

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ОХРЕМЧУК ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 541.13:544.6

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ПЛІВОК CdS І CdTe**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Яворський Віктор Теофілович
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів,
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти доктор технічних наук, доцент
Тульський Геннадій Георгійович
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,
в.о. завідувача кафедри технічної електрохімії

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
Скнар Юрій Євгенович
ДВНЗ “Український державний
хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ,
старший науковий співробітник
науково-дослідного інституту гальванохімії

Захист відбудеться “29” січня 2009 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 при Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий “25” грудня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З розвитком цивілізації світове споживання енергії неухильно збільшується, що зумовлено значним ростом загального населення світу і підвищенням рівня життя людей. За підрахунками ООН середньо добове споживання енергії однією людиною становить близько 5 кВт·год (~18000 кДж), за прогнозами до 2020 року воно збільшиться на 30%.

Традиційні викопні джерела енергії інтенсивно вичерпуються. Окрім того, їх використання зумовлює значне забруднення довкілля. У цих умовах різко зростає актуальність залучення у сферу виробництва енергії альтернативних джерел, серед яких цільне місце займає сонячне випромінювання. Визначено, що у рік на тверду поверхню землі падає $7,2 \cdot 10^{13}$ кДж сонячної енергії. Використання навіть частини цієї енергії було би істотним внеском у вирішення світової енергетичної проблеми.

Використання сонячного випромінювання для одержання теплової або електричної енергії пов'язано зі значними капітальними затратами, оскільки це дуже розсіяне і низькотемпературне джерело, а відтак коефіцієнт перетворення не перевищує 10...15%. Ступінь використання цієї енергії залежить від науково-технічного прогресу в технології засобів її вловлювання і, особливо, перетворення.

Для перетворення енергії Сонця в електричну енергію використовують напівпровідникові фотоелектроперетворювачі (ФЕП) переважно на основі монокристалічного силіцію марки "сонячний", виробництво якого є енергоємним і високо затратним процесом, що створює значні перепони для використання цих ФЕП. Аналіз наявної літератури показує, що значний інтерес представляють ФЕП на основі полікристалічних тонкоплівкових напівпровідникових елементів, зокрема сполук d-елементів II групи і p-елементів VI групи ($A^{II}B^{VI}$). Ці ФЕП забезпечують високий коефіцієнт перетворення сонячної енергії, сталу потужність, а їх собівартість є значно меншою, порівняно з ФЕП першої групи.

Серед методів отримання полікристалічних плівок перспективним і обнадійливим є електрохімічне осадження. Цей метод за відповідного підбору складу електроліту, умов осадження тощо може забезпечити одержання полікристалічних плівок з високими технологічними характеристиками. У цьому аспекті значний інтерес представляє застосування електролітів на основі органічних апротонних розчинників та метод шарового осадження індивідуальних металів з подальшим відпалом отриманої системи. Зазначені технологічні засади покладені в основу досягнення мети цієї дисертаційної роботи.

На основі викладеного можна заключити, що дослідження, скеровані на розроблення ефективних, економічно доцільних технологій полікристалічних тонкоплівкових напівпровідникових елементів, є актуальними, мають велике економічне і народногосподарське значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з науковим напрямом кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету "Львівська політехніка" "Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної, калійної та фосфатної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсозберігаючих технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів"; здобувач

був виконавцем окремих етапів держбюджетної теми МОН України “Формування нових властивостей напівпровідникових матеріалів і структур: кластероутворення і інтеркаляція в шарах і плівках” (ДР №0105u007636).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні теоретичних основ і технологічних засад тонких полікристалічних плівок CdS та CdTe електрохімічним способом як оптично активних елементів у приладах конверсії сонячної енергії. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати й визначити найдоцільніший склад електроліту для одержання плівок CdS та CdTe;

- обґрунтувати доцільність застосування анодного процесу формування плівок кадмію сульфідів з електроліту на основі органічного апротонного розчинника та визначити умови формування плівок з високими електрофізичними характеристиками;

- встановити взаємозв'язок між електрофізичними характеристиками сформованих плівок CdS і параметрами електролізу;

- обґрунтувати метод одержання плівок кадмію телуриду пошаровим осадженням індивідуальних металів (кадмію і телуру) з подальшим термообробленням отриманої системи та провести пошукові дослідження;

- встановити закономірності електрохімічного осадження телуру з електролітів на основі апротонних розчинників (диметилсульфоксида, диметилформаміда, ацетонітрила) та дослідити морфологію отримуваних його осадів;

- визначити параметри процесу електрохімічного осадження кадмію з електролітів на основі апротонних розчинників та морфологію отримуваних осадів кадмію;

- дослідити умови формування плівок CdTe з високими електрофізичними характеристиками та встановити їх морфологію;

- розробити принципову технологічну схему процесу одержання тонких полікристалічних плівок CdS і CdTe електролітичним способом та визначити технологічні режими окремих стадій.

Об'єкт дослідження – електрохімічне формування напівпровідникових оптично активних плівок CdS і CdTe.

Предмет дослідження – електродні процеси та закономірності електрохімічного осадження індивідуальних металів (кадмію, телуру) та плівок CdS і CdTe; вплив технологічних параметрів (природа розчинника, концентрація, температура, параметри підведеного струму); морфологія осадів; оптично активні напівпровідникові системи з електрохімічно осаджених CdS та CdTe.

Методи дослідження – вольтамперометрія (метод поляризаційних кривих) – для визначення кінетичних параметрів електрохімічних реакцій. Аналіз електролітів на вміст компонентів визначали титрометричним, ваговим методами. Морфологію одержаних осадів вивчали методом електронної мікроскопії. Аналіз складу і товщини плівок здійснювали за допомогою флуоресцентного рентгено-спектрального та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу, електрохімічної імпедансної спектроскопії. Структурні дослідження осадів здійснювали методом рентгенівської дифрактографії. Для контролю напівпровідникових

параметрів плівок CdS та CdTe використано метод вольт-амперних характеристик, оптичну спектроскопію. Теоретичні розрахунки та оброблення експериментальних даних здійснювали за допомогою персонального комп'ютера та пакетів прикладних програм (Microsoft Office, OriginPro 7.5).

Наукова новизна одержаних результатів. Полягає в тому, що вперше: запропоновано, обґрунтовано і досліджено:

- перспективний електрохімічний метод одержання оптично активних плівок CdS і CdTe з електролітів на основі органічних апротонних розчинників;
- анодне формування плівок CdS з електроліту на основі ДМСО;
- отримання плівок CdTe методом пошарового осадження індивідуальних металів (кадмію і телуру) з подальшим термообробленням отриманої системи.

