

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Р. Р. Гумінілович, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин, В. Є. Стаднік, М. А. Созанський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
guminilovych@gmail.com

СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ПЛІВОК CdS I CdSe ТА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ. ОГЛЯД

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.001>

Розглянуто основні методи синтезу тонких плівок кадмій сульфід (CdS) та кадмій селенід (CdSe). Проаналізовано умови синтезу та властивості тонких плівок CdS та CdSe і fotocутливих гетероструктур на їх основі. Вивчено перспективи практичного використання хімічних методів. Основну увагу приділено аналізу і порівнянню морфологічних та оптичних властивостей плівок кадмій сульфід та кадмій селенід, отриманих фізичними, хімічними та комбінованими методами. Здійснено аргументований вибір оптимального методу хімічного поверхневого осадження для одержання тонких плівок CdS та CdSe, які можна використати як буферні шари у сонячних елементах.

Ключові слова: кадмій сульфід, кадмій селенід, тонкі плівки, хімічне поверхнєве осадження.

R. R. Guminilovych, P. Y. Shapoval, Y. Y. Yatchyshyn, V. E. Stadnik, M. A. Sozanskyi
Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

METHODS OF OBTAINING OF CdS AND CdSe FILMS AND HETEROSTRUCTURES ON THEIR BASIS. REVIEW

The main methods of cadmium sulfide (CdS) and cadmium selenide (CdSe) thin films synthesis are considered. The synthesis conditions and properties of CdS and CdSe thin films and photosensitive heterostructures based on them are analyzed. The possibilities of chemical methods practical use are studied. The main attention is paid to the analysis and comparison of the morphological and optical properties of cadmium sulfide and cadmium selenide films obtained by physical, chemical and combined methods. A well-reasoned choice of the chemical surface deposition optimal method for obtaining CdS and CdSe thin films, which can be used as a buffer layers in solar cells, was made.

Key words: cadmium sulfide, cadmium selenide, thin films, chemical surface deposition.

Вступ

Альтернативні і поновлювані джерела енергії, такі як енергія вітру і сонячного світла, гідро- і геотермальна енергія, у всьому світі привертають все більше уваги. Зростаючий інтерес до них викликаний екологічними міркуваннями, з одного боку, і

обмеженістю традиційних земних ресурсів – з іншого. Особливе місце серед альтернативних і поновлюваних джерел енергії займають фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії.

Покращення ефективності фотоперетворення шляхом збільшення струму короткого

замикання в сонячних комірках з буферним шаром CdS чи CdSe вимагає зменшення втрат на оптичне поглинання фотонів з енергіями $h\nu < 2.4$ eV, чого можна досягти мінімізацією товщини плівок кадмій сульфідів та кадмій селенідів до оптимальних розмірів.

Незважаючи на численні дослідження з одержання плівкових покриттів різними фізичними (вакуумне напилення, спікання, сіткотрафаретний друк та ін.) [1–6], хімічними (електрохімічне осадження, хімічне осадження з ванн, піроліз тощо) [7–9] та комбінованими (реактивне іонне розпилення, реактивне випаровування) методами [4, 10–13], промислового впровадження фоточутливих структур на плівковій основі заважає висока вартість їхнього виготовлення. Тому метою роботи є вибір раціонального способу одержання напівпровідникових матеріалів типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема, плівок CdS та CdSe з водних розчинів кадмійвмісних солей за результатами порівняння оптичних, морфологічних та структур-

них властивостей плівок, що дасть змогу розв'язати проблему зменшення вартості й підвищення ефективності перетворення сонячних елементів.

Аналіз літературних даних

Серед найперспективніших напівпровідникових матеріалів особливу роль відіграють сполуки групи $A^{II}B^{VI}$, які широко використовуються в фоточутливій електроніці.

Для синтезу матеріалів із заданими властивостями необхідно мати відомості про характер фізико-хімічної взаємодії компонентів у складних системах.

Кристалографічні характеристики сполук систем Cd-S та Cd-Se представлені в табл. 1 і 2, відповідно.

