

Ж. Олексин<sup>1</sup>, Б. Найдич<sup>1</sup>, О. Чернікова<sup>2</sup>, Л. Глова<sup>3</sup>, Я. Огороднік<sup>4</sup>, М. Соловійов<sup>5</sup>,  
В. Ващинський<sup>5</sup>, Р. Яворський<sup>1</sup>, Г. Ільчук<sup>5</sup>

## Розрахунки із перших принципів стабільної геометричної конфігурації та термодинамічних параметрів тонкоплівкових конденсатів кадмій сульфід

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

[bohdana.naidych@pnu.edu.ua](mailto:bohdana.naidych@pnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Криворізький національний університет, Кривий Ріг, Україна, [hmchernikova@gmail.com](mailto:hmchernikova@gmail.com)

<sup>3</sup>Radiation Monitoring Devices, inc. USA, [yogorodnik@rmdinc.com](mailto:yogorodnik@rmdinc.com)

<sup>4</sup>College of Natural Sciences, Rzeszow University, Pigońia 1, 35-959 Rzeszow, Poland

<sup>5</sup>Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Розглянуто тонкоплівкові шари CdS, отримані методом відкритого випаровування у вакуумі та запропоновано кластерні моделі для розрахунку кристалічної, зонної структури та термодинамічних параметрів. Визначено термодинамічні параметри енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$  та питомих теплоємностей при сталому тиску  $C_p$  та об'ємі  $C_v$  для кубічної та гексагональної кристалографічних модифікацій. Із аналізу температурних залежностей енергії Гіббса для сфалеритної та вюрцитної фаз визначено стабільну кристалічну структуру для кадмій сульфід.

**Ключові слова:** кадмій сульфід, кристалічна структура, вюрцит, термодинамічні параметри.

Подано до редакції 21.03.2021; прийнято до друку 15.06.2021.

### Вступ

Розвиток фотоелектрики в останні роки характеризується двома тенденціями: здешевлення готових фотоелектричних систем (1) та підвищення ефективності перетворення енергії (2) [1]. Також, ці два питання пов'язані між собою. Тому багато дослідницьких груп фокусують свою увагу на дослідженні плівкових фотоелементів, які все більше конкурують із традиційними кремнієвими [2-3]. Напівпровідникові сполуки II-VI застосовують в сонячних батареях, світлодіодах та ефективних тонкоплівкових транзисторах [4]. Серед тонкоплівкових систем найбільш ефективними стали гетероструктури типу CIS [5-6], CIGS [7], матеріали на основі CdTe [8-10]. Передбачувана ефективність останніх, зокрема, сягає 28-30 % [11]. Саме це і спричинило розвиток досліджень як гетероструктур для фотоелектричного перетворення енергії, так і вивчення технології, електричних, фотоелектричних, структурних властивостей окремих шарів таких гетеросистем. Адже сьгоднішній рівень тонкоплівкової технології дозволяє достатньо точно задавати технологічні умови для формування їх

структури та, зокрема, структури поверхневих нанооб'єктів, які теж у великій мірі визначають властивості такого шару [12].

Дуже цікавими та одними із найбільш актуальних гетеросистем є структури на основі CdTe [13]. Плівки на основі CdTe мають здатність чудово генерувати та накопичувати носії. Однак, для підвищення ефективності додають додаткові шари, які мають свої унікальні властивості. CdS – це матеріали, які характеризуються поглинанням в ультрафіолетовій (УФ), видимій та близькій до інфрачервоної області, а також демонструють оптичну нелінійність, можуть бути використаними для генерації високих гармонік, оптичних параметричних коливань, ефекту Керра. Встановлено, що CdS демонструє поглинання в близькій інфрачервоної області. Повідомляється про вимірювання нелінійної сприйнятливості на різних системах CdS, таких як наночастинки, кластери та полікристалічні тонкі плівки CdS [14]. Зокрема, шар CdS через високу ширину забороненої зони дуже добре поглинає у широкому діапазоні оптичного спектру [15]. Але через низьку здатність до акумулювання такого генерованого заряду, цей шар комбінують з іншими матеріалами, зокрема, CdTe.

Саме тому є велика кількість досліджень різних характеристик гетеросистеми типу CdS/CdTe [16-18]. Ефективність таких систем складає 15,8% при товщині шару CdS 50 нм [19]. Відповідно, для таких малих товщин основні властивості будуть визначатися структурними характеристиками його поверхні.

Властивості окремого шару CdS вивчалися у різних роботах. Варто звернути увагу на те, що різні технологічні підходи призводять до різних властивостей отриманого шару CdS, а також вирізняються різною затратною вартістю отримання такого шару. Зокрема, у [20] шари CdS отримували електроосадженням. У цій роботі показано, що зменшуючи товщину шару нижче 50 нм, технологія електроосадження призводить до погіршення ефективності такої системи. Оптимально пропонується шар 100–150 нм у структурі типу g/FTO/n-CdS/nCdTe/p-CdTe/Au. У [21] для дослідження оптичних властивостей шари CdS отримували методом магнетронного розпилення. Товщина шарів при цьому складала 200-400 нм. Автори [22] досліджували тонкі плівки CdS отримані хімічним осадженням тонких плівок у ванній (CBD). При цьому показано добру узгодженість кристалічних структур CdS і CdTe, а також отримано наступні характеристики для таких систем:  $J_{sc} = 14,7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$  рівний 100,53 мВ і значення FF досягло 27,7%.

