

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ШАПОВАЛ ПАВЛО ЙОСИФОВИЧ



УДК 546.05: 621.315.592: 544.023: 621.793.3: 546.47/.49'22/.23

**ТОНКОПЛІВКОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ТА СТРУКТУРИ
НА ОСНОВІ СУЛЬФІДІВ І СЕЛЕНІДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ**

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Гладишевський Роман Євгенович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
проректор з наукової роботи

Офіційні опоненти: академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Білоус Анатолій Григорович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
Ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,
завідувач відділу хімії твердого тіла

доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор
Фочук Петро Михайлович,
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків

Захист відбудеться 4 липня 2018 року 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 29 травня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний рівень розробки тонкоплівкових матеріалів вимагає не лише постійного експериментального пошуку оптимальних умов синтезу, а цілеспрямованого підходу до їхнього вибору з метою отримання матеріалів із комплексом різнофункціональних властивостей. Такий підхід повинен охоплювати різноманітні аспекти неорганічної хімії, хімії і фізики твердого тіла, кристалохімії та матеріалознавства. Це сприятиме вирішенню важливої науково-практичної проблеми – встановленню взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями, зокрема тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку і стати початком вітчизняних експериментальних розробок нових матеріалів із заданими властивостями для тонкоплівкових фоточутливих елементів приладів різноманітного призначення.

Тонкі плівки сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку, а також їхні комбінації, належать до групи напівпровідникових матеріалів з унікальними властивостями, тому їх широко використовують для виготовлення оптичних матеріалів, фотоелементів сонячних батарей, лазерів, фоторезистів, детекторів рентгенівського випромінювання, люмінофорів.

Тенденції останніх років у традиційній енергетиці змусили спрямувати значну частину наукових досліджень на створення наукових основ хімічних процесів одержання неорганічних сполук для доступних і ефективних тонкоплівкових фоточутливих елементів, що не вимагали б використання високих температур і тисків, великої кількості дефіцитних і дорогих матеріалів. Саме тому в останні десятиліття для виготовлення плівкових напівпровідникових матеріалів домінують методи, основані на хімічних процесах у розчинах, про що свідчить значна і постійно зростаюча кількість публікацій у науковій літературі. Проте, незважаючи на значний інтерес і велику кількість експериментальних даних, для виготовлення тонких плівок сульфідів і селенідів металів використовують рецептурно-експериментальний підхід, який не враховує сукупний вплив умов синтезу, природи підкладок і складу реакційної суміші на хімізм процесу, структуру і, відповідно, властивості плівок. Для опису механізму реакцій використовують багато теорій, кожна з яких може пояснювати лише певний етап реакції синтезу плівок. Механізми процесу осадження є схематичними, оглядовими, без проведених жодних обчислень та досліджень для їх підтвердження. Активно ведеться пошук як альтернативних матеріалів для заміни токсичних складових і спрощення реакційних сумішей, так і твердих розчинів, які мають інші, часом кращі, властивості, порівняно з вихідними плівками. Тому розробка і вдосконалення актуальних методів, які б дозволили впливати на матеріал в процесі синтезу і отримувати покриття із заданими властивостями, – є важливим науковим завданням та визначило тему цієї роботи.

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету “Львівська політехніка”. Тематика досліджень пов'язана з науковим напрямом кафедри “Синтез та аналіз нових речовин і матеріалів” (№ державної реєстрації 0113U005264). Робота виконувалась згідно з науково-дослідною програмою Міністерства освіти і науки України та є частиною досліджень, проведених у відповідності до держбюджетних тем

“Тривимірний сонячний елемент” (№ державної реєстрації 0111U001221), “Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок” (№ державної реєстрації 0113U001368), “Нові оксидні системи з композитною структурою” (№ державної реєстрації 0115U003277) і “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (№ державної реєстрації 0117U004455). Робота координується Науковою радою НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”. Розроблені під час виконання роботи методики досліджень вмісту металів підгрупи цинку у тонких плівках використано для виконання аналітичної частини досліджень проекту НАТО G4687 “Фітотехнології для очищення земель, забруднених в результаті військової діяльності” за програмою “Наука заради миру та безпеки”.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розвиток наукових основ синтезу напівпровідникових тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами осадження з водних розчинів шляхом встановлення закономірностей перебігу хімічних процесів, що супроводжують синтез та визначають взаємозв’язок між складом, структурою та властивостями плівок.

Для досягнення мети необхідно були вирішити такі завдання:

– проаналізувати та узагальнити результати наукових досліджень з актуальних способів синтезу, властивостей і перспектив застосування тонкоплівкових композиційних матеріалів на основі халькогенідів металів підгрупи цинку;

– визначити граничні умови утворення плівок на основі термодинамічних величин та здійснити цілеспрямований вибір компонентів робочих розчинів для гідрохімічного синтезу тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку;

– проаналізувати можливі шляхи перебігу хімічних реакцій за допомогою теоретичних методів розрахунку і моделювання та дослідити взаємозв’язок між складом, структурою та властивостями синтезованих тонких плівок сучасними експериментальними методами;

– дослідити стабільність та фазову однорідність синтезованих плівок, визначити хімічний склад та структурні особливості, морфологічні, оптичні, електричні параметри та їхній зв’язок з умовами осадження;

– встановити лімітуючі стадії процесу гідрохімічного синтезу та механізм зародження і росту тонких (<100 нм) плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку;

– вивчити процеси комплексоутворення металів підгрупи цинку з комплексоутворюючими агентами різної природи, вплив природи лігандів на структуру і властивості тонких плівок, обґрунтувати вибір складу реакційної суміші для отримання тонкоплівкових матеріалів із заданим набором властивостей методами хімічного осадження (ХО);

– запропонувати заміну селенокарбаміду, як селенізатора у методі ХО та вивчити можливість використання реагентів з подвійними функціями;

– розробити методику визначення товщини тонких плівок халькогенідів металів підгрупи цинку на підкладках різної природи, для яких використання методів профілометрії чи еліпсометрії неможливе або утруднене;

- встановити можливості використання та особливості методу хімічного поверхневого осадження (ХПО) для нанесення покриттів тонкоплівкових матеріалів на основі халькогенідів металів підгрупи цинку на великі площі;
- вивчити особливості росту тонких плівок методами ХПО та створити математичну модель цього процесу;
- дослідити механізм утворення трикомпонентних твердих розчинів і синтезувати змішані тонкоплівкові матеріали та тонкоплівкові композиції;
- створити методом ХПО тонкоплівкові структури на основі гетеропереходів, дослідити їхні морфологічні, оптичні та фотоелектричні параметри, порівняти з відомими та запропонувати їх для впровадження.

Об'єкт дослідження - хімічні системи з комплексом різнофункціональних властивостей; хімічні процеси, які супроводжують гідрохімічний синтез тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку та визначають взаємозв'язок хімічний склад - структура, морфологічні та оптичні властивості.

Предмет дослідження - напівпровідникові тонкі плівки сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку (Zn, Cd, Hg); методи синтезу тонких плівок з водних розчинів; створення тонкоплівкових структур та їхні властивості.

Методи дослідження: для синтезу з водних розчинів тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку використано методи ХО та ХПО; для дослідження структури плівок – рентгенівську дифракцію (дифрактометр ДРОН-3); для дослідження вмісту цинку та кадмію в отриманих плівках – інверсійну вольтамперометрію (вольтамперометричні аналізатори АКВ-07 МК і Та-Lab); для дослідження оптичних характеристик тонких плівок – оптичну спектроскопію (спектрофотометри UV-3600 (Shimadzu), ULS2048 (AvaSpec), та Lambda 25 (Perkin-Elmer)); для дослідження морфології поверхні плівок та їхнього елементного складу – скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) (скануючий електронний мікроскоп EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350, растровий електронний мікроскоп PEMMA-102-02) та атомно-силову мікроскопію (АСМ) (атомно-силовий скануючий зондовий мікроскоп Solver P47 PRO); для дослідження елементного складу плівок – рентгенофлуоресцентну спектроскопію (аналізатор Elvax Light SDD); для вимірювання товщини плівок – еліпсометрію (еліпсометр ЛЕФ-3М) та профілометрію (профілометр ДЕКТAK ІА (SLOAN)); для досліджень кінетики реакцій синтезу – метод молекулярно-абсорбційного аналізу (електрофотоколориметр КФК-2, спектрофотометр Xion 500). Для моделювання проміжних стадій реакцій та геометричних параметрів реакційноздатних комплексів напівемпіричними методами квантової хімії використано метод PM7 в пакеті програм MORAC 2012. Для виготовлення тривимірних підкладок монокристалічного кремнію Si (100) – фотолітографію та анізотропне травлення поверхні. Дослідження електричних параметрів гетероструктур проводили вимірюванням темнових та світлових вольтамперних характеристик (ВАХ) (цифрові вольтметри В7-21, Ц300, комп'ютернокеровані комплекси UniLab та Velleman). Вольт-фарадні характеристики отримані за допомогою імпедансного спектрометра FRA-2.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких (до 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами гідрохімічного синтезу.

Вперше розраховано граничні умови утворення твердої фази сульфідів і селенідів Цинку, Кадмію та Меркурію з врахуванням можливості утворення відповідних гідроксидів (у випадку Hg – оксидів), як побічних продуктів, з використанням 16 доступних комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем. Досліджено вплив природи і концентрації вихідних речовин, температури, способу і тривалості синтезу на структурні, морфологічні, оптичні, електричні властивості тонких плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку.

За результатами квантово-хімічного моделювання з використанням напівемпіричного методу сходження реакційної системи до мінімуму енергії та визначених експериментально значень енергії активації процесу синтезу тонких плівок ZnS і ZnSe показано, що природа комплексоутворюючого реагента визначає будову проміжних реакційно-здатних комплексів, шляхи їхньої термодеструкції і різні можливі механізми зародження і росту плівок.

На основі розрахованих граничних умов утворення малорозчинних форм цинк сульфиду у системі $Zn^{2+}-L_x-(NH_2)_2CS$ запропоновано спосіб синтезу плівок ZnS кубічної модифікації з розчину NaOH без примусової орієнтації до матеріалу підкладок. Вперше на основі аналізу іонних рівноваг у системі $Hg^{2+}-L_x-(NH_2)_2CS$ спрогнозовано можливість використання тіокарбаміду як халькогенізатора і комплексоутворюючого реагента одночасно, а на основі аналізу іонних рівноваг у системі $Hg^{2+}-L_x-Na_2SeSO_3$ запропоновано використання натрій тіосульфату як комплексоутворюючого реагента для синтезу плівок HgSe. Розроблені методики синтезу захищені патентами України на корисну модель.

Розроблено спосіб визначення концентрацій цинку і кадмію у тонких плівках сульфідів (селенідів) цинку і кадмію методом інверсійної вольтамперометрії, який захищено патентом України на корисну модель. На основі цього способу запропоновано експрес-методику оцінки товщини плівок.

Створена математична модель процесу хімічного поверхневого осадження плівок CdS та CdSe.

Реалізований в роботі спосіб ХПО тонких плівок CdS *n*-типу провідності на поверхню монокристалів CdTe дозволив отримати фотоперетворюючі гетеропереходи CdS/CdTe для здійснення ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами.

Практичне значення отриманих результатів. Комплекс отриманих експериментальних даних властивостей тонких плівок разом з результатами досліджень механізму і кінетики їхнього синтезу, дозволили вдосконалити методи ХО і ХПО, визначити оптимальні умови одержання напівпровідникових тонких плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, а також твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі.

Встановлено оптимальні умови епітаксійного росту ХПО плівок кадмій сульфиду і кадмій селеніду зі збереженням орієнтації матеріалу підкладки, а також ХО плівок сульфідів і селенідів цинку без примусової орієнтації.

Синтезовано тонкоплівкові тверді розчини $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} , HgS_xSe_{1-x} та виготовлено низку структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок халькогенідів металів підгрупи цинку у різних комбінаціях на плівкових підкладках CuS , Ag_2S , ZnO та об'ємних підкладках Si , $CdTe$.

Створено тривимірні гетероструктури CdS/Si та $CdSe/Si$, фоточутливу структуру $CdS/CdTe$ із задовільною гетерограницею. Показано, що використання методу ХПО спрощує виготовлення фоточутливих гетероструктур і може стати основою для масового виробництва тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ).

Розроблені експрес-методики визначення товщини напівпровідникових тонких плівок і вмісту у них цинку, кадмію та ртуті методами інверсійної вольтамперометрії та рентгенофлуоресцентного аналізу використано для аналітичної частини досліджень в межах гранту НАТО G4687 “Фітотехнології для очищення земель, забруднених в результаті військової діяльності” за програмою “Наука заради миру та безпеки”.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі наукового напрямку досліджень, в обґрунтуванні мети та завдань досліджень. Дисертант особисто брав участь у виконанні, обробці та інтерпретації результатів експериментів, формулюванні висновків, виборі напрямків практичної реалізації одержаних результатів. Обговорення експериментального матеріалу та формулювання висновків здійснювались автором спільно з д.х.н., проф. Ятчишиним Й.Й та науковим консультантом д.х.н., проф. Гладішевським Р.Є. Консультації щодо функціональних властивостей плівок халькогенідів кадмію і властивостей гетеропереходів на їхній основі надав д.ф.-м.н., проф. кафедри загальної фізики Національного університету “Львівська політехніка” Ільчук Г.А. Окремі експериментальні результати увійшли в кандидатські дисертаційні роботи Кусьнежа В.В., Гумінілович Р.Р. та Созанського М.А.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертації були представлені, обговорені та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій: Joint Conferences on Advanced Materials: 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials and 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (Sulmona-L'Aquila, Italy, 2009), International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, 2009-2011), Міжнародна конференція молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology” (Lviv, 2011-2017), IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012), VI Всероссийская конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием “Менделеев-2012” (Санкт Петербург, 2012); XIII, XIV Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2012, 2013), VII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2013), I Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні проблеми фізики, хімії та біології “ФізХімБіо–2012” (Севастополь, 2012), II Міжнародна науково-практична конференція “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (Кременчук, 2013), Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2014-2017), XIX Українська

конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014), Всеукраїнська науково-практична конференція “Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи” (Луцьк, 2014, 2016), VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2015), XIII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (Дніпропетровськ, 2015), XV Всеукраїнська наукова конференція “Львівські хімічні читання” (Львів, 2015-2017), XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015), Київська конференція з аналітичної хімії “Сучасні тенденції 2015», (Київ, 2015), XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2016), International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, 2017).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковано в розділі монографії, 22 статтях у наукових фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, 7 з яких індексуються у наукометричній базі даних Scopus, тезах 33 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях; отримано 5 патентів України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел з 506 найменувань. Зміст основної частини викладений на 445 сторінках друкованого тексту, містить 53 таблиці, 201 рисунок. Обсяг, що займають анотація, таблиці, список використаних джерел літератури – 98 сторінок.

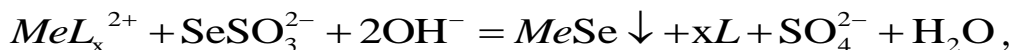
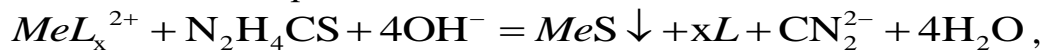
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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 апробацію роботи, структуру дисертації. **Перший розділ** містить огляд літературних джерел за темою дисертації. Представлені також основні визначення, які використовуються у роботі, розглянуто стан і проблеми плівкових матеріалів на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку у сучасному матеріалознавстві, обґрунтована необхідність проведення досліджень. **У другому розділі** наведено методики розрахунку граничних умов утворення малорозчинних форм халькогенідів металів підгрупи цинку, особливості синтезу тонких плівок методами хімічного осадження (ХО) і хімічного поверхневого осадження (ХПО), методи дослідження властивостей плівок і структур на їхній основі. **Третій розділ** присвячений аналізу іонних рівноваг у досліджуваних системах; обґрунтовано концентраційні межі вихідних речовин і діапазони значень рН за яких можливе осадження тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію та ртуті без домішок побічних продуктів з використанням лігандів різної природи. **У четвертому розділі** представлено результати досліджень впливу процесів комплексоутворення у методах ХО на властивості тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і ртуті. Наведено розроблені методики синтезу плівок ZnS, HgS та HgSe, доведена можливість отримання плівкових покриттів без примусової орієнтації відносно підкладки. **П’ятий розділ** присвячено особливостям синтезу і дослідженню властивостей тонких плівок халькогенідів цинку, кадмію і

меркурію методом ХПО. Проаналізовано особливості кристалічної структури тонких плівок CdS, встановлено оптимальні умови термічної обробки з метою покращення їхніх властивостей, запропоновано безаміачний спосіб ХПО тонких плівок CdSe, розроблено математичну модель процесу ХПО плівок CdS і CdSe. Описано відмінності процесів росту тонких плівок у методах ХПО і ХО. У шостому розділі представлено результати досліджень властивостей створених тонкопліткових зразків твердих розчинів, fotocутливих тонкопліткових структур, які складаються з подвійних шарів тонких плівок, гетероструктур ZnS/Si, CdS/Si, CdSe/Si, CdS/CdTe на об'ємних пласких і мікротекстурованих підкладках. Доведено, що при використанні ХПО для нанесення тонких плівок CdS на поверхні підкладок CdTe отримуються гетероструктури, які є досконалішими порівняно з відомими.

РОЗРАХУНОК УМОВ УТВОРЕННЯ СУЛЬФІДІВ І СЕЛЕНІДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ І ВИБІР РЕАГЕНТІВ РОБОЧИХ РОЗЧИНІВ

Осадження сульфідів (MeS) і селенідів ($MeSe$) металів з розчинів, до складу яких входять тіокарбамід чи натрій селеносульфат, як халькогенізатори, можна записати такими хімічними реакціями:



де MeL_x^{2+} – комплексний іон металу, L_x – ліганд комплексоутворюючого реагента.

З метою встановлення меж значень рН і мінімальних концентрацій іонів металу, за яких можливе утворення малорозчинних цільових продуктів і небажаних гідроксидів розраховано граничні умови утворення малорозчинних форм сульфідів та селенідів відповідних металів у системах $Me^{2+} - L_x - Halc$ за рівняннями:

$$pC_{Me^{2+}}^{\min} = pDP_{MeS} - p\alpha_{Me^{2+}} - \left(pK_{H_2S}^{1,2} - 2pH + \frac{1}{2}pK_C + \frac{1}{2}pC_{Th} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_{CH_2N_2}}{\beta_{H_2S}} \right),$$

$$pC_{Me^{2+}}^{\min} = pDP_{MeSe} + pH - p\alpha_{Me^{2+}} - pK_{H_2Se}^{1,2} - \frac{1}{2}\left(pK_{SeSO_3^{2-}} + pC_{SeSO_3^{2-}} - p\beta_{H_2Se} \right).$$

де $C_{Me^{2+}}^{\min}$ – мінімальна концентрація солі металу, необхідна для утворення твердої фази; $\alpha_{Me^{2+}}$ – концентрація незакомплексованих іонів металу; K_{H_2S} , K_C , $K_{H_2Se}^{1,2}$ і $K_{SeSO_3^{2-}}$ – константи дисоціації дигідрогенсульфіду, тіокарбаміду, дигідрогенселеніду та натрійселеносульфату; DP_{MeS} , DP_{MeSe} – добутки розчинності MeS чи $MeSe$; $\beta_{CH_2N_2} = [H^+]^2 + K_{CHN_2}^1 [H^+] + K_{CH_2N_2}^{1,2}$, $\beta_{H_2S} = [H^+]^2 + K_{HS}^1 [H^+] + K_{H_2S}^{1,2}$, $\beta_{H_2Se} = [H^+]^2 + K_{HSe}^1 [H^+] + K_{H_2Se}^{1,2}$.

Концентрацію незакомплексованих іонів металу у розчині розраховували з використанням значень показників констант стійкості його комплексів з відповідними лігандами. Для розрахунку використано такі вихідні дані: концентрація комплексоутворювача $C([L^{n-}]) = 0,5$ М; концентрація халькогенізатора $C(Halc) = 0,01$ М. Як халькогенізатори вибрано тіокарбамід $(NH_2)_2CS$ і натрій селеносульфат (Na_2SeSO_3) . Використання селенокарбаміду вважали недоцільним через його високу вартість і нестабільність при зберіганні. Як комплексоутворюючі реагенти вибрано 16 доступних речовин, які здатні вступати в реакції комплексоутворення з іонами металів підгрупи цинку.

На рис. 1(а) наведено аналіз іонних рівноваг у системі $Zn^{2+}-L_x-N_2H_4CS$ і на рис. 1(б) – у системі $Zn^{2+}-L_x-Na_2SeSO_3$ з врахуванням можливості утворення малорозчинного $Zn(OH)_2$ (затемнена область на рис. 1). Граничні умови утворення малорозчинних форм сульфідів і селенідів цинку з різними комплексоутворюючими реагентами наведено у табл. 1 (тут і далі виділено реагенти, які вибрані і використані в роботі за результатами аналізу іонних рівноваг у відповідних системах).