Виявленні нові закономірності, залежності, а саме:

- електрохімічного формування тонких полікристалічних плівок CdS на аноді з електроліту на основі ДМСО (вплив концентрації Na₂S у розчині, температури, потенціалу і тривалості сульфидування та режиму термооброблення на електрофізичні характеристики плівок);
- катодного формування осадів кадмію з електроліту на основі ДМСО, телуру з ДМСО, ДМФ, АН розчинів телуру (IV) хлориду (вплив концентрації солей, температури, потенціалів осадження на морфологію осадів);
- пошарового електрохімічного осадження телуру і кадмію з середовища ДМСО, морфологія осадів залежно від умов електролізу.
- розроблено спосіб електрохімічного одержання телуру електролізом розчину телуру (IV) хлориду в органічному апротонному розчиннику, новизна якого захищена патентом України на корисну модель.

Одержані закономірності, залежності склали основу для розроблення принципової технологічної схеми, визначення умов одержання тонких полікристалічних плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe із заданими властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. У результаті виконання теоретичних та експериментальних досліджень була розроблена принципова технологічна схема процесу електрохімічного формування напівпровідникових плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe та визначені оптимальні умови здійснення окремих стадій процесу. Запропоновано склад окисно-відновної системи для контролю електрофізичних параметрів оптично активних напівпровідникових елементів. Розроблений новий спосіб електрохімічного осадження телуру з електролітів на основі органічних апротонних розчинників, який дає змогу отримувати як щільні плівки, так і дисперсні осади з розвинутою поверхнею (патент України на корисну модель №23361). Розроблено технологічний режим формування плівок CdTe, що полягає у пошаровому осадженні індивідуальних металів (кадмію і телуру) з подальшим термообробленням отриманої системи. Плівки CdS, отримані запропонованим і розробленим нами методом анодного сульфидування кадмію, були протестовані у дослідно-промислових умовах і рекомендовані для використання у приладах конверсії сонячного випромінювання.

Теоретичні й технологічні положення, одержанні під час виконання дисертаційної роботи, частково використовуються у навчальному процесі, зокрема у дисциплінах “Технічна електрохімія”, “Технологія електрохімічних виробництв”.

Особистий внесок здобувача. Всі узагальнюючі положення та результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, безпосередня участь у їх виконанні та оброблення результатів. Постановка мети і задач досліджень, обговорення й аналіз отриманих даних та їх інтерпретація виконувалися разом із науковим керівником, професором Яворським В.Т.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідалися на: X-й Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (м. Івано-Франківськ, 2005); VI-й Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м. Київ, 2005); IV-й Українському з’їзді з електрохімії (м. Алушта, 2005); Відкритій науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУ “Львівська політехніка” з проблем електроніки (м. Львів, 2005), I-й Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2006); XI-й науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2007” (м. Львів, 2007); науково-технічних конференціях НУ “Львівська політехніка” (2005-2008 рр.); наукових семінарах кафедри хімії і технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” (2004-2008 рр.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи відображено у 12 опублікованих працях, у тому числі: 6 статей у фахових наукових виданнях ВАК України, один патент України.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (100 найменувань), додатку. Повний обсяг дисертації становить 120 сторінок друкованого тексту; основного тексту – 107 сторінок: містить 32 рисунки і 4 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, висвітлено її наукову новизну та практичну цінність. Наведено відомості про апробацію роботи, публікації, а також зазначено особистий внесок автора.

У *першому розділі* дисертації стисло викладені області застосування напівпровідникових полікристалічних плівкових матеріалів, наведені теоретичні основи перетворення сонячної енергії в електричну за їх допомогою. Подано визначення основних термінів, коротко описана сутність явищ, які виникають у напівпровідниках. Наведений критичний аналіз існуючих методів отримання плівкових напівпровідникових матеріалів. Показано, що традиційні технології їх одержання характеризуються низкою недоліків, є складними у технологічному й апаратурному плані; зроблено висновок по те, що найбільший інтерес для одержання тонких полікристалічних плівок з високими електрофізичними характеристиками представляє електроліз у неводному середовищі. Подана економічна та екологічна оцінка доцільності розроблення технологічних засад електрохімічного синтезу полікристалічних плівок CdS і CdTe з електролітів на основі органічних апротонних розчинників. Наприкінці розділу зроблено висновки, визначено мету та завдання для її досягнення.

Другий розділ присвячений опису лабораторних установок, методик виконання експериментів та аналізів, а також – реактивів і матеріалів, які були використані у дослідженнях на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин.

Основним приладом для електрохімічних досліджень був потенціостат (IPC-Pro). Установка для зняття поляризаційних кривих передбачала використання потенціостату, термостатованої трьохелектродної електрохімічної комірки із хлорид-срібним електродом порівняння. Керування потенціостатом та реєстрацію даних здійснювали за допомогою персонального комп'ютера.

Дослідження морфології осадів кадмію, телуру та системи Cd-Te здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопу-мікроаналізатора РЭММА-102-02. Елементний склад плівок визначали методами флуоресцентного рентгеноспектрального та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу на приладах Expert 02L і РЭММА-102-02. Фотоелектричні характеристики синтезованих плівок CdS досліджували на лабораторній установці, яка складалась з джерела випромінювання, фотоелектрохімічної комірки, в якій розміщували досліджуваний зразок, та приладу реєстрації сигналу (універсальний вольтметр Щ301-1). Товщину плівок CdS визначали аналітично, спираючись на імпедансні характеристики зразка, зняті на електрохімічному імпедансному спектроскопі FRA2 за різних частот. Рентгенофазові дослідження плівок CdS і CdTe здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-3М з FeK_α -випромінюванням та автоматичного рентгенівського дифрактометра HZG-4A

Наведені методики підготовки зразків та кількісних аналізів електролітів сульфідуювання, кадміювання, телурування. Оброблення усіх результатів досліджень здійснювали на персональному комп'ютері з використанням пакетів прикладних програм OriginPro 7.5 (OriginLab Corp.), Microsoft Office (Microsoft Corp.).

У *третьому розділі* наведено результати досліджень, скерованих на вивчення можливості та закономірностей формування тонких шарів CdS на аноді. Досліджували формування плівок CdS з неводного середовища апротонного розчинника. Для порівняння впливу останнього на досліджуваний процес у першій серії дослідів вивчили анодне формування плівки з водних розчинів Na_2S .

Процеси, які відбуваються під час анодної поляризації кадмію, аналізували, базуючись на поляризаційних кривих, знятих у водних розчинах Na_2S , за різних концентрацій та температур. Ідентифікацію сполук, отриманих на кадмієвих пластинках, здійснювали електрооптичним методом. Для виявлення напівпровідникових властивостей цих плівок було здійснено ряд електрофізичних досліджень. Для цього були створені гетероконтакти (ГК) та досліджені їхні властивості. В усіх випадках пасивні плівки ідентифікувалися як CdS, а їх напівпровідникові властивості були підтверджені на основі аналізу вольт-амперних характеристик. Здійснювали вимірювання напруги холостого ходу (U_{xx}) та струму короткого замикання (i_{k3}). В усіх досліджуваних зразках був виявлений фотовольтаїчний ефект (фотоефект).

