

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА**

КАШУБА АНДРІЙ ІВАНОВИЧ



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

**ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ТА ФОНОННОГО
ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ В ТОНКОПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ
ГРУПИ А^{II}В^{VI}**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Реферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук**

Івано-Франківськ – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України (м. Львів).

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Ільчук Григорій Архипович,
Національний університет «Львівська політехніка»
професор кафедри загальної фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Коцюбинський Володимир Олегович,
Прикарпатський національний університет імені Василя
Стефаника, завідувач кафедри матеріалознавства і
новітніх технологій

доктор фізико-математичних наук, професор
Мирончук Галина Леонідівна,
Волинський національний університет імені Лесі
Українки, директор навчально-наукового фізико-
технологічного інституту

доктор фізико-математичних наук, професор
Малинич Сергій Захарович,
Національна академія сухопутних військ імені гетьмана
Петра Сагайдачного, професор кафедри електромеханіки
та електроніки

Захист відбудеться “21” травня 2024 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06 у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника за адресою: 76000, м. Івано-Франківськ, вул. Чорновола, 88, «Науковий парк «Прикарпатський університет».

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57) та на офіційному сайті університету (<https://svr.pnu.edu.ua/>).

Учений секретар
спеціалізованої Вченої ради

Любов ЯБЛОНЬ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Враховуючи останні тенденції в сучасній електроніці, можна стверджувати, що полікристалічні шари напівпровідників стають все більш цікавими для застосування порівняно з масивними напівпровідниками. На відміну від монокристалів, синтез полікристалічних (як масивних, так і шаруватих) напівпровідників характеризується більш простим і ефективним процесом виробництва, який не вимагає ні високоточного обладнання для вирощування, ні дорогих монокристалічних підкладок. Ці чинники роблять напівпровідникові матеріали та пристрої на основі полікристалічних шарів або тонких плівок дешевшими. Зокрема, полікристалічні шари становлять великий інтерес для розробників недорогих сонячних елементів для наземного застосування. Широке використання полікристалічних напівпровідників в електроніці тривалий час було обмежено наявністю численних протяжних дефектів, таких як межі зерен або дислокації. Однак, поточний прогрес у розробленні цих матеріалів привів до ситуації, коли полікристалічність матеріалів є радше надією на майбутнє, ніж проблемою. Як приклад, межі зерен у таких напівпровідниках виявляють специфічні електричні та рекомбінаційні характеристики, які можна використовувати в низці пристроїв. Межі зерен відіграють роль ефективного внутрішнього гетера, що сприяє видаленню залишкових домішок і точкових дефектів з товщі матеріалу. Цю властивість міжзернових границь можна використати для покращення експлуатаційних характеристик відповідних напівпровідникових електронних пристроїв і, зокрема, їх термічної та радіаційної стійкості.

Тонкі плівки халькогенідів кадмію становлять велику групу $A^{II}B^{VI}$ кристалічних матеріалів, які проявляють канонічну напівпровідникову поведінку. Ці матеріали охоплюють велику та важливу сферу досліджень завдяки широкому потенціалу застосування в різних сферах оптоелектронних пристроїв. Напівпровідниковий матеріал CdTe є одним з провідних сполук для виробництва економічно ефективних фотоелектричних пристроїв другого покоління. Сонячні елементи на основі CdTe привертають значну увагу дослідників, оскільки CdTe характеризується прямою забороненою зоною з енергетичною смугою пропускання приблизно 1.46 eV і значним поглинанням (понад 10^5 cm^{-1}). Це робить його чудовим світлопоглинальним шаром для сонячних елементів. Для формування високоефективних гетеропереходів на основі *p*-CdTe переважно використовують сульфід кадмію (CdS) як оптичне «вікно» для сонячних батарей. CdS характеризується високим поглинанням і високою фотопровідністю у видимому діапазоні. Це пов'язано з тим, що CdS прямозонний напівпровідник і, відповідно, характеризується прямими

міжзонними оптичними переходами. Його ширина забороненої зони за кімнатної температури становить близько 2.42 eV. Електричні властивості CdS характеризуються питомим опором близько 10^6 Ом·см і *n*-типом провідності. CdS кристалізується в кубічній та гексагональній фазах, залежно від вибору методу його синтезу та конкретних параметрів росту. У сонячних елементах на основі гетеропереходів CdTe/CdS товщина шару CdS у більшості випадків становить близько 150–300 нм. Тоді фотогенеровані носії заряду майже повністю рекомбінують всередині плівки CdS і не генерують фотоструму. Завдяки значному поглинанню світла плівками CdS в структурі не виникає фотоструму. Тому для виготовлення високоефективних сонячних елементів на основі CdTe бажано використовувати плівки CdS завтовшки менше 100 нм. На виникнення фотоструму також негативно впливає неузгодженість ґраток між шарами CdTe і CdS. Незважаючи на утворення твердих розчинів $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ($\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$) між шарами CdTe та CdS, які зменшують невідповідність параметрів ґраток, висока щільність дефектів спричиняє втрату ефективності. Використання CdSe може бути альтернативним вирішенням проблеми, що виникає в структурі CdTe/CdS. Тому останніми роками твердий розчин $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ є одним із перспективних матеріалів для вдосконалення сонячних елементів. Тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ можна синтезувати різними методами (випаровуванням у високому вакуумі певних елементів або твердого розчину на їх основі; одночасним випаровуванням CdTe та CdSe; сублімацією в замкненому просторі; осадженням методом гарячої стінки; молекулярно-променевою епітаксією; електроосадженням та іншими методами). $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ кристалізується в кубічну (цинкова обманка) і гексагональну (вюртцит) структури, в основному залежно від вибору методу його синтезу та конкретних параметрів росту. Але для застосування як активного шару сонячного елемента бажана лише кубічна структура $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, оскільки вона фотоактивна та може перетворювати світло у фотострум, тоді як гексагональна структура не є фотоактивною.

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано на кафедрі загальної фізики Національного університету «Львівська політехніка» та відповідно до тематики держбюджетних та господарчо-

договірних науково-дослідних робіт: «Сонячні елементи на основі варізонних структур A^2B^6 та A^3B^5 з впровадженими нанорозмірними об'єктами» (номер державної реєстрації 0117U004448, 2017–2018 рр.), «Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень» (номер державної реєстрації 0116U008071, 2016–2018 рр.), «Формування варізонних плівкових структур на основі $CdSe_xTe_{1-x}$ для сонячних елементів та оптимізація їх властивостей» (номер державної реєстрації 0119U002247, 2019–2021 рр.), «Електронні та екситонні стани в новітніх іонних напівпровідниках типу органічно-неорганічних перовськітів» (номер державної реєстрації 0119U002205, 2019–2021 рр.), «Ефективні тонкоплівкові газові сенсори на основі сполук групи $A^{II}B^{VI}$ » (номер державної реєстрації 0121U108649, 2021–2023 рр.), «Хаотичні стани в модульованих системах» (номер державної реєстрації 0122U001693, 2022–2024 рр.), «Нові моно-, полі-, нанокристалічні матеріали подвійного призначення для акумуляторів, накопичувачів водню, сенсорної техніки та електроніки» (номер державної реєстрації 0123U100599, 2023–2025 рр.), «Формування та оптимізація властивостей плівкових структур на основі твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ і $CdTe_{1-x}Se_x$ для оптоелектронних систем» (номер державної реєстрації 2022.01/0163, 2023–2024 рр.), «Визначення параметрів електрохімічних комірок та батареї суперконденсаторів на їх основі» (договір № 1031, 2018–2019 рр., Національний університет «Львівська політехніка» – ТзОВ «АПОВЕРКЕП» (в рамках Project No. 730798, Call: H2020-FTIPilot-2016)), «Дослідження характеристик батареї суперконденсаторів за різних умов експлуатації» (договір № 80, 15.04.2019–27.06.2019 рр., Національний університет «Львівська політехніка» – ТзОВ «АПОВЕРКЕП» (в рамках Project No. 730798, Call: H2020-FTIPilot-2016)).

Дисертант був керівником науково-дослідної роботи («Ефективні тонкоплівкові газові сенсори на основі сполук групи $A^{II}B^{VI}$ » (номер державної реєстрації 0121U108649, 2021–2023 рр.)), брав участь у дослідженнях та підготовленні проміжних і підсумкових звітів.

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

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

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

високочастотного магнетронного розпилення та хіміко-поверхневого осадження;

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

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

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

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

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

– дослідити трансформацію електронних енергетичних спектрів та оптичних властивостей тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а також встановити зміни їх фізичних властивостей, які відбуваються в процесі переходу від масивних кристалів до тонких плівок;

– встановити вплив взаємодії поверхні тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$ і $CdSe_{1-x}S_x$ з молекулами газів (CO , NO_2 та H_2) на трансформацію їх електронного енергетичного спектра та оптичних властивостей;

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

Об'єктом дослідження є процеси осадження тонких напівпровідникових плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і легованих плівок оксиду цинку) та трансформація їх оптичних властивостей та електронних параметрів залежно від компонентного складу.

Предметом дослідження є взаємозв'язки між фізико-хімічними умовами осадження і елементним складом тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і легованих плівок оксиду цинку) та їх структурними, морфологічними, оптичними та електронними властивостями.

Методи дослідження: осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і легованих плівок оксиду цинку) проведено методами конденсації у квазізамкнутому об'ємі (високовакуумна система безмасляної відкачки на основі магнітодіодного насоса фірми «Varian» (Італія)), високочастотного магнетронного розпилення (ВУП-5М

(Selmi, Україна)) та хімічного поверхневого осадження; дослідження структурних властивостей проведено методом дифракції X-променів (“STOE Transmission Diffractometer System STADIP” та DRON-2.0M); компонентне співвідношення визначено методом рентгенофлуоресцентного аналізу (ElvaX Light SDD (Elvatech)); морфологію поверхні тонких плівок досліджено методом електронної мікроскопії (JSM 6700F та Tescan VEGA 3 LMU); компонентний розподіл у тонких плівках встановлено методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-MaxN20); товщину плівок визначено на основі оптичних спектрів та з використанням профілометрії (Veeco, модель Dektak 8); метод оптичної спектроскопії використано для визначення коефіцієнта пропускання та відбиття у видимому та інфрачервоному діапазоні (AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) та Shimadzu UV-3600); теоретичні розрахунки електронного, фононного енергетичного спектрів та оптичних, механічних і термодинамічних властивостей було проведено з використанням теорії функціонала густини (LDA, GGA+PBE, GGA+PBEsol).