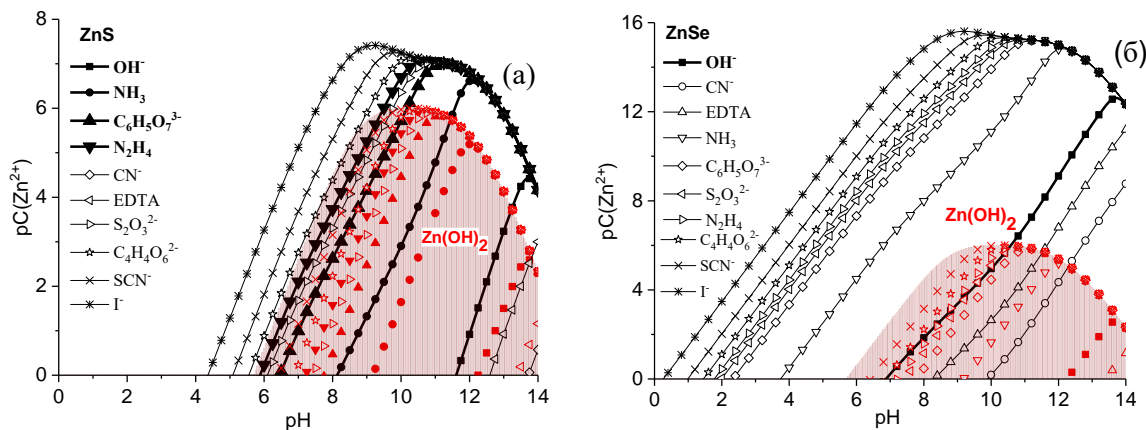


Рис. 1. Граничні умови утворення ZnS (а) і $ZnSe$ (б) з різними комплексоутворювачами.

Таблиця 1

Граничні умови утворення сульфідів і селенідів цинку з різними комплексоутворюючими реагентами

L^{n-}	$\lg k_{\max}$	ZnS ($Halc = (NH_2)_2CS$)		$ZnSe$ ($Halc = Na_2SeSO_3$)	
		pH_{\min}	$pC(Zn^{2+}) / \text{при } pH$	pH_{\min}	$pC(Zn^{2+}) / \text{при } pH$
CN^-	19,62	13,7	0,57 / 14,0	9,9	8,77 / 14,0
Y^{4-} (ЕДТА)	16,26	12,6	2,98 / 14,0	8,3	11,19 / 14,0
OH^-	14,80	11,6	4,42 / 13,7	6,9	12,62 / 13,7
NH_3	12,75	8,2	6,64 / 12,1	3,7	14,83 / 12,1
$C_6H_5O_7^{3-}$	4,98	6,5	7,00 / 11,3	2,3	15,19 / 11,3
$S_2O_3^{2-}$	4,59	6,1	7,04 / 11,0	2,0	15,23 / 11,0
N_2H_4	3,88	5,9	7,06 / 10,8	1,8	15,26 / 10,8
$C_4H_4O_6^{2-}$	3,22	5,6	7,12 / 10,4	1,4	15,31 / 10,4
SCN^-	3,02	5,1	7,25 / 9,8	1,0	15,44 / 9,8
I^-	1,26	4,4	7,41 / 9,2	0,3	15,61 / 9,2

З отриманих даних видно, що при збільшенні значення константи стійкості відповідного комплексу ($\lg k_{\max}$) мінімальне значення рН початку утворення цільового продукту (pH_{\min}) зміщується у лужну область і зростає значення показника концентрації іонів цинку $pC(Zn^{2+})$ в розчині. Утворення $Zn(OH)_2$ можливе за більших вихідних концентрацій металу

На практиці найдоцільніше використовувати комплексоутворюючі реагенти, які забезпечать достатньо міцні комплекси з металом, будуть безпечними і не потребуватимуть введення додаткових реагентів до складу розчину. Використання ціанідів і ЕДТА не задовільняє цих вимог, бо для забезпечення $pH > 12,6$ потребують введення додатково регулятора рН середовища. Гідроксо- і

амінокомплекси цинку мають менші значення Igk_{\max} , але OH^- і NH_3 одночасно можуть бути комплексоутворюючими реагентами і регуляторами рН. Решта речовин потребують додаткового введення до робочого розчину регулятора кислотності розчину для забезпечення рН ~ 11 , необхідного для початку утворення твердої фази.

Максимальні значення $pC(\text{Zn}^{2+})$, які відповідають мінімальним значенням концентрації солі цинку у вихідному робочому розчині, спостерігаються за таких значень рН, коли як протонування, так і утворення гідроксокомплексів протікає найменше. Для тринатрій цитрату ця ділянка найбільша і зберігає максимальні значення в інтервалі рН ~ 11 . Для пари аміак/гідразин і натрій гідроксиду відсутня ділянка плато на кривій залежності, а максимальні значення $pC(\text{Zn}^{2+})$ досягаються при рН $\sim 11-12$ і рН > 13 , відповідно. Це накладає обмеження на можливі зміни рН в процесі синтезу і, як наслідок, утворення побічних продуктів.

При зменшенні рН розчину зменшуватиметься гідроліз тіокарбаміду і можливість утворення сульфідів. При збільшенні рН розчину, разом із збільшенням гідролізу, буде зростати концентрація іонів OH^- , що приведе до утворення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ чи ZnO . Такий ефект буде виражений сильніше при різкому збільшенні температури, наприклад, при нагріванні малих кількостей розчинів.

При збільшенні значень константи стійкості відповідних комплексів зростає значення мінімальної концентрації металу, необхідної для початку утворення малорозчинного халькогеніду. При використанні $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ осадження ZnS може починатися при концентрації солі цинку $> 1 \cdot 10^{-7}$ М, при використанні пари аміак/гідразин $> 1 \cdot 10^{-6}$ М, а натрій гідроксиду $> 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Утворення малорозчинного цинк селеніду може відбуватися в інтервалі, обмеженому кривими, що показують утворення ZnSe при значенні рН від 0,1 до 14 і $C(\text{Zn}^{2+}) > 1 \cdot 10^{-16}$ М, а $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – при рН від 5,5 до 14 і $C(\text{Zn}^{2+}) > 1 \cdot 10^{-5}$ М. Тобто, для утворення малорозчинного ZnSe необхідно забезпечити значні концентрації іонів Селену у розчині і підтримувати їх впродовж всього часу синтезу. Досягти цього використанням лише натрій селеносульфату не вдається. Тому запропоновано синтез плівок ZnSe проводити у середовищі NaOH (рН > 13), у якому іони Se^{2-} у високих концентраціях генеруються внаслідок розчинення елементарного Селену. Це дозволяє уникнути утворення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і спростити реакційну систему, бо NaOH одночасно буде і комплексоутворювачем, і регулятором рН.

На рис. 2(а) наведено аналіз іонних рівноваг у системах $\text{Cd}^{2+}-L_x-\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ і на рис. 2(б) – у системі $\text{Cd}^{2+}-L_x-\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ з врахуванням можливості утворення $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Максимальні значення $pC(\text{Cd}^{2+})$ є чисельно більші, ніж для цинк сульфідів. Це означає, що утворення CdS можливе при мінімальній концентрації кадмію близько 10^{-13} М, а CdSe – 10^{-23} М. Мінімум значення рН початку утворення CdS змінюється в діапазоні 4,1...11,6, а рН початку утворення CdSe – 0...5,6. Мінімум можливі значення концентрацій кадмій-вмісної солі для утворення як CdS , так і CdSe досягаються в інтервалі зміни значень рН 12,6...14,0.

З даних граничних умов утворення CdS і CdSe (табл. 2) видно, що, як і для випадку з цинком, збільшення значення константи стійкості відповідного комплексу (Igk_{\max}) зсуває мінімальне значення рН початку утворення халькогенідів кадмію (pH_{\min}) у лужну ділянку і зростає мінімальне значення показника концентрації іонів металу в розчині. Чисельне значення $pC(\text{Cd}^{2+})$ є у рази більшим, ніж у випадку

утворення ZnS чи ZnSe з аналогічними комплексоутворювачами, що вказує на можливість використання менших кількостей вихідних солей кадмію.

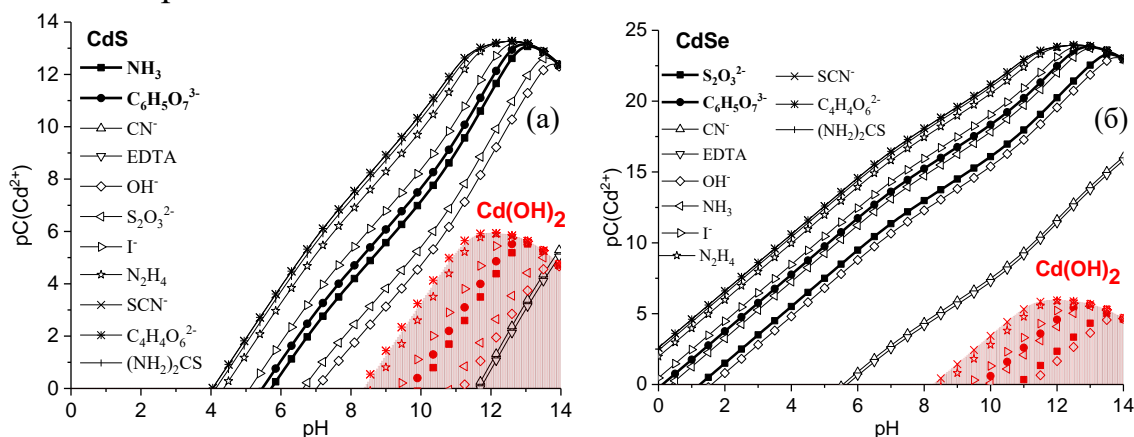


Рис. 2. Граничні умови утворення CdS (а) і CdSe (б) з різними комплексоутворювачами.

Область утворення малорозчинних форм кадмій сульфідів і кадмій селенідів, обмежена кривими утворення CdS чи CdSe і Cd(OH)₂, є значно більшою, ніж для халькогенідів цинку. Проте, здатність тіокарбаміду утворювати комплекси з кадмієм, обмежує кількість ефективних комплексоутворюючих реагентів.

Таблиця 2

Граничні умови утворення сульфідів і селенідів кадмію з різними комплексоутворюючими реагентами

L^{n-}	$\lg k_{\max}$	CdS ($Halc = (NH_2)_2CS$)		CdSe ($Halc = Na_2SeSO_3$)	
		pH_{\min}	$pC / \text{при } pH$	pH_{\min}	$pC / \text{при } pH$
CN ⁻	17,11	11,6	5,39 / 14,0	5,6	16,07 / 14,0
Y ⁴⁻ (ЕДТА)	16,46	11,7	5,14 / 14,0	5,7	15,82 / 14,0
OH ⁻	8,70	7,0	12,39 / 13,8	1,6	23,07 / 13,8
S ₂ O ₃ ²⁻	8,20	6,7	12,63 / 13,6	1,3	23,31 / 13,6
NH ₃	6,56	5,7	13,07 / 13,1	0,4	23,75 / 13,1
C ₆ H ₅ O ₇ ³⁻	5,36	5,5	13,15 / 13,0	0,2	23,83 / 13,0
I ⁻	5,35	5,1	13,22 / 12,8	0	23,90 / 12,8
N ₂ H ₄	3,89	4,4	13,27 / 12,6	0	23,95 / 12,6
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	2,94	4,1	13,27 / 12,6	0	23,95 / 12,6
(NH ₂) ₂ CS	2,92	4,0	13,27 / 12,6	0	23,95 / 12,6
SCN ⁻	2,91	4,1	13,27 / 12,6	0	23,95 / 12,6

Використання ціанідів чи ЕДТА потребує як більших початкових концентрацій кадмію у розчині, так і введення додаткових регуляторів рН. Через основні властивості, які проявляє Cd(OH)₂, неможливим є використання гідроксидів, як комплексоутворювачів, бо Cd(OH)₂, на відміну від Zn(OH)₂, не утворює розчинних комплексів [Cd(OH)₄]²⁻ у надлишку лугу. Комплексоутворюючі реагенти, для яких значення $\lg k_{\max} \sim 2,92$ ($\lg k_{\max}$ тіокарбаміду), не будуть ефективними. Тому для синтезу плівок халькогенідів кадмію, як комплексоутворюючі реагенти використано: Na₂S₂O₃, NH₃·H₂O/N₂H₄·H₂O (для зменшення вмісту аміаку) і Na₃C₆H₅O₇.

Синтез плівкових матеріалів халькогенідів ртуті супроводжується труднощами, які виникають внаслідок неможливості застосування типових комплексоутворюючих реагентів для регулювання швидкості реакції, що успішно використовували для синтезу плівок халькогенідів цинку та кадмію. На рис. 3(а) наведено аналіз іонних рівноваг у системі $\text{Hg}^{2+}-L_x-\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ і на рис. 3(б) – у системі $\text{Hg}^{2+}-L_x-\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ з врахуванням можливості утворення HgO .

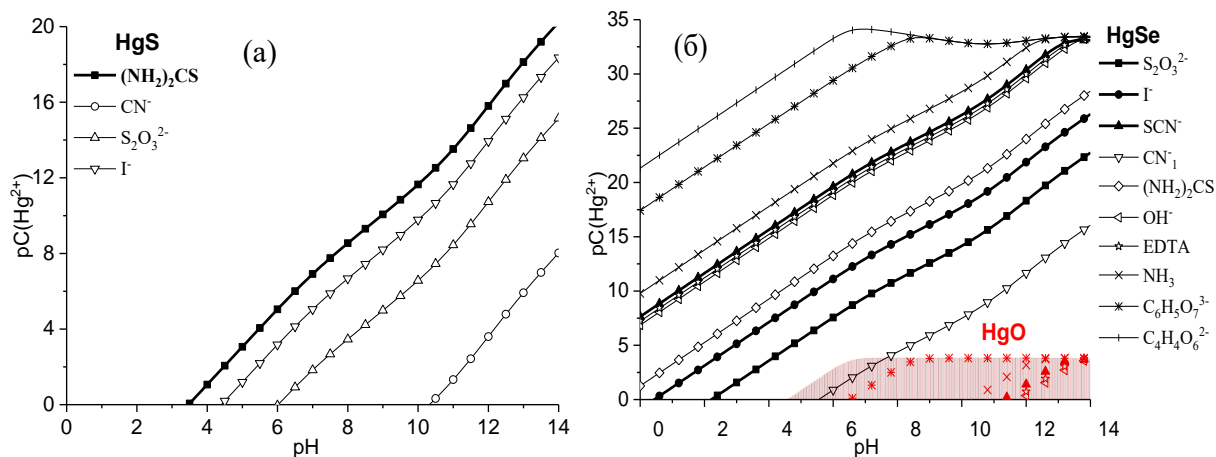


Рис. 3. Граничні умови утворення HgS (а) і HgSe (б) з різними комплексоутворювачами.

У випадку синтезу плівок HgS кількість доступних комплексоутворювачів є мінімальною (рис. 3(а)). Утворення малорозчинних HgS чи HgSe може відбуватися у всьому інтервалі значень рН за концентрації солі ртуті $< 10^{-20}$ М і 10^{-35} М, відповідно (табл. 3). Як доступні та ефективні реагенти можна використати натрій тіосульфат, калій йодид і тіокарбамід, який у цьому випадку одночасно є і комплексоутворювачем, і халькогенізатором. Решта речовин, значення константи стійкості відповідного комплексу $\lg k_{\max} < 27,96$ будуть малоефективними комплексоутворюючими реагентами в присутності тіокарбаміду. Для синтезу плівок HgSe найдоцільніше використовувати натрій тіосульфат чи калій йодид.

Таблиця 3

Граничні умови утворення сульфідів і селенідів ртуті з різними комплексоутворюючими реагентами

L^{n-}	$\lg k_{\max}$	HgS ($\text{Halc} = (\text{NH}_2)_2\text{CS}$)		HgSe ($\text{Halc} = \text{Na}_2\text{SeSO}_3$)	
		pH_{\min}	$\text{pCn} / \text{при рН}$	pH_{\min}	$\text{pCn} / \text{при рН}$
CN^-	40,62	10,3	8,03 / 14,0	5,6	16,07 / 14,0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	32,26	6,0	15,15 / 14,0	2,2	22,74 / 14,0
I^-	29,83	4,4	18,36 / 14,0	0,4	26,29 / 14,0
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	27,96	3,5	20,23 / 14,0	0	28,42 / 14,0
Y^{4-} (ЕДТА)	21,8	3,5	20,23 / 14,0	0	33,43 / 14,0
OH^-	21,7	3,5	20,23 / 14,0	0	33,37 / 14,0
SCN^-	21,2	3,5	20,23 / 14,0	0	33,48 / 14,0
NH_3	19,3	3,5	20,23 / 14,0	0	33,48 / 14,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	10,9	3,5	20,23 / 14,0	–	– / –
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	7,0	3,5	20,23 / 14,0	0	33,35 / 8,7

З огляду на найменші значення ДР сульфідів і селенідів ртуті значення показника концентрації іонів металу $pC(Hg^{2+})$ в розчині є найбільшим, порівняно із халькогенідами цинку і кадмію. За однакових умов швидкість реакцій синтезу халькогенідів ртуті буде максимальною.

При переході рН середовища із кислої області в лужну мінімальна концентрація солі ртуті, необхідна для утворення малорозчинного ртуті сульфідів буде практично лінійно зменшуватися, а швидкість його утворення – лінійно зростати. Тому, для забезпечення відповідної швидкості реакції було прийнято рішення проводити синтез при значенні рН, близькому до нейтрального. Як регулятори рН доцільно обрати натрієві солі цитратної або тартратної кислот, які дозволять регулювати і підтримувати протягом впродовж всього часу синтезу рН = 6,0 - 7,5.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДІВ НА СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ

На основі аналізу граничних умов утворення твердої фази халькогенідів цинку, як комплексоутворюючі реагенти для синтезу плівок ZnS і ZnSe були використані тринатрій цитрат, натрій гідроксид та пара аміак/гідрозин гідрати. Температуру змінювали в межах 50-90 °С, тривалість осадження – 10-120 хв. Можливість синтезу плівок ZnS з розчину, до складу якого входить цинк-вмісна сіль, тіокарбамід і натрій гідроксид, як комплексоутворювач та регулятор рН, без використання додаткових аміачних комплексоутворювачів, запропонована вперше.

На практиці отримати покриття задовільної якості за теоретично розрахованих концентрацій не вдалося. Мінімальна концентрація $ZnCl_2$ для осадження суцільних і однорідних тонких плівок ZnS становила $1 \cdot 10^{-2}$ М. Відповідно, оптимізовані значення рН розчинів були меншими від теоретично розрахованих.

Рентгеноструктурним аналізом синтезованих зразків (рис. 4) визначена модифікація сполук ZnS і ZnSe у плівках: кубічна фаза типу сфалериту без будь-яких домішок інших фаз при використанні $Na_3C_6H_5O_7$ і NaOH, як комплексоутворювачів. Плівки, одержані з використанням $NH_3 \cdot H_2O/N_2H_4 \cdot H_2O$, містили фазу ZnS (сфалерит) і значну кількість гексагональної модифікації ZnO. Кристалографічні характеристики отриманих сполук наведено у табл. 4.

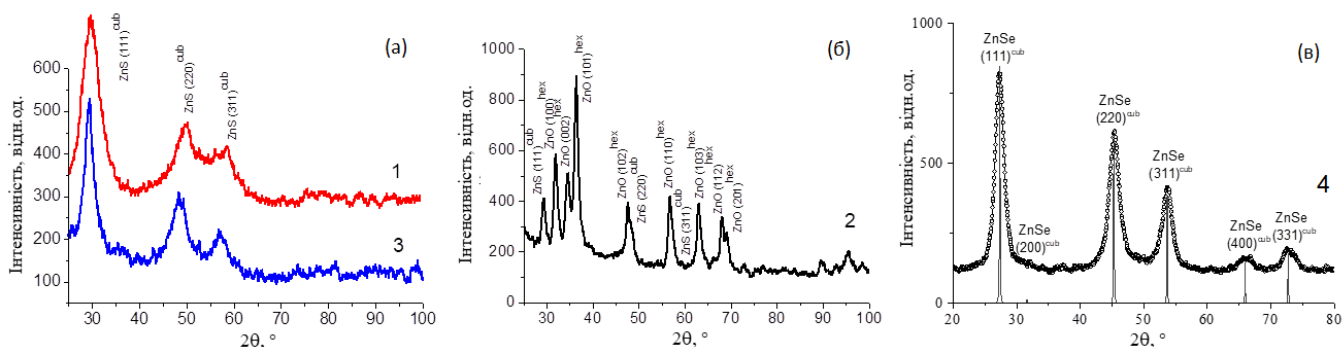


Рис. 4. Експериментальні профілі дифрактограм плівок ZnS (а, б) і ZnSe (в), отриманих з використанням: 1 – $Na_3C_6H_5O_7$; 2 – $NH_3 \cdot H_2O/N_2H_4 \cdot H_2O$; 3, 4 – NaOH.