Стабільною модифікацією для CdS та CdSe є гексагональна модифікація, де атоми халькогену утворюють найщільніші упаковки, а атоми кадмію займають тетраедричні пустоти. Тетраедри утворюють каркаси.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук системи Cd-S

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки			Посилання
				<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
CdS	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	0,5435	–	–	[15]
CdS	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0,5820	–	–	[16]
CdS ₂	FeS ₂	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0,6303	–	–	[14]
CdS	ZnO	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0,4136	–	0,6716	[17]

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполук системи Cd-Se

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки			Посилання
				<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
CdSe	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	0,5490	–	–	[18]
CdSe	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0,6000	–	–	[19]
CdSe ₂ hp*	FeS ₂	<i>hP4</i>	<i>Pa-3</i>	0,6615	–	–	[14]
CdSe	ZnO	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0,4298	–	0,7084	[20]

* Стабільна за високого тиску.

Способи одержання плівок CdS і CdSe

Важливим етапом у дослідженні оптично активних напівпровідникових тонких плівок є вибір способу їх отримання [21–23]. В літературі описано багато різних методів одержання сполук групи $A^{II}B^{VI}$, які поділяють на такі основні типи: фізичні, хімічні та комбіновані. Розроблено методи синтезу плівок з різних фаз [24] (парової, рідкої, твердої) та гідротермального розчину.

Фізичні методи. Для осадження різних плівкових матеріалів фізичні методи добре відомі й широко обговорюються в науковій літературі, найпоширеніші з яких розглянуто далі.

Осадження з парової фази. Сутність цього методу полягає у тому, що пари або гази, які містять складові елементи сполуки, разом підводять до підкладки, на якій за певної температури вони вступають у реакцію між

собою. Реалізувати цей метод можна двома способами: безпосереднім синтезом з елементів в інертній атмосфері або в атмосфері хімічно активного газу з подальшою кристалізацією утвореної сполуки на другій стадії процесу [1]; сублімацією готового порошкового матеріалу у вакуумі [2] або відповідній газовій атмосфері. Залежно від складу вихідних компонентів реакції синтез може бути здійснений або взаємодією металу з хімічно активним газом, наприклад: $Me + H_2S = MeS + H_2$; або хімічною взаємодією між окремими елементами у відповідній газовій атмосфері: $Me + S = MeS$. Сублімацію можна реалізувати у двох різних варіантах: статичному, в якому вихідний порошковий матеріал сублімують у запаяній кварцевій ампулі у вакуумі або заповненій інертним чи хімічно активним газом; динамічному, який здійснюють переважно у великій кварцевій трубі, всередині якої у відповідній зоні температур розміщують вихідний порошковий продукт. Переміщення парів речовини від зони випаровування до зони кристалізації відбувається не лише за рахунок дифузії, як у статичному методі, а переважно за допомогою транспортуючого газу, який подають зі сталою швидкістю вздовж труби протягом усього часу кристалізації. Як транспортуючі агенти використовують: інертні гази (Ar, He); чистий азот з домішкою активного газу.

Недоліками описаного методу є:

- необхідність ретельного контролю температури ($\pm 0,1$ °C);
- нерівномірність нагріву;
- контроль концентрації окремих компонентів в газовій фазі;
- залежність розмірів мікрокристалів і ступеня контакту між ними від природи підкладки, тиску в системі;
- використання замкнених систем.

Зазначені недоліки зумовлюють одержання неоднорідних плівок, які мають погану відтворюваність їхніх властивостей; а також складність застосування методу для покриття великих площ.

Метод вакуумного напилення. Цей метод полягає у випаровуванні вихідного матеріалу в глибокому вакуумі з подальшою конденсацією парів на холодну або підігріту підкладку [3–4].

Плівки, отримані при низьких температурах, є нестехіометричними конденсатами, а часто навіть сукупністю окремих фаз. Такі плівки потребують термообробки, що вимагає використання спеціального обладнання та додаткових затрат.

Крім того, метод має ще й певні недоліки, зокрема:

- є достатньо дорогим та енергоємним;
- необхідний нагрів компонентів до високих температур та створення вакууму;
- в процесі одержання плівок присутня нерівномірність розподілення конденсату на поверхні підкладки;
- потрібен точний контроль тиску в системі.

