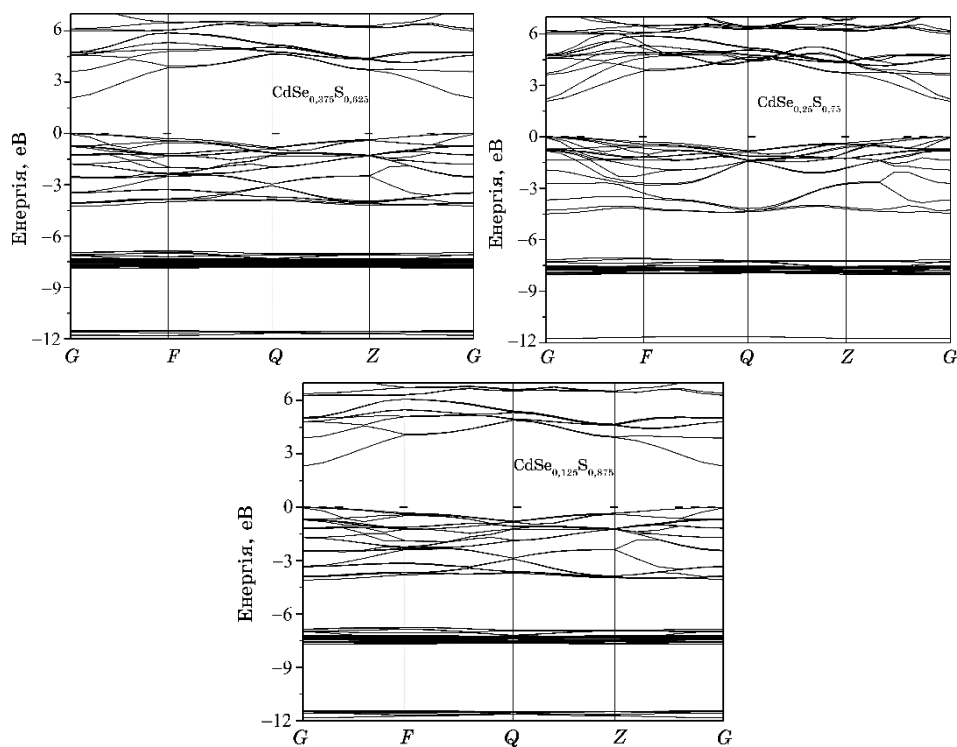


Рис. 1. Електронні енергетичні діаграми твердих розчинів CdSeS.<sup>1</sup>



Продовження Рис. 1.

ронних енергетичних спектрів і густини станів можемо допустити, що найменшу заборонену щілину в твердому розчині формують прямі  $s$ - $p$ -переходи.

З електронних енергетичних діаграм визначено концентраційну залежність ширини забороненої зони твердих розчинів CdSeS (рис. 3). Дану залежність визначено з урахуванням оператора 'scissors' (див. вище), а теоретичне значення ширини забороненої зони бінарних сполук CdSe і CdS було взято з [5, 19].

З рисунку 3 випливає, що зі збільшенням вмісту S у твердому розчині відбувається зростання ширини забороненої зони, а концентраційна залежність є нелінійною з прогином униз. Подібну ситуацію одержано для експериментальних даних, наведених у [20]. В [4] концентраційна крива має вигин угору, що можна пояснити вибором методики розрахунку. Адже в роботі [4] використано потенціал LDA +  $U$ .

Нелінійність зазначеної композиційної залежності для твердого розчину зустрічається достатньо часто, наприклад, для таких систем як GaAs-InAs [21], InI-TlI [13], CdSe-CdS [4]. Є вирази, які задовільно описують такі залежності для твердих розчинів