Для усіх випадків в результаті синтезу утворюються плівки ZnS, для яких характерною є просторова група $F-43m$, символ Пірсона $cF8$, а значення параметру

комірки (a , нм) є меншим аналогічного для сполук системи Zn–S ($a = 0,5400$ нм), наведених у літературі. Максимально близьким воно є для плівок, отриманих з використанням тринатрій цитрату.

Таблиця 4

Кристалографічні характеристики сполук у плівках ZnS і ZnSe

Плівка	Комплексоутворюючий реагент	Фази у плівці	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки	
						a , нм	c , нм
ZnS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	ZnS	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,5373(2)	–
ZnS	NaOH	ZnS	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,5323(2)	–
ZnS	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZnS	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,5202(1)	–
		ZnO	ZnO	$hP4$	$P6_3mc$	0,32473(3)	0,52026(6)
ZnSe	NaOH	ZnSe	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,5652(1)	–

Спектри пропускання тонких плівок (рис. 5), синтезованих з використанням різних комплексоутворювачів, показують переважаче поглинання в області 350 нм, проте характер його зміни різний. Для плівок, осаджених в присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є чітко виражений перехід, а для плівок, осаджених в присутності $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і NaOH – він відсутній і пропускання плавно зростає при переході з короткохвильової області в довгохвильову. Спектральні залежності поглинання плівок ZnS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ (вставка на рис. 5), показали наявність краю фундаментального поглинання в області 3,60–3,65 еВ для плівок ZnS, отриманих з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і NaOH. Для плівок, синтезованих з використанням $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, спостерігається зсув максимуму пропускання у короткохвильову область, а значення краю поглинання зростає до 3,85 еВ. Причинами такої спектральної залежності є присутність у плівках значної кількості цинк оксиду і різна мікроструктура плівок, встановлена при дослідженнях морфології поверхні. Для плівок ZnSe оптична ширина забороненої зони є локалізована в області 2,65 еВ.

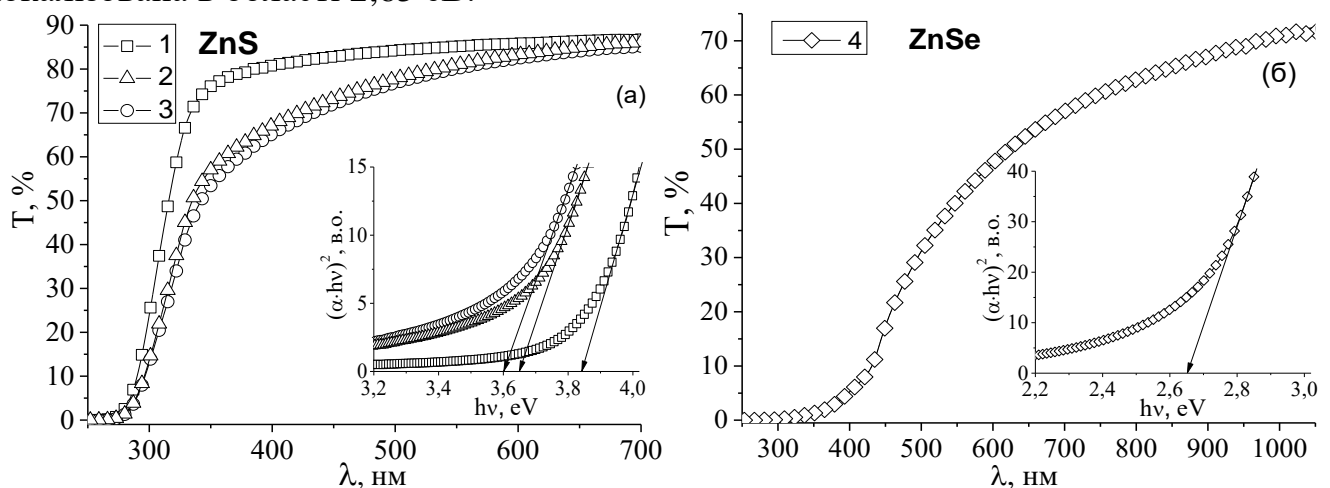


Рис. 5. Спектральні залежності оптичного пропускання плівок (T , %) та поглинання плівок ZnS (а) і ZnSe (б) на скляних підкладках в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$, синтезованих з використанням: 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; 3 і 4 – NaOH.

Дослідження морфології поверхні плівок ZnS (рис. 6(1)), синтезованих з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ і NaOH , показали наявність на поверхні плівок частинок важчої фази. У першому випадку це включення ZnS, адсорбовані на поверхні. У випадку використання NaOH – утворення розміром ~ 100 нм є кристалами NaCl , тому для їхнього усунення зразки відмочували у воді протягом 60 хв. У плівках, одержаних в присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, включення ZnO містяться по всьому об'єму, що вказує на його утворення впродовж всієї реакції.

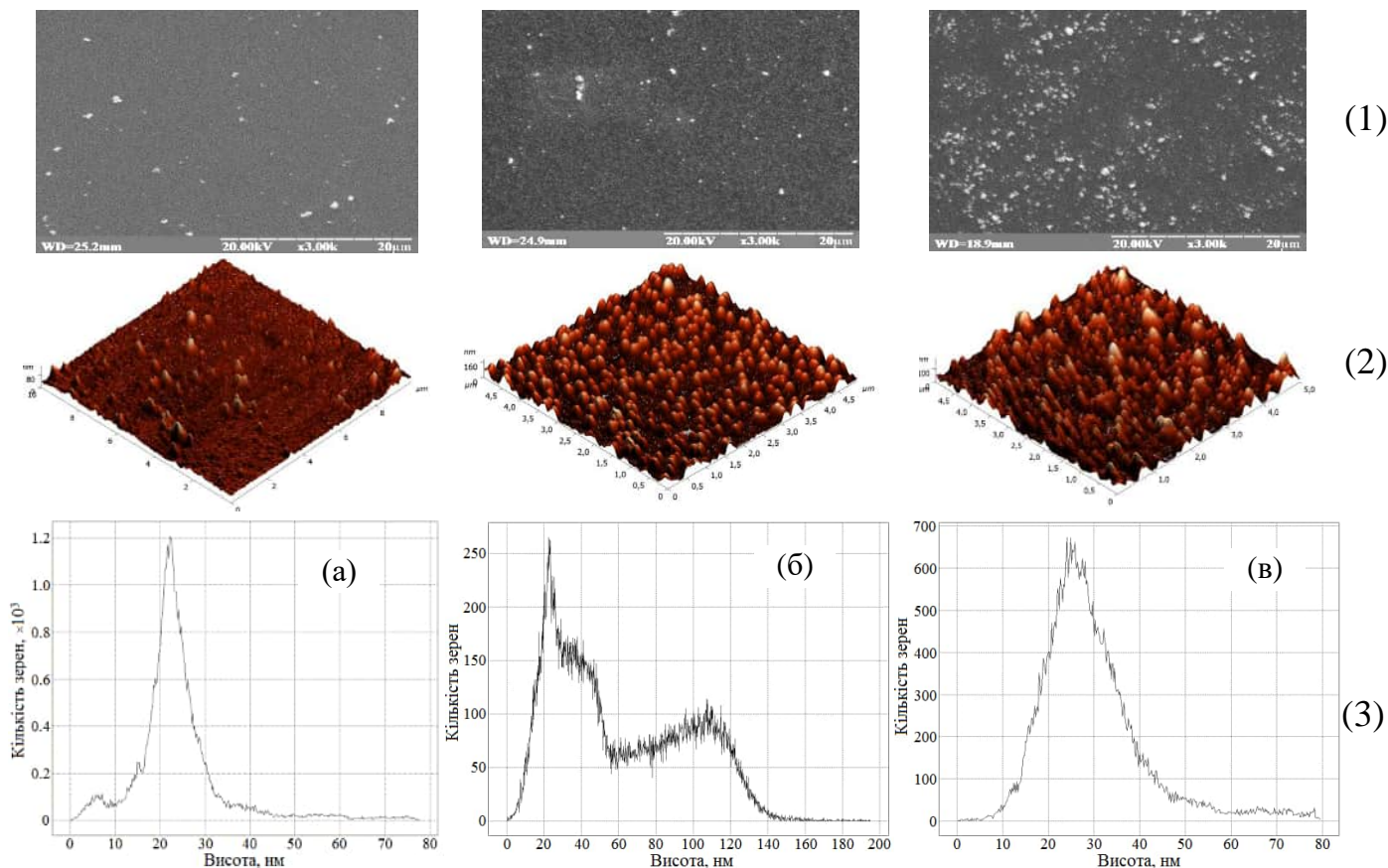


Рис. 6. Морфологія поверхні плівок ZnS і гістограми висоти кристалічних зерен, осаджених з використанням: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (а), NaOH (б) і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в)

Аналіз морфології поверхні методом АСМ та розраховані гістограми висоти кристалічних зерен над поверхнею (рис. 6 (2, 3)) показали, що осаджені з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ плівки мають найменшу шорсткість, бо упаковані кристалічними зернами, більшість з яких має розмір ~ 22 нм. Висоти зерен над поверхнею плівок, осаджених в середовищі NaOH , є найбільшими, а самі зерна мають форму близьку до сферичної. Плівки, осаджені з $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, складаються з кристалітів ZnS і ZnO, висотою 10-60 нм.

Мікроаналіз плівок ZnS показав, що при молярному співвідношенні $\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) : \text{C}(\text{ZnCl}_2) = 1:1$ атомне відношення $\text{Zn}:\text{S} \sim 1:1$. Зміна концентрації комплексоутворювача приводить до збільшення значення $\text{Zn}:\text{S}$. У випадку використання NaOH атомне співвідношення $\text{Zn}:\text{S} \sim 1:1$ досягається лише при його 120...200-кратному надлишку. На відміну від попереднього випадку, у всіх синтезованих плівках спостерігається надлишок атомів сульфуру, що дозволить, за

необхідності, проводити термічну обробку плівок для зняття механічних напружень на повітрі, а не у сульфур-вмісному середовищі.

Відмінності спостерігаються і при дослідженні процесу росту плівок в часі. Значення вимірної товщини синтезованих плівок (d , нм) порівнювали із масою цинку $m(\text{Zn})$ на 1 см^2 поверхні підкладки, розрахованої за результатами вольтамперометричного визначення (рис. 7). Індукційний період реакції осадження з $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ був меншим, а ріст плівки тривав довше (120 хв), ніж з NaOH (90 хв). Товщина осаджених за один цикл плівок становила 80 нм, а у випадку NaOH – 60 нм. Невідповідність між товщиною і масою цинку для плівок, синтезованих з NaOH пояснюється неоднорідністю покриття.

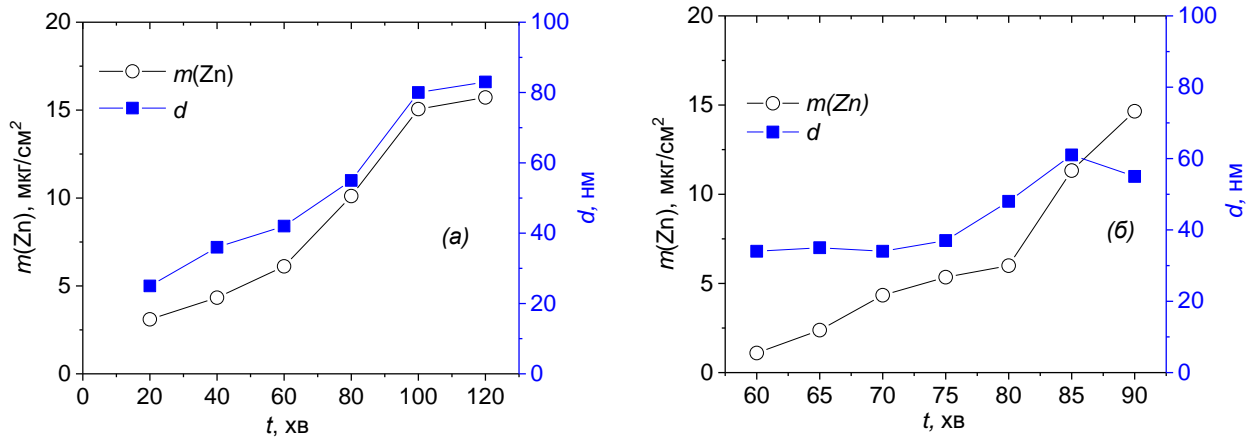


Рис. 7. Залежності зміни маси цинку в плівках ZnS і їхньої товщини від часу осадження: (а) – $\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,04 \text{ M}$, (б) – $\text{C}(\text{NaOH}) = 1,2 \text{ M}$.

Синтезовані за оптимальних умов плівки ZnSe (рис. 8(1)) утворюють однорідні покриття з частинок сферичної форми, як і у випадку синтезу плівок ZnS з використанням NaOH , як комплексоутворювача. У всьому діапазоні концентрацій NaOH (20-90-кратний надлишок відносно концентрації солі цинку), атомне співвідношення $\text{Zn}:\text{Se}$ змінюється в межах 1,00...1,06. В процесі росту частинки взаємодіють між собою, об'єднуючись при контакті своїми сферами. На початкових етапах (10 хв) поверхня характеризується мінімальною шорсткістю, упакована зернами розміром $\sim 120\text{-}150 \text{ нм}$ (рис. 8 (2, 3)). Впродовж наступного осадження розмір частинок збільшується до $\sim 270 \text{ нм}$, тому щільність поверхні зменшується, збільшується число порожнин і, відповідно, шорсткість плівки.

Внаслідок використання багатократного надлишку NaOH відносно вихідної солі густина розчину в умовах синтезу плівок ZnS і ZnSe збільшується до $\sim 1,24 \text{ г}/\text{см}^3$. Для дослідження впливу густини середовища на властивості плівок було синтезовано покриття сульфідів цинку, кадмію та ртуті з використанням тринатрій цитрату у в'язкому середовищі, яке збільшували за допомогою інертних пропіленгліколю і гліцерину. Рентгенофазовий аналіз отриманих покриттів показав, що в результаті утворюються такі ж фази, як і при синтезі у водному розчині без загущувачів. Збільшуючи густину робочого розчину за рахунок збільшення концентрації ліганду чи введення додатково інертних речовин, можна регулювати час перебування частинок в об'ємі, а як наслідок – отримувати частинки заданого розміру.

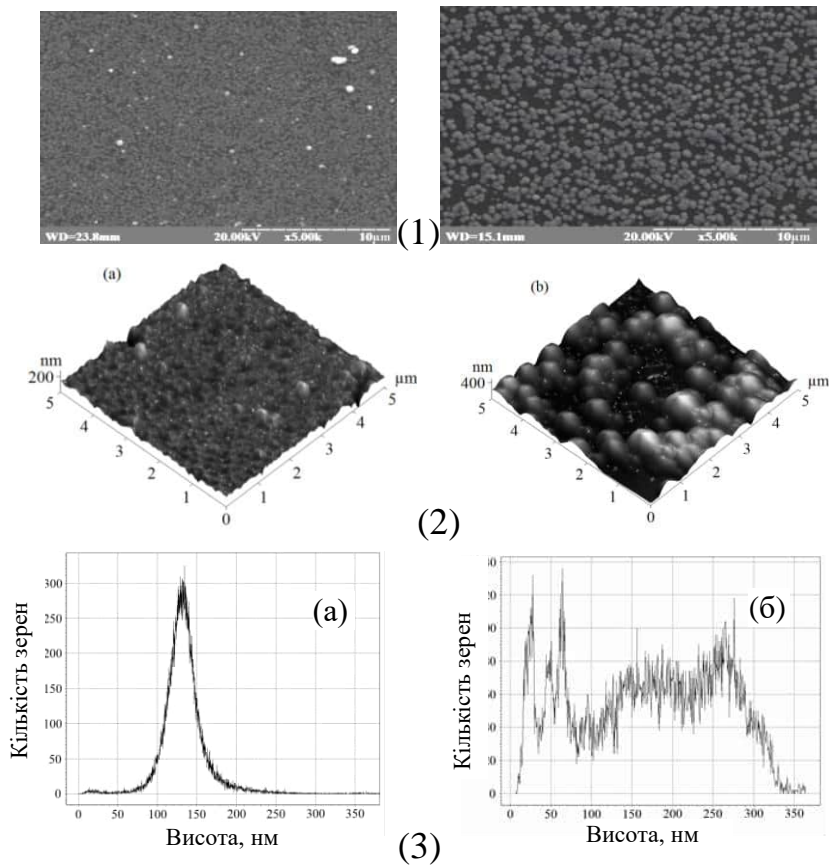


Рис. 8. Морфологія поверхні (1), тривимірне АСМ зображення поверхні плівки ZnSe (2) та гістограми розподілу висоти кристалічних зерен над поверхнею плівки ZnSe (3), отримані за: (а) – 10 хв, (б) – 40 хв.

та значення концентрації C_{\max} в точці максимальної швидкості процесу. Залежність швидкості W_{\max} від температури добре описується в координатах рівняння Арреніуса ($\ln W_{\max} - 1/T$), що дало можливість розрахувати ефективні енергії активації (E_a), а також передекспоненційні множники ($\ln A$). Отримані значення $\ln A$, E_a наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Кінетичні параметри і значення ефективних енергій активації реакцій синтезу плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворюючими реагентами

Плівка	Комплексоутворюючий реагент	t , °C	τ_0 , с	$W_{\max} \cdot 10^6$, моль/(л·с)	$C_{\max} \cdot 10^2$, моль/л	$\ln A$	E_a , кДж/моль
ZnS	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	60-80	400-1100	8,75-1,62	0,90-0,39	16,81	82,85±5,40
ZnS	NaOH	70-90	590-2365	9,2-2,6	0,23-0,18	10,02	65,16±4,62
ZnS	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50-70	570-2060	1,22-3,27	1,41-1,05	10,36	61,17±4,49
ZnSe	NaOH	60-80	270-550	4,47-2,29	0,55-0,52	-0,36	32,66±2,63

Найменше значення E_a процесу синтезу плівок ZnSe можна пояснити його меншою розчинністю та наявністю вільних іонів Se^{2-} впродовж всієї реакції, на що вказує практично однакове значення C_{\max} , на відміну від іонів S^{2-} , які поступово переходять у розчин з тіокарбаміду. Найбільше значення E_a синтезу ZnS з $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ може бути зумовлене стеричними утрудненнями через великі розміри

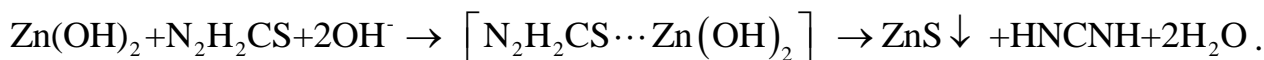
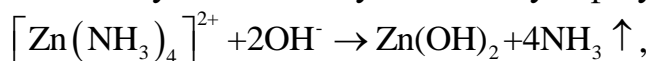
У в'язкому середовищі спрощується синтез матеріалів чітко визначеної кристалічної структури без прив'язки до кристалічної структури підкладки. Разом з тим, такий спосіб вимагає ретельного очищення покриття після осадження, а самі покриття мають слабку адгезію.

З метою дослідження активаційних параметрів синтезу плівок ZnS і ZnSe проведено кінетичні дослідження. Кінетичні криві мають типовий S-подібний характер, що свідчить про автокаталітичний характер процесу синтезу плівок. За одержаними даними розраховано: час індукційного періоду τ_0 , максимальна швидкість утворення твердої фази W_{\max}

несиметричних лігандів $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$. Синтез у середовищі NaOH характеризується практично сталим значенням концентрації C_{max} за різних температур. При використанні інших комплексоутворювачів при збільшенні температури значення C_{max} зменшується.

З метою встановлення можливих шляхів перебігу реакцій проведено квантово-хімічне моделювання процесу утворення малорозчинних форм ZnS та ZnSe у водному розчині методом PM7 в програмному пакеті MOPAC 2012 у порядку змішування реагентів. У всіх випадках для синтезу ZnS енергетично найвигіднішим є утворення проміжних реакційно-здатних комплексів (ПРЗК), у яких атом Цинку, оточений двома гідроксид-групами, координує з атомом Сульфуру тіокарбаміду.

У присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Цинк перебуватиме в розчині у вигляді тетрааміаку цинку $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, оскільки значення константи стійкості цього комплексу ($\lg \beta_{1,2,3,4} = 9,08$) майже на п'ять порядків вище, ніж для комплексу цинку з гідразин гідратом ($\beta_{1,2,3} = 3,78$). При нагріванні $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розкладається до $\text{Zn}(\text{OH})_2$, аміак випаровується з робочого розчину, що зменшує його концентрацію і, як наслідок, зменшується значення рН, що сприяє утворенню цинк гідроксиду. У наступних стадіях тіокарбамід сполучається з $\text{Zn}(\text{OH})_2$, утворюючи ПРЗК, який далі внаслідок перегруповування атомів гідрогену і відщеплення молекул води руйнується з утворенням молекули ціанаміду та цинк сульфід:



У випадку використання NaOH , який одночасно виконує функцію регулятора рН, утворюється розчинний комплекс тетратрагідроксоцинкату $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Після додавання тіокарбаміду відбувається утворення ПРЗК $[\text{N}_2\text{H}_2\text{CS} \cdots \text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. На наступних стадіях утворюються перехідні стани, відщеплюються молекули води з утворенням ціанаміду та проміжної фази – дигідроксосульфід цинку $[\text{S} \cdots \text{Zn}(\text{OH})_2]^{2-}$, внаслідок розкладу якого утворюється ZnS і гідроксидні групи:

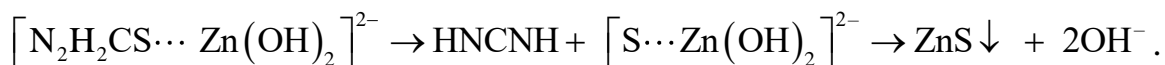
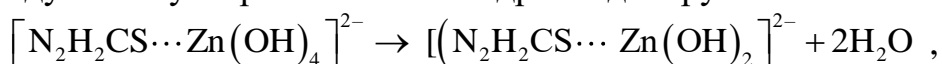
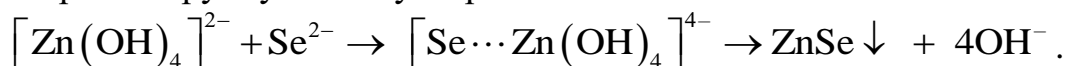


Схема реакції утворення ZnS в присутності $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, який виконує лише роль ліганда, наведена на рис. 9. Після змішування розчину ZnCl_2 і $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ утворюється комплекс $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ (рис. 9(1)), будова якого підтверджена рентгеноструктурним аналізом. Після додавання тіокарбаміду утворюється ПРЗК, який, пройшовши через 2 проміжних стани (рис. 9 (3, 4)), руйнується з утворенням ZnS , цитрат-іону, молекул води і ціанаміду, який внаслідок таутомеризації може існувати і у формі диіміду.

Для осадження плівок ZnSe металічний селен розчиняли в NaOH для генерації іонів Se^{2-} . Після додавання солі цинку утворюється ПРЗК з тетрагідроксоцинкатом, який при нагріванні руйнується з утворенням ZnSe :



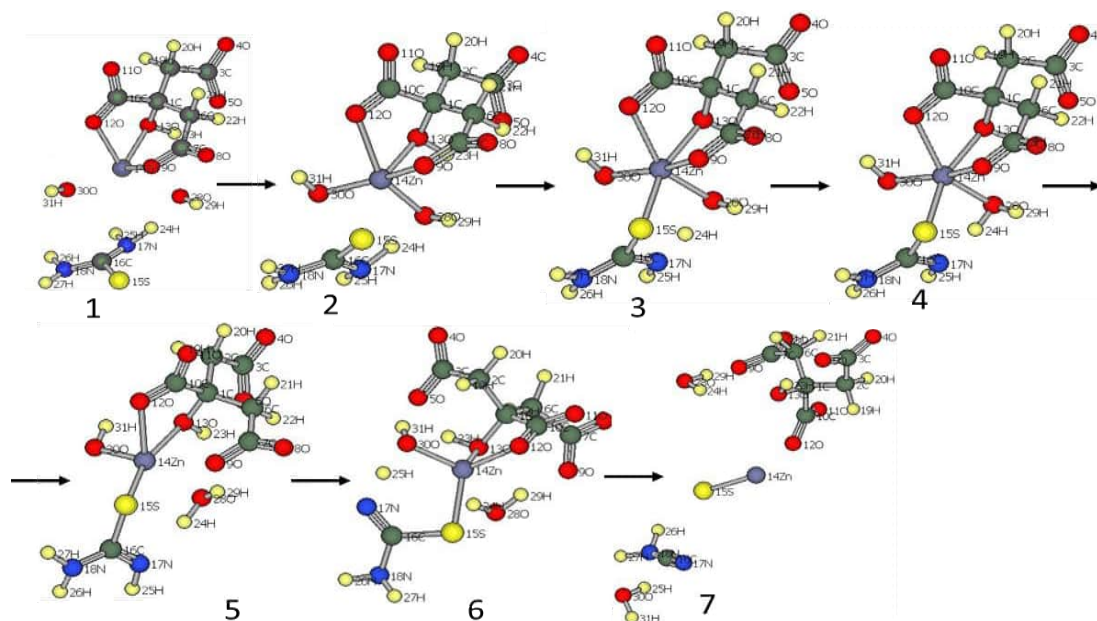


Рис. 9. Схема утворення ZnS у присутності $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Розраховані значення стандартних ентальпій утворення на різних стадіях синтезу плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворювачами наведені в таблиці 6.

Таблиця 6

Значення стандартних ентальпій утворення для стадій осадження плівок ZnS і ZnSe з різними комплексоутворюючими реагентами

ZnS (комплексоутворюючий реагент – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)							
Стадія (рис. 9)	1	2	3	4	5	6	7
ΔH^{298} , кДж/моль	-621,9	-424,9	-504,5	-451,3	-527,9	-408,9	-528,4
ZnS (комплексоутворюючий реагент – NaOH)							
Стадія	1	2	3	4	5	6	7
ΔH^{298} , кДж/ моль	-1626,4	-1594,5	-1655,8	-1719,2	-1705,2	-1807,0	-1664,4
ZnS (комплексоутворюючий реагент – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)							
Стадія	1	2	3	4	5	6	7
ΔH^{298} , кДж/ моль	-3090,5	-3063,3	-3077,1	-3072,9	-3147,9	-3209,1	-3085,5
ZnSe (комплексоутворюючий реагент – NaOH)							
Стадія	1	2	3				
ΔH^{298} , кДж/ моль	-2578,5	-2472,9	-2406,7				

У всіх випадках для проходження початкових стадій необхідно подолати енергетичний бар'єр. Найбільше його значення (197 кДж/моль) характерне синтезу ZnS з використанням пари $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дещо меншим він є для синтезу ZnSe – 105,6 кДж/моль, та найменшим для отримання ZnS з NaOH і $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 31,8 та 27,2 кДж/моль, відповідно. За сукупністю всіх стадій реакцій осадження плівок ZnS і ZnSe, енергетично найвигідніше себе поводить NaOH при синтезі ZnS. Осадження плівок цинк сульфід з $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ є менш енергетично вигідним, однак для отриманих покриттів характерна гладка, дзеркальна поверхня з доброю адгезією. Для

синтезу плівок цинк сульфід з $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерним є утворення побічних продуктів, а саме осадження є енергозатратнішим. Синтез плівок ZnSe потребує більших енергетичних затрат для їх формування, ніж плівок ZnS , через іншу природу халькогенізуючого реагента. Експериментально встановлено, що при використанні NaOH , характер росту плівок ZnSe і ZnS є однаковим, а структура плівкових матеріалів не залежить від природи підкладки.

Синтез тонких плівок халькогенідів ртуті є значно менше дослідженим, ніж інших представників родини напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Це пов'язано зі складністю регулювання швидкості реакції утворення HgS чи HgSe , необхідної для отримання однорідних суцільних покриттів. Осадження у водному розчині відбувається значно швидше, ніж для халькогенідів цинку чи кадмію, що зумовлено дуже малими значеннями добутків розчинності ($\text{DP}(\text{HgS}) = 4,0 \cdot 10^{-53}$, $\text{DP}(\text{HgSe}) = 1,6 \cdot 10^{-59}$).

На основі аналізу іонних рівноваг у системі $\text{Hg}^{2+} - \text{L}_x - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ вперше запропоновано спосіб синтезу плівок HgS , у якому тіокарбамід буде одночасно і комплексуючим, і халькогенізуючим реагентом. Відмова від використання додаткових комплексоутворюючих реагентів дозволила отримати плівкові матеріали зі складом, близьким до стехіометричного з незначним надлишком Сульфуру (рис. 10), зменшити тривалість синтезу і кількість відходів. Встановлені оптимальні концентрації реагентів вихідного розчину: $\text{C}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ M}$, $\text{C}((\text{NH}_2)_2\text{CS}) = 0,02 \text{ M}$, $\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,015 \text{ M}$; $\text{pH} = 7,1$; температура 90°C ; час одного циклу осадження 5 хв, за якого досягається товщина плівок $\sim 46 \text{ nm}$.

Схема осадження плівок HgS :

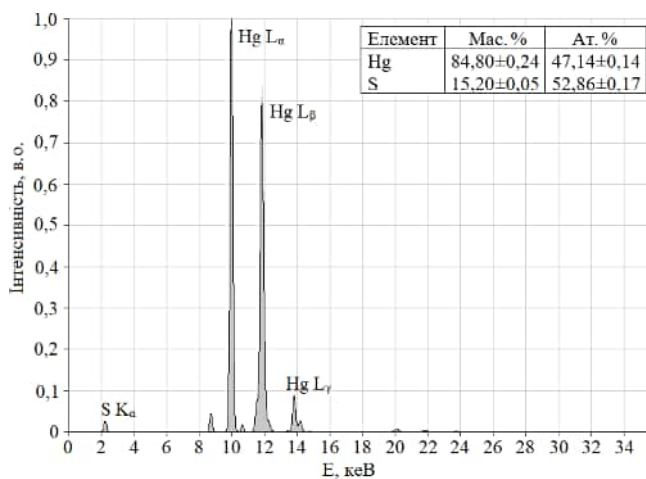
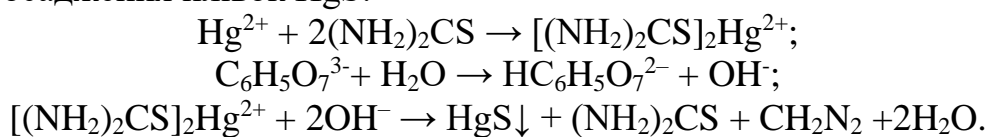


Рис. 10. Спектри рентгенівської флуоресценції плівок HgS і результати елементного аналізу.

При збільшенні pH робочого розчину від 6,0 до 7,2 товщина плівок збільшується від 10 до 80 нм (рис. 11), а на ділянці pH 6,8 - 7,2 зростання має лінійний характер, як і зменшення значень E_g від 2,80 до 2,20 еВ, яке відповідає збільшенню товщини плівок від 30 до 80 нм. Це дає підстави у вибраному інтервалі pH отримувати плівки HgS заданої товщини.

Утворення на початкових етапах комплексу ртуті дитіокарбаміду ($\beta_{1,2}([(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_2\text{Hg}^{2+}) = 22,43$ є необхідною умовою вдалого синтезу. Використання більше ніж двократного надлишку тіокарбаміду відносно солі ртуті спричинить утворення комплексу ртуті тетратіокарбаміду, значення константи стійкості якого на п'ять порядків більше ($\beta_{1,2,3,4}([(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_4\text{Hg}^{2+}) = 27,96$). Наявність такого комплексу небажана, бо в умовах реакції він буде руйнуватися повільніше і осадження плівок HgS доброї якості буде утруднене.

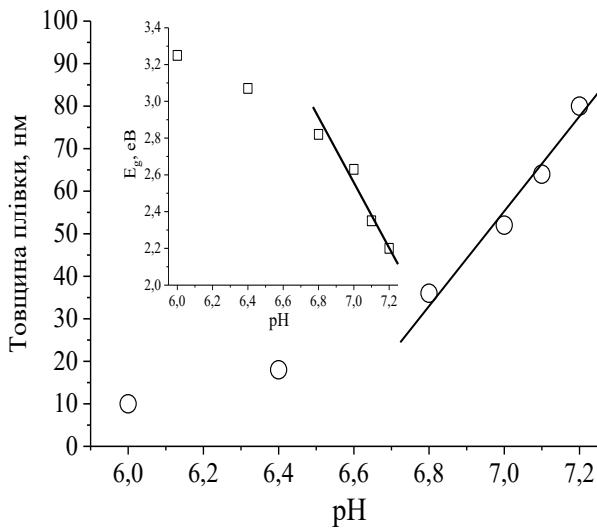


Рис. 11. Залежність товщини плівок HgS від pH розчину. На вставці – зміна значення E_g від pH.

Аналіз морфології поверхні плівок HgS показав, що вони є суцільними й упаковані кристалітами, розмір яких становить 75-85 нм.

Плівки HgSe синтезували з розчинів, у яких як халькогенізатор використано Na_2SeSO_3 , а комплексоутворюючі реагенти - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KSCN, вибір яких обґрунтований вище. Кристалографічні характеристики отриманих матеріалів наведено у табл. 7. При використанні KI встановлено однофазний склад плівок HgSe при синтезі за температури 90 °C і двофазний за температури 20 °C, що може вказувати на різний механізм реакції.

Таблиця 7

Кристалографічні характеристики сполук у плівках HgSe

Плівка	L_x	Фаза	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки			
						a , нм	b , нм	c , нм	β , °
HgSe	Γ	HgSe	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,60550(11)	–	–	
Hg ₃ Se ₂ I ₂ +HgSe	Γ	Hg ₃ Se ₂ I ₂	Hg ₃ S ₂ Br ₂	$mS56$	$C2/m$	1,9374(4)	0,9654(3)	1,0933(4)	116,67(2)
		HgSe	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,60523(16)	–	–	
HgSe	SCN ⁻	HgSe	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,60550(11)	–	–	
HgSe	S ₂ O ₃ ²⁻	HgSe	ZnS	$cF8$	$F-43m$	0,60303(7)	–	–	

Дослідження структурних, морфологічних і оптичних властивостей плівок підтвердили це припущення. За 90 °C ріст плівки починається з утворення стійких комплексів Меркурію з йодидом (внаслідок утворення ковалентних зв'язків Hg-I), які здатні взаємодіяти з Na_2SeSO_3 :

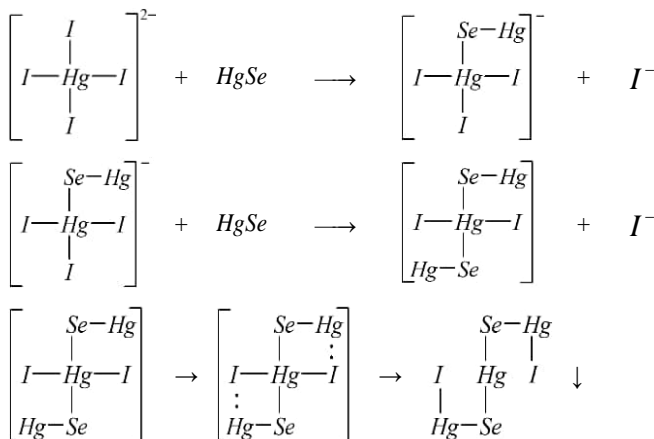
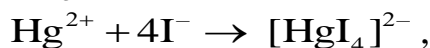


Рис. 12. Схема утворення Hg₃Se₂I₂.

За температури 20 °C меркурій селенід довше перебуватиме у вигляді суспензії перед осадженням, тому значна частина HgSe взаємодіє з $[\text{HgI}_4]^{2-}$ з утворенням тернарної сполуки Hg₃Se₂I₂ (рис. 12), в структурі якої розташування атомів відповідає кристалічній структурі Hg₃S₂Br₂, встановленій за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Згідно з літературними відомостями і результатами розрахунку умов утворення малорозчинних форм

халькогенідів меркурію, максимальне значення константи стійкості має комплекс меркурію з натрій тіосульфатом. Проте, жодних посилянь у літературі, де згадано використання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, як комплексоутворюючого реагента для синтезу плівок HgSe , знайти не вдалося.

Оптимізовані вихідні концентрації реагентів для синтезу плівок HgSe становили: $C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01 \text{ M}$; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ M}$; $C(\text{Na}_2\text{SeSO}_3) = 0,01 \text{ M}$; $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,1 \text{ M}$. Тривалість осадження 180 хв, температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,6$.

Дослідження морфології поверхні плівок HgSe , осаджених з використанням KI при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ і з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за оптимальних умов показали, що вони є суцільними і однорідними. Можливість використання нижчих температур і утворення матеріалів стехіометричного складу (рис. 13) робить синтез плівок меркурій селеніду з розчинів, які містять натрій тіосульфат доцільнішим.

Використання для синтезу плівок HgSe комплексоутворюючих реагентів з малим значенням константи стійкості відповідного комплексу, наприклад, калій чи амоній роданіду, за однакових значень температури і тривалості осадження – веде до отримання плівок з незначним надлишком селену, товщина яких за один цикл осадження змінюється у вузькому інтервалі. Крім того, поверхні плівок, синтезовані з таких систем, можуть бути забруднені домішками меркурій сульфідом при зсуві pH в кислу область внаслідок розкладу тіосульфат-іона.

Особливістю реакцій осадження плівок HgSe з використанням досліджуваних комплексоутворювачів, є синтез сполук з однаковою кристалічною структурою, але з різним значенням ширини забороненої зони E_g , яке залежить від товщини плівок. У всіх випадках зміна E_g у часі має схожий характер і показує процес росту плівок HgSe на підкладці. Синтез за температури $90 \text{ }^\circ\text{C}$ з використанням KI (рис. 14(1)) та за $20 \text{ }^\circ\text{C}$ з використанням KSCN (рис. 14(2)) мають мінімальні значення індукційного періоду. Наступне лінійне зменшення значення E_g вказує на однакову швидкість росту плівок, а близькі значення $E_g = 2,0 \dots 2,2 \text{ eV}$ на прикінцевих етапах характеризують однакову товщину плівок.

Осадження з використанням $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ характеризується найбільшим значенням часу ($\sim 70 \text{ хв}$), протягом якого плівки на підкладках формуються з мінімальною швидкістю, про що свідчить незначне зменшення значень E_g в області $2,5 \text{ eV}$. Далі спостерігаються дві чітко виражені ділянки. На першій ділянці, яка характеризується утворенням плівок HgSe , значення E_g яких змінюється від $2,4 \text{ eV}$ до $1,7 \text{ eV}$, швидкість осадження лінійно збільшується. Відбувається утворення малорозчинного меркурій селеніду по всьому об'єму розчину. Після досягнення плівками товщини, яка відповідає значенню $E_g = 1,7 \text{ eV}$, вони продовжують рости,

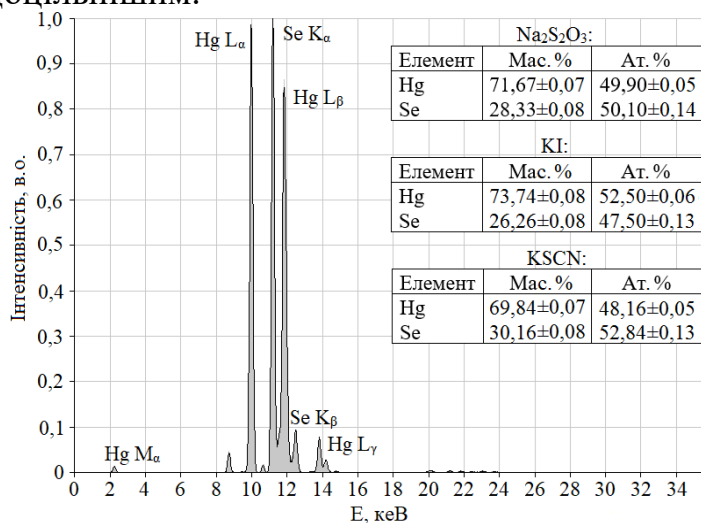


Рис. 13. Спектр рентгенівської флуоресценції плівок HgSe і результати елементного аналізу.

але з меншою швидкістю, до досягнення $E_g = 1,4$ eV протягом майже 2 годин. Це вказує на найефективніше використання реагентів і, відповідно, мінімальну кількість утвореного на дні реакційної ванни малорозчинного HgSe, що і спостерігалось на практиці.

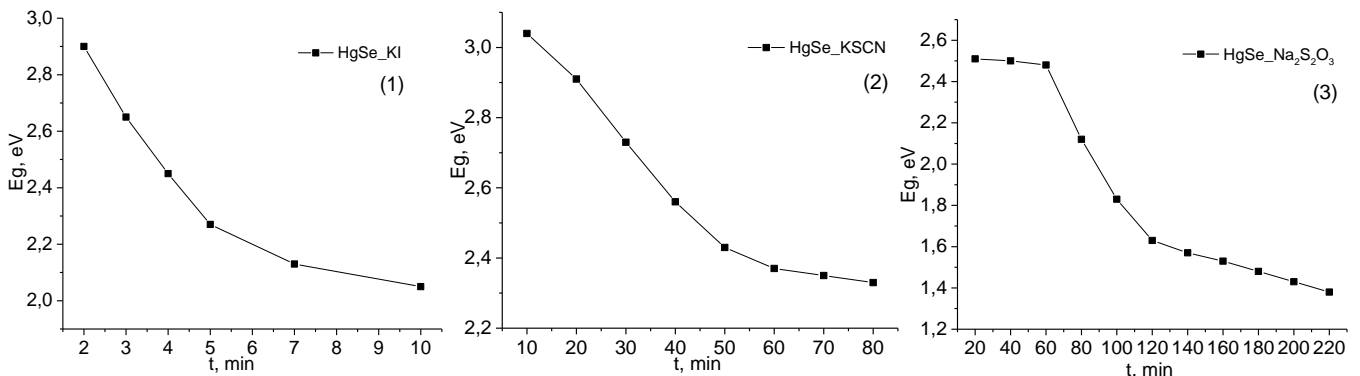


Рис. 14. Зміна ширини забороненої зони (E_g) плівок HgSe, синтезованих за різних температур з різними комплексоутворювачами: 1 – 90 °C, KI ($\lg k_{\max} = 29,83$); 2 – 20 °C, KSCN ($\lg k_{\max} = 21,20$); 3 – 20 °C, Na₂S₂O₃ ($\lg k_{\max} = 32,26$).