Встановлено, що отримані з водних розчинів плівки CdS характеризуються низькими значеннями електрофізичних параметрів (U_{xx} , i_{k3}), є поруватими і містять вільний кадмій. Основною причиною цього є нестійкість електроліту, що зумовлено перебігом у водному розчині процесів дисоціації і гідролізу Na_2S , внаслідок яких

зростає частка утворення конкурентного кадмію гідроксиду, який, включаючись у плівку, погіршує її властивості. З метою зсуву рівноваги реакції гідролізу ліворуч, до складу досліджуваних електролітів додавали NaOH. Встановлено, що із системи $\text{Na}_2\text{S-NaOH-H}_2\text{O}$ формуються плівки із значно кращими характеристиками. Особливо це проявляється в електроліті із вмістом Na_2S і NaOH 1,0 М кожного, за температури 293 К. Однак загалом їх значення лишаються незадовільними.

Аналіз отриманих експериментальних даних дає підстави вважати, що із-за процесів дисоціації і гідролізу солі із водного середовища анодним сульфідуюванням кадмію одержати плівки CdS з високими електрофізичними характеристиками практично неможливо. Є підстави очікувати, що уникнути зазначених процесів можна шляхом використання неводного середовища апротонного розчинника, а відтак отримувати плівки з високими технологічними характеристиками. Зважаючи на це, всі наступні дослідження анодного формування тонких плівок CdS здійснювали із розчинів Na_2S в апротонному органічному розчиннику.

У літературі наведена обмежена кількість інформації щодо анодного формування CdS з неводних розчинів Na_2S . Зазначене спонукало нас провести відповідні дослідження з метою встановлення закономірностей перебігу формування плівок CdS з неводного середовища, у ролі якого був обраний диметилсульфоксид (ДМСО). Було досліджено вплив концентрації Na_2S , температури, потенціалу і тривалості сульфідуювання на значення напруги холостого ходу і струму короткого замикання плівок CdS.

Анодні поляризаційні криві кадмію у ДМСО розчинах Na_2S схожі між собою за характером у широкому діапазоні температур і концентрацій (рис.1). Такий характер поляризаційних кривих свідчить про сильну

Рис.1 Анодні поляризаційні криві кадмію у ДМСО розчинах Na_2S :
 а) $C = 1,0$ М за температур (К):
 1 – 293; 2 – 313; 3 – 333;
 б) $T = 313$ К за концентрацій Na_2S (М): 1 – 0,5; 2 – 1,0;
 3 – насичений розчин

поляризацію анода, протилежно напрямлений вплив на початок утворення елементної сірки температури і концентрації Na_2S . Відтак температура є

деполяризуючим чинником під час анодного формування сульфідної плівки CdS, тоді як концентрація Na₂S – поляризуючим. Формуванню компактної плівки кадмію сульфідну, як своєрідного бар'єрного шару, відповідає плато в діапазоні потенціалів від E_p до (-0,2...-0,15 В). За подальшого підвищення потенціалу щільність сульфідної плівки порушується, що пов'язано з окисненням сульфід-іонів до елементної сірки, а також утворенням дисперсного осаду CdS. Це підтверджується утворенням на поверхні зразка темно-жовтого рихлого осаду, – суміші дисперсного CdS і вільної сірки, який формується за потенціалів вищих +0,3 В.

Визначено вплив величини електродного потенціалу (E_c), тривалості анодування (τ), концентрації натрію сульфідну (C_{Na₂S}) і температури (T) на характеристики сульфідної плівки. Показано, що залежності характеристик плівок від зазначених чинників мають екстремальний характер, що полегшує вибір сприятливих (оптимальних) умов здійснення процесу. Встановлено, що у досліджуваному діапазоні температур (293...333 К) потенціал і тривалість сульфидування перебувають в оберненій залежності. Так, за 293 К, в 1,0 М ДМСО розчині Na₂S оптимальним є діапазон потенціалів сульфидування кадмію -0,15...-0,1 В. За анодного потенціалу, більшого за -0,1 В, через певний час спостерігається зростання струму (рис.1, а), що відповідає початку утворення елементної сірки і рихлого осаду CdS. Як наслідок, відбувається зменшення значень U_{xx} (i_{кз}). Позитивніші значення потенціалів можуть також спричинити дефекти в шарі кадмію сульфідну (зростає пористість), що є наслідком утворення шунтуючих каналів між кадмієвою підкладкою і бар'єрним контактом.

Тривалість сульфидування впливає як на товщину, так і на структуру отримуваних плівок CdS. Подальшими дослідженнями було встановлено, що максимум оптичної ефективності CdS припадає на концентраційний діапазон 0,85...1,1 М. Це, очевидно, пов'язано із характеристиками отримуваного CdS, зокрема товщиною в межах оптимальної (400...600 нм), високим ступенем стехіометричності. Були визначені умови процесу, за яких сформовані плівки CdS характеризуються високими електрофізичними показниками (оптимальні умови). Це концентрація Na₂S 0,85...1,1 М, температура 308...313 К, тривалість сульфидування 1...2 хв, потенціал E_c = -0,15...-0,1 В. Отримані за таких умов плівки CdS характеризуються значеннями U_{xx} = 240...246 мВ та i_{кз} = 5,0...6,3 мА/дм². За тривалішого сульфидування дифузія іонів Кадмію через шар CdS на поверхню ускладнюється, що можна пояснити заростанням пор в осаді. Зменшення швидкості дифузії призводить до поступового накопичення кадмію у плівці і, як наслідок, зростає її нестехіометричність, погіршуються напівпровідникові властивості, що призводить до зменшення значень U_{xx} та i_{кз}.

Важливою технологічною операцією під час отримання ефективних оптично активних елементів є термічне оброблення. Встановлено, що за відпалу на повітрі, за температури 473 К, протягом однієї години приріст U_{xx} та i_{кз} в середньому становив 170 % і 270 % відповідно. Фотоелектричні показники таких зразків дорівнюють U_{xx} = 0,4...0,5 В та i_{кз} = 13...17 мА/дм². Покращення характеристик відбувається за рахунок здійснення рекристалізаційних процесів у плівці, що підтверджено результатами рентгенофазового аналізу. На рентгенограмах зразків до

відпалу піків CdS не виявлено, що викликано рентгеноаморфністю плівки, тоді як на рентгенограмах зразків після термооброблення є яскраво виражені піки за $2\theta = 34, 56^\circ$, які відповідають (111) та (220) площинам β -CdS відповідно.

У *четвертому розділі* наведено результати досліджень електрохімічного формування CdTe методом пошарового осадження кадмію і телуру з подальшим відпалом отриманої структури. Використання нами метода пошарового осадження кадмію і телуру зумовлено тим, що він дає змогу точно контролювати склад і товщину плівки, оскільки її формування відбувається із окремих електролітів, відтак спрощується їх аналіз і корегування. Важливим є і те, що ми використовували прості аноди (кадмій або телур відповідно), замість комбінованих, використання яких ускладнюється тим, що незначна зміна режиму електролізу може призвести до суттєвого відхилення складу плівки від запланованого.

