

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ



А. АЛИЕВ
Д. ТАГИЕВ
Р. ГУСЕЙНОВА
В. МЕДЖИДЗАДЕ



**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА М.НАГИЕВА**

**АКИФ АЛИЕВ
ДИЛЬГАМ ТАГИЕВ
РУХАНГИЗ ГУСЕЙНОВА
ВУСАЛА МЕДЖИДЗАДЕ**

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ**

БАКУ – 2020

УДК 541.13.544.65

*Монография опубликована решением заседания Ученого Совета
Института Катализа и Неорганической Химии им. акад.
М.Нагиева НАНА и бюро отделения Химических наук НАНА*

Научный редактор: д.х.н., профессор, **Асиф Мамедов**
Рецензенты: член коор. НАНА, **Бабанлы М.Б.**
д.ф.п.х. доцент **Тахирли Г.М.**

Акиф Алиев, Дильгам Тагиев, Рухангиз Гусейнова, Вусала Меджидзаде.
Синтез, свойства и применение тонких полупроводниковых пленок
халькогенидов кадмия. Баку, «Элм», 2020, – 272 с.

ISBN 978-9952-523-07-2

В монографии излагаются достижения последних 40 лет в области исследования физико-химических, фотоэлектрохимических и полупроводниковых свойств тонких пленок халькогенидов кадмия полученных различными методами, созданию гетероструктур на их основе и эффективности работы их в качестве солнечных батарей. Исследование оптических и электрических свойств установило область их применения в различных оптоэлектронных устройствах и в солнечных элементах. Эта монография может сыграть важную роль для проведения дальнейших научных исследований, проводимых учеными, инженерами и технологами, работающими в этой области.

© А.Алиев, Д.Тагиев, Р.Гусейнова, В.Меджидзаде, 2020
© Издательство «Элм», 2020

ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергия является одним из экологически чистых альтернативных источников энергии. Солнечная энергия – это энергия солнечного света, неиссякаема и возобновляема, поскольку она исходит от самого солнца. Фотоэлектрические солнечные элементы преобразуют солнечный свет непосредственно в электричество с помощью так называемого фотоэлектрического эффекта, благодаря которому определенные материалы способны поглощать фотоны и освободить электроны, генерируя электрический ток.

В современном мире быстрое развитие науки и техники делает все более актуальным процесс создания экологически чистых и экономически эффективных наукоемких производств. Снижение материальных затрат в производственных процессах заключается в замене дорогостоящих материалов на более дешевые, в синтезе новых многофункциональных материалов, обладающих высокой степенью преобразования солнечной энергии в электрическую и химическую. Создание высокоэффективных солнечных элементов и жидких солнечных батарей с целью использования солнечной энергии, а также разработка и конструирование новых фотоэлектрохимических электролизеров для преобразования солнечной энергии в химическую известны своей актуальностью в современной энергетической системе. Решение всех этих проблем во многом зависит от способов синтеза тонких полупроводниковых слоев, обладающих высокими фотоэлектрохимическими свойствами в видимой области солнечного спектра.

В последнее время интенсивно изучаются соединения металлов II-VI групп из-за широкой области их применения. Свойства этих соединений изучались как в кристалличе-

ской, так и в тонкопленочной форме. Среди этих соединений халькогениды кадмия являются важными и наиболее перспективными материалами. Многие современные исследования, посвящены тому, чтобы понять связь свойств халькогенидов кадмия со способами их синтеза и обработки тонких пленок после синтеза с точки зрения их применения в таких областях как изготовление тонкопленочных транзисторов, тонкопленочных солнечных элементов, фотоприемников, гетеропереходов в солнечных ячейках и других различных оптоэлектронных устройствах.

Тонкие пленки халькогенидов кадмия, пригодные для изготовления наземных солнечных элементов должны отвечать следующим требованиям: во-первых они должны обладать соответствующими электрическими и оптическими свойствами и во-вторых, его составные элементы должны быть дешевы и доступны. Халькогенидные полупроводники на основе кадмия, обладают свойствами, которые обосновывают конкретные предложения по их применению. К этим свойствам относятся ширина запрещенной зоны и способность преобразовывать солнечную энергию в электрическую или химическую. Этот класс полупроводниковых материалов обладает огромным потенциалом при изготовлении нового поколения солнечных преобразователей. Именно поэтому, в представленной монографии, делается анализ научных работ, посвященных, методам получения, исследованию свойств и области применения халькогенидов кадмия за последние 40 лет. Основным фактором, обуславливающим использование халькогенидов кадмия в солнечных элементах является то, что ширина запрещенной зоны этих материалов находится диапазоне $E_g = 1.4 \div 2.4$ эВ. Из халькогенидов кадмия CdTe и CdSe используются при изготовлении солнечных элементов (гетеропереходов), а CdS в системе играет роль «оптического окна».

Монография состоит из введения и трех глав. В первой главе монографии подробно описаны методы получения

CdTe в виде тонких пленок, в том числе химический, термический, магнетронный и электрохимический. Приведены исследования физико-химических, фотоэлектрохимических и полупроводниковых свойств тонких пленок, полученных этими методами, создание гетероструктур на их основе и исследование эффективности их работы в качестве солнечных батарей. В этой главе библиография состоит из 162 научных статей и опубликованных книг.

Во II главе рассматриваются различные методы получения тонких слоев селенида кадмия, приведены исследования некоторых физических, химических, оптических и фотоэлектрохимических свойств и потенциал использования их при изготовлении солнечных элементов. Библиография включает в себя 135 научных статей.

В главе III представлен анализ методов синтеза тонких пленок сульфида кадмия, физико-химические и фотоэлектрохимические свойства полученных пленок. В результате исследований, проведенных различными авторами было подтверждено, что сульфид кадмия является незаменимым материалом в роли «оптического окна» в солнечных элементах. В библиографию входит 112 научных статей.

Мы надеемся, что материалы литературы, использованные в монографии, сравнительный анализ методов получения тонких пленок халькогенидов кадмия помогут в планировании будущих научных исследований в этой области.

г. Баку

От имени авторов
Акиф Алиев

ГЛАВА I. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО– ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Солнечная энергия является одним из наиболее значимых видов устойчивых и возобновляемых источников энергии, которые используются в мире. Известно, что фотоэлектрический преобразователь (ФП) предназначен для прямого преобразования солнечного света в электроэнергию с использованием солнечных элементов. При производстве солнечных элементов используются различные материалы и технологии, при выборе которых основываются на низкой стоимости и высокой эффективности преобразования. Кремний является одним из первых материалов, используемых для производства солнечных элементов. Но высокая стоимость и низкая эффективность работы элементов на основе кремния являются недостатком, ограничивающим его использование. Второе поколение солнечных элементов основывалось на производстве тонкопленочных солнечных элементов.

Тонкие пленки халькогенидов кадмия ($CdTe$, $CdSe$ и CdS) являются составной частью полупроводниковых гетероструктур, отличающихся стабильностью к видимой части солнечного спектра. Халькогениды кадмия можно получить осаждением из газовой или жидкой фаз. Обычно осаждение проводят при температурах выше $573K$, это позволяет получать материалы с отличными свойствами, хотя и с некоторыми известными отклонениями от стехиометрического состава. Низкотемпературное осаждение имеет свои привлекательные стороны. В частности в этом случае отсутствуют проблемы, связанные с межслойной диффузией и испарением, характерными для высокотемпературного осаждения. Электроосаждение и химическое осаждение – это два разных подхода к низкотемпературному осаждению. Эти спо-

события получения привлекают к себе внимание дешевой и легко осуществимы в широких масштабах. Электроосаждение из водных растворов имеет ряд преимуществ как более экономичный и удобный метод получения покрытий с однородной структурой на больших поверхностях.

1.1. Термические методы осаждения

Одним из важных моментов в производстве солнечных элементов на основе CdTe является внедрение меди в задний контакт устройства и в абсорбер. Известно, что медь необходима для эффективной работы устройств по преобразованию солнечной энергии. Но, несмотря на это, медь оказалась быстрым диффузором, разрушающим клетку при работе в течение длительного времени. Авторами [1] разработан метод мокрого осаждения для внедрения в структуру CdTe количества меди, эквивалентной слою меди толщиной 0.1 нм. Тонкая пленка CdS толщиной 100 нм наносилась при 423 К на натриево-кальциевое стекло ITO/ZnO₃ с последующим отжигом в вакууме при 723 К. Затем слой CdTe толщиной 7 мкм осаждался в той же вакуумной камере и активировался обработкой CdCl₂, который наносился методом мокрого осаждения и отжигом на воздухе при 653К. До нанесения обратного контакта поверхность CdTe травилась раствором брома с метанолом для удаления остатков CdCl₂ и выработки слоя, обогащенного Te⁻, образуя соединение Cu_xTe. Обратный контакт осуществлялся путем термического испарения медного слоя толщиной 2.0 нм, за которым следовал слой золота, толщиной 30 нм. Отжиг осуществлялся в атмосфере воздуха при 473К [1].

В работе [2] в качестве заднего контактного буферного слоя использовали CuI, который не только способствовал переносу дырок, но и действовал как отражатель электронов при обратном контакте. Количественный анализ выравнивания полос на CdTe/CuI осуществлялся с помощью рентге-

новской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты показали, что смещение валентной полосы и смещение зоны проводимости между CuI и CdTe составляли 0.08 и 1.63 эВ соответственно. Изменяя толщину слоя CuI, был изготовлен солнечный элемент CdS/CdTe с максимальной эффективностью 14.5 %. Результаты исследований показали, что буферный слой CuI между CdTe и металлическим электродом устраняет контактный барьер, уменьшает рекомбинацию носителей при обратном контакте, и гораздо стабильнее в устройствах по сравнению с ячейками с двухслойным металлическим контактом Cu/Au. А в работе [3] та же цель была достигнута погружением образцов CdTe на разное время в раствор метанола, содержащего CdCl₂ различной концентрации. Температура раствора также варьировалась. Было изучено влияние температуры и времени отжига на свойства образцов. Оптимальными условиями для пленок CdTe, повышающими эффективность их работы были: погружение на 15 минут в раствор 1 % (мас). CdCl₂ в метаноле, нагретом до 323К и отжиг в течение 15 мин при температуре 643К в предварительно нагретой печи.

В солнечных элементах на основе CdTe для улучшения напряжения холостого хода предложено внедрение электронного отражателя, который является барьером для зоны проводимости и может эффективно уменьшить электронную рекомбинацию на нижней поверхности элемента. В работе [4] установлено, что для получения оптимального эффекта от электронного отражателя толщина CdTe должна быть порядка 1 мкм или чуть ниже, при этом эффективность работы устройства повышается до ~ 19-20 %.

Покрытия CdTe были выращены при температуре 678К в реакторе напыления металлоорганических химических паров периодического действия [5]. Слой окна из CdZnS и активация покрытий хлористым кадмием были получены путем обработки образцов в том же реакторе. Исследование

показывает перспективу использования таких реакторов для изготовления тонких пленочных фотоаппаратов.

Предложен метод изготовления сплавов кадмия, где все этапы осаждения и обработки могут быть выполнены точным методом без изъятия устройства из вакуумной камеры [6]. Кроме того, был разработан усовершенствованный источник сублимации, позволяющий осаждать тройные сплавы, такие как $Cd_xMg_{1-x}Te$ и для формирования слоя электронного отражателя, который способствует устранению напряжения в современных устройствах с CdTe и достигать очень высокой эффективности их работы до 21.5 %.

Исследованы морфологические, структурные и оптические свойства тонких пленок теллурида кадмия (CdTe), нанесенных на дефектный графен методом сублимации (CSS) [7]. После синтеза пленки были подвергнуты обработке хлоридом кадмия ($CdCl_2$) при высокой температуре, что вызывало рекристаллизацию выращенной пленки CdTe. Преимущественная ориентация осажденной пленки CdTe была (111), но после обработки $CdCl_2$ стала беспорядочной (рандомизированной) и приводила к образованию новых мелких зерен (неровностей) на поверхности CdTe.

Авторы работы [8] получили тонкие пленки CdTe термическим испарением чистого сплава CdTe, изменяя температуру подложки от 303 К до 573 К. Пленки демонстрировали высокое поглощение в видимой и ближней инфракрасной области электромагнитного спектра. Оптические измерения показали увеличение оптической ширины запрещенной зоны от 1.475 эВ до 1.63 эВ при изменении температуры подложки от 303 К до 573 К. Пленки были очень резистивными и демонстрировали *p*-тип проводимости. Установлено, что температура подложки влияет и на удельное сопротивление тонких пленок, значение его уменьшается с ростом температуры.

Тонкопленочные солнечные элементы CdTe были изготовлены методом осаждения металлорганических соединений

из газовой фазы (MOCVD) при атмосферном давлении в атмосфере водорода (то есть без кислорода). Для улучшения характеристик фотоэлектрических солнечных элементов оконный слой был легирован цинком, образуя при этом $Cd_{1-x}Zn_xS$. Фотоэлементы MOCVD–CdTe обычно характеризуются низкой величиной напряжения разомкнутой цепи V_{pc} (620–690 мВ). Отжиг после осаждения на воздухе в течение 30 мин при низкой температуре (443К) способствовал испарению задних контактов, что значительно увеличивало V_{pc} [9].

Полупроводниковые слои CdTe для изготовления солнечных элементов могут быть нанесены сублимацией в закрытом пространстве. Преимуществами этого метода являются высокие скорости осаждения и максимальное использование сырья, что приводит к низким издержкам производства и конкурентоспособным ценам на модули. Для дальнейшего совершенствования технологии производства исследования были выполнены на пилотной установке, которая охватывала все технологические этапы производства солнечных элементов на основе CdTe. Обратный контакт этих устройств не содержал меди. Эффективность солнечных элементов с использованием субстратов ZnO была выше 12 % [10].

Известно, что коэффициент поглощения пленок CdTe достаточно велик, чтобы видимый свет был поглощен в толщину порядка 1 мкм. Высокоэффективные устройства для преобразования солнечной энергии были изготовлены с использованием метода сублимации (CSS), при этом осаждались пленки CdTe толщиной 6–8 мкм. С целью уменьшения толщины пленок CdTe был использован новый подход. На верхнюю часть пленки CdTe, нанесенной методом сублимации, толщина которого составляла 2–3 мкм, осаждался второй слой CdTe методом радиочастотного распыления толщиной 100–200 нм [11]. Целью этого подхода является заполнение пустот, которые имеют тенденцию формироваться, при нанесении тонких пленок CdTe путем сублимации с близкого

расстояния. Используя этот метод получения двойного слоя CdTe, были получены солнечные элементы с эффективностью работы более 15 %. Слой CdTe нанесенный методом CSS обладал *p*-типом проводимости, тогда как слой нанесенный методом распыления был полупроводником *n*-типа. Образование *p-n*-перехода на границах раздела зерен увеличивает их среднее время жизни. Такого же эффекта можно достичь при обработке пленок хлоридами, но этот метод с точки зрения экологии более приемлем и специально разработан для получения очень тонких пленок CdTe (~ 3 мкм) без использования хлоридов кадмия [11].

На стеклянные подложки методом распылительного осаждения были нанесены тонкие пленки CdTe и исследовано влияние термической обработки на их фазовый состав [12]. Для изучения кинетики и механизма процесса до и после обработки пленок хлоридом кадмия использовали высокотемпературную дифракцию рентгеновских лучей *in situ*. Результаты показывают, что процесс диффузии CdCl₂ является доминирующим фактором в механизме рекристаллизации CdTe. Энергии активации плоскостей (111) и (220) были оценены по графику Аррениуса.

Исследованы структурные, оптические и электрические свойства пленок CdTe *p*-типа, нанесенных с помощью распылительного пиролиза на тщательно очищенные стеклянные подложки при 623К в атмосфере N₂ [13]. Свойства пленок были исследованы с помощью XRD, Рамановской спектроскопии, XPS, СЭМ, EDAX и УФ-видимой спектроскопии, были измерены параметры Холла. Структурные исследования CdTe показали образование чисто кубической структуры с размером кристаллитов до 32 нм с преимущественной ориентацией пленок вдоль направлений (311) и (511). Из спектральных данных УФ-видимой области были получены значения прямой запрещенной зоны, которая составила 1.44 эВ для пленок толщиной 3.2 нм. Полученные таким методом пленки можно рассматривать как возмож-

ный вариант получения пленок *p*-типа для изготовления гетеропереходных солнечных элементов.

Авторами работы [14] были изготовлены тонкопленочные диодные фотоприемники на основе CdTe толщиной в три микрона и площадью контакта 0.95 см^2 с использованием радиочастотного распыления в соответствии с типичной процедурой изготовления фотоэлектрического устройства на основе CdTe. Подложкой служило натриево-кальциевое стекло толщиной 3 мм, покрытое слоем оксида олова, легированного фтором (FTO). Тонкий слой CdS был нанесен поверх FTO, а затем поверх него был нанесен слой CdTe. После осаждения полупроводниковых слоев, устройство было подвергнуто этапу высокотемпературного отжига в присутствии хлорида кадмия (CdCl_2). Этот процесс пассивировал границы зерна и резко улучшал производительность устройства. Надо отметить, что слой CdTe в устройстве был как минимум на порядок толще любого другого слоя. Золотые нанокластеры увеличивают производительность солнечных элементов почти на 10 %, это связано с тем, что входящие в его состав частицы золота улавливают излучаемый солнцем свет и переводят его в активную область солнечного элемента. В данной работе в качестве нанокластеров использовали золотую фольгу толщиной в одну, десять и сто микрон, которые облучали источником высокой дозы Ir-192. Процентное усиление сигнала (PSE), обусловленное использованием золотой фольги, в каждом случае сравнивалось с модельным MC-усилением, полученным моделированием, имитирующим экспериментальную установку. На больших расстояниях от границы раздела экспериментальные и смоделированные значения усиления сигнала (УС) были более близки друг к другу по значению. Тесное согласие между экспериментальными и смоделированными результатами УС показывает, что детектор CdTe можно использовать для распределения дозы на границе раздела с применением ионизирующего излучения.

