

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

СОЗАНСЬКИЙ МАРТИН АНДРІЙОВИЧ

УДК 546.05: 546.47: 546.22: 546.23

**СИНТЕЗ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ І ЦИНК СЕЛЕНІДУ
ТА СТРУКТУРИ НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України
Ятчишин Йосип Йосипович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України
Барчій Ігор Євгенович,
Ужгородський національний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Аксельруд Лев Гершевич,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться «01» лютого 2017 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий «27» грудня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Плівки цинк сульфїду (ZnS) і цинк селенїду (ZnSe) належать до групи напівпровідників типу $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, які є основною складовою частиною фоточутливих елементів електронних пристроїв. Робота таких елементів базується на гетеропереходах ZnS/CdS, ZnSe/Ag₂S, ZnS/Si та ін. Параметри та технічні характеристики цих пристроїв визначаються властивостями плівок і умовами виготовлення гетеропереходів. Плівки цинк сульфїду та цинк селенїду можна широко застосувати при виготовленні світловипромінюючих діодів, оптичних детекторів, недорогих тонкоплівкових сонячних батарей та інших оптоелектронних пристроїв.

Аналітичний огляд науково-технічної літератури показує, що протягом останніх років ведуться інтенсивні наукові дослідження для заміни токсичних кадмій-вмісних плівок нетоксичними аналогами при збереженні ефективності фотоперетворюючих елементів. Плівки цинк сульфїду і цинк селенїду для такої заміни є найперспективнішими.

Плівки халькогенїдів цинку можуть бути отримані багатьма різними методами. Всі вони, окрім своїх переваг, мають і ряд недолїків. Серед основних – технологїчна складність, висока вартість та енергозатратність, необхідність використання високих температур і тисків, невідтворюваність стехіометричного складу плівок і їхніх фізичних властивостей.

Одним з найперспективніших способів отримання плівок є хїмічне осадження (ХО) з водних розчинів. Цей метод добре підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах, бо є технологїчно простим і дешевим. Синтез плівок ZnS і ZnSe методом ХО дозволяє контролювати багато параметрів, а саме: концентрацію цинк-вмісної солі, халькогенїзуючого та комплексоутворюючого реагента, а також температуру і час осадження. Отримані цим способом плівки повністю відповідають вимогам для застосування у фоточутливих елементах.

Розроблення наукових основ синтезу суцільних напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe простим і відтворюваним методом, який повинен задовольняти економічні та екологічні аспекти виробництва і забезпечувати високу якість матеріалу є важливим і актуальним науковим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі аналітичної хїмії Інституту хїмії та хїмічних технологій Національного університету «Львівська політехніка». Тематика досліджень пов'язана з науковим напрямом кафедри “Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів” (номер державної реєстрації 0113U005264). Робота координується Науковою радою НАН України з проблеми “Неорганїчна хїмія”. Частина досліджень дисертаційної роботи використана для виконання робіт в межах гранту НАТО G4687 “New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites”.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення оптимальних умов синтезу тонких плівок цинк сульфїду та цинк селенїду з водних розчинів, створення на їхній основі твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$ і ZnS_xSe_{1-x} і структур з подвійних шарів ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS,

ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S, які можуть бути використані для плівкових фоточутливих елементів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- методом хімічного осадження синтезувати тонкі плівки ZnS та ZnSe з водного розчину цинк-вмісної солі;
- визначити морфологію поверхні, товщину, оптичні і структурні параметри отриманих покриттів та встановити вплив на них природи комплексоутворюючого реагента;
- визначити оптимальні умови ХО напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe;
- визначити основні кінетичні параметри та ефективні енергії активації процесів ХО плівок ZnS і ZnSe;
- отримати плівкові тверді розчини Cd_xZn_{1-x}S і ZnS_xSe_{1-x} та структури на основі тонких плівок ZnS і ZnSe на напівпровідникових підкладках;
- дослідити структурні, оптичні та морфологічні параметри одержаних твердих розчинів Cd_xZn_{1-x}S, ZnS_xSe_{1-x} і структур: ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S;
- провести квантово-хімічне моделювання реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe та на основі порівняння з експериментальними даними, запропонувати хімізм процесу.

Об'єкт дослідження: хімічні системи з комплексом функціональних властивостей; синтез напівпровідникових плівок цинк сульфіді і цинк селеніді; створення плівкових твердих розчинів та структур з подвійних шарів; структурні, оптичні та морфологічні властивості отриманих матеріалів.

Предмет дослідження: напівпровідникові плівки ZnS та ZnSe; методи синтезу плівок; тверді розчини та структури на основі одержаних плівок та їхні властивості.

Методи дослідження: для отримання тонких напівпровідникових плівок цинк сульфіді та цинк селеніді використовували хімічне осадження; для дослідження структури плівок – рентгенівську дифракцію (дифрактометр ДРОН 3.0); для дослідження оптичних характеристик тонких плівок – оптичну спектроскопію (спектрофотометр Lambda 25 (Perkin-Elmer)); для дослідження морфології поверхні – скануючу електронну (растровий електронний мікроскоп PEM-106И) та атомно-силову (атомно-силовий скануючий зондовий мікроскоп Solver P47 PRO) мікроскопію; для дослідження елементного складу плівок – рентгенівську спектроскопію (растровий електронний мікроскоп PEM-106И із системою мікроаналізу) та рентгено-флуорисцентний аналізатор Expert-3L; для вимірювання товщини плівок – профілометрію (профілометр DEKТАК ІІА (SLOAN)); для дослідження вмісту цинку в отриманих покриттях – інверсійну вольтамперометрію (вольтамперометричні аналізатори АКВ-07 МК і Та-Lab). Для досліджень кінетичних закономірностей реакцій синтезу – метод молекулярно-абсорбційного аналізу (спектрофотометр Xion-500 (Dr. Lange)).

Наукова новизна одержаних результатів. Розвинуто науковий напрям синтезу тонких плівок цинк сульфіді і цинк селеніді методом хімічного осадження з водного розчину цинк-вмісної солі. Вивчено вплив природи комплексоутворюючих реагентів: тринатрій цитрату, натрій гідроксиду, суміші амоній гідроксид/гідразин гідрат на фазовий склад, структурні, оптичні та

морфологічні властивості синтезованих плівок, на основні кінетичні параметри і значення ефективних енергій активації процесу ХО. Розроблено і захищено патентом України на корисну модель спосіб одержання тонких плівок цинк сульфідів. Використано метод інверсійної вольтамперометрії для визначення маси цинку у тонких плівках цинк сульфідів і цинк селенідів. Встановлено залежність маси цинку в плівках ZnS і ZnSe від концентрації реагентів, тривалості та температури синтезу. На основі отриманих даних визначено оптимальні параметри синтезу плівок ZnS і ZnSe. Вперше проведено квантово-хімічне моделювання можливих шляхів перебігу реакцій синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe та на основі порівняння отриманих результатів з експериментальними даними запропоновано хімізм процесу.

Практичне значення одержаних результатів. Вдосконалено метод хімічного осадження для синтезу тонких плівок цинк сульфідів та цинк селенідів з водного розчину цинк-вмісної солі.

Виготовлено плівкові тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}S$ і ZnS_xSe_{1-x} та структури ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S на основі напівпровідникових плівок цинк сульфідів та цинк селенідів, отриманих хімічним осадженням.

Показано, що використання хімічного осадження спрощує процес виготовлення фоточутливих структур і може стати основою для їхнього масового виробництва.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи, що складають її сутність, отримані особисто здобувачем.

Синтез плівок цинк сульфідів та цинк селенідів здійснено разом з к.х.н., доц. кафедри аналітичної хімії Шаповалом П.Й. Оптичні дослідження проведено сумісно з к.т.н., асист. каф. напівпровідникової електроніки Шпотнюком М.В. у Національному університеті «Львівська політехніка». Квантово-хімічні моделювання проведено сумісно з науковим співробітником каф. аналітичної хімії Ковальським Я.П. у Національному університеті «Львівська політехніка».

Науковці, разом з якими проводились структурні та морфологічні дослідження, є співавторами публікацій, де викладено результати дисертаційної роботи.

У плануванні та обговоренні результатів досліджень брав участь науковий керівник д.х.н., проф. Ятчишин Й.Й. Консультації щодо функціональних властивостей одержаних плівок та властивостей структур надав к.х.н., доц. Шаповал П.Й.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертації представлялись, обговорювались та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій: VI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2014» (Харків, 2014 р.), XIX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014 р.), III Всеукраїнської науково-практичної конференції «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2014 р.), VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2015» (Харків, 2015 р.), VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015 р.), XIII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпропетровськ, 2015 р.), XV Всеукраїнської

наукової конференції «Львівські хімічні читання - 2015» (Львів, 2015 р.), XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015 p.), Київської конференції з аналітичної хімії "Сучасні Тенденції 2015", (Київ, 2015 р.), III Міжнародної конференції молодих вчених «Chemistry and Chemical Technology 2015» (Lviv, 2015 p.), VIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2016» (Харків, 2016 р.), XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2016 p.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у фахових вітчизняних та індексованих у зарубіжних наукометричних базах даних журналах, 1 статтю в іншому виданні України, 12 тез доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях, отримано 1 деклараційний патент України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел з 136 найменувань. Зміст основної частини викладений на 129 сторінках друкованого тексту, містить 29 таблиць, 89 рисунків. Загальний обсяг дисертації 146 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано вибір та актуальність теми, визначено мету, об'єкт та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, представлено відомості про реалізацію й апробацію роботи, структуру дисертації.

У першому розділі подано діаграми стану подвійних систем Zn–S і Zn–Se та наведено кристалографічні характеристики сполук, які в них утворюються. Проведено огляд літературних джерел, в яких описують відомі способи одержання тонких плівок цинк сульфідів та цинк селенідів. Порівняння характеристик та аналіз відомих методів одержання плівок ZnS та ZnSe дозволило вибрати як спосіб синтезу цих продуктів метод ХО, значними перевагами якого є:

- недороге обладнання та початкові реагенти;
- проведення процесу за температур, нижчих 100 °С і атмосферному тиску;
- можливість отримувати тонкі плівки (30-200 нм) з високим коефіцієнтом пропускання (33 – 85 %);
- морфологічна однорідність та низька поверхнева дефектність покриттів;
- можливість осаджувати плівки на великі площі.