У цій роботі пропонується вивчення властивостей шару CdS, отриманого методом фізичного осадження у вакуумі. Такі технології досить прості та дешеві. Однак, використання цих методів дозволяє контролювати такі характеристики, як структура поверхні та оптичні параметри окремих шарів.

## I. Експеримент

Тонкі плівки CdS отримували методом відкритого випаровування у вакуумі на підкладках зі скла. Технологічні режими осадження наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.

Технологічні фактори осадження конденсатів CdS у відкритому вакуумі на підкладки із скла. Температура підкладки складала 473 К, температура випарника 1153 К.

| Номер зразка | Час осадження, $\tau$ , сек | Товщина $d$ , нм |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| 1a           | 90                          | 560              |
| 1b           | 90                          | 560              |
| 2a           | 60                          | 420              |
| 2b           | 60                          | 420              |
| 3a           | 90                          | 540              |
| 3b           | 90                          | 540              |
| 4a           | 90                          | 515              |
| 4b           | 90                          | 515              |
| 5a           | 150                         | 1215             |
| 5b           | 150                         | 1215             |

Товщину плівок задавали часом осадження та контролювали профілометром.

## II. Ab initio моделювання кристалічної структури та розподілу електронів

Сучасний рівень розробки тонкопліткових матеріалів вимагає не лише постійного експериментального пошуку оптимальних умов синтезу, але й цілеспрямованого підходу до їхнього вибору з метою отримання матеріалів із наперед заданими параметрами. При теоретичному описанні таких систем, необхідно врахувати та описати взаємодію між усіма електронами багатоатомної системи. Це досить складно, але методики, на основі теорії функціоналу електронної густини [23-24], дозволяють це зробити з високою точністю до 1 кКал/моль і для великих атомних систем. Електронна густина виступає фундаментальною характеристикою таких систем, вона містить значну кількість структурної інформації, включаючи дані про особливості кристалографічних полів і визначає різні властивості молекул та кристалів.

У цій роботі ми досліджували електронні властивості бездомішкової плівки CdS (100) базуючись на розрахунках із перших принципів. Результати були отримані за допомогою програмного коду [25], який реалізує квантово-механічну динаміку Кар-Паррінілло при використанні локального наближення функціоналу електронної густини [26] та нормозберігаючого псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета, Хеменна, Шлетера [27].

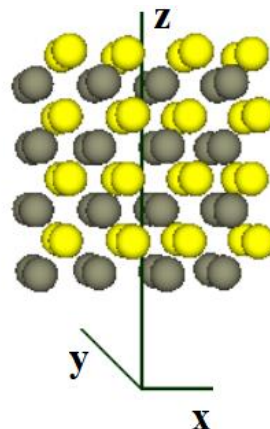
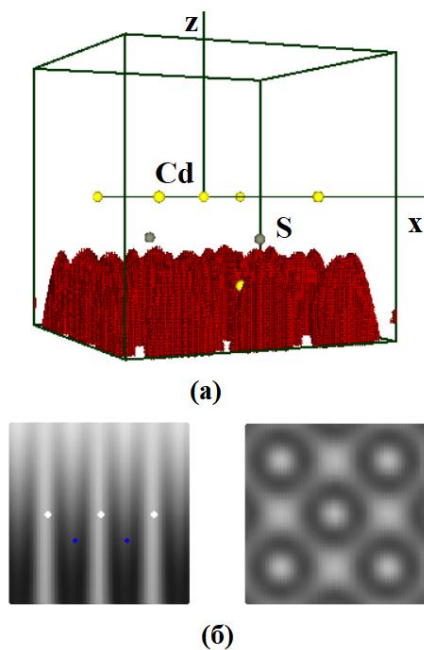


Рис. 1. Бездомішкова плівка CdS.

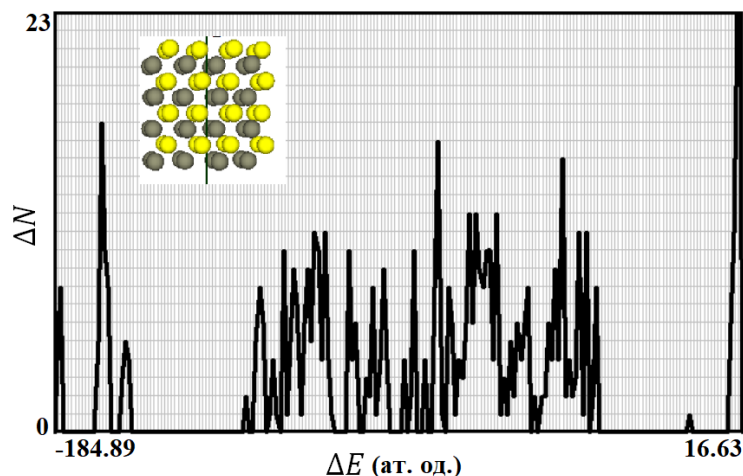
Для відтворення нескінченної плівки CdS, був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався з 64 атомів: 32 атомів Cd, 32 атомів S, як показано на Рис. 1. При цьому параметри комірки були такими, щоб у напрямках  $X$  та  $Y$  можна було змоделювати нескінченну поверхню плівки, а у напрямку  $Z$  – вільні поверхні (100) з пасивуючим покриттям.