1.2. Химические методы осаждения

CdTe был впервые химически синтезирован французским химиком Марготте в 1879 году, но в качестве жизнеспособного электронного материала этот сплав начал использоваться в 1947 году, когда Фрерихс синтезировал кристаллы CdTe в результате реакции паров Cd и Te в атмосфере водорода и измерил их фотопроводимость. В 1954 году Дженни и Бьюб впервые сообщили, что тонкие пленки CdTe с проводимостью *p*-типа и *n*-типа могут быть получены путем легирования сплава посторонними примесями. Вскоре после этого Крюгер и де Нобель показали, что тип проводимости можно регулировать также путем изменения стехиометрии соединения Cd–Te. Избыток Cd позволяет получить пленки *n*-типа, а избыток Te - *p*-типа проводимости [15].

CdTe является уникальным среди соединений типа II–VI, таких как ZnS, CdSe и HgTe. Он проявляет самое высокое среднее атомное число, наименьшую отрицательную энтальпию образования, самую низкую температуру плавления, самый большой параметр решетки и самую высокую ионность. В электронном виде CdTe демонстрирует амфотерное полупроводниковое поведение, что делает возможным как внутренне, так и внешне допировать CdTe, делая, таким образом, его полупроводником как *n*, так и *p*-типа проводимости. Все эти факторы дополняют его почти идеальная оптическая ширина запрещенной зоны (1.48 эВ) и коэффициент поглощения, делая его одним из ведущих материалов для производства недорогих, высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [16]. Для повышения эффективности работы солнечного элемента на основе тонких пленок CdTe предлагается легировать их селенидом кадмия, что приводит к уменьшению «идеальной» ширины запрещенной зоны. Не смотря на то, что ширина запрещенной зоны CdSe больше, чем ширина запрещенной зоны CdTe, при легировании происходит ее уменьшение за счет

большого оптического изгиба и относительно небольшой для этой системы кристаллической решетки. Было установлено, что минимальная ширина запрещенной зоны сплава $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ может быть уменьшена с 1.48 эВ при $x = 0$ до 1.39 эВ при $x = 0.32$.

Конгруэнтное испарение CdTe облегчает методы осаждения его из паровой фазы, а сравнительно высокие значения давления при сублимации Cd и Te обеспечивают однофазный состав при осаждении в вакууме при температурах выше $\sim 573\text{K}$. Тонкие пленки CdTe могут быть легко получены и электрохимическим методом в результате катодного восстановления из растворов, содержащих ионы Cd и Te благодаря низкой растворимости CdTe .

В действительности, тонкопленочные солнечные элементы в работе обладают более высокой эффективностью по сравнению с традиционными кремниевыми солнечными элементами, потому что тонкопленочные солнечные элементы состоят из нескольких слоев, которые помогают уменьшить потери тока. Когда солнечный свет устремляется к фотоэлементам, фотоны с более высокой энергией будут поглощаться вышележащими слоями фотоэлемента, и наоборот, фотоны с низкой энергией будут поглощаться слоями, лежащими ниже тонкопленочных солнечных элементов и все это приводит к предотвращению потери энергии. Когда спектр света достигает поверхности солнечных элементов, часть энергии фотона будет поглощена и преобразована в электрическую энергию, а часть энергии фотона будет преобразована в тепловую энергию, а оставшая часть будет потеряна [17, 18]. При использовании нескольких слоев поглотителей и буферных слоев, эффективность солнечных элементов в солнечных модулях повышается [19]. Тонкопленочные технологии уменьшают количество материала, необходимого для создания активного солнечного элемента. Большинство тонкопленочных солнечных элементов помещаются между двумя стеклянными панелями

для создания модуля. Поскольку в кремниевых солнечных панелях используется только одна стеклянная панель, тонкопленочные панели примерно в два раза тяжелее панелей из кристаллического кремния [19, 20]. Сравнительные свойства кремниевых солнечных батарей и солнечных батарей на основе Cd–Te приведены в работах [21, 22]. Тонкопленочные солнечные элементы выгодны из-за минимального использования материала при их изготовлении и высокой эффективности их работы. В работе [22] рассматриваются три основных вида тонкопленочных солнечных элементов: аморфный кремний (α -Si), селенид меди–индия–галлия (CIGS), и теллурид кадмия (CdTe). Сделан подробный анализ надежности, стойкости, эффективности работы тонкопленочных солнечных элементов на их основе и затрат, необходимых для их создания. Показано, что солнечные элементы CIGS и CdTe в будущем имеют большие перспективы для производства наземных тонкопленочных устройств.

Благодаря таким свойствам как высокий коэффициент поглощения солнечного света и почти идеальную для солнечного элемента ширину запрещенной зоны (1.48 эВ) тонкие пленки CdTe являются одним из ведущих материалов для производства недорогих, высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов. Тем не менее, использование тонких пленок CdTe при изготовлении устройств преобразования солнечной энергии в электрическую сдерживается из-за относительно низкого напряжения в цепи. Это связано с образованием дефектов в кристаллической решетке или на поверхности пленки при ее синтезе [16]. Повысить эффективность и снизить стоимость солнечных элементов на основе CdTe можно изменив базу устройства. Эффективность работы устройства на базовой основе составила около 15 %, что является довольно низким показателем, а обходится он дороже, чем тонкопленочные солнечные элементы на основе CdTe. Изменить базовые варианты можно:

а) уменьшив толщину переднего контакта путем вставки подходящего буферного слоя, что снижает стоимость. Буферный слой увеличивает морфологию оконного слоя и уменьшает утечку тока [23],

б) выбрав подходящий оконный слой с высокой энергетической щелью и уменьшением его толщины, что увеличивает отклик синей области ячеек и уменьшает поверхностный рекомбинационный ток в оконном слое,

с) использование вставки подходящего нижнего слоя поверхности, которая уменьшает его рекомбинацию,

д) увеличение срока службы легирующих и неосновных носителей абсорбирующего слоя.

Все указанные выше рекомендации позволяют создать устройства по преобразованию солнечной энергии на основе CdS/CdTe, работающие с более высокой эффективностью [24].

Для обеспечения долговременной стабильности оконный материал должен состоять из элементов, которые медленно диффундируют в CdTe, предпочтительно из катионов II группы таблицы Менделеева (например, Zn, Cd и Hg). Несмотря на то, что упомянутые выше соображения служат руководством для выбора широкополосного гетероперехода, было исследовано множество материалов, включая CdS [25-27], ZnO [28] и ZnSe [29]. Изготовленные Боннетом в 1972 году устройства CdS/CdTe, работающие с эффективностью 5–6 %, были не только первыми устройствами по преобразованию солнечной энергии, но и первыми представленными полностью тонкопленочными устройствами.

Тонкие пленки CdTe были получены химическим осаждением в результате реакции между пленками гидроксида кадмия, нанесенными на поверхность стекла и раствором теллура в гидроксиметансульфиновой кислоте [30]. Осаждение проводили погружением гидроксидных покрытий кадмия в щелочной раствор, содержащий соединение теллура, при 278К, который затем нагревали до 343К. В работе

приведено приготовление водного раствора теллура, который остается стабильным длительное время и описаны подробности получения тонких пленок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ на поверхности стекла, что имеет важное значение для успеха процесса. Для приготовления водного раствора теллура в колбу, объемом 250 мл и снабженной обратным холодильником в атмосфере азота добавляют 1 г порошка теллура, 8.5 г гидроксида натрия, 12.5 г гидроксиметансульфиновой кислоты (дегидрат моноватриевой соли), также известный как ронгалит и 50 мл дистиллированной воды. Смесь кипятят с обратным холодильником, энергично перемешивая в атмосфере азота. Реакция прекращается примерно через 45 мин. За это время цвет раствора меняется от темно-фиолетового до слабого розового. Раствор переносится в пластиковую бутылку с плотной крышкой и охлаждают на ледяной бане, что приводит к отделению бесцветных кристаллов. Контейнер выдерживают при температуре 278К до момента его использования. Отжиг пленок при температуре 423К в течение 24 ч приводит к образованию CdTe с высококристаллической кубической структурой, толщиной до ~ 1 мкм. Осажденные пленки CdTe обладали шириной запрещенной зоны, равной 1.51 эВ, но не обладали высокой светочувствительностью.

Тонкие пленки CdTe были получены методом химического осаждения в ванне на поверхности коммерческих стеклянных подложек при температуре 358К из раствора, содержащего 0.1 М ацетат кадмия и 0.02 М TeO_2 [31]. После отжига при температурах 623К, 673К и 723К были исследованы структурные, оптические свойства пленок CdTe и морфологии их поверхности в зависимости от температуры отжига.

Рентгеноструктурный анализ (XRD) показал, что осажденные пленки имеют поликристаллический характер, причем после отжига интенсивности пиков XRD для пленок CdTe значительно увеличиваются. Оптическое поглощение

показывает на наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ, которая после отжига уменьшается до 1.4 эВ. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) установила, что сферические зерна пленок CdTe равномерно распределены по поверхности подложки с отсутствием трещин и со средним размером зерен 250 нм. Пленки, полученные при оптимальных параметрах осаждения, обладали преимущественной ориентацией по плоскости (111).

1.3. Электрохимические методы осаждения

В обзоре авторами [32] описан метод выращивания тонкопленочных солнечных элементов CdS/CdTe. Слои электронного материала обычно растут в трех разных режимах, послынный режим роста, режим роста слоев и кластеров (Странский – Крастанов) и режим роста кластерных образований. Как известно, молекулярно–лучевая эпитаксия, осаждение паров металлоорганических соединений, метод Бриджмена наиболее рекомендуемые методы получения полупроводников высокого качества. Одним из ограничений этих методов является невозможность изготовления макроэлектронных устройств (площадью около 1 м²), таких как фотоэлектрические (PV) панели и устройства отображения большой площади. Для выращивания тонких пленок большой площади (полупроводников) были протестированы и применены такие методы роста, как сублимация в тесном пространстве (CSS), электроосаждение (ED), распыление, распылительный пиролиз и так далее. Были рассмотрены методы, используемые для выращивания тонкопленочных солнечных элементов CdS/CdTe. Среди выделенных технологий электроосаждение является самым простым и легким способом осаждения тонких пленок по сравнению с вакуумным осаждением, для которого требуется очень сложное оборудование, работающее при высоких температурах.

Электроосаждение тонких пленок сплавов Cd–Te проводили из различных электролитов: сернокислого, сернокисло–тарtratного, пропилен карбонатного, аммоний–хлоридного, неводного этиленгликолевого. Наибольшее распространение получил сернокислый электролит. Первые данные о катодном электрохимическом формировании тонких пленок CdTe приведены в работах [33, 34]. Установлено, что из водных растворов, содержащих CdSO_4 , TeO_2 и H_2SO_4 , возможно получение тонких слоев CdTe [33]. Измерением импеданса при различных частотах переменного тока на вращающемся Ni–дисковом электроде изучены условия осаждения CdTe из раствора $\text{CdSO}_4 + \text{TeO}_2$ [35]. По мнению авторов, при смещении потенциала осаждения в сторону отрицательных значений происходит постепенный переход осаждаемой пленки из металлического состояния в полупроводниковый.

Тонкие пленки CdTe были получены под действием лазерного облучения после послойного электрохимического осаждения Cd и Te на поверхность подложки из стекла, покрытого оксидом индия и олова (ITO) [36]. В первую очередь осаждали теллур из–за его более отрицательного значения стандартного потенциала. Для электроосаждения пленки использовали электролизер с двумя отдельными отсеками. Электролит, используемый для осаждения теллура, представлял собой водный раствор, содержащий 1.5M H_2SO_4 и 0.0093M TeO_2 . Осаждение проводили при плотности тока $\sim 3 \text{ mA/cm}^2$ и перемешивании магнитной мешалкой для устранения диффузионных ограничений при электроосаждении теллура. Размер кристаллитов осажденного теллура составил 200 нм. После покрытия подложки теллуrom вторым слоем при тех же условиях осаждали кадмий из сернокислого электролита, содержащего CdSO_4 . Осадки кадмия светло–серого цвета были плохо сцеплены с подложкой, но структура осадков была без следов его оксида с размерами кристаллитов 10–50 нм. Пленки Te/Cd были

установлены на горизонтальном переводном столе и облучены с помощью аргонового лазера. После облучения Ag-лазером (мощность 4 Вт, зеленый цвет) электроосажденный слой превращался в поликристаллический CdTe (размер кристаллов 100 нм) с кубической структурой и шириной запрещенной зоны $\cong 1.5$ эВ.

Электрохимический синтез тонких пленок CdTe и их фотоэлектрохимические характеристики и другие свойства исследованы в работе [37]. Пленки CdTe электроосаждали из раствора $\text{CdSO}_4 + \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH=1.4) в потенциостатическом режиме при потенциалах от -0.2 до -0.65 В (х.с.э.). Пленки, полученные при потенциале -0.4 В (х.с.э.) содержали свободный Te, обладали *p*-типом проводимости и небольшой фоточувствительностью, а пленки, осажденные при более отрицательных потенциалах, обладали *n*-типом проводимости. Зависимость изменения удельной электропроводности и концентрации носителей заряда в пленках с изменением потенциала осаждения проходит через минимум. Изучено влияние термообработки на свойства пленок.

Методом циклической вольтамперометрии на электроде из стеклоуглерода в 0.1М растворе H_2SO_4 исследован механизм электроосаждения и растворения тонких пленок CdTe [38]. Установлено, что механизм образования пленок CdTe зависит от отношения концентраций Cd^{2+} и HTeO_2^+ в растворе. Если это отношение меньше 1:1, CdTe образуется в две последовательные стадии: восстановление Te^{4+} и взаимодействие образующегося Te^0 с ионами Cd^{2+} , адсорбированными на поверхности электрода. При отношении концентраций больше 1:1 CdTe образуется в растворе в ходе реакции между Cd^{2+} с HTeO_2^+ . Точная стехиометрия получаемых пленок регулировалась величиной потенциала электролиза.

Кинетика электроосаждения теллура и теллурида кадмия на поверхности стеклоуглерода исследована также в работах [39, 40]. Авторами работы [40] исследованы особенности электроосаждения CdTe с применением периоди-

ческого тока в серноокислом растворе, содержащем 0.3М H_2SO_4 , 0.1М CdSO_4 и 0.001М TeO_2 , при температурах 293–358 К на вращающемся дисковом Cd–электроде и стеклоуглероде. Показано, что основным фактором, определяющим скорость электроосаждения сплава CdTe, является массоперенос разряжающихся частиц HTeO_2^+ , скорость диффузии регулируется изменением температуры. При температурах 293 К и 385 К коэффициент диффузии HTeO_2^+ равен соответственно $0.4 \cdot 10^{-6}$ и $3.2 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Получение осадка с атомным соотношением компонентов Cd/Te=1:1 достигается при плотности тока $i_k = (2-3)$ $\text{мА}/\text{см}^2$. Установлено, что пленки CdTe стехиометрического состава могут быть получены при приложении периодического тока. Продолжительность времени осаждения и паузы были равны 0.5–1.5 с и 0.5 с соответственно. Предложена математическая модель соосаждения Cd и Te при различных концентрациях HTeO_2^+ в при электродном слое, определены химический состав осадков и другие параметры процесса [40].

Электроосаждение пленок CdTe с применением потенциостатического импульсного метода проведено в работе [41]. Пленки *p*-типа осаждали из раствора $\text{Cd}^{2+} + \text{HTeO}_2^+$ при наложении импульсов потенциала с частотой 50–5000 Гц. Установлено, что с ростом частоты размер зерен в пленках CdTe увеличивается и улучшаются их фотоэлектрохимические характеристики в устройстве.

Для получения CdTe чистотой не менее 99.9975 % электроосаждение было проведено из серноокислых растворов [42]. На электродах из Ni, Ti, нержавеющей стали, Au и стекла, покрытых окислами Zn, Sn и CdS, был получен равномерный осадок CdTe черного цвета высокой чистоты (>99.9995 %), обладающий хорошей адгезией с поверхностью электрода. Установлено, что с ростом концентрации Cd^{2+} в растворе размеры кристаллов осадка CdTe увеличиваются и при концентрациях 0.1 и 3 М составили 0.1 и 1.2 мкм соответственно. Удельное сопротивление пленок CdTe

в темноте в направлении, параллельном плоскости осадка, при температуре 298 К равно $6 \cdot 10^7$ Ом·см, а в перпендикулярном направлении – $8 \cdot 10^4$ Ом·см. Разное значение удельного сопротивления в указанных направлениях объясняется столбчатой структурой пленки CdTe.

Методом вращающегося дискового электрода с кольцом исследован механизм электроосаждения CdTe на Pt–электроде из раствора $\text{CdSO}_4 + \text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [43]. Предложены два механизма образования CdTe: через взаимодействие H_2Te с Cd или при взаимодействии Te^{2-} с Cd^{2+} . Обе эти реакции конкурируют с осаждением чистого теллура, протекающим одновременно с ними, что препятствует получению CdTe стехиометрического состава. Авторами разработаны и предложены условия осаждения CdTe стехиометрического состава.

В американском патенте [44] для изготовления ИК-датчиков на поверхности CdHgTe–электрода электрохимическим способом были осаждены пленки CdTe (400–2000 Å), обладающие относительно высоким сопротивлением, из раствора состава (моль/л) 0.5–1.0 CdSO_4 , 10^{-5} – 10^{-3} TeO_2 , при pH=1.4–3.5, температуре 363К и скорости вращения катода 25–250 об/мин. При значениях потенциалов около –0.2 В (н.к.э.) формируются пленки CdTe, обладающие *p*-типом проводимости (осадок обогащен Te), а при более отрицательных потенциалах (вблизи –1.0 В) осадок обогащен Cd и обладает *n*-типом проводимости. Время электролиза – от 20 мин до 5 ч. Стационарный потенциал пленок стехиометрического состава, измеренный сразу же после прекращения электроосаждения был равен –0.3 В. Перед началом электролиза путем электрохимической обработки на Pt–катоде была проведена очистка электролита от примесей, потенциал выделения которых электроположительнее чем потенциал кадмия.