Проведено опис фоточутливих структур на основі тонких плівок ZnS і ZnSe, наведено огляд їхніх специфічних фізичних властивостей, показано перспективи їхнього практичного використання в побуті та техніці.

У другому розділі описано методики синтезу та дослідження фізичних властивостей тонких напівпровідникових плівок ZnS та ZnSe. Для синтезу плівок цинк сульфідів та цинк селенідів використано розчини солі цинк хлориду (ZnCl₂). Джерелом іонів S²⁻ був розчин тіосечовини ((NH₂)₂CS), іонів Se²⁻ – порошкоподібний селен (Se). Для ХО плівок ZnS як комплексоутворюючі реагенти використано: тринатрій цитрат (Na₃C₆H₅O₇, тринатрій-2-гідроксипропан-1,2,3-трикарбонат), натрій гідроксид (NaOH) та суміш – амоній гідроксид/гідразин гідрат (NH₄OH/N₂H₄·H₂O),

для ХО плівок ZnSe: натрій гідроксид (оскільки, з іншими комплексоутворюючими реагентами замість очікуваних плівок швидко утворювався осад цинк селеніду). Всі початкові речовини за ступенем чистоти відповідали класифікації «хч». Процес хімічного осадження проводили зануренням попередньо підготовлених скляних підкладок (24×24 мм) у робочий розчин (за температур 50-90 °С). Постійність температури підтримували регулятором температури з точністю ± 1 °С та вимірювали лабораторним термометром. Після закінчення ХО підкладки виймали, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

Для проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів отримували зразки 5-кратним пошаровим осадженням плівок з наступним їхнім відокремленням від поверхні підкладок. Рентгенофазовий аналіз проводили порівнянням дифрактограм синтезованих плівок з теоретичними дифрактограмами відомих сполук ZnS, ZnSe та ін. Рентгеноструктурний аналіз проводили методом Рітвельда за допомогою пакету програм FullProf. Дифрактограми зразків отримували на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3.0 (випромінювання $\text{Cu } K_{\alpha}$ -) у Львівському національному університеті ім. Івана Франка.

Морфологію поверхні та елементний склад плівок досліджували за допомогою скануючого растрового електронного мікроскопа PEM-106И (Selmi) із системою мікроаналізу та атомно-силового скануючого зондового мікроскопа (АСМ) Solver P47 PRO (NT-MDT) у Львівському національному університеті ім. Івана Франка. АСМ-дослідження проводили напівконтактним і контактним методами з частотою сканування 1 Гц, з використанням кремнієвого зонду типу NSG 10 А з радіусом кривизни вістря 10 нм. Обробку експериментальних даних і розрахунків параметрів морфології поверхні здійснювали за допомогою програмного пакету Image Analysis 2 (NT-MDT).

Оптичні спектри поглинання-пропускання плівок ZnS і ZnSe одержано за допомогою спектрофотометра Lambda 25 (Perkin-Elmer). Їхню товщину виміряно профілометром DEKТАК ІА (SLOAN). Дослідження здійснено на НВП “Карат”.

Визначення вмісту цинку в отриманих плівках проводили методом інверсійної вольтамперометрії (аналізатори АКВ-07 МК і Та-Lab).

Для виготовлення плівкових твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ і $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ використовували робочі розчини, що містили одночасно іони відповідно Cd^{2+} і Zn^{2+} та S^{2-} і Se^{2-} .

Для виготовлення композиційних структур ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S використовували плівки цинк сульфідів та цинк селенідів, одержані ХО зануренням в робочий розчин кремнієвих і скляних підкладок з попередньо нанесеними плівками ZnO, ZnS, CdS, HgS, CuS, Ag₂S.

Для моделювання проміжних стадій реакцій та геометричних параметрів реакційноздатних комплексів напівемпіричними методами квантової хімії під час синтезу плівок ZnS і ZnSe використано метод PM7 в пакеті програм MOPAC 2012.

У третьому розділі представлено результати експериментів, встановлено вплив природи комплексоутворюючого реагента на структурні, оптичні і морфологічні

властивості плівок, відображено кінетичні закономірності процесу осадження плівок цинк сульфід та цинк селенід.

Структурні властивості. Встановлено фазовий склад синтезованих зразків рентгенофазовим аналізом (рис.1).

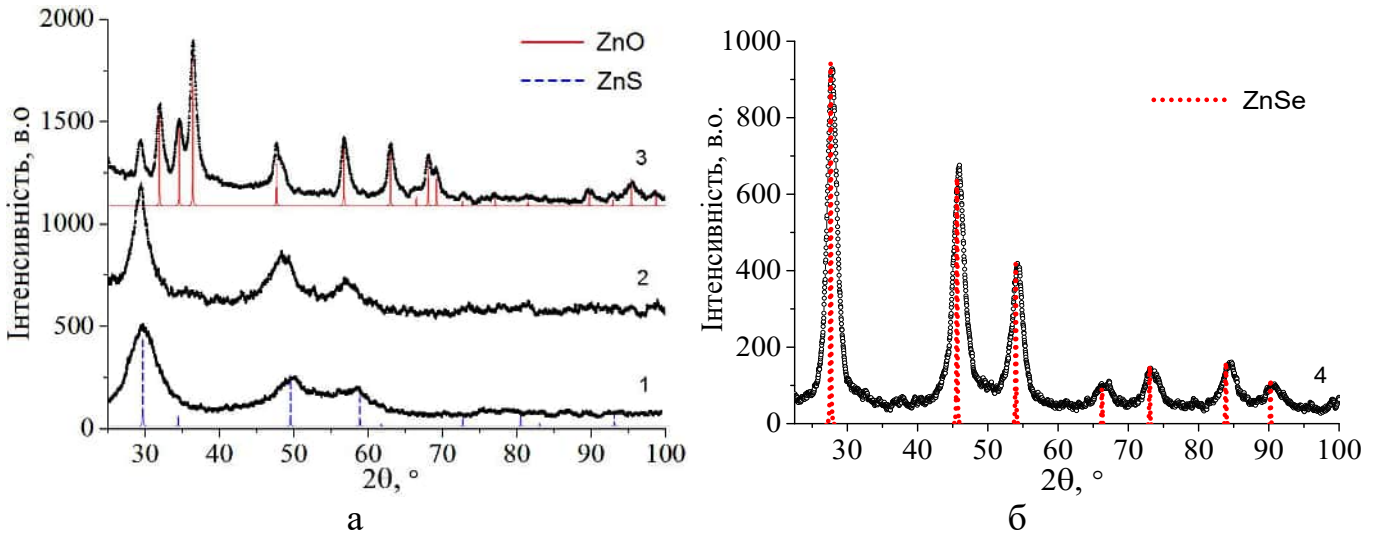


Рис. 1. Експериментальні профілі дифрактограм плівок ZnS (а) і ZnSe (б), отриманих з різними комплексоутворюючими реагентами (1 – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; 2, 4 – NaOH ; 3 – $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та їх порівняння з лініями теоретичних дифрактограм ZnS, ZnSe і ZnO.

Для плівок ZnS, одержаних з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і NaOH як комплексоутворюючих реагентів, встановлено присутність лише сполуки ZnS у кубічній модифікації без видимих домішок інших фаз. До складу плівок, отриманих з використанням $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, входить кубічна фаза ZnS і значна кількість гексагональної модифікації ZnO.

Для плівок ZnSe, виготовлених з використанням комплексоутворюючого реагента NaOH , визначена присутність фази, яка належить сполуці ZnSe у кубічній модифікації.

Кристалографічні характеристики сполук в отриманих плівках наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук у плівках, отриманих з використанням різних комплексоутворюючих реагентів

Плівка	Комплексу- ючий реагент	Фази у плівці	Струк- турний тип	Символ Пірсона	Просто- рова група	Параметри комірки	
						<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
ZnS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	ZnS	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0.5373(2)	–
ZnS	NaOH	ZnS	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0.5323(2)	–
ZnS	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZnS	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0.5202(1)	–
		ZnO	ZnO	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0.32473(3)	0.52026(6)
ZnSe	NaOH	ZnSe	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0.5652(1)	–

Оптичні властивості. На рис. 2 наведено спектри оптичного пропускання плівок, які свідчать про наявність у всіх зразках сполук ZnS або ZnSe.

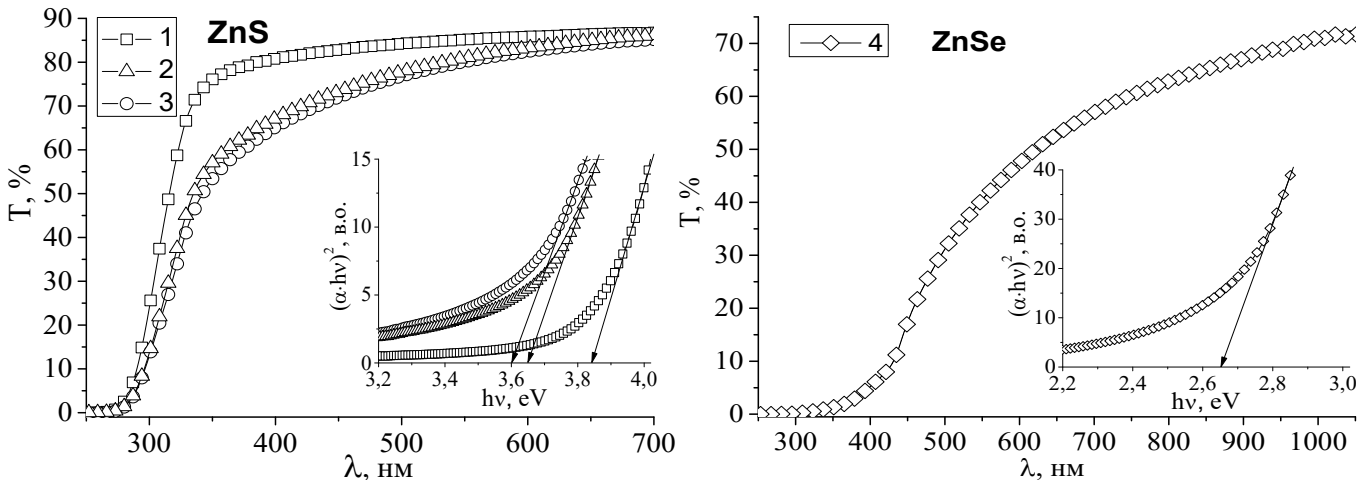


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання плівок ZnS і ZnSe (вставки – спектральні залежності поглинання у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ з різними комплексоутворюючими реагентами (1 – $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; 3 і 4 – NaOH).