На рисунку 2 наведені перетини просторових розподілів густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) для плівки CdS без домішок з радіусом огляду 5.8 Å.



**Рис. 2** Просторовий розподіл електронної густини валентних електронів для бездомішкової плівки CdS: (а) при ізозначенні 0,9 – 1,0 від максимуму, радіус огляду 5,8 Å; (б) перетини просторового розподілу валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) та (100) для бездомішкової плівки CdS.

Нами отримано розподіли валентних електронів за енергетичними зонами та їх перетини в площинах (100) і (110) восьмишарової бездомішкової плівки CdS. В наведеному нижче рисунку (рис. 3), приводиться розподіл електронів по енергетичних зонах для Г-стану. При цьому по горизонтальній вісі відкладена енергія в атомних одиницях, а по вертикалі – кількість станів на елементарний енергетичний інтервал. Згідно рис. 3, мінімальному діапазону бездомішкової плівки CdS відповідає значення від  $E = -184,89$  а.о.е. до  $E=16,63$  а.о.е. з максимальною заселеністю станів валентної зони 23. Кількість дозволених станів визначалася половиною кількості електронів (спін електрона не враховується).



**Рис. 3.** Розподіл валентних електронів за енергетичними зонами для бездомішкової плівки CdS (100). По вертикальній вісі відкладено кількість станів, по горизонтальній – енергетичний діапазон в атомних одиницях.

### III. Розрахунок термодинамічних параметрів

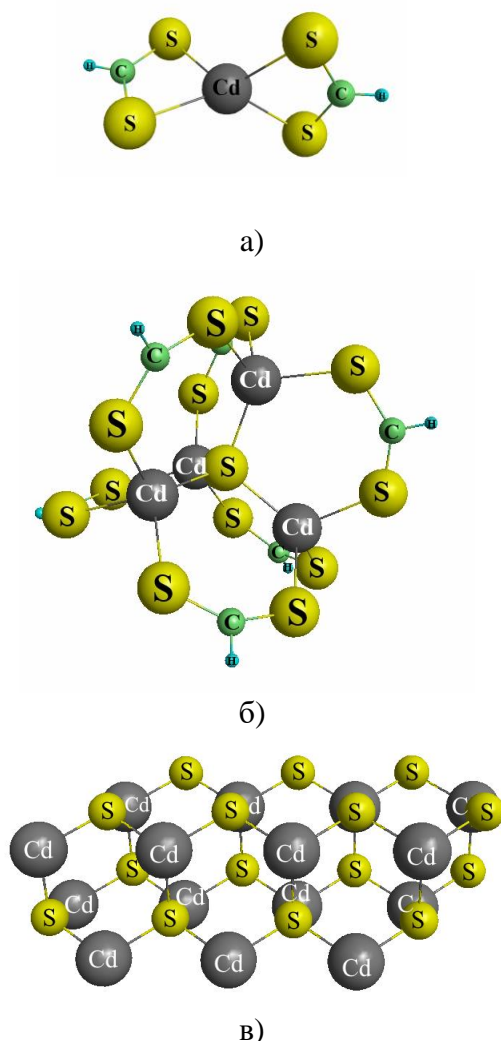
Оскільки термодинамічні параметри теплоємності, ентропії, теплового розширення та параметра Грюнайзена для напівпровідників пов'язані з іншими фізичними властивостями, такими як пружні та механічні властивості, надзвичайно важливо володіти точною інформацією про термодинамічні властивості при певному тиску та температурі для виготовлення та застосування сучасних напівпровідникових матеріалів [4]. Відомості про термодинамічні параметри кластерів можуть бути корисними для оцінки напрямку хімічної реакції, що відбувається при їх утворенні, а також допомагає оцінити інші термодинамічні функції відповідно до термодинамічних співвідношень Максвелла [14].

Для розрахунків термодинамічних параметрів бездомішкової твердотільної сполуки CdS використано програмний код PC Gamess (US) [28]. Розрахунки були проведені за допомогою теорії функціоналу щільності на основі параметризації Стівенса-Баша-Краусса-Жасієна-Кундарі (SBKJCS) [29]. У цьому базовому наборі розглядаються лише валентні електрони, які безпосередньо беруть участь у хімічному зв'язку. DFT розрахунки проводили за допомогою трипараметризованого гібридного методу Бекке [30] з кореляційним функціоналом з градієнтною корекцією Лі, Янга і Парра (B3LYP) [31].

У сфалеритній структурі CdS, кожен атом Cd або халькогену (S) розміщений у центрі правильного тетраедра, в чотирьох вершинах якого знаходяться атоми іншого елемента S (Cd) відповідно. При цьому, хімічний зв'язок між атомами Cd-S здійснюється за рахунок валентних електронів  $Cd-5s^2$  і  $S-3p^4$ .

У виборі розмірів та форми кластера ключовим є вибір оптимального розміру кластера з точки зору балансу між розмірами та затраченим часом на розрахунок, враховуючи, що із збільшенням розмірів кластера покращується стабільність системи [14].

Для розрахунків термодинамічних параметрів кристалічної структури сфалериту запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 4,а) та «великого» (рис. 4,б).



**Рис. 4.** Моделі кластерів  $CdS_4C_2H_2$  (а) і  $Cd_4S_{13}C_6H_6$  (б) для кубічної фази CdS та  $Cd_{15}S_{15}$  (в) для гексагональної модифікації.