В другой работе [45] электроосаждение пленок CdTe было проведено на GaAs–электроде для создания гетероперехода, пригодного в качестве фотоэлектрохимического преобразователя.

Интерес к электроосажденным пленкам привел к разработке математической модели процесса осаждения пленок CdTe [46, 47], которая облегчила процесс определения оптимальных условий для получения тонких пленок CdTe стехиометрического состава.

В работах [48, 49] предложено изготавливать солнечные батареи на основе CuInSe₂ и CdTe, установлено, что такие устройства являются источниками недорогой электроэнергии. Коэффициент полезного действия таких батарей на основе CuInSe₂ составил 9.1 % при площади поверхности 40 дм², а батарей на основе CdTe – составил 7.3 % при площади поверхности 5 дм² [49].

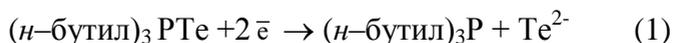
Изменяя состав электролита и режим электролиза на катоде возможно получение пленок с самыми различными формами роста: слоистые, простые и сложные пирамидальные, ребристые, блочные, эпитаксиальные, текстурированные и с различными типами проводимости (*n*- или *p*-тип) [50]. Например, авторам работ [51, 52] удалось получить тонкие пленки CdTe эпитаксиальной структуры, а в работе [53] были получены монокристаллические слои CdTe столбчатой структуры на InTe-электроде. Электрохимический метод эффективен также при получении тонких пленок CdTe "in Situ" [54, 55], т.е. на требуемой подложке, полученные при этом пленки считаются готовыми приборами. Этот метод позволяет изготавливать гетероструктуры на основе халькогенидов, пригодные для преобразования солнечной энергии в электрическую [48, 56–58] и химическую [57–60] энергии.

В работах [56, 59, 61–75] обсуждены некоторые вопросы электроосаждения тонких пленок CdTe из серноокислых электролитов и изучены их физические и фотоэлектрохимические свойства.

Анализируя работы по получению электролитических слоев Cd-Te, приходим к заключению, что в большинстве случаев осаждение их проведено из простых серноокислых

электролитов. Получение сплавов Cd–Te из простых электролитов связано со значительными трудностями, поскольку стандартные потенциалы Cd (–0.402 В) и Te (0.551 В) значительно отличаются. В таких случаях совместное осаждение компонентов проводится на предельном токе более благородного металла. Однако, по данным [76], осадки, полученные на предельном токе, часто имеют порошкообразный вид и плохую адгезию с поверхностью электрода.

Во избежание этих трудностей в некоторых работах для получения качественных слоев CdTe были использованы электролиты, образующие комплексные соединения с основными компонентами, входящими в состав сплава. Так, в работе [77] предложен способ получения пленок CdTe толщиной до 5.4 мкм на Ti–подложке электроосаждением из пропилен карбонатного электролита, содержащего Cd^{2+} и три-*n*-бутилфосфин теллурид, при температуре 373 К. Предполагается, что в этом электролите ион теллура (Te^{2-}) находится в низковалентном состоянии и для его восстановления требуется меньше энергии. Электродный процесс образования CdTe выражается уравнениями 1 и 2:



Показано, что в зависимости от плотности тока и состава электролита отношение Cd:Te в пленках меняется от 0.63 до 1.1. Осажденные пленки были аморфными, но после отжига при 673 К пленки переходили в поликристаллическое состояние и тип проводимости при этом мог быть как *p*–, так и *n*–типа. На фотоэлектроде, изготовленном на основе CdTe *p*-типа проводимости, при потенциале 1.2 В величина фототока составила 0.42 А/дм².

В работе [78] электроосаждение пленок CdTe проведено из аммонийно–щелочного раствора при низких катодных перенапряжениях. Электроосаждение сплавов проводилось

из раствора, содержащего $15 \div 100$ мМ CdSO_4 + $5 \div 20$ мМ TeO_2 + 4M NH_3 + $0.5\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4$, в различных потенциостатических режимах с регистрированием хроноамперограммы. В некоторых случаях для выбора потенциала осаждения предварительно снимали катодные квазистационарные поляризационные кривые. Показано, что однофазный теллурид кадмия может быть получен при низких перенапряжениях в области потенциалов, положительнее равновесного потенциала системы.

В другой работе [79] потенциостатическое катодное электроосаждение CdTe на Pt электроде исследовано при освещении видимым светом в щелочном водном растворе, в котором частицы $\text{Cd}(2+)$ и $\text{Te}(4+)$ растворяются с образованием $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и Te_3^{2-} . Катодная поляризационная кривая при импульсном облучении дает фотоотклик при потенциалах, отрицательнее потенциала осаждения CdTe . Фотоотклик наблюдался при более низких длинах волн, чем ширина запрещенной зоны CdTe . Исследовано влияние освещения на фотопроводимость тонких пленок CdTe .

Для получения тонких слоев CdTe предложен также аммиачно–хлоридный электролит [80, 81]. Методом вольт-амперометрии изучено совместное электровосстановление Cd^{2+} и Te^{+4} на стеклоглеродном электроде из аммиачно–хлоридного буферного электролита при рН 8.4. Определены оптимальные условия электроосаждения пленок CdTe и изучена их структура методом рентгенофазового анализа. Показано, что использование аммиачно-хлоридного буферного электролита с рН 8.4, в отличие от кислых растворов, содержащих 2,2'-дипиридила [82], позволяет практически полностью избежать осаждения элементарного теллура вместе с осадком CdTe .

В работах [83–85] для получения сплавов Cd-Te рекомендуется сернокисло–тарtratный электролит, содержащий (моль/л): $0.002\text{--}0.01 \text{ TeO}_2$, $0.25\text{--}1.0 \text{ CdSO}_4$, $1\text{--}2 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 0.25--

0.75 $C_4H_6O_6$ и 1–2 г/л столярного клея. Определена область потенциалов, при которых на катоде получают осадки очень близкие к CdTe. Установлено, что наиболее сильное влияние на состав катодных осадков оказывает плотность тока и содержание теллура в электролите. С увеличением плотности тока содержание теллура в осадках уменьшается, с увеличением концентрации теллура, наоборот, увеличивается. Рентгенофазовый анализ сплава Cd–Te показал, что осадки, полученные при комнатной температуре были аморфными. После термической обработки при температуре 673 К происходит переход пленок из аморфного состояния в кристаллическое. Изучены электрические свойства тонких пленок Cd–Te [86], определена величина энергии активации, которая составила 1.44 эВ. Полученные осадки обладали как *p*-так и *n*-типом проводимости. Составлены уравнения регрессии для сплава Cd–Te, связывающие состав сплава с параметрами электролиза при осаждении их из серно-кислотно-тарtrateного электролита [84].

Авторы статьи [87] осаждали тонкие пленки CdTe на фольге из Ni из кислых электролитов методом электроосаждения в два этапа. На первом этапе на подложку из Ni-фольги при потенциале –0.3 В наносили первый слой CdTe, который был богат теллуром. Второй слой CdTe был нанесен на поверхность первого слоя при потенциале –0.6 В. Двухслойные тонкие пленки CdTe показывают более высокое значение плотности тока короткого замыкания, что делает их предпочтительнее при применении их в солнечных элементах. Кристалличность такой пленки также усиливается и, как показывает рентген структурный анализ, происходит повышение резкости пиков, соответствующих CdTe. Основным преимуществом получения пленок двухступенчатым способом является широкая и сильная интенсивность поглощения ими видимой части света, что указывает на улучшение фотоэлектрических характеристик этих пленок.

Потенциостатическое электроосаждение пленок теллурида кадмия (CdTe) из щелочного ионного электролита (IL), бутилахлорид метилимидазолия (BmimCl) при температуре 353 К было исследовано в работе [88]. Электроосаждение проводили при потенциале -1.45 В на подложке FTO, анодом служила платиновая проволока (Pt). Изучено влияние субстрата и состава электролитической ванны на морфологию и состав электроосажденных тонких пленок CdTe. Было показано, что гидроксильная поверхность FTO в присутствии кислорода в электролитической ванне способствует трехмерному (3D) зарождению и росту пленки. Механизм трехмерного зарождения и роста приводит к образованию пленок CdTe с высоким содержанием Cd, а пленки не прошедшие через 3D зарождение и рост показали только слой, обогащенный Te. Чистый перенос заряда был обнаружен в слоях CdTe с высоким содержанием Cd.

Примерная циклическая вольтамперограмма электроосаждения пленки CdTe на подложке FTO показана на рис. 1.1. Кривые CV были сняты с использованием потенциостата/гальваностата в электролите бутилхлорид метилимидазолия (BmimCl IL), содержащем 0.2M CdCl_2 и 0.05M TeO_2 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и температуре 353 К.

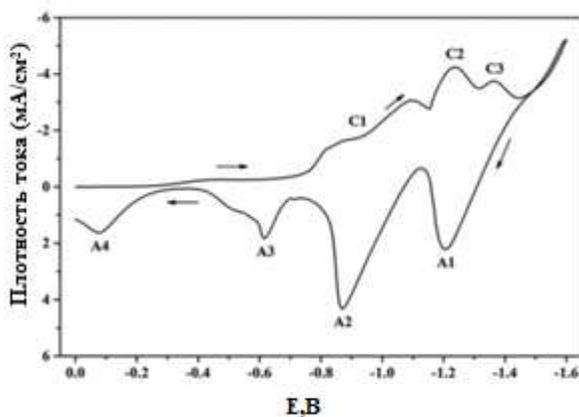


Рис. 1.1. Циклическая вольтамперограмма электроосаждения CdTe на платиновом электроде из электролита: 0.2 М CdCl₂ и 0.05 М TeO₂ в ВmimCl, при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и температуре 353 К [88].

На кривой обнаружено несколько катодных и анодных пиков. Широкий пик тока наблюдается в диапазоне потенциалов от -0.8 до -1.1 В и состоит из двух выделенных пиков. Первый широкий пик, С1 при потенциале - 0.81 В может быть связан с понижением потенциала осаждения (UPD) на поверхности FTO. Пик, появившийся при потенциале -1.1 В возможно образуется в результате сокращения количества не связанной воды, которая присутствует в матрице II.

Второй широкий пик тока С2 появляется при потенциале -1.23 В и соответствует потенциалу, при котором происходит восстановление ионов теллура Te⁴⁺ до элементарного Те. Третий широкий пик тока С3 объясняется снижением содержания Cd на поверхности FTO. На анодной кривой, появление пика А1 связано с растворением 3D-слоя CdTe и излишков Те в осадке. Термическая обработка тонких пленок не влияла на кристаллическую структуру осадков [88].

Электрохимическим методом были получены тонкие пленки CdTe на платиновой подложке из кислого электролита при комнатной температуре (~ 297 К) при потенциале, равном 0.0 В относительно хлорсеребряного электрода [89]. Лимитирующей стадией при осаждении является диффузия ионов к поверхности катода. Влияние потенциала осаждения на состав и свойства полученных осадков было исследовано с использованием методов определения характеристик поверхности, таких как рентгеновская дифракция, и сканирующая электронная микроскопия, а электрические свойства пленок были исследованы измерением емкости (график Мотта-Шоттки). Потенциал осаждения влиял на морфологию и полупроводниковые свойства полученных тонких пленок CdTe. Осажденные пленки обладали *n*-типом проводимости.

Выровненные по вертикали массивы нанотрубок CdTe, обладающие фотоэлектрокаталитической активностью, вы-

ращивали на поверхности наностержней ZnO, осажденных на подложках ИТО электрохимическим методом [90]. Однородные массивы наностержней ZnO с контролируемым диаметром и длиной были впервые выращены на стекле, покрытом ИТО. Средний диаметр такого массива наностержней составляет ~10 нм, а длина ~200 нм. Обнаружено, что после электроосаждения CdTe поверхность ZnO покрывается слоем материала, толщина которого составляет ~105 нм. Скорость осаждения CdTe на верхней поверхности ZnO не являлась постоянной и сам процесс, происходил относительно медленно по сравнению с осаждением на боковой поверхности. В результате обнаруживается частичное покрытие верхней поверхности ZnO, а в центре наностержня остается открытая круглая область диаметром ~50 нм. Анализ такого образца помимо Zn и O показал присутствие Cd и Te с атомным соотношением, близким к 1. Обнаружено, что при травлении ZnO селективно удаляется, приводя к образованию нанотрубок CdTe на подложке ИТО.

В тонких пленках CdTe, электроосажденных из щелочного электролита была впервые обнаружена структура вюрцита (WZ). Щелочной водный электролит, содержал 0.5 М хлорида кадмия, 8 мМ диоксида теллура и 1.5 М нитрилотриуксусной кислоты, pH раствора доводили до 9.8 с помощью гидроксида натрия (NaOH). Нитрилотриуксусная кислота играла роль комплексообразователя для стабилизации ионов кадмия Cd^{2+} . Электрохимическое осаждение были проведено в трехэлектродной ячейке при 353 К с перемешиванием электролита. Рабочим электродом служило стекло, покрытое оксидом цинка, легированного фтором FTO, покрытое сверху пленкой CdS методом химического осаждения, толщиной 120 нм. Перед электроосаждением пленки CdS отжигали при температуре 723 К в атмосфере азота в течение 15 мин. В качестве анода использовали электрод FTO без CdS покрытия, электродом сравнения служил

хлор–серебряный электрод (Ag/AgCl). Некоторые образцы были отожжены в атмосфере азота при температуре 673 К.

Со сдвигом потенциала осаждения в положительную сторону фаза WZ и атомное отношение Te/Cd увеличивались. Тонкие пленки стехиометрического состава осаждались при потенциалах -1.0 В и -1.1 В. Отжиг пленок способствовал фазовому превращению пленок из гексагональной вюрцитной (WZ) структуры в кубическую структуру типа цинковой обманки (ZB). Пленки стехиометрического состава имели хорошую кристалличность, плотную структуру и узкую запрещенную зону. Структура пленки сильно зависела от состава электролита, потенциала осаждения и процесса отжига [91].

Тонкие пленки теллурида кадмия (CdTe) были получены методом электроосаждения на поверхности подложки из относительно недорогой нержавеющей стали 304 с использованием трехэлектродной ячейки при отрицательном потенциале [92]. Сульфат кадмия и диоксид теллура использовали в качестве источников кадмия и теллура соответственно, электролиз проводили из сернокислого электролита при pH 1.8. Тем не менее, для достижения омического контакта между CdTe и сталью, необходимо было в начале процесса осадить на нержавеющую сталь тонкий слой чистого теллура, поверх которого осаждали слой CdTe. На верхнюю часть устройства для увеличения скорости выделения водорода осаждали тонкий слой платины. Были исследованы структурные и морфологические свойства полученных пленок с использованием дифракции рентгеновских лучей (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM) и энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Потенциал осаждения и механизм процесса совместного осаждения были исследованы вольтамперометрическими методами [92].

Пленки CdTe были получены на подложках FTO с помощью электрохимического осаждения из хлоридного элек-

тролита при температуре 353 К при трех различных значениях приложенного потенциала [93]. Осаждение Cd происходит при низких потенциалах на подложке FTO, покрытом тонким слоем Te. Тонкие пленки CdTe были выращены с относительно более высокой скоростью роста, что привело к осаждению пленок с типичной для солнечных элементов толщиной 2.7 мкм при времени осаждения 1 час и потенциале -1.45 В. Рентгенограмма пленок указывает на образование кубической фазы CdTe. Отношение Cd к Te в тонких пленках составило от 0.8 до 2.27 в зависимости от потенциала осаждения. Тонкие пленки стехиометрического состава были получены при потенциале осаждения (-1.45 В). Полученные осадки CdTe обладали p -типом проводимости с шириной запрещенной зоны 1.44 эВ. Фотоэлектрохимическая ячейка выглядела таким образом: тонкая пленка CdTe (0.5 см^2) | $0.1\text{M K}_2\text{S}_x$ (pH=9.2) | Pt (2 см^2) [93].

Прямолинейные одномерные наностержни CdTe были синтезированы методом электроосаждения на поверхности стеклянной подложки, покрытой оксидом индия и олова высокой чистоты [94]. Электроосажденные тонкие пленки были изучены и исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), дифракционной рентгенографии (XRD) и УФ-видимой абсорбционной спектроскопией. Структурные и оптические исследования показали, что пленки обладают сфалеритовой фазой. Устройство на выровненном массиве ИТО демонстрировал отличный фотоответ на видимый свет, который был приписан большому коэффициенту поглощения материала и предполагает высокое качество электронной структуры наностержней.

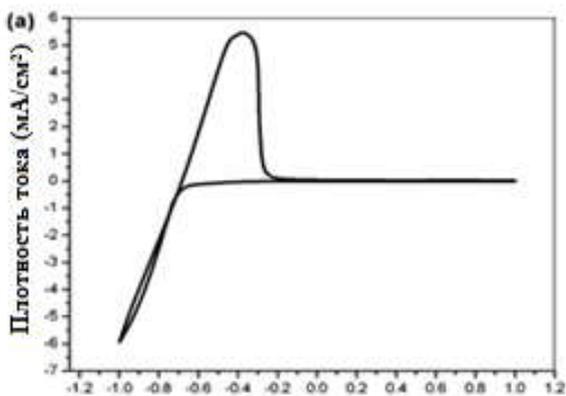
Механизм электроосаждения CdTe в кислотном растворе описывается следующим образом:



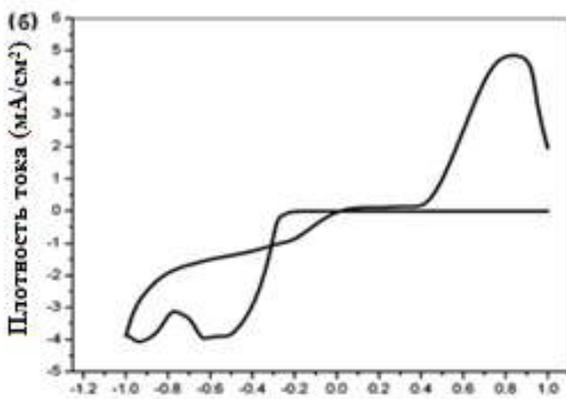


Потенциалы осаждения были определены снятием циклических вольтамперограмм с помощью сканирующего потенциостата. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода.