Взаємодія плівки з газовою фазою. Цей спосіб формування епітаксціальних плівок полягає у взаємодії попередньо напиленого у вакуумі (чи осадженого іншим способом) металу з хімічно активним газом з метою утворення на цьому металі відповідної сполуки, товщину якої регулюють часом взаємодії [4].

До недоліків методу можна віднести:

- необхідність створення вакууму;
- контроль часу взаємодії;
- неоднорідність одержаних плівок, а відтак, неможливість відтворення властивостей та товщини покриття.

Метод спікання. Суть методу полягає у тому, що плівки отримують з сумішшю порошків складових компонентів [5]. Суміш наносять на підкладку і нагрівають до певної температури. Отримані плівки мають структуру, близьку до монокристалічної.

Недоліки:

- використання високих температур;
- складність керування товщиною покриття;
- метод непридатний для формування плівок на підкладках великих площ.

Сіткотрафаретний друк. Готують пасту, до складу якої входять: порошок основного компонента, легуюча домішка та зв'язуюча складова. Після змішування компонентів пасту розтирають на валках до однорідної консистенції. Ракелем через сіткотрафарет (виконаний з металевої або полімерної сітки) пасту наносять на підкладку і зразок піддають термо-

обробці, в результаті якої відбувається перекристалізація (або спікання) основного компонента [6].

Метод дає змогу отримувати дешеві полікристалічні, рівномірні за товщиною плівки проте характеризується великою тривалістю процесу з одночасним використанням високої температури.

Хімічні методи. Порівняно з фізичними методами синтезу плівкових напівпровідникових матеріалів хімічні методи є простішими у технологічному плані і менш енергозатратними, оскільки не потребують використання високих температур чи вакууму, дозволяють розширити коло вихідних речовин для отримання плівок, а осадження проводити на підкладки різної природи і площі. Нижче наведено короткий опис найпоширеніших хімічних методів одержання плівок.

Метод електрохімічного осадження (електроліз) полягає у відновленні компонентів сполуки на катоді або перетворенні поверхні певного електрода в електроліті внаслідок перебігу окисно-відновних реакцій на електродах під дією електричного струму [7]. В результаті одержують товсті (більше за 10 мкм) полікристалічні плівки з високими технологічними характеристиками.

Перевагою електрохімічного осадження є порівняно велика швидкість процесу, яку легко регулювати зміною сили струму.

До недоліків методу можна віднести високу ймовірність перебігу паралельної реакції відновлення водню і включення його до складу плівок, наслідком чого буде утворення пористої структури з малою адгезією до поверхні підкладки.

Хімічне осадження з ванни (ХОВ). Серед великої кількості методів осадження тонких плівок CdS і CdSe лише декілька дозволяють осаджувати суцільні плівки на великі площі, за температури менше ніж 100 °C. Серед них чільне місце посідає технологія хімічного осадження з ванн (ХОВ), де плівки CdS осаджуються на підкладки з розчину, що містить іони кадмію та сірки.

Однорідність плівок також залежить від швидкості перемішування розчину протягом осадження, бо змінна швидкість є причиною росту нерівномірних острівців на поверхні плівки. Відзначено, що прозорість плівки

зменшується зі збільшенням концентрації іонів кадмію до 0,8 М, після чого вона починає зростати при подальшому збільшенні концентрації Cd^{2+} . Збільшення і зменшення пропускання при безперервному збільшенні концентрації іонів кадмію пов'язано з переходом фази CdS від вюрциту до суміші цинкових структур. Відпал плівок збільшує оптичне пропускання, а край поглинання зміщується в сторону менших енергій [8].

Метод піролізу. Спрей-піроліз розчинів тіокарбамідних комплексів [9] дозволяє контролювати склад та дефектну структуру отриманих плівок зміною складу початкового комплексу. Перетворення комплексу тіокарбаміду у відповідний сульфід на нагрітій підкладці можна розглядати як топохімічну реакцію, яка включає структурний ефект пам'яті: атоми чи іони у новій твердій фазі намагаються відтворити материнську структуру.