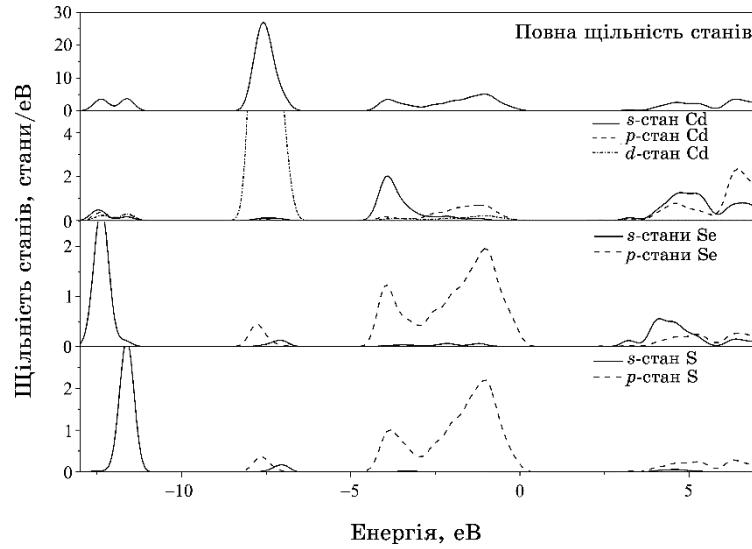


Рис. 2. Густина станів твердого розчину  $\text{CdSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ .<sup>2</sup>

$AB_{1-x}C_x$ . В даному випадку залежність ширини забороненої зони запишемо так:

$$E_g(x) = xE_{g,\text{CdS}} + (1-x)E_{g,\text{CdSe}} - \delta x(1-x),$$

де  $\delta$  — стріла прогину кривої  $E_g(x)$ . Цю стрілу прогину можна розкласти на наступні компоненти [22]:

1. прогин в результаті ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонентів  $\text{CdSe}$  і  $\text{CdS}$  в твердому розчині ( $\delta_{VD}$ );
2. прогин, пов'язаний із перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині ( $\delta_{CE}$ );
3. коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій йонів у ґратниці твердого розчину ( $\delta_{SR}$ );

$$\delta = \delta_{VD} + \delta_{CE} + \delta_{SR}.$$

Одержане значення стріли прогину в залежності від концентрації S у твердому розчині наведено в табл. Максимальний відхил спостерігається для вмісту Сульфуру  $x = 0,875$  і  $0,625$ .

Відхил концентраційної залежності від лінійного закону можливо пояснити проявом ефекту Бурштейна–Мосса [23], який пов'язаний із надлишком носіїв (електронів і дірок) від легувальних атомів. Ці надлишкові носії приводять до збільшення ши-



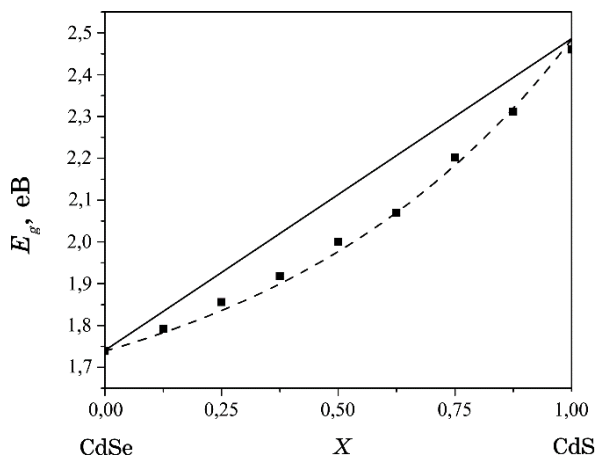


Рис. 3. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення CdSeS.<sup>3</sup>

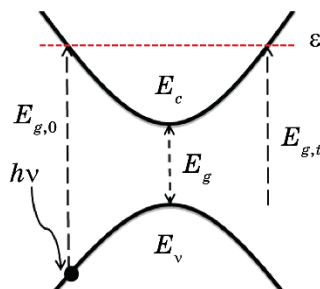
ТАБЛИЦЯ. Основні теоретичні й експериментальні параметри концентраційної залежності ширини забороненої зони твердих розчинів CdSeS.<sup>4</sup>

$x$	$E_{g, \text{теор}}$	$\delta_{\text{теор}}$	Тонкі плівки, одержані методом хемічного осадження		
			$t, s$	$E_g, eV$	$\mathcal{P}\%, \%$
0,175	1,792	0,339	CdSe <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub>		
0,25	1,856	0,337	CdSe <sub>0,70(1)</sub> S <sub>0,30(1)</sub>		
0,375	1,918	0,389	1200	1,89	83,92
0,5	2,001	0,398	1800	1,92	67,86
0,625	2,07	0,510	2400	1,97	66,19
0,75	2,201	0,420			
0,875	2,311	0,538			

рини забороненої зони  $E_g$ .