Для вивчення катодної поведінки телуру були використані диметилсульфоксидні (ДМСО), диметилформамідні (ДМФ) й ацетонітрильні (АН) розчини TeCl_4 з концентраціями солі від 0,01 до 0,1 М, за температур 293...333 К. Встановлено, що стійкість сольватованих катіонів Te^{4+} зменшується у ряді ДМСО→ДМФ→АН. Визначено залежності величини катодного струму від температури. Показано, що температура має позитивний вплив на швидкість осадження телуру з усіх електролітів, що можна пояснити зменшенням в'язкості електроліту, посиленням десорбції молекул розчинника з поверхні катода (вплив на дифузію) та послабленням міцності утворених сольватів.

З підвищенням концентрації TeCl_4 швидкість осадження телуру спочатку зростає практично прямо пропорційно, а потім у меншій мірі. Так, із збільшенням концентрації солі в електроліті від 0,01 до 0,05 М зростання струмів осадження становить більш, ніж 4 рази (від 0,098 до 0,399 mA/dm^2 за потенціалу -0,75 В), а від 0,05 до 0,1 М – 1,37 разів. Характер зміни струмів є однаковим для всіх концентрацій TeCl_4 в електроліті: до $\sim -0,5 \dots -1,0$ В зміна потенціалу мало впливає на величини струмів, а за вищих потенціалів – досить різко, що, як і очікувалося, пов'язане із різким зростанням площі катода внаслідок утворення дисперсного телуру. У першому діапазоні формуються, як правило, гладкі осади, а у другому – дрібнодисперсні (порошкові), що підтверджується візуально (легко знімаються з поверхні) і мікроскопічними дослідженнями.

Дослідження, скеровані на встановлення морфології осадів телуру, показали, що у 0,01...0,1 М розчинах TeCl_4 в ДМСО, ДМФ та АН, за катодних потенціалів -0,1...-1,5 В відновлення телуру відбувається з утворенням гладких (рис.2, б, в), оксамитових (а, д, е), шорстких (з) покривів або дисперсного осаду.

Формування гладких плівок, які характеризуються зернистою морфологією з відносно компактним просторовим розміщенням кристалітів, властиве для середовища ДМСО і ДМФ, (рис.2, а, д). Структуроутворюючими елементами таких осадів є кристали телуру у вигляді стовпчиків з трикутним січенням, ріст яких на рівні моношару відбувається перпендикулярно до підкладки. Проте, за однакових умов електролізу, з ДМСО розчинів кристалічні зерна за розміром є меншими (порівняно із ДМФ) і становлять приблизно 0,5 та 1,0 мкм відповідно. Це, очевидно, зумовлено більшою поляризуючою дією молекул ДМСО, внаслідок вищих їх електродонорних властивостей та в'язкості цього розчинника. Із збільшенням

катодного потенціалу спостерігається своєрідне злипання зерен, зменшення міжкристалітних проміжків і, відповідно, підвищення щільності осаду, що сприяє формуванню гладких (рис.2, б) і навіть блискучих (в) плівок.

Рис.2 Морфологія катодного телуру на графітовій підкладці з 0,05 М розчинів TeCl_4 у: ДМСО (а, б, в), ДМФ (г, д), АН (е) за 313 К та електродних потенціалів (В): а) -0,5; б) -0,75; в, д, е) -1,0; г) -0,1

Останні відзначаються напруженістю, внаслідок чого вони можуть розтріскуватись. У ДМФ розчинах підвищення катодного потенціалу спричиняє зменшення розмірів кристалів, що також підвищує компактність плівок (рис.2, г, д). Наприклад, із збільшенням потенціалу катоду від -0,1 до -1,0 В спостерігається зменшення розмірів кристалітів приблизно від 3,0 до 1,0 мкм. Однак формування блискучих плівок не спостерігалось. З АН розчинів, у режимі осадження компактного телуру, характерним є утворення голчастих кристалів (рис.2, е) з тонкими (~0,2...0,5 мкм) і довгими (до 3,0 мкм) голками. Наслідком цього є формування покривів з оксамитовою поверхнею. Зазначене зумовлено малою катодною поляризацією телуру у середовищі АН, порівняно з ДМСО і ДМФ.

Анодне розчинення телуру у ДМСО і ДМФ розчинах, як і катодне відновлення, відбувається з поляризацією. За $E = 0,3...1,5$ В спостерігається практично лінійна залежність анодних струмів від потенціалів, що свідчить про активне розчинення телуру. Порівнюючи початковий стан поверхні телуру і після анодного розчинення у ДМСО розчинах TeCl_4 , можна зробити висновок, що під час електролізу відбувається витравлювання кристалітів. При тому поверхня стає гофрованою, однофазною. У ДМФ розчинах у процесі розчинення на поверхні телуру, як показали мікроскопічні дослідження у СМРО режимі, спостерігається утворення нової фази. Остання, згідно з даними енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу, містить хлор. Отже, анодне розчинення телуру у середовищі ДМФ відбувається з утворенням сольватованої сольової плівки. Аналогічна картина спостерігається і в АН розчинах.

В іншій серії дослідів вивчали процеси катодного осадження кадмію з ДМСО розчинів CdCl_2 . Вибір саме цього електроліту кадміювання зумовлений таким.

Процес пошарового осадження компонентів сполуки передбачає промивання зразків після кожної операції. Використання однакового розчинника дасть змогу спростити цю стадію (зменшити кількість промивань), а це, у свою чергу, матиме позитивний вплив на економічність і продуктивність процесу. Окрім того, CdCl_2 є погано розчинним в інших, досліджуваних нами, розчинниках (ДМФ, АН).

Досліджували розчини, які містили 0,1...1,0 М CdCl_2 , в інтервалі температур 293...333 К. Характер поляризаційних кривих є практично однаковим у широкому інтервалі концентрацій CdCl_2 і температур. Катодне осадження кадмію у цьому електроліті відбувається за сильної поляризації електрода ($\sim 0,8$ В), яка пов'язана із високою адсорбційною здатністю молекул ДМСО і утворенням сольватів кадмію. В інтервалі потенціалів від -0,8 до -1,8 В і вище спостерігається стрімкий ріст катодних струмів, що зумовлено катодною депольаризацією, причину якої можна пояснити так. Із зростанням катодного потенціалу рівновага процесу *адсорбція молекул ДМСО* \leftrightarrow *десорбція* зсувається праворуч. За досягнення певного значення потенціалу сили відштовхування між молекулами апротонного розчинника та поверхнею катода переважають сили притягання, що зменшує фактор адсорбції. Слабке донорно-акцепторне зв'язування Cd^{2+} у сольватах $[\text{Cd}(\text{DMSO})_n]^{2+}$, суттєво менше блокування поверхні електрода молекулами розчинника за потенціалів вищих -0,5 В спричиняє формування неоднорідного за структурою, з фрагментами компактного і рихлого кадмію або лише дисперсного осаду.

