

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

**Панчева Ганна Михайлівна**



УДК 621.383.51

**ТЕХНОЛОГІЯ КАДМІЙВМІСНИХ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ  
З ФОТОЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Гринь Григорій Іванович,**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
професор кафедри хімічної технології  
неорганічних речовин, каталізу та екології

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Ворожбіян Михайло Іванович,**  
Український державний університет залізничного  
транспорту, м. Харків,  
завідувач кафедри охорони праці та  
навколишнього середовища

кандидат технічних наук, доцент  
**Жуковський Тимофій Федорович,**  
науково-дослідна установа «Український науково-  
дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків,  
завідувач лабораторії

Захист відбудеться «5» листопада 2015 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у 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» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «26» вересня 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасний рівень досліджень в хімічній технології характеризується використанням нових перспективних матеріалів та покриттів з високими значеннями фотоелектричних показників для виготовлення альтернативних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) на основі створення енергозберігаючих технологій.

Домінуючу роль на ринку нетрадиційних поновлювальних джерел енергії займають фотоелементи на основі монокристалічного силіцію, які характеризуються високою вартістю основного компонента. Альтернативою Si-фотоелементам є фотоелектричні перетворювачі на основі кадмійвмісних покриттів, що забезпечують високий коефіцієнт перетворення сонячної енергії, сталу потужність, а їх собівартість значно менша порівняно з фотоелементами на основі монокристалічного силіцію, виробництво якого є енергоємним і високозатратним процесом. Для існуючих технологій виготовлення фотоелементів доцільним є удосконалення процесу нанесення покриття, зниження вартості вихідних матеріалів, виявлення резервів зниження енергетичних та виробничих витрат.

Враховуючи вищезазначене, формування кадмійвмісних багатошарових покриттів з фотоелектричними властивостями є актуальною науково-практичною задачею, яка визначає напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» в рамках науково-дослідної роботи МОН України «Розробка фізико-хімічних основ каталітичних процесів за участю платинових та полівалентних металів у технології неорганічних речовин» (ДР № 0109U002408), де здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження є розробка фізико-хімічних основ технології кадмійвмісних багатошарових покриттів з визначенням параметрів технологічного процесу, які забезпечують одержання високоякісних конкурентоспроможних матеріалів для фотоелектричних перетворювачів.

Для досягнення мети поставлені наступні задачі:

- провести критичний аналіз технологій виробництва фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії та речовин для їх виготовлення;
- здійснити термодинамічну оцінку можливості синтезу сульфїду кадмію шляхом взаємодії сполук кадмію з комплексотвірною речовиною та осаджувачем, визначити хімізм утворення сульфїду кадмію;
- встановити кінетичні закономірності осадження кадмійвмісних покриттів та визначити структуру хімічно осадженого CdS, морфологію покриттів CdS, з'ясувати вплив технологічних параметрів процесу (концентрації реагентів, температури,  $pH$ ) на фотоелектричні характеристики;
- експериментально дослідити фотоелектричні характеристики кадмійвмісних покриттів та обґрунтувати раціональні технологічні параметри процесу

осадження кадмійвмісних багат шарових покриттів;

– розробити принципову технологічну схему виробництва кадмійвмісних багат шарових покриттів, обґрунтувати вибір основного обладнання, надати техніко-економічне оцінювання технології та провести дослідно-промислові випробування фотоелектричного перетворювача на основі кадмійвмісних багат шарових покриттів.

*Об'єкт дослідження* – технологія покриттів сульфідом кадмію для фотоелектричних перетворювачів.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності та технологічні параметри хімічного осадження покриттів сульфідом кадмію.

**Методи дослідження.** Для визначення складу сировини і продукту використовували хімічні і фізико-хімічні (атомно-адсорбційний, спектрофотометричний) методи досліджень. Концентрацію реагентів у розчинах визначали методами газової хроматографії (мас-спектроскопії) за допомогою газового хроматографа HP-6890/5972 A з мас-селективним детектором, високоефективної рідинної хроматографії (як засіб вимірювання використовувався рідинний хроматограф HP-1050/1100), фотометричним методом на фотокалориметрі КФК-3 та титриметричним.

Морфологію одержаних плівок вивчали методом електронної мікроскопії. Аналіз фазового складу і товщини плівок здійснювали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М, флуоресцентного рентгеноспектрального та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Для контролю напівпровідникових параметрів плівок CdS використано оптичну спектроскопію.

Дослідження мікроструктури шарів CdS, форми та розміру кристалітів проводили методами оптичної мікроскопії з використанням оптичного мікроскопу типу «МІК-8» та обробкою даних за допомогою програми Helicon Focus, електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор типу РЕММА-102-02) та електронної скануючої мікроскопії (JSM-6390LV з системою рентгенівського мікроаналізу INCA 350).

Статистична обробка експериментальних даних проводилась на базі методів математичної статистики методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistika 8.0.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що експериментальним шляхом вперше:

– встановлено хімізм процесу осадження сульфїду кадмію в лужному амїачному середовищі і визначено, що Cd-іони утворюють розчинні комплекси  $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ , при взаємодії яких з карбамідом відбувається утворення CdS;

– визначено структуру хімічно осадженого сульфїду кадмію як  $\beta$ -CdS зі структурою сфалериту і розміром частинок  $20 \text{ нм} \pm 5 \%$ ;

– встановлено раціональні температурні та концентраційні показники технологічного процесу і доведено, що з розчинів складу, г/дм<sup>3</sup>: хлориду кадмію 2,05 – 2,15, тіокарбамїду – 7,5 – 7,7; амїаку –  $1,9 \cdot 10^{-3}$  –  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> та  $pH = 11 - 12,5$  при  $T = 330 - 335 \text{ К}$  протягом 35 хвилин отримані покриття мають найкращі функціональні властивості. Визначено, що за концентрації

$\text{CdCl}_2$  менше ніж  $2,1 \text{ г/дм}^3$  та тіокарбаміду менше  $7,5 \text{ г/дм}^3$  не відбувається осадження плівок  $\text{CdS}$ , а перевищення концентрацій на 10 % приводить до нестабільності розчину;

– доведено, що нанесення покриттів  $\text{CdS}$  оптимальної товщини  $130 \text{ нм} \pm 5 \%$  відбувається за сталих параметрів технологічного процесу, що реалізується при двохразовому відтворенні технологічного циклу;

– досліджено морфологію отриманих покриттів та її зв'язок з фотоелектричними властивостями і встановлено, що покриття  $\text{CdS}$  містять агломерати та дірки, які зникають після прожарювання за температури  $503 \text{ К}$  протягом 60 хв. З'ясовано, що у результаті зменшення дефектів підвищуються фотоелектричні характеристики гетероструктури  $\text{Ti/CdS}$ ;

– встановлено вплив технологічних параметрів на фотоелектричні показники покриття сульфідом кадмію і показано, що параметри гетерофазного переходу  $\text{Ti/CdS}$  залежать від вмісту легуючих домішок. Доведено, що легування  $\text{Zn}$  покращує фотоелектричні показники у порівнянні з чистим  $\text{CdS}$  в 3 рази, а введення сполуки  $\text{Ni}$  – в 2 рази. Термообробка на повітрі при  $T = 503 \text{ К}$  протягом 60 хв. дає приріст середнього значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання в 2 рази у порівнянні з чистим  $\text{CdS}$ .

**Практичне значення отриманих результатів** для хімічної промисловості полягає в розробці конкурентоспроможної технології кадмійвмісних багат шарових покриттів з фотоелектричними властивостями. Технологія дозволяє одержувати кадмійвмісні покриття з фотоелектричними характеристиками, які забезпечують формування ФЕП з КПД до 10 %, запропоновано принципову схему процесу нанесення  $\text{CdS}$ , конструкцію основного апарату. Встановлено вплив температури, концентрації реагентів на якість отриманих плівок та їх фотоелектричні властивості, що дає змогу раціонально підходити до вивчення технологічного процесу.