Наукова новизна отриманих результатів.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Практичне значення отриманих результатів.

Результати дисертаційного дослідження спрямовані на вирішення важливих фундаментальних та прикладних проблем розроблення, модифікації та вдосконалення тонкоплівкових структур для їх застосування в оптико-електронних пристроях. Запропоновано нові методи та способи модифікації тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ та твердих розчинів заміщення на їх основі. Отримані результати можна реалізувати в технологічних процесах виробництва сонячних елементів на основі названих сполук. Встановлено оптимальні компонентні співвідношення твердих розчинів заміщення

халькогенідів кадмію, які можуть бути використані як оптичне “вікно” та поглинальний шар сонячного елемента.

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

Досліджено взаємодію поверхні твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різними газами (CO , H_2 та NO_2). Встановлено трансформацію основних оптико-електронних параметрів та проаналізовано можливе використання названих сполук у газових сенсорах.

Результати дисертаційного дослідження впроваджені у навчальний процес Національного університету “Львівська політехніка” і використовуються у викладанні та виконанні лабораторних робіт з курсу “Вибрані розділи фізики і технології напівпровідників та діелектриків” для аспірантів спеціальності 105 “Прикладна фізика і наноматеріали”.

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

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати та положення досліджень, які подані в дисертації, були представлені на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах, зокрема особисто здобувачем у формі усних та стендових доповідей: VI Polish-Lithuanian-Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (11–15 September, 2023 – Czestochowa, Poland); «Лашкарьовські читання» Конференція молодих

вчених з фізики напівпровідників (4–5 квітня 2023 р. – Київ, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2023): International research and practice conference (16–19 August, 2023 – Lviv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2023 (16–18 травня 2023 р. – Львів, Україна); III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2023) (5–11 June, 2023 – Kharkiv, Ukraine); Міжнародна науково-практична конференція, присвячена Всесвітньому дню науки «Молодіжна наука заради миру та розвитку» (Чернівці, 9–11 листопада 2022 р.); Всеукраїнська науково-практична конференція здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (21–22 жовтня 2022 р. – Луцьк, Україна); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2022 (18–20 жовтня 2022 р. – Львів, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2022): International research and practice conference (25–27 August, 2022 – Lviv, Ukraine); VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2022 р. – Кременчук, Україна); 2021 XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (19–21 May, 2021 – Lviv, Ukraine); Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2021) (19–23 квітня 2021р. – Суми, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2021): International research and practice conference (25–27 August, 2021 – Lviv, Ukraine); XVIII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11–16 жовтня 2021 р. – Івано-Франківськ, Україна); II International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics (CM<P 2021) (6–2 June, 2021 – Kharkiv, Ukraine); The 46th International Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO46) (11–13 May, 2021 – Riga, Latvia); International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE2021) (22–24 September, 2021 – Lviv, Ukraine); «Лашкарьовські читання» Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (5–7 квітня 2021 р. – Київ, Україна); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2021 (18–20 травня 2021 р. – Львів, Україна); Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020): International research and particle conference (26–29 August, 2020 – Lviv, Ukraine); XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (1–5 June, 2020 – Kamianets-Podilskyi, Ukraine); VI Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (14–16 травня 2020 р. – Кременчук, Україна); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20–25 травня

2019 р. – Івано-Франківськ, Україна); 15-та відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (13–14 листопада 2018 р. – Львів, Україна).

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

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 216 бібліографічних посилань та двох додатків, які включають перелік публікацій і апробацію результатів роботи, та проміжні результати досліджень сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Загальний обсяг дисертації становить 351 сторінок. Дисертація проілюстрована 163 рисунками та містить 63 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання дослідження, описано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про зв'язок проведених досліджень з науковими програмами, а також подано інформацію про особистий внесок автора, апробацію результатів роботи, її структуру та публікації.

У **першому розділі «Відпрацювання оптимальних режимів осадження тонких напівпровідникових плівок бінарних сполук $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі»** містяться відомості про фізико-технологічні режими осадження тонких плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ і твердих розчинів заміщення (ТРЗ) на їх основі з використанням методів конденсації у квазізамкнутому об'ємі, високочастотного магнетронного розпилення та хіміко-поверхневого осадження. Вказується, що квазізамкнутий об'єм формується кварцовою ампулою, у якій відбувається процес випаровування вихідних матеріалів, перенесення їх парів до підкладки і, як наслідок, осадження плівок. Для забезпечення необхідних температурних умов використано двозонну ростову установку з комп'ютерним керуванням температурних режимів, у якій реалізується квазізамкнутий процес та здійснюється контрольоване нагрівання зони підкладки та джерела.

Наведено термодинамічні параметри осадження тонких плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ і ТРЗ на їх основі методом високочастотного магнетронного

розпилення. Встановивши оптимальні термодинамічні режими осадження плівок, було синтезовано значну кількість плівок (більше чотирьох) заявлених сполук різної товщини. Виявлено, що одержана залежність товщини плівки від часу осадження, може бути екстрапольована лінійною функцією, на основі якої визначено середню швидкість осадження плівки.

Модифіковано метод хіміко-поверхневого осадження тонких плівок сполук $A^{II}B^{VI}$ для синтезу ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$. Синтез проводився зі змішаних, попередньо нагрітих, свіжоприготовлених двох розчинів. Виявлено, що осаджені плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ суцільні та повністю покривають поверхню підкладки.

Запропоновано та реалізовано конструкцію системи сублимації в замкнутому об'ємі, призначену для проведення технологічних процесів осадження матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$, яка може бути використана для отримання фотоелектричних структур з варізонними активними шарами на основі ТРЗ зазначених матеріалів з підвищеним коефіцієнтом корисної дії. Ростава комірка в такій системі забезпечує сублимацію по чергової тої чи іншої бінарної сполуки $A^{II}B^{VI}$, або ж одночасно обох, з утворенням їх варізонного ТРЗ потрібного складу.

Другий розділ «Структура і морфологія поверхні тонких плівок ТРЗ $A^{II}B^{VI}$ » дисертації присвячено аналізу поверхні, структурним властивостям та хімічному складу тонких плівок ТРЗ матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ з використанням таких методів: рентгенівської дифракції (XRD), сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського (EDX) мікроаналізу та рентгенофлуоресцентної (XRF) спектроскопії.

Здійснено хіміко-поверхневе осадження тонких плівок ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ з різним часом витримки. Проведено їх структурний, елементний та морфологічний аналіз (рис. 1). Результати аналізу дозволили встановити, що незалежно від часу осадження вміст сірки x в тонкій плівці ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ становить 0.30(1).

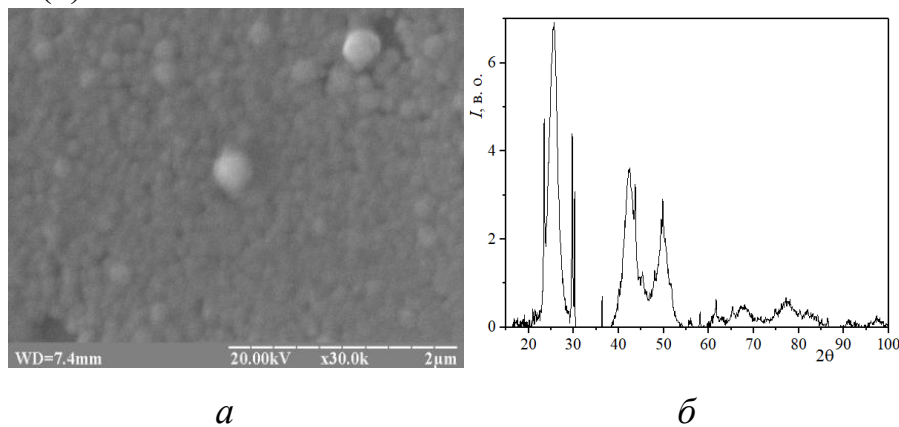


Рис. 1. Морфологія поверхні (а) та XRD (б) тонкої плівки ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ ($x=0.30(1)$), синтезованої методом хіміко-поверхневого осадження (час осадження 2400 с.).

Проведено структурно-морфологічний аналіз тонких напівпровідникових плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, синтезованих методом конденсації у квазізамкнутому об'ємі. Синтез полікристалічних зразків, які використано як шихту для осадження тонких плівок, проводився вертикальним методом Бріджмена. Досліджено і встановлено структурні властивості та морфологію поверхні TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з концентрацією мангану $x=0.05$ та 0.45 (рис. 2). У зразках методом XRD жодних домішкових фаз не виявлено. Параметри кристалічної ґратки вказують на тенденцію до зменшення з ростом вмісту мангану. Вміст Mn встановлено з використанням методів XRD і EDS. Результати досліджень XRD та EDX корелюють між собою і вказують на зменшення вмісту Mn-компоненти порівняно зі завантаженою шихтою для синтезу твердих розчинів. Результати аналізу поверхні показали, що Mn-компонента інкорпорується в CdTe без утворення кристалітів на поверхнях сколів, а розподіл компонент рівномірний, що вказує на формування саме TPЗ.