Такий ефект можна пояснити тим, що для розробленого способу синтезу одночасно використано кілька факторів зменшення швидкості реакції синтезу плівок HgSe. По-перше, осадження проводилося у середовищі з $\text{pH} > 7$, по-друге, синтез проводили за кімнатної температури, а по-третє, суттєвого зменшення швидкості реакції в об'ємі вдалося досягнути за рахунок введення значного надлишку натрій тіосульфату до розчину.

ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ НА НАГРІТУ ПІДКЛАДКУ – ХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ ОСАДЖЕННЯ (ХПО)

У процесі ХО тепло, необхідне для активації реакції, передається від нагрівача через реакційну суміш до поверхні зразка, стимулюючи як гетерогенне зародження малорозчинних сполук на поверхні, так і їхнє утворення в об'ємі. Значна кількість реагентів витрачається на утворення покрив на стінках посудини чи на нагрівачу елементі. Непропорційність загального об'єму розчину і об'єму, необхідного для формування плівок, веде до виникнення значної частки відходів.

Метод ХПО, продемонстрований в цій роботі, дозволяє обійти такі обмеження шляхом використання поверхні підкладки як джерела тепла (рис. 14).

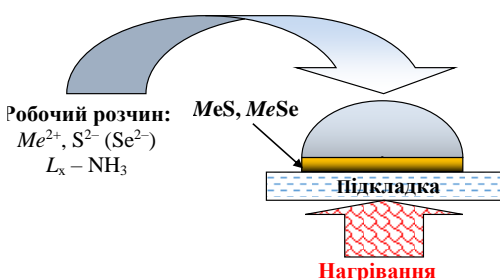


Рис. 14. Схема методу ХПО плівок.

Сукупність факторів доставки тепла до поверхні розділу фаз (підкладка-реакційна суміш) та малого об'єму робочого розчину дозволяє в методі ХПО отримувати покриття із необхідними характеристиками, збільшити ефективність використання реагентів і, відповідно, спростити процес їхньої утилізації. У методі ХО умови синтезу і властивості тонких плівок визначалися природою комплексоутворюючого реагента. У випадку ХПО значний вплив має природа вихідної

кадмій-вмісної солі. Серед усіх можливих комплексоутворюючих реагентів найдоцільніше використовувати розчин аміаку, який дозволяє впродовж мінімального часу (2-4 хв) отримувати плівки товщиною 20-60 нм за один цикл осадження. Для дослідження закономірностей ХПО використано розчини п'яти солей кадмію: CdSO_4 , CdCl_2 , CdI_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. При використанні CdCl_2 отримали лінійну залежність збільшення товщини покриття від часу осадження. Максимальна швидкість осадження спостерігалася при використанні CdI_2 , але отримані покриття мали дірки по усій площі.

Плівки CdS і CdSe у фоточутливих елементах виконують функцію шару, що пропускає падаюче випромінювання в область генерації носіїв заряду. Тому, оптичні властивості цих плівок мають прямий вплив на ефективність фотоперетворення. Для всіх зразків пропускання (T) зростає при переході з короткохвильової області в довгохвильову і досягає свого максимального значення 72 - 88 % в області 550-600 нм для плівок CdS (рис. 15 (а)). Максимуми пропускання покриттів CdSe (рис. 15 (б)) зміщені у довгохвильову область і змінюються в межах від 69 до 86 %. Існує очевидне домінуюче поглинання в околі 650 нм близько до ширини забороненої зони CdSe (1,8 - 2,0 еВ). Для плівок CdSe характер зміни пропускання є іншим, ніж для плівок CdS . У випадку CdS різке зростання пропускання при переході з короткохвильової області в довгохвильову закінчується вираженим максимумом на початку довгохвильової області, після чого починає лінійно зменшуватися. Для плівок CdSe збільшення пропускання не має максимуму і зростає у довгохвильовій області.

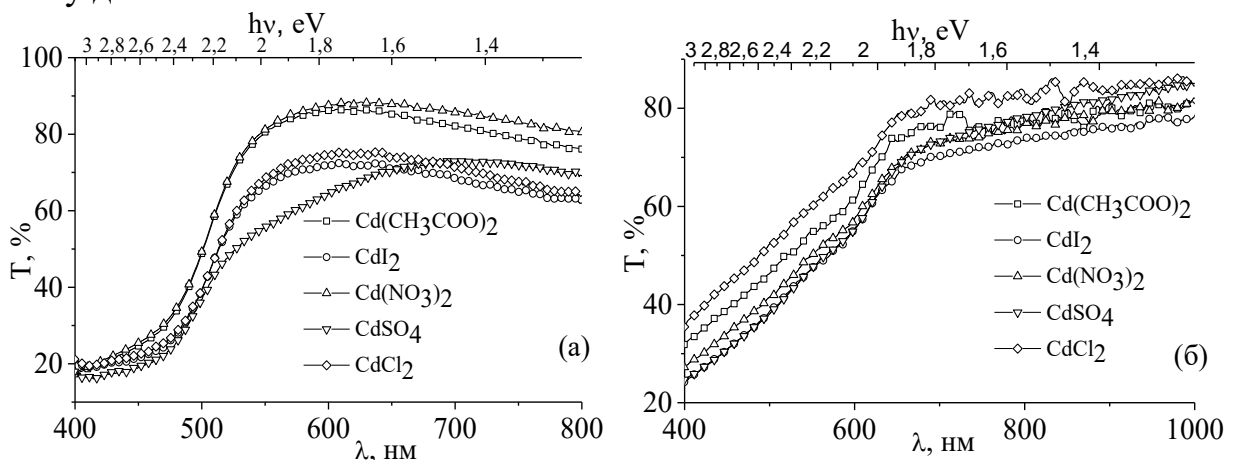


Рис. 15. Спектральні залежності оптичного пропускання плівок CdS (а) і CdSe (б).

З метою встановлення впливу умов ХПО на структуру і морфологію поверхні плівок, на основі визначеного методом інверсійної вольтамперометрії вмісту іонів кадмію в одержаних покриттях, розраховано середні значення товщини плівок CdS та CdSe . Методом АСМ отримано зображення поверхні зразків, проведено їхній аналіз і розраховано параметри морфології поверхні. Результати наведені у табл. 8.

Найбільша товщина плівок CdS за найменших середніх розмірів зерен і шорсткості поверхні досягається при використанні для ХПО CdCl_2 . При осадженні CdSe дисперсія середніх значень товщини плівок, шорсткості поверхні і розміру зерен є значно меншою, ніж CdS . Товщина усіх зразків CdS є у 1,5-2 рази більшою, ніж плівок CdSe , отриманих за однакових умов.

Аналіз АСМ-зображень поверхні плівок CdS і CdSe та їхня товщина

Зразок	CdS				CdSe			
	Висота кристалітів, нм	Шорсткість поверхні, нм	Діаметр кристалітів, нм	Товщина плівки, нм	Висота кристалітів, нм	Шорсткість поверхні, нм	Діаметр кристалітів, нм	Товщина плівки, нм
Скло	2,1	0,4	–	0	2,1	0,4	–	0
Cd(CH ₃ COO) ₂	45,8	11,6	176	91,9	73,2	19,0	216	58,6
CdI ₂	80,8	18,6	196	86,8	107,5	29,0	255	67,6
Cd(NO ₃) ₂	26,6	7,3	157	92,4	102,7	25,2	234	63,3
CdSO ₄	57,6	11,9	118	105,5	77,2	24,3	275	56,5
CdCl ₂	40,8	9,8	55	108,8	134,2	31,6	294	72,7

При осадженні плівок CdS кількість частинок на поверхні є меншою, ніж при осадженні CdSe. Концентрація макродефектів на поверхні в плівках змінювалася в межах $10^7 - 10^6 \text{ см}^{-2}$. Встановлено, що утворення на поверхні є частинками CdS і CdSe з дещо іншою стехіометрією, ніж у плівках (табл. 9).

Таблиця 9

Результати мікроаналізу морфології поверхні плівок CdS і CdSe

Плівка	Елемент	Мас. %		Ат. %	
		Поверхня	Зерно	Поверхня	Зерно
CdS	S	21,86±0,13	23,17±0,14	49,51±0,11	51,39±0,09
	Cd	78,14±0,05	76,83±0,04	50,49±0,06	48,61±0,05
CdSe	S	3,07±0,09	2,26±0,08	8,71±0,09	6,52±0,10
	Se	37,16±0,13	37,57±0,13	42,86±0,12	43,99±0,12
	Cd	59,77±0,05	60,16±0,05	48,43±0,05	49,48±0,05

У ХПО плівках CdS вираженою є полікристалічність з помітною присутністю кубічної фази та з відхиленням від стехіометрії у бік Сульфуру. Це є досить незвичним, оскільки при використанні інших способів осадження проблемою є недостача халькогену. Тому, для збільшення ступеня впорядкованості полікристалічної фази плівок проведено термічний відпал у повітряному, а не сульфур-вмісному середовищі, оскільки не потрібно вводити у плівку додаткову кількість Сульфуру для забезпечення стехіометрії сполуки.

Термічна обробка плівок, осаджених з розчину CdSO₄ не приводить до збільшення інтенсивності жодного з трьох піків (рис. 16 (а)), а ширина піку при куті 26,45° для кубічної фази навіть зменшується, що пов'язано із зменшенням після відпалу механічних напружень у плівці. Очікуваного збільшення розмірів зерен в результаті перекристалізації не відбулося. Досліджувані плівки мають найрізкіший край фундаментального поглинання. Збільшення довгохвильового хвоста кривої зумовлене поглинанням плівки на її поверхні. Отже, після термічної обробки збільшилась кількість поверхневих дефектів.

Для плівок CdS, осаджених з використанням CdCl₂ (рис. 16 (б)), перший пік при куті 26,45° для кубічної фази слабо виражений та зсунутий відносно відповідного піку від монокристалу CdS. Окрім піку при 26,45°, на кривій видно два слабо виражені піки при 43,90° та 52,00°, що відповідають кубічній фазі. Після

відпалу плівок збільшується інтенсивність піку при $26,45^\circ$, а інтенсивність піків при $43,90^\circ$ та $52,00^\circ$ залишається незмінною, що вказує на збільшення текстурованості полікристалічної фази.

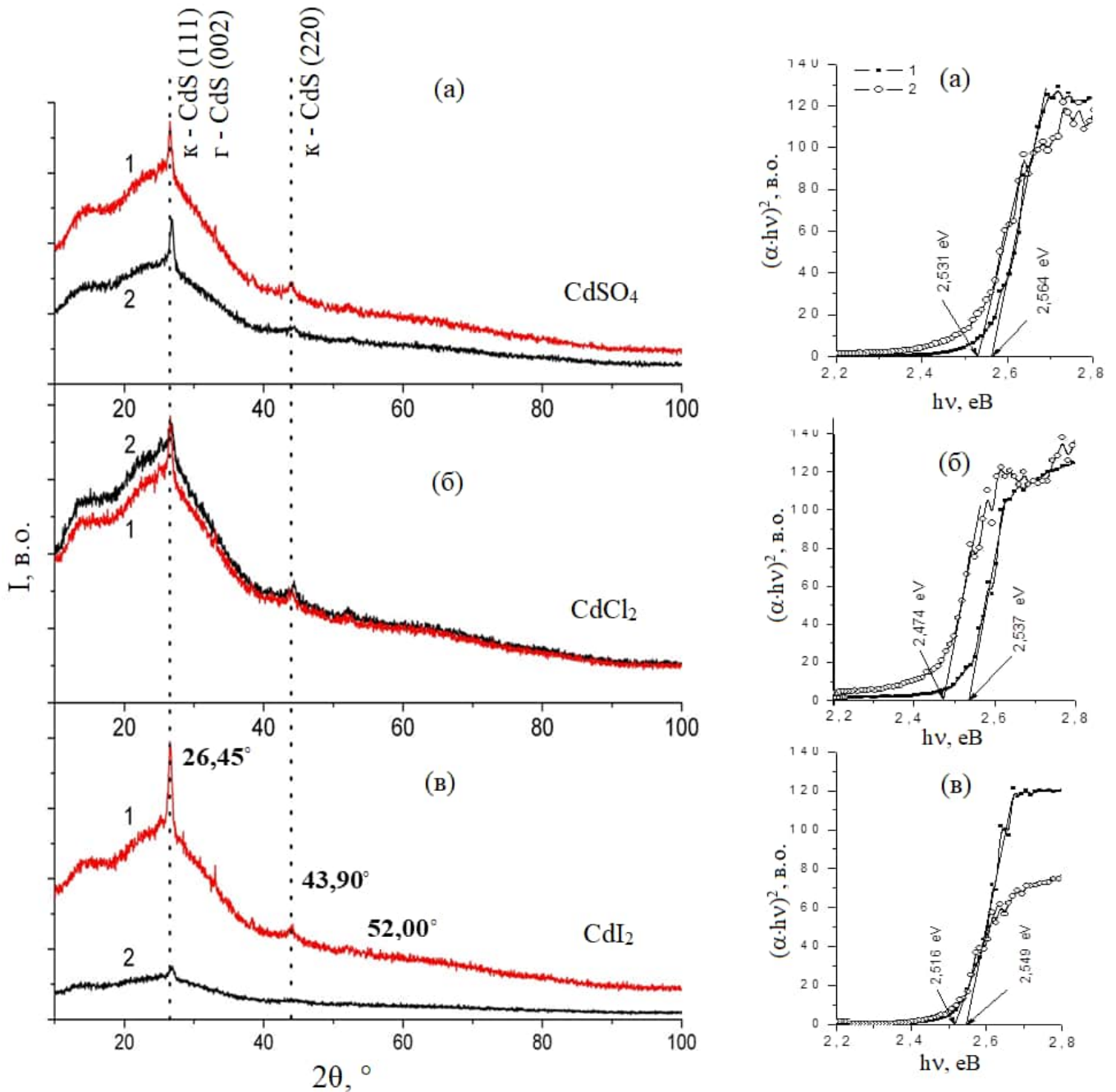


Рис. 16. Дифрактограми плівок CdS, осаджених з водних розчинів CdSO₄ (а); CdCl₂ (б); CdI₂ (в) до термічної обробки (2) та після відпалу(1) і спектральні залежності поглинання в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$.

У свіжоосаджених плівках CdS край фундаментального поглинання зсунутий в сторону більших енергій (2,537 eV), порівняно з монокристалічним CdS. Це дозволяє розширити ділянку фотоперетворення SE CdS/CdTe та збільшити їх ККД. Зменшення енергій краю фундаментального поглинання плівки CdS після термічної обробки може бути зумовлене ростом зерен та зменшенням напружень у плівці.

Максимальних змін зазнали плівки, осаджені з розчину CdI_2 (рис. 16 (в)). Термічна обробка збільшує інтенсивності усіх піків, що підтверджує значне збільшення кристалічності структури внаслідок відпалу, незважаючи на відсутність орієнтуючої дії скляної підкладки вздовж напрямку [111]. Внаслідок відпалу зменшується оптичне пропускання плівок на 20 %, що зумовлене не лише поглинанням та відбиванням від поверхні плівки, але і досить значними змінами структури плівки. Морфологія поверхні показує, що після відпалу повністю зникають дірки, яких є багато в свіжовиготовлених плівках (рис. 17).

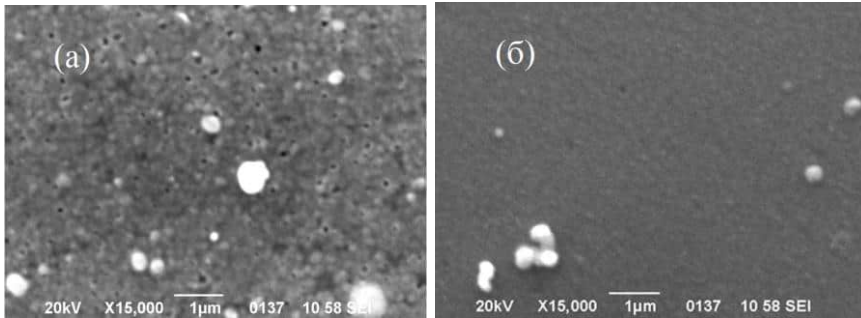


Рис. 17. Морфологія поверхні плівок CdS , осаджених з розчину CdI_2 до відпалу (а) та після відпалу (б).

Для встановлення оптимальних умов відпалу використано плівки CdS товщиною 50 та 90 нм. За результатами огляду умов відпалу плівок CdS , що виконують функцію вікна сонячного елемента на основі гетеропереходів з плівками $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$,

CdTe та на основі фазової діаграми CdS вибрано температуру 400°C , час – 60 хв та атмосфери Ar , CdCl_2 і повітря. Пропускання $T(\lambda)$ усіх зразків збільшилося після відпалу (рис. 18).

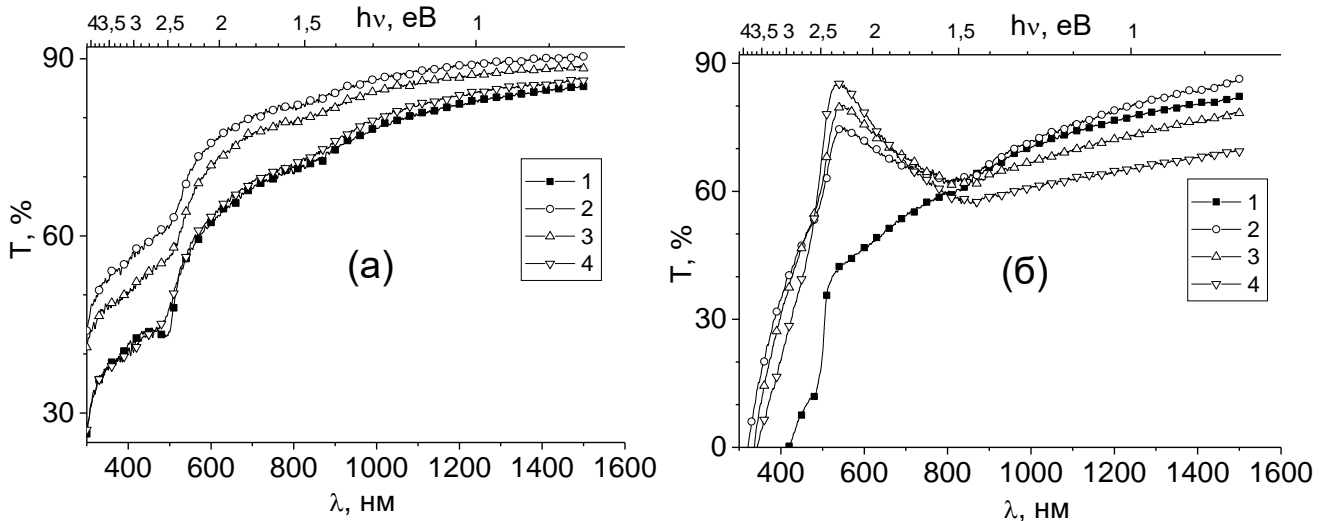


Рис. 18. Спектри пропускання плівок CdS товщиною 50 нм (а) та 90 нм (б) невідпалених (1), відпалених на повітрі (2), в Ar (3), з нанесеною плівкою CdCl_2 (4).

Для тонших зразків в усьому спектрі спостерігається збільшення $T(\lambda)$, а найбільший приріст (10 %) властивий плівкам, відпаленим на повітрі. На кривій пропускання товстіших зразків у короткохвильовому діапазоні $T(\lambda)$ різко зростає і сягає свого максимального значення 86 % за 540 нм для плівок, відпалених з нанесеною плівкою CdCl_2 . Від 560 нм пропускання спадає до мінімального значення в інтервалі прозорості 61 % при 810 нм. Край поглинання обох зразків після відпалу зміщується у короткохвильову ділянку спектра. Найбільший зсув краю виявлено для плівок, відпалених у CdCl_2 (рис. 18 (а, б), криві 4).

Коефіцієнт поглинання в інтервалі фундаментального поглинання для всіх зразків CdS порядку 10^5 см^{-1} . Екстраполяцією лінійних ділянок кривих $(\alpha \cdot hv)^2$ до перетину з віссю енергій визначено E_g плівок до та після відпалу. Крім того, ширину забороненої зони визначали за розташуванням максимуму на кривій залежності першої похідної пропускання $dT(\lambda)/d\lambda$ від λ . Цей метод визначення E_g дає хороші результати у випадку відсутності на кривій пропускання інтерференційних піків. У табл. 10 подано результати вимірювань та усереднені значення оптичних характеристик відпалених плівок.