Технічна новизна запропонованого способу створення фотоелектричного перетворювача підтверджена двома патентами України № 43482 та № 90809.

Ефективність запропонованої технології кадмійвмісних багат шарових покриттів з фотоелектричними властивостями доведена позитивними результатами дослідно-промислових випробувань в державній установі «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії» (м. Харків) та ТОВ НВП «Хімстандарт» (м. Харків). Фотоелектричні властивості кадмійвмісних багат шарових покриттів підтверджені позитивними результатами випробувань у ТОВ «СИНТА» (м. Харків).

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» для проведення лабораторного практикуму при підготовці фахівців за напрямком 7.05130101 – хімічна технологія неорганічних речовин.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові положення і результати дисертаційної роботи отримані особисто здобувачем, який на всіх етапах досліджень брав безпосередню участь в обґрунтуванні плану постановки експерименту, термодинамічних розрахунках, експериментальних досліджен-

нях осадження кадмійвмісних покриттів, в обробленні та узагальненні отриманих результатів, визначенні кінетичних параметрів, формулюванні висновків, розробленні технологічної схеми з техніко-економічним оцінюванням технології.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: I і III Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008, 2010 рр.); XVI – XIX Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2008 – 2011 рр.); Науково-технічній конференції «Нові та нетрадиційні технології в ресурсо- та енергозбереженні» (м. Одеса, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Ресурсо- та енергозберігаючі технології та обладнання, екологічно безпечні технології» (м. Мінськ, Білорусь, 2008 р.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2009 р.); Міжнародній конференції «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века» (м. Санкт-Петербург, Росія, 2009 р.); X Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, 2009 р.); Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2009» (м. Харків, 2009 р.); XII Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2009» (м. Львів, 2009 р.); Міжнародній конференції «Прикладная физическая химия и нанохимия» (м. Судак, АР Крим, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.).

У повному обсязі результати роботи розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» (2008 – 2015 рр.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 25 наукових публікаціях, серед них 6 статей у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у іноземному періодичному фаховому виданні, 2 патенти України, 16 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 175 сторінок, з них: 30 рисунків за текстом; 32 таблиці за текстом та 5 таблиць на 5 сторінках; список використаних джерел із 155 найменувань на 18 сторінках; 5 додатків на 13 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність і доцільність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі наукового дослідження, показано зв'язок проведених досліджень з державними науковими програмами, визначено об'єкт,

предмет і методи дослідження, виділені наукова новизна та практична значущість отриманих результатів, представлені відомості про особистий внесок здобувача, а також апробацію результатів роботи.

**Перший розділ** присвячено критичному аналізу науково-технічної інформації щодо перспектив використання хімічного способу формування кадмійвмісних покриттів з фотоелектричними властивостями для використання їх в фотоелектричних перетворювачах, проаналізовано сучасний стан розробок отримання фотоелектричних перетворювачів на основі таких багат шарових покриттів провідними університетами, науковими лабораторіями компаній і фірм світу. Систематизовані основні види та проведено порівняльний аналіз характеристик нетрадиційних поновлюваних джерел енергії (ФЕП), які розроблені та використовуються у теперішній час. Зроблено висновок в необхідності отримання експериментальних даних щодо визначення оптимальної товщини та морфології покриття, дослідження фотоелектричних характеристик, а також встановлення параметрів технологічного процесу, що забезпечують одержання конкурентоспроможного продукту.

На підставі проведеного аналізу літературних даних показано переваги та недоліки існуючих технологій, визначено коло проблемних питань та напрямки їх вирішення.

У **другому розділі** приведено теоретичне обґрунтування вибору реагентів для осадження, проведено оцінку термодинамічної імовірності взаємодій, що відбуваються в системі кадмій-вода-аміак-тіокарбамід. Проведено термодинамічний аналіз реакцій утворення CdS та побічних речовин – роданідів, ціанідів і ціанаміду. Багатокомпонентну систему  $\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  було розділено на три підсистеми і досліджено кожну окремо.

У підсистемі  $\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  з'ясована рівновага між іонними формами кадмію. При зміні  $pH$  розчину змінюються співвідношення між іонними

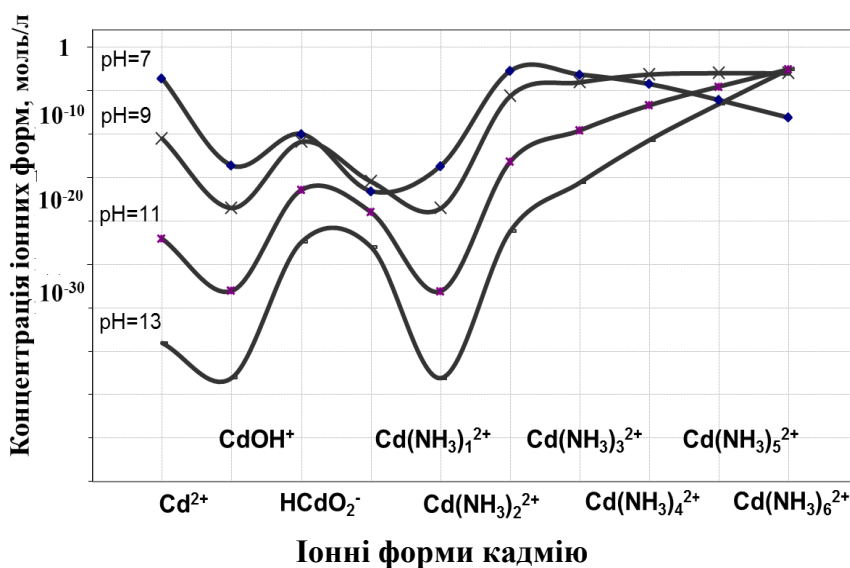


Рисунок 1 – Залежність рівноважних концентрацій розчинних форм кадмію від  $pH$  ( $T = 313 \text{ K}$ ) при додаванні водяного розчину аміаку.

формами кадмію: при  $pH < 5$  кадмій в розчині присутній переважно в формі  $\text{Cd}^{2+}$ , а при  $pH > 9$  в інтервалі температур  $293-363 \text{ K}$  утворюються гідросполуки кадмію (рис. 1). Наступне перетворення більш імовірно в результаті взаємодії іона  $\text{HCdO}_2^-$ , що враховувалось при подальших розрахунках взаємодій між компонентами. При вивченні підсистеми

$\text{Cd} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$  стає можливим утворення аміакатів кадмію, які змінюють рівноважні концентрації іонів у системі. Згідно термодинамічних розрахунків у підсистемі з аміаком кадмій утворює шість аміачних комплексів, для яких найбільш стабільною формою кадмію в розчині є форма  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

Установлено хімізм взаємодії в системі  $\text{Cd} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (рис. 2), відповідно до якого процес утворення  $\text{CdS}$  протікає через утворення тіокарбонатів.

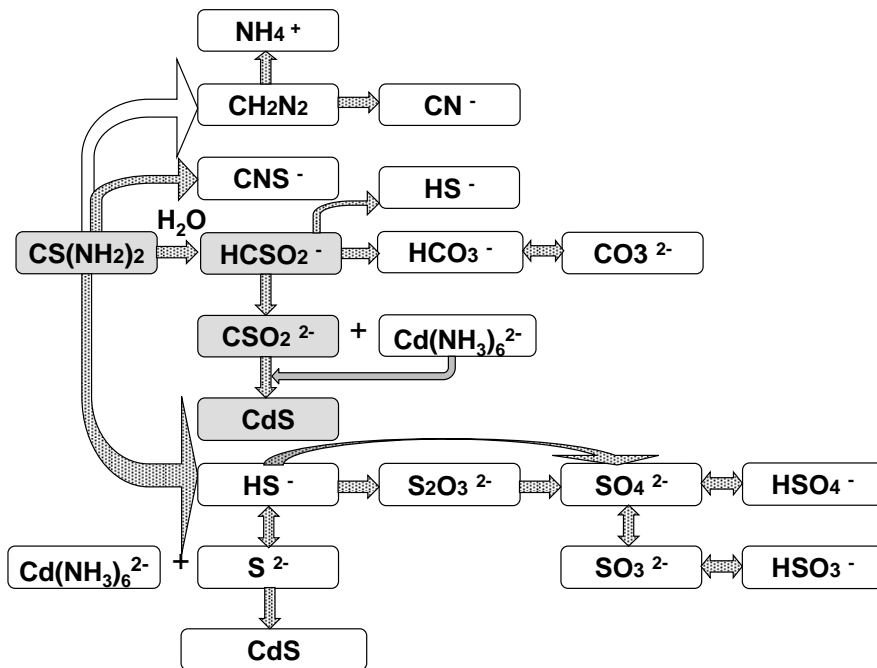


Рисунок 2 – Хімізм перетворень в системі  $\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