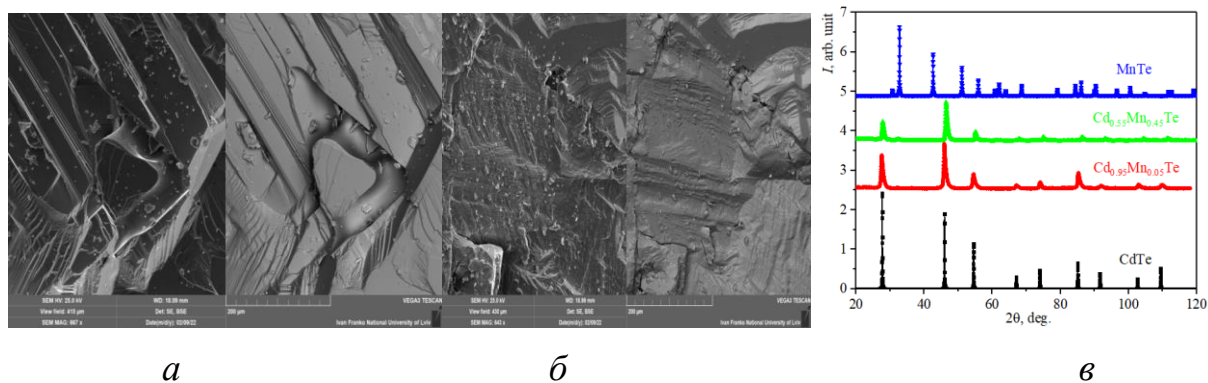


Рис. 2. Морфологія поверхні (а ($x=0.05$) та б ($x=0.45$)) та XRD (в) TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, синтезованих методом конденсації у квазізамкнутому об'ємі.

Синтезовані полікристалічні зразки було використано як шихту для осадження тонких плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ методом конденсації у квазізамкнутому об'ємі. На основі EDS було виявлено, що вміст Mn становить близько 0.04 для тонких плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, осаджених на склі. Зміна складу може бути викликана нерівноважністю процесу осадження плівок. Вибір іншої підкладки не приводить до значних змін концентрації манганової компоненти. XRD аналіз показав, що тонкі плівки складаються з однієї фази, що належить до групи симетрії $F-43m$ з невеликими домішковими фазами.

Синтезовано полікристалічні тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ методом конденсації у квазізамкнутому об'ємі з використанням бінарних сполук CdTe та CdSe (компонентне співвідношення 1:1) як шихти. Аналогічно, як і у випадку тонких плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, виявлено відхилення компонентного співвідношення від теоретично очікуваного ($x \approx 0.1$), що зумовлено нерівноважністю процесу конденсації у квазізамкнутому об'ємі.

Проведено XRD (рис. 3)), XRF, EDX-аналізи синтезованих плівок. За результатами XRD-аналізу виявлено, що тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ однофазні та кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$).

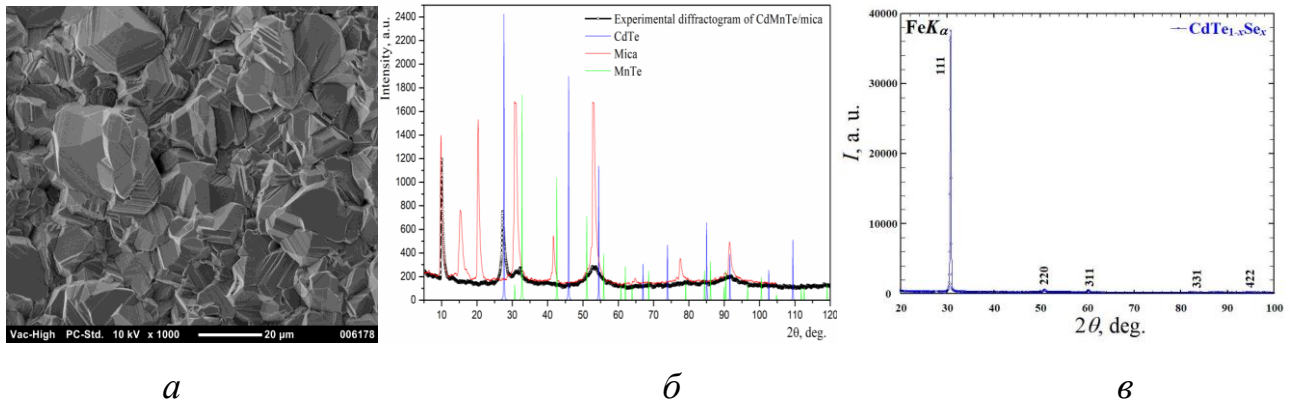


Рис. 3. Морфологія поверхні (а) та XRD тонких плівок TPЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (б) та $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (в), синтезованих методом конденсації у квазізамкненому об'ємі.

Виявлено, що осаджені тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з різною концентрацією селену ($x=0, 0.25, 0.30, 0.75, 0.95$ та 1) кристалізуються в двох структурних типах залежно від компонентного співвідношення. Тонкі плівки TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з вмістом Se компоненти менше $x=0.3$ кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$), а зразки з вмістом селену x більшим 0.7 – в гексагональній ($P6_3mc$). Ці результати добре узгоджуються з літературними даними для монокристалічних зразків TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$. Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок (див. рис. 4). Встановлено компонентний розподіл елементів у тонкій плівці. Виявлено, що усі синтезовані тонкі плівки однофазні.

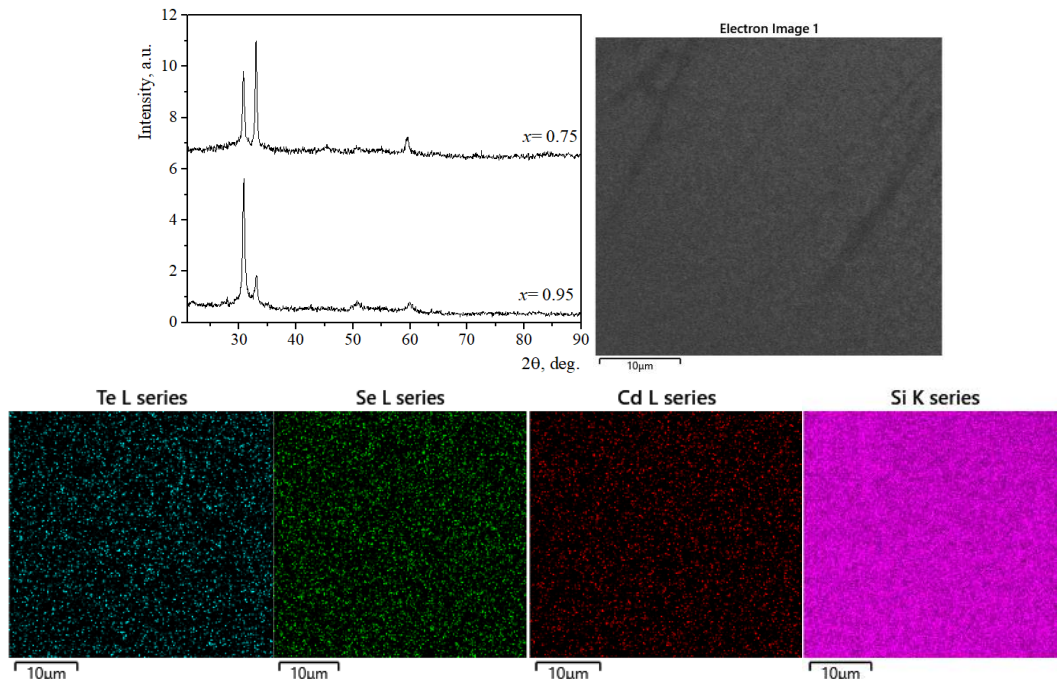


Рис. 4. XRD ($x=0.75$ та 0.95) та морфологія поверхні ($x=0.25$) тонких плівок TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, синтезованих методом високочастотного магнетронного розпилення.

Методом високочастотного магнетронного розпилення синтезовано тонкі плівки TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з різною концентрацією сірки ($x=0, 0.3, 0.4, 0.6$ та 1). За результатами XRD-аналізу встановлено, що усі зразки кристалізуються в структурі вюртциту ($P6_3mc$). Жодних домішкових фаз не було виявлено. Проведено елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок, а також компонентний розподіл у тонких плівках (рис. 5). Виявлено переважну орієнтацію в тонких плівках, розміри кристалітів, напруження та дислокації.

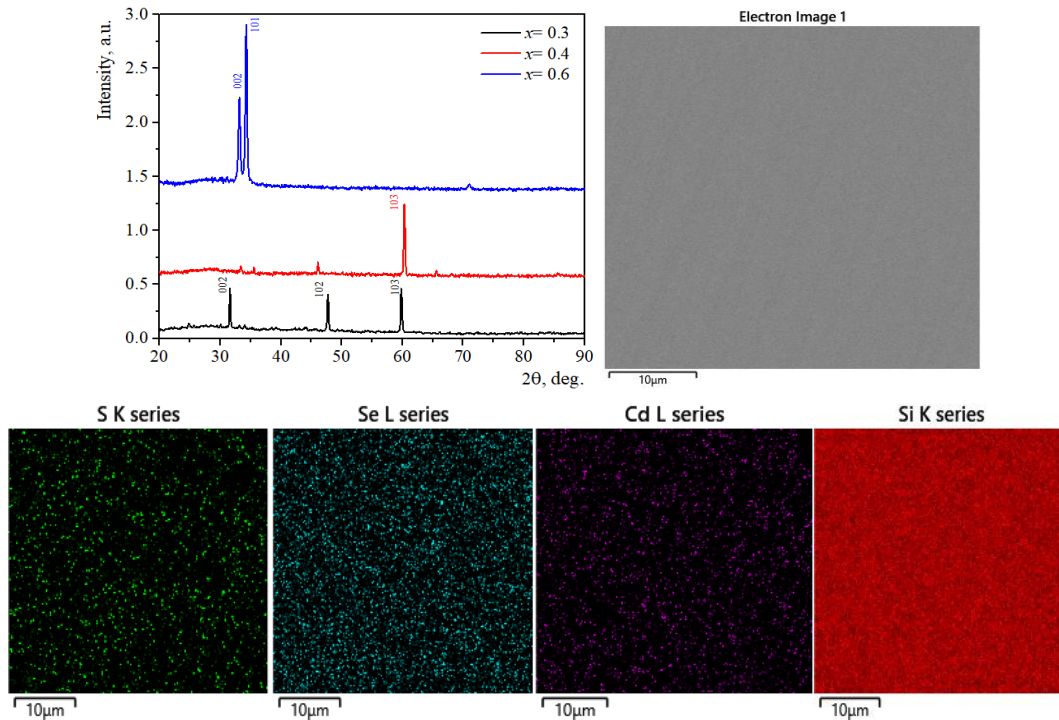


Рис. 5. XRD та морфологія поверхні тонких плівок TPЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, синтезованих методом високочастотного магнетронного розпилення.

Відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок ZnO та ZnO:Al методом високочастотного магнетронного розпилення. Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз тонких плівок оксиду цинку, легovanого алюмінієм. Виявлено, що плівки ZnO:Al кристалізуються в структурі вюртциту ($P6_3mc$). Розроблено технологію легування тонких плівок ZnO рідкоземельними елементами. Синтезовано тонкі плівки ZnO:Re ($Re = \text{Cd}+\text{Cl}; \text{Cd}+\text{Eu}+\text{Cl}; \text{Er}+\text{Cl}; \text{Yb}; \text{Tb}; \text{Sm}$ та Nd). Проведено їх морфологічний та елементний аналіз. Встановлено елементний розподіл в тонких плівках.

Третій розділ «Трансформація оптичних властивостей тонких плівок TPЗ $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ » присвячено дослідженню трансформації оптичних властивостей TPЗ сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Подано результати експериментальних досліджень спектральної поведінки оптичних властивостей тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ та $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, осаджених методом

високочастотного магнетронного розпилення (рис. 6). Досліджено оптичні властивості тонких плівок CdSe різної товщини (0.016–0.73 мкм, кристалізованих у кубічній структурі). Подано значення оптичної ширини забороненої зони E_g , спектральної залежності показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$, коефіцієнта екстинкції $k(\lambda)$, комплексної діелектричної функції. На основі експериментальних досліджень встановлено, що енергії одиночного осцилятора, енергії дисперсії, значення сил оптичних осциляторів та енергія Урбаха збільшуються зі збільшенням товщини тонких плівок (на прикладі CdSe). Встановлено зменшення відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N_c/m^*) зі зростанням товщини плівок.

На основі експериментальних досліджень показано, що ТРЗ CdSe_{1-x}S_x та CdTe_{1-x}Se_x характеризуються прямозонними оптичними переходами. Для тонких плівок ТРЗ CdSe_{1-x}S_x було виявлено зменшення значення спін-орбітального розщеплення з переходом від монокристалічного зразка до тонкої плівки. Збільшення вмісту сірки в тонкій плівці ТРЗ CdSe_{1-x}S_x приводить до нелінійного зростання E_g з відхиленням вгору (рис. 6(в)). Відхилення від лінійної залежності пов'язане з ефектом об'ємної деформації, перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині та релаксацією позиції іонів у ґратці твердого розчину. Зокрема, це явище можна пояснити проявом ефекту Бурштейна–Мосса в тонких плівках ТРЗ CdSe_{1-x}S_x.

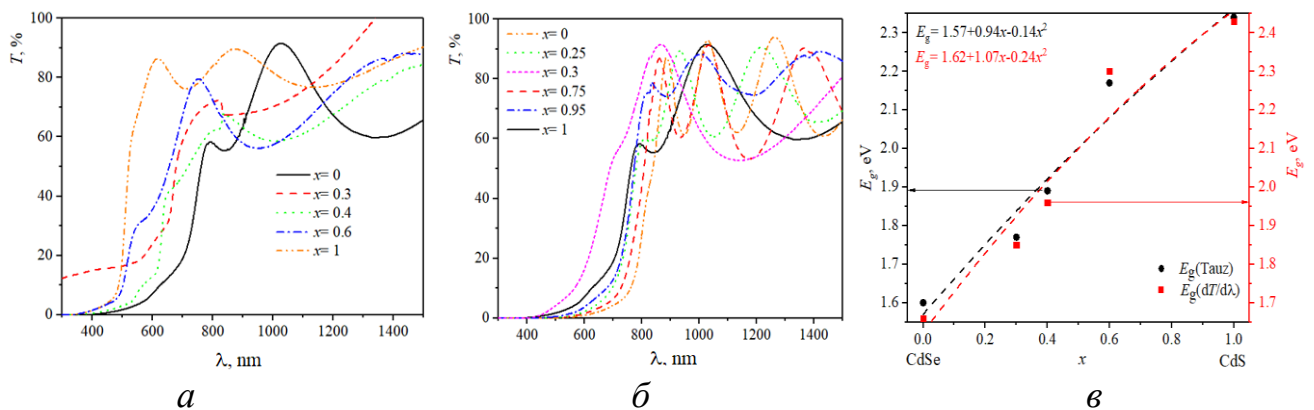


Рис. 6. Спектри оптичного пропускання для тонких плівок ТРЗ CdSe_{1-x}S_x/скло (а), CdTe_{1-x}Se_x/скло (б) та концентраційна залежність оптичної ширини забороненої зони (в) для тонких плівок ТРЗ CdSe_{1-x}S_x.

Вперше для тонких плівок ТРЗ CdSe_{1-x}S_x проведено визначення компонентів стріли прогину. Виявлено, що найменший вклад в стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином у результаті ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Натомість для тонких плівок CdSe_{0.7}S_{0.3} і CdSe_{0.6}S_{0.4} ($x < 0.5$) визначальний вклад у стрілу прогину вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони в процесі релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину (δ_{SR}). Проте в тонкій плівці CdSe_{0.4}S_{0.6} ($x > 0.5$) прогин пов'язаний з

перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині (табл. 1).

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

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

Проведено аналіз спектральної залежності показника заломлення та оптичних діелектричних функцій для тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ з використанням методу обвідних. Уперше для тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, осаджених методом високочастотного магнетронного розпилення, визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення (n_0), моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f) та відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N_c/m^*) (рис. 7). Вперше виявлено, що тонкі плівки ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізовані в структурі вюртциту, характеризуються значенням (N_c/m^*) на порядок меншим порівняно з CdTe . Це вказує на неможливість використання тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізованих в структурі вюртцит як поглинального шару сонячного елемента. Натомість показано, що в тонкій плівці ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25$), кристалізованій у кубічній структурі, відношення (N_c/m^*) зростає порівняно з CdTe . Це вказує на вищу ефективність використання тонких плівок ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізованих у кубічній структурі як поглинального шару сонячного елемента.

Проведено результати дослідження спектральної поведінки оптичних властивостей та енергетичних параметрів тонких плівок ТРЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, осаджених методом конденсації у квазізамкнутому об'ємі. Для ТРЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ встановлено значення ширини забороненої зони (близько 1.37 eV), що значно менше ніж для бінарної тонкої плівки CdTe , синтезованої аналогічним методом.

Наведено результати досліджень спектральної поведінки оптичних функцій тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, осаджених методом хімічно-

поверхневого осадження з різними часами осадження. Виявлено переважаче поглинання в області довжини хвилі 580 нм для усіх зразків. Також спостерігається аномальне зменшення пропускання плівок із зменшенням часу осадження. Це можна пояснити поглинанням світла домішками. Виявлено різке зростання ширини забороненої зони для плівок з часом осадження 1200 с, що вказує на зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням товщини плівки і пов'язане зі змінами концентрації носіїв заряду.

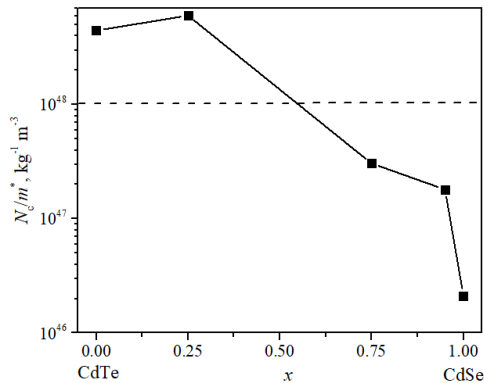


Рис. 7. Концентраційна залежність відношення щільності енергетичних станів носіїв заряду до ефективної маси (N_c/m^*) для тонких плівок TPЗ $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

Приводяться оптичні параметри тонких плівок оксиду цинку з вмістом алюмінію 2.5 мас.%, осаджених методом високочастотного магнетронного розпилення. Визначено значення оптичної ширини забороненої зони, яке вказує на незначне її зростання порівняно з нелегованими плівками. Виявлено збільшення енергії Урбаха для плівок ZnO:Al порівняно з нелегованими, що може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розупорядкування. Вперше оцінено кілька електронно-оптичних (кінетичних) параметрів з використанням моделі вільних електронів Друде (час релаксації, оптична рухливість та оптичний опір) для досліджених тонких плівок ZnO:Al. Виявлено, що легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм приводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми порівняно з довідниковими даними для нелегованого зразка ZnO.

Подаються результати дослідження спектрів низькочастотного відбиття (в інтервалі $20\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ за кімнатної температури) для тонких плівок ZnO:Re ($Re = \text{Cd}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$). Виявлено та класифіковано основні смуги відбиття. Встановлено, що в спектральному діапазоні вимірювання можуть мати місце внутрішньоіонні електронні збудження рідкоземельних компонентів.

Четвертий розділ «Електронний та фононний енергетичний спектр сполук групи $A^{II}B^{VI}$ » присвячено дослідженню електронного, фононного енергетичного спектра та термодинамічних параметрів сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Зокрема, наведено результати дослідження електронного енергетичного спектра матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, CdS) за нормальних умов та при дії гідростатичному тиску. Встановлено, що найменша заборонена зона локалізована в центрі зони Бріллюена та характеризується прямими оптичними

переходами за нормальних умов ($p=0$ ГПа) та застосуванні гідростатичного тиску. Приведено значення потенціалу об'ємної деформації, похідних тиску першого та другого порядків для прямозонних і непрямозонних переходів та динаміку їх зміни. Встановлено зменшення структурних параметрів за дії гідростатичного тиску. Виявлено, що за дії гідростатичного тиску (менше 30 ГПа для CdTe) ширина забороненої зони збільшується зі збільшенням тиску, що вказує на меншу електропровідність за вищих тисків. Уперше виявлено лінійне зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe (рис. 8). Дана поведінка не спостерігається в інших сполуках халькогенідів кадмію (CdSe та CdS).