Аналіз складу і структури тіокарбамідних комплексів показує, що перша координаційна сфера цих комплексів вже містить структурні компоненти сульфїду. У тіокарбамідних комплексах солей кадмію $S=C(NH_2)_2$ координується до кадмію через атом сірки, а іони кадмію знаходяться в тетраедричній або перекрученій тетраедричній координації. Отже, перша координаційна сфера Cd в комплексі може розглядатись як прекурсор для найближчого суміжного Cd в середовищі сульфїдної структури.

Перша координаційна сфера комплексу кадмію може містити, поряд з тіокарбамідом (thio), аніони Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , а також, за певних умов, Cd координується атомами S тіокарбаміду, галогенами і киснем. Присутність галогенів і кисню дозволяє легувати плівки кадмієвим сульфїду. Можна контролювати стехіометрію CdS_{1-x} , змінюючи число молекул тіокарбаміду.

Цікаво відзначити, що ширина забороненої зони (E_g) варіюється в систематичному порядку в усіх плівках, отриманих з галогенідних комплексів (група А) і є незвичайно великою в плівках, отриманих з $[Cd(thio)_4]SO_4$ (група В). Ці результати можна пояснити з урахуванням впливу домішок і мікроструктури плівок.

Особливу зацікавленість викликає вплив природи тіокарбамідного комплексу на структуру одержаних плівок CdS. За даними рентгеноструктурного аналізу плівки групи А

мають структуру вюрциту, в той час як плівки групи В складаються з сфалериту CdS. У структурі сфалериту пари взаємопроникних тетраедрів розташовані у перехресній конфор-мації, в той час як в структурі вюрциту ці тетраедри знаходяться в заслоненій конфор-мації. Плівки CdS, отримані з [Cd (thio)₂I₂], заслуговують особливої уваги, бо вони складаються з обох фаз – вюрциту і сфалериту.

Комбіновані методи. На основі фізичного і хімічного способів осадження з парової фази розроблені комбіновані методи, такі як: реактивне випаровування, реактивне іонне розпилення і плазмове осадження.

Реактивне іонне розпилення. Суть методу полягає у бомбардуванні поверхні твердого тіла окремими атомами, іонами або молекулами, кінетична енергія яких перевищує енергію зв'язку атомів у кристалічній ґратці. Останні переміщуються у нові положення, що призводить до поверхневої міграції атомів і утворення дефектів. Для бомбардування здебільшого використовують іони, оскільки за допомогою електричних полів їм можна надати необхідну кінетичну енергію [4]. Також можна використовувати катод, виготовлений з металу, який є катіоном в сполуці, а як атмосферу – суміш інертного газу з газом, що утворює аніон в сполуці.

Недоліками методу катодного розпилення є:

- низькі швидкості нанесення плівок;
- частина матеріалу, що розпилюють, розсіюється і повертається на поверхню твердого тіла;
- неможливо незалежно змінювати густину іонного струму і тиск газу.

Метод пультверизації (реактивне випаровування). Суть методу полягає у підведенні парів реагентів до нагрітої підкладки за допомогою розпилення відповідних водних або інших розчинів одного або декількох реагентів [10]. Ступінь орієнтації та кристалізації плівки залежить від складу вихідної речовини, типу підкладки, її температури та відношення концентрацій аніонів і катіонів.

Метод є економічним за вихідною речовиною, придатний для покриття відносно великих площ. Разом з тим, якість плівок є невисокою, вони мають багато структурних дефектів. На кристалічність і орієнтацію зерен впливає тип солі. Також вони характеризуються

високою чутливістю до адсорбції кисню, що є недоліком при використанні таких плівок у сонячних елементах.

Плівки, одержані за допомогою перелічених методів, мають різні структури, є неоднорідними, нестехіометричними, не повністю покривають поверхню підкладки. Якість плівки залежить від різних факторів (температура, рН електроліту, тип солі, природа підкладки, швидкість росту кристалів та ін.), на які не можна вплинути в процесі осадження.

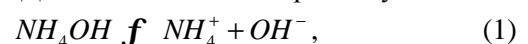
Хімічне поверхнєве осадження (ХПО). Цей метод ідеально підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах, бо є технологічно простим і дешевим (не вимагає використання вакууму, матеріало- та енергозатратного обладнання, високих температур), що є однією із основних вимог для створення СЕ масового використання. Технологія ХПО напівпровідникових плівок полягає у нанесенні на підкладку розчину, який містить іони металу та сірки або селену.

Осадження тонких плівок CdS з водних розчинів є реакцією між солями кадмію і тіокарбамідом у лужному середовищі. Переважно використовують прості кадмійвмісні солі: CdSO₄, CdI₂, Cd (NO₃)₂, Cd (CH₃COO)₂ та CdCl₂.

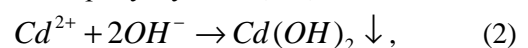
Тіокарбамід використовується як сульфівмісний агент в реакціях осадження сульфідів, бо володіє високою спорідненістю до катіонів металів і розкладається за низьких температур. Процес осадження можна описати двома механізмами: кластерним та іон-іонним [11].

Кластерний механізм передбачає формування покриття з колоїдних частинок CdS, які утворюються у розчині, та складається з кількох стадій:

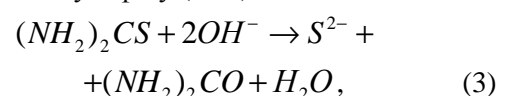
1. Дисоціація амоній гідроксиду:



У лужному середовищі внаслідок взаємодії Cd²⁺ з іонами OH⁻ можливе утворення небажаного продукту – Cd (OH)₂:



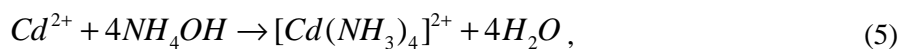
2. Гідроліз тіокарбаміду (NH₂)₂CS з утворенням іонів сульфідів (S²⁻):



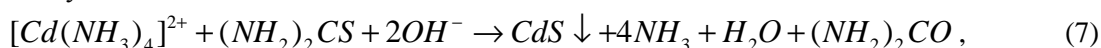
3. Утворення кінцевого продукту:



За іон-іонним механізмом осадження тонких плівок CdS з водних розчинів проходить через стадію утворення комплексного



В загальному вигляді:



Осадження плівок сульфідів з тіокарбамідних координаційних сполук має ряд хімічних особливостей. Залежно від природи солі і складу розчину домінувати можуть різні координаційні форми, причому разом з молекулами тіокарбаміду у внутрішню сферу комплексу можуть входити аніони Cl^- , Br^- , I^- , а за певних умов і SO_4^{2-} . Отже, найближчим оточенням атомів кадмію можуть бути атоми сірки, галогенів і кисню, причому при термодеструкції частина зв'язків Cd-Hal чи Cd-O зберігається і у решітці сульфїду утворюються дефекти Hal_s^\bullet і O_s^\bullet [12].

У процесі взаємодії з підкладкою відбувається орієнтація тіокарбамідних комплексів на активних центрах її поверхні. Комплексні частинки, здатні взаємодіяти з активними центрами підкладки, є тією ланкою, яка забезпечує зв'язування сульфїду з підкладкою. Характер цієї взаємодії визначає і характер адгезії плівки.

У разі осадження сульфїду кадмію на кварцевих чи скляних підкладках активними

іона кадмії тетрааміну $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, що зменшує загальну швидкість реакції і запобігає утворенню Cd(OH)₂. Утворений комплексний іон кадмії тетрааміакату взаємодіє з іонами сульфїду, які утворюються в результаті гідролізу тіокарбаміду (рівняння (3)):

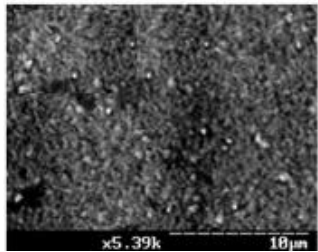
центрами є силанольні групи ($\equiv Si-OH$), які взаємодіють з галогенідними або гідроксильними змішаними комплексами з утворенням кисневих містків типу Cd-O-Si [13]. Цим пояснюється добра адгезія до скляних підкладок плівок CdS, отриманих з тіокарбамідних координаційних сполук.

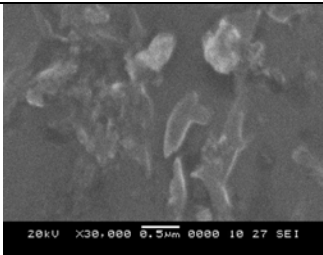
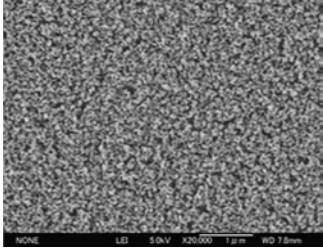
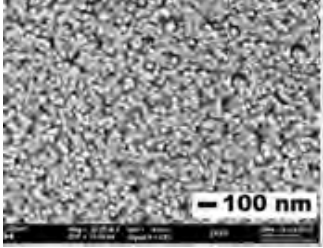
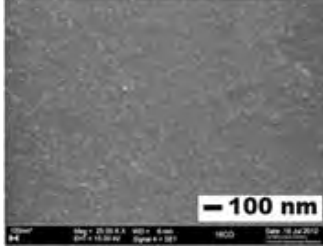

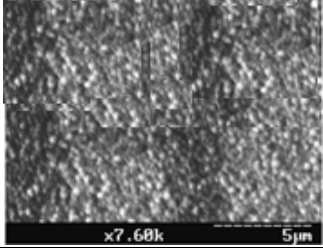
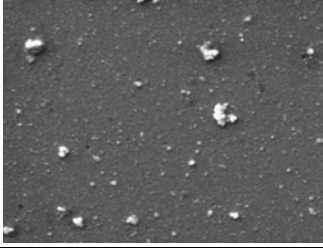
Метод ХПО дозволяє одержувати тонкі плівки з використанням поверхні підкладки як джерела тепла. Поверхневий натяг розчину забезпечує мінімізацію використаного об'єму рідини. Сукупність методу доставки тепла і малого об'єму розчину знижує кількість відходів кадмію та його сполук.

Порівняльна характеристика методів одержання тонких плівок халькогенідів кадмію. Проведено узагальнене дослідження оптичних та морфологічних властивостей, умов проведення процесу, дефектності поверхні та товщини напівпровідникових плівок, отриманих різними методами. Результати літературного аналізу систематизовано у табл. 3.

Таблиця 3

Порівняльна характеристика методів одержання тонких плівок халькогенідів кадмію

Метод одержання	Умови отримання	Товщина	Коефіцієнт пропускання, %	Морфологія	Кристалічна структура, дефектність, см ⁻²
1	2	3	4	5	6
Вакуумна сублімація [25]	700 °C, 10 хв	(0,1–3) мкм	40–80		гексагональна, 8×10⁸

1	2	3	4	5	6
Золь-гелевий метод покриття центрифугуванням [26]	120 °С, 1 год	(10–20) нм	5–50		суміш гексагональної і кубічної фаз, 6.5×10^9
Електроосадження [18]	20 °С, 10–30 хв	(1–4) мкм	2–95		кубічна, 9.9×10^9
Випаровування у вакуумі [27]	500 °С, 1 год		2–90		гексагональна, 8.7×10^{11}
Високочастотне розпилення [27]	300 °С	200 нм	10–78		гексагональна, 5.6×10^{11}
Хімічне осадження з ванн [28]	70 °С, 2 год	(50–400) нм	23–86		гексагональна, 2.3×10^{10}
Метод квазізамкнутого об'єму [29]	700 °С, 8–10 хв	(0,4–6) мкм	5–76		гексагональна, 1.7×10^9
Хімічне поверхневе осадження [11–13]	50–90 °С, 1–24 хв	(30–100) нм	33–85		суміш гексагональної і кубічної фаз, 1.8×10^9