На рис.1.2. (а) показана циклическая вольтамперограмма осаждения Cd. Согласно рисунку 1.2. (а), ионы Cd^{2+} восстанавливаются до элементарного Cd при потенциале -0.77 В, тем не менее, на поверхности рабочего электрода видимая серебристо-серая пленка появилась только при потенциале около -0.80 В. Электрохимическая реакция процесса восстановления Cd^{2+} , описывается уравнением (5). При обратном ходе кривой происходит окисление элементарного Cd при потенциале около -0.40 В. Циклическая вольтамперограмма осаждения Te показана на рис.1.2. (б). В этом случае характерный видимый черный осадок на подложке ИТО появляется при том же потенциале (около -0.40 В), и на катоде происходит восстановление Te^{4+} до элементарного Te по реакции (4). На рис.1.2 (в) приведена циклическая вольтамперограмма совместного электроосаждения Cd^{2+} с Te^{4+} при тех же условиях, но авторы не смогли определить точное значение потенциала, при котором происходит осаждение массива наностержней CdTe, предложив только диапазон потенциалов, при котором происходит совместное осаждение.



Потенциал, В, по х.с.э.



Потенциал, В, по х.с.э.

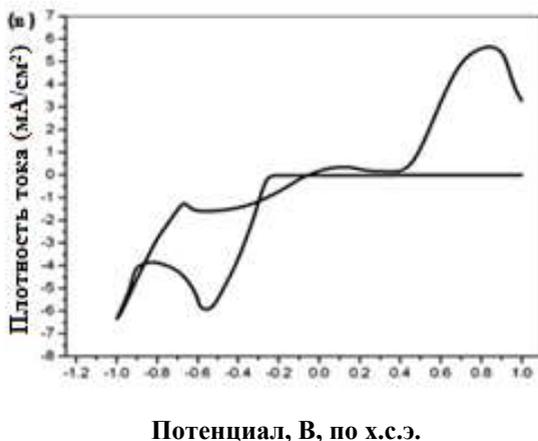


Рис. 1.2. Циклические вольтамперограммы (а) 0.1M Cd^{2+} ; (б) 0.005M TeO_3^{2-} ; (в) $0.1\text{M Cd}^{2+} + 0.005\text{M TeO}_3^{2-}$ при 298 K , $\text{pH } 2$ и скорости развертки потенциала 100 мВ/с , значения потенциалов указаны относительно хлорсеребряного электрода [94].

Модифицированная математическая модель Батлера–Фольмера была разработана для процесса электроосаждения тонких пленок CdTe стехиометрического состава [95]. В этой работе тонкие пленки CdTe были осаждены из кислого электролита, а механизм электроосаждения исследован с помощью циклической вольтамперометрии. Расчетные и полученные экспериментальные данные находились в полном согласии. Осажденные тонкие пленки CdTe обладали p -типом проводимости из-за дефицита кадмия. Пленка, отожженная при 623 K , обладала кристаллической структурой, но после отжига происходит преобразование типа проводимости из-за перераспределения дефектов. Преобразованный тонкий слой CdTe обладает меньшим удельным сопротивлением, n -типом проводимости и высокой эффективностью работы.

Квантовые по размеру тонкие пленки CdTe были синтезированы электрохимическим методом на подложках Au (111) при низких потенциалах осаждения из кислого водного электролита, содержащего CdSO_4 и TeO_2 как источники

кадмия и теллура соответственно. Электроосажденные тонкие пленки были охарактеризованы сканирующей туннельной микроскопией (STM), атомно-силовой микроскопией (AFM), сканирующим электронным микроскопом (SEM), энергодисперсионной спектроскопией (EDS), рентгеновской дифракцией (XRD), УФ абсорбционной спектроскопией [96]. Методом циклической вольтамперометрии установлен потенциал, при котором происходит совместное осаждение кадмия с теллуrom и его механизм. Анализ вольтамперометрических исследований показал, что электроосаждение CdTe происходит в две стадии. Установлено, что рост пленок происходит через образование нескольких слоев, вначале происходит рост сферических наночастиц на оверлей, затем пленка продолжает расти, образуя гладкие сферические кристаллиты CdTe. Состав и морфологию пленок можно контролировать путем выбора потенциала осаждения.

Авторы [97–99] выращивали наностержни CdTe на больших проводящих поверхностях простым электрохимическим методом в сочетании с литографическим рисунком. Значение фототока, на вертикально выровненных массивах наностержней CdTe выращенных таким методом было выше, чем на тонкой электроосажденной пленке CdTe, что делает эту технологию приемлемой для создания миниатюрных устройств, работающих с высокой эффективностью. Этот метод будет особенно полезен для изготовления солнечных элементов, поскольку эффективность солнечных элементов сильно зависит от материалов, выбранных для поглощения солнечного излучения и от их конструкции. Кроме того он предоставляет широкие возможности для изучения влияния каждого внешнего параметра, таких как диаметр наностержня, плотность упаковки массива, форма и морфология осадков на производительность устройства. Основным требованием для этого метода является встроенные наноэлектроды, которые можно получить с помощью

литографии на любой проводящей поверхности, включая гибкие подложки. Наносферная фотолитография (NPL) является рентабельным, воспроизводимым и масштабируемым методом, позволяющим создать однородные шаблоны за один прием на больших площадях, а сочетание наносферной фотолитографии и электроосаждения делает этот метод синтеза очень привлекательным при ее крупномасштабной реализации [97].

В работе [100] для получения теллурида кадмия (CdTe) методом электроосаждения использовали двухэлектродную электролитическую ячейку. В такой электролитической ячейке в качестве рабочего электрода использовали стеклянную подложку, покрытую оксидом олова, легированного фтором, а в качестве вспомогательного электрода использовали углерод чистотой 99.99 %. Электролит содержал реагенты аналитической чистоты 1.25 моль/л CdSO_4 и 1.0 ммоль/л TeO_2 , которые служили источниками кадмия и теллура. Катодное осаждение проводили при потенциалах $-1.30\div -1.37$ В, при постоянном перемешивании электролита со скоростью 60 об/мин и температуре 338 К. После термообработки образцов в течение 10 минут при температуре 673 К в атмосфере воздуха были определены свойства тонких пленок CdTe на основе исследований их оптического поглощения, рентгеновской дифракцией и сканирующим электронным микроскопом. Результаты исследований показали, что тонкие пленки CdTe могут быть успешно осаждены в диапазоне катодного потенциала $-1.34\div -1.35$ В и при рН электролита, равном 2.2 с использованием двухэлектродной электролитической ячейки.

Тонкие пленки CdTe были получены авторами [101] также с использованием 2-электродной ячейки из кислого водного электролита, содержащего $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и TeO_2 на подложках из стекла, покрытого оксидом олова. Были определены две области потенциалов осаждения для выращивания слоев CdTe, обладающих как *p*- так и *n*-типами

проводимости. Результаты, полученные при оптическом поглощении, показывают, что ширина запрещенной зоны слоев CdTe не обработанных хлористым кадмием находятся в диапазоне от 1.50 до 1.54 эВ, тогда как ширина запрещенной зоны обработанных пленок была несколько ниже и составила от 1.46 до 1.51 эВ. Установлено, что тонкие слои CdTe *p*- и *n*-типа проводимости осаждаются в интервале катодного потенциала -1247÷-1258 мВ, имеют столбчатую структуру, а размер зерен составил 110–430 нм.

В работах [102-105] CdTe синтезировали методом электроосаждения с использованием двухэлектродной ячейки. Установлено, что проведение синтеза при более низких потенциалах на катоде осаждались пленки, обладающие *p*-типом проводимости, а при более высоких катодных потенциалах полученные пленки обладали *n*-типом проводимости. Тонкие кристаллические пленки CdTe стехиометрического состава осаждались при потенциале -1.576 В. Исследование пленок дифракцией рентгеновских лучей показало, что при потенциале ниже -1.576 В пленки CdTe обогащаются Te, а при потенциалах выше -1.576 В осаждаются пленки богатые Cd. Тонкие пленки CdTe стехиометрического состава после термообработки на воздухе показывают высокую степень кристалличности с преимущественной ориентацией (111). Кристалличность и морфология электроосажденных слоев CdTe после термообработки улучшается за счет увеличения размера зерен кристаллов, что способствует повышению эффективности работы устройства.

Авторы [106] синтезировали тонкие пленки с помощью двухэлектродной (2Е) и трехэлектродной (3Е) ячеек. Результаты, представленные в этой работе, позволяют сделать следующие выводы:

- Обе ячейки 2Е и 3Е позволяют получить слои CdTe с одинаковыми структурами. Структура CdTe является поликристаллической, с кубической кристаллической структурой с предпочтительной ориентацией (111). Единственная

разница в работе этих двух ячеек заключается в том, что при использовании двухэлектродной ячейки 2Е скорости роста пленки выше, чем при электроосаждении в ячейке 3Е.

- Морфологии слоев CdTe полученных в обоих ячейках очень похожи. В осажденных слоях подложка FTO покрыта крупными агломератами CdTe, состоящими из мелких кристаллитов. Размеры кристаллитов варьируются от 20 до 65 нм, что было определено с помощью рентгеноструктурных исследований. После термообработки эти кристаллиты сливаются в крупные кристаллы размером в несколько микрон. В обоих случаях тонкие пленки CdTe содержат элементарный Te в составе осадков или в поверхностном слое. Термическая обработка удаляет этот избыток Te и делает материал близким к стехиометрическому составу. Установлено, что обогащение теллуром плохо влияет на работу устройств, в то время как пленки стехиометрического состава или обогащенные кадмием (CdCdTe) способствуют повышению производительности устройства.

- Обе системы 3Е и 2Е позволяют выращивать слои CdTe как *p*- так и *n*-типа проводимости. При избытке Te пленки обладают *p*-типом проводимости, а избыток Cd делает осадки CdTe с *n*-типом проводимости. Оба метода дают возможность получать пленки высокой кристалличности, стехиометрического состава с шириной запрещенной зоны, которая для пленок стехиометрического состава была равна 1.45 эВ, что по значению близко к запрещенной зоне объемного образца CdTe.

Для исследования процесса осаждения отдельного компонента (Cd) и соединения CdTe были успешно использованы циклическая вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия [107]. Оба метода дали информацию о механизме и потенциалах осаждения и растворения как отдельных компонентов сплава Cd–Te так и самого сплава. При осаждении Cd наблюдался только один пик восстановления/окисления, соответствующий паре Cd^{2+}/Cd .

Циклическая вольтамперометрия показала, что с увеличением скорости развертки потенциала происходит смещение потенциала катодного пика к более отрицательным значениям. Соответственно, на анодных ветвях также зафиксировано смещение пика потенциала, соответствующего анодному растворению в положительную сторону. Такое поведение присуще скорее всего квазиобратимым процессам осаждения/растворения ионов Cd с определенной степенью необратимости. Уменьшение концентрации Cd^{2+} в электролите приводит к значительному снижению как катодных, так и анодных пиков. Более сложную форму имели циклические вольтамперные кривые совместного осаждения ионов Cd^{2+} и Te^{4+} в ионной жидкости. Переход тока наблюдался на катодных ветвях в области потенциалов $-1.15 \div -1.45$ В, что указывает на типичный процесс нуклеации. Кроме этого, с увеличением скорости развертки потенциала перенапряжение зародышеобразования увеличивалось. Авторами были исследованы также электрические свойства свежесозаженных пленок CdTe.

В работе [108] пленки CdTe были получены из водных растворов методом электроосаждения на проводящих стеклянных подложках, покрытых оксидом олова, легированного фтором (FTO). При проведении электроосаждения с высокими концентрациями компонентов в качестве источников ионов кадмия и теллура использовали $CdSO_4$ и TeO_2 , а при низких концентрациях компонентов серноокислый кадмий заменяли хлористым кадмием ($CdCl_2$). Электролиз проводили в потенциостатическом режиме при температуре электролита ~ 343 К и $pH\ 2.00 \pm 0.02$, анодом служил чистый графитовый электрод, а электродом сравнения насыщенный каломельный электрод. Диапазон потенциалов осаждения определяли снятием циклических вольтамперометрических измерений. Циклическая вольтамперограмма показала, что тонкие пленки CdTe осаждаются при катодном потенциале от -400 мВ до -725 мВ по насыщенному каломельному

электроду. Определены оптимальные условия получения качественных тонких пленок CdTe: время осаждения 5 часов, температура электролита ~343 К и потенциал осаждения – 600 мВ. Электрические, оптические, структурные и морфологические характеристики тонких пленок CdTe в осажденном и отожженном состоянии были исследованы с помощью фотоэлектрохимических исследований, методами УФ–видимой спектрофотометрии, рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Пленки, выращенные в этих условиях, имели толщину ~ 1.6 мкм и кубическую структуру с предпочтительной ориентацией роста вдоль плоскости (111). Полученные образцы были подвергнуты процессу термообработки при 673 К в течение 10 минут.

Пленки CdTe после термообработки были преобразованы из *n*-типа в *p*-тип. Оптическое пропускание как для осажденных, так и для отожженных образцов CdTe составляло около 60 % для длин волн, превышающих 850 нм. УФ–видимые спектрометрические измерения слоев CdTe показали, что ширина запрещенной зоны как у осажденных, так и у отожженных образцов была равна 1.45 ± 0.02 эВ, что демонстрирует наличие у этих пленок оптических свойств, необходимых для изготовления солнечных элементов CdS/CdTe.

Авторами [109] исследовано влияние потенциала электроосаждения и термообработки на свойства пленок CdTe, нанесенных на подложки CdS/ITO. Чтобы упростить обработку и устранить потенциальный источник примесей, электроосаждение проводилось в 3–х электродной ячейке. Нанокристаллические пленки CdTe кубической структуры цинковой обманки были получены при потенциалах $-0.6 \div -0.62$ В и -0.65 В (значения потенциалов даны относительно х.с.э.). С увеличением потенциала осаждения увеличивалось содержание Те в осадках и размер зерен образцов. Однако после термической обработки роста зерен и наличия свободного Те в

осадках не наблюдалось, особенно это было присуще для пленок, полученных при потенциале -0.62 В. Таким образом авторы делают вывод, что термическая обработка необходима для улучшения стехиометрии и качества пленки, что в свою очередь повышает эффективность работы солнечных элементов CdTe/CdS. Структурный анализ показал, что пленка CdTe, имела высокое качество кристаллов и высокую ориентацию по плоскости, прямую запрещенную зону, равную примерно 1.44 эВ. После изготовления солнечного элемента были исследованы характеристики преобразования фотоэлектрической энергии при освещенности 100 мВт/см², эффективность устройства при этом составила 9% [109].

Тонкие пленки CdTe, используемые в качестве основного материала для поглощения фотонов в солнечных элементах, были получены методом электроосаждения из водного электролита, содержащего 10 mM CdCl₂ в качестве источника ионов Cd и 10 mM Na₂TeO₃ в качестве источника ионов Te, в течение 120 секунд при комнатной температуре и постоянном катодном потенциале -0.85 В [110]. Значение pH раствора при осаждении доводили до 2.0 добавлением HCl. Было определено, что полученные тонкие пленки CdTe имели толщину 140 нм и обладали *p*-типом проводимости. Оптические исследования показали, что ширина запрещенной зоны пленки CdTe была равна 1.47 эВ. Известно, что солнце излучает наибольшее количество фотонов в диапазоне от 1.2 эВ до 2.0 эВ. Таким образом, полученная пленка CdTe может быть использована в качестве поглотителя в солнечных элементах при преобразовании солнечной энергии в электрическую. Анализ EDX показал, что пленка содержит 52% Cd и 48% Te.

Авторы [111] методом электроосаждения получили CdTe из электролитической ванны, содержащей 0.1 M Cd²⁺ + 0.005 M Te⁴⁺, в течение получаса, при потенциале -800 мВ, pH 2.5 и температуре 323 К на поверхности стеклянной подложки, покрытой ITO. Спектр пропускания электрооса-

жденного CdTe наблюдался при толщине 830 нм. Ширина запрещенной зоны составила 1.51 эВ, т.е. электроосажденные тонкие пленки CdTe имели меньшую ширину запрещенной зоны, чем CdSe. Наибольшая эффективность фотоконверсии устройства составила 9.6 %.

Основной целью работы [112] являлось приготовление гибридного солнечного элемента CdTe с электропроводящим полимерным полипирроловым обратным контактом (PP), электроосажденным в неводной среде. Электроосаждение было проведено при различных значениях потенциала. Установлено, что интенсивное облучение светом облегчает формирование однородного и адгезивного слоя полипиррола на CdTe, снижает значения потенциала осаждения и дает возможность покрывать только фотоактивную часть слоя CdTe. Предварительное травление CdTe нитрофосфорной кислотой улучшает качество обратного контактного слоя полипиррола. Полученные в неводном растворе ацетонитрила гибридные структуры стекло /ITO/SnO₂/CdS/CdTe/полипиррол, демонстрируют более высокую эффективность фотопреобразования по сравнению с аналогичными гибридными структурами, осажденными в водной среде. Адгезия слоев полипиррола, нанесенных из раствора ацетонитрила выше, чем слоев полипиррола, нанесенных в водной среде. Самую высокую эффективность показывает солнечный элемент CdTe с задним контактом полипиррола, эффективность фотопреобразования которого составила около 11 %, а активная площадь подготовленных гибридных структур меньше 1см².

Изучено влияние потенциала на структуру, морфологию и оптические свойства нанокристаллических тонких пленок CdTe, полученных электроосаждением из кислого сульфатного водного электролита [113]. Тонкие пленки CdTe с кристаллической кубической структурой, почти стехиометрического состава без избытка Te в осадке были получены при потенциале электроосаждения -0.62 В по хлор-серебряному электроду (х.с.э.). После отжига были изучены

свойства пленок CdTe с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD), спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной рентгенографии и спектроскопии UV-Vis. Характеристическая кривая J–V солнечного элемента CdTe/CdS была исследована при интенсивности освещения 100 мВт/см^2 . Было измерено напряжение разомкнутой цепи солнечного элемента, изготовленного на основе пленки CdTe, величина ее составила $V_{\text{рц.}} 0.73 \text{ В}$, плотность тока короткого замыкания была равна $J_{\text{кз.}} 20 \text{ мА/см}^2$, коэффициент заполнения 50% , ширина запрещенной зоны была равна 1.44 эВ , а эффективность работы устройства (η) 9% [113].