Таблиця 10

Оптичні характеристики відпалених плівок CdS

№	d, нм	Атмосфера відпалу	E_g , eV				Стрімкість S, $10^5 \text{ см}^{-1}/\text{eV}$	α , 10^5 см^{-1} при 1,4 eV	α , 10^5 см^{-1} при 3,25 eV	T, % при 1,4 eV
			$(\alpha \cdot hv)^2 \rightarrow 0$	Розташування піку $dT/d\lambda$	Гауссівська апроксимація $dT/d\lambda$	Середнє значення				
1	50	–	2,34	2,45	2,46	2,42	2,01	0,19	0,82	74
2		повітря	2,23	2,45	2,38	2,35	0,87	0,09	0,62	84
3		Ar	2,23	2,38	2,38	2,33	0,87	0,08	0,62	81
4		CdCl ₂	2,30	2,45	2,49	2,41	0,94	0,13	0,68	75
1	90	–	2,35	2,46	2,46	2,42	6,52	0,52	2,18	65
2		повітря	2,18	2,42	2,44	2,35	2,46	0,22	1,25	65
3		Ar	2,35	2,46	2,44	2,42	2,69	0,23	1,30	63
4		CdCl ₂	2,44	2,50	2,52	2,49	2,34	0,22	1,31	58

На відносно вузькій спектральній ділянці $hv = 2,3 - 2,5 \text{ eV}$ стрімкість кривих поглинання $S = \partial(\alpha)/\partial(hv)$ у результаті відпалів зменшується у 2,5 рази для усіх зразків відносно свіжоосаджених, що свідчить про збільшення вмісту полікристалічної фази у плівках. Із врахуванням значення ширини забороненої зони, коефіцієнта пропускання (T) при 1,4 eV ($E_g(\text{CdTe})$), що визначає край ділянки фотоперетворення SE CdS/CdTe), стрімкості кривих поглинання (S) та коефіцієнтів поглинання (α) в інтервалі поглинання та прозорості CdS, з'ясовано, що CdCl₂ найпридатніша атмосфера для відпалу плівок CdS, які виконують функції вікна тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe.

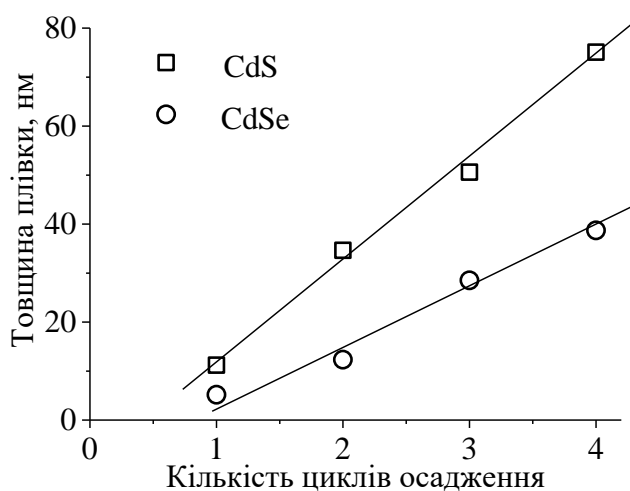


Рис. 19. Залежність товщини плівок від кількості циклів осадження

Для ХПО плівок CdS і CdSe заданої товщини використано багаторазове осадження (рис. 19). Виготовлено серії зразків з різною кількістю шарів CdS та CdSe, осаджених за однакових умов: час одного циклу 3 хв за температури 70 °C. Товщина плівок CdS та CdSe зростає лінійно зі збільшенням кількості циклів осадження, причому зміна відбувається практично на однакову величину при кожному наступному циклі.

Для ХО плівок CdSe характерна слабка адгезія до поверхні скляної підкладки. Ми запропонували спосіб збільшення адгезії через утворення твердого розчину CdS_xSe_{1-x} . Для цього використано двостадійне осадження. На першому етапі підкладку занурювали у розчин, до складу якого крім солі кадмію ($CdCl_2$), натрій селеносульфату (Na_2SeSO_3) та тринатрій цитрату ($Na_3C_6H_5O_7$), як регулятора рН, додавали тіокарбамід з концентрацією у 50 разів меншою від концентрації Na_2SeSO_3 . В результаті на поверхні підкладки формувалася твердий розчин складу $Cd_{0,43}S_{0,03}Se_{0,54}$ (за даними мікроаналізу). На другому етапі підкладку виймали і зразу занурювали у робочий розчин для осадження CdSe. Адгезія отриманих покриттів була достатньою для проведення досліджень, проте плівки були неоднорідними і руйнувалися при незначних навантаженнях.

Розроблений безаміачний спосіб ХПО плівок CdSe дозволив синтезувати рівномірні і суцільні плівки CdSe з доброю адгезією до поверхні (рис. 20). Оптимізований склад робочого розчину: $C(Na_2SeSO_3) = 0,1 \text{ M}$, $C(CdCl_2) = 0,03 \text{ M}$. Тривалість одного циклу осадження 3-9 хв за температури 50-70 °С.

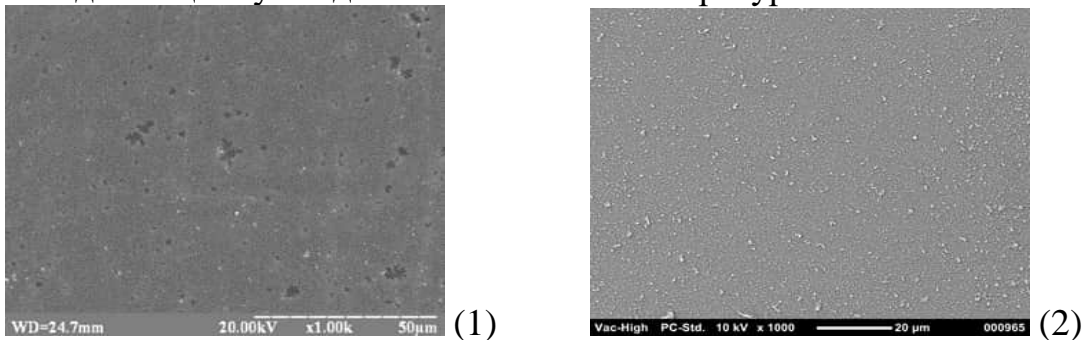


Рис. 20. Морфологія поверхні плівок CdSe, синтезованих методом ХО (1) і ХПО(2).

На основі отриманих експериментальних даних розроблена математична модель процесу осадження плівок CdS та CdSe. Факторами обрано:

- x_1 - концентрація вихідної кадмій-вмісної солі, C_1 , моль/л;
- x_2 - концентрація тіокарбаміду (натрій селеносульфату), C_2 , моль/л;
- x_3 - температура процесу, T , °С;
- x_4 - час осадження, t , хв.

За результатами математичного моделювання побудована номограма залежності функції відгуку (y) від концентрації вихідної солі (C_1) та тіокарбаміду (C_2), температури (T) та тривалості осадження (t) (рис. 21).

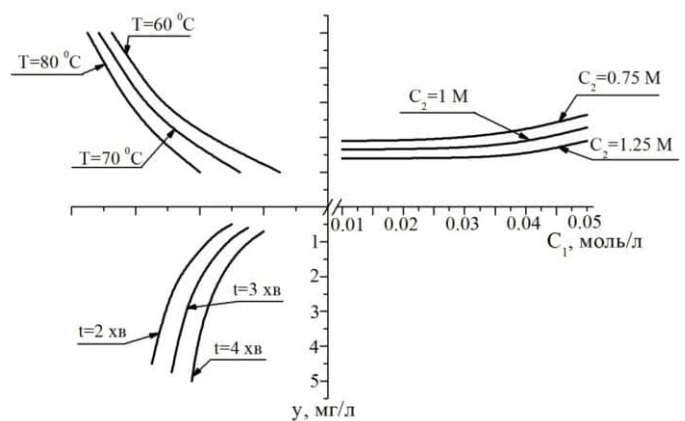


Рис. 21. Номограма залежності функції відгуку (y) від обраних факторів.

За допомогою прикладних математичних програм з даної номограми виведено математичний вираз для обчислення вмісту іонів кадмію:

$$y = (9.00 - 0.91 \cdot t) + (-2.13 + 0.01 \cdot t) \cdot [(-23.76 + 0.36 \cdot T) + (13.43 - 0.13 \cdot T) \cdot \{(2.82 - 0.97 \cdot C_2) + (-24.98 - 0.54 \cdot C_2) \cdot C_1 + (882.14 - 214.29 \cdot C_2) \cdot C_1^2\} + (-1.39 + 0.01 \cdot T) \cdot \{(2.82 - 0.97 \cdot C_2) + (-24.98 - 0.54 \cdot C_2) \cdot C_1 + (882.14 - 214.29 \cdot C_2) \cdot C_1^2\}^2] + (0.1 + 0.03 \cdot t) \cdot [(-23.76 + 0.36 \cdot T) + (13.43 - 0.13 \cdot T) \cdot \{(2.82 - 0.97 \cdot C_2) + (-24.98 - 0.54 \cdot C_2) \cdot C_1 + (882.14 - 214.29 \cdot C_2) \cdot C_1^2\} + (-1.39 + 0.01 \cdot T) \cdot \{(2.82 - 0.97 \cdot C_2) + (-24.98 - 0.54 \cdot C_2) \cdot C_1 + (882.14 - 214.29 \cdot C_2) \cdot C_1^2\}^2]^2.$$

На основі математичної моделі вибрано оптимальні умови синтезу та осаджено плівки CdS та CdSe з різних вихідних кадмій-вмісних солей. У вибраних на основі математичної моделі умовах осаджено суцільні, міцні плівки CdS і CdSe із дзеркальною поверхнею і доброю адгезією до підкладки (рис. 22).

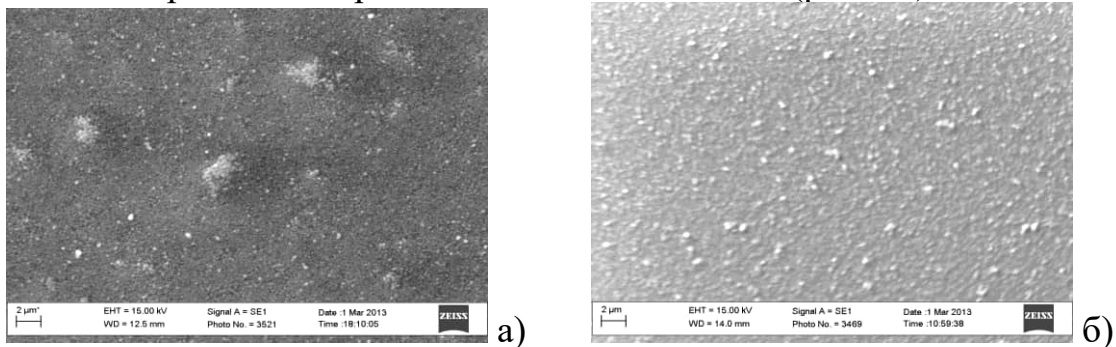


Рис. 22. Морфологія поверхні плівок CdS(а) та CdSe(б).

$C(\text{CdCl}_2) = 0,01 \text{ M}$, $C(\text{CS}(\text{NH}_2)_2) = 1 \text{ M}$, $C(\text{Na}_2\text{SeSO}_3) = 0,1 \text{ M}$, $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, час (4 x 3) хв.

Підтвердженням адекватності встановленого математичного виразу є те, що вміст кадмію в синтезованих плівках CdS відрізнявся не більше, як на 10 % від розрахованих значень (рис. 23 (а)). Для плівок CdSe (рис. 23 (б)) різниця між експериментальними і розрахованими значеннями вмісту кадмію у плівках CdSe є більшою для значень $m(\text{Cd}) > 0,015 \text{ мг}$. Тому методика синтезу з безаміачного розчину плівок CdSe заданої товщини потребує вдосконалення.

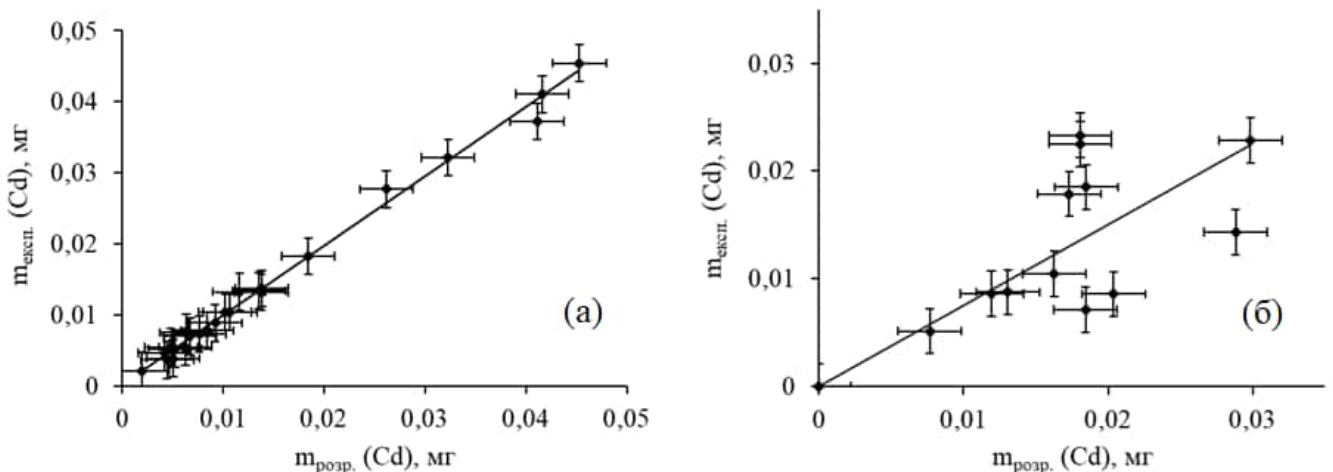


Рис. 23. Порівняння маси кадмію у плівках CdS (а) і CdSe (б), отриманих експериментально і розрахованих за математичною моделлю.

Кількість частинок на поверхні плівок CdS знаходиться у межах 10^6 см^{-2} , а плівок CdSe – 10^8 см^{-2} . Для порівняння, найкращі відомі результати для кількості частинок на поверхні осаджених з розчинів плівок складають 10^8 см^{-2} .

Методом ХПО не вдалося синтезувати плівки халькогенідів цинку без домішок цинк оксиду, цинк гідроксиду чи цинк оксосульфїду. Створені методом ХПО плівки меркурій селенїду містять фазу кубїчної модифїкації HgSe з незначним надлишком атомів селену у своєму складї. Поверхня плївок вкрита кристалами HgSe зі стехїометрією, близькою до ідеальної. Плівки характеризуються малою товщиною і слабкою адгезією, тому технологія їхнього синтезу потребує вдосконалення.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ

Синтезовано і досліджено структурні, морфологічні та оптичні властивості тонкоплївкових твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}S$, ZnS_xSe_{1-x} , HgS_xSe_{1-x} . Проведені експериментальні дослідження підтвердили високу ефективність використання методу ХО для отримання плївок твердих розчинів. Усі отримані зразки були однофазними та не містили домішок. Синтезовано і досліджено властивості структур ZnS/CdS , ZnS/HgS , ZnS/CuS , ZnS/Ag_2S , ZnS/ZnO , $ZnSe/ZnS$, $ZnSe/CdS$, $ZnSe/HgS$, $ZnSe/Ag_2S$, які складаються з подвійних шарів тонких плївок. Кристалїчна структура матеріалів плївкових структур відповідала кристалїчній структурї плївок халькогенїдів металів підгрупи цинку, синтезованих за оптимальних умов на модельних підкладках.

Отримано зразки плївок халькогенїдів цинку без примусової орієнтації до матеріалу підкладок, які можна відокремити від поверхні (рис. 24). Методом ХО створено гетероструктури ZnS/Si , а для створення структур CdS/Si та $CdSe/Si$ плівки CdS та $CdSe$ осаджували методом ХПО на пласкі і на мікротекстуровані пластини кремнію $Si(100)$ із заданим мікрорельєфом. На рис. 25 наведена принципова схема 3D-системи. На рис. 26 зображено лабораторний зразок структури $CdS/Si/Al$. Верхнім контактом була тонка плівка індію, напилена у формї тонкої дорїжки по периметру зразка для збирання електричних зарядів. Тильний контакт – срібний дріт, приклеєний до напиленої фабричної плівки Al . Робоча площа зразка 63 мм^2 .



Рис. 24. ХО плівка ZnSe.

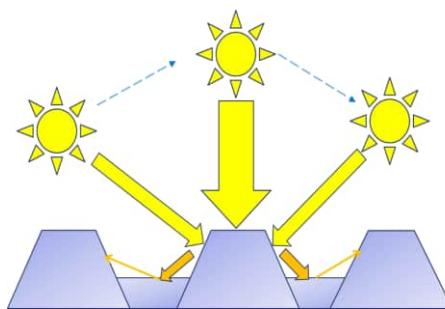


Рис. 25. Схема роботи 3D-сонячної комірки.

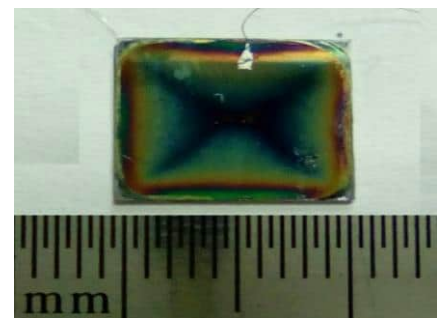


Рис. 26. Лабораторний зразок $CdS/Si/Al$.

Підкладки Si після процесу ХПО CdS та $CdSe$ були вкрїті по всїй робочїй площї суцїльною однорїдною плївкою. Результати дослідження морфологїї поверхні плївок CdS та $CdSe$ методом растрової електронної мїкроскопїї наведено на рис. 27. У процесї сканування електронами заряд, індукований на поверхні кремнію, відводиться самим кремнієм, що дозволило отримати чїтке зображення поверхні. Осаджені плівки повністю відтворили мікрорельєф поверхні підкладки.

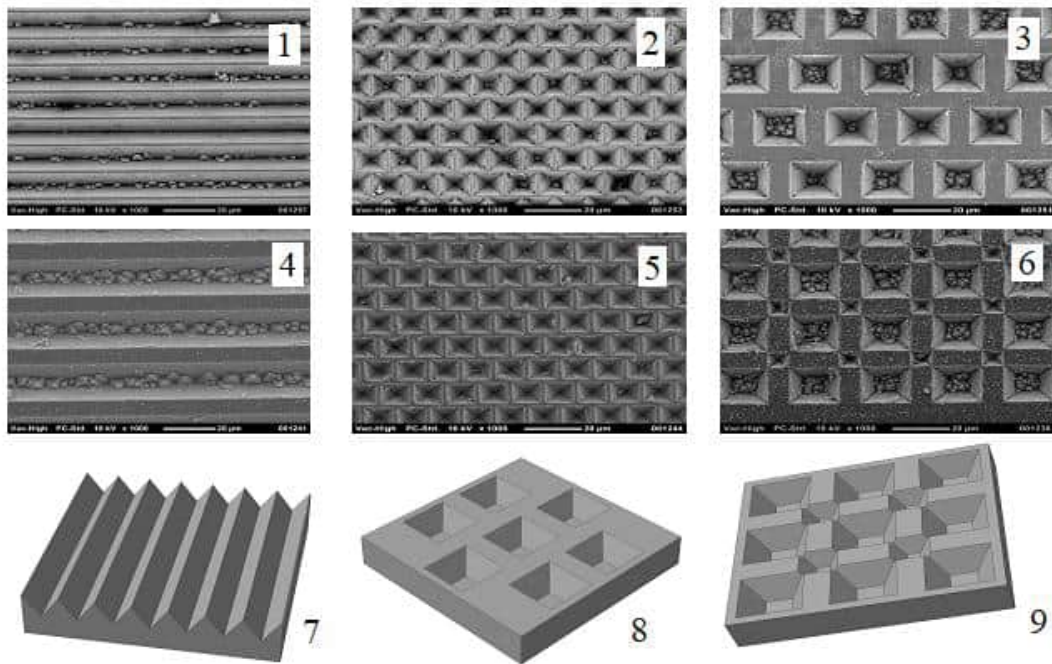


Рис. 27. Морфологія поверхні плівок CdS (1, 2, 3), CdSe (4, 5, 6) на мікротекстурованих пластинах Si (100), моделі рельєфу поверхні (7, 8, 9).

Елементи з рельєфною поверхнею мають коефіцієнт корисної дії на 25 % більший, ніж плоскі (ККД зростає від 7 до 9 %), що зумовлено меншими оптичними втратами за рахунок багатократного відбивання світла від текстурованої поверхні.