Спектри пропускання тонких плівок ZnS, синтезованих з використанням різних комплексоутворюючих реагентів, показують переважаче поглинання біля 300 нм, проте характер його зміни різний. Для плівок, осаджених за присутності $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, крива 1), є стрімкіший вихід оптичного пропускання на насичення, а для плівок, осаджених за присутності $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і NaOH – перехід від області краю фундаментального оптичного поглинання до ділянки насичення є плавнішим і менш вираженим (рис. 2, криві 2,3). Для плівки ZnSe, синтезованої з використанням комплексоутворюючого реагента NaOH , переважаче поглинання спостерігається в області 450 нм (рис 2, крива 4) з плавним виходом оптичного пропускання на насичення.

Спектральні залежності поглинання плівок ZnS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ (рис. 2, вставка) показали наявність краю фундаментального поглинання. Оптична ширина забороненої зони (визначеної як точка перетину дотичної до лінійної ділянки залежності $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ та осі абсцис) складає 3.60 eV і 3.65 eV для плівок ZnS, отриманих з використанням натрій гідроксиду і тринатрій цитрату, відповідно. Для плівок, синтезованих з використанням амоній гідроксиду і гідрозин гідрату, спостерігається зсув краю поглинання у високоенергетичну область, а значення оптичної ширини забороненої зони зростає до 3.84 eV. Причиною такої спектральної залежності та зростання оптичної ширини забороненої зони є наявність у плівках значної кількості цинк оксиду, який виявлений рентгеноструктурним аналізом і різна об'ємна структура поверхні плівок, встановлена в результаті досліджень морфології поверхні.

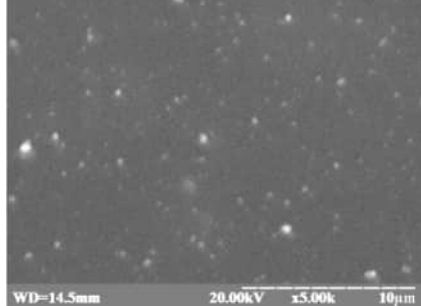
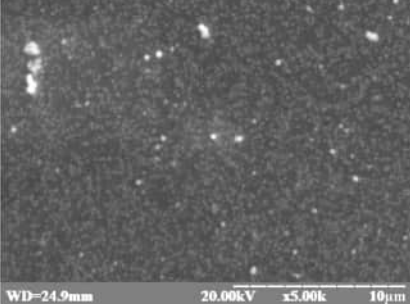
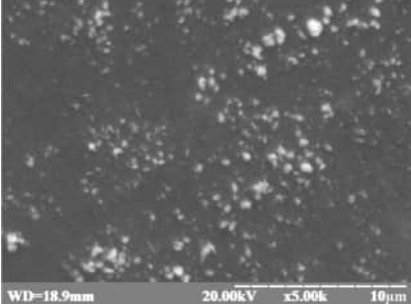
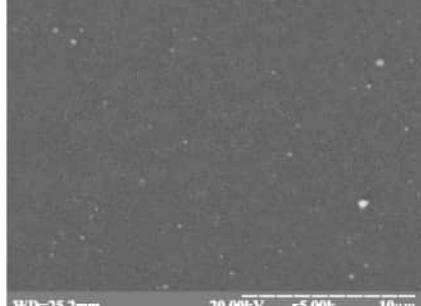
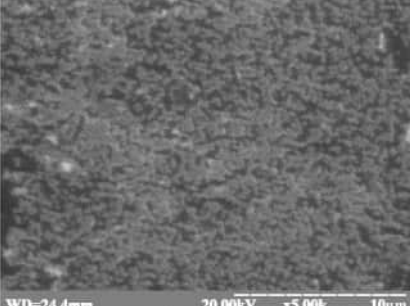
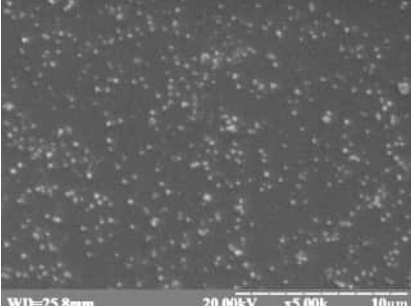

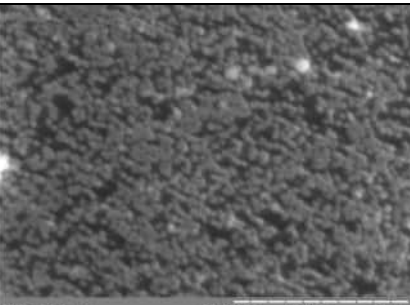
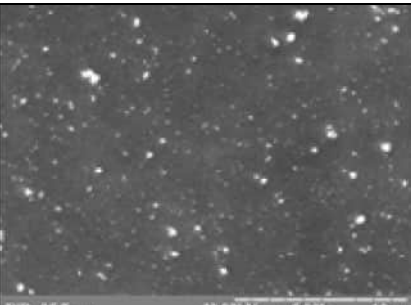
Для плівок ZnSe спектральна залежність поглинання також вказує на наявність краю фундаментального поглинання. Оптична ширина забороненої зони, в цьому випадку, локалізована в області 2.65 eV і є значно менша, ніж для синтезованих плівок з ZnS.

Морфологічні властивості. Дослідження морфології поверхонь плівок ZnS і ZnSe отриманих на скануючому електронному мікроскопі, з використанням різних комплексоутворюючих реагентів, показують, що вони є однорідними, суцільними і повністю покривають поверхню підкладки (табл. 2, 3).

Поверхня плівок ZnS, синтезованих з тринатрій цитратом, є гладкою з малою кількістю поверхневих дефектів. У разі використання натрій гідроксиду на поверхні плівок ZnS наявні зерна, що мають форму близьку до сферичної та незначні включення іншої фази. У плівках, одержаних за присутності амоній гідроксиду і гідразин гідрату, видно також сферичні частинки, які за розміром поступаються зернам ZnS, отриманим з NaOH та включення ZnO, що містяться по всій поверхні зразків.

Таблиця 2

Морфологія поверхні плівок ZnS, одержаних з різними концентраціями комплексоутворюючих реагентів.

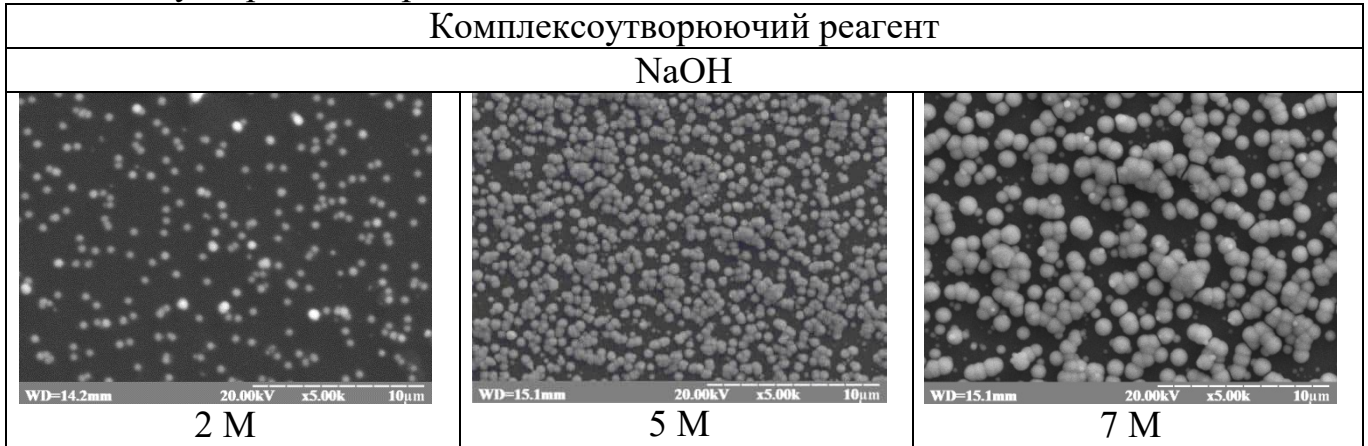
Комплексоутворюючий реагент		
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 0.03 M	 0.4 M	 0.2 M/1.4 M
 0.04 M	 1.6 M	 0.8 M/0.8 M
 0.07 M	 2.4 M	 1.4 M/0.2 M

Морфологія поверхні плівок ZnSe, отриманих з використанням NaOH, показує наявність близьких до сферичних кристалічних зерен, що робить їх схожими до поверхонь плівок ZnS, отриманих з використанням того ж NaOH. Це може вказувати

на однаковий характер утворення зародків і ріст плівок ZnS і ZnSe в процесі їхнього осадження з однаковим комплексоутворюючим реагентом.

Таблиця 3

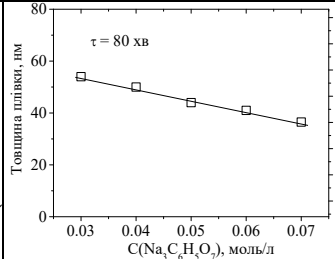
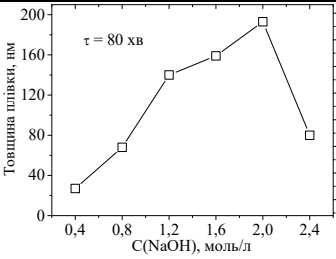
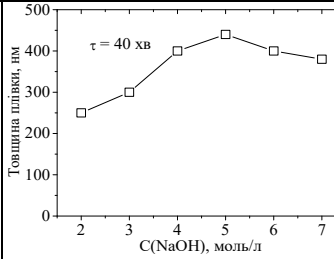
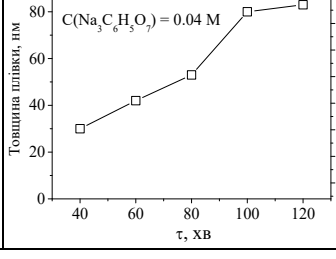
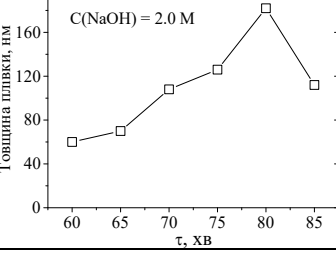
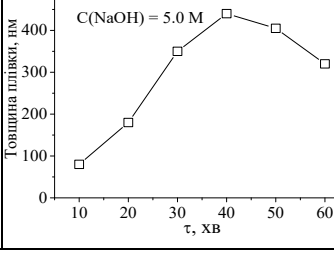
Морфологія поверхні плівок ZnSe, одержаних з різними концентраціями комплексоутворюючого реагента



Товщина плівок. З вимірювань товщини плівок ZnS, осаджених з $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (табл. 4), видно практично лінійне її зростання до 83 нм зі збільшенням тривалості осадження та лінійне зменшення товщини від 54 до 37 нм зі збільшенням концентрації $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Таблиця 4

Залежність зміни товщини плівок ZnS від тривалості осадження і концентрації комплексоутворюючого реагента.