З підвищенням концентрації CdCl_2 початок активного відновлення кадмію зміщується в бік менших катодних потенціалів. Так, якщо у 0,1 М CdCl_2 злам поляризаційної кривої має місце за $E = -1,17$ В, то у 0,25, 0,5 і 1,0 М розчинах відповідно за -0,97, -0,88 і -0,81 В. Це свідчить про відчутну частку концентраційної складової у загальній катодній поляризації кадмію.

Температура мало впливає на зміщення переходу від поляризації до активного осадження кадмію, що свідчить про перебіг процесу у дифузійній області. Досить високий приріст катодних струмів на ділянці активного відновлення металу ($\sim 80\%$ на 10°) із підвищенням температури найімовірніше пов'язаний із зменшенням стійкості сольватів кадмію, зменшенням в'язкості ДМСО, посиленням десорбції молекул органічного розчинника з поверхні катода, а також із збільшенням площі зразка внаслідок росту дендритів по периметру.

Морфологію осадів, отриманих з розчинів CdCl_2 у ДМСО, за різних концентрацій і температур, можна охарактеризувати так. За кімнатної температури з електролітів з концентрацією CdCl_2 від 0,1 до 0,25 М, як правило, осаджуються дрібнодисперсні порошкоподібні осади від чорного до темно-сірого кольору. Такі покриття характеризуються надзвичайно поганою адгезією, проте рівномірно розподілені по поверхні підкладки. Підвищення температури призводить до деякого збільшення кристалічності осадів. На поверхні з'являються частинки (агломерати) кулястої форми, які мають металевий блиск. Це спричинено, очевидно, зменшенням концентраційної перенапруги за рахунок посилення конвективного перемішування, що призводить до розростання окремих частинок. За концентрації CdCl_2 , в межах 0,5 М, на графітових підкладках утворюються кадмієві осади, які являють собою суміш щільних кристалічних агломератів та порошкоподібних покривів. При тому дещо збільшується адгезія, однак, разом з тим, зростає ступінь

нерівномірності розподілення кадмію по поверхні – нещільний дрібнокристалічний у центрі і компактний по периметру. Із підвищенням температури значно зменшується частка порошкоподібного осаду, ближче до краю зразків осад набуває компактності, починають утворюватися дендрити. Однак центральна частина підкладки залишається не покритою кадмієм. Така поведінка спричинена дифузійними обмеженнями – біля краю зразка концентрація іонів Кадмію є більшою і вони сильніше притягуються за рахунок вищого потенціалу на цій ділянці (так званий *крайовий ефект*). Подальше збільшення концентрації CdCl_2 (до 1,0 М) дещо покращує укривистість поверхні, однак суцільне покриття не утворюється. Підвищення температури, як і у попередніх випадках, сприяє утворенню щільного осаду, а також збільшує частку вкритої кадмієм поверхні. Але, навіть за високих концентрацій іонів Кадмію у розчині, суцільного рівномірного покриття на графітових зразках не утворюється, збільшується кількість і розміри дендритних утворень, спричинених, вже згаданим, крайовим ефектом.

Дослідження впливу потенціалу електроосадження кадмію з розчинів CdCl_2 у ДМСО показали, що збільшення його значення призводить до покращення розподілення осаду на поверхні зразків, однак структура покриття лишається неоднаковою: біля краю утворюється гладкий (і навіть блискучий) осад, тоді як у центральній частині – матовий.

Аналіз результатів досліджень впливу концентрації, температури і потенціалу електроосадження кадмію з диметилсульфоксидних розчинів CdCl_2 дав змогу

заклучити, що за умов стаціонарного електролізу на поверхні графітового електроду не вдається отримати рівномірних плівкових осадів кадмію. У пошуках способу покращення якості плівок кадмію зупинилися на застосуванні не стаціонарного електролізу. Виконані дослідження показали, що форма підведеного струму має значний вплив на морфологію компактного кадмію і розміри кристалітів. Так, за стаціонарного електролізу осад відзначається великою розбіжністю розмірів зерен та формуванням конгломератів на їх основі

Рис.3 Морфологія кадмієвих осадів, отриманих за стаціонарного (*а, в*) та імпульсного (*б, г*) режимів електролізу з 1,0 М CdCl_2 у ДМСО, за $T = 313 \text{ K}$ і катодних потенціалів (В): *а, б*) 1,5; *в, г*) 2,0

(рис.3, *а, в*). Водночас середні розміри зерен змінюються мало. Імпульсний струм із співвідношенням імпульс/пауза = 1/100 сприяє формуванню осаду без агломератів та рівномірного за зернистістю (рис.3, *б, г*). При тому кристаліти за імпульсного режиму є приблизно на порядок меншими за розмірами, порівняно із стаціонарним. Так, за стаціонарного електролізу та $E = -1,5 \text{ В}$ розміри кристалітів, як структурних складових осаду, знаходяться в межах 2...10 мкм, тоді як за імпульсного і такого ж

потенціалу – 0,5...1,5 мкм.

Проведені дослідження впливу імпульсного режиму підведення струму на характер і морфологію кадмієвого осаду дають підстави заключити, що найкращі, з точки зору укривістості й однорідності за дисперсністю, осади кадмію формуються з електроліту з концентрацією кадмію хлориду 0,45...0,55 М, за температури, у межах 308...318 К. При тому катодний потенціал (-2,0 В) необхідно накладати імпульсно, з тривалістю імпульсу 0,01, паузи – 1,0 с. За такого режиму електролізу на всій поверхні зразків утворюється рівномірний дрібнокристалічний осад.

Анодне розчинення кадмію у ДМСО розчинах, у широкому діапазоні концентрацій CdCl_2 і температур характеризується практично лінійною залежністю значень струмів від потенціалу. Такий їх характер свідчить про активне розчинення кадмію без утворення пасивних плівок на електродній поверхні. Це дає змогу ефективно використовувати розчинні кадмієві аноди в ДМСО розчинах CdCl_2 для електроосадження цього металу.

Наступним етапом роботи було дослідження процесу пошарового осадження компонентів сполуки CdTe з подальшим відпалом утвореної системи. Встановлено, що електрохімічне відновлення телуру з ДМСО розчинів TeCl_4 на попередньо осадженому шарі кадмію ускладнюється накладанням побічного процесу цементації телуру кадмієм (внаслідок великої різниці їхніх стандартних електрохімічних потенціалів). Визначений графічним методом потенціал цементації становить -0,28 В, тому електроліз необхідно здійснювати за більшого катодного потенціалу. Визначено, що оптимальним потенціалом електровідновлення телуру на кадмії є -0,75 В. Для точнішого контролю товщини синтезованих пошаровим методом плівок CdTe і повнішої їх гомогенізації (перекристалізації) ефективнішим є осадження більшої кількості тонших проміжних шарів компонентів ($\{\dots\text{-Cd-Te-}\dots\}_n$, де $n > 2$).

Отримані за температури 313 К плівки системи Cd-Te характеризуються малим ступенем кристалічності і часто є рентгеноаморфними. Тому, з метою повної перекристалізації осаду з отриманням полікристалічного матеріалу, їх необхідно термообробляти. За допомогою методу електронної мікроскопії встановлена морфологія осадів CdTe , сформованих пошаровим осадженням компонентів. Показано, що окремі кристаліти являють собою частинки у формі пластівців довжиною, близько 2...4 мкм, і товщиною 200...300 нм, ріст яких відбувається перпендикулярно до підкладки.