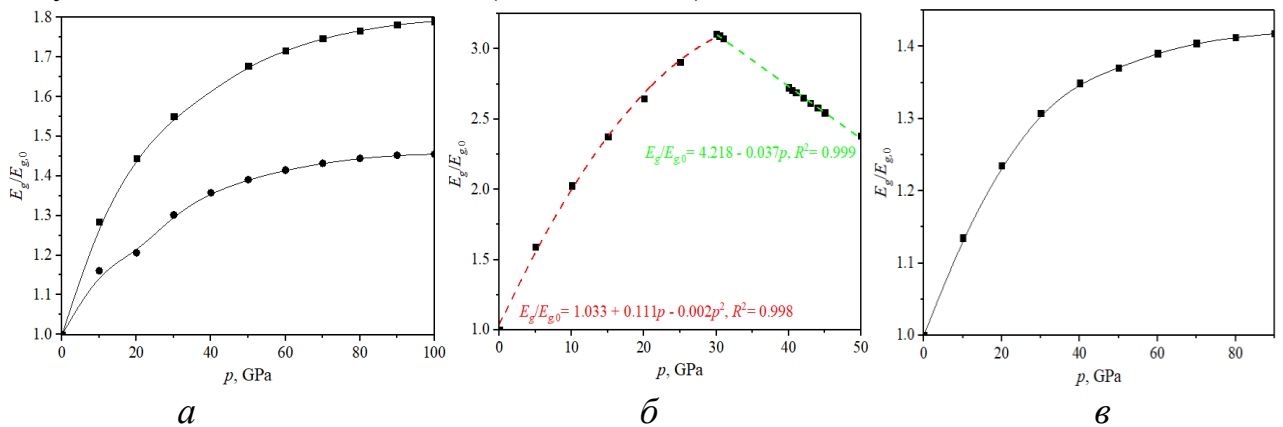


Рис. 8. Залежність нормалізованого значення ширини забороненої зони від прикладеного гідростатичного тиску для кристалів CdSe (а, квадрат) і CdS (а, коло) зі структурою вюртциту та CdTe (б) і CdS (в) зі структурою сфалериту.

Проведено дослідження фононного енергетичного спектра та частот коливань атомів у кристалах CdTe, CdSe та CdS у структурі вюртцит (для CdTe розрахунки не проводились для такої структури) та сфалериту. Класифіковано основні енергетичні гілки згідно теорії груп. Підтверджено, що на частоти LO- і TO-мод впливає відношення мас катіона і аніона. Виявлено високу збіжність теоретично розрахованих спектрів комбінаційного розсіювання з експериментальними даними. Приведено температурну залежність спектрів комбінаційного розсіювання для обох (вюртцит та сфалерит) структурних утворень. На основі фононного енергетичного спектра розраховано основні термодинамічні параметри та їх температурні залежності. Вільна енергія зменшується і прямує до нуля та від'ємних значень з підвищенням температури, а ентальпія та ентропія збільшуються, що викликає більш глибокі коливання площин кристалів. За високих температур всі фононні моди спричинені тепловою енергією відповідно до спостережуваної поведінки термодинамічних параметрів твердих тіл за високих температур.

У п'ятому розділі «Трансформація електронних, оптичних та механічних властивостей ТРЗ А^{ІV}В^{VI}» містяться відомості про трансформації електронного енергетичного спектра, оптичних та механічних властивостей ТРЗ

групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdSe_{1-x}S_x$, $CdTe_{1-x}Se_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $Cd_{0.75}X_{0.75}Te$ де $X = Cu, Ag, Au$). На основі теоретичних розрахунків встановлено, що ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$, $CdTe_{1-x}Se_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у Γ -точці зони Бріллюена. Встановлено генезис зони провідності та забороненої зони. Значних відмінностей у електронній щільності станів при заміщенні атомів не виявлено (за винятком збільшення ширини забороненої зони для ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$). На основі розрахунків електронної енергетичної структури $CdTe_{1-x}Se_x$ показано, що ТРЗ з високим вмістом селену є неефективними для використання їх як поглинального шару сонячного елемента. Натомість, результати для ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$ з низьким вмістом селену вказують на розширення спектрального діапазону поглинання, що повинно привести до підвищення ефективності роботи сонячного елемента на основі цих сполук (табл. 2).

Таблиця 2. Розраховані енергетичні параметри ТРЗ $CdTe_{1-x}Se_x$ з високим ($x = 15/16$) та низьким ($x = 1/16$) вмістом селену (a – оптимізовані параметри ґратки; E_g – ширина забороненої зони; E_{HH} – положення енергетичного рівня, що відповідає важкій дірці у точці Γ ; E_{LH} – положення енергетичного рівня, що відповідає легкій дірці у точці Γ ; Δ – енергія розщеплення в точці Γ ; m_{HH} , m_{LH} , m_{SO} , m_{CB} та μ^* – ефективні маси в точці Γ , що відповідають енергетичним рівням для важкої дірки, легкої дірки, спин-орбітального розщеплення та зведене значення ефективної маси, відповідно).

| Параметр | $Cd_{16}TeSe_{15}$ | $Cd_{16}Te_{15}Se$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| a , нм | 0.6397 | 0.6395 |
| E_g , еВ | 1.62 | 1.392 |
| E_{HH} , меВ | 0 | 0 |
| E_{LH} , меВ | -3.55 | -4.17 |
| Δ , меВ | 13.74 | 13.93 |
| m_{HH}^{GF}, m_e | 0.41 | 0.43 |
| m_{LH}^{GF}, m_e | 0.29 | 0.11 |
| m_{SO}^{GF}, m_e | 0.35 | 0.34 |
| m_{CB}^{GF}, m_e | 0.16 | 0.08 |
| μ^*, m_e | 0.12 | 0.07 |

Подано результати розрахунків пружних властивостей ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ та $CdTe_{1-x}Se_x$, визначені з використанням наближення Фойгта–Ройсса–Хілла. На основі аналізу коефіцієнта Пуассона та відношення модуля об'ємної пружності до модуля зсуву встановлено, що ТРЗ $CdSe_{1-x}S_x$ та $CdTe_{1-x}Se_x$ є пластичними матеріалами.

Використання як тильного контакту сонячного елемента сполук на основі металів Cu, Ag, Au приводить до необхідності дослідження трансформації електронного енергетичного спектра ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, який може формуватися на межі контакту поглинального шару і тильного контакту. Показано, що параметри кристалічної ґратки (a , V) лінійно зростають зі збільшенням радіуса атома елемента заміщення. Модуль об'ємного стиснення показує максимальне значення для зразка із заміщеннями атомів Cd на Ag, а ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$ демонструє значення, дуже близьке до "чистого" CdTe. Встановлено, що найменша оптична заборонена зона локалізована в центрі зони Бріллюена і повинна виявляти прямі оптичні переходи. Для всіх досліджуваних зразків рівень Фермі зміщується у валентну зону на 0.32–0.37 еВ. Енергія формування розрахована для $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ змінюється в інтервалі від 11.05 до 11.86 еВ.

За результатами дослідження електронної енергетичної структури розраховано абсолютне значення ефективної маси електрона ($0.82\text{--}0.99 m_0$) і дірки ($2.24\text{--}2.44 m_0$) для ТРЗ $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$. Для всіх досліджуваних сполук рухливість і провідність електронів більша ніж рухливість і провідність дірок ($|m_h^*/m_e^*| > 1$). Найбільше значення рухливості та електропровідності електронів відповідає $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Te}$. На основі електронної густини станів було отримано, що вершина валентного комплексу утворена p -станами Te та p -станами елементів Cd і X. Дно зони провідності в основному сформовано s - і p -станами елементів Cd і X.

Для дослідження оптичних властивостей ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.75}\text{Te}$, де $X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, використано комплексну діелектричну проникність $\epsilon(\hbar\omega)$. За допомогою співвідношення Крамерса–Кроніґа розраховано показник заломлення та коефіцієнт відбиття.

Шостий розділ «Електронний енергетичний спектр тонких напівпровідникових плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з газами» присвячено дослідженню електронного енергетичного спектра та оптичних параметрів тонкопліткових ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, а також для випадку взаємодії поверхні плівки з молекулами CO, NO₂ та H₂.

Показано, що енергетичні щілини, пов'язані з основними оптичними переходами ($\Gamma_8^v\text{--}\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v\text{--}\Gamma_6^c$), описуються квадратичною залежністю від вмісту сірки x в ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Визначено параметр прогину δ , що характеризує нелінійну залежність ширини забороненої зони від концентрації сірки ($\delta = 0.13$ ($\Gamma_8^v\text{--}\Gamma_6^c$) і 0.12 ($\Gamma_7^v\text{--}\Gamma_6^c$)). На основі значень енергетичних щілин, пов'язаних з переходами $\Gamma_8^v\text{--}\Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v\text{--}\Gamma_6^c$, розраховано параметр спин-орбітального розщеплення. Виявлено зменшення величини спин-орбітального розщеплення зі збільшенням концентрації сірки в ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Результати розрахунків взаємодії тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з CO-газом вказують на суттєву зміну значення ширини забороненої зони та спин-

орбітального розщеплення (рис. 9). Найбільший вплив адсорбції CO на величину спін-орбітального розщеплення виявлено для бінарної сполуки CdS (тобто концентрація $x=1$). Також розраховано енергію адсорбції CO на поверхні тонких плівок TPЗ CdSe_{1-x}S_x. Вона має від'ємне значення, що свідчить про екзотермічний процес адсорбції. Цей процес є найбільш енергетично вигідним в сполуки CdSe_{0.25}S_{0.75}.