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  $(1 + m_c/m_v)\epsilon$  (див. рис. 4). Це приводить до збільшення оптичної ширини забороненої зони (зміщення Бурштейна–Мосса). Справжня ширина забороненої зони ( $E_g$ ) залишається незмінною при внесенні домішки (якщо ми 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 транспор-



**Рис. 4.** Схематичне зображення зонної структури твердого розчину CdSeS.<sup>5</sup>

тних властивостей. Справжня ширина забороненої зони ( $E_{g,0}$ ) збільшується в сильно легованих напівпровідниках (для порівняння це було показано експериментально за допомогою оптичних мірянй і теоретичних розрахунків [24–27]). Цей ефект пов'язують із Кулоновим відштовхуванням електронів і/або обмінною взаємодією.

Для дослідження оптичних властивостей кристалів зручно використовувати комплексну діелектричну функцію  $\varepsilon(\omega)$ . Її уявна частина  $\varepsilon_2(\omega)$  може бути розрахована з елементів матриці імпульсів між зайнятими та незайнятими хвильовими функціями. Дійсну частину діелектричної функції  $\varepsilon_1(\omega)$  можна одержати з уявної за допомогою відомого співвідношення Крамерса–Кроніга [5, 15].

З кривої уявної частини діелектричної функції (див. рис. 5) бачимо, що перша критична точка діелектричної функції, яка відповідає краю фундаментального поглинання, виникає за енергії у  $\sim 1,8$  еВ ( $x = 0,125$ ) та зміщується в сторону вищих енергій з ростом вмісту S. При збільшенні енергії спостерігається типове швидке зростання  $\varepsilon_2(\omega)$ .

На основі розрахованих спектрів дійсної й уявної частин діелектричної функції, використовуючи співвідношення

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2,$$

одержано спектральні залежності показників заломлення та коефіцієнта відбивання (рис. 6).

Теоретично одержані значення показників заломлення є заниженими в порівнянні із експериментальними даними ( $< 20\%$ ). Такий відхил може бути викликаний негативним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, що не враховано при розрахунках.

Для узгодження теоретичних результатів із експерименталь-

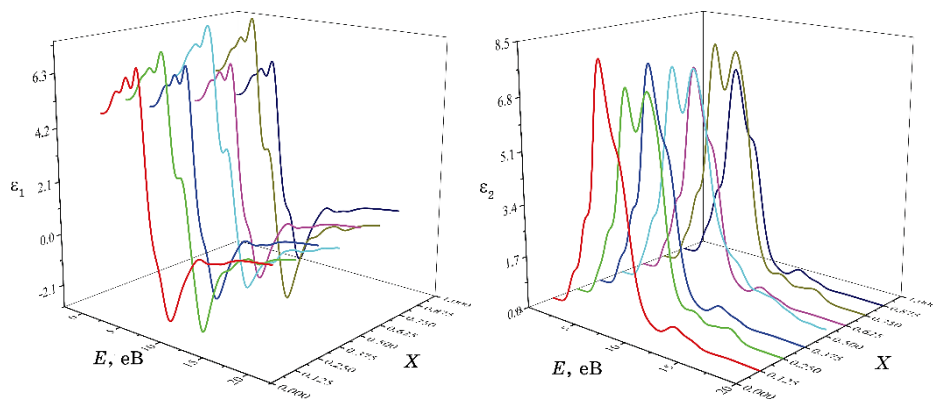


Рис. 5. Дійсна й уявна складові функції діелектричної проникності  $\varepsilon$  твердих розчинів заміщення  $\text{CdSeS}$ .<sup>6</sup>

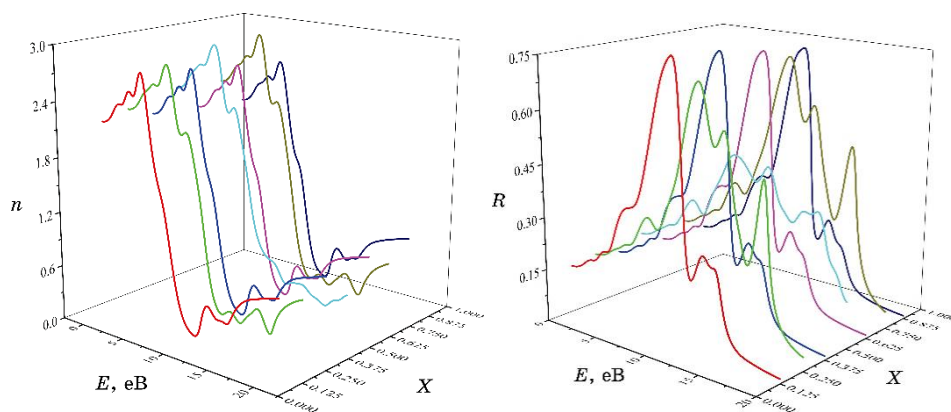


Рис. 6. Спектральна залежність показника заломлення та коефіцієнта відбивання твердих розчинів заміщення  $\text{CdSeS}$ .<sup>7</sup>

ними було поставлено задачу одержання твердого розчину заміщення  $\text{CdSeS}$ .