Методом ХПО синтезовано плівки CdS товщиною 100 нм на поверхні монокристалічного CdTe і виготовлено гетеропереходи (ГП) CdS/CdTe. Осаджені плівки CdS мали стехіометричний склад, були суцільними з малою концентрацією дефектів на поверхні (10^7 см^{-2}). Рентгеноструктурний аналіз плівок CdS на підкладках CdTe (рис. 28) вказує на виражену полікристалічність покриттів CdS. Завдяки близькості параметрів кристалічних решіток CdTe і CdS, плівки CdS мають впорядкованішу структуру у порівнянні з кремнієвими підкладками. Опір отриманих ГП CdS/CdTe становить $R_0 \approx 10^4 - 10^5 \text{ Ом}$ за 27°C та визначається електричними властивостями підкладок CdTe, оскільки питомий опір використаних

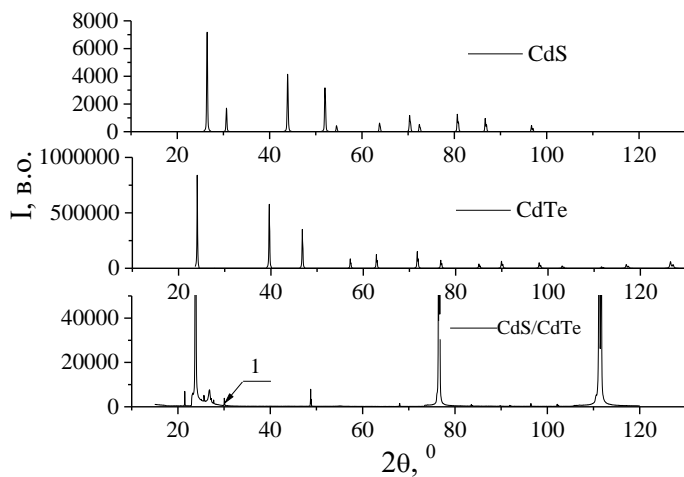


Рис. 28. Рентгенівська дифрактограма плівок CdS на підкладках CdTe (Cu $K\alpha$).

підкладок на 2 - 3 порядки більший за аналогічний параметр для плівок CdS ($R(\text{CdS}) \approx 10^3 \text{ Ом}$).

Напруга відсічки в структурах CdS/CdTe (рис. 29) $U_0 \approx 1,4 \text{ В}$ близька до значення ширини забороненої зони CdTe. Типові для виготовлених гетеропереходів CdS/CdTe спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення (відношення струму короткого замикання до числа падаючих фотонів) $\eta(h\nu)$ за умови освітлення зі сторони плівок CdS

представлено на рис. 30. Для структур, виготовлених на різних підкладках, спектри виявилися подібними, що свідчить про високу локальну однорідність використаних підкладок та відтворюваність властивостей ХПО плівок. Різке довгохвильове зростання η в таких гетеропереходах спостерігається у вузькій спектральній ділянці 1,4 - 1,5 еВ та описується високим значенням крутизни $S = \delta(\ln \eta) / \delta(h\nu) \approx 5 - 70 \text{ eV}^{-1}$. Його величина досягає максимуму в області $h\nu \approx 1,5 \text{ eV}$, що співпадає з енергіями прямих міжзонних переходів для CdTe.

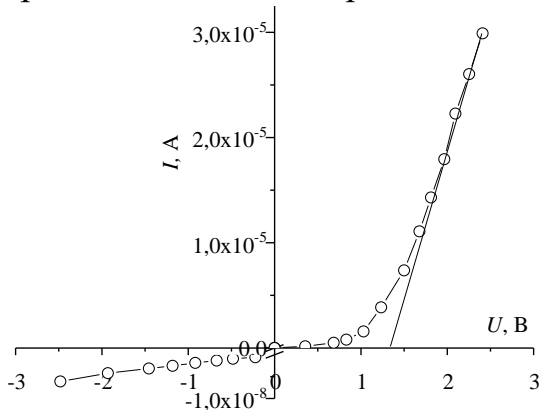


Рис. 29. Вольт-амперна характеристика гетеропереходу CdS/CdTe.

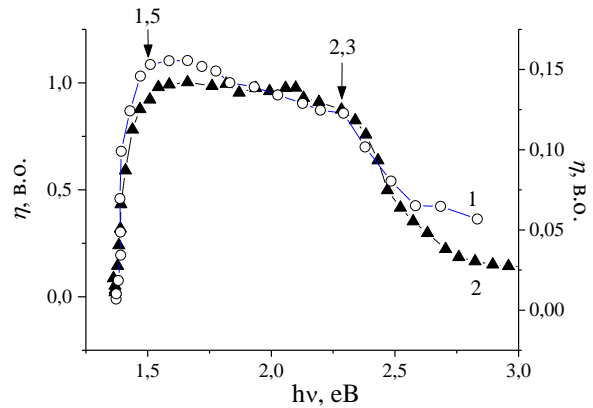


Рис. 30. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення ГП CdS/CdTe. Криві 1, 2 відповідають зразкам з різною товщиною плівок CdS.

Для виготовлених структур фоточутливість в широкій області енергій фотонів при їхньому освітленні зі сторони CdS зберігається на високому рівні (рис. 30) і свідчить про те, що використаний метод ХПО тонких плівок CdS на поверхні підкладок CdTe забезпечує отримання задовільної гетерограниці.

Спад $\eta(h\nu)$, що спостерігається у виготовлених ГП CdS/CdTe починається при $h\nu \geq 2,3 \text{ eV}$. При цьому спектральний контур $\eta(h\nu)$ виявився схожим зі спектральною залежністю оптичного пропускання плівок CdS, використаних для створення таких гетеропереходів. Повна ширина спектрів $\eta(h\nu)$ на їхній піввисоті $\delta \approx 1,1 - 1,2 \text{ eV}$ значно більша за аналогічний параметр для гетеропереходів *oxide*/CdTe і вказує на вищу досконалість виготовлених структур порівняно з відомими.

ВИСНОВКИ

1. У роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами хімічного осадження з водних розчинів. Комплекс отриманих розрахункових і експериментальних даних дозволив вдосконалити методи хімічного осадження і визначити оптимальні умови одержання тонких (< 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі.

2. Розраховано граничні умови утворення малорозчинних форм халькогенідів металів підгрупи цинку без домішок побічних продуктів з використанням 16 комплексоутворюючих реагентів, що дозволило запропонувати обґрунтований вибір складу реакційних систем. Передбачено й експериментально підтверджено можливість використання реагентів з подвійними функціями: NaOH, як комплексоутворюючого реагента та регулятора рН для синтезу плівок халькогенідів

цинку, і тіокарбаміду, як халькогенізатора і комплексоутворюючого реагента, для осадження плівок меркурій сульфідіду.

3. Для плівок ZnS, синтезованих з використанням $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, як комплексоутворювача, характерною є кубічна структура типу сфалериту без домішок інших фаз: просторова група $F-43m$, символ Пірсона $cF8$, а значення параметру комірки ($a = 0,5373$ нм) є максимально близьким до значення для сполуки ZnS ($a = 0,5400$ нм). При співвідношенні у вихідному розчині концентрацій $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) : C(\text{ZnCl}_2) = 1:1$, отримуються плівки з атомним співвідношенням $\text{Zn:S} \sim 1:1$. Збільшення чи зменшення концентрації комплексоутворювача приводить до збільшення значення Zn:S . Доведено недоцільність використання аміачних систем для синтезу плівок цинк сульфідіду внаслідок утворення ZnO.

4. Запропоновано синтез плівок халькогенідів цинку з кубічною структурою без примусової орієнтації до матеріалу підкладок проводити в середовищі NaOH ($\text{pH} > 13$) і для осадження плівок ZnSe використати металічний селен, як халькогенізатор. Для синтезу плівок ZnS з атомним співвідношенням $\text{Zn:S} \sim 1:1$ необхідно забезпечити 120...200-кратний надлишок NaOH у розчині відносно цинк-вмісної солі. Плівки ZnSe з атомним співвідношенням $\text{Zn:Se} = 1,00 - 1,06$ одержуються при 20...90-кратному надлишку NaOH відносно концентрації солі цинку. Експериментально визначені значення енергії активації процесу синтезу плівок ZnS і ZnSe. Найменші значення характерні синтезу з розчину NaOH: $E_a(\text{ZnSe}) = 32,66 \pm 2,63$ кДж/моль, $E_a(\text{ZnS}) = 65,16 \pm 4,62$ кДж/моль. Отримані дані доповнені результатами квантово-хімічного моделювання з використанням напівемпіричного методу сходження реакційної системи до мінімуму енергії. Показано перспективність використання в'язких систем для отримання частинок халькогенідів цинку заданих розмірів.

5. На основі аналізу іонних рівноваг у системі $\text{Hg}^{2+}-L_x-\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ запропоновано спосіб синтезу плівок HgS з тригональною структурою, у якому тіокарбамід одночасно буде і комплексоутворювачем, і халькогенізатором. Оптимальні початкові концентрації реагентів: $C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01$ М, $C((\text{NH}_2)_2\text{CS}) = 0,02$ М, $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,015$ М; температура 90 °С; час циклу 5 хв, за якого досягається товщина плівок ~ 46 нм. Встановлено межі значень $\text{pH} = 6,8 - 7,2$, які характеризуються лінійною зміною товщини плівок від 30 до 80 нм і, відповідно, оптичної ширини забороненої зони в межах 2,80 - 2,20 еВ.

6. Встановлено, що при використанні для синтезу плівок HgSe комплексоутворюючих реагентів з меншим значенням константи стійкості відповідного комплексу, за однакових значень температури і тривалості осадження, отримуються плівки з кубічною структурою з незначним надлишком селену, товщина яких за один цикл осадження змінюється у вужчому інтервалі. Зміна комплексоутворюючого реагента дозволяє синтезувати плівки, оптична ширина забороненої зони яких змінюється в межах від 3,25 до 1,38 еВ. Найдоцільнішим є застосування $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за таких умов: $C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,01$ М; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5$ М; $C(\text{Na}_2\text{SeSO}_3) = 0,01$ М; $C(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,1$ М; температура 20 °С, $\text{pH} = 8,6$, тривалість осадження 20 - 220 хв; інтервал зміни E_g від 2,50 до 1,38 еВ. Плівки відповідає кубічній модифікації сполуки HgSe: просторова група $F-43m$; символ Пірсона $cF8$; $a = 0,60834(10)$ нм. Атомне співвідношення $\text{Hg:Se} = 49,90:50,10$.

7. Для синтезу тонких плівок халькогенідів кадмію запропоновано використати метод хімічного поверхневого осадження. Оптимальні умови для плівок CdS і CdSe: концентрація солі кадмію 0,01 М; $C((\text{NH}_2)_2\text{CS}) = 1,0$ М; $C(\text{Na}_2\text{SeSO}_3) = 0,1$ М; температура 70 °С; тривалість одного циклу осадження 3 хв. Встановлено, що метод ХПО дає відтворювані результати і дозволяє за температур <100 °С на підкладках великої площі вирощувати тонкі плівки CdS та CdSe, які за своїми параметрами повністю відповідають вимогам для застосування у сонячних елементах: коефіцієнт пропускання – 33-85%; товщина плівок – 30-100 нм; дефектність поверхні – $1,8 \cdot 10^8$ см⁻². Створена математична модель процесу ХПО плівок CdS та CdSe, яка дозволяє визначити концентрації реагентів, тривалість та температуру ХПО, необхідні для одержання плівок заданої товщини.

8. Синтезовано й охарактеризовано плівкові тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ та структури, які складаються з подвійних шарів плівок: ZnS/CdS, ZnS/HgS, ZnS/CuS, ZnS/Ag₂S, ZnS/ZnO, ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS, ZnSe/HgS, ZnSe/Ag₂S, CdSe/CdS, CdS/CdSe. Отримано плівки халькогенідів цинку без примусової орієнтації до матеріалу підкладок, які можна відокремити від поверхні.

9. Методом хімічного осадження створено гетероструктури ZnS/Si. Методом хімічного поверхневого осадження створено: структури CdS/Si та CdSe/Si на плоских і на мікротекстурованих пластинах кремнію Si (100) з розвинутою поверхнею і заданим мікрорельєфом; гетеропереходи CdS/CdTe шляхом ХПО плівок CdS товщиною 100 нм на підкладках CdTe. Встановлено, що фоточутливі елементи з текстурованою поверхнею мають коефіцієнт корисної дії на 25 % більший, ніж плоскі, внаслідок зменшення оптичних втрат за рахунок багатократного відбивання світла від рельєфної поверхні.

10. Запропонований у роботі комплексний підхід, який охоплює різноманітні аспекти неорганічної хімії, хімії і фізики твердого тіла, кристалохімії та матеріалознавства дозволив встановити взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями тонких плівок халькогенідів металів підгрупи цинку. Реалізовані в роботі технології ХО і ХПО дозволяють спростити і здешевити процес отримання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів і отримувати плівкові фоточутливі матеріали для ефективного перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ:

Розділ монографії:

1. Н. П'чук. Chemical Surface Deposition of CdS Ultra Thin Films from Aqueous Solutions, Solar Cells. Н. П'чук, Р. Шаповал, В. Куснеж (2011) - Edited by L. A. Kosyachenko, ISBN 978-953-307-570-9, 468 pages, Publisher: InTech, Chapters published November 02, 2011. P. 381-404 DOI: 10.5772/821.

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. П.Й. Шаповал. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження / П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.В. Куснеж, Г.А. Ільчук // Вісник НУ "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх

застосування. - 2009. – № 644. – С. 28-33. (Здобувачем досліджено властивості тонких плівок CdS , синтезовані методом ХПО).

2. Г.А. Ільчук. Плівки CdS , одержані хімічним поверхневим осадженням: створення та властивості / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, А.М. Коструба, Р.Ю. Петрусь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – №4. – С. 757-761. (Здобувачем досліджено методу ХПО тонких плівок CdS).

3. **Шаповал П.Й.** Хімічне осадження покритть CdS на напівпровідникових підкладках Si , $CdTe$ / **Шаповал П.Й.**, Кусьнеж В.В., Ятчишин Й.Й., Ільчук Г.А. // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010 – № 667. – С. 6-9. (Здобувачем встановлено оптимальні умови і синтезовано тонкі плівки CdS на напівпровідникових об’ємних підкладках Si і $CdTe$).

4. **П.Й. Шаповал.** Осадження та властивості тонких плівок CdS / **П.Й. Шаповал**, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук, Й.Й. Ятчишин // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 3. – С. 162-165. (Здобувачем досліджено різні варіанти ХПО тонких плівок CdS і досліджено їхні властивості).

5. Г.А. Ільчук. Хімічне осадження та фізичні властивості напівпровідникових плівок $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$ / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Р.Ю. Петрусь, Н.А. Українець, М.В. Чекайло, В.О. Українець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – № 4. – С. 976–979. (Здобувачем встановлено оптимальні умови і гідрохімічно синтезовано тонкі напівпровідникові плівки твердого розчину $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$).

6. **П.Й. Шаповал.** Тонкі плівки $CuIn(S,Se_2)$ та їх властивості / **П.Й. Шаповал**, В.В. Кусьнеж, Й.Й. Ятчишин, Г.А. Ільчук, Р.Р. Гумінілович // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 9-14. (Здобувачем встановлено оптимальні умови і гідрохімічно синтезовано тонкі напівпровідникові плівки твердого розчину $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$).

7. Г.А. Ільчук. Вплив умов відпалу на оптичні властивості плівок кадмію сульфіді / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, О.Я. Тузяк, **П.Й. Шаповал**, С.В. Токарев, І.Т. Когут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – №4 – С. 908-912. (Здобувачем синтезовано плівки CdS і проведено їхню термічну обробку).

8. **П.Й. Шаповал.** Контроль процесу осадження тонких плівок CdS з водного розчину кадмій ацетату методом інверсійної вольтамперометрії / **П.Й. Шаповал**, Р.Р. Гумінілович, Й.Й. Ятчишин, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – №726. – С. 45-48. (Здобувачем запропоновано і розроблено вольтамперометричну методу визначення вмісту кадмію у тонких плівках CdS).

9. R. Guminilovych. Chemical surface deposition of $Cd(S,Se)$ films: starting cadmium-containing salt on microstructure and optical properties influence / R. Guminilovych, **P. Shapoval**, I. Yatchyshyn, V. Kusnezh, H. Il'chuk, M. Sozanskiy // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. – Vol. 6. – P. 49-55. (Здобувачем досліджено вплив природи кадмій-вмісної солі на структуру і властивості плівок CdS і $CdSe$).

10. **П.Й. Шаповал.** Створення і властивості фоточутливих гетероструктур $p-CdS/p-CdTe$ / **П.Й. Шаповал**, Р.Р. Гумінілович, Й.Й. Ятчишин, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №761. – С. 40-44. (Здобувачем методом ХПО синтезовано плівки CdS на поверхні пластин $CdTe$).

11. **П.Й. Шаповал.** Синтез плівок цинк сульфідру (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. (Здобувачем досліджено ХПО тонких плівок ZnS).

12. М. Sozanskyi. Synthesis and investigation of ZnS and HgS films and ZnS/HgS and HgS/ZnS composites / М. Sozanskyi, **P. Shapoval**, I. Yatchyshyn, N. Koval, V.E. Stadnik // *Chem. Met. Alloys.* – 2015. – Vol. 8. - P. 27-31. (Здобувачем синтезовано та досліджено властивості плівок ZnS і HgS та структур ZnS/HgS і HgS/ZnS).

13. **П.Й. Шаповал.** Синтез і властивості плівок цинк сульфідру (ZnS), отриманих з використанням комплексоутворювача натрій гідроксиду / **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. (Здобувачем розроблено методикру синтезу плівок ZnS з використанням NaOH як комплексоутворювача і регулятора рН).

14. Созанський М.А. Гідрохімічний синтез плівок цинк селенідру, отриманих з використанням комплексоутворювача натрію гідроксиду / М.А. Созанський, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – № 812. – С. 31-36. (Здобувачем досліджено вплив рН на властивості плівок HgS).

15. М. А. Созанський. Вплив рН середовища на властивості гідрохімічно синтезованих плівок меркурій сульфідру (HgS) / М. А. Созанський, Р. Т. Чайківська, В. Є. Стаднік, **П. Й. Шаповал**, Й. Й. Ятчишин / Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 24-30. (Здобувачем досліджено вплив рН на властивості плівок HgS).

Статті у наукових фахових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз:

16. **P. Shapoval.** The effect of different complexing agents on the properties of zinc sulfide thin films deposited from aqueous solutions / **P. Shapoval**, М. Sozanskyi, I. Yatchyshyn, В. Kulyk, М. Shpotyuk, R. Gladyshevskii. // Journal “Chemistry and chemical technology”. – Vol. 10(3). – 2016. – P. 317-323. (Здобувачем розраховано умови утворення, синтезовано та досліджено властивості тонких плівок ZnS).

17. **P. Shapoval.** The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films on their structural and optical properties / **P. Shapoval**, R. Guminilovych, I. Yatchyshyn // Journal “Chemistry and chemical technology” – 2013, – Vol. 7 (3), – P. 345-350. (Здобувачем встановлено вплив умов ХПО на властивості тонких плівок CdS і CdSe).

18. Sozanskyi М.. Synthesis and properties of mercury selenide (HgSe) films, deposited by using potassium iodide as complexing agent / М. Sozanskyi, V.Stadnik, R. Chaykivska, R. Guminiovych, **P. Shapoval**, I. Yatchyshyn. // Journal “Chemistry and chemical technology” – 2017, – Vol. 11 (4), – P. 445-448. (Здобувачем синтезовано тонкі плівки HgSe та встановлено різні механізми перебігу реакції).

19. R. Guminilovych. Modeling of chemical surface deposition (CSD) of CdS and CdSe semiconductor thin films / R. Guminilovych, **P. Shapoval**, I. Yatchyshyn, S.

Shapoval // Journal “Chemistry and chemical technology”. – 2015, – Vol. 9 (3), – P. 287-292. (Здобувачем розроблено математичну модель процесу ХПО плівок CdS і CdSe).

20. G.A. Il'chuk. Growth of Thin CdS Films on Glass Substrates via Reaction of Thiourea with Cadmium Acetate in Aqueous Solution / G.A. Il'chuk, I.V. Kurilo, V.V. Kus'nezh, R.Yu. Petrus', **P.I. Shapoval**, R.R. Guminilovich, M.V. Partyka and S.V. Tokarev // Inorganic Materials. – 2014, – Vol. 50 (8), - P. 762–767. (Здобувачем синтезовано плівки CdS і встановлено вплив умов синтезу на вміст у них кадмію).

21. Guminilovych R.R. Chemical surface deposition and growth rate of thin CdSe films / R.R. Guminilovych, **P.I. Shapoval**, I.I. Yatchyshyn, G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezh // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2013, - Vol. 86 (5), - P. 697–703. (Здобувачем встановлено оптимальні умови ХПО тонких плівок CdSe).

22. G.A. Il'chuk. Photosensitivity of *n*-CdS/*p*-CdTe heterojunctions obtained by chemical surface deposition of CdS / G.A. Il'chuk, V.V. Kusnezh, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', **P.Yo. Shapoval**, R.Yu. Petrus' // Semiconductors. – 2010, – Vol. 44 (3), – P. 318–320. (Здобувачем методом ХПО виготовлено гетероперехід CdS/CdTe).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Патент 77016, UA МПК С 01 G 11/00, G 01 N 27/00. Спосіб визначення вмісту іонів кадмію. **Шаповал П. Й.**, Гумінілович Р. Р., Ятчишин Й. Й., Кусьнеж В. В., Ільчук Г. А.; НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 25.01.2013 – Б №2. (Здобувачем розроблено спосіб визначення вмісту кадмію у плівках CdS і CdSe).