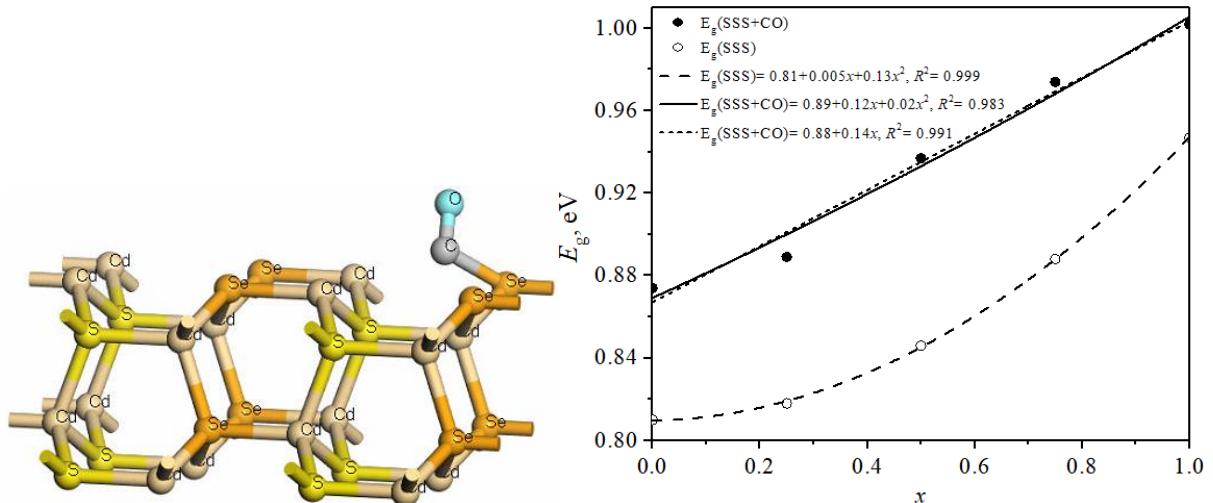


Рис. 9. Схематична структура тонкої плівки TPЗ CdSe_{0.5}S_{0.5} у випадку взаємодії з CO-молекулою (а) та концентраційна залежність ширини забороненої зони $E_g(x)$ для тонких плівок TPЗ CdSe_{1-x}S_x у випадку взаємодії з CO-молекулою та відсутності такої взаємодії (деталі апроксимації наводяться в легенді рисунку; R^2 позначає коефіцієнт детермінації).

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівок TPЗ CdSe_{1-x}S_x у разі їх взаємодії їх поверхні з молекулою H₂. Показано, що усі досліджувані комплекси TPЗ CdSe_{1-x}S_x у разі взаємодії з молекулою H₂ залишаються напівпровідниковими, але з меншим значенням ширини забороненої зони. Розраховане значення ширини забороненої зони таких комплексів демонструє наступну тенденцію: $E_g(\text{Se}+\text{H}_2) > E_g(\text{S}+\text{H}_2)$ (Se+H₂ – випадок взаємодії водню зі селеном, та S+H₂ – із сіркою).

Приведено розрахунки електронних енергетичних спектрів та оптичних параметрів тонких плівок TPЗ CdSe_{1-x}S_x у разі взаємодії їх поверхні з молекулою NO₂. У разі взаємодії з NO₂ спостерігаємо зсув рівня Фермі в зону провідності. Найбільший вплив адсорбції NO₂ на оптичну ширину забороненої зони виявлено для CdSe_{0.50}S_{0.50}. Отримане значення енергії адсорбції для тонкої плівки TPЗ CdSe_{1-x}S_x є додатнім, що вказує на ендотермічний процес. Абсолютне значення енергії адсорбції E_{ad} для CdSe_{0.75}S_{0.25} (для випадку, коли азот взаємодіє зі сіркою) і CdSe є найбільшим порівняно з іншими зразками. Значення розрахованих енергій адсорбції молекул проявляє наступну тенденцію: $E_{\text{ad}}(\text{S}+\text{H}_2) > E_{\text{ad}}(\text{Se}+\text{H}_2)$.

За результатами розрахунків електронних енергетичних діаграм та використанням співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано комплексну діелектричну функцію та показник заломлення тонких плівок (рис. 10) TPЗ

$\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для випадку взаємодії їх поверхні з молекулами CO , H_2 та NO_2 . Показано, що концентраційна залежність показника заломлення для довжини хвилі світла $\lambda = 500$ нм описується квадратичною функцією для випадку відсутності взаємодії на поверхні тонкої плівки. Виявлено, що в процесі взаємодії тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ із CO -газом показник заломлення зменшується для всіх концентрацій, за виключенням $x = 0.75$ (тобто ТРЗ $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$). Концентраційна залежність показника заломлення, розрахованого за довжини хвилі $\lambda = 500$ нм у разі взаємодії з молекулами H_2 та NO_2 , вказує на лінійне зменшення зі збільшенням концентрації сірки. Тип взаємодії $\text{H}(\text{N})$ з халькогеном (S або Se) не виявляє критичних розбіжностей у даних для показника заломлення, на відміну від поведінки електронної енергетичної структури.

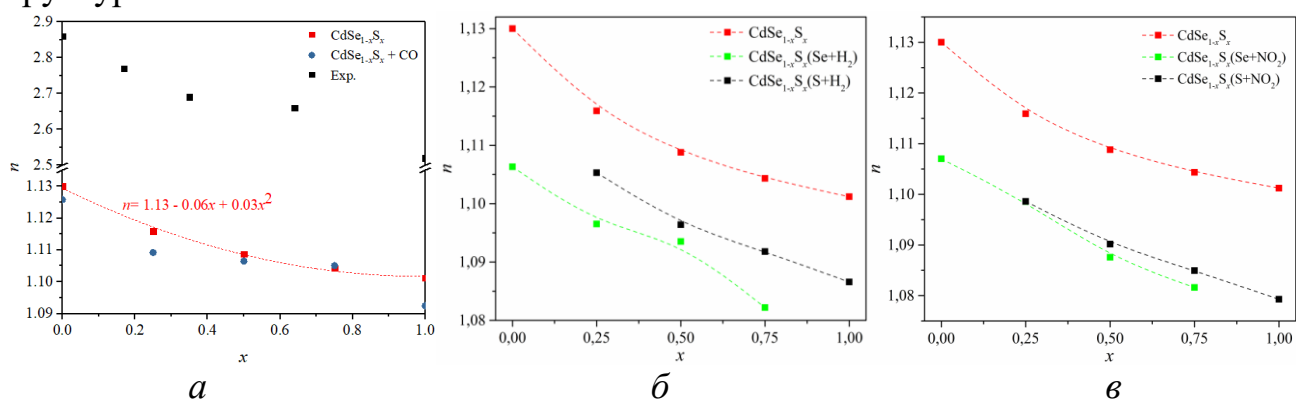


Рис. 10. Концентраційні залежності показника заломлення ($\lambda = 500$ нм) для тонких плівок ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$: *a* – випадок взаємодії поверхні тонкої плівки ТРЗ $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ з CO газом, *б* – з H_2 , *в* – з NO_2 (деталі на легенді до рисунку; *Exp.* на *a* – літературні відомості з [L. Zuala, P. Agarwal. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 162. P. 813–821 (2015).]).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Результати дослідження, викладені в дисертації, спрямовані на вирішення важливих наукових та прикладних проблем оптико-електронних систем. Зокрема, встановленню фізико-технологічних умов осадження твердих розчинів заміщення тонкоплівкових матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Визначено оптимальні композиційні співвідношення в ряді твердих розчинів заміщення для подальшого їх прикладного застосування. З'ясування шляхів підвищення ефективності сонячних елементів шляхом модифікації (легування, заміщення) активних елементів. Основні результати, отримані в результаті виконання дисертаційного дослідження, можна узагальнити в наступних положеннях:

1. Реалізовано синтез бінарних сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdTe , CdSe , CdS , ZnO , ZnO:Al , ZnO:Re , де $\text{Re} = \text{Cd+Cl}$; Cd+Eu+Cl ; Er+Cl ; Yb ; Tb ; Sm та Nd) та твердих розчинів заміщення на їх основі ($\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) методами квазізамкненого об'єму, ВЧ-магнетронного осадження та хімічного поверхневого осадження. Встановлено основні оптимальні фізико-технологічні

параметри для осадження плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ різними методами. Виявлено, що тонкі плівки, осаджені методом хімічного поверхневого осадження, потребують додаткової термічної обробки. Натомість плівки, осаджені методами квазізамкненого об'єму і ВЧ-магнетронного напилення, характеризуються значно кращою оптичною якістю порівняно з плівками, осадженими методом хімічного поверхневого осадження. Встановлено основні технологічні та температурні режими формування твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, які використовують як матеріали для поглинального шару та оптичного "вікна" сонячного елемента.

2. Запропоновано та реалізовано конструкцію системи сублімації в замкненому об'ємі, призначену для проведення технологічних процесів осадження матеріалів $A^{II}B^{VI}$, яка може бути використана для отримання фотоелектричних структур з варізонними активними шарами на основі твердих розчинів заміщення зазначених матеріалів з підвищеним коефіцієнтом корисної дії.

3. Запропоновано та реалізовано спосіб легування тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ рідкоземельними елементами. Зокрема, розроблену технологію легування тонких плівок апробовано на прикладі ZnO . Синтезовано тонкі плівки $ZnO:Re$. Проведено їх морфологічний та елементний аналіз. Встановлено елементний розподіл в тонких плівках.

4. Модифіковано метод хімічного поверхневого осадження тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Проведено синтез, структурний, елементний та морфологічний аналіз тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ з різним часом витримки. Встановлено, що незалежно від часу осадження вміст сірки x в тонкій плівці твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ становить 0.30(1).

5. Відпрацьовано оптимальні режими осадження тонких напівпровідникових плівок твердих розчинів заміщення методом квазізамкненого об'єму ($CdTe_{1-x}Se_x$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$). Виявлено зміну складу в тонких плівках порівняно із завантаженою шихтою, що може бути викликано нерівноважністю процесів осадження плівок. Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних характеристик осаджених плівок залежно від методу та технологічних умов осадження. Підтверджено формування методом КЗО напівпровідникових однофазних сполук $CdTe_{1-x}Se_x$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ за результатами рентгенівської дифракції.

6. Осаджено тонкі плівки твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$ та $CdSe_{1-x}S_x$ методом ВЧ-магнетронного напилення з різною концентрацією селену ($x=0, 0.25, 0.30, 0.75, 0.95$ та 1) та сірки ($x=0, 0.3, 0.4, 0.6$ та 1), відповідно. Виявлено, що тонкі плівки твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$ з вмістом Se менше $x \leq 0.3$ кристалізуються в кубічній структурі ($F-43m$), а зразки із вмістом

селену $x \geq 0.7$ – в гексагональній ($P6_3mc$). За результатами рентгенівської дифракції встановлено, що усі зразки твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ кристалізуються в структурі вюртциту ($P6_3mc$). Проведено структурний, елементний та морфологічний аналіз осаджених плівок. Встановлено компонентний розподіл елементів в тонкій плівці. Виявлено, що усі синтезовані тонкі плівки однофазні. Жодних домішок чи домішкових фаз не виявлено за результатами рентгенівської дифракції, рентген-флуоресцентного аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

7. Отримано спектральні залежності оптичних властивостей та енергетичних параметрів тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $ZnO:Al$ та $ZnO:Re$, осаджених методами квазізамкненого об'єму, ВЧ-магнетронного осадження та хімічного поверхневого осадження.

Отримано спектральні залежності оптичних властивостей тонких плівок $CdSe$ різної товщини (0.016–0.73 мкм), кристалізованих в кубічній структурі. Виявлено, що енергії одиночного осцилятора, енергії дисперсії, значення сили оптичного осцилятора та енергії Урбаха збільшуються зі зростанням товщини тонких плівок $CdSe$. Вперше оцінено залежність відношення густини носіїв заряду до ефективної маси носіїв для тонких плівок $CdSe$, кристалізованих у кубічній структурі. Виявлено, що збільшення товщини тонких плівок $CdSe$ приводить до зменшення відношення густини носіїв заряду до їх ефективної маси.

Визначено концентраційну залежність інтегральної величини пропускання та ширини забороненої зони для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Збільшення вмісту сірки в тонкій плівці твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ приводить до нелінійного зростання E_g з відхиленням вгору, що вказує на прояв ефекту Бурштейна-Мосса. Встановлено концентраційну залежність значення спин-орбітального розщеплення для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$. Виявлено зменшення величини спин-орбітального розщеплення під час переходу від монокристалічного зразка до тонкої плівки.

Вперше для тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ визначено компоненти стріли прогину. Виявлено, що найменший вклад в стрілу прогину вносить компонента, яка пов'язана з прогином в результаті ефекту об'ємної деформації (δ_{VD}). Визначальний вклад у значення стріли прогину для тонких плівок $CdSe_{0.7}S_{0.3}$ і $CdSe_{0.6}S_{0.4}$ ($x < 0.5$) вносить коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в ґратці твердого розчину заміщення (δ_{SR}), а для тонкої плівки $CdSe_{0.4}S_{0.6}$ ($x > 0.5$) – прогин пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в нерегулярному твердому розчині.

Досліджено спектральну залежність оптичних функцій тонких плівок твердих розчинів заміщення $CdTe_{1-x}Se_x$, кристалізованих в кубічній та

гексагональній структурах. Встановлено, що значення інтегральної величини оптичного пропускання є менше у кубічній фазі порівняно з гексагональною.

Вперше для тонких плівок $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, осаджених методом ВЧ-магнетронного напилення, визначено енергію одиночного осцилятора (E_0), енергію дисперсії (E_d), показник заломлення (n_0), моменти M_{-1} та M_{-3} оптичних спектрів, силу осцилятора (f) та відношення концентрації носіїв заряду до ефективної маси (N_c/m^*). Встановлено, що тонкі плівки $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$, кристалізовані в структурі вюртцит, володіють значенням (N_c/m^*) на порядок меншим порівняно з CdTe . Вперше показано, що в тонкій плівці $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.25$), кристалізованій у кубічній структурі, відношення (N_c/m^*) зростає ($6.04 \cdot 10^{48} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$) порівняно з CdTe ($4.47 \cdot 10^{48} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$).

Вперше для тонких плівок твердих розчинів заміщення $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1$), синтезованих методом квазізамкненого об'єму, у рамках моделі вільних електронів Друде визначено оптичну рухливість ($4.75 \cdot 10^{-62} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), питомий оптичний опір ($3.63 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), час релаксації ($8.76 \cdot 10^3 \text{ s}$), плазмову частоту ($2.16 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) та концентрацію носіїв заряду. Визначено значення ширини забороненої зони, яке становить $\sim 1.37 \text{ eV}$ (для $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$) і є значно меншим, як для бінарної сполуки CdTe ($\sim 1.39 \text{ eV}$) синтезованої аналогічним методом.

Визначено значення оптичної ширини забороненої зони (3.26 eV) для тонких плівок оксиду цинку з вмістом алюмінію $2.5 \text{ мас.}\%$, отриманих методом ВЧ-магнетронного осадження. Виявлено незначне зростання ширини забороненої зони порівняно з нелегованими плівками, що пояснюється проявом ефекту Бурштейна-Мосса. Виявлено збільшення енергії Урбаха для плівок ZnO:Al (86.32 meV) порівняно з нелегованими плівками ZnO . Вперше оцінено електронно-оптичні параметри з використанням моделі вільних електронів Друде (час релаксації ($1.68 \cdot 10^{-14} \text{ s}$), оптична рухливість ($6.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) та оптичний опір ($30 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)) для плівок ZnO:Al . Встановлено, що легування тонких плівок оксиду цинку алюмінієм приводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми.

Вперше проведено дослідження спектрів низькочастотного відбиття (в інтервалі $20\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ за кімнатної температури) для тонких плівок ZnO:Re . Встановлено, що в спектральному діапазоні вимірювання можуть мати місце внутрішньоіонні електронні збудження рідкоземельних компонентів.

8. Проведено комплексні дослідження електронного та фононного енергетичних спектрів матеріалів групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (CdTe , CdSe та CdS) за нормальних умов та дії за гідростатичного тиску. Вперше розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні тиску першого та другого порядку для прямозонних і непрямоzonних переходів та динаміку їх зміни. Виявлено, що залежність прямозонних переходів від тиску точніше описується кубічною залежністю. Натомість, параболічна залежність значення забороненої щілини від тиску характерна для непрямоzonних переходів. Застосування гідростатичного

тиску до матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ приводить до збільшення значення забороненої зони (параболічна залежність), що вказує на нижчу електропровідність за вищих тисків.

Вперше виявлено лінійне зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням гідростатичного тиску вище 30 ГПа для CdTe, що може бути спричинене “металізацією” зразка за надвисоких тисків. Екстраполяцією даних до нульового значення ширини забороненої зони було встановлено тиск “металізації”, який близький до 114 ГПа. Це не спостерігається в інших сполуках халькогенідів кадмію (CdSe та CdS).

Розраховано фононний спектр та частоти коливань атомів у кристалах CdTe, CdSe та CdS. Підтверджено, що на частоти LO- і TO-мод впливає відношення мас між катіоном та аніоном. Виявлено, що піки в спектрах комбінаційного розсіювання збільшуються з підвищенням температури. На основі фононного енергетичного спектра розраховано основні термодинамічні параметри та їх температурні залежності.

9. Проведено комплексні дослідження трансформації електронного енергетичного спектра, оптичних та механічних властивостей твердих розчинів заміщення групи $A^{II}B^{VI}$ ($CdSe_{1-x}S_x$, $CdTe_{1-x}Se_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$, де $X = Cu, Ag, Au$). Виявлено, що тверді розчини заміщення $CdSe_{1-x}S_x$, $CdTe_{1-x}Se_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ характеризуються прямою забороненою щільною, локалізованою у Γ точці зони Бріллюена. Встановлено генезис зони провідності та забороненої зони. Розраховано основні оптичні функції з використанням значення комплексної діелектричної проникності $\epsilon(\hbar\omega)$. За допомогою співвідношення Крамерса–Кроніга розраховано показник заломлення, коефіцієнт екстинкції, коефіцієнт відбиття, поглинання та оптичну провідність.

Пружні властивості твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ та $CdTe_{1-x}Se_x$ розраховано з використанням наближення Фойгта–Ройсса–Хілла. На основі аналізу коефіцієнта Пуассона та відношення модуля об’ємної пружності до модуля зсуву встановлено, що тверді розчини заміщення є пластичними матеріалами.

Вперше проведено розрахунки трансформації електронної енергетичної структури для $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$, де $X = Cu, Ag, Au$. Виявлено зміщення рівня Фермі у валентну зону на 0.32–0.37 eV для всіх зразків. Встановлено, що рухливість і провідність електронів більша, ніж рухливість і провідність дірок ($|m_h^*|/|m_e^*| > 1$) для $Cd_{0.75}X_{0.25}Te$. Найбільше значення рухливості та електропровідності електронів відповідає $Cd_{0.75}Cu_{0.25}Te$.

10. Вперше проведено комплексні дослідження трансформації електронного енергетичного спектра та оптичних параметрів тонкоплівкових твердих розчинів заміщення $CdSe_{1-x}S_x$ за нормальних умов та за взаємодії їх поверхні з молекулами CO, NO₂ та H₂. Концентраційна залежність основних оптичних переходів $\Gamma_8^v - \Gamma_6^c$ і $\Gamma_7^v - \Gamma_6^c$ описується параболічною залежністю від вмісту сірки

x у твердому розчині. Визначено параметр прогину δ та розраховано параметр спін-орбітального розщеплення.

Виявлено значний вплив взаємодії поверхні тонких плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ із молекулою CO на значення ширини забороненої зони та спін-орбітального розщеплення. За взаємодії тонких плівок із молекулою CO показник заломлення зменшується для всіх концентрацій, за винятком $x=0.75$.

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівкових твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою H_2 . Значення розрахованого значення забороненої зони таких комплексів свідчить про наступну тенденцію $E_g(\text{Se}+\text{H}_2) > E_g(\text{S}+\text{H}_2)$.