В якості методи одержання було обрано спосіб хемічного осадження. Дана метода має значну перевагу, тому що товщина плівок залежить від часу осадження лінійно (швидкість осадження  $\sim 12$  нм/хв.) [28]. Знаючи швидкість осадження плівок було встановлено товщину плівок, 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). Встановлено, що одержана швидкість осадження плівок (11 нм/хв) добре узгоджується з літературними даними.

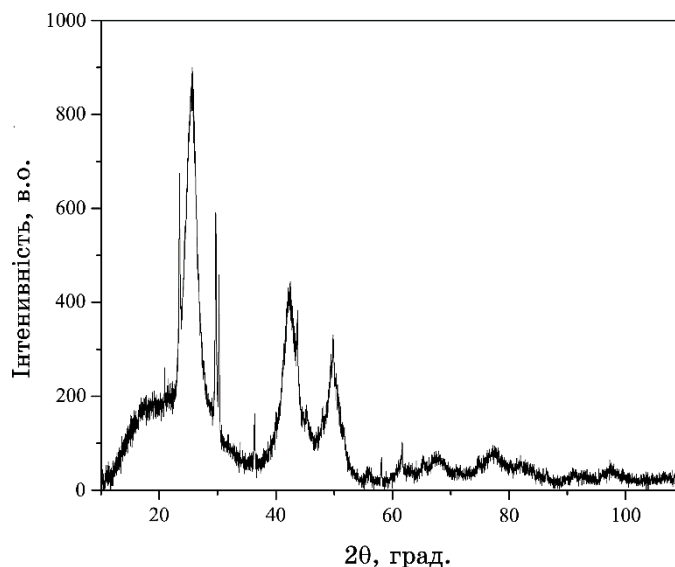


Рис. 7. Експериментальна дифрактограма плівки CdSeS (2400 с).<sup>8</sup>

З аналізу дифрактограм для CdSeS (рис. 7, 2400 с) встановлено, що плівка є однофазною й описується структурним типом ZnS.

Розраховано середній розмір кристалітів плівки CdSeS за допомогою формули Шеррера [29]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta},$$

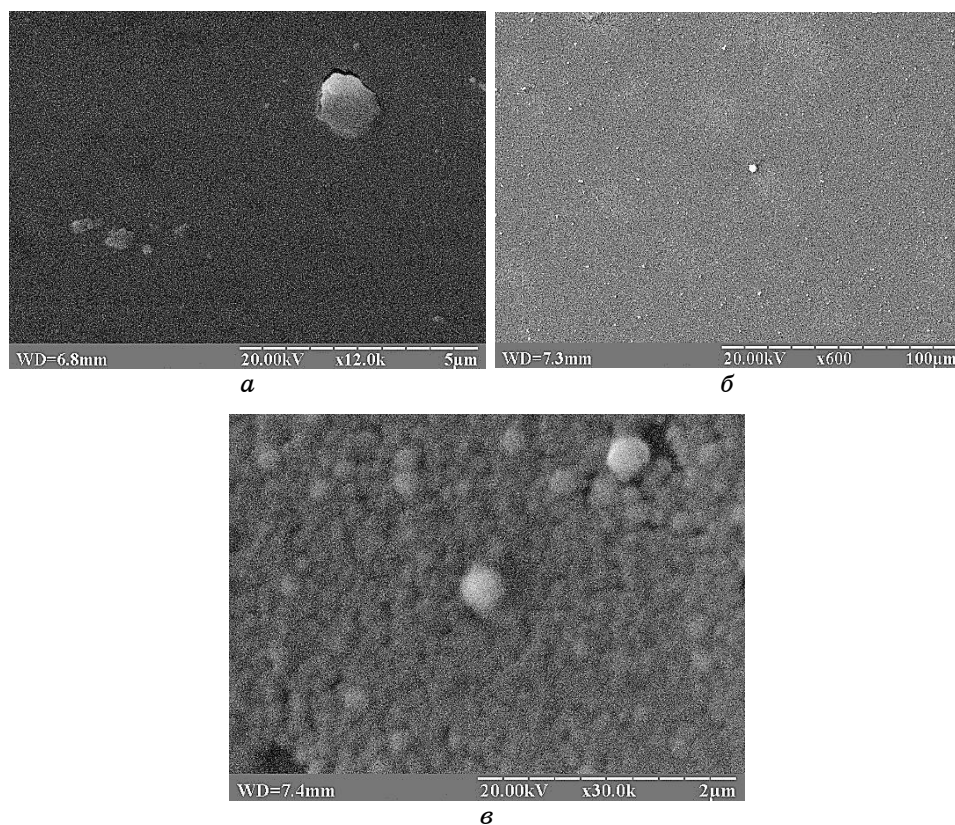
де  $\theta$  — кут Бреггівської дифракції;  $B$  — ширина дифракційної лінії на половині її максимальної інтенсивності,  $\lambda$  — довжина хвилі Рентгенових променів ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Густину дислокацій  $\delta$  та напруженість  $\varepsilon$  обчислювали за наступними співвідношеннями [30]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad \varepsilon = \frac{\Delta(2\theta) \cos \theta}{4}.$$