Также тонкие пленки теллурида кадмия (CdTe) были получены методом электроосаждения из водной электролитической ванны, содержащий хлорид кадмия (CdCl_2)· H_2O и диоксид теллура (TeO_2) [114]. Оптимальный катодный потенциал осаждения осадков в трехэлектродной ячейке был равен -698 мВ относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.). Структурный анализ показал, что тонкие пленки имеют поликристаллическую структуру. Удельное электрическое сопротивление осажденных слоев было равно $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Результаты, полученные при оптическом поглощении, показывают, что ширина запрещенной зоны для сплава CdTe составила $(1.48\text{--}1.52) \text{ эВ}$, но после термической обработки это значение уменьшается до $(1.45\text{--}1.49) \text{ эВ}$.

В работе [115] предлагается проводить электроосаждение CdTe в двухэлектродной ячейке из водного электролита, содержащего тетрагидрат нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и оксид теллура (TeO_2) в качестве источников кадмия и теллура соответственно. На основании исследований было установлено, что CdTe стехиометрического состава осаждается при катодном потенциале, равном -1370 мВ . Результаты SEM указывают на рост размера зерен после термообработки с увеличением размеров кристаллитов и образованием крупных зерен в диапазоне $300\text{--}2000 \text{ нм}$. Исследование оптиче-

ского поглощения пленок позволили определить ширину запрещенной зоны их, которая была равна 1.45–1.50 эВ.

Тонкие пленки теллурида кадмия (CdTe) были получены электроосаждением на подложках из стекла, покрытого слоем оксида олова легированного фтором (FTO) с использованием упрощенной двухэлектродной ячейки из кислых водных электролитов, содержащих $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и TeO_2 . Электролиз проводили при комнатной температуре, pH полученного электролита доводили до 2.00 ± 0.02 с помощью азотной кислоты или гидроксида аммония (NH_4OH). Установлено, что совместное осаждение кадмия с теллуrom с образованием тонкой пленки CdTe начинается при потенциале ~ -1100 мВ и продолжается до потенциала ~ -1400 мВ. При потенциалах выше -1400 мВ, катодный ток быстро увеличивается, что может быть связано либо с образованием Cd-дендритов, либо происходит выделение газообразного водорода.

Были определены две области потенциалов, при которых осаждаются слои CdTe *p*- и *n*-типа. Слой CdTe, осажденный при катодном потенциале -1.253 мВ был стехиометрического состава. Отклонение от этой стехиометрической точки приводит к образованию осадков с высоким содержанием Te или Cd, что приводит к образованию тонких пленок *p*-типа и *n*-типа соответственно. Рентгеноструктурные исследования показали, что электроосажденные слои CdTe являются поликристаллическими с кубической кристаллической структурой. Результаты, полученные при исследовании оптических свойств пленок позволили определить ширину запрещенной зоны электроосажденной пленки CdTe, которая находилась в диапазоне от ~ 1.50 до ~ 1.54 эВ, термообработка пленок и нанесение слоя CdCl_2 приводит к снижению значения ширины запрещенной зоны и ее значение колеблется от ~ 1.46 до ~ 1.51 эВ [116].

Вертикально выровненные массивы наностержней CdTe были успешно выращены с помощью простого одностадийного метода электроосаждения, а затем внедрены в слой окна

CdS для формирования новой трехмерной (3D) гетероструктуры на гибких подложках [117]. Равномерный рост вертикальных наностержней CdTe высокой плотности был получен при потенциале осаждения -0.5 В и рН 2. Уменьшение значения потенциала осаждения или снижение рН могут привести к неравномерной и зернистой морфологии поверхности с некоторыми дендритами, вызванными избытком Те.

Матрицы CdTe имеют преимущественную ориентацию плоскостей, перпендикулярную подложке и демонстрируют лучшую электропроводность, что способствует транспортировке заряда. По сравнению со стандартным плоским солнечным элементом, солнечный элемент с трехмерным гетеропереходом демонстрирует лучшие фотоэлектрические характеристики, что объясняется его повышенной оптической поглощающей способностью, увеличенной площадью гетероперехода и улучшенным переносом носителей заряда. Фотоэлектрические свойства трехмерного гетеропереходного солнечного элемента и простой электрохимический способ его получения довольно привлекательны для крупномасштабного изготовления других наноструктурированных устройств преобразования солнечной энергии, а полученные поликристаллические пленки могут быть успешно использованы в фотовольтаических ячейках для превращения солнечной энергии в электрическую взамен дорогостоящих твердотельных батарей.

Авторами [118] были получены нанопроволоки CdTe электрохимическим осаждением внутри ионных нанопористых мембран и были измерены их электрические свойства и нелинейные вольтамперные характеристики. Значительное увеличение тока, наблюдаемое при покрытии поверхности нанопроволоки тонким слоем полимера, объясняется пассивацией поверхности нанопленки во время процесса.

В работе [119] приведены данные о влиянии условий электроосаждения на структурные, оптические и фотоэлектрические свойства тонких пленок CdTe, нанесенных

электрохимическим методом из водного кислого раствора с низким отношением концентраций ионов Cd^{2+} к ионам Te^{4+} . В качестве источника ионов теллура вместо обычно используемого TeO_2 использовался хорошо растворимый в воде Na_2TeO_3 . Катодное осаждение CdTe проводили при разных потенциалах из растворов, с различными концентрациями ионов кадмия и теллура. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали образование на поверхности электрода наряду с CdTe некоторого количества оксидов теллура и кадмия. Осадки CdTe наилучшего качества, не содержащие TeO_2 , осаждались из электролита с избытком ионов Cd^{2+} при потенциале -0.65 В относительно насыщенного каломельного электрода. Рентгеноструктурные исследования выявили поликристалличность осадков ориентированной кубической (111) формы. Ширина запрещенной зоны пленок CdTe , полученных при различных условиях синтеза, были равны от 1.36 до 1.6 эВ. Предварительные фотоэлектрохимические исследования показали, что изменение потенциала осаждения, а также состава электролита приводит к образованию пленок CdTe p - или n -типа. Пленки n -типа формировались из электролита при отношении концентраций ионов $\text{Cd(II)}/\text{Te(IV)}$, равным 5:1 и потенциалах осаждения: -0.45 В и -0.65 В, а CdTe p -типа осаждались из электролита при отношении концентраций $\text{Cd(II)}/\text{Te(IV)}$ 1: 1 и при потенциале -0.45 В.

Исследовано влияние температуры ионного осаждения тонких пленок CdTe в двухэлектродном электролизере [120]. Были исследованы структурные, оптические, морфологические, композиционные и электронные свойства полученных пленок в зависимости от температуры электролита. Все гальванические тонкие пленки, осажденные при различных температурах электролита, имели поликристаллическую кубическую структуру с предпочтительной ориентацией вдоль плоскости (111). Изучение структурных свойств показало, что при увеличении температуры осаждения от 328 К до 358 К коли-

чество кристаллитов на единицу площади уменьшалось с 1.91×10^{12} до 0.35×10^{12} см⁻². Оптические свойства показывают, что осажденные слои обладали шириной запрещенной зоны в диапазоне от 1.51 ± 0.03 эВ до 1.48 ± 0.02 эВ. Анализ состава осадков показал, что в тонкой пленке, осажденной при температуре 358 К присутствуют Cd и Te в соотношении 1:1. Фотоэлектрохимические измерения показывают, что пленки CdTe, осажденные при 358 К демонстрируют *p*-тип, а пленки полученные при 348 К и ниже обладали *n*-типом проводимости. Эти результаты подчеркивают важную роль температуры электролита при электроосаждении. Помимо всего прочего, двухэлектродная система позволяет устранить загрязнение электролита, происходящего из-за электрода сравнения, и обеспечивает возможность получения электрохимическим методом тонких пленок, пригодные для изготовления фотоэлектрических материалов при более высоких температурах, высокого качества и с улучшенными свойствами.

В работе [121] приводится сравнение структурных и оптических свойств электроосажденных пленок теллурида кадмия, выращенных на поверхности тонких пленок сульфида кадмия, полученных двумя различными методами: импульсным магнетронным напылением при постоянном токе и химическим осаждением. Пленки были охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и спектрофотометрии.

Характеристики сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показали, что на микроструктуру пленки CdTe влиял метод осаждения, использованный для получения основной тонкой пленки CdS. Размеры кристаллитов тонких пленок CdTe, нанесенных на CdS химическим осаждением были более крупными по сравнению с пленками, выращенными на напыленном слое CdS. Измерение толщины пленок показало, что

подложка оказывает существенное влияние на скорость роста CdTe. Скорость осаждения CdTe, выращенного на напыленном слое CdS была в 3 раза выше скорости его осаждения на поверхности химически осажденного CdS. Установлено, что материал, нанесенный на CdS, полученный напылением обладал шириной запрещенной зоны в 1.41 эВ, а, ширина запрещенной зоны пленок CdTe, нанесенных на химически осажденный CdS составила 1.46 эВ, т.е. ширина запрещенной зоны увеличилась.

Солнечные элементы CdTe могут снизить расходы на электроэнергию, если напряжение разомкнутой цепи выше, чем 1 В без значительного снижения тока. Однако за последние десятилетия не удалось получить тонкие пленки CdTe, которые при использовании их в солнечных элементах обладали бы напряжением разомкнутой цепи выше 800–900 мВ. Это значение ниже, чем в солнечных элементах на основе GaAs, хотя GaAs имеет меньшую ширину запрещенной зоны. Для увеличения времени жизни солнечного преобразователя на основе монокристаллического CdTe авторы работы [122] предлагают легировать его элементами V группы, что делает время жизни этих преобразователей сопоставимыми со временем жизни преобразователей на основе GaAs. Осаждение на поверхности CdTe нанокристаллических слоев CdS не способствует образованию идеальной поверхности устройства, а дефекты решетки составляют 10 %. Но это не только не повреждает поверхность CdTe, но благодаря этим дефектам устройство демонстрирует превосходные свойства транспортного перехода. Полученные результаты позволяют изготавливать солнечные элементы CdTe с напряжением холостого хода больше, чем 1В.

Даниэль Ламб и др. изготовили тонкопленочную солнечную батарею из теллурида (CdTe), нанесенного методом

металл-органического химического осаждения из газовой фазы на космическое стекло¹, легированное церием.

Толщина пленок была равна 100 мкм. Структура субстрата, показанная на рис. 1.3., была получена путем нанесения прозрачного слоя из оксида цинка легированного оксидом алюминия на тонкопленочные солнечные элементы на основе теллурида кадмия (CdTe), осажденных на гибкое и устойчивое космическое стекло.

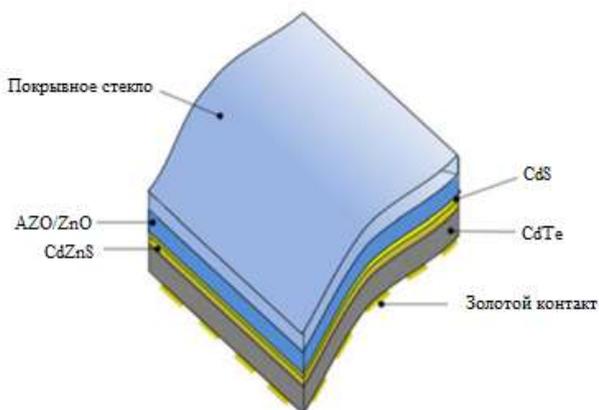


Рис. 1.3. Поперечное сечение гибкой тонкопленочной структуры CdTe, осажденной на поверхность космического стекла. [123]

Эффективность преобразования устройства составила 12.4 %. Признаком пригодности этой клеточной структуры для космических целей была ее устойчивость к экстремальному тепловому удару в 20 циклов от 353 К до 107 К, при этом признаков расслаивания и ухудшения фотоэлектрической производительности его не наблюдалось [123].

1.4. Магнетронные методы осаждения

¹ Стекло, используемое при изготовлении иллюминаторов космического корабля

Магнетронный метод осаждения хорошо подходит для осаждения очень тонких слоев сплавов и дает относительно небольшой размер зерен, что также способствует высокой производительности солнечных элементов. Методом магнетронного распыления были изготовлены тонкие пленки как CdS, так и CdTe на натриево-кальциевом стекле, толщиной 3 мкм [124]. В работе описывается исследование магнетронного распыления для изготовления очень тонких пленок CdTe. Самые тонкие пленки имели толщину CdTe 1 мкм, 0.5 мкм и 0.3 мкм и работали с эффективностью 12 %, 9.7 % и 6.8 % соответственно.

Для изготовления тонкопленочного преобразователя на основе CdTe тонкие пленки его были осаждены методом магнетронного распыления с использованием плазмы высокой плотности ($\sim 5 \text{ mA/cm}^2$). Способ получения тонких пленок магнетронным распылением позволяет избежать последующей высокотемпературной обработки их. Стекло, которое используется в структуре устройства, обычно имеет толщину в несколько миллиметров, через него освещается *p-n*-переход и все слои устройства. В качестве прозрачной проводки использовали оксид олова, легированный фтором (FTO). Это обеспечивало низкое сопротивление листа, высокую пропускную способность и создает хороший контакт со слоем сульфида кадмия. Слой сульфида кадмия *n*-типа в этой структуре часто называют слоем окна. Его толщина сводится к минимуму, чтобы пропустить свет через слой абсорбента CdTe. Толщина слоя теллурида кадмия была равна 2 мкм, что позволяет поглощать практически весь падающий свет. В качестве металлического контакта, в этом исследовании был использован Cu/Au [125].

Известно, что плотность дефектов упаковки у необработанных пленок CdTe довольно высока, и устранить их можно перекристаллизацией с помощью CdCl₂. В статье [126] сообщается об экспериментах с использованием магнетронного распыления CdTe с последующей перекристал-

лизацией их при участии CdCl_2 . Процесс перекристаллизации начинается при очень низких концентрациях CdCl_2 (0.06 % и 0.03 % CdCl_2 , растворенного в метаноле). При этом происходит частичная перекристаллизация, причем процесс происходит на границе раздела CdS/CdTe , а не на поверхности слоя CdTe .

При нанесении тонких пленок CdS и CdTe импульсным магнетронным распылением для создания замкнутого магнитного поля и усиления плотности плазмы до $\sim 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ система была оснащена четырьмя линейными магнетронами, которые располагались таким образом, чтобы каждый магнетрон, расположенный по соседству был противоположной полярности [127, 128]. Слои CdS стехиометрического состава были нанесены на стекло TEC15 при комнатной температуре. Эксперименты показали, что напряжение в тонких пленках CdTe , возникающее при осаждении магнетронным напылением, можно регулировать путем изменения давления рабочего газа и температуры подложки [129]. Пленки, осажденные при 473К, обладали наименьшим напряжением.

Пленки оксида цинка, легированные магнием (MZO), были предложены в качестве прозрачного буферного слоя для тонких пленок CdTe в солнечных элементах [130]. Пленки наносились радиочастотным магнетронным напылением.

Ширина запрещенной зоны буферных слоев MZO для солнечных элементов на основе CdTe контролировалась путем изменения температуры стеклянной подложки. Ширина запрещенной зоны устройства с буферным слоем MZO, нанесенным при температуре 573К, составила 3.70 эВ, а средняя эффективность работы была равна 12.5 %, причем самая высокая эффективность составила 13.3 % (рис.1.4.).

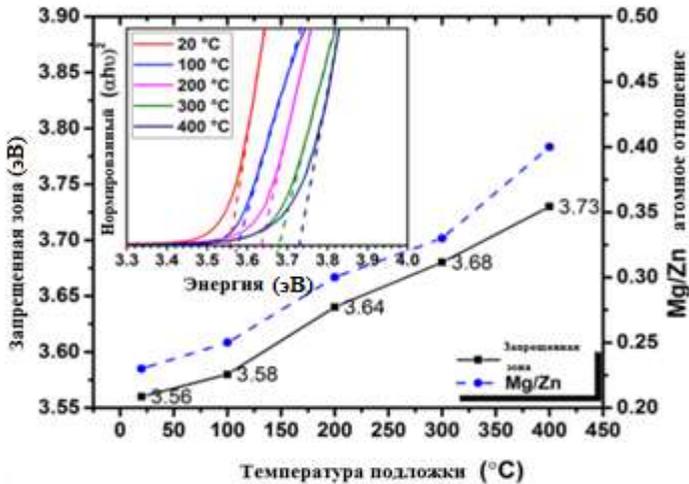


Рис. 1.4. Изменение ширины запрещенной зоны пленок MZO, осажденных на стекле при различных температурах подложки с графиком Таука, представленным на вставке. Синим цветом отмечены атомные отношения Mg/Zn в пленках MZO [130].

Ширина запрещенной зоны пленки, была оценена графически с использованием графика Таука и показала, что изменение температуры подложки от 20°C до 400°C приводит к увеличению ширины запрещенной зоны почти на 0.2 эВ, с 3.56 до 3.73 эВ (рис.1.4.). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для определения соотношения Zn/Mg в различных пленках. С повышением температуры наблюдается явное увеличение содержания Mg в осадках, что также способствует увеличению ширины запрещенной зоны (рис.1.4.). При высоких температурах свободный Zn испаряется с поверхности горячей подложки, значительно снижая при этом содержание Zn в осадках [130].

В работе [131] поликристаллические CdTe тонкие пленки были нанесены с помощью радиочастотного магнетронного распыления на гибкие подложки, включая полиамид и молибденовую фольгу. Анализ XRD показал, что

рост кристаллов при осаждении происходит в направлении перпендикулярном поверхности подложки (111). Подобное явление наблюдалось и в пленках, нанесенных на полиамид и в пленках, нанесенных фольгу из Mo. Пленки CdTe, выращенные на молибденовой фольге, обладали плотной поверхностью с относительно меньшим количеством пустот по сравнению с пленками, полученными на стеклянной или полиамидной подложке. С увеличением давления распыления микроструктура пленок CdTe и их оптические свойства ухудшались. Однородные тонкие пленки CdS и CdTe были успешно получены при высоких скоростях осаждения с использованием импульсного магнетронного осаждения при постоянном токе.