У «малому» кластері структури сфалериту CdS ( $Cd+4S$ ) врахування впливу найближчих сусідів граничних атомів реалізовано за рахунок утворення зв'язків чотирма електронами атомів Карбону (С) та по одному електрону від атомів Гідрогену (Н), що відповідає формулі  $CdS_4C_2H_2$  (Рис. 4, а).

Два кластери підібрані таким чином, що від

обчислюваних величин для «великого», що відповідає формулі  $Cd_4S_{13}C_6H_6$  (рис. 4, б), потрібно відняти потрібні значення для «малого» кластера (рис. 4, а) щоб отримати значення тільки для сполуки халькогеніду кадмію CdS. Оскільки вплив лігандів незначний (рис. 4, б), то при розрахунку такої вклад можна відкинути без істотних втрат точності.

Із використанням значень для рівноважних положень атомів у запропонованих кластерах проводили розрахунок термодинамічних характеристик. При обчисленні  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  використовувалися наступна методика врахування початкових умов, яка показана на прикладі енергії утворення  $\Delta E$ . Спочатку розраховували енергію утворення кластера А  $\Delta E_A$  згідно [32-33]:

$$\Delta E_A = E - \sum E_{el} + \sum E_{at} \quad (1)$$

де  $\Delta E_i$  – енергія утворення;  $E$  – повна енергія системи;  $E_{el}$  – електронна енергія атомів, що складають систему (у атомарному стані);  $E_{at}$  – енергія атомізації. Загальна та електронна енергії системи бралися з результатів розрахунку, а  $E_{at}$  – із довідникових матеріалів [34]. Аналогічним чином була розрахована енергія утворення кластера В  $\Delta E_B$  (Рис. 4, б). Після цього від енергії утворення кластера В віднімалася потрібна величина енергії утворення кластера А. Тобто, від величини енергії утворення кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та шести лігандів (кластер б), віднімалась енергія утворення лігандів:

$$\Delta E = \Delta E_B - 3 \cdot \Delta E_A \quad (2)$$

Кластер (а) складається з двох лігандів, тому для розрахунків потрібні потрібні значення відповідних величин.

На основі обчислених коливальних спектрів, було проведено розрахунок термодинамічних характеристик сполуки CdS при різних температурах (Рис. 5-6).

Для розрахунків основних параметрів вюрцитної модифікації кристалічної структури не виникає потреба залучати додаткові атоми для заповнення обірваних зв'язків. Кластерна модель складається з 30 атомів Cd і S в однакових пропорціях (Рис. 4, в). Тоді для знаходження величини термодинамічного параметру потрібно отримані значення розділити на 15, оскільки модель складається з 15 пар атомів металу та халькогену.

## IV. Результати та обговорення

**Таблиця 2.**

Розміри поверхневих наноутворень плівок CdS / скло. Технологічні параметри осадження див. у табл. 1.

| Розміри, мкм      | 1b    | 1b    | 1b   | 2b | 2b    | 3a | 3a       | 4a | 4a | 5a   |
|-------------------|-------|-------|------|----|-------|----|----------|----|----|------|
|                   | 10 kV | 10 kV | 30kV |    |       |    |          |    |    |      |
|                   | 1     | 2     | 1    | 1  | 2     | 1  | 2        | 1  | 2  | 1    |
| Зерна             | 15-20 | 10    | 20   | 30 | 30    | 50 | 30-40... | -  | -  | >100 |
| Луска             | 30    | 20    | 20   | 25 | 15-20 |    |          | -  | -  |      |
| Пов. нано-об'єкти |       |       |      |    |       |    | 300      | -  | -  |      |

Сфалеритна структура CdS є стабільною при низьких температурах і має параметр ґратки  $a=5,825 \text{ \AA}$  [35]. у даній роботі отримано значення сталої ґратки  $6,1455 \text{ \AA}$ , що порівняно вище даних [4] з використанням LDA –  $5,816 \text{ \AA}$  та GGA –  $5,990 \text{ \AA}$ , що зумовлено використання додаткових атомів для компенсації обірваних зв'язків. Вюрцитна структура CdS має параметри  $a = 4,138 \text{ \AA}$  та  $c = 6,718 \text{ \AA}$  [36], а нами отримано значення  $a = 4,543 \text{ \AA}$ , і  $c = 6,8758 \text{ \AA}$ . На рис. 5 представлено зміну енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , енергії Гіббса  $\Delta G$  та ентропії  $\Delta S$  для сфалеритних та вюрцитних кристалів CdS при температурах від 10 К до 700 К. Їх аналітичні вирази можна представити залежностями, представленими у таблиці 3.

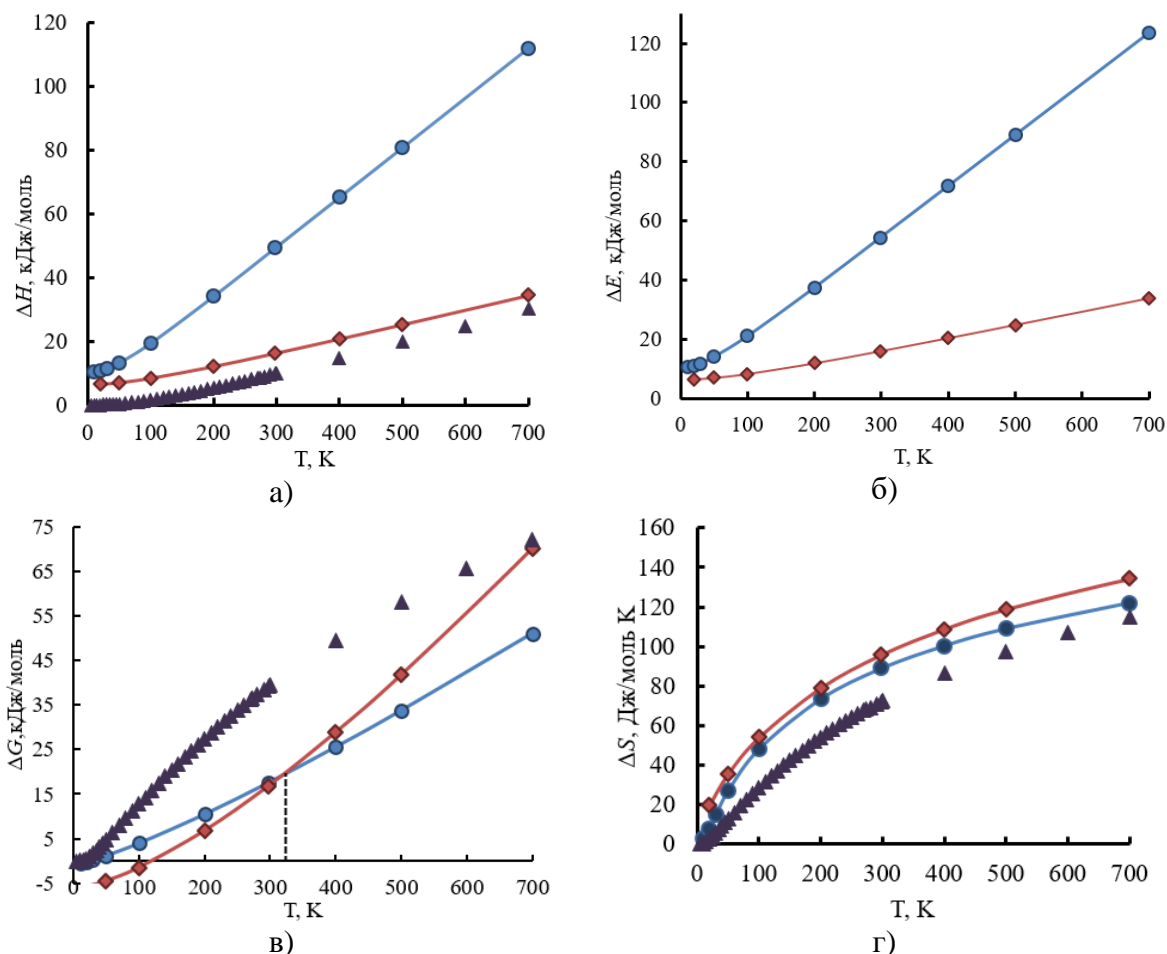
При розрахунку теплоємностей для сфалеритних модифікацій, від величини теплоємності більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємності меншого кластера [32]. Тобто від  $C_V$  ( $C_P$ ) кластера, що складається з фрагменту кристала CdS та шести лігандів, віднімалась  $C_V$  ( $C_P$ ) лігандів.

Оскільки сполука CdS кристалізується у двох модифікаціях – кубічній ґратці сфалериту та гексагональній – вюрциту, що залежить від умов синтезу та температури відпалу [38-39]. Тому варто

знайти теоретичні значення для умов синтезу сполуки з конкретними кристалічними модифікаціями. Як теоретичні розрахунки [40], так і експериментальні дані фотоакустичної спектроскопії [41], дані X-променеви досліджень з великою роздільною здатністю [42] свідчать про фазовий перехід сфалерит-вюрцит в діапазоні температур 523–573 К. Вюрцитна модифікація більш стійка, про що свідчать значення енергії Гіббса та енергії утворення [43].

Порівняння значень енергії Гіббса  $\Delta G$  для сфалеритної і вюрцитної модифікацій свідчить про перехід від кубічної до гексагональної модифікації при 320,74 К. Варто зазначити, що дані [44] свідчать про існування обох фаз при температурі 367,15 К, отже використання ab initio методів досить точно визначає температуру фазового переходу.

Розраховані аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей при сталому тиску та об'ємі відповідно, які були апроксимовані із квантово-хімічних розрахункових точок за допомогою математичного пакету Maple відповідають наступним температурним залежностям (Рис. 6).



**Рис. 5.** Температурні залежності термодинамічних параметрів: ентальпії утворення  $\Delta H$  (а), енергії утворення  $\Delta E$  (б), енергії Гіббса  $\Delta G$  (в) та ентропії  $\Delta S$  (г) для сфалеритної – ● та вюрцитної – ♦ модифікацій CdS та експериментальні дані – ▲ [37].

Таблиця 3.

Коефіцієнти апроксимації ( $a_i, b_i, c_i$ ) температурних залежностей термодинамічних параметрів

$$\Delta E(T)[\Delta H(T)] = a_i T + b_i; \quad \Delta G(T) = a_i \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + b_i T + c_i; \quad \Delta S(T) = a_i \ln(T) - b_i$$

$$C_{V,P}(T) = a_i + b_i \cdot 10^{-3} \cdot T - c_i \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ для сполук CdS у температурному діапазоні } T=(10-700) \text{ К.}$$

| Термодинамічні параметри                            | Коефіцієнти |         |         | Кристалічна модифікація |
|---|-------------|---------|---------|-------------------------|
|   | $a_i$       | $b_i$   | $c_i$   |                         |
| Енергія утворення $\Delta E^*$                      | 0,1653      | 6,3377  |         | сфалерит                |
|   | 0,0426      | 4,1641  |         | вюрцит                  |
| Ентальпія утворення $\Delta H^*$                    | 0,1487      | 6,337   |         | сфалерит                |
|   | 0,0434      | 4,1642  |         | вюрцит                  |
| Енергія Гіббса $\Delta G^{**}$                      | 5           | 0,0468  | -1,1962 | сфалерит                |
|   | 10          | 0,0496  | -7,2381 | вюрцит                  |
| Ентропія $\Delta S^{***}$                           | 29,977      | 81,367  |         | сфалерит                |
|   | 35,094      | 98,694  |         | вюрцит                  |
| Питома теплоємність при сталому об'ємі $C_V^{****}$ | 37,2622     | 29,9051 | 0,0371  | сфалерит                |
|   | 33,478      | 15,733  | 0,0962  | вюрцит                  |
| Питома теплоємність при сталому тиску $C_P^{****}$  | 42,8054     | 29,9051 | 0,0371  | сфалерит                |
|   | 34,3095     | 15,7329 | 0,0962  | вюрцит                  |

\* $[\Delta E], [\Delta H]$ :  $[b_i] = \kappa \text{ Дж} / \text{моль}$ ,  $[a_i] = \kappa \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$

\*\* $[\Delta G]$ :  $[a_i] = \kappa \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^2)$ ,  $[b_i] = \kappa \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ ,  $[c_i] = \kappa \text{ Дж} / \text{моль}$

\*\*\* $[\Delta S]$ :  $[b_i] = \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^2)$

\*\*\*\* $[C_{V,P}(T)]$ :  $[a_i] = \text{Дж} / \text{моль}$ ,  $[b_i] = \kappa \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ ,  $[c_i] = \text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}^2)$

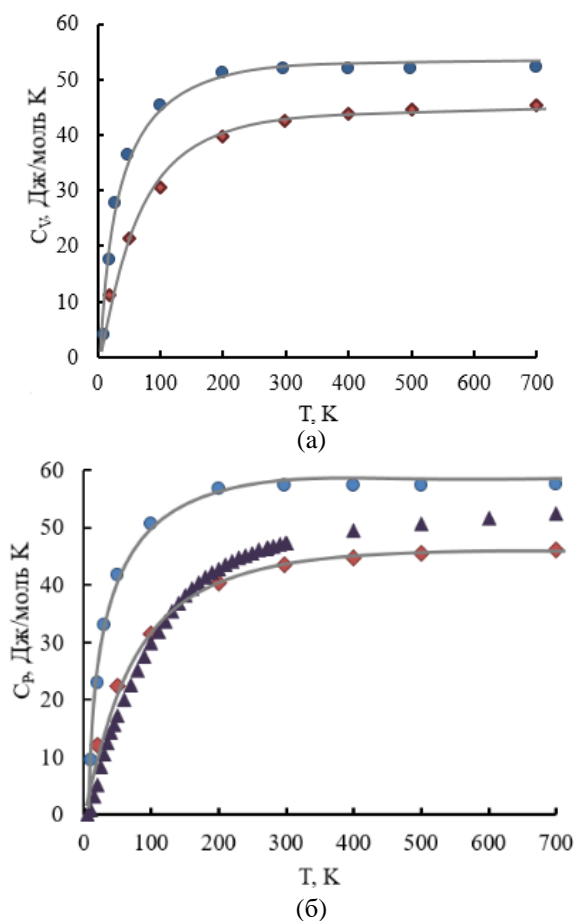


Рис. 6. Температурні залежності питомої теплоємності при сталому об'ємі  $C_V$  (а) та тиску  $C_P$  (б) для сфалеритної – ● та вюрцитної – ◆ модифікацій CdS та експериментальні дані – ▲ [37].

Отримано добре співпадіння розрахункових

значень питомої теплоємності при сталому тиску для гексагональної модифікації кристалічної ґратки CdS із експериментальними даними [37] що підтверджує стабільність вюрцитної фази. Необхідність залучення додаткових атомів для компенсації обірваних зв'язків не дозволяє повністю усунути вплив внеску вільної енергії обірваних зв'язків, що виявляється у завищенні значень теплоємності кластерів CdS з кристалічною структурою сфалериту. При узагальненому розгляді теплоємностей можна прослідкувати закономірність поведінки для бінарних сполук та підпорядкування її теорії Дебая в області низьких температур і стабілізацію при високих, що характерно для теорії Дюлонга і Пті, хоча і з перевищенням значень для кубічної модифікації.

## Висновки

1. Запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку кристалічної структури, розподілу валентних електронів за енергетичними зонами та термодинамічних параметрів шарів CdS в складі тонкошліткових гетероструктур.