	Плівка, комплексоутворюючий реагент		
	ZnS, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	ZnS, NaOH	ZnSe, NaOH
Вплив концентрації комплексоутворюючого реагента			
Вплив тривалості осадження			

Вимірювання товщини плівок ZnS, осаджених з NaOH, показує її зростання до ~190 нм зі збільшенням тривалості осадження до 80 хв. Далі, внаслідок руйнування верхнього шару плівок і вимивання сферичних частинок ZnS в об'єм робочого розчину, товщина плівок зменшується до 112 нм.

Аналогічно, зі збільшенням концентрації натрій гідроксиду від 0.4 М до 2.0 М товщина плівки зростає до 193 нм, поряд із збільшенням розмірів частинок цинк сульфід. Подальше збільшення концентрації NaOH приводить до зменшення середньої товщини плівок (~80 нм).

Результати вимірювання товщин плівок ZnS, осаджених з $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не наведено через суттєві відмінності по всій поверхні зразка, внаслідок включень фази ZnO, що утворюється одночасно з ZnS в процесі синтезу.

Товщина плівок ZnSe, осаджених з NaOH, зростає до 440 нм зі збільшенням тривалості осадження до 40 хв. Далі вона зменшується до 320 нм, внаслідок виснаження робочого розчину і змивання сферичних частинок ZnSe струменем дистильованої води, під час очищення плівок, через недостатню адгезію до скляної підкладки.

При збільшенні концентрації натрій гідроксиду від 2.0 до 5.0 М товщина плівок ZnSe майже лінійно зростає до 440-450 нм. Збільшення концентрації NaOH вище 5.0 М приводить до зменшення їхньої товщини. Це зумовлено тим, що густина робочого розчину збільшується до величини, за якої частинки, утворені цинк селенідом, стають суспендованими в об'ємі робочого розчину при ХО.

Вплив комплексоутворюючого реагента на вміст цинку в плівках. Встановлено, що зміна концентрації вихідного комплексоутворюючого реагента по-різному впливає на масу цинку в осаджених плівках ZnS і ZnSe (рис. 3).

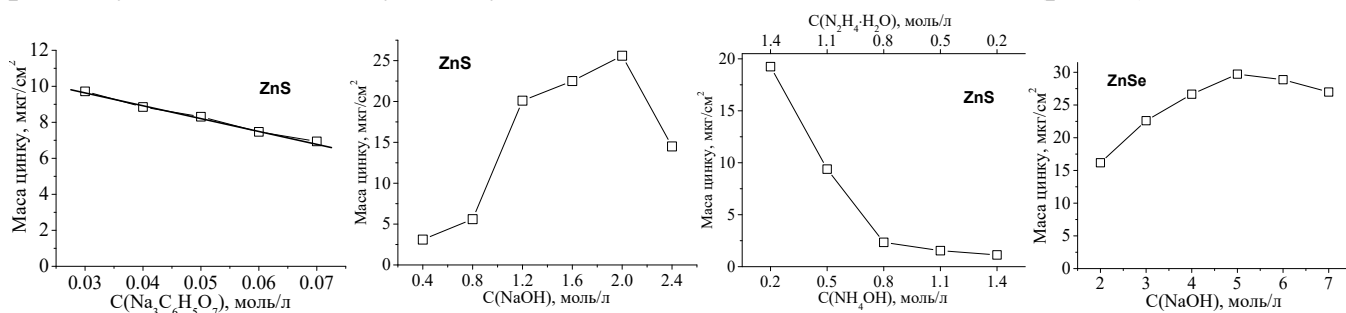


Рис. 3. Вплив концентрації комплексоутворюючих реагентів на масу цинку в плівках.

Зміна маси цинку у плівках ZnS зі збільшенням концентрації комплексоутворюючого реагента тринатрій цитрату має лінійний характер. За концентрації $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ менше 0.04 М в робочому розчині помітне утворення цинк гідроксиду, а за концентрації $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ більше 0.04 М маса цинку в плівках ZnS лінійно зменшується. Тому, оптимальною з концентрацією $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ вибрано 0.04 М.

Дослідження маси цинку в плівках ZnS, осаджених з NaOH, вказують на практично лінійне зростання цих значень при збільшенні концентрації натрій гідроксиду від 0.4 до 2.0 М. Подальше збільшення концентрації NaOH приводить до зменшення вмісту цинку. Це зменшення зумовлене значною неоднорідністю плівок через нещільну упаковку поверхні зернами великих розмірів, утворення яких спричинене збільшенням густини робочого розчину (до $1.10 \text{ г}/\text{см}^3$). Оптимальне значення концентрації NaOH становить 2.0 М.

У випадку використання суміші $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значення маси цинку в плівках ZnS є найбільшим за найменшої концентрації амоній гідроксиду (0.2 М) і найбільшої – гідразин гідрату (1.4 М). За зміни співвідношення суміші цих реагентів до 0.8 М/0.8 М

маса цинку зменшується практично лінійно і далі змінюється незначно. Варто відзначити, що в даному випадку, крім ZnS, значний вплив на результати вимірювань дає фаза ZnO, присутність якої встановлена фазовим аналізом. На основі цих даних важко оцінити оптимальні значення концентрацій $\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Зміна маси цинку в плівках ZnSe, осаджених з NaOH, вказує на практично лінійне зростання цих величин зі збільшенням концентрації натрій гідроксиду від 2 до 5 М. При подальшому зростанні концентрації NaOH спостерігалось зменшення вмісту цинку. Таке зменшення, аналогічне випадку плівок ZnS, синтезованих з NaOH, викликане збільшенням неоднорідності та нещільності упаковки поверхні плівок зернами великих розмірів та значною густиною (до 1.24 г/см^3) робочого розчину. Оптимальне значення концентрації NaOH – 5.0 М.

Аналогічні вимірювання маси цинку проведено за різних умов синтезу плівок ZnS і ZnSe з метою визначення закономірностей та знаходження оптимальних умов процесу осадження для комплексоутворюючих реагентів: тринатрій цитрату – для плівок ZnS та натрій гідроксиду – для плівок ZnSe. Встановлено, що оптимальними умовами для осадження плівок ZnS є концентрації солі цинку, тринатрій цитрату і тіосечовини в робочому розчині – 0.04 М, 0.04 М, 0.10 М, відповідно, час осадження – 80 хв, температура – 70°C . Для плівок ZnSe оптимальними умовами є концентрації солі цинку, натрій гідроксиду, селену, гідразин гідрату в робочому розчині – 0.08 М, 5.0 М, 0.10 М, 0.15 М, відповідно, час осадження – 40 хв, температура – 80°C . Ці дані використано для створення твердих розчинів і структур на основі плівок цинк сульфіді і цинк селеніді.

Дослідження кінетики синтезу. З метою дослідження активаційних параметрів осадження плівок цинк сульфіді і цинк селеніді визначено вплив температури на кількість осадженого продукту реакції в загальному об'ємі робочого розчину протягом певного часу (рис. 4).

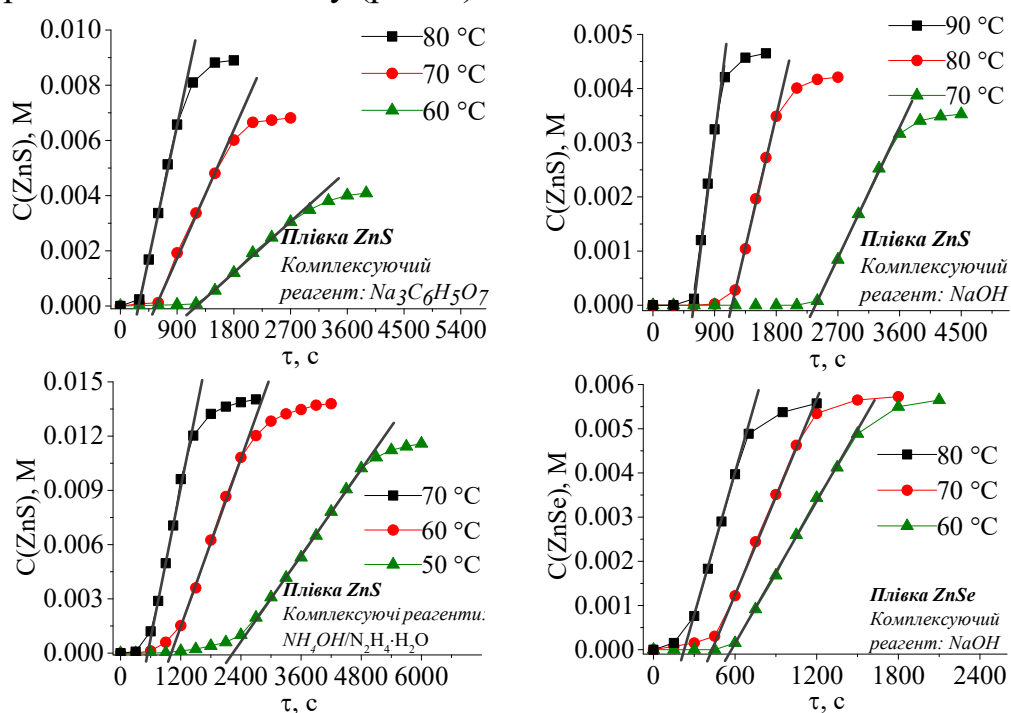


Рис. 4. Кінетичні криві реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворюючими реагентами за різних температур.