Плотность осажденных пленок была довольно высокой, но при этом было обнаружено множество плоских дефектов. Анализ показал, что дефекты упаковки, некоторые из которых вредны для работы солнечного элемента, исчезали после обработки CdCl₂. Процесс активации рабочей ячейки с помощью CdCl₂ был проведен с особой осторожностью. Эффективность устройства без легирования медью на заднем контакте достигала 7.8 %. Это первое сообщение о солнечном элементе CdS/CdTe, нанесенном с использованием импульсного магнетронного распыления [132]. На рис.1.5. показана J–V кривая, измеренная при солнечном освещении, с использованием солнечного элемента CdS/CdTe, полученного магнетронным напылением с использованием импульсного постоянного тока.

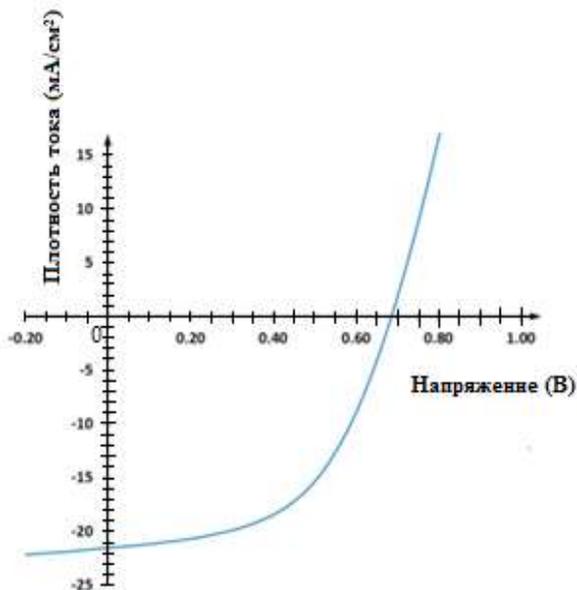


Рис. 1.5. J-V характеристики солнечного элемента CdTe, осажденного методом магнетронного распыления. На эффективность устройства влияет образование пустот после активации CdCl₂ [132].

1.5. Свойства осажденных тонких пленок

Известно, что отражение света от стеклянной поверхности фотоэлектрического модуля является причиной значительных потерь энергии для всех типов фотоэлектрических устройств. Потеря энергии на границе раздела между стеклом и воздухом составляет 4 % от общей энергии. Использование однослойных антибликовых покрытий с достаточно низким показателем преломления, таких как фторид магния или пористого диоксида кремния, помогают устранить эти потери, но эти способы эффективны только в узком диапазоне длин волн. В статье [133] сообщается о разработке, нанесении и испытании многослойных широкопо-

лосных антибликовых покрытий. Эти покрытия снижают потери в диапазоне длин волн, используемых устройствами с тонкой пленкой CdTe до 1.22 %, что приводит к относительному увеличению эффективности устройства на 3.6 %. Авторы использовали многослойные стопки, состоящие из слоев кремнезема и диоксида циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления.

Снижения себестоимости тонкопленочных модулей можно достигнут максимальным уменьшением расхода материала за счет уменьшения толщины пленки. Ультратонкий слой CdTe помимо снижения себестоимости поможет также создать солнечные элементы с *p-n* структурой. Стандартная толщина слоя CdTe обычно колеблется в диапазоне 4–5 мкм. Простое уменьшение толщины слоя CdTe приводит к появлению проколов в слое CdTe, что приводит к снижению производительности устройства. Уменьшение толщины пленки ниже 1.5 мкм было достигнуто с помощью получения двухслойной структуры. Первый слой был нанесен при температуре подложки (~793 К), а второй слой был нанесен при более низкой температуре (~623 К). Максимальная эффективность ячейки для слоя CdTe ~3 мкм составила 12.5 % [134].

Несмотря на то, что теоретически эффективность ячейки из CdTe должна составлять 29 %, работа выхода и коэффициент теплового расширения уменьшают его эффективность до 17 %. Одним из способов решения проблемы является использование псевдоконтактного слоя, который в структуре обратного контакта называется буферным слоем. В работе [135] исследовано влияние подложки, а также межслойного или буферного слоя на качество последующих слоев, нанесенных на структуру подложки тонкопленочных солнечных элементов CdTe. Авторы использовали два разных типа подложки Мо и полиамид (PI) и два разных типа промежуточных слоев Sb₂Te₃ и ZnTe. Структурные и морфологические исследования напыленных пленок показыва-

ют, что во всех случаях можно получать однородные и компактные пленки. Однако буферный слой из Sb_2Te_3 демонстрирует лучшую производительность на PI и Mo , чем ZnTe .

В работе [136] в солнечных элементах на основе CdTe использовали два вида оксидов, а именно Al_2O_3 и SnO_2 , которые были нанесены в виде прозрачного слоя с высоким сопротивлением (HRT) между оконным слоем CdS и передним электродом из легированного фтором оксида олова (FTO). Эти два оксида создавали много разных электронных полос выравнивания FTO и CdS . Окись олова (SnO_2) практически не образует энергетический барьер с CdS , это позволяет фотогенерированным электронам плавно переходить из CdTe в CdS и FTO. Но между Al_2O_3 и CdS сформировывался довольно высокий энергетический барьер со значением 3.43 эВ, это вызвало явление опрокидывания $J-V$ в тонкопленочном солнечном элементе CdTe , что привело к резкому снижению эффективности устройства. Результаты исследований показали, что зонная структура на переднем электроде играет важную роль для работы тонкопленочного солнечного элемента CdTe [136].

М.А.Мартин и др. для повышения эффективности и стабильности структуры CdS/CdTe осажденной на подложке из ИТО использовали станнат кадмия (Cd_2SnO_4) в качестве материала переднего контакта, оксид цинка (ZnO) и станнат цинка (Zn_2SnO_4) в качестве буферного слоя. В качестве материала обратной связи использовали серебро (Ag) или теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) с молибденом (Mo) или теллуридом цинка (ZnTe) с алюминием (Al). Структура ИТО/ i - $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}/\text{CdTe}/\text{Ag}$ показала наилучшую эффективность преобразования, равную 16.9 %, напряжение разомкнутой цепи ($V_{\text{pн}}$) была равна 0.9 В, при этом эффективность структуры возросла до 15 % и более. Исследования показали, что ИТО в качестве переднего контакта, ZnO в качестве буферного слоя и отражатель нижней поверхности

ZnTe или Sb_2Te_3 (BSR) являются подходящими материалами для изготовления преобразователей солнечной энергии высокой эффективности ($>15\%$) и стабильных ячеек CdS/CdTe [137].

Напряжение разомкнутой цепи (V_{pc}) было рассчитано при различной высоте барьера электронного отражателя в устройствах солнечных преобразователей на основе CdTe (0 эВ, 0.2 эВ и 0.3 эВ) [138]. Результаты вычислений показали, что напряжение разомкнутой цепи увеличивается от 200 мВ до 300 мВ. Анализ фотолюминесценции пленок CdTe показал, что время жизни носителя с электронным отражателем $Cd_{1-x}Mg_xTe$ вдвое больше, чем время жизни пленок без электронного отражателя (рис.1.6.а). Это улучшение особенно заметно в устройствах с меньшей толщиной поглотителя (0.5 – 0.8 нм). Авторы статьи поставили цель добиться аналогичных улучшений и для устройств с базовой толщиной, которая равна 2 нм. Для более тонких устройств с электронным отражателем $Cd_{1-x}Mg_xTe$ рассчитанные значения напряжения разомкнутой цепи были выше (рис.1.6. б).

Авторы работы [139] предложили способ изготовления тонкопленочного солнечного элемента на основе CdTe с тонким слоем абсорбера (0.5 мкм). Эффективность работы элемента со слоем CdTe толщиной 1 мкм составила 7.9 %. Термическая обработка CdS, покрытого слоем $CdCl_2$ уменьшила образование оксидов на поверхности зерен.

Тонкопленочные солнечные элементы CdTe в этом исследовании имели следующую структуру: стекло/ $SnO_2:F$ (FTO)/CdS/CdTe/Cu:Ag. Оконные слои из CdS толщиной от 80 до 160 нм были получены методом химического осаждения в ванне на подложках FTO/стекло из водного раствора аммиака и тиомочевины, гидроксида аммония, ацетата кадмия. Слои поглотителя CdTe были получены методом сублимации при температуре подложки 823К, температуре источника тепла 943 К в атмосфере смеси кислорода и аргона.

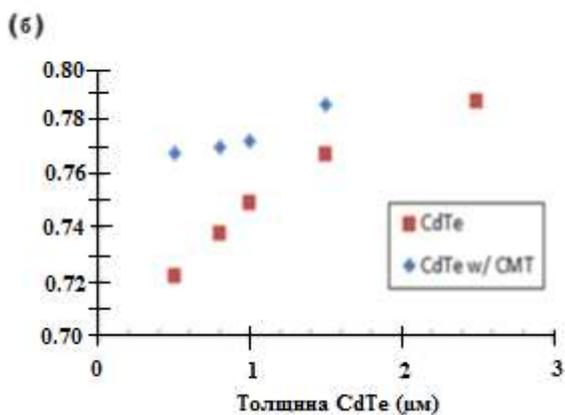
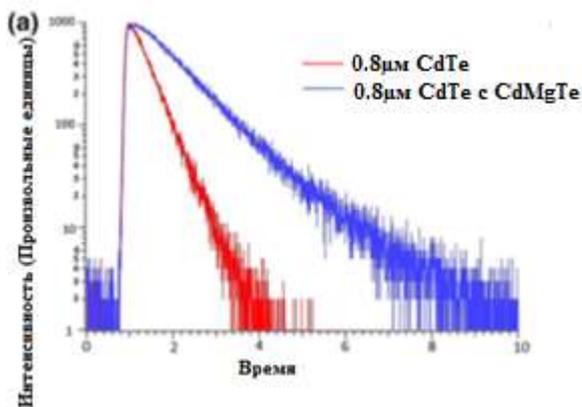


Рис. 1.6. (а) Зависимость времени жизни носителей для пленок CdTe с отражателем $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ с и без него. (б) Зависимость напряжения разомкнутой цепи ($V_{рц}$) от толщины пленок CdTe с отражателем $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ и без него [138].

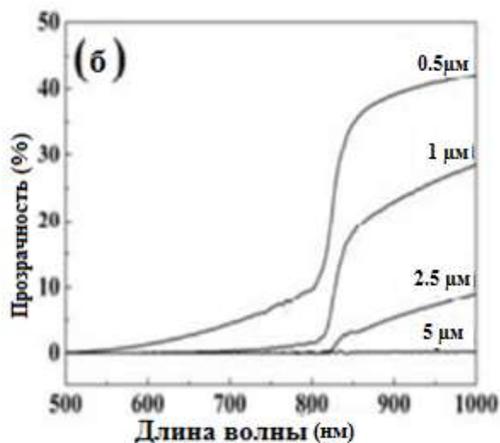
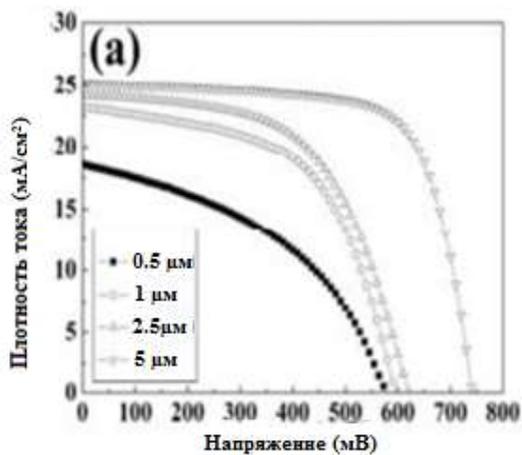


Рис. 1.7. Вольтамперные характеристики солнечных элементов CdS/CdTe с различной толщиной слоя CdTe [139].

Монокристаллический слой CdS высокого качества обеспечил однородное смешивание CdS и CdTe на границе

раздела CdS/CdTe. Как показано на рис. 1.7. (а) ток короткого замыкания для солнечных элементов с поглотителем, толщиной более 1 мкм уменьшается незначительно по сравнению с напряжением холостого хода. Экспериментальные результаты и теоретические расчеты показали, что слой поглотителя CdTe толщиной 1 мкм вполне пригоден для изготовления относительно высокоэффективного солнечного элемента CdTe. Снижение тока для солнечного элемента CdTe, толщиной 0.5 мкм было отчасти связано с уменьшением поглощения (рис.1.7. (б)). Эффективность работы фотоэлемента CdTe, толщиной 0.5 мкм была всего на 4 % меньше, чем у элемента CdTe, толщиной 5 мкм. Тем не менее в качестве эталона принимается толщина солнечного элемента CdTe в 5мкм, использование в солнечных элементах CdTe меньшей толщины приводит к снижению эффективности их работы на 0.5 % [139].

В работах [140, 141] различные хлорсодержащие соединения использовались для определения роли хлора во время перекристаллизации и активации слоев CdTe. В исследовании использовали следующие соединения: тетрахлорид теллура (TeCl_4), ацетат кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, соляная кислота (HCl) и хлорид цинка (ZnCl_2). Четыреххлористый теллур (TeCl_4) использовали для оценки роли хлора и формирования внешнего слоя, богатого теллуrom, который способствует образованию обратного контакта. Для разграничения роли кадмия и хлора в процессе были использованы $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ и HCl , а ZnCl_2 был выбран в качестве альтернативы CdCl_2 . Установлено, что использования этих альтернативных Cl-содержащих соединений довольно эффективно для устранения высокой плотности плоских дефектов, присутствующих в не обработанных пленках CdTe [140].

Тонкопленочные детекторы нейтронов на основе поликристаллического CdTe были изготовлены в виде сэндвич – структуры с парафиновым воском, что увеличивает вероят-

ность захвата нейтронов без изменения процесса изготовления планарного диода [142, 143]. Для их изготовления требуется менее сложная обработка со значительно меньшей эффективностью гамма-излучений. Детекторы нейтронов, изготовленные на основе CdTe, демонстрировали высокую собственную эффективность тепловых нейтронов с высокой скоростью отторжения гамма-излучения. Площадь диода определяется размером верхних контактов. Ток и удельная емкость диодов с различной площадью поверхности показаны на рис. 1.8. Повышение эффективности работы диода достигается за счет уменьшения толщины устройства (3–4 мм), тогда как диоды изготовленные ранее обладали толщиной до 6 мм.

Снятием вольтамперных характеристик (JVT) в темноте и при освещении исследован механизм рекомбинации носители зарядов солнечных элементов CdTe с различными буферными слоями: $Mg_xZn_{1-x}O$ (MZO), MZO/CdS в зависимости от температуры. Установлено, что механизм рекомбинации носители зарядов с буферным слоем MZO/CdS/CdSe такой же, как и у традиционных устройств CdS/CdTe, но с более высокой производительностью. Слой CdSe подавляет интерфейсную рекомбинацию и усиливает фототок до 26.3 mA/cm^2 , повышая эффективность преобразования до 15 % [144].

На рис. 1.9. показаны вольтамперные характеристики солнечных элементов CdTe при различных температурах с использованием импульсного светового солнечного симулятора AM1.5 с гелиевой лампой.

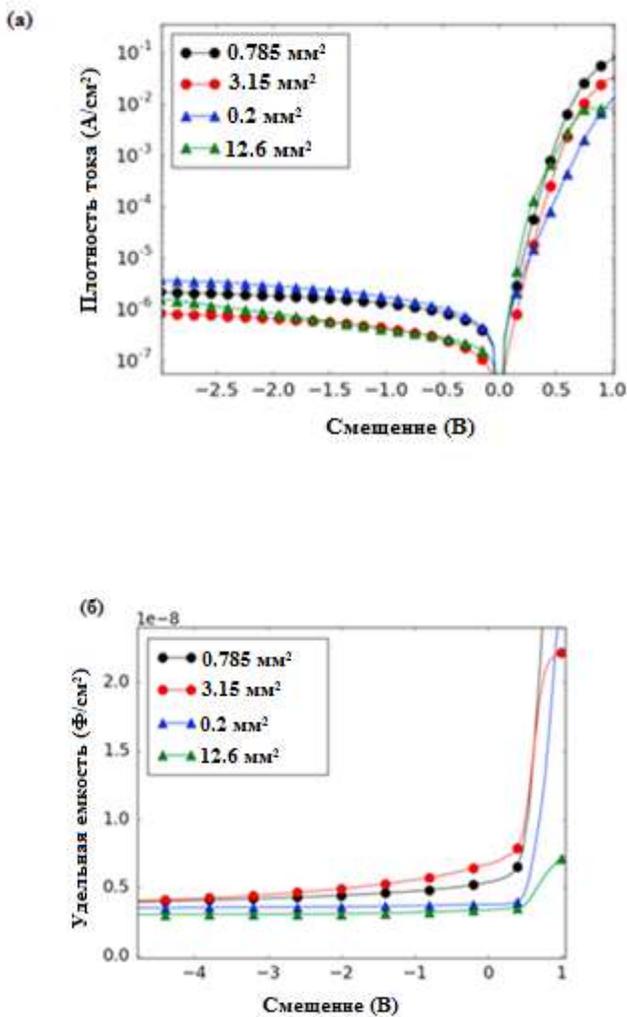
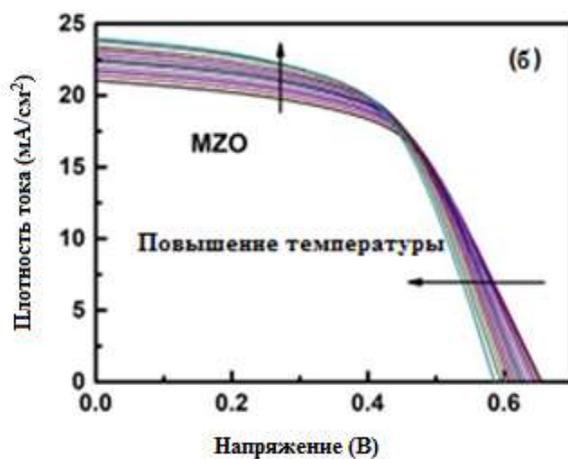
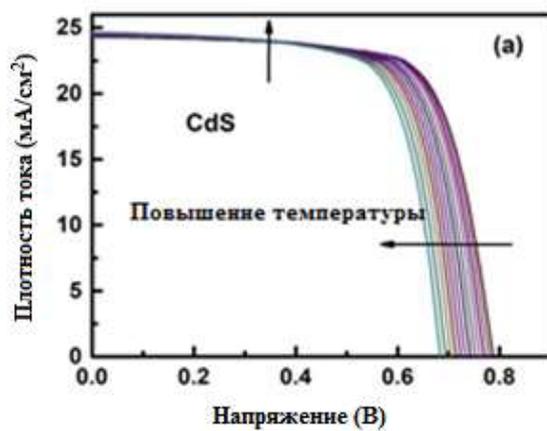


Рис. 1.8. (а) Плотность тока и (б) удельная емкость диодов CdTe/CdS с различными площадями. Типичное устройство 0.785 мм^2 при комнатной температуре имеет утечку тока около 1 мА [143].