В результаті аналізу дифрактограм було встановлено, що середній розмір кристалітів у тонкій плівці CdSeS (2400 с) становить  $3,9 \pm 0,9 \text{ нм}$ , а густина дислокацій і напруженість —  $0,07 \text{ нм}^{-2}$  і  $(9,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$  відповідно.

Мікрофотографії поверхні плівок CdSeS на кварцовій підкладці різного часу осадження зображено на рис. 8. Як бачимо, усі плівки CdSeS повністю покривають субстрат, а області є однорідними. Також спостерігаємо білі крапки, що вказують на при-



**Рис. 8.** Морфологія поверхні плівок  $\text{CdSeS}$ , одержаних методом хемічного осадження (час осадження 1200 (а), 1800 (б) та 2400 с (в)).<sup>9</sup>

сутність домішкових фаз на поверхні плівки. За допомогою рентгенофлуоресцентної аналізи проведено дослідження елементного складу, що представлено на рис. 9. З спектра бачимо, що в сполуці  $\text{Cd-Se-S}$  відсутні будь-які домішки.

Спектральні залежності оптичного пропускання у видимій і близькій інфрачервоній областях свідчать про наявність сполуки  $\text{CdSeS}$  (рис. 10). Є переважальне поглинання в околі 580 нм. Зростання часу осадження плівки  $\text{CdSeS}$  приводить до зменшення оптичного пропускання. Для кожного зразка було експериментально досліджено спектр пропускання, а його інтегральна величина для плівок  $\text{CdSeS}$  оцінювалася з використанням наступного співвідношення:

$$\tilde{T} = \frac{1}{b-a} \int_a^b T d\lambda,$$

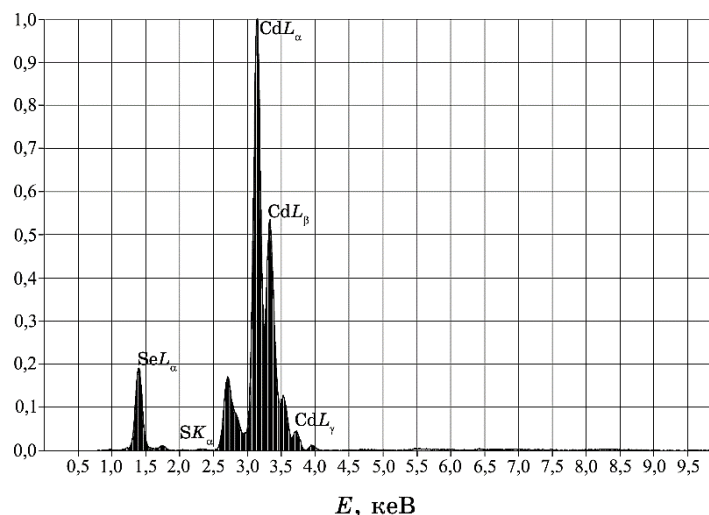


Рис. 9. Рентгенофлуоресцентний спектр Cd–Se–S.<sup>10</sup>

де  $\tilde{T}$  — інтегральна величина пропускання в діапазоні довжин хвиль  $a$ – $b$  (діапазон довжин хвиль, в яких проводилися мірювання оптичного пропускання плівок).