Кожну отриману кінетичну криву можна поділити на три ділянки: 1 – ділянка з індукційним періодом (τ_0); 2 – ділянка утворення основної кількості твердої фази; 3 – ділянка сповільнення реакції, внаслідок виснаження робочого розчину. Ділянка 2 є практично лінійною, тобто характеризується максимальною постійною швидкістю реакції (W_{\max}). Залежність швидкості процесу на цій ділянці від температури добре описується в координатах рівняння Арреніуса ($\ln W_{\max} - 1/T$), що дає можливість отримати ефективні енергії активації (E_a), а також передекспоненційні множники ($\ln A$). Отримані значення τ_0 , W_{\max} , $\ln A$, E_a наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Основні характеристики реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe

Плівка	Комплексоутворюючий реагент	t, °C	τ_0 , с	W_{\max} , моль/л·с	$\ln A$	E_a , кДж/моль
ZnS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	80	401	$8.75 \cdot 10^{-6}$	16.81	82.85 ± 5.40
		70	643	$4.01 \cdot 10^{-6}$		
		60	1105	$1.62 \cdot 10^{-6}$		
ZnS	NaOH	90	592	$9.20 \cdot 10^{-6}$	10.02	65.16 ± 4.62
		80	1133	$5.40 \cdot 10^{-6}$		
		70	2365	$2.62 \cdot 10^{-6}$		
ZnS	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70	568	$1.22 \cdot 10^{-5}$	10.36	61.17 ± 4.49
		60	1011	$6.58 \cdot 10^{-6}$		
		50	2058	$3.23 \cdot 10^{-6}$		
ZnSe	NaOH	80	269	$4.47 \cdot 10^{-6}$	-0.36	32.66 ± 2.63
		70	406	$3.27 \cdot 10^{-6}$		
		60	550	$2.29 \cdot 10^{-6}$		

У четвертому розділі відображено результати досліджень фазового складу, оптичних і морфологічних властивостей плівкових твердих розчинів заміщення $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ і $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ та композиційних структур ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S на основі напівпровідникових плівок цинк сульфїду та цинк селенїду, отриманих хїмїчним осадженням за оптимальних умов.

Фазовий склад. Рентгенофазовим аналізом (рис. 5) встановлено фазовий склад цих твердих розчинів та структур. У більшості отриманих зразків знайдені фази мають кристалїчну структуру. У випадках $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, ZnS/CuS та ZnS/Ag₂S виявлено помітний вміст аморфної складової.

Оптичні властивості. На спектрах оптичного пропускання (рис. 6) встановлено наявність одного стрибка світлопропускання для $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ і $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, які займають проміжне значення між стрибками (за літературними даними) сполук, що обмежують тверді розчини. Для створених структур, які складаються з подвійних шарів, встановлена наявність двох стрибків на спектрах, що відповідають двом сполукам, з яких складається структура. Винятком є подвійний шар ZnS/CuS, на якому чїтко видно лише один стрибок для цинк сульфїду, а для купрум сульфїду його зафіксувати не вдалося. Це можна пояснити перебуванням тим, що CuS перебуває в аморфному стані за даними рентгенофазового аналізу.

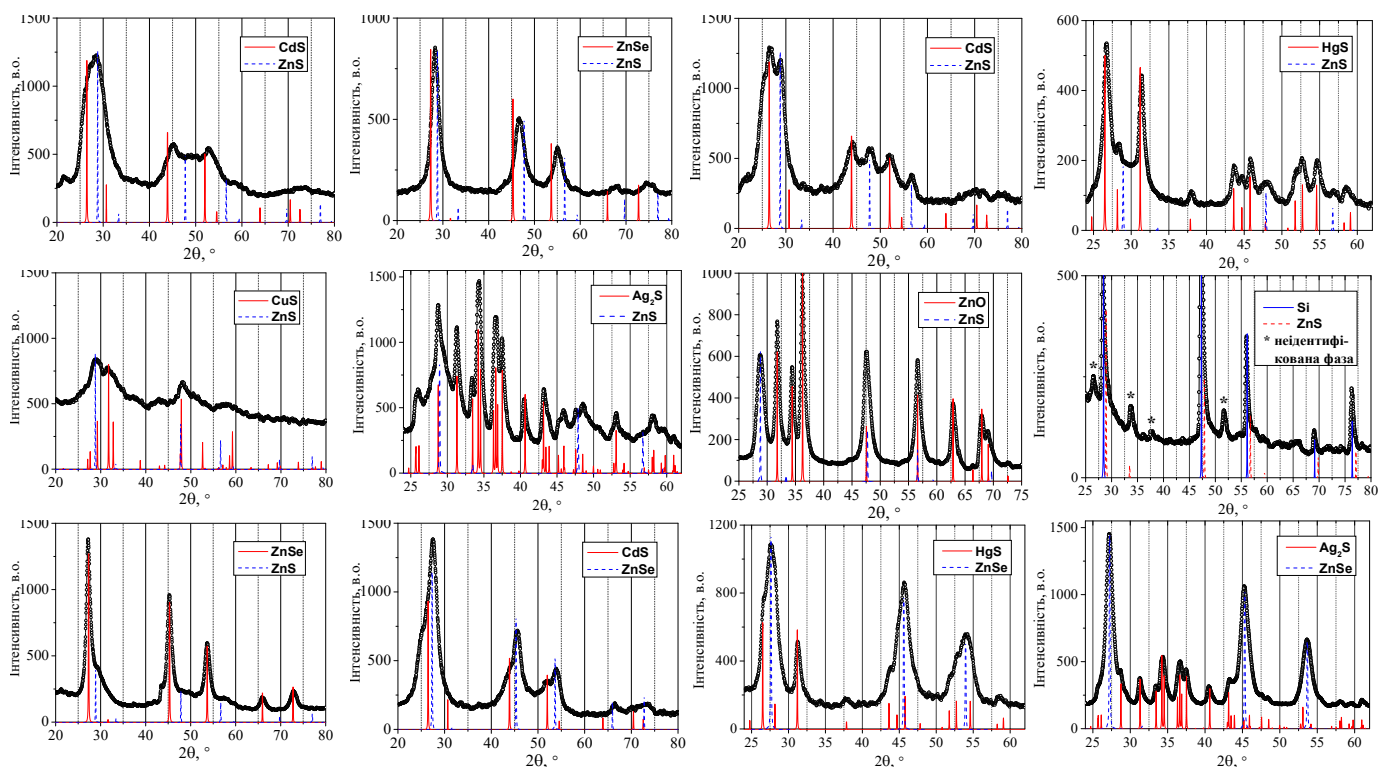


Рис. 5. Експериментальні профілі дифрактограм плівкових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$ і ZnS_xSe_{1-x} та структур ZnS/CdS , ZnS/HgS , ZnS/CuS , ZnS/Ag_2S , ZnS/ZnO , ZnS/Si , $ZnSe/ZnS$, $ZnSe/CdS$, $ZnSe/HgS$, $ZnSe/Ag_2S$ і їх порівняння з лініями теоретичних дифрактограм відповідних сполук.

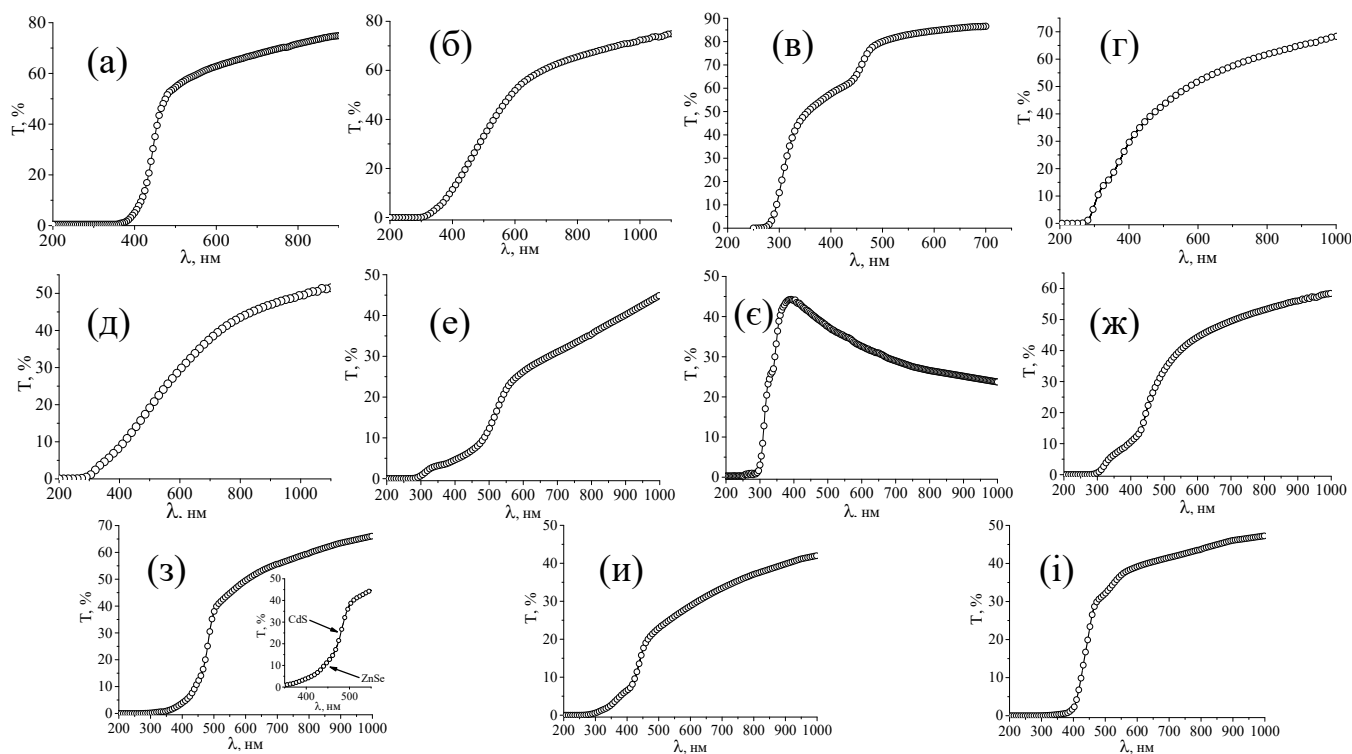


Рис. 6. Спектри оптичного пропускання плівкових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$ (а) і ZnS_xSe_{1-x} (б) та структур ZnS/CdS (в), ZnS/HgS (г), ZnS/CuS (д), ZnS/Ag_2S (е), ZnS/ZnO (є), $ZnSe/ZnS$ (ж), $ZnSe/CdS$ (з), $ZnSe/HgS$ (и), $ZnSe/Ag_2S$ (і).

Морфологічні властивості. З результатів аналізу морфології поверхонь плівкових твердих розчинів та подвійних структур (рис. 7) можна зробити висновок, що вони є суцільними, однорідними та повністю покривають попередній шар. На окремих зразках з цинк селенідом присутні сферичні частинки ZnSe. За даними мікроаналізу наявні фази в плівках мають склад близький до стехіометричного.

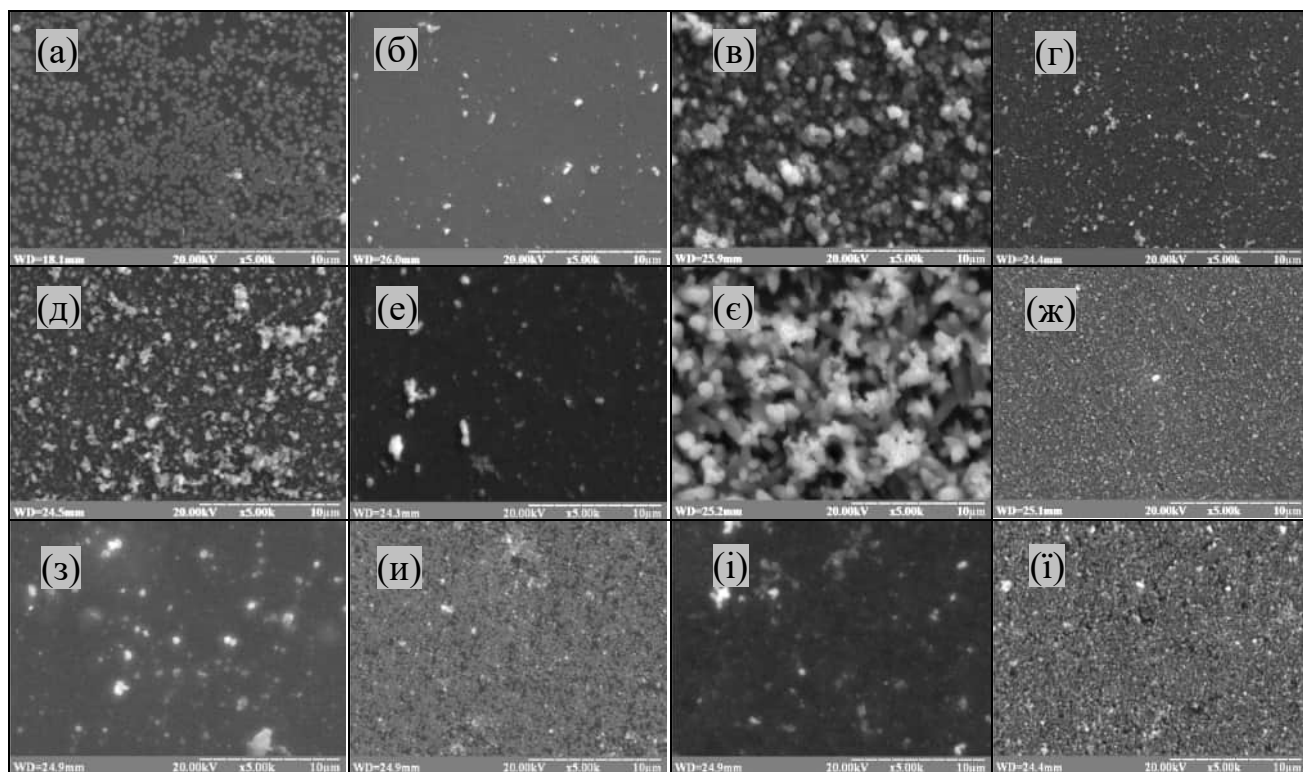
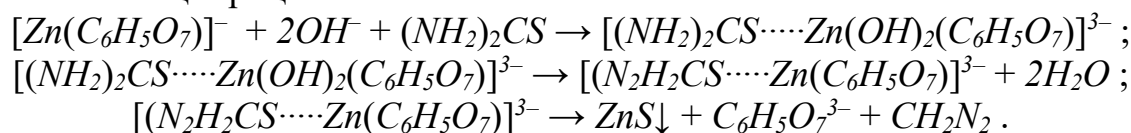


Рис. 7. Морфологія поверхні зразків плівкових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$ (а) і ZnS_xSe_{1-x} (б) та структур ZnS/CdS (в), ZnS/HgS (г), ZnS/CuS (д), ZnS/Ag₂S (е), ZnS/ZnO (є), ZnS/Si (ж) ZnSe/ZnS (з), ZnSe/CdS (и), ZnSe/HgS (і), ZnSe/Ag₂S (ї).

П'ятий розділ присвячений квантово-хімічному моделюванню перебігу реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe.

Осадження ZnS з тринатрій цитратом. Змодельовані стадії синтезу цинк сульфід у лужному середовищі та енергетична діаграма стадій подана на рис 8. На початку під час змішування розчину солі цинку з розчином тринатрій цитрату відбувається утворення розчинного комплексу $[Zn(C_6H_5O_7)]^-$, де іон цитрату виконує роль ліганду. Далі утворюється проміжний реакційноздатний комплекс $[(NH_2)_2CS \cdots Zn(OH)_2(C_6H_5O_7)]^{3-}$, внаслідок руйнування якого, в кінцевому результаті, ми одержуємо цинк сульфід, ціанамід і воду. Іон цитрату $C_6H_5O_7^-$ не змінює своєї структури у процесі осадження.

Схематично ці процеси можна записати так:



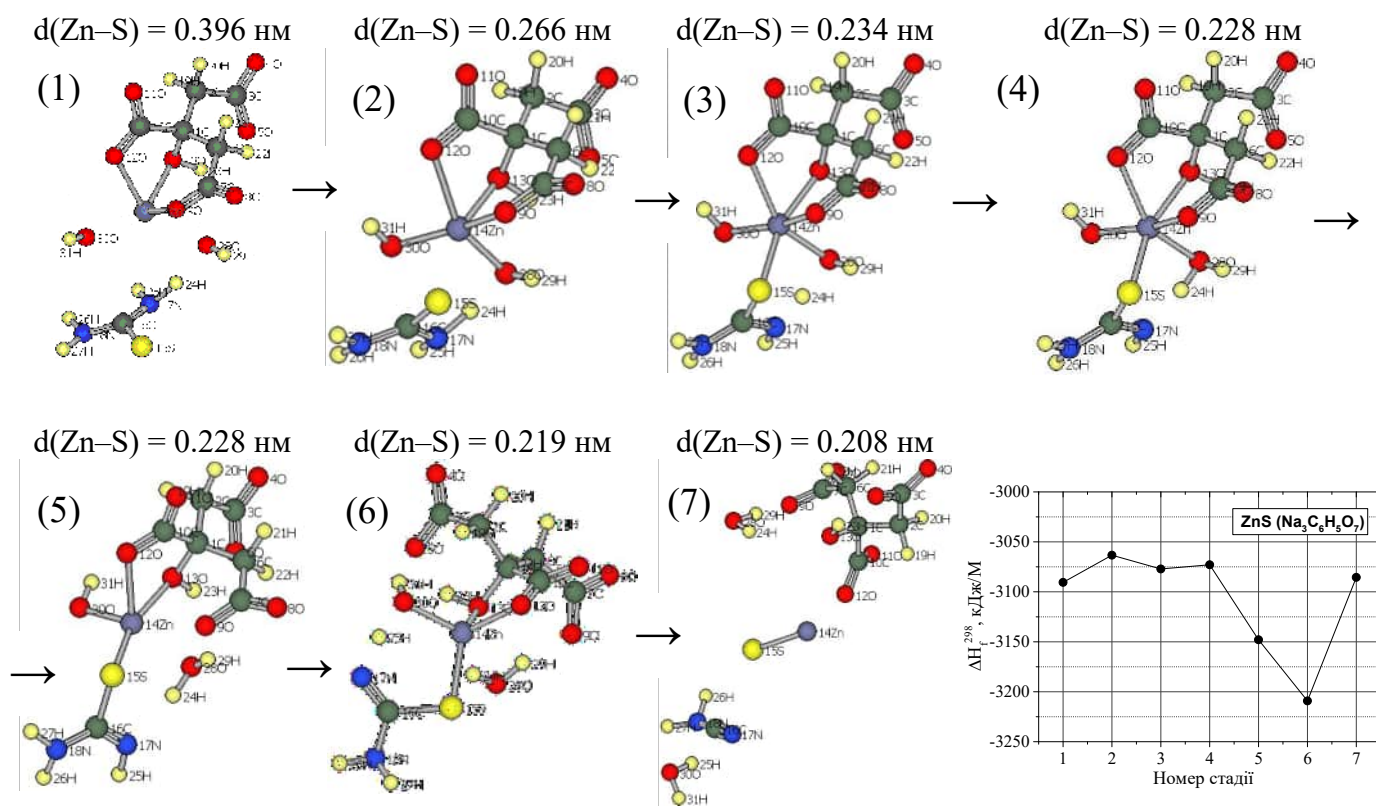


Рис.8. Змодельовані стадії (1-7) реакції осадження плівок цинк сульфїду і енергетична діаграма стадій з використанням тринатрій цитрату.

Осадження ZnS з натрій гідроксидом. У разі змішування розчину солі цинку з надлишком розчину натрій гідроксиду, який одночасно виконує функцію регулятора рН, утворюється розчинний комплекс тетрагідроксоцинкату $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (рис. 9-10). На початкових стадіях синтезу до нього наближається молекула тіосечовини та координується з ним, утворюючи проміжний комплекс $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdots\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Далі відбувається його руйнування з утворенням цинк сульфїду, води, ціанамїду та гідроксидних іонів.