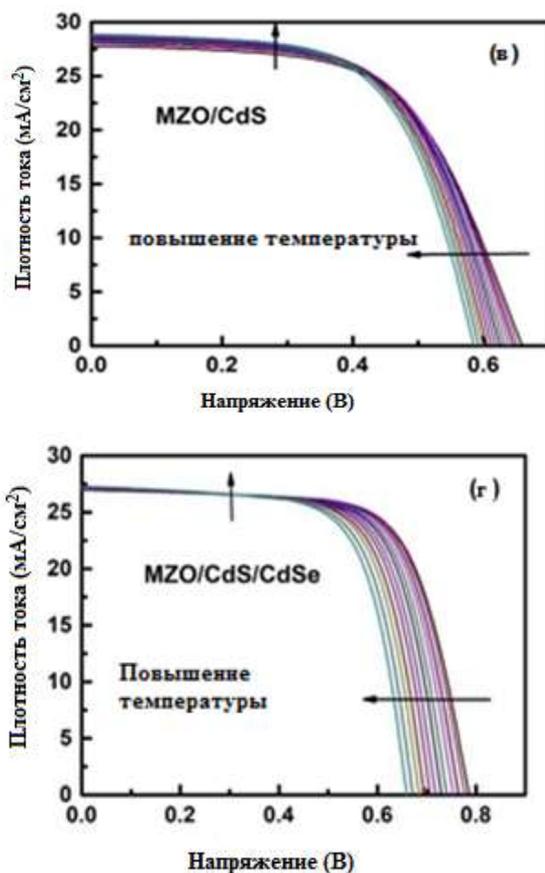


Рис. 1.9. Вольтамперные характеристики солнечных элементов CdTe с различными буферными слоями при различных температурах в AM1.5. [144]

Из рисунка видно, что все устройства работают нормально в диапазоне температур 300 – 355 К. С повышением температуры ширина запрещенной зоны тонких пленок CdTe уменьшается, увеличивается концентрация собственных носителей, а также темновой ток, что в свою очередь уменьшает напряжение разомкнутой цепи, способствуя тем самым поглощению большего количества низкоэнер-

гетических фотонов. Что еще более важно, устройство с MZO/CdS/CdSe усиливает фототок до 26.3 mA/cm^2 и эффективность преобразования превышает 15 %. Это показывает, что MZO/CdS/CdSe является успешной конструкцией и может быть перспективным композитным буферным слоем в высокоэффективных солнечных элементах на основе CdTe [145].

В работе [146] теоретически и экспериментально изучена зависимость напряжения фототока от интенсивности освещения. Авторы разработали новые уравнения для расчета внутренней квантовой эффективности, на основе линейно изменяющегося электрического поля в области пространственного заряда. Показано, что диффузия неосновных носителей уменьшается с увеличением интенсивности освещения. Полученные результаты, а именно зависимость эффективности сбора от напряжения и зависимость времени жизни батарей от интенсивности освещения, объясняют некоторые различия в поведении солнечных элементов на основе CdTe с солнечными элементами на основе кристаллического кремния.

Работа [147] посвящена методам продления жизни солнечных элементов. Установлено, что сокращение времени жизни неосновных носителей в каждом полупроводнике может быть устранено путем оптической инжекции. Продемонстрировано, что эта оптически зависимая рекомбинация значительна в тонких пленках с большим значением ширины запрещенной зоны. Измеренная длина диффузии неосновных носителей в солнечных элементах CdS/CdTe, генерируемых в стационарном режиме и определенных по эффективности сбора фотонов, показывает зависимость времени жизни неосновных носителей от уровня оптической инжекции.

В таких устройствах как солнечные элементы и детекторы на основе CdTe рекомбинация является критическим ограничением, причем это происходит или на поверхности

пленки или около нее. Известно, что поликристаллический CdTe по сравнению с аморфными пленками выигрывает из-за улучшенной пассивации поверхности и сопутствующего этому снижения скорости поверхностной рекомбинации. Авторы работы [148] исследовали причины пассивации поверхности тонких пленок CdTe *p*-типа, при отсутствии каких-либо преднамеренных внешних пассивирующих слоев. Чтобы обеспечить более глубокое понимание причин пассивации, авторы изучали две модельные системы: номинально не легированные монокристаллы и крупнозернистые поликристаллические пленки. В работе рассматривалось несколько способов уменьшения скорости поверхностной рекомбинации. Было исследовано множество приемов (очистка, термическая реконструкция, объемные дефекты, покровные слои и вымывающее травление) для улучшения срока службы устройств без включения внешних примесей. Все эти приемы оказались просто разными путями к получению конечного результата. Первый этап это удаление повреждений, необходимо было удалить поверхностные загрязнения, не нарушая стехиометрию поверхности пленки. После этого шага поверхность была почти стехиометрической или слегка обогащенной Cd. Затем следует этап тепловой реконструкции, при этом восстанавливается кристалличность поверхности, что уменьшает поверхностную рекомбинацию, которая обычно наблюдается в стехиометрических или богатых Cd образцах CdTe. Установлено, что богатый теллуrom поверхностный слой пленки приводит к значительной поверхностной рекомбинации. В полученных монокристаллах и осажденных поликристаллических пленках при скоростях поверхностной рекомбинации 10^5 – 10^6 см/с предложенные авторами способы снизили скорость поверхностной рекомбинации до $< 2.5 \times 10^4$ см/с [148].

Исследована стабильность квантовых точек (КТ) в тонких пленках CdTe и установлено, что фотогенерированные отверстия КТ могут быть очищены с помощью S^{2-} при ис-

пользовании в качестве среды ионной жидкости вместо водной. Использование ионной жидкости значительно повышает стабильность КТ в присутствии S^{2-} . Полученные результаты обеспечивают преодоление некоторых недостатков нанокристалла CdTe, ограничивающих его использование в сенсублизированных квантовыми точками солнечных элементах [149].

Известно, что при изготовлении фотоэлектрических элементов на основе CdTe необходимо проводить активацию пленок путем отжига в присутствие хлора. Для этого отжиг проводят при температуре 673–723 К, предварительно нанеся на поверхность пленки тонкого слоя CdCl₂ или MgCl₂. Поттер и др. [150] исследовали влияние процесса отжига на свойства пленок CdTe и обнаружили, что процесс отжига повышает эффективность работы ячейки при условии, что отжиг продолжается не более 10 мин. Были проведены эксперименты с отжигом CdTe/CdCl₂ при температурах 473 К, 673 К и 723 К на воздухе и в атмосфере азота [151] и обнаружено, что CdCl₂ способствует рекристаллизации и улучшает эффективность работы устройства при условии, что концентрация Cl была не слишком высокой. Обычный метод отжига заключается в нанесении CdCl₂ в виде отдельного слоя на поверхность CdTe, а затем панели подвергаются отжигу.

Процесс отжига панелей проводят при высоких температурах и требует дополнительных затрат, отрицательно воздействуя при этом на окружающую среду, что по своей сути делает их производство неэффективным. Авторами [152] было предложено использовать лазер для отжига панелей солнечных элементов. Лазерный нагрев тонких пленок был ранее исследован как процесс альтернативный отжигу, благодаря его способности локализовать термическую обработку, проводить отжиг выборочно и приводит к существенному сокращению времени обработки. Авторами были смоделированы различные профили лазерного луча,

создаваемые в лазерной установке COMSOL для демонстрации преимущества использования лазерного луча в процессах отжига тонких пленок. При попадании лазерного излучения в твердое тело, часть его энергии поглощается, приводя к локальному нагреву образца. Лазерный отжиг панелей устраняет возникновение испарений, загрязняющих окружающую среду.

Л. Лиско с коллегами исследуя влияние лазерного отжига на свойства тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe, использовали диодный лазер 808 нм. Тонкие пленки CdTe, обработанные $MgCl_2$ и отожженные лазером были проанализированы, причем часть работы была посвящена пониманию эффективности активационного лечения лазерным отжигом. Результаты исследований показали частичную диффузию хлора и перекристаллизацию поглотителя. Было установлено, что процесс отжига лазером способствует формированию слоя богатого теллуром на поверхности поглотителя CdTe, который обеспечивал обратный контакт. Лазерный отжиг положительно влиял и на микроструктуру и свойства поглотителя CdTe [153].

Изучена подвижность электронов и дырок в тонкопленочных поликристаллических солнечных элементах на основе CdTe. Установлено, что подвижность электронов в тонкопленочных элементах примерно в тысячу раз, а подвижность дырок примерно в десять раз меньше, чем в элементах на основе монокристаллического CdTe. Клетки исследовали до и после обработки в паровой фазе $CdCl_2$ и выявлено, что обработка мало влияла на подвижность дырок, но уменьшала подвижность электронов [154].

Центральной частью производственного процесса при изготовлении солнечных преобразователей является легирование поликристаллического тонкопленочного CdTe хлористым кадмием ($CdCl_2$). Это делается для формирования фотоэлектрического перехода на границе поверхности CdTe/CdS и пассивации границ зерен, что является необхо-

димым для достижения высокой эффективности работы устройства. Однако, хотя такое легирование было почти повсеместным с момента разработки этого способа обработки в течении более 25 лет, CdCl_2 имеет два серьезных недостатка: он дорогой и является водорастворимым источником токсичных ионов кадмия, что представляет собой опасность как для операторов, работающих в производстве, так и для окружающей среды.

В работе [155] авторы предлагают изготавливать солнечный элементы на основе CdTe с использованием MgCl_2 , который менее токсичен и стоит меньше, чем CdCl_2 . Оба соединения имеют одинаковую плотность дырок в активном слое ($9 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и сравнимое количество примесей в виде Cl и O, которые являются важными легирующими примесями р-типа для тонких пленок CdTe . Обработка другими недорогими хлоридами, такими как NaCl , KCl и MnCl_2 , приводит к появлению электрически активных примесей, которые ухудшают рабочие характеристики устройства. Полученные результаты показывают, что заменив CdCl_2 на MgCl_2 можно уменьшить стоимость производства солнечных элементов на основе CdTe , сводя при этом к минимуму вред, наносимый окружающей среде [155].

Исследована эффективность обработок соединениями хлора тонких пленок CdTe при изготовлении солнечных элементов на их основе. Показано, что эффективность работы солнечных элементов повышается за счет использования хлоридов или просто отжига в атмосфере воздуха. Основная роль процесса обработки соединениями хлора связана с включением хлора в модификацию зерен на границе их раздела, что приводит к увеличению продолжительности жизни носителей и повышению эффективности устройства за счет достижения более высоких напряжений в ячейке [156].

Проведено сравнительное исследование поведения тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей на основе CdTe и Si и установлено, что работа этих преобразова-

телей в основном регулируется расслаиванием слоя прозрачного проводящего оксида (ППО) на стеклянном субстрате. Улучшение слоя ППО и высокая устойчивость к проникновению водяного пара является ключевым фактором получения надежных тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей на основе CdTe и Si [157, 158].

Известно, что большинство коммерческих тонкопленочных солнечных модулей CdTe изготавливаются из стекла NSG TEC10. Первые потери энергии происходят на границе раздела стекло–воздух фотоэлектрического модуля. Для уменьшения потерь энергии за счет отражения, авторами [159] было разработано и исследовано четырехслойное тонкопленочное фотоэлектрическое устройство на основе пленок CdTe, толщина которых была равна 400–850 нм. Предложен метод нанесения широкополосного многослойного отражающего покрытия, пригодного в офтальмологических и наиболее точных оптических приборах, предназначенных для работы в видимом диапазоне длин волн. Многослойные тонкие покрытия наносились на стеклянную поверхность тонкопленочного солнечного элемента CdTe. Покрытие состояло из четырех чередующихся диэлектрических слоев тонких пленок ZrO_2 и SiO_2 . Слои наносились с помощью высокоскоростного импульсного магнетронного распыления при постоянном токе.

На рис.1.10. показано смоделированное отражение от стекла без покрытия поверхности (зеленая линия), однослойная пленка MgF_2 (красная линия) и четырехслойное широкополосное покрытие (черная линия). В исследовании учитывалось отражение только от передней поверхности стекла. Четырехслойная широкополосная модель показывает явное преимущество по сравнению с другими образцами.

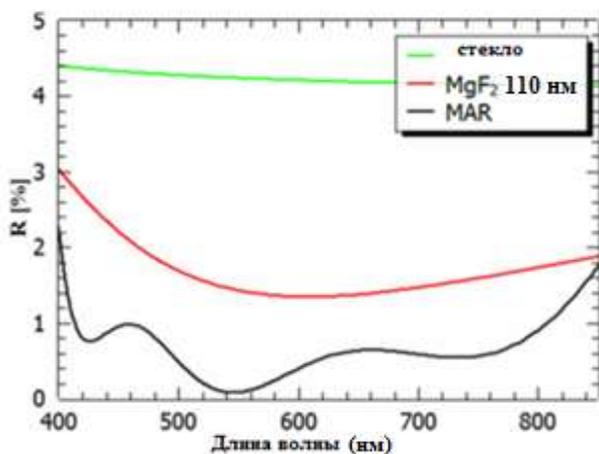


Рис. 1.10. Отражение лицевой поверхности от непокрытого стекла, отражение от однослойного покрытия MgF_2 (110 нм) и отражение с использованием четырехслойного покрытия [159].

Спектрофотометрические измерения подтверждают, что пропускная способность при использовании четырехслойных широкополостных моделей увеличивалась на 2–5%, а отражение снижалось с 4.22% до 1.24% по сравнению с однослойными пленками.

Исследовано влияние границ зерен на производительность и время жизни солнечных преобразователей на основе би-кристаллов CdTe. Считается, что наличие плоских дефектов оказывает пагубное влияние на производительность солнечного элемента. Для изучения роли плоских дефектов на поведение солнечных элементов, авторы [160] систематически анализировали их атомные структуры и электронно-транспортные свойства с использованием би-кристаллов CdTe. Было обнаружено, что скорректированные границы зерен доброкачественны и не образуют точечных дефектов высокой плотности.

Проведены электролюминесцентные измерения (ЭЛ) нескольких изготовленных солнечных элементов CdTe, GaAs и светодиода AlGaAs. Известно, что ЭЛ измерения солнечных элементов позволяют получить важные данные для изучения интенсивности и производительности ячеек. Было обнаружено, что интенсивность EL очень хорошо коррелирует с разницей между идеальным и измеренным напряжениями холостого хода в устройствах с ячейкой GaAs, светодиодом AlGaAs и несколькими ячейками CdTe изготовленными различными способами [161].

Известно, что активация тонких пленок теллуридов кадмия хлоридом кадмия имеет важное значение для производства высокоэффективных устройств. Этот процесс дает много положительных эффектов в работе солнечного элемента, но наиболее важным является полное удаление дефектов укладки в зернах теллурида кадмия и диффузия хлора на границы зерен. Хлор внедряется в зерна теллурида и сульфида кадмия, находящиеся на границе, а также накапливается вдоль соединения CdTe/CdS. Авторы статьи [162] показали, что отжиг устройства после активации хлоридом кадмия от 30 до 600 секунд при температурах от 673 К до 753 К в умеренном вакууме приводит к повторному появлению дефектов упаковки и удалению хлора от границ зерна, что приводит к снижению эффективности работы ячейки.

В работе [163] для повышения производительности солнечных элементов на основе CdTe их активизировали CdCl₂ и MgCl₂, а задний контакт устройства содержал медь. При уменьшении толщины меди до 1 нм, эффективность работы устройства и ее стабильность увеличивались. Эти качества сильно зависят от травления CdTe и его способности производить Te, который соединяясь с медью образует соединения меди с теллуром.

Результаты, полученные авторами работы [164] показали, что детектор на основе CdTe способен достичь как высокого разрешения, так и высокой квантовой эффективно-

сти. Эти качества делают его пригодным для использования в диагностических приложениях, таких как рентгеноскопия. Найдена оптимальная толщина тонких пленок CdTe для диагностической рентгенографии, которая составила от 300 до 600 мкм. Физические свойства тонкой пленки CdTe, механическая и химическая стабильность, выдающаяся радиационная стойкость и недавно разработанные методы осаждения пленок делают этот фотопроводник идеальным для рентгеноскопии.