2. Визначено температурні залежності термодинамічних параметрів вюрцитної та сфалеритної фаз кристалічного CdS: енергії утворення  $\Delta E$ , ентальпії утворення  $\Delta H$ , ентропії  $\Delta S$  та енергії Гіббса  $\Delta G$ .

3. Із перших принципів отримано аналітичні вирази для температурних залежностей теплоємності кубічних та гексагональних кристалів CdS при сталому об'ємі  $C_V$  і тиску  $C_P$ .

4. Визначено, що більш стабільною кристалічною структурою в області середніх та

високих температур для кадмій сульфідів є вюрцитна модифікація. Температура фазового переходу для CdS визначається на рівні 320,74 К.

*Частина досліджень виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання проекту молодих вчених "Технологія та комп'ютерна симуляція оптимізованих фотоелектричних систем II покоління на основі сполук II-VI" (0121U108153).*

**Олексин Ж.** – аспірантка, молодший науковий співробітник;  
**Найдич Б.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;  
**Чернікова О.** – к.ф.-м.н., доцент;  
**Глова Л.** – магістр, дослідник;  
**Огороднік Я.** – PhD, дослідник;  
**Соловійов М.** – к.ф.-м.н., молодший науковий співробітник кафедри фізики  
**Ващинський В.** – к.ф.-м.н., асистент кафедри фізики;  
**Яворський Р.** – к.ф.-м.н., науковий співробітник;  
**Ільчук Г.** – д.ф.-м.н., професор, професор кафедри фізики.

- [1] L. Nykyruy, V. Yakubiv, G. Wisz, I. Hryhoruk, Z. Zapukhlyak, R. Yavorskyi, Renewable Energy – Resources, Challenges and Applications. Chapter: Energy policy at the EU – non-EU border: critical analysis, opportunities and improve for the future. Edited by Dr. Mansour Al Qubeissi. (InTechOpen. London. ISBN 978-1-78984-284-5) (2020) <https://doi.org/10.5772/intechopen.91686>
- [2] B.K. Ghosh, I. Saad, K.T.K. Teo, and S.K. Ghosh, Optik 206, 164278 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164278>
- [3] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera, R. Yavorskyi, Nanoscale Research Letters, 12 (1), 253 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2033-9>
- [4] F.B. Baghsiyahi, A. Akhtar, M. Yeganeh, International Journal of Modern Physics B, 32 (20), 1850207 (2018); <https://doi.org/10.1142/S0217979218502077>
- [5] J.P. Sawant, R.J. Deokate, H.M. Pathan, R.B. Kale, Engineered Science, 13, 51-64 (2021); <https://doi.org/10.30919/es8d1147>
- [6] Y. Zheng, B. Sadeghimakki, E. Piano, S. Sivoththaman, 2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC, 2019, June) pp. 1806-1812; <https://doi.org/10.1109/PVSC40753.2019.8980483>
- [7] M.E. Calixto, P.J. Sebastian, R.N. Bhattacharya, R. Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59(1-2), 75-84 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00033-1)
- [8] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 52(4), 247-279 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001>
- [9] A.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, R.Y. Petrus, B. Andriyevsky, I.V. Semkiv, E.O. Zmiyovska, Applied Nanoscience, 1-8 (2021); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01635-0>.
- [10] P.K.K. Kumarasinghe, A. Dissanayake, B.M.K. Pemasiri, B.S. Dassanayake, Materials Research Bulletin, 96, 188-195 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.04.026>
- [11] S. Marjani, S. Khosroabadi, M. Sabaghi, Optics & Photonics Journal 6(2), 15 (2016); <https://doi.org/10.4236/opj.2016.62003>
- [12] L.I. Nykyruy, B.P. Naidych, O.M. Voznyak, T.O. Parashchuk, R.V. Ilnytskyi, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 22(2), 156–164 (2019); <https://doi.org/10.15407/spqeo22.02.156>.
- [13] L. Nykyruy, Y. Saliy, R. Yavorskyi, Y. Yavorskyi, V. Schenderovsky, G. Wisz, S. Górný, 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) (pp. 01PCSI26-1); <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190161>
- [14] D. Pegu, J. Deb, D. Paul, U. Sarkar, Computational Condensed Matter, 14, 40-45 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.01.001>
- [15] M. Isik, H.H. Gullu, S. Delice, M. Parlak, N.M. Gasanly, Materials Science in Semiconductor Processing, 93, 148-152 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.001>.
- [16] G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezsh, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, P.Yo. Shapowal, R.Yu. Petrus', Semiconductors, 44(3), 318–320 (2010); <https://doi.org/10.1134/S1063782610030085>
- [17] Z.B. Gutierrez, P. K. G Zayas-Bazán, O. De Melo, D. Moure-Flores, J. A. Andraca-Adame, L. Moreno-Ruiz, H. Martínez-Gutiérrez, S. Gallardo, J. Sastré-Hernández, G. Contreras-Puente, Materials, 11(10), 1788 (2018); <https://doi.org/10.3390/ma11101788>
- [18] I.E. Tinedert, F. Pezzimenti, M.L. Megherbi, A. Saadoun, Optik, 208, 164112 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>
- [19] L.I. Nykyruy, R.S. Yavorskyi, Z.R. Zapukhlyak, G. Wisz, P. Potera, Optical Materials, 92, 319-329 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>
- [20] A.A. Ojo, H.I. Salim, O.I. Olusola, M.L. Madugu, I.M. Dharmadasa, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(4), 3254-3263 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5916-0>