Схематично ці процеси можна записати так:

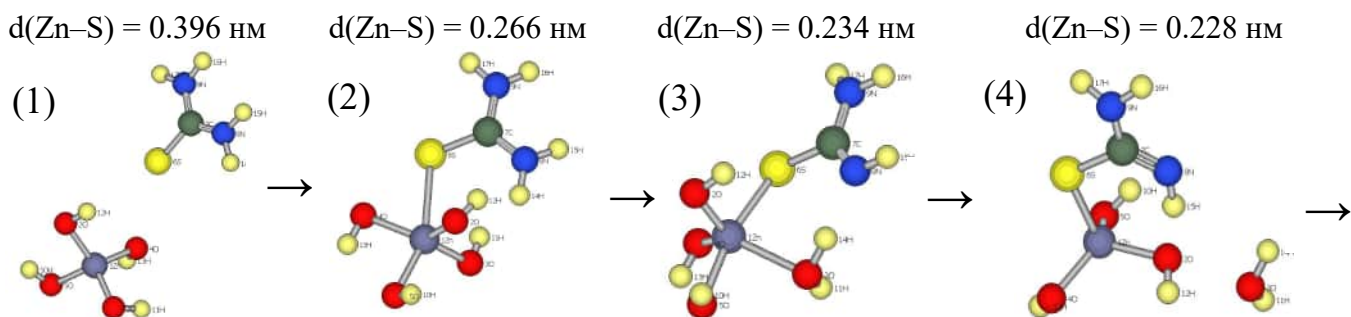
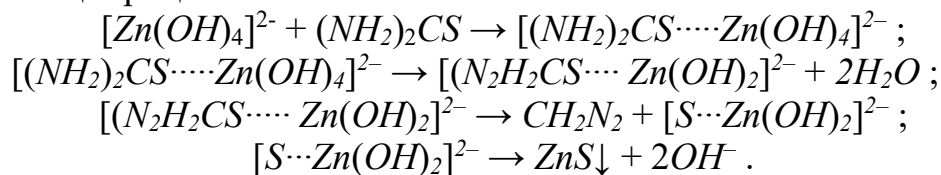
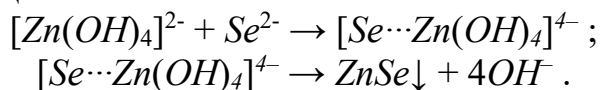


Рис. 9. Змодельовані стадії (1-4) реакції осадження плівок цинк сульфїду з використанням натрій гідроксиду.

Осадження ZnSe з натрій гідроксидом. Як і у випадку синтезу плівок цинк сульфідру з NaOH, утворюється розчинний комплекс тетрагідроксоцинкату $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Відмінною є природа халькогенізуючого реагента – згенеровані іони Se^{2-} , отримані при розчиненні елементарного порошкоподібного селену в робочому розчині (про що свідчить темно-червоне забарвлення), а не селеносечовина (аналог тіосечовини), яка є нестійкою, дорогою та важкодоступною.

Проведене квантово-хімічне моделювання (рис. 12) вказує на те, що на початку осадження, іони селену утворюють проміжний комплекс $[Se \cdots Zn(OH)_4]^{4-}$, координуючись з атомом цинку тетрагідроксоцинкату. За подальшого нагрівання проміжний комплекс руйнується з утворенням нерозчинного цинк селеніду та чотирьох гідроксидних груп.

Схематично ці процеси можна записати так:



Варто відзначити, що у випадку отримання результатів квантово-хімічних обчислень методом PM7 для процесу осадження плівок цинк селеніду зменшується їх точність, на відміну від плівок цинк сульфідру, оскільки зменшується кількісний вміст легких атомів в модельованій системі (H, C, O, N, S) і зростає – важких (Zn, Se). Це збільшує кількість проведених наближень під час розрахунків напівемпіричними методами.

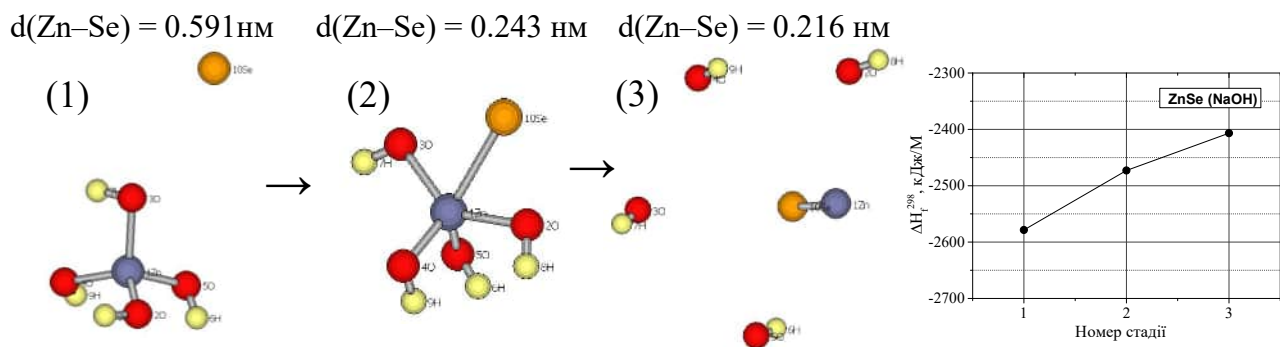


Рис. 12. Змодельовані стадії (1-3) реакції осадження плівок цинк селеніду і енергетична діаграма стадій з використанням натрій гідроксиду.

На енергетичних діаграмах станів (рис. 8, 10-12) для реакцій осадження плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворюючими реагентами видно, що у всіх випадках для проходження початкових стадій необхідно надати енергію, яку ще називають енергетичним бар'єром (ділянка, що з'єднує перші дві точки на графіках). Найбільшого значення вона досягає для ZnS з комплексоутворюючими реагентами $NH_4OH/N_2H_4 \cdot H_2O$ – 197 кДж/М. Дещо меншою вона є для ZnSe – 105.6 кДж/М та найменшою для ZnS з NaOH і $Na_3C_6H_5O_7$ – 31.8 та 27.2 кДж/М, відповідно. На наступних стадіях видно різний енергетичний характер проміжних стадій, які приводять до утворення кінцевого продукту.

Механізм хімічного осадження плівок ZnS і ZnSe. Грунтуючись на отриманих результатах моделювань та експериментальних даних можна запропонувати наступний комплексний механізм синтезу і росту плівок ZnS і ZnSe:

розчину та рівномірно заповнюють простір при рості плівки. У цьому разі кількість утвореного осаду на дні ванни була незначною.

Таким чином, запропонований механізм хімічного осадження плівок ZnS і ZnSe узгоджується з отриманими результатами роботи та дозволить вибрати найдоцільніший шлях виготовлення тонкоплівкових фоточутливих елементів.

ВИСНОВКИ

1. Розвинуто науковий напрям синтезу тонких напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe методом хімічного осадження з водного розчину цинк-вмісної солі.

2. Для синтезованих тонких плівок цинк сульфідіду і цинк селенідіду встановлено фазовий склад, визначено морфологію поверхні, товщину, оптичні та структурні параметри отриманих покриттів та показано, що природа комплексоутворюючого реагента впливає на властивості плівок ZnS і ZnSe. За результатами мікроаналізу вивчено елементний склад зразків ZnS і ZnSe, який показав практично стехіометричне атомне співвідношення цинку до халькогену у плівках.

3. Вперше використано метод інверсійної вольтамперометрії для визначення маси цинку у тонких плівках цинк сульфідіду і цинк селенідіду. В результаті комплексних досліджень кількісного складу вихідного робочого розчину, температури і часу встановлено оптимальні умови синтезу тонких плівок ZnS: концентрації солі цинку, тринатрій цитрату і тіосечовини в робочому розчині – 0.04 М, 0.04 М, 0.10 М, відповідно, час осадження – 80 хв, температура – 70 °С; та плівок ZnSe: молярні концентрації солі цинку, натрій гідроксиду, селену, гідразин гідрату в робочому розчині – 0.08 М, 5.0 М, 0.10 М, 0.15 М, відповідно, час осадження – 40 хв, температура – 80 °С.

4. Синтезовані за оптимальних умов покриття ZnS і ZnSe складаються з однієї фази, є однорідними напівпровідниками, відповідають вимогам до застосування у фоточутливих елементах і можуть стати основою для їхнього виробництва.

5. Визначено основні кінетичні параметри та ефективні енергії активації процесів ХО плівок ZnS і ZnSe з використанням різних комплексоутворюючих реагентів.

6. Створено плівкові тверді розчини заміщення $Cd_xZn_{1-x}S$ і ZnS_xSe_{1-x} та двошарові структури ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnS/Si, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S на основі хімічно осаджених плівок цинк сульфідіду та цинк селенідіду. Досліджено фазовий склад, оптичні та морфологічні параметри отриманих плівкових твердих розчинів і структур та показано, що використання ХО дає змогу значно спростити, здешевити процес їхнього виготовлення і може стати основою для масового виробництва сонячних батарей.

7. Вперше проведено квантово-хімічне моделювання проміжних стадій реакцій синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe. Показано вплив природи комплексоутворюючого реагента на хімізм процесу.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Guminilovych R. Chemical surface deposition of Cd(S,Se) films: influence of the starting cadmium-containing salt on microstructure and optical properties /

R. Guminilovych, P. Shapoval, I. Yatchyshyn, V. Kusnezh, H. Il'chuk, **M. Sozanskiy** // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. – № 6 (1/2). – P. 48-54.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки кадмій сульфід, які потім було використано як підкладки для створення композиційних структур на основі цинк сульфід і цинк селенід (ZnS/CdS і $ZnSe/CdS$).

2. Шаповал П.Й. Синтез плівок цинк сульфід (ZnS) методом хімічного поверхневого осадження / П.Й. Шаповал, **М.А. Созанський**, Й.Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2014. – №787. – С. 31-35.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки цинк сульфід, встановлено умови осадження плівок цинк оксид, які потім було використано як підкладки для створення композиційних структури на основі цинк сульфід (ZnS/ZnO).

3. Шаповал П.Й. Синтез і властивості плівок цинк сульфід (ZnS), отриманих з використанням комплексоутворювача натрій гідроксид / П.Й. Шаповал, **М.А. Созанський**, Й.Й. Ятчишин // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015. – №812. – С. 43-47.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки цинк сульфід, проведено вольтамперометричні визначення вмісту цинку в одержаних плівках, вивчено вплив комплексоутворюючого реагента натрій гідроксид на фізико-хімічні властивості плівок.

4. **Sozanskyi M.** Synthesis and investigation of ZnS and HgS films and ZnS/HgS and HgS/ZnS composites / **M. Sozanskyi**, P. Shapoval, I. Yatchyshyn, N. Koval, V. Stadnik // Chemistry of Metals and Alloys. – 2015. – №8 (1/2). – P. 27-31.

Особистий внесок здобувача: Створено композиційні структури на основі плівок цинк сульфід (ZnS/HgS). Вивчено їхні структурні, оптичні та морфологічні властивості.