Литература

1. Artegiani E., Menossi D., Shiel H., Dhanak V., Major J.D., Gasparotto A., Sun K., Romeo A. Analysis of a novel CuCl_2 back contact process for improved stability in CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2019. P. 706–715.
2. Li X., Xiao D., Wu L., Wang D., Wang G., Wang D. CdTe thin film solar cells with copper iodide as a back contact buffer layer. *Solar Energy*. 2019. V. 185. P. 324–332.
3. Schuler G.P., Maniscalco B., Bowers J.W., Claudio G., Walls J.M. Optimisation of cadmium chloride solution processing of close space sublimated thin film CdTe solar cells. Loughborough University Institutional Repository, Proceedings of 2013 9th Photovoltaic Science, Applications and Technology Conference (PVSAT–9), Swansea, Great Britain. 2013. P.175–178.
4. Hsiao K.–J., Sites J.R. Electron reflector to enhance photovoltaic efficiency: application to thin–film CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*. 2011. V.20. No 4. P.486–489.
5. Kartopu G., Barrioz V., Irvine S.J.C., Clayton A.J., Monir S., Lamb D.A. Inline atmospheric pressure metal–organic chemical vapour deposition for thin film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2014. V.558. P.374–377.
6. Munshi A., Sampath W. CdTe photovoltaics for sustainable electricity generation. *Journal of Electronic Materials*. 2016. V.45. No 9. P.4612–4619.
7. Jung Y., Yang G., Chun S., Kim D., Kim J. Post-growth CdCl_2 treatment on CdTe thin films grown on graphene layers using a close–spaced sublimation method. *Optics Express*. 2014. V.22. No S3. P.A986–A991.
8. Zia R., Saleemi F., Nassem S. Optical properties of thermally evaporated CdTe thin films by varying substrate temperature.

- Optik-International Journal for Light and Electron Optics. 2016. V.127. No 4. P.1972–1974.
9. Rugen-Hankey S.L., Clayton A.J., Barrioz V., Kartopu G., Irvine S.J.C., McGettrick J.D., Hammond D. Improvement to thin film CdTe solar cells with controlled back surface oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V.136. P.213–217.
 10. Siephen B., Drost C., Späth B., Krishnakumar V., Richter H., Harr M., Bossert S., Grimm M., Häfner K., Modes T., Zywitzki O., Morgner H. Thin film CdTe solar cells by closes paced sublimation: Recent results from pilot line. *Thin Solid Films*. 2013. V.535. P.224–228.
 11. Bosio A., Rosa G., Menossi D., Romeo N. How the chlorine treatment and the stoichiometry influences the grain boundary passivation in polycrystalline CdTe thin films. *Energies*. 2016. V.9. No 4. P.254–267.
 12. Kim M., Sohn S., Lee S. Reaction kinetics study of CdTe thin films during CdCl₂ heat treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. V.95. No 8. P.2295–2301.
 13. Gunjal S.D., Kholam Y.B., Jadkar S.R., Shripathi T., Sathe V.G., Shelke P.N., Takwale M.G., Mohite K.C. Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties. *Solar Energy*. 2014. V.106. P.56–62.
 14. Paudel N.R., Shvydka D., E. Parsai I. Thin-film CdTe detector for microdosimetric study of radiation dose enhancement at gold-tissue interface. *Journal of Applied Clinical Medical Physics*. 2016. V.17. No 5. P.500–508.
 15. McCandless B.E., Sites J.R. Cadmium telluride solar cells. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2011. P.600–641.
 16. Yang J., Wei S.–H. Enhancing CdTe solar cell performance by reducing the “Ideal” bandgap of CdTe through CdTe_{1-x}Se_x alloying. *Matter. Chin. Phys. B*. 2019. V.28. №.8. P.1–13.
 17. Imamzai M., Aghaei M., Thayoob Y.H.M., Forouzanfar M. A review on comparison between traditional silicon solar

- cells and thin-film CdTe solar cells. Proceedings National Graduate Conference. 2012. P.1–5.
18. Green M.A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2002. V.14. No 1–2. P.65–70.
 19. Conibeer G., Green M., Corkish R., Cho Y., Cho E.-C., Jiang C.-W., Fangsuwannarak T., Pink E., Huang Y., and Puzzer T. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*. 2006. V.511–512. P.654–662.
 20. Keppner H., Meier J., Torres P., Fischer D., and Shah A. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 1999. V.69. No 2. P.169–177.
 21. Subedi I., Silverman T.J., Deceglie M., Podraza N.J. Impact of infrared optical properties on crystalline Si and thin film CdTe solar cells. 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference. 2017. P.2771–2771.
 22. Lee T.D., Ebong A.U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V.70. P.1286–1297.
 23. Bonnet D. The CdTe thin film solar cell-an overview. *International Journal of Solar Energy*. 1992. V.12. No 1–4. P.1–14.
 24. Matin M.A., Amin N., Zaharim A., Sopian K., Perlovsky L. Ultra thin high efficiency CdS/CdTe thin film solar cells from numerical analysis. WSEAS International Conference. Proceedings. Mathematics and Computers in Science and Engineering. 2009. P.338–344.
 25. Bonnet D., and Rabenhorst H. New results on the development of thin film p-CdTe–n-CdS heterojunction solar cell. Proceedings of the 9th IEEE PVSC. 1972. P.129–132.
 26. Yamaguchi K., Nakayama N., Matsumoto H., and Ikegami S. CdS–CdTe solar cell prepared by vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977. V.16. No 7. P.1203–1211.

27. Bube R.H, Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., and Mitchel K.W. Photovoltaic energy-conversion with n-CdS-p-CdTe heterojunctions and other II-VI junctions. *IEEE Transactions on Electron Devices*.1977. V.24. No 4. P.487-492.
28. Aranovich J.A., Golmayo D., Fahrenbruch A.L., and Bube R.H. Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *Journal of Applied Physics*. 1980. V.51. No 8. P.4260-4268.
29. Bube R.H., Fahrenbruch A., Aranovich J., Buch. F.,Chu M. Applied research in II-VI compound materials for hetero-junction solar cells. NSF Report No NSF/RANN/SE/AER-75-1679/ 75/4. 1975.
30. Sotelo-Lerma, M., Zingaro, R. A., Castillo, S. J. , Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method. *J. of Organometallic Chemistry*, 2001,623, No 1-2, p.81-86.
31. Deivanayaki S., Jayamurugan P., Mariappan R., Ponnuswamy V., Optical and structural characterization of cdte thin films by chemical bath deposition technique, *Chalcogenide Letters*, 2010, V. 7. No 3, p. 159 - 163
32. Diso D.G., Bichi T.S., Hotoro M.A.Y., Faragai I.A., Musa A.O. Growth techniques used to develop CdS/CdTe thin film solar cells: areview. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*. 2016. V.8. No 2. P.58-67.
33. Panicker M.P.R., Kanster M., Kroger F.A. Cathodic deposition of CdTe from aqueous electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*. 1978. V.125. No 4. P.566-572.
34. Kroger F.A. Catodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binaryalloys or compounds. *Journal of Electrochemical Society*. 1978. V.125. No 12. P.2028-2034.
35. Maurin G., Solorza Q., Takenout H. CdTe electrodeposition. Seme new data from a impedance. *Electroanal. Chem*. 1986. V.202. No 1-2. P.323-328.

36. Hanus F., Pigeolet A., Wautelet M., Andrew R., Laude L.D. Preparation of CdTe thin films by laser irradiation of electrodeposits. *Thin Solid Films*. 1986. V.137. No 2. P.231–234.
37. Uosaki K., Takahashi M., Kita H. Preparation of CdTe thin films by laser irradiation of electrodeposits. *JONJCK Yon. Sci. and Technol.* 1986. V.124. P.15–24.
38. Carbonnelle M., Labar P., Lamberts C. Mechanismes electrodeposition et de redissolution du tellurine de cadmium; Etude par voltametric cyclique sur electrode de carbone vitreux en milieu de gaze H_2SO_4 0,1M. *Analysis*. 1987. V.15. No 6. P.286–292.
39. Mori E., Rajeshwar K. The kinetics of electrocrystallization of tellurium and cadmium telluride at the glassy carbon surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1989. V.258. No 2. P.415–429.
40. Verbrugge M.W., Tobias C.W. The periodic electrochemical codeposition of cadmium and tellurium. *AIChE Journal*. 1987. V.33. No 4. P.628–642.
41. Kimura M., Fukumoto Y. Electrodeposition of CdTe films using pulsed potentiometric method. *J. Finish. Soc. Jap.* 1988. V.39. No 4. P.217–218.
42. Lyons J.E., Morris G.C., Horten D.H., Keyes J.G. Cathodically electrodeposited films of cadmium telluride. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1984. V.168. No 1–2. P.101–116.
43. Danaher W., Lyons L. The kinetic of electrodeposition of cadmium telluride. *Australian Journal of Chemistry*. 1984. V.37. No 4. P.698–701.
44. Zanio K.R. CdTe passivation of HgCdTe by electrochemical deposition. Ford Aerospace and Communications corp. Patent No 4465565 USA, 1984.
45. Sircar P. Growth of CdTe on GaAs electrodeposition from an aqueous electrolyte. *Applied Physics Letters*. 1988. V.53. No 13. P.1184–1185.

46. Ravi R., Jayachandran M. Computer simulation of the deposition behavior of CdTe films. *Trans. SAEST*. 1989.V. 24. No 3.P.424–427.
47. Ravi R., Jayachandran M. Computer simulation of the deposition behavior of CdTe films. *Bull. Electrochem*. 1990. V.6. No 5. P.584–585.
48. Deb S.K., Zweibel K. The current status of DOEISERT thin films solar cell program involving Se and Te. *Proc. 4th Int. Symp. Usese Selenium and Tellurium Banff*. 1989. P.562–571.
49. Russell T. CuInSe₂ and CdTe solar cells inexpensive electric power generation. *Proc. 4th Int. Symp. Usese Selenium and Tellurium Banff*. 1989. P.583–592.
50. Лоуенс К.Р. Физика тонких пленок. М.: Мир. 1970. Т. 4. С.228.
51. Bicknell R.N., Giles N.C., Schetzina J.F., Hitzmum C. Controlled substitutional doping of CdTe thin films grown epitaxy. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*.1987. V.5. No 5. P.3059–3063.
52. Gregory B.W., Suggs D.W., Stickney J. Conditions for the deposition of CdTe by electrochemical atomic layer epitaxy. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991. V. 138. No 5. P.1279–1284.
53. Geriisten H.J. Electrochemical deposition of photosensitive CdTe and ZnTe on tellurium. *Journal of the Electrochemical Society*. 1984. V.1. No 1. P.136–140.
54. Bhattacharya R.N., Rajeshwar K., Noufi R.N. In situ preparation of p–type CdTe thin films by cathodic electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*. 1985. V.132. No 3. P.732–734.
55. Libres J. In situ electrochemical deposition CdTe p–type conductivity. *Electrochem. Soc*. 1984. V.131. No 2. P.464–465.
56. Bonilla S., Dalciniele E.A. Electrodeposition of CdTe thin films: Effect of chloride anion on film composition. *Int. Soc. Electrochem. (ISE)*. 1992. P.288–289.

57. Radhakrishna I., Murali K.R., Rao K.N., Venkatesan V.K. Electrodeposition of CdTe thin films for photovoltaic applications. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VII*. 1989. V.5. No 6. P.427–429.
58. Sircar P. Growth of CdTe on GaAs by electrodeposition from an aqueous electrolyte. *Applied Physics Letters*. 1988. V.53. No 3. P.1184–1185.
59. Ndiaye L., Cowashe P., Cadene M., Lincot. D., Vedel J. Effect of a surfactant on cadmium telluride films prepared by electrodeposition on transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*. 1993. V.224. No 2. P.227–231.
60. Radhakrishna I., Murali K.R., Rao K.N., Venkatesan V.K. Electrodeposition of CdTe thin films for photovoltaic applications. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion*. 1989. No 1. P.134–137.
61. Дикусар А.М., Молик А.Н., Харупа Е. Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. V.1. No 1–2. с.43.
62. Von Windheim J.A., Cocivera M. Resistivity and activation energy of CdTe electrodeposited at various Cd(II) concentrations. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991. V.138. No 1. P.250–254.
63. Enloe W.S., Parker J.C., Vespoli J., Myers T.H., Harper R.L., Schetzina J.F. An electrorefractance study of CdTe. *Journal of Applied Physics*. 1987. V.61. No 5. P.2005–2010.
64. Hirai N., Vidu R., Tagawa T., Hara S. Electrodeposition of CdTe thin film on the surface of Au(III)-layer deposited on the substrate is a polyethylene. *Hyomen kagaku = J. Surface Sci. Soc Jap*. 1999. V.20. No 4. P.228–234.
65. Hiroshi M., Hiroshi O., Hiroshi D., Kazuhiko K. Iron-Oxide Coated n-Si as a Heterostructure Photoanode for the Photoelectrolysis of water. *Japanese Journal of Appl. Phys*. 1980. V.19. No 3. P.148–150.
66. Lincot D., Kampmann A., Mokili B., Vedel J., Cortes R., Froment M. Epitaxial electrodeposition of CdTe films on

- InP from aqueous solutions: Role of a chemically deposited CdS intermediate layer. *Applied Physics Letters*. 1995. V.67. No 16. P.2355–2357.
67. Loutfy R.O., Ng D.S. Electrodeposited polycrystalline thin films of cadmium chalcogenides for backwall photoelectrochemical cells. *Solar Energy Materials*. 1984. V.11. No 4. P.319–238.
 68. Minoura H., Kitakata M., Sigiura T., Murayama M., Ueno Y. The synthesis of CdTe by means of fused salt electrolysis and its characterization. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1985. V.60. No 7. P.2373–2380.
 69. Awakura Y., Murase K., Hirato, T. Electrodeposition of CdTe semiconductor layers from basic ammoniacal aqueous solutions – thermodynamics, morphology, and electrical properties. *High Temperature Materials and Processes*. 2004. V.23. No 5–6. P.383–398.
 70. Peter L.M., Wang R.L. Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells. *Electrochemistry Communications*. 1999. V.1. No 11. P. 554–558.
 71. Rakhshani A., Lyons L. Electrochemical cells with n–CdTe. *Austral. J. Chem*. 1981. V.35. No 10. P.1949–1959.
 72. Sella C., Boncorps P., Vedel J. The electrodeposition mechanism of CdTe from acidic aqueous solution solar. *Journal of Electrochemical Society*. 1986. V.133. No 10. P.2043–2047.
 73. Shin J., Qiu C.X. Preparation of CdTe films by electrodeposition. *Materials Letters*. 1985. V.3. No 11. P.446–448.
 74. Skyllas–Kazacos M. Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 1983. V.130. No 2. P.233–239.
 75. Tahashi M., Kohei H., Hideaki K. Electrochemical deposition optical properties and photoelectrochemical behavior of CdTe films. *Journal of Electrochemical Society*. 1984. V.131. No 10. P.2304–2307.

76. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электрохимические сплавы. М.-Л.: Машгиз. 1962. 312 с.
77. Darkowski A., Cocivera M. Electrodeposition of cadmium telluride using phosphine telluride. *Journal of Electrochemical Society*. 1985. V.132. No 11. P.2768–2771.
78. Murase K., Watanobe H., Mori S. Control composition and conduction type of CdTe film electrodeposited from ammonia alkaline aqueous solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 1999. V.146. No 12. P.4477–4484.
79. Murase K., Matsui M., Miyaks M., Hurato T., Avakura Y. Photoassisted electrodeposition of CdTe layer from ammoniacal basic aqueous solutions. *Journal of Electrochemical Society*. 2003. V.150. No 1. P.44–51.
80. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель А.А. Электроосаждение пленок CdTe из аммиачно-хлоридного буферного электролита. *Журн. прикл. химии*. 2004. Т.77. No 2. с.230–234.
81. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., and Fogel L.A. Electrodeposition of CdTe from ammonia–chloride buffer electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. V.579. No 1. P.43–49.
82. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель А.А., Пенякова Н.В. Совместное электроосаждение теллура (IV) и кадмия (II) из кислых растворов в присутствии 2,2'-дипиридила. *Журн. прикл. химии*. 2003. Т.76. No 6. с.947–952.
83. Аббасов М.Т., Абдуллаев Э.Р., Мамедов М.Н. Электроосаждение тонких слоев CdTe из сульфатно-тарtratного электролита. Тез.докл. конф. "Современные проблемы прикладной физики и химии". Баку. 1999. с.13.
84. Аббасов М.Т., Мамедов М.Н. Оптимизация процессов осаждения сплава CdTe из сульфатно-тарtratного электролита. *Ученые записки АзГУ*. 1997. Т.6. No 4. с.32–35.
85. Патент Аз. Р. 2003. 0199.

86. Мамедов М.Н., Аббасов М.Т., Алиев А.Ш. и др. Некоторые электрические свойства электролитических сплавов кадмий-теллур. Хим. проблемы. 2005.
87. Wang J., Li Q., Mu Y., Li S., Yang L., Lv P., Su S., Liu T., Fu W., Yanga H. Fabrication of CdTe thin films grown by the two-step electrodeposition technique on Ni foils. Journal of Alloys and Compounds. 2015. V.636. P.97-101.
88. Waldiya M., Bhagat D., Mukhopadhyay I. Electrodeposition of CdTe from BmimCl: Influence of substrate and electrolytic bath. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. V.814. P.59-65.
89. Sousa J.H. de A., Maia Junior P.H.F., Silva A.N. de A., Lima F.M., Oliveira F.W.C. de., Magalhaes R.A., Freire F.N.A., da Silva E.M.. Characterization of electrodeposited CdTe thin films on Pt in acid electrolyte. Revista Material. 2015. V.20. No 4. P.866-881.
90. Wang X., Li G., Zhu H., Yu J.C., Xiao X., Li Q. Vertically aligned CdTe nanotube arrays on indium tin oxide for visible-light-driven photoelectrocatalysis. Journal Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V.147. P.17-21.
91. Shan B., Wu W., Feng K., Nan H. Electrodeposition of wurtzite CdTe and the potential dependence of the phase structure. Materials Letters. 2016. V.166. P.85-88.
92. Patrick Rutto, Electrodeposition of CdTe on Stainless Steel 304 Substrates(дисс).
93. Chauhan K.R., Burgess I.J., Chang G.S., Mukhopadhyay I. Preparation of CdTe thin film by electrodeposition in butyl methyl imidazolium bath at 80°C. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014. V.713. P.70-76.
94. Li Q., Tian L., Chi K., Yang H., Sun M., Fu W. Electrochemical growth and characterization of CdTe nanorod arrays. Applied Surface Science. 2013. V.270. P.707-711.
95. