

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 Бріллюена; 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 S(Se)–N та S(Se)–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. Korbutyuk, **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 $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 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. – 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