

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Львівська політехніка»

Цикл наукових праць
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих вчених

**СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТА
ТОНКИХ ПЛІВОК ГРУПИ $A^{III}B^{V\text{II}}$ І $A^{II}B^{VI}$**

1. **КАШУБА Андрій Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник науково-дослідної групи ДБ/Варізон кафедри загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка»

2. **СЕМКІВ Ігор Володимирович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник науково-дослідної групи ДБ/Варізон кафедри загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка».

Львів - 2020

Реферат

Праці, що входять до циклу, присвячені дослідженню впливу фізико-технологічних умов отримання монокристалів і тонких плівок групи $A^{III}B^{VII}$ та $A^{II}B^{VI}$ на їх структурні, субструктурні, оптичні властивості та елементний склад; дослідженню динаміки зміни електронного енергетичного спектру при формуванні твердого розчину заміщення та переходу від монокристалічних до тонкоплівкових зразків; розробці експериментальних зразків, на основі заявлених компонентів, для нелінійної оптики; визначенню впливу зміни елементного складу на оптичні та структурні властивості.

Мета роботи: З'ясування закономірностей впливу кристалічної структури твердих розчинів заміщення групи $A^{III}B^{VII}$ та $A^{II}B^{VI}$ на їхні енергетичні, механічні та оптичні властивості, зокрема встановлення взаємозв'язків структурної та оптичної анізотропії. Дослідження трансформації електронних енергетичних зон при переході від монокристалу до тонкої плівки. Оптимізація технології синтезу та вирощування якісних монокристалів твердих розчинів заміщення групи $A^{III}B^{VII}$ та $A^{II}B^{VI}$, а також дослідження параметрів структури та симетрії в залежності від компонентного складу. Теоретичні розрахунки зонної структури, фононних спектрів та оптичних констант кристалів бінарних сполук і твердих розчинів заміщення групи $A^{III}B^{VII}$ та $A^{II}B^{VI}$. Вивчення взаємозв'язку анізотропії кристалічної структури твердих розчинів заміщення $A^{III}B^{VII}$ у оптичному поглинанні та ДПЗ. Дослідження механічних властивостей таких як: пружні постійні, швидкість звуку, лінійне термічне розширення. Розглянути можливість практичного застосування виявленої оптичної анізотропії в заявлених сполуках у якості матеріалів для оптоелектронної техніки. Визначити оптимальні умови отримання плівок групи $A^{II}B^{VI}$ із контрольованими властивостями, придатних для приладового використання.

Наукова новизна:

1. Вперше, на основі рентгеноструктурного аналізу, з'ясовано залежність постійних кристалічної ґратки a , b та c від компонентного складу

твердого розчину заміщення. Виявлено, що тверді розчини заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в області концентрацій $0.3 < x < 0.9$ володіють орторомбічною групою симетрії D_{2h} .

2. Розраховано зонно-енергетичні діаграми та спектри оптичних констант монокристалів твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. З'ясовано генезис валентної зони та зони провідності.

3. З'ясовано, що в твердих розчинах заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ між шарові зв'язки сформовані катіонами (In і Tl), а внутрішарові зв'язки (In(Tl) – I) є іонно-ковалентними.

4. Виявлено структурні перетворення в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$), які зумовлені фазовими перетвореннями у нано- або мікрокристалах ТП, диспергованого у твердий розчин.

5. Вперше виявлено анізотропію пружних констант і отримано швидкості поширення ультразвукових хвиль твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ вздовж площини ван-дер-ваальсівських зв'язків та перпендикулярно до них.

6. Проведено низькотемпературні дослідження (4.5-300 К) спектрів фотолюмінесценції та ідентифіковано основні смуги їх випромінювання, а температурна поведінка гасіння смуг випромінювання описується квазілінійною залежністю.

7. Встановлено фізико-хімічні умови отримання однофазних та суцільних полікристалічних плівок групи $A^{II}B^{VI}$ методом квазізамкненого об'єму та високочастотного магнетронного осадження.

8. Вперше проведено теоретичні дослідження електронного енергетичного спектру тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$. Встановлено зменшення дисперсії енергетичних рівнів в порівнянні із монокристалічними зразками.

9. Проведено теоретичні дослідження основних оптичних функцій (показника заломлення, діелектричних функцій, коефіцієнта відбивання та екстинкції) для тонких плівок (~ 10 нм) та кореляційний аналіз із експериментальними даними.