5. **Sozanskyi M.A.** Synthesis of ZnS thin films from aqueous caustic of trisodium citrate and their properties / **M.A. Sozanskyi**, P.I. Shapoval, I.I. Yatchyshyn, V.E. Stadnik, R.E. Gladyshevskii // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi. – 2015. – Iss.3 (47). – P. 119-125.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки цинк сульфід, проведено комплексні дослідження впливу початкових реагентів на масу цинку в плівках, встановлено оптимальні умови осадження, вивчено структурні та фізико-хімічні властивості плівок.

6. Shapoval P. The effect of different complexing agents on the properties of zinc sulfide thin films deposited from aqueous solutions / P. Shapoval, **M. Sozanskyi**, I. Yatchyshyn, B. Kulyk, M. Shpotyuk, R. Gladyshevskii // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – №10 (3). – P. 317-323.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки цинк сульфід, проведено комплексні дослідження впливу комплексоутворюючих реагентів на структурні та фізико-хімічних властивості плівок.

7. **Созанський М.А.** Гідрохімічний синтез плівок цинк селенід ($ZnSe$), в присутності натрію гідроксид та їх властивості / **М.А. Созанський**,

П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. – №841. – С. 36-42.

Особистий внесок здобувача: Синтезовано плівки цинк селеніду, проведено вольтамперометричні визначення маси цинку в одержаних плівках, встановлено оптимальні умови осадження вивчено вплив комплексоутворюючого реагента натрій гідроксиду на фізико-хімічні властивості плівок.

8. Патент 97612 UA, МПК С 01 G 9/08 Спосіб одержання плівок цинк сульфідру; **Созанський М.А.**, Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Гумінілович Р.Р., Стаднік В.Є.; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка» (Україна); опубл. 25.03.2015 – Б. №6, 2015.
9. **Созанський М.А.** Хімічне поверхнєве осадження плівок цинк сульфідру / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2014», Матеріали конференції, м. Харків, 22-24 квітня 2014 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2014. – С. 85-86.
10. **Созанський М.А.** Синтез плівок цинк сульфідру / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович // XIX Всеукраїнська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Матеріали конференції, м. Одеса, 7-11 вересня 2014 р. – Одеса: вид-во КП «Одеська міська друкарня», 2014. – С. 201.
11. **Созанський М.А.** Хімічне осадження з ванн плівок (Cd,Zn)S на скляних підкладках, з використанням тринатрій цитрату / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», Матеріали конференції, м. Луцьк, 24-25 жовтня 2014 р. – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2014. – С. 210-211.
12. **Созанський М.А.** Контроль процесу осадження плівок ZnS з водного розчину тринатрій цитрату методом інверсійної вольтамперометрії / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015", Матеріали конференції, м. Харків, 20-22 квітня 2015 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2015. – С. 58-59.
13. **Созанський М.А.** Вплив комплексоутворювача натрій гідроксиду на процес осадження плівок ZnS / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин // VII Міжнародна науково технічна конференція з студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології" I том, Матеріали конференції, м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2015. – С. 55-56.
14. **Созанський М.А.** Хімічне осадження тонких плівок ZnS, CdS, HgS з використанням тринатрій цитрату і їх властивості / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал // XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю, Матеріали конференції, м. Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. Олесь Гончара. – С. 9-11.

15. **Созанський М.А.** Використання комплексоутворювача натрій гідроксиду для синтезу плівок ZnS і ZnSe / **М.А. Созанський**, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович // XV Наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2015", Матеріали конференції, м. Львів, 24-27 травня 2015. – Львів: ЛНУ ім. Ів. Франка, 2015. – С. 37.
16. **Sozanskyi M.** Chemical bath deposition of ZnS films with different complexing agents / **M. Sozanskyi**, P. Shapoval, I. Yatchyshyn, V. Stadnik // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Program and Book of Abstracts, Lviv, 12-15 September 2015. – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2015. – P. 23.
17. **Созанський М.А.** Визначення товщини напівпровідникових тонких плівок ZnS методом інверсійної вольтамперометрії / **М.А. Созанський**, В.Є. Стаднік, Р.Т. Чайківська, П.Й. Шаповал // Київська конференція з аналітичної хімії "Сучасні Тенденції 2015", Матеріали конференції, м. Київ, 7-9 жовтня 2015. – Київ: КНУ ім. Т. Шевченка, 2015. – С. 125.
18. **Sozanskyi M.** Investigation the structures ZnS/HgS, HgS/ZnS / **M. Sozanskyi**, P. Shapoval, Y. Yatchyshyn, V. Stadnik, R. Chaykivska, R. Guminilovych // Proceeding of the 4th International Academic Conference "Chemistry & Chemical Technology 2015" (CCT-2015), Lviv, 26-28 November 2015. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2015. – P. 352-353.
19. **Созанський М.А.** Контроль процесу осадження плівок ZnSe з водного розчину натрій гідроксиду методом інверсійної вольтамперометрії / **М. А. Созанський**, Р. Т. Чайківська, В. Є. Стаднік П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016", Матеріали конференції, м. Харків, 18-20 квітня 2016 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2016. – С. 41-42.
20. Chaykivska R. T. Quantum-chemical modeling of ZnS and ZnSe films – synthesis reactions with different complexing agents / R.T. Chaykivska, **M.A. Sozanskyi**, Y.P. Kovalskyi, P.Y. Shapoval, Y.Y. Yatchyshyn // XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Collected Abstracts, Lviv, 25-29 September 2016. – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2016. – P 36.

АНОТАЦІЯ

Созанський М.А. Синтез плівок цинк сульфідів і цинк селенідів та структури на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2016.

Методом хімічного осадження синтезовано тонкі напівпровідникові плівки цинк сульфідів і цинк селенідів з водних розчинів цинк-вмісної солі.

Структурні, оптичні, морфологічні властивості, товщина плівок ZnS і ZnSe досліджено рентгенівською дифракцією, оптичною спектроскопією, скануючою електронною та атомно-силовою мікроскопією, профілометрією. Встановлено, що метод хімічного осадження дозволяє одержувати напівпровідникові тонкі суцільні

плівки цинк сульфїду і цинк селенїду стехїометричного складу на підкладках великої площі за низьких температур.

Використано метод інверсійної вольтамперометрії для визначення маси цинку у напівпровідникових тонких плівках ZnS і ZnSe та встановлення оптимальних умов їх синтезу.

Кінетику швидкості реакцій синтезу ZnS і ZnSe досліджено методом молекулярно-абсорбційного аналізу та визначено ефективні енергії активації.

Створено плівкові тверді розчини і композиційні структури на основі хімічно осаджених плівок цинк сульфїду та цинк селенїду. Досліджено фазовий склад, оптичні та морфологічні властивості одержаних плівкових твердих розчинів і структур та показано, що використання хімічного осадження дає змогу значно спростити і здешевити процес їхнього виготовлення, що може стати основою для масового виробництва фоточутливих елементів.

Проведено квантово-хімічне моделювання процесу синтезу цинк сульфїду та цинк селенїду з різними комплексоутворюючими реагентами, яке дозволило встановити хімізм процесу осадження плівок.

Ключові слова: цинк сульфїд, цинк селенїд, тонкі плівки, хімічне осадження, тверді розчини, фоточутливі структури.

АННОТАЦІЯ

Созанский М.А. Синтез пленок цинк сульфида и цинк селенида и структуры на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2016.

Методом химического осаждения синтезированы тонкие полупроводниковые пленки цинк сульфида и цинк селенида из водных растворов цинк-содержащей соли.

Структурные, оптические, морфологические свойства, толщина пленок ZnS и ZnSe исследованы рентгеновской дифракцией, оптической спектроскопией, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопией, профилометрией. Установлено, что метод химического осаждения позволяет получать полупроводниковые тонкие сплошные пленки цинк сульфида и цинк селенида стехиометрического состава на подложках большой площади при низких температурах.

Использован метод инверсионной вольтамперометрии для определения массы цинка в полупроводниковых тонких пленках ZnS и ZnSe и установление оптимальные условия их синтеза.

Кинетика скорости реакций синтеза ZnS и ZnSe исследована методом молекулярно-абсорбционного анализа и определены эффективные энергии активации.

Созданы пленочные твердые растворы и композиционные структуры на основе химически осадженных пленок цинк сульфида и цинк селенида. Исследованы фазовый состав, оптические и морфологические свойства полученных твердых

растворов и структур и показано, что использование химического осаждения позволяет значительно упростить и удешевить процесс их изготовления, что может стать основой для массового производства фоточувствительных элементов.

Проведено квантово-химическое моделирование процесса синтеза цинк сульфида и цинк селенида с различными комплексообразующими реагентами, которое позволило установить химизм процесса осаждения пленок.

Ключевые слова: цинк сульфид, цинк селенид, тонкие пленки, химическое осаждение, твердые растворы, фоточувствительные структуры.

SUMMARY

Sozanskyi M.A. Synthesis of zinc sulfide and zinc selenide films and the structures on their base. – Manuscript.

Thesis for obtaining of a candidate's degree of chemistry on speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to the synthesis of zinc sulfide and zinc selenide semiconductor thin films by chemical deposition method from aqueous solutions of zinc salt.

Structural, optical, morphological properties and thickness of ZnS and ZnSe films were investigated by the X-ray diffraction, optical spectroscopy, scanning electron and atomic-force microscopy, profilometry. It is found that the chemical deposition method allows to obtain thin solid semiconductor films of zinc sulfide and zinc selenide on large area substrates at low temperatures. These films have stoichiometric composition.

The stripping voltammetry method was used to determine the zinc mass in the semiconductor ZnS and ZnSe thin films. The optimal conditions for their synthesis have been found.

Kinetic speed of ZnS and ZnSe synthesis reactions was studied by molecular absorption analysis. The effective activation energies have been identified.

Solid solutions films and composite structures are created. They are based on zinc sulfide and zinc selenide chemically deposited films. The phase composition, optical and morphological properties of obtained solid solutions and structures were investigated. It is shown that using of chemical deposition can significantly simplify and reduce the cost of their production process, and could become the basis for the mass production of photosensitive elements.

The quantum-chemical modeling of the synthesis process of zinc sulfide and zinc selenide with various complexing agents was done. That allowed to establish the mechanism of films deposition.

Key words: zinc sulfide, zinc selenide, thin films, chemical deposition, solid solution, photosensitive structure.

Підписано до друку 19.12.2016 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний
Друк на різнографі. Умовних друк. арк. 0,9.
Тираж 100 прим.

Поліграфічний центр
Видавництво Національного університету „Львівська політехніка”
вул. Ф. Колеси, 2, 79000, Львів