наявності в розчині іона  $\text{NH}_4^+$  кадмій перебуває переважно в іонній формі  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , тому саме ця форма розглядалася як найбільш імовірна при термодинамічному аналізі взаємодії з тіокарбамідом. З урахуванням термодинамічних розрахунків та експериментальних даних встановлено хімізм взаємодії в системі  $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

У третьому розділі проведено експериментальні дослідження кінетики процесу осадження плівки сульфід кадмію, отримано кінетичні дані для різних умов процесу.

За результатами вимірювань з наступним їх опрацюванням за допомогою регресивного аналізу побудовані узагальнені кінетичні залежності. Встановлено наявність трьох інтервалів на кінетичних кривих процесу осадження. Перший інтервал АВ (1–5 хв., рис. 3) відповідає утворенню колоїдних часточок  $\text{CdS}$ , другий інтервал ВС (5–19 хв.) описує процес росту плівки. Інтервал CD (19–40 хв.) відповідає утворенню осаду  $\text{CdS}$ , який в результаті седиментації осідає на дно і стінки реактора й надалі погіршує якість плівки сульфід кадмію.

Дослідження впливу основних параметрів на кінетику осадження  $\text{CdS}$  показали, що з ростом температури швидкість осадження  $\text{CdS}$ , як у вигляді

карбонатів. Як побічні продукти можливе утворення сульфатів, сульфідів, тіосульфатів, а також гідросульфідів, гідросульфатів, які перебувають із ними в рівновазі. Визначено, що утворення роданідів, цианідів і цианаміду малоімовірно, що підтверджується експериментальними даними концентрацій цих речовин у розчині.

Таким чином, у результаті термодинамічного аналізу взаємодії компонентів системи з'ясовано, що при



плівки, так і осаду збільшується. Збільшення температури робочого розчину з 323 до 353 К підвищує ступінь забруднення плівок дрібнодисперсним осадом і призводить до збільшення кристалічності осадів сульфиду кадмію, тому рекомендується процес осадження проводити при температурі 330 – 335 К.

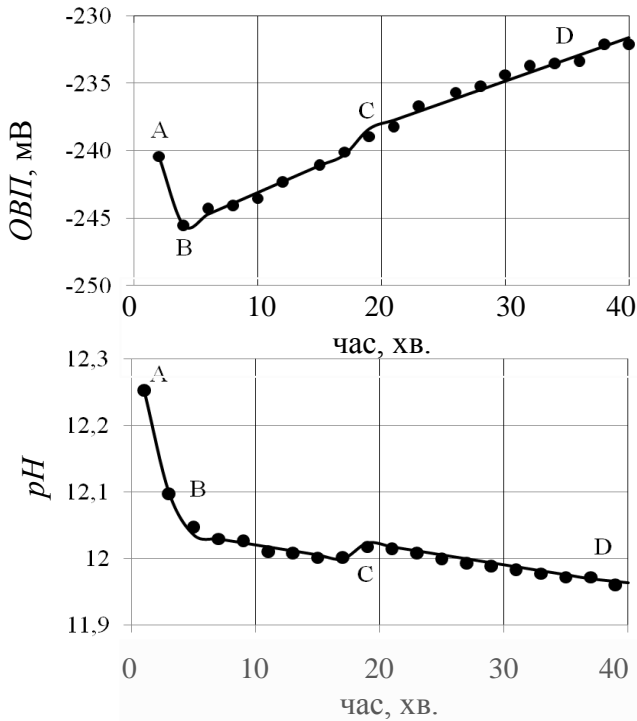


Рисунок 3 – Динаміка  $pH$  і  $ОВП$  в процесі осадження сульфиду кадмію.

У результаті дослідження кінетики процесу з'ясовано вплив концентрації аміаку на швидкість процесу: при концентрації  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> зміна  $pH$  майже не відрізняється від зміни  $pH$  при  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а при концентрації  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> вона вдвічі швидша (рис. 5).

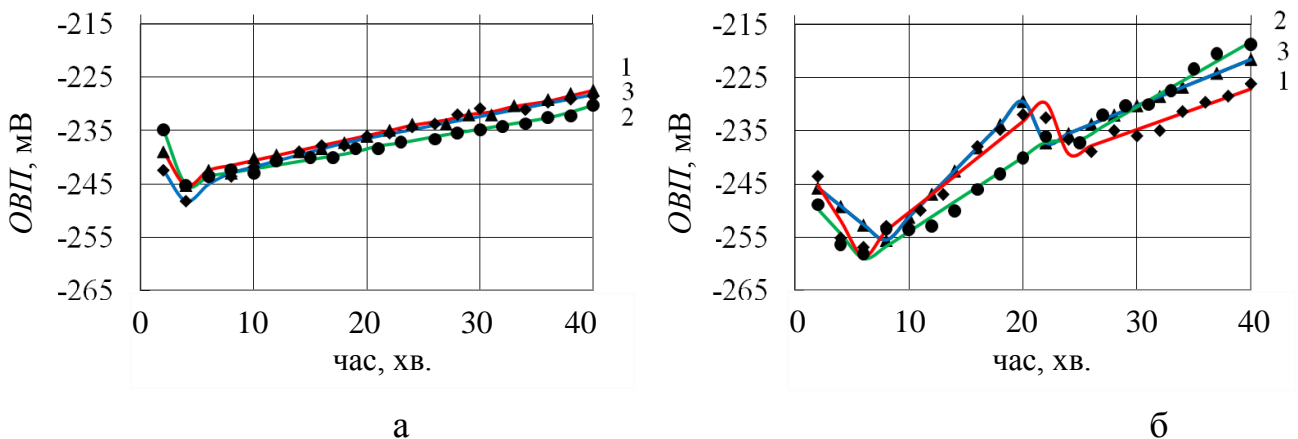


Рисунок 4 – Хронограма  $ОВП$  при температурі (К): 1 – 328; 2 – 335; 3 – 341: а – при аерації; б – деаерації.

Аналіз експериментальних даних процесу нанесення плівки CdS при аерації та деаерації показав, що для підвищення стабільності процес проводили у закритій системі. Зі збільшенням температури у відкритій системі  $pH$  середовища стрімко падає від першої до двадцять другої хвилини реакції. (рис. 4), але при цьому на кривій окисно-відновного потенціалу спостерігається екстремум на 8 хвилині і значення  $ОВП$  досягає значення  $-247$  мВ, при цьому у закритій системі такий ефект не спостерігається. У той же час показано, що різкі початкові зміни окисно-відновного потенціалу за часом співпадають зі змінами на кривій  $pH$ , що вказує на взаємозв'язок цих двох параметрів поміж собою.

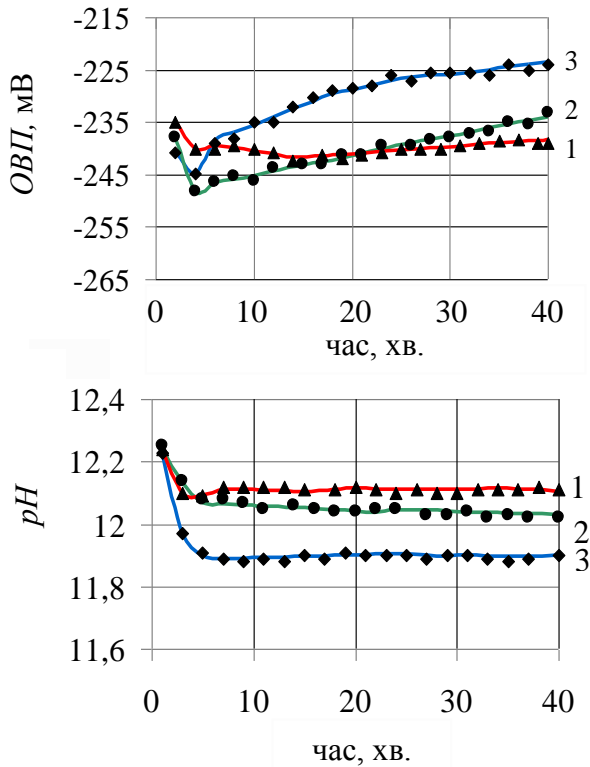


Рисунок 5 – Залежність зміни *ОВП* та *pH* розчину від початкової концентрації аміаку в процесі осадження покриття CdS, моль/дм<sup>3</sup>:  
1 –  $2,7 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1,3 \cdot 10^{-3}$ .

Проаналізовано вплив концентрації розчину солі кадмію при різних температурах і з'ясовано, що при концентрації хлориду кадмію  $1,8 \text{ г/дм}^3$  та температурі  $328 \text{ К}$  утворюються кадмієві осадки – суміш щільних кристалічних агломератів та порошкоподібних покриттів. Із підвищенням температури до  $358 \text{ К}$  значно зменшується частка порошкоподібного осаду. Задовільна якість плівки і швидкість реакції відповідає концентрації хлориду кадмію  $2,05 - 2,15 \text{ г/дм}^3$ , концентрації  $\text{NH}_3$   $1,9 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  та температурі  $330 - 335 \text{ К}$ .

Досліджено вплив концентрації розчину тіокарбаміду і на основі багатоваріантних варіювань параметрів доведено, що раціональною з точки зору технології є концентрація  $7,5 - 7,7 \text{ г/дм}^3$ .

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень процесу осадження CdS експериментально визначені раціональні концентрації реагентів, визначено температуру процесу та час осадження.

У четвертому розділі експериментально визначено морфологію плівок (рис. 6), їх фазовий склад та оцінено структуру, наведено результати дослідження впливу концентрації домішок на морфологію, як одного із значних параметрів процесу.

Установлено, що при різних початкових концентраціях аміаку у відкритій системі причиною зміни *ОВП* та *pH* в процесі осадження є взаємодія реагентів з киснем повітря, а не зміна концентрації аміаку в процесі хімічної реакції, оскільки змінення концентрації  $\text{NH}_3$  майже вдвічі не призводить до тих же результатів, що й присутність  $\text{O}_2$ .

За результатами дослідження впливу аміаку визначено, що з точки зору технології, доцільною є концентрація аміаку  $1,9 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ . При зміні концентрації аміаку до  $1,2 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  спостерігається помутнінням розчину через недостатню кількість аміаку для утворення аміакатів, а збільшення концентрації аміаку від рекомендованої на 10% приводить до перевитрати реагенту, але якість покриття залишається без зміни.

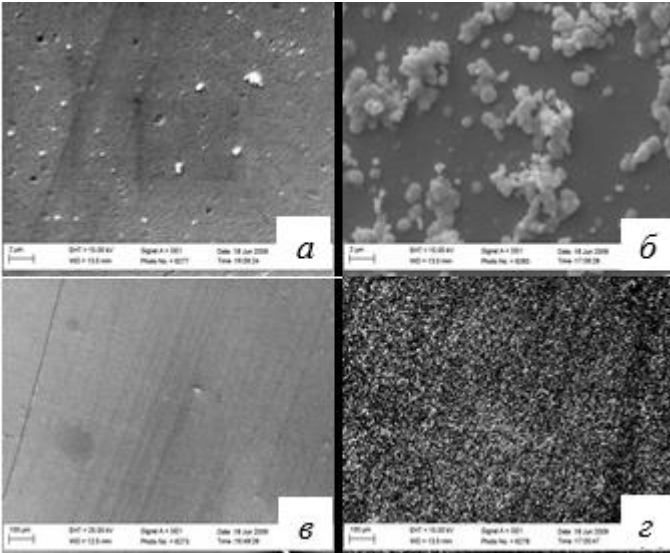


Рисунок 6 – Морфологія поверхні CdS:  
а, б – нанесеної 1 раз; в, г – 4 рази.  
Збільшення: а, в:  $1 \times 1000$ ; б, г:  $1 \times 20000$ .

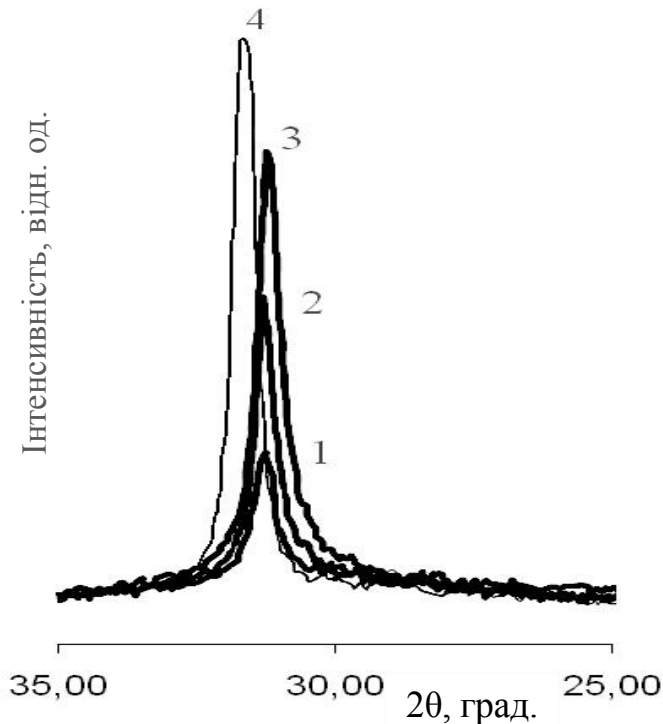


Рисунок 7 – Зміна дифракційних рентгенівських спектрів CdS в залежності від кількості шарів осадження:

1 – дворазове осадження; 2 – триразове осадження; 3 – чотириразове осадження; 4 – чотириразове осадження з прожарюванням при 723 К.

Визначено, що структура осадженого сульфїду кадмію належить до сфалериту кубічного типу зі значним розширенням дифракційних піків у порівнянні з лінійчатою структурою монокристалічного CdS, що пов'язано з малими розмірами частинок у порошку або доменів у плівці, недосконалістю структури. Дослідним шляхом встановлено розмір частинок та плівки CdS, який для порошку складає менше 25 нм, для плівки  $130 \text{ нм} \pm 5 \%$ .

Спектри CdS на титановій основі мають наступні особливості: основний максимум інтенсивності припадає на кут  $2\theta \approx 31,3^\circ$  ( $d = 3,32$ ), його повна ширина на половині висоти досягає  $5^\circ$  (рис. 7). Значно менші по інтенсивності піки при кутах  $52,14^\circ$  ( $d = 2,035$ ),  $61,7^\circ$  ( $d = 1,744$ ) і  $65,2^\circ$  ( $d = 1,66$ ). Збільшення висоти основного піка у співвідношенні  $1 : 2,15 : 3,25$  спостерігається при повторенні технологічного циклу  $2 : 3 : 4$  рази відповідно, однак розмір кристалітів залишається постійним. При цьому спостерігається відсутність піків далеких порядків і зрушення основного піка при  $2\theta \approx 31,25^\circ$  ( $d = 3,32$ ), а для монокристалічного CdS кубічного типу основні рефлекси припадають на  $d = 3,336\text{--}3,354$ .

За допомогою рентгенівської дифракції встановлено, що CdS на титановій основі після термообробки при 723 К спостерігається зсув максимуму інтенсивності основного піка  $2\theta = 31,0^\circ$  ( $d = 3,35$ ), наближення його

значення до табличних і приводить до значного збільшення його висоти, а також появи додаткових піків при  $2\theta \approx 38,6^\circ$  ( $d = 2,706$ ),  $44,8^\circ$  ( $d = 2,347$ ),  $51,35^\circ$  ( $d = 2,064$ ),  $61,0^\circ$  ( $d = 1,762$ ) і  $64,46^\circ$  ( $d = 1,677$ ), що свідчить про упорядкування структури. При цьому в самій структурі не відбуваються зміни фазового складу – не виявлено жодного піка, який би відповідав іншій модифікації навіть зі зрушенням, що важливо, оскільки при переході з однієї політипної структури в іншу зміна решітки відобразиться на властивостях плівок.

Досліджено напівпровідникові властивості як чистих плівок CdS, так і з додаванням легуючих домішок (табл. 1) та їх вплив на вихідні електрофізичні та фотоелектричні характеристики, а також з'ясовано вплив термічної обробки.

Таблиця 1 – Фотоелектричні показники гетерофазної системи Ti/CdS

№ зразка	1	2	3	4
$U_T$ , В	-0,079	-0,090	-0,144	-0,090
$U_{CB}$ , В	+0,263	+0,212	+0,266	+0,261
$I_T$ , мА/см <sup>2</sup>	$-3,708 \cdot 10^{-3}$	$-9,112 \cdot 10^{-3}$	$-9,643 \cdot 10^{-3}$	$-3,846 \cdot 10^{-3}$
$I_{CB}$ , мА/см <sup>2</sup>	+9,44	+6,01	+7,82	+7,64
$\Delta U \equiv U_{xx}$ , В	0,342	0,302	0,410	0,351
$\Delta I \equiv i_{kз}$ , мА/см <sup>2</sup>	9,44	6,02	7,83	7,64

зразок 1 – гетероструктура Ti/CdS з нелегованою плівкою CdS; зразок 2 та 3 – гетероструктура Ti/CdS з плівками CdS легованими цинком при різному значенні співвідношення CdCl<sub>2</sub>/ZnSO<sub>4</sub> 1/0,3 та 1/0,5. Подальше збільшення долі ZnSO<sub>4</sub> призводило до погіршення адгезії плівки до підкладки; зразок 4 – гетероструктура Ti/CdS з плівкою CdS легованою нікелем при співвідношення CdCl<sub>2</sub>/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1/0,5.

При прожарюванні на повітрі за температури 503 К протягом 60 хвилин приріст середнього значення напруги холостого ходу становив за 1,4 години 1,5 рази, для струму короткого замикання за 2 години 3,5 рази відповідно для чистого CdS та з добавками Zn і Ni (табл. 2) і фотоелектричні показники зразків після випалу дорівнюють  $U_{xx} = 0,45 - 0,49$  В та  $i_{kз} = 13,38 - 21,65$  мА/см<sup>2</sup>.

Таблиця 2 – Фотоелектричні показники гетерофазної системи Ti/CdS після прожарювання

№ зразка	1	2	3	4
$U_T$ , В	-0,187	-0,108	-0,201	-0,167
$U_{CB}$ , В	+0,299	+0,343	+0,390	+0,290
$I_T$ , мА/см <sup>2</sup>	$-20,942 \cdot 10^{-3}$	$-3,022 \cdot 10^{-3}$	$-3,552 \cdot 10^{-3}$	$-24,643 \cdot 10^{-3}$
$I_{CB}$ , мА/см <sup>2</sup>	+18,96	+21,06	+21,65	+13,36
$\Delta U \equiv U_{xx}$ , В	0,486	0,451	0,591	0,457
$\Delta I \equiv i_{kз}$ , мА/см <sup>2</sup>	18,98	21,06	21,65	13,38

Проведено порівняльний аналіз морфології одержаних плівок методом електронної мікроскопії (рис. 8) і установлено, що отримані хімічним осадженням з водних розчинів плівки CdS характеризуються низькими значеннями

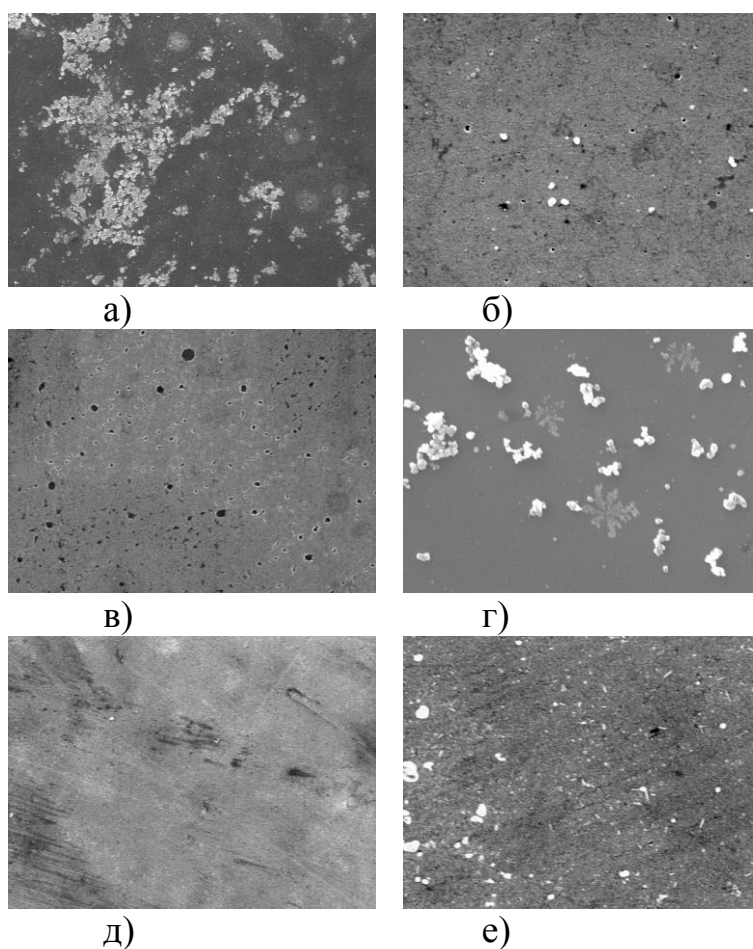


Рисунок 8 – Морфологія плівок сульфїду кадмію:

а – чистий CdS; б – чистий CdS після випалу;  
в – CdS з додаванням нікелю; г – CdS з  
додаванням нікелю після випалу; д – CdS з  
додаванням цинку;  
е – CdS з додаванням цинку після випалу.

Збільшення: а, д:  $1 \times 500$ ; б, в, г, е:  $1 \times 5000$ .

випалу, як і для попередніх зразків, значно підвищуються  $U_{xx}$  та  $i_{kз}$  (табл. 2).

Таким чином, проведений в роботі порівняльний аналіз морфології та її зв'язок з фотовольтаїчними властивостями вказав на те, що покращення характеристик відбувається за рахунок рекристалізаційних процесів у плівці. У результаті зменшення дефектів підвищуються фотоелектричні характеристики гетероструктури Ti/CdS.

У п'ятому розділі наведено результати дослідно-промислової перевірки запропонованих технологічних рішень та обрано основне обладнання процесу. Експериментальні дослідження з нанесення плівки сульфїду кадмію на скляну поверхню на дослідно-промисловій установці підтвердили дані, отримані при проведенні досліджень у лабораторних умовах. На підставі проведених досліджень запропоновано основний апарат для проведення процесу осадження.

електрофізичних параметрів ( $U_{xx}$ ,  $I_{kз}$ ) є поруватими та мають на поверхні агломерати часточок сульфїду кадмію різного розміру. Зразок (рис. 8 а) містить велику кількість агломератів CdS та дефекти плівки у вигляді дірок. Після прожарювання за температури 503 К протягом 60 хвилин спостерігається зменшення ділянок вкритих агломератами, що відбувається за рахунок їх спікання і перекристалізації, зменшується кількість дірок і плівка стає більш рівномірною. Покриття CdS (рис. 8 в) не містить на поверхні агломератів, але є достатньо поруватим і має велику кількість дірок різної форми та діаметру. Після прожарювання (рис. 8 г) дірки зникають та утворюються агломерати CdS та сполуки розгалуженої форми з підвищеним вмістом нікелю. Плівка зразка (рис. 8 д) має рівномірну поверхню і містить лише окремі утворення сульфїду кадмію. Після

Запропоновано принципову схему (рис. 9) виробництва кадмійвмісних багат шарових покриттів з наступними стадіями: очистка поверхні скляної підложки, де шляхом обробки в розчині лугу відбувається видалення забруднень з її поверхні; безпосередньо нанесення плівки CdS; промивки зразка та термообробка. Контроль за станом процесу відбувається за рахунок вимірювання  $pH$  і  $T$ .

Процес нанесення плівки сульфиду кадмію починається при  $pH = 12$  і завершується при досягненні  $pH = 10,4$  і  $ОВП = -230$  мВ. Надалі основу з нанесеним шаром CdS промивають дистильованою водою до  $pH 6,5-7,5$  і подають на наступну стадію – термообробку. На цій стадії в сушильній шафі при температурі 473 К протягом однієї години відбувається прожарювання зразка, завдяки чому структура плівки вдосконалюється та покращуються її напівпровідникові показники ( $U_{xx}$  та  $i_{кз}$ ).

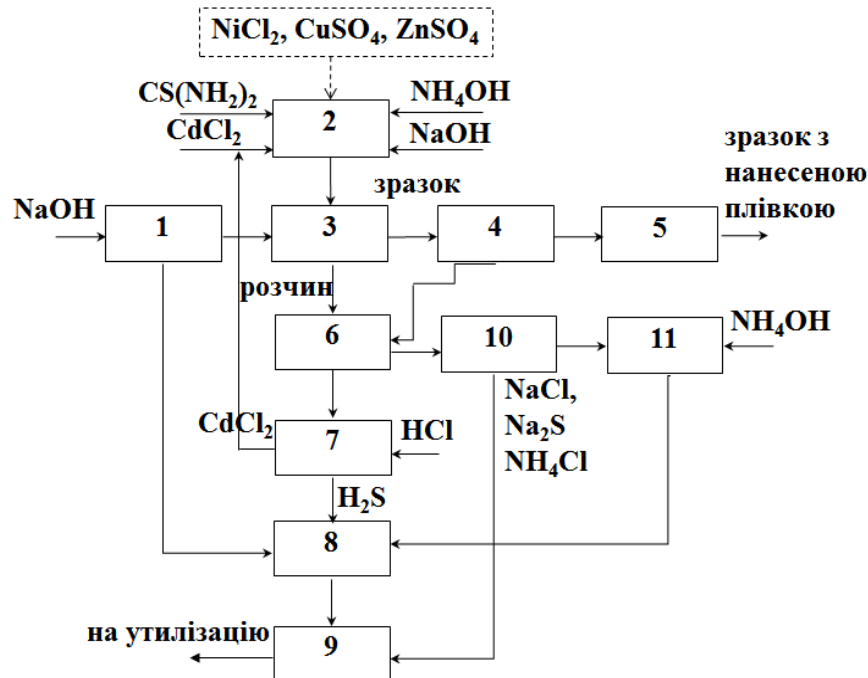


Рисунок 9 – Принципова схема технології кадмійвмісних багат шарових покриттів:

1 – підготовка поверхні підложки; 2 – змішування реагентів; 3 – хімічне осадження; 4 – промивка скла з плівкою CdS; 5 – термообробка; 6 – стадія фільтрації; 7 – стадія регенерації осаду CdS; 8 – абсорбція; 9 – збірник на утилізацію; 10 – іоноселективна очистка від катіонів; 11 – регенерація катіоніту.

Для організації екологічної безпеки процесу і повернення в цикл сполук кадмію із відпрацьованого розчину, що залишився після нанесення кадмію сульфиду, в схемі передбачена стадія фільтрації, на якій відфільтровується тверда фаза CdS. Осад CdS подається на стадію регенерації і потім повертається в цикл, а розчин подається на іоноселективну очистку. Вилучення сполук

кадмію, які залишилися в розчині після стадії фільтрації, передбачено за допомогою іонообмінного фільтру, регенерація якого відбувається розчином аміаку. Регенераційний розчин подається на стадію абсорбції для осадження сульфїду кадмію. Після цього розчин, який не містить сполук кадмію, подається на стадію абсорбції та в збірник відпрацьованого розчину.

Розраховано матеріальні потоки запропонованої технологічної схеми та техніко-економічні показники виробництва. За попередніми розрахунками при потужності виробництва 1500 м<sup>2</sup>/рік прибуток складає 201 600 грн./рік при терміні окупності 12 місяців.

У додатках наведено акти випробування отриманого покриття сульфїду кадмію в державній установі «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії» та ТОВ НВП «Хімстандарт», випробування його фотовольтаїчних характеристик на ООО «СИНТА», а також впровадження в навчальний процес кафедри ХТНР, К та Е НТУ«ХП».

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу розробки конкурентоспроможної технології кадмійвмісних багаточарових покриттів з фотоелектричними властивостями, яка має перспективи впровадження для створення на її основі енергозберігаючих технологій.

Основні висновки дисертації полягають у наступному:

1. За результатами критичного аналізу технологій виробництва фотоелектричних перетворювачів визначено, що CdS є перспективним матеріалом для фотоелектричних перетворювачів, а хімічне нанесення з розчинів є найбільш ефективним та економічно привабливим методом.

2. На підставі результатів термодинамічних розрахунків багатоконпонентної системи CdCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – NH<sub>3</sub> – NaOH – CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> визначено сукупність хімічних реакцій гідроксисполук кадмію та його амїачних комплексів, взаємодія яких з тіокарбамідом призводить до утворення CdS. Встановлено, що в системі Cd – H<sub>2</sub>O домінує сполука HCdO<sup>2-</sup>, у системі з амїаком домінує [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, формування сульфїду кадмію з лужних амїачних розчинів протікає через утворення тіокарбонатів, що стало підставою для визначення хімізму.

3. Установлено вплив кінетичних та технологічних параметрів процесу осадження сульфїду кадмію на фотоелектричні показники покриття. У результаті експериментальних досліджень визначено раціональні параметри технологічного процесу осадження сульфїду кадмію: температура 330 – 335 К; рН = 11 – 12,5; концентрація хлориду кадмію 2,05 – 2,15 г/дм<sup>3</sup>, тіокарбамїду – 7,5 – 7,7 г/дм<sup>3</sup>, амїаку – 1,9·10<sup>-3</sup> – 2,1·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>, час осадження 35 хвилин.

4. Визначено структуру хімічно осадженого сульфїду кадмію як β-CdS зі структурою сфалериту кубічного типу зі значним розширенням дифракційних піків у порівнянні з лінійчатою структурою монокристалічного CdS, що пов'язано з малими розмірами частинок у порошок або доменів у плівці,

недосконалістю структури. Дослідним шляхом встановлено розмір часточок та плівки CdS, який для порошку складає менше 25 нм, для плівки 130 нм  $\pm$  5 % відповідно.

5. Експериментально встановлені фотоелектричні параметри гетерофазного переходу Ti/CdS, які характеризуються значеннями напруга холостого ходу 0,45 – 0,49 В та щільністю току короткого замикання 13,38 – 21,65 мА/см<sup>2</sup>, що дає підстави для створення ФЕП з ккд до 10 %.

6. Розроблено принципову технологічну схему нанесення кадмійвмісних багат шарових покриттів з фотоелектричними характеристиками та конструкцію реактора осадження CdS, що дозволяє при потужності виробництва 1500 м<sup>2</sup>/рік очікувати прибуток 201 600 грн.

7. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань фотоелектричних характеристик кадмійвмісних багат шарових покриттів (ТОВ НВП «Хімстандарт» і ООО «СИНТА», м. Харків) довели технічну й економічну доцільність розробленої технології. Результати досліджень передано для впровадження та використання в державну установу «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії» (м. Харків) та впроваджено в навчальний процес кафедри ХТНР, К та Е НТУ «ХП».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Панчева А.М. Особенности создания технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе CdS / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.М. Панчева // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2008. – № 5/2 (35). – С. 50–52.

*Здобувачем проведено аналіз та досліджено існуючі технології виготовлення фотоелектричних перетворювачів, з'ясовано напрямки подальшого дослідження.*

2. Панчева А.М. Токсичность кадмия и методы воздействия его на окружающую среду / С.Н. Козуб, А.А. Лавренко, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Панчева, Д.Н. Дейнека // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2008. – № 41. – С. 65–72.

*Здобувачем здійснено аналіз літературних джерел та визначено вплив кадмію на навколишнє середовище.*

3. Панчева А.М. Исследование процесса получения пленок сульфида кадмия / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, Д.Н. Дейнека // Современные проблемы технологии неорганических веществ: зб. науч. трудов Днепродзержинского государственного технического университета. – Днепродзержинск: ДДТУ. – 2008. – С. 76–79.

*Здобувачем відпрацьовано методику процесу осадження плівки CdS та визначенно концентраційні області компонентів.*

4. Панчева А.М. Использование дифракционного метода анализа для оценки размера и структуры наночастиц на примере CdS / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, К.П. Вернигора, С.Н. Козуб // Вопросы химии и



химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2009. – № 4. – С. 149–152.

*Здобувачем проведено дослідження та визначено структуру хімічно осажденного сульфиду кадмію як  $\beta$ -CdS зі структурою сфалериту та розраховано розмір часток сульфиду кадмію в тонких плівках за допомогою формули Селякова-Шеррера.*

5. Панчева А.М. Экспериментальные исследования процесса осаждения соединений кадмия, никеля и железа из азотнокислых растворов / С.Н. Козуб, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко, Н.М. Ткачук, А.М. Панчева // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр. – 2009. – № 5/5 (41). – С. 14–16.

*Здобувачем відпрацьовано методикку процесу осадження сполук кадмію із азотнокислих розчинів.*

6. Панчева А.М. Термодинамика взаимодействия кадмия с тиомочевинной в щелочных аммиачных растворах / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А.Козуб // Хімічна промисловість України. – Київ: ДІА. – 2010. – № 4. – С. 11–16.

*Здобувачем проведено розрахунок термодинамічної імовірності взаємодії кадмію з аміаком та тіокарбонатом у лужному середовищі.*

7. Панчева А.М. Фотоэлектрические характеристики элементов на основе сульфида кадмия / Г.И. Гринь, А.М. Панчева // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. – Белгород: РИЦ БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 1. – С. 155 – 158.

*Здобувачем проведені дослідження і вивчено напівпровідникові параметри гетерофазного переходу Ti/CdS.*

8. Патент 43482 України, МПК Н 01М 6/00, Н 01 М 10/54, В 09 В 3/00. Спосіб вилучення цінних компонентів з відпрацьованих джерел живлення / Козуб П.А., Козуб С.М., Гринь Г.І., Лавренко А.О., Панчева Г.М.; заявник та власник патенту П.А. Козуб. – № 200814436; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.

*Здобувачем проведено дослідження якості вилученого кадмію з відпрацьованих джерел живлення.*

9. Патент 90809 України, МПК Н 01 L 31/00, Н 01 L 21/368 Спосіб створення фотоелектричного перетворювача / Козуб П.А., Панчева Г.М., Гринь Г.І., Козуб С.М.; заявник та власник патенту П.А. Козуб. – № 200814441; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10.

*Здобувачем запропоновано спосіб створення фотоелектричного перетворювача на основі фотопровідної плівки CdS.*

10. Панчева А.М. Использование химически осажденных пленок сульфида кадмия в качестве фотопреобразователей солнечной энергии / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.М. Панчева // Збірка тез доповідей І Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології», 23–25 квітня 2008 р., Київ – К.: ВПК «Політехніка». – 2008. – С. 53.

*Здобувачем проаналізована можливість використання перетворювачів сонячної енергії на основі плівок CdS.*

11. Панчева Г.М. Перспективи створення технології тонкоплівочних сонячних елементів на основі сульфїду кадмію / Панчева Г.М., Гринь Г.І., Козуб П.А. // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 4–6 червня 2008 р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – Ч. 1. – С. 490.

*Здобувачем проведено порівняльний аналіз існуючих тонкоплівкових технологій та показано перспективи створення такої технології за участю кадмійвмісних покриттів.*

12. Панчева А.М. Выбор металла для создания подложки фотоэлемента на основе сульфида кадмия / А.М. Панчева, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, С.Н. Козуб // Материалы научно-технической конференции «Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении», 30 сентября – 1 октября 2008 г., Одесса. – К.: АТМ Украина. – 2008. – С. 92–93.

*Здобувачем проведено аналіз металів, що можуть бути використані в якості підложки для ФЕП та запропоновано використання титану.*

13. Панчева А.М. Исследование процесса осаждения сульфида кадмия с получением заданных свойств покрытия / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.М. Панчева // Збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», 14–16 жовтня 2008 р., Дніпродзержинськ. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С. 200.

*Здобувачем досліджено вплив технологічних параметрів на процес осадження покриття сульфїду кадмію.*

14. Панчева А.М. Новые технические решения для ресурсо- и энергосбережения / И.А. Афонина, В.О. Савченко, А.М. Панчева, Т.Н. Байрачная // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», 19–20 ноября 2008 г. – Минск: БГТУ. – 2008. – Ч. 1. – С. 233–237.

*Здобувачем обґрунтовано використання CdS для виготовлення ФЕП.*

15. Панчева А.М. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц CdS / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, С.Н. Козуб // Збірка тез доповідей Третьої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 17–19 березня 2009 р., Донецьк. – Донецьк: ДонНУ. – 2009. – С. 140.

*Здобувачем досліджено дифракційні рентгенівські спектри сульфїду кадмію та з'ясовані його особливості, визначено розмір наночастинок сульфїду кадмію в тонких плівках і порошках.*

16. Панчева А.М. Структура слоя химически осажденного CdS / Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, К.П. Вернигора // Материалы Международной конференции «Основные тенденции развития химии в начале XXI-го века», 21–24 апреля 2009 г., Санкт-Петербург. – СПб.: СПбГУ. – 2009. – С. 179.

*Здобувачем досліджено вплив природи підкладки на морфологію кадмійвмісних покриттів.*

17. Панчева А.М. Исследование нанокристаллических пленок сульфида кадмия / А.М. Панчева, Г.И. Гринь // Збірка тез доповідей Десятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 19–22 травня 2009 р., Київ. – К.: Київський ун-т. – 2009. – С. 28.

*Здобувачем визначено елементний склад плівки сульфідну кадмію.*

18. Панчева А.М. Изучение химизма осаждения сульфида кадмия по электрохимическим показателям растворов / А.М. Панчева, П.А. Козуб, Г.И. Гринь // Тези доповідей Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2009», 21–22 квітня 2009 р., Харків. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2009. – С. 155.

*Здобувачем експериментально визначена температура початку утворення покриттів CdS, досліджено вплив рН середовища.*

19. Панчева Г.М. Хімізм та кінетика процесу осадження сульфідну кадмію / Г.М. Панчева, П.А. Козуб, Г.І. Гринь // Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 20–22 травня 2009 р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – С. 585.

*Здобувачем досліджено хімізм процесу осадження кадмійвмісних покриттів з лужних розчинів.*

20. Панчева Г.М. Особливості хімічного осадження плівок сульфідну кадмію / Г.І. Гринь, П.А. Козуб, Г.М. Панчева, Л.М. Бондаренко // Збірник наукових праць XII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009», 1–4 червня 2009 р., Львів. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. – 2009. – С. 20.

*Здобувачем досліджено технологічні параметри процесу хімічного осадження кадмійвмісних багатшарових покриттів з фотоелектричними характеристиками.*

21. Панчева А.М. Метод определения толщины пленки сульфида кадмия / А.М. Панчева, Г.И. Гринь, П.А. Козуб // Тезисы докладов Международной конференции «Прикладная физическая химия и нанохимия», 10–14 октября 2009 г., Судак. – Симферополь: Петит. – 2009. – С. 81–82.

*Здобувачем запропоновано метод та визначено товщину плівки CdS.*

22. Панчева А.М. Термодинамическое обоснование макромеханизма химического осаждения сульфида кадмия / А.М. Панчева, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, С.Н. Козуб // Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 21–23 квітня 2010 р., Київ. – К.: НТУУ «КПІ» – 2010. – С. 37.

*Здобувачем проведено розрахунки термодинамічної імовірності взаємодії CdS в системі за визначеним механізмом.*

23. Панчева Г.М. Макромеханізм хімічного осадження сульфідну кадмію / Г.М. Панчева, Г.І. Гринь, П.А. Козуб // Тези доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка,

технологія, освіта, здоров'я», 12–14 травня 2010 р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – С. 260.

*Здобувачем досліджено механізм утворення аномальної ділянки на кінетичній кривій у процесі осадження CdS.*

24. Панчева А.М. Термодинаміка утворення сульфіда кадмію / А.М. Панчева, Г.І. Гринь, П.А. Козуб, Л.Н. Бондаренко / Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енергетика ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», 27–28 травня 2010 р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ» – 2010. – С. 20–22.

*Здобувачем проведено термодинамічний аналіз трикомпонентної системи кадмій-аміак-тіокарбамід.*

25. Панчева Г.М. Дослідно-промислові випробування технології осадження плівки сульфіду кадмію // Г.М. Панчева, Г.І. Гринь, П.А. Козуб // Тези доповідей XIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 1–3 червня 2011 р., Харків. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2011. – С. 257.

*Здобувачем підготовлені зразки та проведені дослідно-промислові випробування кадмійвмісних багатошарових покриттів.*

## АНОТАЦІЇ

**Панчева Г.М. Технологія кадмійвмісних багатошарових покриттів з фотоелектричними властивостями.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2015 р.

Дисертація присвячена розробці фізико-хімічних основ технології кадмійвмісних багатошарових покриттів з фотоелектричними властивостями, які можуть бути використані для виготовлення фотоелектричних перетворювачів на їх основі. На підставі термодинамічних розрахунків взаємодії компонентів системи  $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_3 - \text{NaOH} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  та вивчення кінетичних закономірностей встановлено механізм утворення плівки CdS, що надало змогу керувати процесом осадження шляхом змінення концентрації компонентів системи.

Обґрунтовано концентраційні межі компонентів обраної системи та розглянуто вплив легуючих домішок на морфологію отриманих покриттів, фотоелектричні показники отриманих плівок.

Проведено дослідження впливу технологічних параметрів на процес осадження кадмійвмісних багатошарових покриттів: температури, *pH* розчину, концентрації аміаку, хлориду кадмію, тіокарбаміду та часу осадження.

Запропонована технологічна схема процесу та реактор для осадження, який дозволяє здійснити процес нанесення плівки з раціональними витратами реагентів та енергоресурсів. Розроблено принципову технологічну схему та розраховано техніко-економічні показники.

*Ключові слова:* технологія, сульфід кадмію, синтез, властивості, механізм реакції, структура, багат шарові покриття, фотоелектричний перетворювач.

**Панчева А.М. Технологія кадмійсодержащих многослойных покрытий с фотоэлектрическими свойствами.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2015 г.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии кадмийсодержащих многослойных покрытий с фотоэлектрическими свойствами с определением параметров технологии, которые обеспечивают получение фотоэлектрических преобразователей с КПД ~10 %.

Обоснован выбор использования сульфида кадмия в качестве основного компонента фотоэлектрического преобразователя (ФЭП), предложена конструкция такого ФЭП с рабочим слоем CdS на основе барьера Шотки.

По результатам термодинамических исследований предложен химизм образования CdS через образование тиокарбонатов и определены эмпирические зависимости энергии Гиббса от температуры протекания процесса и  $pH$ .

Проведены термодинамические исследования взаимодействия в системе  $CdCl_2 - NH_3 - NaOH - CS(NH_2)_2$  и установлено, что при наличии в растворе иона  $NH_4^+$  кадмий преимущественно существует в форме  $Cd(NH_3)_6^{2+}$ .

Определены основные кинетические закономерности процесса осаждения кадмийсодержащих многослойных покрытий. Показано, что с ростом температуры скорость осаждения CdS, как в виде пленки, так и в виде осадка, увеличивается; при увеличении температуры рабочего раствора с 323 до 353 К повышает степень загрязнения пленок мелкодисперсным осадком и приводит к увеличению кристалличности осадков CdS.

Определена структура химически осажденного сульфида кадмия как  $\beta$ -CdS со структурой сфалериту кубического типа со значительным расширением дифракционных пиков по сравнению с линейчатой структурой монокристаллического CdS, что связано с малыми размерами частиц в порошках или доменов в пленке, несовершенством структуры. Опытным путем установлен размер частиц и пленки CdS, который для порошка составляет менее 25 нм, для пленки  $130 \text{ нм} \pm 5 \%$  соответственно.

В результате проведенных исследований изучены полупроводниковые параметры гетерофазного перехода Ti/CdS, которые характеризуются значениями напряжения холостого хода 0,45 – 0,59 В и плотностью тока короткого замыкания 13,38 – 21,65 мА/см<sup>2</sup>.

Установлено по результатам исследований рациональные параметры ведения процесса: температура 330 – 335 К, концентрация  $CdCl_2$  1,8 г/дм<sup>3</sup>,  $CS(NH_2)_2$  от 7,5 до 7,7 г/дм<sup>3</sup>, время осаждения 35 минут, при которых получается покрытие CdS с выходными характеристиками приемлемыми для создания ФЭП.

Показано, что полупроводниковые параметры гетерофазного перехода Ti/CdS зависят от содержимого легирующих примесей. Доказано, что введение примесей цинка и никеля способствует улучшению фотоэлектрических показателей в сравнении с чистым CdS. Прирост среднего значения напряжения холостого хода представлял 1,5 разы, для тока короткого замыкания 3,5 разы соответственно для чистого CdS и с добавками Zn и Ni (при прокаливании на воздухе  $T = 503$  К в течение 60 мин.).

Предложена технологическая схема и рассчитаны технико-экономические показатели, предложена конструкция реактора, которая обеспечивает достаточную интенсивность перемешивания при отсутствии движущихся частей и которая объединяет процесс смешения реагентов с процессом осаждения пленки CdS.

*Ключевые слова:* технология, сульфид кадмия, синтез, свойства, механизм реакции, структура, многослойные покрытия, фотоэлектрический преобразователь.

**Pancheva A.M. Technology of cadmium-containing multilayer coatings with photovoltaic properties.** – Manuscript.

The thesis for a candidate's degree of technical science by specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2015.

The dissertation is developed of technology of cadmium sulfide with the preset properties. The choice of use of cadmium sulfide as the basic component for photoelectric converters use is proved. The design of PEC with working layer of CdS on the basis of a barrier of Shotki is offered.

Thermodynamic researches of interaction are conducted in system  $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_3 - \text{NaOH} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  and kinetic laws are studied, the mechanism of formation of a film of cadmium sulfide is established. Influence of technological parameters on process of reception CdS is studied: temperatures, pH, concentration of additives, durations of process, influence of concentration of components of process on morphology of a surface of received coverings. On the basis of the received data the mathematical model of process of sedimentation is offered. The optimum parameters of conducting process are established. On the basis of the spent researches the design of the reactor. The basic technological scheme is offered and technical and economic indicators are calculated. Successful trial tests of the developed technology have shown a high efficiency.

*Key words:* technology, cadmium sulfide, synthesis, properties, mechanism of reaction, multi-layered coverages, photo-electric transformer.