Рис.4 Дифрактограма електрохімічно співосаджених на вуглецеву підкладку плівок кадмію і телуру після відпалу в атмосфері CdCl_2

Зразки полікристалічних плівок, отримані запропонованим методом, характеризуються високим ступенем стехіометричності. Так, рентгенофазовий аналіз плівки CdTe після відпалу за температури 673 К, в атмосфері CdCl₂, протягом 0,5 год виявив чіткі піки CdTe (рис.4). З метою встановлення співвідношення металів у плівці використали метод енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Встановлено, що склад плівки є таким: Cd_{0,962}Te_{1,038}.

П'ятий розділ містить опис принципової технологічної схеми процесу електрохімічного формування напівпровідникових полікристалічних плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe з неводного середовища, опис її роботи, оптимальні режими окремих стадій, а також узагальнену техніко-економічну оцінку.

Виконаний комплекс теоретичних та експериментальних досліджень на лабораторних установках, виявлені у процесі досліджень закономірності, кількісні залежності тощо послужили основою для розроблення принципової технологічної схеми процесу електрохімічного формування полікристалічних напівпровідникових плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe з ДМСО розчинів і визначення оптимального технологічного режиму окремих стадій процесу. Запропонована принципова технологічна схема процесу зображена на рис.5.

Рис.5 Принципова технологічна схема електрохімічного формування напівпровідникових плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe:

1, 1', 1'' – ємності приготування електролітів; 2, 2', 2'', 11, 11', 11'', 12, 12'' – запірні вентилі; 3, 3', 3'' – фільтри; 4, 4', 4'' – збірники електролітів; 5, 5', 5'' – дозатори; 6, 6', 6'' – електролізери сульфидування, кадміювання і телурування відповідно; 7, 7', 7'', 8, 8', 8'', 9, 9'' – промивні ємності; 10, 10'' – конвеєрні печі

Технологічний процес передбачає використання як підкладки скляних пластин із нанесеним на їх поверхню (з одного боку) тонкого прозорого струмопровідного шару індію-олова оксиду (ТПО), які, як правило, виготовляють на спеціалізованих підприємствах. Стандартні розміри пластин (згідно з каталогом корпорації Sigma-Aldrich Co.) становлять (Д×Ш×В, мм) 75×25×1,1. Можливе також використання підкладок із шаром ТПО на полімерній основі для виготовлення гнучких елементів. У цьому випадку ускладнюються лише підвісочні пристрої та виникає необхідність корегування режиму термооброблення.

Запропонована технологічна схема складається з чотирьох основних блоків: приготування вихідних розчинів (апарати 1, 1', 1"...5, 5', 5"); нанесення покриттів кадмію, телуру та сульфидування кадмієвого осаду на аноді з утворенням CdS (апарати 6, 6', 6"...9, 9"); термооброблення отриманих плівок (апарати 10, 10") і тестування виробів. Схемою передбачено отримання трьох основних видів продукції: самостійні полікристалічні плівки CdS, CdTe і системи CdS/CdTe, нанесені на відповідні підкладки залежно від призначення виробу і вимог замовника. Для приготування електролітів передбачено використання зневоднених вихідних матеріалів (CdCl₂, Na₂S, ДМСО) або синтезованих (TeCl₄) безпосередньо перед застосуванням. Такі додаткові стадії як синтез реагентів, перероблення браку та нанесення контактів на схемі не вказані.

Спираючись на одержані результати, можна стверджувати, що запропонований технологічний процес є ефективним, екологічно завершеним, може функціонувати у безперервному і періодичному режимах з окремим і одночасним отриманням трьох видів плівок напівпровідникових сполук. Вона передбачає використання замкнутих циклів технологічних розчинів і теплових потоків. Технологічне обладнання здебільшого є стандартним, а специфічне (таке як підвісочні пристосування і лінії транспортування деталей) загалом не ускладнюють технологічної схеми. Немаловажним є і те, що технологічний процес може бути повністю автоматизований. Окрім того, використання корозійно неагресивних, мало концентрованих електролітів, невисока вартість вихідних матеріалів, відсутність утворення отруйних (як наприклад H₂Te) газоподібних продуктів, а також висока продуктивність (за рахунок можливості покриття підкладок великих площ) сприяє зменшенню трудоемкості процесу і дає підстави стверджувати про значне зниження вартості отримуваної продукції, порівняно з іншими технологіями.

У додатку наведений акт дослідних вимірювань зразків плівок CdS на базі лабораторії електрофізичних вимірювань НВП ТзОВ "Стеліт" (м. Львів).

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, що заключається у розробленні теоретичних основ і технологічних засад одержання тонких полікристалічних плівок CdS, CdTe та системи CdS/CdTe електрохімічним способом як оптично активних елементів у приладах конверсії сонячної енергії.

1. Широке використання практично необмеженої енергії сонячного випромінювання для одержання електричної і теплової форм енергії значною мірою визначається науково-технічним прогресом у технології засобів його вловлювання і,

особливо, перетворення, оскільки наявні фотоелектроперетворювачі (ФЕП) на основі монокристалічного силіцію є надзвичайно дорогими, що зумовлює низьку конкурентноспроможність одержаної енергії. Тому актуальним і важливим є розроблення інших, економічно доцільніших технологій напівпровідникових сполук.

2. Серед напівпровідникових матеріалів, придатних для виготовлення ФЕП, потреб електроніки тощо, великий інтерес представляють сполуки групи $A^{II}B^{VI}$ і, зокрема, CdS і CdTe, однак наявним методам їх виробництва притаманна низка недоліків, що зумовлює необхідність їх удосконалення та інтенсифікації. Перспективним шляхом досягнення зазначеного є застосування електрохімічного способу формування напівпровідникових плівок із апротонних органічних розчинів відповідних солей (Na_2S , $CdCl_2$, $TeCl_4$).

3. Із водних розчинів Na_2S анодним сульфідуюванням кадмію одержати полікристалічні плівки CdS з високими електрофізичними характеристиками практично неможливо, оскільки продукти дисоціації і гідролізу солі зумовлюють перебіг побічних реакцій і забруднення плівок. Запобігти зазначеним процесам можна, замінивши водне середовище на неводне, зокрема, органічне апротонне.

4. У ДМСО розчинах на аноді, за концентрації Na_2S 0,85...1,1 М, температури 308...313 К, потенціалу сульфідуювання -0,15...-0,1 В, тривалості електролізу 1...2 хв (оптимальні технологічні параметри) формуються рівномірні, практично непоруваті плівки CdS із високими фотоелектричними параметрами. Разом з тим, плівки "старіють" в часі, що проявляється у погіршенні їх електрофізичних показників. Термічне оброблення плівок протягом однієї години, за 473 К забезпечує підвищення напруги холостого ходу майже вдвічі і струму короткого замикання – 3...3,5 разів ($U_{xx} = 0,4...0,5$ В, $i_{kз} = 13...17$ мА/дм²), що є наслідком перекристалізації CdS.