2. Патент 82328, UA МПК С 01 G 11/00, С 01 В 19/00. Спосіб одержання тонких плівок кадмій селеніду. Гумінілович Р.Р., **Шаповал П.Й.**, Ятчишин Й.Й., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А.; НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 25.07.2013 – Б №14. (Здобувачем розроблено спосіб одержання тонких плівок CdSe).

3. Патент на корисну модель № 97612 UA, МПК С 01 G 9/08, № u201410670. Спосіб одержання плівок цинк сульфід. М.А. Созанський, **П.Й. Шаповал**, Й. Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович, В.Є Стаднік, НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 25.03.2015 – Б. № 6. (Здобувачем розроблено спосіб одержання плівок ZnS з розчину натрій гідроксиду).

4. Патент 102713 UA, МПК С 01 G 13/00. Спосіб одержання плівок ртуті сульфід. М.А. Созанський, **П.Й. Шаповал**, Й. Й. Ятчишин, Р.Р. Гумінілович, В.Є. Стаднік; НУ “Львівська політехніка” (Україна); опубл. 10.11.2015 – Б. № 21. (Здобувачем розроблено спосіб одержання тонких плівок HgS).

5. Патент 122810, UA МПК С 01 G 13/00, С 01 В 19/04, С 23 С 18/12. Спосіб одержання плівок ртуті селеніду. Созанський М.А., Стаднік В.Є., Чайківська Р.Т., **Шаповал П.Й.**, Ятчишин Й.Й.; НУ “Львівська політехніка” (Україна), опубл. 25.01.2018 – Б. №2. (Здобувачем розроблено спосіб одержання тонких плівок HgSe).

6. В.В. Кусьнеж. Структурні особливості тонких плівок CdS хімічно осаджених з водних розчинів солей CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ / В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Р.Я. Серкіз // Тези доповідей: Наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук. Львів, 13-14 листопада 2008 р. - с.73.

7. В.В. Кусьнеж. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS із водних розчинів CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ / В.В. Кусьнеж, Ільчук, **П.Й. Шаповал** // Фізика і

технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XII міжнародної конференції. Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 – Т.1. – С. 281-282.

8. G. Il'chuk. Chemical surface deposition of CdS thin films from aqueous solutions / G. Il'chuk, V. Kusnez, **P. Shapoval**, R. Petrus' // Joint Conferences on Advanced Materials 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. 27–30 September 2009, Sulmona–L'Aquila, Italy. P. 194-195.

9. Г.А. Ільчук. Вплив атмосфери відпалу на оптичне пропускання хімічно осаджених плівок CdS / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Л.В. Долинська, Р.Ю. Петрусь, Н.А. Українець // Восьма відкрита Наукова конференція професорсько-викладацького складу ІМФН – Львів, 2009. - с. 96.

10. **П.Й. Шаповал**. Фізико-хімічні властивості тонких плівок кадмій сульфід, одержаних методом хімічного поверхневого осадження / **П.Й. Шаповал**, Р.Р. Гумінілович, Й.Й. Ятчишин, В.В. Кусьнеж, // Сучасні проблеми фізики, хімії та біології: I Міжнародна науково-технічна конференція «ФізХімБіо-2012»: тези доп. – Севастополь, 2012. – с. 63-64.

11. Г.А. Ільчук. Напівпровідникові плівки $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ одержані хімічним осадженням / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Р.Ю. Петрусь // Дев'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу ІМФН. 12–13 листопада 2010 р. : тези доп. – Львів, 2010. – С. 90.

12. **Shapoval P.** Physical properties of $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ thin films / **Shapoval P.**, Kusnez V., Yatchyshyn J., Il'chuk G., Guminilovych R. // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XII International Conference: On 2 V. – V. 2 – Ivano-frankivsk, 2011. – p. 54.

13. Il'chuk G. The CdS thin films fabrication and properties / Il'chuk G., Kusnez V., **Shapoval P.**, Petrus' R., Guminilovych R. // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XII International Conference: On 2 V. – V. 2 – Ivano-frankivsk, 2011. – p. 128.

14. Р. Гумінілович. Визначення товщини напівпровідникових тонких плівок CdS методом інверсійної вольтамперометрії / Р. Гумінілович, **П. Шаповал**, Й. Ятчишин, В. Кусьнеж // Chemistry & chemical technology 2011 (ССТ-2011), 24-26 November 2011, Lviv, Ukraine. – p. 188-189.

15. Гумінілович Р.Р. Визначення кадмію в плівках CdS інверсійно-вольтамперометричним методом / Гумінілович Р.Р., **Шаповал П.Й.**, Ятчишин Й.Й., Ларук Ю.В., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А.. Тези доповіді IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня, Київ 2012, Україна. С. 111.

16. Гумінілович Р.Р. Дослідження оптимальних умов осадження тонких плівок CdSe / Гумінілович Р.Р., **Шаповал П.Й.**, Ятчишин Й.Й., Ларук Ю.В., Кусьнеж В.В. // Тези доповіді Тринадцятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", 25-27 квітня 2012, Київ, с. 121.

17. Р.Р. Гумінілович. Визначення кадмію в тонких плівках CdSe інверсійно-вольтамперометричним методом / Р.Р. Гумінілович, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин // Тези доповіді Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення", 11-14 березня 2013. – Донецьк, 2013. – С. 29.

18. Р.Р. Гумінілович. Оптимізація параметрів осадження тонких плівок CdSe / Р.Р. Гумінілович, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин // Міжнародна конференція «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013. – Київ, 2013. – С. 206.

19. Г.А. Ільчук. Хімічне осадження тонких плівок кадмію сульфідом та селеніду на мікротекстурованих поверхнях / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, **П.Й. Шаповал**, Р.Р. Гумінілович // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 22-24 травня 2013. – Кременчук, 2013. – С. 14.

20. R. Guminilovych. Investigation the structures CdSe/CdS, CdS/CdSe for production of solar cells / R. Guminilovych, **P. Shapoval**, Y. Yatchyshyn, V. Kusnezh, M. Sozanskiy, H. Il'chuk // Тези доповіді III Міжнародної конференції молодих вчених "Chemistry and Chemical Technology 2013" (CCT-2013), 21-23.

21. **Шаповал П.Й.** Структурна хімія тонких плівкових напівпровідникових матеріалів типу $A^{IV}B^{VI}$ / **Шаповал П.Й.** // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – с. 208.

22. М.А. Созанський. 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», Тези доповідей, Луцьк, 24-25 жовтня 2014 р, с. 210-211.

23. Созанський М. А. Хімічне поверхнєве осадження плівок цинк сульфідом/ Созанський М. А., **Шаповал П. Й.**, Ятчишин Й. Й., Гумінілович Р. Р. // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання– 2014", 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2014. – С. 85–86.

24. M. Sozanskyi. 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.

25. М.А. Созанський. 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" Тези доповідей, Харків, 20-22 квітня 2015 р, с. 58-59.

26. М.А. Созанський. Вплив комплексоутворювача натрій гідроксиду на процес осадження плівок ZnS / М.А. Созанський, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології" Тези доповідей I том, Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р, с. 55-56.

27. М.А. Созанський. 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, Тези доповідей, Дніпропетровськ, 19-21 травня 2015 р, с. 9-11.

28. М.А. Созанський. 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” Тези доповідей, Львів, 25-27 травня 2015 р, ст. 37.

29. Созанський М.А. Визначення товщини напівпровідникових тонких плівок ZnS методом інверсійної вольтамперометрії / Созанський М.А., Стаднік В.Є., Чайківська Р.Т., **Шаповал П.Й.** Тези доповідей. Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні тенденції 2015. Київ, ст. 125.

30. M. Sozanskyi. Investigation the structures ZnS/HgS, HgS/ZnS / M. Sozanskyi, **P. Shapoval**, Y. Yatchyshyn, V. Stadnik, R. Chaykivska, R. Guminilovych // Тези доповіді V Міжнародної конференції молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology 2015” (CCT-2015), November 2015. – Lviv, 2015. – p. 352-353.

31. 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", Тези доповідей, Харків, 2016. – ст. 41-42.

32. R.T. Chaykivska. 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, Book of Abstracts, Lviv, 25-29 September, 2016, p. 36.

33. Созанський М. А. Гідрохімічний синтез плівок меркурій селеніду (HgSe) на скляних підкладках / Созанський М. А., Стаднік В. Є., **Шаповал П. Й.**, Ятчишин Й. Й., Гладь Р.І. // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи. Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, Луцьк, 28-29 жовтня 2016 р., с. 73-74.

34. M. Sozanskyi. Investigation of Some Regularities of ZnS and ZnSe Films Synthesis / M. Sozanskyi, R. Chaykivska, R. Guminilovych, **P. Shapoval**, Yo. Yatchyshyn. / Тези доповіді VI Міжнародної конференції молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology 2016” (CCT-2016), November 2016. – Lviv, 2016. – p. 368-369.

35. Р. Чайківська. Синтез плівок меркурій селеніду (HgSe) з використанням калій йодиду, як комплексоутворюючого реагента та їхні властивості / Р. Чайківська, В. Стаднік, М. Созанський, Р. Гумінілович, **П. Шаповал**, Й. Ятчишин // Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. – 26–30 червня 2017 року, м. Львів, с. 299-300. (ISBN 978-966-941-068-9).

36. М.А. Созанський. Гідрохімічний синтез плівок меркурій сульфід (HgS) / М.А. Созанський, В. Є. Стаднік, Р. Т. Чайківська, Н.М. Коваль, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин // XVI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017” Тези доповідей, Львів, 28-31 травня 2017 р, ст. У44.

37. Созанський М. А. Формування плівок на основі тернарної сполуки Hg₃I₂Se₂ з водного розчину методом хімічного осадження / Созанський М. А., Стаднік В. Є., Ковальський Я. П., **Шаповал П. Й.**, Ятчишин Й. Й. // IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2017", Тези доповідей, Харків, 18-20 квітня 2017 р, ст. 31-32.

38. R.Chaykivska. Investigation of HgSe films, deposited from aqueous solutions with different complexing agents / R. Chaykivska, M. Sozanskyi, V. Stadnik,

R. Guminilovych, P. Shapoval, Yo. Yatchyshyn // Тези доповіді VII Міжнародної конференції молодих вчених “Chemistry and Chemical Technology 2017” (CCT-2017), November 2017. – Lviv, 2017. – p. 36-37.

Наукові публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Г.А. Ільчук. Пошарове хімічне поверхневе осадження плівок CdS з водного розчину CdCl₂ / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, В.О. Українець, С.В. Лукашук, А.М. Коструба, Р.Я. Серкіз // Журнал Фізичних досліджень. – 2009. – Т. 13, №2. - 2702 (4 С.)

2. Г.А. Ільчук. Хімічне поверхневе осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI₂ / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, **П.Й. Шаповал**, Ф.І. Цюпко, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев, О.І. Горбова // Журнал нано- та електронної фізики. 2009. – Т.1, № 2. – С. 42-48.

3. Р.Р. Гумінілович. Оптимальні умови синтезу тонких плівок CdSe з водного розчину кадмій хлориду методом хімічного поверхневого осадження / Р.Р. Гумінілович, **П.Й. Шаповал**, Й.Й. Ятчишин, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. - №726. – С. 52-55.

4. M.A. Sozanskyi. Syntesis 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, Issue 3(47), 2015 – P. 119-125. DOI 10.15276/opu.3.47.2015.17

5. Созанський М.А. Синтез плівок цинк сульфід / Созанський М.А., **Шаповал П.Й.**, Ятчишин Й.Й., Гумінілович Р.Р. // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7-11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – с. 201.

6. M. Sozanskyi. Composite structures based on zinc sulphide (ZnS) thin films / M. Sozanskyi, **P. Shapoval**, Y. Yatchyshyn // XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Book of Abstracts, Lviv 2016, p. 116.

7. V.E. Stadnik. Hydrochemical synthesis of HgS_xSe_{1-x} films / V.E. Stadnik, M.A. Sozanskyi, **P.Y. Shapoval**, Y.Y. Yatchyshyn, R.I. Hlad // XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Book of Abstracts, Lviv, 25-29 September 2016, p. 117.

8. Чайківська Р.Т. Композитні структури на основі плівок цинк селеніду / Чайківська Р.Т., Созанський М. А., Коваль Н.М., **Шаповал П. Й.**, Ятчишин Й. Й. // Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи. Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, Луцьк, 28-29 жовтня 2016 р., с. 86-88.

АНОТАЦІЯ

Шаповал П.Й. Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 “Неорганічна хімія”. Національний університет “Львівська політехніка”, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

У роботі розвинуто науковий напрям синтезу тонких напівпровідникових плівок сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку методами хімічного осадження з водних розчинів. Комплекс отриманих розрахункових і експериментальних даних дозволив вдосконалити методи хімічного осадження і визначити оптимальні умови одержання тонких (< 100 нм) напівпровідникових плівок сульфідів та селенідів металів підгрупи цинку, твердих розчинів і гетероструктур на їхній основі. Реалізовані в роботі методи ХО і ХПО дозволяють спростити і здешевити процес отримання тонкоплівкових напівпровідникових фоточутливих матеріалів для перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами. Розраховано граничні умови утворення малорозчинних форм халькогенідів металів підгрупи цинку з використанням 16 комплексоутворюючих реагентів різної природи. Запропоновано обґрунтований вибір складу реакційних систем і розроблено нові способи синтезу плівок ZnS, CdSe, HgS, HgSe. Експериментально визначені значення енергії активації процесу синтезу плівок ZnS і ZnSe доповнені результатами квантово-хімічного моделювання. Для синтезу тонких плівок халькогенідів кадмію запропоновано використати метод ХПО. Встановлено оптимальні умови термічної обробки для збільшення впорядкованості полікристалічної фази плівок халькогенідів кадмію. Використано метод інверсійної вольтамперометрії для визначення вмісту цинку і кадмію у тонких плівках і розроблено експрес-методику оцінки їхньої товщини. Створена математична модель процесу ХПО плівок CdS та CdSe. Синтезовано і досліджено ряд твердих розчинів та тонкоплівкових структур. Методом ХО створено і досліджено властивості гетероструктури ZnS/Si. Методом ХПО створено структури CdS/Si та CdSe/Si на плоских і на мікротекстурованих пластинах кремнію Si (100) з розвинутою поверхнею та заданим мікрорельєфом. Виготовлено гетеропереходи CdS/CdTe методом ХПО плівок CdS товщиною 100 нм на підкладках CdTe. Встановлено, що для текстурованих фотоелементів ККД збільшується на 25%. Доведено, що використання ХПО тонких плівок CdS на підкладках CdTe дозволяють створювати гетероструктури, які є досконалішими, порівняно з відомими.

Ключові слова: напівпровідникові тонкі плівки халькогенідів, гідрохімічний синтез, хімічне осадження, хімічне поверхневе осадження, плівкові структури, сонячний елемент.

АННОТАЦИЯ

Шаповал П.И. Тонкопленочные полупроводниковые материалы и структуры на основе сульфидов и селенидов металлов подгруппы цинка. - Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 “Неорганическая химия”. Национальный университет “Львовская политехника”, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

В работе развито научное направление синтеза тонких полупроводниковых пленок сульфидов и селенидов металлов подгруппы цинка методами химического осаждения из водных растворов. Комплекс полученных расчетных и экспериментальных данных позволил усовершенствовать методы химического

осаждения и определить оптимальные условия получения тонких (<100 нм) полупроводниковых пленок сульфидов и селенидов металлов подгруппы цинка, твердых растворов и гетероструктур на их основе. Рассчитаны граничные условия образования малорастворимых форм халькогенидов металлов подгруппы цинка с использованием комплексообразующих реагентов различной природы. Предложено обоснованный выбор состава реакционных систем и разработаны новые способы синтеза пленок ZnS, CdSe, HgS, HgSe. Экспериментально определены значения энергии активации процесса синтеза пленок ZnS и ZnSe, дополнены результатами квантово-химического моделирования. Для синтеза тонких пленок халькогенидов кадмия предложено использовать метод химического поверхностного осаждения (ХПО). Установлены оптимальные условия термической обработки для увеличения упорядоченности поликристаллической фазы пленок халькогенидов кадмия. Впервые использован метод инверсионной вольтамперометрии для определения содержания цинка и кадмия в тонких пленках и разработан экспресс-методика оценки их толщины. Создана математическая модель процесса ХПО пленок CdS и CdSe. Синтезирован и исследован ряд твердых растворов и тонкопленочных структур. Созданы и исследованы свойства структур: ZnS/Si, CdS/Si и CdSe/Si на плоских и на микротекстурированных пластинах кремния Si (100) с развитой поверхностью и заданным микрорельефом. Изготовлены гетеропереходы CdS/CdTe методом ХПО пленок CdS толщиной 100 нм на пластинах CdTe. Установлено, что для текстурированных фотоэлементов КПД увеличивается на 25%. Доказано, что использование ХПО пленок CdS на подложки CdTe позволяет создавать гетероструктуры более совершенные, по сравнению с известными.

Ключевые слова: полупроводниковые тонкие пленки халькогенидов, гидрохимический синтез, химическое осаждение, химическое поверхностное осаждение, пленочные структуры, солнечный элемент.

SUMMARY

Shapoval P.Y. Thin film semiconductor materials and structures based on sulfides and selenides of metals of the zinc subgroup. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences of specialty 02.00.01 Inorganic Chemistry. Lviv Polytechnic National University, Lviv Ivan Franko National University, Lviv, 2018.

The scientific direction of thin semiconductor films synthesis of sulfides and selenides of zinc subgroup metals by chemical bath deposition methods from aqueous solutions is developed in the work. The deposition techniques from aqueous solutions implemented in the work can simplify and cheapen the process of obtaining thin-film semiconductor materials and obtain photosensitive film materials for the effective transformation of sunlight into electric energy on substrates with large areas.

The boundary conditions of the low-soluble forms formation of chalcogenides of zinc subgroup metals without impurities of by-products with the use of complexing agents of various nature were calculated. A reasonable choice of the reaction systems composition was proposed and new methods of film synthesis were developed: 1) ZnS without forced orientation to the substrate material from the NaOH solution; 2) CdSe with good adhesion

to the substrate from the ammonium free solution; 3) HgS using thiocarbamide as a chalcogenizing and complexing agent at the same time; 4) HgSe with the use of sodium thiosulfate as a complexing agent. The influence of nature and concentration of initial substances and synthesis conditions on properties of sulfides and selenides thin films of zinc subgroup metals has been investigated.

The activation energy of the ZnS and ZnSe films synthesis has been experimentally determined and supplemented with the results of quantum-chemical modeling which was carried out using the semiempirical method of climbing the reaction system to a minimum of energy. The multi-stage process of zinc chalcogenides films synthesis, structure of intermediate reaction-able complexes, ways of their thermodestruction and various mechanisms of film growth have been established. For the synthesis of ZnSe films, to use elemental selenium as a chalcogenizer instead of selenocarbamide or sodium selenium sulfate was proposed, which simplified the reaction system and prevented the formation of by-products. The influence of the pH value of the working solution on the structural, optical and morphological properties of HgS thin films were first investigated.

For the synthesis of cadmium chalcogenides thin films was suggested to use the CSD technique which allowed to obtain coatings with satisfactory characteristics, increase the efficiency of the reagents conversion and to simplify the process of their utilization by minimizing of the working solution volume and using the surface of the substrate as a heat source. The influence of CSD technique conditions on the thin films properties were investigated, optimal conditions of thermal processing has been established for increasing the ordering of the polycrystalline phase of cadmium chalcogenides films.

Anodic stripping voltammetry method was used for determination of zinc and cadmium content in zinc and cadmium sulfides (selenides) thin films and developed an express method for evaluating the thickness of CdS and CdSe films.

A mathematical model for CSD process of CdS and CdSe film synthesis was created. The selected factors are: the concentration of the initial cadmium-containing salt, the concentration of chalcogenizer (thiocarbamate or sodium selenose sulfate), the temperature of the process and its duration. The adequacy of the model and the possibility of its use for the CSD of cadmium chalcogenides thin films is proved.

The properties of the structures ZnS/Si, CdS/Si and CdSe/Si on the flat and microtextured silicon Si (100) plates with a developed surface and a given microrelief were created and studied. CdS/CdTe heterojunctions were manufactured using CSD of CdS thin films with the thickness of 100 nm on the CdTe substrate.

The main photoelectric parameters of the manufactured samples were measured. It was found that photosensitive elements with a textured surface have a 25% higher useful efficiency than flat, due to the reduction of optical losses due to the repeated reflection of light from the edges of the textured surface. It was established that using CSD of CdS thin films on the surface of CdTe substrates, obtained heterostructures are more perfect than the known ones.

Key words: semiconductor thin films of chalcogenides, hydrochemical synthesis, chemical deposition, chemical surface deposition, film structures, solar cell.