З табл. 3 видно, що метод ХПО дозволяє одержувати плівки з структурними, оптичними та морфологічними параметрами, які не поступаються плівкам, отриманим іншими методами, а іноді навіть кращі. Плівки, одержані за допомогою інших перелічених методів, мають різні структури, є неоднорідними, нестехіометричними, не повністю покривають поверхню підкладки, тоді як ХПО дає можливість контролювати ріст плівки, підтримувати точні параметри процесу і динамічно змінювати умови для отримання однорідних суцільних плівок заданої товщини. При цьому зменшується кількість відходів та об'єми розчинів, що містять іони кадмію, усувається перемішування. Обладнання, яке використовується, є доступним і простим у використанні, що зменшує енергоємність, спрощує і здешевлює технологію.

Висновки

Проаналізовано основні умови синтезу і розглянуто їхній вплив на структурні, оптичні та морфологічні властивості напівпровідникових плівок типу $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, зокрема CdSe та CdS. Особливу увагу приділено аналізу і порівнянню фізичних, хімічних та комбінованих способів одержання тонких напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію для синтезу фоточутливих гетероструктур із наперед заданим комплексом функціональних властивостей для розроблення нових тонкопліткових напівпровідникових матеріалів та вдосконалення вже розроблених сонячних елементів на їх основі.

Підсумовуючи вищезазначене, можна стверджувати, що, внаслідок цілого ряду недоліків описаних вище методів одержання сполук групи $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, актуальним є використання ефективнішого, економічно доцільнішого методу ХПО тонких напівпровідникових плівок. На це вказують численні публікації та проведені нами пошукові дослідження (табл. 3). Можна виокремити значні переваги методу хімічного поверхневого осадження:

- недороге, просте, доступне обладнання та вихідні реагенти;
- проведення процесу за температур, нижчих за 100 °C і атмосферного тиску;
- можливість одержувати тонкі плівки (30–100 нм) з високим коефіцієнтом пропускання (33–85 %);

- морфологічна однорідність та невисока поверхнева дефектність покриттів;
- можливість осаджувати плівки на великій площі.

Хімічне поверхнєве осадження ідеально підходить для синтезу напівпровідникових плівок CdSe та CdS на великих площах та за низьких температур, що є необхідними умовами для підвищення ефективності перетворення сонячних модулів на основі гетеропереходів та для масового використання сонячної енергетики.

Працю виконано в межах проекту “Тонкопліткові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (Реєстраційний номер № 0117U004455).

Література

1. Gordillo G., Rojas F., Calderón C. (2003). Optical characterization of Cd (S_x , Te_{1-x}) thin films deposited by evaporation. *Superficies y Vacío*. Vol. 16, No. 3, 30–33.
2. Беляев А. П., Рубец В. П., & Калинин И. П. (2003). Влияние резко неравновесных условий на стехиометрию состава слоя теллурида кадмия, конденсируемого из паровой фазы. *Физика и техника полупроводников*, Т. 37, Вып. 6, 641–643.
3. Майссел Л., Глэнг Р. (1977). *Технология тонких пленок (справочник)* / пер. с англ. под. ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. М. Сов. радио Т. 1.
4. Случинская И. А. (2002). *Основы материаловедения и технологии полупроводников*. Москва. Мифи.
5. Kumar V., Khan K. L. A., & Hussaine M. (2007). ZnSe sintered films: growth and characterization. *Applied Surface Science*, Vol. 25, No. 3, Issue 7, 3543–3546. doi. org/10.1016/j. apsusc.2006.07.066.
6. Pouzet J., Bernede J. C., & Benhida S. (1992). Preparation and characterization of tungsten diselenide thin films. *Thin Solid Films*, 208, 252–259. doi. org/10.1016/0040-6090(92)90652-R.
7. Mitzithra C., Hamilakis S., & Loizos Z. (2012). CdSe semiconducting layers produced by pulse electrolysis. *Физика и техника полупроводников*, Vol. 46 (5), 633–636. doi: 10.1134/S1063782612050168.
8. Sasikala G., Thilakan P., Subramanian C. (2000). Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, 275–293. doi. org/10.1016/S0927-0248(99)00170-1.
9. Ravichandran K., Philominathan P. (2008). Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications. *Solar Energy*, Vol. 82, 1062–1066. doi. org/10.1016/j. solener.2008.04.012.