5. З 0,01...0,1 М ДМСО розчинів $TeCl_4$, змінюючи потенціал осадження, на графіті можна одержувати осади телуру двох типів: компактні (гладкі до потенціалів -0,65 В, блискучі – -0,75...-1,1 В) зі структурними елементами у вигляді стовпчиків з трикутним січенням; дисперсні, агломерати яких утворені з кристалітів пластинчастої структури (за потенціалів, вищих -1,25 В). Анодне розчинення телуру у ДМСО розчинах $TeCl_4$ відбувається рівномірно, без накопичення анодних продуктів на поверхні, що дає змогу використовувати розчинні аноди під час осадження телурових плівок. Рекомендованими умовами катодного осадження плівкових осадів телуру є: 0,045...0,055 М $TeCl_4$, температура 308...315 К, катодний потенціал -0,7...-1,0 В.

6. Морфологія осадів телуру залежить від типу апротонного розчинника: чим вищі його електродонорні властивості, тим менші розміри структурних складових осаду й, відповідно, більша щільність катодних плівок. З ДМСО розчинів формуються як гладкі, так і блискучі плівки; з ДМФ – лише гладкі, а з АН розчинів характерним є утворення голчастих кристалів з тонкими (~0,2...0,5 мкм) і довгими (до 3,0 мкм) голками, що призводить до формування покривів з оксамитовою поверхнею.

7. За рахунок катодної поляризації у 0,1...1,0 М ДМСО розчинах $CdCl_2$ активне відновлення кадмію відбувається за потенціалів, що перевищують рівноважний

приблизно на один вольт. Формування осадів кадмію відбувається не на всій поверхні підкладки. Одержання однорідного за дисперсністю та розмірами зерен монолітного катодного кадмію можна досягти застосуванням імпульсного режиму електролізу, варіювання параметрами якого дає змогу змінювати якісні властивості осадів. Оптимальне співвідношення тривалостей імпульс/пауза становить 1/100. За такого режиму формуються компактні покриття з розмірами кристалітів у 2...4 рази меншими, порівняно зі стаціонарним електролізом (за однакових значень потенціалу). Рекомендованими умовами осадження рівномірних плівок кадмію є: концентрація CdCl_2 0,45...0,55 М, температура 308...318 К, потенціал -2,0 В, тривалість імпульсу 0,01, паузи – 1,0 с.

8. Запропонований перспективний метод формування тонких полікристалічних плівок CdTe , який заключається у пошаровому осадженні індивідуальних металів із окремих ДМСО розчинів їх солей, дає змогу одержувати плівки заданої товщини і високим ступенем стехіометричності, використовувати прості розчинні аноди (відповідно кадмій чи телур) замість комбінованих.

9. Розроблений технологічний процес електрохімічного формування напівпровідникових плівок CdS , CdTe та системи CdS/CdTe є простим, ефективним та екологічно завершеним, оскільки дає змогу одночасно отримувати три види плівок напівпровідникових сполук (CdS , CdTe та CdS/CdTe), передбачає використання стандартного обладнання, замкнутих циклів технологічних розчинів і теплових потоків.

10. Позитивні результати вимірювання електрофізичних показників полікристалічних плівок CdS на базі лабораторії електрофізичних вимірювань НВП ТзОВ “Стеліт” (м. Львів) у дослідно-промислових умовах стали підставою рекомендувати їх для використання у приладах конверсії сонячного випромінювання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНИЙ У ТАКИХ РОБОТАХ

1. Ільчук Г.А. Гетероконтакт CdS -білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфід кадмію / Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Українець В.О., Охремчук Є.В., Кунтий О.І., Українець Н.А. // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Електроніка. – Львів: НУ“ЛП”, 2005. – №532. – С.60-64.

Здобувачем здійснено аналіз літературних джерел, проведення досліджень та аналізів.

2. Яворський В.Т. Анодне формування тонких плівок CdS для фотоелектроперетворювачів / Яворський В.Т., Охремчук Є.В., Кусьнеж В.В., Кунтий О.І., Ільчук Г.А., Українець В.О. // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ“ХПІ”, 2005. – №15. – С.167-170.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження та вивчені закономірності формування плівок CdS у водних розчинах.

3. Яворський В.Т. Формування оптично активних плівок CdS у диметилсульфоксидних розчинах / Яворський В.Т., Охремчук Є.В., Кунтий О.І. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2007. – №1. – С.146-149.

Здобувачем досліджені закономірності електрохімічного формування сульфідних

плівки в апротонному розчиннику та визначені фотоелектричні показники одержаного CdS.

4. Кунтий О.И. Электрохимическое осаждение теллура из растворов TeCl_4 в апротонных растворителях / Кунтий О.И., Охремчук Е.В., Яворский В.Т. // Журнал прикладной химии. – СПб: Наука, 2007. – Т.80, Вып.8. – С.1287-1290.

Здобувачем вивчено електродна поведінка телуру та отримання його осадів у середовищі органічних апротонних розчинників.

5. Кунтий О.И. Морфология катодного теллура осаженого з розчинів TeCl_4 в органічних апротонних розчинниках / Кунтий О.И., Охремчук Е.В., Яворський В.Т. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАНУ, 2008. – Т.44, №2. – С.123-125.

Здобувачем здійснено аналіз літературних джерел та досліджено вплив природи органічного апротонного розчинника на характер і структуру осадів телуру.

6. Kuntiyi O. Cadmium electrochemical reduction in CdCl_2 solutions in dimethylsulfoxide and morphology of cathode deposit / Kuntiyi O., Bilan' O., Yavorskyi V., Okhremchuk Ye. // Chemistry & Chemical Technology. – Lviv: NU“LP”, 2007. – Vol.1, №1. – P.23-26.

Здобувачем досліджено електродна поведінка кадмію у диметилсульфоксидних розчинах CdCl_2 , вплив умов електролізу на морфологію осадів.

7. Пат. 23361 Україна, МПК C25C 1/00. Спосіб електрохімічного одержання телуру / Кунтий О.И., Охремчук Е.В., Яворський В.Т.; заявник і патентоволодар Національний університет „Львівська політехніка”. – №200612344; заявл. 24.11.06; опубл. 25.05.07., Бюл. №7.

Здобувачем визначено кінетичні закономірності процесу електроосадження телуру, досліджено вплив умов електролізу та природи розчинника на характер одержуваних осадів.

8. Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Українець В.О., Охремчук Е.В., Кунтий О.И., Українець Н.А. Гетероконтакт CdS-білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфиду кадмію // Тези доповідей Відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕТ. Львів, 5-7 квітня 2005. – С.20.

Здобувачем сформовано оптично активні тонкі плівки кадмію сульфиду та визначені їхні фотоелектричні показники.