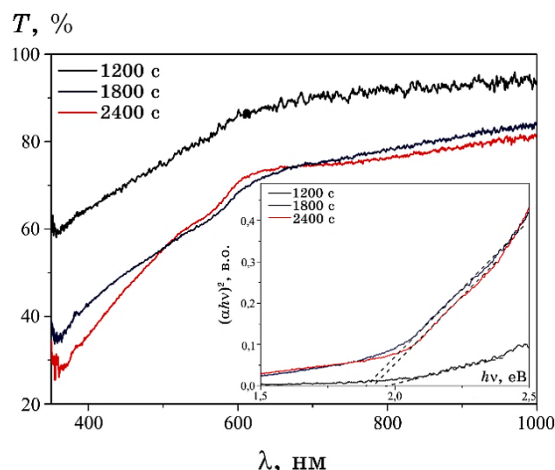
Спектральна залежність поглинання плівок CdSeS у координатах Тауца демонструє наявність краю фундаментального поглинання (рис. 10 (вставка)). Значення оптичної ширини забороненої зони наведено в табл. Лінійний характер залежностей  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  вказує на формування краю поглинання прямими міжзонними оптичними переходами. Порівняння теоретичних і експериментальних значень ширини забороненої зони (див. табл.) проявляє високий збіг.

## 5. ВИСНОВКИ

На основі теоретичних розрахунків виявлено, що тверді розчини заміщення CdSeS характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у точці  $G$  (тобто  $\Gamma$ ) Бріллюєнової зони. Значення величини  $E_g$  зростає з ростом вмісту Сульфуру.

Встановлена концентраційна залежність ширини забороненої зони характеризується нелінійною поведінкою з прогином униз. Припускається, що така поведінка  $E_g(x)$  може бути зумовленою проявом ефекту Бурштейна–Мосса.

Встановлено генезу зони провідності та забороненої зони. Значних відмінностей у густині станів при заміщенні атомів Se на атоми S не виявлено (за винятком росту ширини забороненої зони). Розраховано основні оптичні функції (діелектричну проник-



**Рис. 10.** Спектри оптичного пропускання плівок  $\text{CdSeS}$  з різними часами осадження за кімнатної температури. Вставка: залежності поглинання в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ .<sup>11</sup>

ність, показник заломлення, коефіцієнт відбивання) та виявлено схожу з експериментальними результатами тенденцію в поведінці.

Проведено синтезу тонких плівок твердого розчину  $\text{CdSeS}$  методом хемічного осадження. Встановлено спектри оптичного пропускання в залежності від часу осадження плівки. Показано, що з ростом часу осадження відбувається зменшення оптичного пропускання. Встановлено значення ширини забороненої зони. Досліджено морфологію поверхні одержаних плівок.

Задовільне узгодження експериментальних даних з результатами розрахунків дає підстави вважати, що вибраний теоретичний модель коректно описує структуру електронних зон. Це може стати основою для подальшої аналізи та прогнозування оптичних властивостей цих сполук, а також для вибору правильного підходу до вирішення проблеми одержання матеріалу з наперед заданою шириною забороненої зони.

Роботу виконано з використанням програмного пакету QUANTUM ESPRESSO [31].

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Banerjee, R. Jayakrishnan, R. Banerjee, and P. Ayyub, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 50: 10647 (2000); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/325>.
2. W. Su-Huai, S.B. Zhang, and A. Zunger, *J. Appl. Phys.*, **87**, No. 3: 1 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.372014>.