10. Catalano A. (1996). Polycrystalline thin-film technologies: Status and prospects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.41-42, 205-217. doi. org/10.1016/0927-0248(95)00144-1.
11. Oladeji I. O., Chow L. (1997). Optimization of chemical bath deposited cadmium sulfide thin films. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 7, 2342–2346. doi. org/10.1016/j. matlet.2017.05.117.
12. Ugai Ya. A., Semenov V. N., & Shamsheeva Y. L. (1988). Reactions between cadmium salts and thiourea in the preparation of cadmium sulfide films. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), no. 11, 2409–2414.
13. Палатник Л. С. (1978). *Материаловедение в микроэлектронике*. М.: Энергия.
14. Лякишев Н. П. (1996). *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева*. М.: Машиностроение.
15. Susa K., Kobayashi T., Taniguchi S. (1980) High-pressure synthesis of rock-salt type Cd-S using metal sulfide additives. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 33(2), 197–202. doi. org/10.1016/0022-4596(80)90120-6.
16. Ohata K., Saraie J., Tanaka T. (1973). Phase diagram of the Cd-S – Cd-Te pseudobinary system. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 12(8), 1198–1204. doi: 10.1143/JJAP.12.1198.
17. Sowa H. (2005). On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to (NaCl)-type phase transition in Cd-S: an X-ray diffraction study. *Solid State Sciences*, vol. 7, 73–78. doi. org/10.1016/j. solidstatesciences.2004.10.011.
18. Mariano A. N., Warekois E. P. (1963) High pressure phases of some compounds of groups II–VI. *Science*, vol. 142, 672–673. doi: 10.1126/science.142.3593.672.
19. Kulakov M. P., Balyakina I. V., Kolesnikov N. N. (1989). Phase diagram and crystallization in the system Cd-Se – Zn-Se. *Inorganic Materials*, vol. 25(10), 1386–1389.
20. Sowa H. (2005). The high-pressure behaviour of Cd-Se up to 3 GPa and the orientation relations between its wurtzite- and NaCl-type modifications. *Solid State Sciences*, vol. 7, 1384–1489. doi. org/10.1016/j. solidstatesciences.2005.09.003.
21. Холлэнд Л. (1963). *Нанесение тонких пленок в вакууме / пер. с англ. Н. В. Васильченко*. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат.
22. Чопра К. Л. (1972). *Электрические явления в тонких пленках / пер. с англ. [под ред. Т. Д. Шермергора]*. Москва: Мир.
23. Елинсон М. И., Смолко Г. Г. (1977). *Технология тонких пленок: справочник: в 2 т.: М.: Мир*.
24. Чопра К. (1986). *Тонкопленочные солнечные элементы*. Москва: Мир.
25. Gnatenko Yu. P., Bukivskij P. M., & Ivashchenko M. M. (2014). Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation. *Journal of Luminescence*, Vol. 146, 174–177. doi. org/10.1016/j. jlum.2013.09.070.
26. Lahewil A. S. Z., Al-Douri Y., & Ahmed N. M. (2013). Structural, analysis and optical studies of cadmium sulfide nanostructured. *Procedia Engineering*, vol. 53, 217–224. doi. org/10.1016/j. proeng.2013. 02.029.
27. Islam M. A., Hossain M. S., & Amin N. (2013). Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and Sputtering techniques. *Energy Procedi*, vol. 33, 203–213. doi. org/10.1016/j. egyptro.2013.05.059.
28. Gopakumar N., Anjana P. S., Pillai P. K.V. (2010). Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science*, vol. 45, 6653–6656. doi: 10.1007/s10853-010-4756-1.
29. Старіков В. В., Іващенко М. М., & Перевертайло В. Л. (2009). Морфологія поверхні та оптичні властивості плівок CdSe отриманих методом квазізамкненого об'єму. *Журнал нано- і електронної фізики*, Т. 1, № 4, 100–109.