9. Ільчук Г.А., Українець В.О., Кусьнеж В.В., Кунтий О.И., Охремчук Е.В., Українець Н.А. Імпедансні характеристики гетероконтактів на основі електрохімічно синтезованих напівпровідникових плівок CdS // Збірка тез доповідей X Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. Ів.-Франківськ, 16-21 травня 2005. – С.195-196.

Здобувачем здійснено формування напівпровідникових плівок CdS.

10. Охремчук Е.В. Анодна поведінка кадмію у водних розчинах Na_2S // Збірка тез доповідей VI Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 17-18 травня 2005. – С.40.

Здобувачем досліджено електродна поведінка кадмію у водних розчинах Na_2S за різних концентрацій солі та температур електролізу.

11. Охремчук Е.В. Електрохімічне формування оптично активних плівок CdS у диметилсульфоксидних розчинах // Збірка тез доповідей I Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. Київ, 27-29 квітня

2006. – С.82.

Здобувачем досліджено вплив концентрації Na_2S в розчині і температури електролізу та оптимізовано умови сульфідуювання кадмію.

12. Охремчук Є., Білань О. Отримання телуру і системи Cd-Te електролізом у розчинах ДМСО // Львівські хімічні читання – 2007: XI Наукова конференція. Львів, 30 травня-1 червня 2007. – С. У40.

Здобувачем визначено закономірності впливу умов електролізу на морфологію осадів телуру і системи Cd-Te.

АНОТАЦІЇ

Охремчук Є.В. Електрохімічне одержання напівпровідникових плівок CdS і CdTe. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008.

Дисертація присвячена розробленню теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного одержання тонких полікристалічних плівок напівпровідникових сполук CdS і CdTe. Досліджено нові напрямки електрохімічного синтезу тонких плівок CdS і CdTe із електролітів на основі неводного органічного апротонного розчинника, зокрема диметилсульфоксиду (ДМСО). Встановлена можливість формування сполуки CdS як конверсійного покриття на аноді з ДМСО розчинів Na_2S . Визначено оптимальні параметри електролізу та фотоелектричні показники отримуваних плівок. Запропоновано новий метод електрохімічного отримання CdTe, який базується на пошаровому осадженні окремих компонентів (кадмію і телуру) сполуки з ДМСО розчинів, висока ефективність якого обґрунтована теоретично і підтверджена практично. Синтезовані таким способом плівки CdTe відзначаються високим ступенем стехіометричності та фазової однорідності.

Встановлено, що у ДМСО розчинах CdCl_2 в широкому діапазоні концентрацій і температур не вдається отримати рівномірні, гладкі осадки кадмію за стаціонарного електролізу. Було запропоновано і досліджено використання нестационарного (імпульсного) режиму електролізу, в результаті чого отримано рівномірні дрібнокристалічні гладкі покриття кадмію. Одержані закономірності, положення тощо електрохімічного осадження телуру у розчинах TeCl_4 на основі різних апротонних розчинників, дали змогу визначити умови, за яких отримують різні типи осадів (порошкоподібні, гладкі та блискучі). Результати цих досліджень захищені патентом України на корисну модель. Запропоновано принципову технологічну схему та визначено оптимальні технологічні режими процесу електрохімічного синтезу напівпровідникових полікристалічних плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe.

Ключові слова: електроліз, процеси осадження, неводні електроліти, напівпровідники.

Охремчук Е.В. Электрохимическое получение полупроводниковых пленок CdS и CdTe. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук за

специальностью 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке теоретических и технологических основ электрохимического получения тонких поликристаллических пленок полупроводниковых соединений CdS и CdTe. Изучены новые направления электрохимического синтеза тонких пленок CdS и CdTe из электролитов на основе безводного органического апротонного растворителя, а именно диметилсульфоксида (ДМСО). Исследована возможность формирования соединения CdS как конверсионного покрытия на аноде из ДМСО растворов Na₂S. Определены оптимальные параметры электролиза и фотоэлектрические показатели полученных пленок. Предложен новый метод электрохимического получения CdTe, который заключается в осаждении отдельных компонентов (кадмия и теллура) соединения слоями из ДМСО растворов, высокая эффективность которого обоснована теоретически и подтверждена практически. Сформированные таким способом пленки CdTe отличаются высокой степенью стехиометричности и фазовой однородностью.

Установлено, что в ДМСО растворах CdCl₂ в широком диапазоне концентраций и температур не получается получить равномерные, гладкие осадки кадмия в условиях стационарного электролиза. Было предложено и исследовано применение нестационарного (импульсного) режима электролиза, в результате чего были получены равномерные гладкие мелкокристаллические покрытия кадмием. Полученные закономерности, зависимости и др. электрохимического осаждения теллура из растворов TeCl₄ на основе разных апротонных растворителей, дали возможность определить условия, при которых получают разные типы осадков (порошковые, гладкие и блестящие). Результаты этих исследований защищены патентом Украины. Предложено принципиальную технологическую схему и определены оптимальные технологические режимы процесса электрохимического формирования полупроводниковых поликристаллических пленок CdS, CdTe и системы CdS/CdTe.

Ключевые слова: электролиз, процессы осаждения, неводные электролиты, полупроводники.

Okhremchuk Ye. Electrochemical obtaining of semiconductive films of CdS and CdTe. – Manuscript.

Thesis for granting the Degree of the Candidate of Technical Sciences according to the specialty 05.17.03 – Technical Electrochemistry, National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute”, Kharkiv, 2008.

Dissertation is devoted development of theoretical and technological bases of electrochemical obtaining of thin polycrystalline semiconductive films of CdS and CdTe. New directions of electrochemical formation of thin films of CdS and CdTe are studied from electrolytes on the basis of non-aqueous organic aprotic solvent, namely dimethylsulfoxide (DMSO). Possibility of forming of compounds of CdS is explored, as conversion coverage on an anode from DMSO solutions of Na₂S. The optimum parameters of electrolysis and photo-electric indexes of films are certain. The new method of electrochemical receipt of CdTe is offered, which consists in besieging of separate

components (cadmium and tellurium) of compound layer-by-layer from DMSO solutions, high efficiency of which is grounded in theory and confirmed practically. The films of CdTe formed by such method differ the high degree of stochiometry and phase homogeneity.

It is set that from DMSO solutions of CdCl_2 in the wide range of concentrations and temperatures does not turn out to get the even, smooth sinking of cadmium in the conditions of stationary electrolysis. It was offered and explored application of the unstationary (pulsed) mode of electrolysis, as a result even smooth fine crystalline cadmium coverages. Got conformities to the law, dependences and other of the electrochemical besieging of tellurium from TeCl_4 solutions on the basis of different aprotic solvents, enabled to define terms at which get the different types of precipitations (powder-like, smooth and shiny). The results of these researches are protected by patent of Ukraine. Principle technological chart is offered and the optimum technological modes of electrochemical formation process of polycrystalline films of semiconductors of CdS, CdTe and systems of CdS/CdTe, are certain.

Keywords: electrolysis, deposition processes, non-aqueous electrolytes, semiconductors.