10. Встановлено основні електричні властивості тонких плівок групи $A^{II}B^{VI}$ та структур на їх основі при освітлені імітатором сонячного випромінювання.

Практична значимість:

1. Оптимізовано метод Бріджмена–Стокбергера для вирощування твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ дала змогу одержати монокристали задовільної оптичної якості.

2. Поєднання оптичної прозорості у широкій інфрачервоній області з великими показником двопронезаломлення зумовлює перспективи використання твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ для оптоелектроніки. Зокрема, наявність оптичного «вікна» в околі довжини хвилі 10.6 мкм в залежності від просторової орієнтації твердого розчину є перспективним для створення фазових пластин оптичного модулятора CO_2 - лазера.

3. На основі поведінки спектрів фотопровідності та швидкості поширення ультразвуку в твердому розчині встановлено наявність катіон-катіонних зв'язків, які чергуються із діелектричними (катіон-аніонними), що є перспективним для створення нано- та мікро- розмірних конденсаторів.

4. Дослідження температурної поведінки лінійного термічного розширення та диференціального термічного аналізу твердих розчинів $In_xTl_{1-x}I$ можуть обумовлювати практичне застосування в якості датчика температури.

5. Експериментальні дані досліджень люмінесцентних властивостей твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ можуть посприяти створенню ефективних детекторів високоенергетичного випромінювання та сцинтиляторів.

6. Виявлено, що при осадженні тонких плівок методом квазізамкненого об'єму відбувається зменшення вмісту Mn компоненти в порівнянні із вихідною шихтою для твердих розчинів заміщення $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

7. Встановлено оптимальні умови осадження та значення товщини тонких плівок для ефективного використання їх в створенні сонячних

елементів. Досліджено контактні явища на межі розділу Au/CdX (X= S, Se і Te) та можливість створення орієнтованих тонких плівок.

Основні науково-технічні результати:

1. Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу розраховано концентраційну залежність a , b , c - постійних кристалічної ґратки та встановлено, що ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в області концентрації $0,3 \leq x \leq 0,9$ кристалізуються в орторомбічній симетрії D_{2h}^{17} і володіють шаруватою структурою.

2. Розраховано зонно-енергетичний спектр $E(k)$ монокристалів ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Встановлено, що найменша ширина забороненої зони локалізована між точками Z і Γ зони Брилюена та нелінійно зменшується з ростом концентрації InI компоненти. Характер розподілу щільності станів екстремумів зон вказує, що вершина валентної зони формується катіонами з домішкою $5p$ - станів галогену, а дно зони провідності визначається $6p$ - станами In і $7p$ - станами Tl . Фотопереходи між екстремумами зон формують прямозонний тип краю фундаментального поглинання в талій – індієвій підґратці твердого розчину.

3. На основі досліджень спектрів фотопровідності встановлено, що вздовж c - осі, в області $\sim 1,2$ eV, спостерігається інтенсивний максимум, який визначається механізмом протікання струму в напрямку ланцюжкових утворень $\text{In} - \text{Tl}$ та відповідає провідності n - типу. Вперше проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції в широкому температурному діапазоні (4.5 – 300 K) згідно яких виявлено, що смуга випромінювання 1.6 eV має аналогічну поведінку до смуги в спектрах фотопровідності і може бути обумовлена внутріцентричними переходами в катіонах талію (індію).

4. Експериментальні дослідження швидкості поширення ультразвукових хвиль вздовж (a,c) - площини кристала та перпендикулярно до неї вказують на сильну (на порядок більшу) анізотропію модуля об'ємного стиску та швидкості ультразвуку. Отримані експериментальні результати

підтверджують існування різкої анізотропії фізичних параметрів вздовж і перпендикулярно шарам, а саме: наявність квазіметалічних зв'язків в області ван-дер-ваальсівських щілин і іонно-ковалентних перпендикулярно до них.

5. Дослідження температурної залежності відносного лінійного розширення та диференціального термічного аналізу виявили існування гістерезису в області температур $170\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 222\text{ }^{\circ}\text{C}$, який вказує на наявність структурних перетворень в ТРЗ. Встановлено, що в області концентрацій $x = 0 - 0.3$ неперервний ряд ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ не є ізоструктурним. Відмінність ізоструктурності ряду ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, обумовлена наявністю компоненти ТП, яка в свою чергу приводить до розорієнтації твердого розчину і до утворення нано-, мікро- кристалічних фаз ТП (O_h симетрії).

6. Експериментальними дослідженнями спектральної та температурної залежності двоприменезаломлення підтверджено присутність структурного перетворення в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ та виявлено аномально велике значення величини двоприменезаломлення ($\Delta n_i = 0.25$).

7. З практичної точки зору, на основі результатів дослідження фононних мод та спектрів відбивання в ІЧ- області запропоновано використання досліджуваних сполук в якості матеріалів для фазових пластин оптичного модулятора CO_2 - лазера, а наявність різного типу провідності (вздовж шарів та перпендикулярно до них) дозволяє використовувати досліджуваний матеріал в якості робочого елемента нано- чи мікро- конденсатора.

8. Мікрофотографії поверхні отриманих зразків показали формування однорідних плівок $A^{II}B^{VI}$ з рівномірним розподілом зерен сполуки. Результати рентгеноструктурного аналізу підтвердили формування напівпровідникових сполук CdSe , CdS (просторова група $P6_3mc$), CdTe (структурний тип ZnS , просторова група $F43m$). Отримано значення параметрів елементарної комірки.

9. Для тонких плівок CdSe, CdTe, CdS було розраховано основні оптичні функції. Для тонкої плівки CdSe спостерігається значна анізотропія діелектричних функцій в залежності від оптичної поляризації.

10. Дослідження ВАХ поверхнево-бар'єрних структур CdS/Au було проведено для неосвітленого зразка та освітленого імітатором сонячного випромінювання. Переважаюче місце для не освітлених тонких плівок CdS має режим слабкої інжекції, який при освітленні відходить на другий план. Для освітлених зразків переважає режим подвійної інжекції.

11. Розроблено фізико-хімічні основи технології осадження плівок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зі змінним складом методом квазізамкненого об'єму (КЗО). Досліджено структурні та оптичні властивості осаджених тонких плівок. Одержано тонкі плівки напівпровідникової сполуки твердого розчину заміщення $Cd_{1-x}Mn_xTe$ змінного складу ($x=0\div 0,49$) парофазним методом КЗО.

12. На спектральній залежності поглинання плівок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна виділити наявність смуг поглинання з максимумами за 1,46 та 2,19 eV, що відповідають твердим розчинам з складом від $x=0$ до $x=0,49$.

13. Синтезовано тверді розчини $Cd_{0.968}Mn_{0.032}Te$, $Cd_{0.88}Mn_{0.12}Te$, $Cd_{0.69}Mn_{0.31}Te$ та визначено їх основні структурні параметри. Встановлено, що динаміка зміни структурних параметрів (a , V) в твердих розчинах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ відбувається за лінійним законом. Зростання Mn компоненти призводить до зменшення сталих кристалічної ґратки, що підтверджує утворення твердого розчину.

14. В рамках теорії функціоналу щільності приведено розрахунки електронних енергетичних діаграм та щільності станів з врахуванням спінових ступенів вільності монокристалічних твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для концентрацій $x=0.125; 0.25; 0.375; 0.5$.

15. Розраховано координатну залежність ширини забороненої зони, функцію генерації носіїв, координатний профіль концентрації електронів у структурі $p-Cd_{1-x}Mn_xTe/n-CdTe$, а також вольт-амперну та вольт-ватну

характеристики варізонного сонячного елемента, для встановлення оптимальних параметрів сонячного елемента.

Загальна кількість публікацій: 99, з них 42 статті (28 статей у міжнародних журналах, що містяться в базі даних Scopus), одна монографія та три патенти.

Кількість публікацій за темою: 44, опублікованих у закінченій формі не менше ніж за рік до їх висунення: з них 18 публікації у фахових наукових виданнях (13 статей у міжнародних журналах та одна стаття в матеріалах конференції, що містяться в базі даних Scopus [1-13]). Отримані результати доповідалися на вітчизняних та зарубіжних конференціях та були опубліковані в 24 тезах доповідей. За результатами досліджень отримано один патент на корисну модель та опубліковано одну монографію англійською мовою. Згідно бази даних Scopus загальний індекс цитування публікацій складає 48, h -індекс = 5; бази даних Web of Science – 23, h -індекс = 3; бази даних Google scholar – 59, h -індекс = 5.

Старший науковий співробітник
науково-дослідної групи ДБ/Варізон
кафедри загальної фізики
Національного університету
“Львівська політехніка”



А.І. Кашуба

Старший науковий співробітник
науково-дослідної групи ДБ/Варізон
кафедри загальної фізики
Національного університету
“Львівська політехніка”



І.В. Семків