Вперше розраховано електронні енергетичні спектри та оптичні параметри тонких плівкових твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ при взаємодії їх поверхні з молекулою NO_2 . У разі взаємодії з NO_2 спостерігаємо зсув рівня Фермі в зону провідності. Значення розрахованої енергії адсорбції молекул демонструє наступну тенденцію: $E_{\text{ad}}(\text{S}+\text{H}_2) > E_{\text{ad}}(\text{Se}+\text{H}_2)$. Встановлено, що тип взаємодії $\text{H}(\text{N})$ з халькогеном (S або Se) не демонструє критичних розбіжностей у даних для показника заломлення, на відміну від поведінки електронної енергетичної структури.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз SCOPUS та/або Web of Science

1. Refractive index and optical dielectric function of $\text{CdTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ thin film obtained by quasi close-space sublimation method / **A. Kashuba**, H. Ilchuk, I. Semkiv, I. Kuno, N. Pokladok, N. Ukrainets // *Functional Materials*. 2023. Vol. 30, № 3. P. 332–337. (Q4) 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 $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ solutions / **A.I. Kashuba** // *J. Phys. Stud.* 2023. Vol. 27, № 2. P. 2601(7). (Q4) DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.27.2601>

3. Influence of metal atom substitution on the electronic and optical properties of solid-state $\text{Cd}_{0.75}\text{X}_{0.25}\text{Te}$ (X= Cu, Ag and Au) solutions / **A.I. Kashuba** // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, № 1. P. 92–101. (Q4) DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.92-101>

4. *Ab initio* studies of elastic properties of $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid state solution / I.V. Semkiv, **A.I. Kashuba**, H.A. Ilchuk, B. Andriyevsky, N.Yu. Kashuba, M.V. Solovyov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2023. Vol. 15, № 2. P. 02014(7). (Q3) 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). (Q2) URL: https://rjp.nipne.ro/2023_68_5-6/RomJPhys.68.204.pdf (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. (Q1) 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. (Q1) 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. (Q3) 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. (Q4) URL: <https://joam.inoe.ro/articles/first-principle-calculations-of-electron-phonon-optic-and-thermodynamic-properties-of-cdse-and-cds-crystals/fulltext> (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. (Q2) 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.

(Q4) 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. (Q1) DOI: <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 / **A.I. 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. (Q4) DOI: <https://doi.org/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. (Q4) DOI: <https://doi.org/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. (Q2) DOI: [10.3116/16091833/22/2/101/2021](https://doi.org/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 Cd₁₆Se₁₅Te solid state solution: first principles study / **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv // *Condensed Matter Physics*. 2021. Vol. 24, № 2. P. 23702-1–23702-10. (Q4) 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. (Q3) DOI: [https://doi.org/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. (Q2) <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. (Q4) URL: https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2021/1/nano_vol19_iss1_p0139p0146_2021.pdf (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. (Q3) DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1860538> (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення експериментальних досліджень спектрів оптичного пропускання, відбивання і поглинання, інтерпретація експериментальних результатів.)

21. Elastic properties of CdTe_{1-x}Se_x (x= 1/16) solid solution: First principles study/ H.A. Ilchuk, D.V. Korbutyak, **A.I. Kashuba**, B. Andriyevsky, I.M. Kupchak, R.Y. Petrus, I.V. Semkiv // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2020. Vol. 23, № 4. P. 355–360. (Q3) DOI: <https://doi.org/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. (Q4) URL: https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2020/1/nano_vol18_iss1_p059p075_2020.pdf (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 / Н. Ілчук, Е. Зміювська, Р. Петрус, І. Семків, І. Лопатинський, **А. Кашуба** // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, № 1. P. 01027-1 (4pp). (Q3) DOI: [https://doi.org/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, Н.А. Ілчук, V.M. Sklyarchuk, **А.І. Кашуба**, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiovskaya // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2018. Vol. 10, № 6. P. 06042 (5pp). (Q3) DOI: [https://doi.org/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 фахових наукових виданнях України

25. Pressure effect on the electronic spectra of CdTe crystal calculated by DFT / **А.І. Кашуба**, I.V. Semkiv, Н.А. Ілчук, R.Y. Petrus // *Вісник Львівського університету. Серія: фізична*. 2022. Вип. 59. P. 3–14. DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.59.2022.3> (Категорія Б) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок енергетичних діаграм, встановлення залежностей енергетичних рівнів від тиску, інтерпретація теоретичних розрахунків.)

26. 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. Ілчук, Е.О. Височанська, В.М. Кордан, Р.Ю. Петрусь // *Наукові нотатки*. 2022. Вип. 74. С. 94–101. (Категорія Б) DOI: <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.)

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

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

С. 3–15. (**Категорія Б**) 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.)

29. 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. (**Категорія Б**) DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.60.2023.101> (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, проведення осадження тонких плівок, інтерпретація експериментальних вимірювань.)

Патенти України

30. Пат. № 143137 Україна, МПК H01L 27/14 (2006.01). Система сублімації в замкнутому 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.)

31. Патент на корисну модель України. Датчик температури / Кашуба А.І., Франів А.В., Куньо І.М., Бовгира О.В. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. – № u201911253; заявл. 19.11.2019; опубл. 12.05.2020, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, проводив експериментальні дослідження.)

Розділи монографії

32. Directional Synthesis of CdX (X= S, Se, and Te) Thin Films for Solar Cell Application / H.A. Pchuk, 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

33. Multifunctional materials for electronics based on cadmium chalcogenides thin films: колективна монографія / H. Pchuk, R. Petrus, I. Semkiv, **A. Kashuba**. – Lviv: Publishing house "Levada", 2021. 162 p.; ISBN: 978-617-8070-03-8 (Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, узагальнено оптично-електронних властивостей тонких плівок халкогенідів кадмію.)

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

Publishing, 2021. 136 p. ISBN: 978-620-3-58280-2 (*Особистий внесок здобувача: брав участь у постановці задачі, узагальнено оптичних властивостей тонких плівок халькогенідів кадмію.*)

35. Physical properties of layered crystals with cation substitution / **A. Kashuba**. – Beau Bassin, Mauritius: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 57 p. ISBN: 978-613-9-99285-0

Матеріали конференцій, індексовані SCOPUS та/або Web of Science

36. **Kashuba A.**, Kushnir O., Ilchuk H., Andriyevsky B., Semkiv I., Petrus R. *Ab initio* calculations of electronic band structure, optical and elastic parameters of solid-state CdTe–CdSe solutions // Electronics and information technologies : proceedings of 2021 IEEE 12th International conference ELIT (Lviv, Ukraine, May 19–21, 2021). – 2021. – С. 154–158. (*Scopus*) DOI: 10.1109/ELIT53502.2021.9501155 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок пружних постійних, інтерпретація теоретичних розрахунків.*)

Матеріали та тези доповідей на конференціях

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

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

39. **Kashuba A.I.**, Andriyevsky B., Ilchuk H.A., Semkiv I.V., Kashuba N.Y. Optical gap bowing parameter and spin-orbit splitting in CdSe_{1-x}S_x ultra-thin films // Abstract Book of International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2023) (16-19 August 2023, Bukovel, Ukraine). – 2023. – P. 366. (*Особистий внесок здобувача: проведення осадження тонких плівок, вимірювання та обробка результатів вимірювань.*)

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

41. **Kashuba A.I.**, Andriyevsky B. Growth and crystal structure of CdTe_{1-x}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.)

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

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

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

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

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

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

48. Ilchuk H, Petrus R., Semkiv I., **Kashuba A.** Optical properties of $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films obtained by the quasi close-space sublimation method // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.).

– 2021. – P. 52–53. (*Особистий внесок здобувача: проведення аналізу оптичних вимірювань.*)

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

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

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

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

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

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

55. **Kashuba A.**, Andriyevsky B., Semkiv I., Ilchuk H., Petrus R., Pershyna S. Electron and phonon spectra of CdSe and CdS crystals // Materials science and surface engineering (MSSE2021): proceedings international young scientists conference (22–

24 September 2021, Lviv, Ukraine). – 2021. – P. 64–67. (*Особистий внесок здобувача: проведення теоретичних розрахунків та аналіз результатів.*)

56. **Kashuba A.** Effect of Al doping on the optical band gap of ZnO thin film // Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених (Суми, 19–23 квітня 2021р.). – 2021. – P. 56–57.

57. **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.*)

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

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

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

61. Petrus R., Ilchuk H., **Kashuba A.**, Semkiv I., Ukrainets N. Growth, crystal structure and optical properties of CdTe_{1-x}Se_x thin films prepared by quasi close-space sublimation method // Electronic processes in organic and inorganic materials: abstracts of the XII International conference (1–5 June 2020, Kamianets-Podilskyi). – 2020. – P. 78. (*Особистий внесок здобувача: проведення синтезу та оптичних вимірювань.*)

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

63. 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. – Р. 330. (*Особистий внесок здобувача: проведення синтезу, оптичних вимірювань та теоретичних розрахунків.*)

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

Анотація

Кашуба А.І. Трансформація електронного та фононного енергетичного спектру в тонкоплівкових матеріалах групи $A^{II}B^{VI}$. – Рукопис.

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

У дисертації розв'язана актуальна задача з напівпровідникового матеріалознавства, фізики і технології поверхні, яка стосується синтезу, модифікації та оптико-електронних досліджень тонкоплівкових матеріалів з метою їх використання у сонячних елементах та сенсорній техніці. Структурні, оптичні, фононні та електронні властивості тонких плівок матеріалів групи $A^{II}B^{VI}$ залежить від методу осадження, легувальної домішки чи заміщеної компоненти. Залежно від методу осадження тонкі плівки халькогенідів кадмію (CdSe, CdS) можуть кристалізуватись у кубічній та гексагональній структурах. Легування або заміщення в цих сполуках ($CdTe_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}S_x$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$) приводить до формування тонких плівок різної кристалічної структури, що залежить від методу осадження та вмісту заміщеної компоненти. Ураховуючи, що як активний шар сонячного елемента бажана лише кубічна структура поглинального шару, яка є фотоактивною та може перетворювати світло у фотострум, постає перша проблема, яка розглядається в роботі. А саме, осадження тонких плівок $CdTe_{1-x}Se_x$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, кристалізованих у кубічній структурі. Іншою проблемою, яка виникає в сонячних елементах, є неузгодженість ґраток між шарами CdTe і CdS. Ця неузгодженість призводить до виникнення фотоструму, який негативно впливає на роботу та ефективність сонячного елемента. У результаті виникає проблема зменшення такої неузгодженості ґраток між поглинальним шаром та емітером. Цю проблему можливо вирішити шляхом використання $CdTe_{1-x}Se_x$ як поглинального шару, а як емітера – $CdSe_{1-x}S_x$.

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, абсорбція, 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. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.18 – physics and chemistry of the surface. – 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 behavior 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.

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.