3. S. Chun, Y. Jung, J. Kim, and D. Kim, *Journal of Crystal Growth*, **326**, No. 1: 152 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.086>.
4. M. Zafar, M. Shakil, Sh. Ahmed, M. Raza-ur-rehman Hashmi, M. A. Choudhary, and Naeem-ur-Rehman, *Solar Energy*, **158**, 63 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.09.034>.
5. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Optics and Spectroscopy*, **126**, No. 3: 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>.
6. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
7. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
8. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 11: 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
9. A. V. Franiv, A. I. Kashuba, O. V. Bovgyra, and O. V. Futey, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 8: 679 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.08.0679>.
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, No. 12: 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
11. B. Andriyevsky, A. I. Kashuba, I. M. Kunyo, K. Dorywalski, I. V. Semkiv, I. V. Karpa, V. B. Stakhura, L. Andriyevska, J. Piekarski, and M. Piasecki, *Journal of Electronic Materials*, **48**, No. 9: 5586 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07404-2>.
12. I. V. Semkiv, B. A. Lukiyants, H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, and M. V. Chekaylo, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 1: 01011-1 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01011](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01011).
13. A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, and B. Andriyevsky, *Acta Phys. Pol. A*, **133**, No. 1: 68 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68>.
14. I. M. Kunyo, A. I. Kashuba, I. V. Karpa, V. B. Stakhura, S. A. Sveleba, I. M. Katerynychuk, I. S. Holyns'kyi, T. I. Vozniak, and M. V. Kovalenko, *Journal of Physical Studies*, **22**, No. 3: 3301-1 (2018); <https://doi.org/10.30970/jps.22.3301>.
15. H. A. Ilchuk, R. Yu. Petrus, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 3: 519 (2018) (in Ukrainian); Г. А. Ільчук, Р. Ю. Петрусь, А. І. Кашуба, І. В. Семків, Е. О. Змійовська *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 3: 519 (2018).
16. I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, R. Yu. Petrus, and V. V. Kusnezh, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 3: 03005-1 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005).
17. L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **5**, No. 1: 17 (1921); <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
18. R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, V. M. Sklyarchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, and E. O. Zmiiovska, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**, No. 6: 06042-1 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06042](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06042).
19. R. R. Gumnilovych, P. I. Shapoval, I. I. Yatchyshyn, G. A. Il'chuk, and V. V. Kusnezh, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **86**, No. 5: 696 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1070427213050157>.
20. J. Gutowski, K. Sebald, and T. Voss, *CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>: Band Structure, Bowing*



- Parameter* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2008).
21. J. C. Woolley, A. G. Thompson, and M. Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, No. 19: 670 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.768>.
  22. J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 6: 3199 (1987); <https://doi.org/10.1103/physrevb.36.3199>.
  23. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2006).
  24. P. E. Schmid, *Phys. Rev. B*, **23**, No. 10: 5531 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5531>.
  25. M. Bugajski and W. Lewandowski, *J. Appl. Phys.*, **57**, No. 2: 521 (1985); <https://doi.org/10.1063/1.334786>.
  26. R. J. Van Overstraeten and R. P. Mertens, *Solid-State Electronics*, **30**, No. 11: 1077 (1987); [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(87\)90070-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(87)90070-0).
  27. Z. M. Gibbs, A. LaLonde, and G. J. Snyder, *New Journal of Physics*, **15**: 75020.35 (2013); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/7/075020>.
  28. G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapowal, V. Ukrainets', S. Lukashuk, A. Kostruba, and R. Serkiz, *Journal of Physical Studies*, **13**, No. 2: 2702-1 (2009).
  29. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, **2**: 98 (1918).
  30. S. Prabahar and M. Dhanam, *Journal of Crystal Growth*, **285**: 41 (2005).
  31. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**: 395502 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

---

*Lviv Polytechnic National University,  
12, S. Bandera Str.,  
UA-79013 Lviv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Electronic energy diagrams of solid CdSeS solutions.

<sup>2</sup> Fig. 2. Electron density of states of solid CdSe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> solutions.

<sup>3</sup> Fig. 3. The concentration dependence of the band gap of solid CdSeS solutions (values of  $x = 0$  and 1 are taken from [18, 26]).

<sup>4</sup> TABLE. Basic theoretical and experimental parameters of the concentration dependence of band gap of solid CdSeS solution.

<sup>5</sup> Fig. 4. Schematic representation of the band structure of solid CdSeS solution.

<sup>6</sup> Fig. 5. The real and imaginary components of dielectric permittivity  $\epsilon$  of solid CdSeS solution.

<sup>7</sup> Fig. 6. Calculated spectra of refractive index and optical reflection of solid CdSeS solution.

<sup>8</sup> Fig. 7. The experimental XRD patterns for thin CdSeS film (2400 s).

<sup>9</sup> Fig. 8. Surface morphology of CdSeS films obtained by chemical deposition (time of deposition: 1200 (a), 1800 (b), and 2400 s (c)).

<sup>10</sup> Fig. 9. X-ray fluorescence spectrum of Cd–Se–S.

<sup>11</sup> Fig. 10. Optical transmission spectra of thin CdSeS films with different deposition times at room temperature. Insert: dependences  $(ahv)^2 - hv$ .