- [21] R.Y. Petrus, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovska, F.M. Honchar, *Journal of Applied Spectroscopy*, 87 (1), 35–40 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00959-7>
- [22] A. Mutalikdesai, S.K. Ramasesha, *Thin Solid Films*, 632, 73–78 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.036>
- [23] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (31), 12974–12980 (1996); <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [24] M. Tsubaki, T. Mizoguchi, *Physical Review Letters*, 125 (20) (2020); <https://doi.org/10.1103/physrevlett.125.206401>
- [25] <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review*, 140 (4A), A1133–A1138 (1965); 10.1103/physrev.140.a1133
- [27] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, *Physical Review B*, 26 (8), 4199–4228 (1982); <https://doi.org/10.1103/physrevb.26.4199>
- [28] G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J.E. Deustua, D.G. Fedorov, J.R. Gour, A.O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S.S. Leang, H. Li, W. Li, J.J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B.Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S.R. Pruitt, A.P. Rendell, L.B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M.W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J.L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Włoch, P. Xu, F. Zahariev, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 152, 154102 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0005188>
- [29] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* 81, 6026 (1984); <https://doi.org/10.1063/1.447604>
- [30] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (2), 1372 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- [31] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (2), 785 (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [32] D. Freik, T. Parashchuk, B. Volochanska, *Journal of Crystal Growth*, 402, 90–93 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.05.005>
- [33] B. Naidych, T. Parashchuk, I. Yaremiy, M. Moiseyenko, O. Kostyuk, O. Voznyak, Z. Dashevsky, L. Nykyruy, *Journal of Electronic Materials*, 50(2), 580–591 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08561-5>
- [34] <https://www.webelements.com/hydrogen/thermochemistry.html>
- [35] N.S. Priya, S.S.P. Kamala, V. Anbarasu, S.A. Azhagan, R. Saravanakumar, *Materials Letters*, 220, 161–164 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.009>
- [36] B. Li, J. Xu, W. Chen, D. Fan, Y. Kuang, Z. Ye, W. Zhou, H. Xie, *Journal of Alloys and Compounds*, 743, 419–427 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.021>
- [37] R.P. Beyer, M.J. Ferrante, R.V. Mrazek, *J. Chem. Thermodynamic*, 15 (9), 827–834 (1983); [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90088-5)
- [38] O. Vigil, I. Riech, M. Garcia-Rocha, O. Zelaya-Angel, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15 (4), 2282–2286 (1997); <https://doi.org/10.1116/1.580735>
- [39] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, *Thin Solid Films*, 281, 386–389 (1996); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08621-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08621-X)
- [40] O. Zelaya-Angel, H. Yee-Madeira, R. Lozada-Morales, *Phase Transitions*. 70, 11–17 (1999); <https://doi.org/10.1080/01411599908241336>
- [41] O. Zelaya-Angel, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, *Applied Physics Letters*, 64(3), 291–293 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.111184>
- [42] M. Kim, H. Kim, S. Lee, S. Sohn, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 564(1), 162–168 (2012); <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.691737>
- [43] B.B. Kadhim, M.A. Abdulsattar, A.M. Ali, *International Journal of Modern Physics B*, 33(16), 1950163 (2019); <https://doi.org/10.1142/S0217979219501637>
- [44] C.G. Torres-Castanedo, J. Márquez-Marín, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, M.A. Aguilar-Fruti, S. Arias-Cerón, O. Zelaya-Ángel, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (19), 16561–16568 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04211-y>



Z. Oleksyn<sup>1</sup>, B. Naidych<sup>1</sup>, O. Chernikova<sup>2</sup>, Ł. Głowa<sup>3</sup>, Y. Ogorodnik<sup>4</sup>, M. Solovyov<sup>5</sup>,  
V. Vashchynskyi<sup>5</sup>, R. Yavorskyi<sup>1</sup>, G. Il'chuk<sup>5</sup>

## First-Principles Calculations of Stable Geometric Configuration and Thermodynamic Parameters of Cadmium Sulfide Thin-Film Condensates

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine,  
[bohdana.naidych@pnu.edu.ua](mailto:bohdana.naidych@pnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Kryviy Rih National University, Kriviy Rih, Ukraine, [hmchernikova@gmail.com](mailto:hmchernikova@gmail.com)

<sup>3</sup>Radiation Monitoring Devices, inc. USA, [yogorodnik@rmdinc.com](mailto:yogorodnik@rmdinc.com)

<sup>4</sup>College of Natural Sciences, Rzeszow University, Pigońia 1, 35-959 Rzeszow, Poland

<sup>5</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

Thin-film CdS layers obtained by the open evaporation method in vacuum are explored and cluster models for calculation of crystal, band structure and thermodynamic parameters are proposed. Thermodynamic parameters of the formation energy  $\Delta E$ , enthalpy of formation  $\Delta H$ , Gibbs free energy  $\Delta G$ , entropy  $\Delta S$  and specific heat capacities at constant pressure  $C_P$  and volume  $C_V$  for cubic and hexagonal crystallographic modifications are calculated. A stable crystal structure for cadmium sulfide was determined from the analysis of temperature dependences of Gibbs free energies of sphalerite and wurtzite phases.

**Keywords:** cadmium sulfide, crystal structure, wurtzite, thermodynamic properties.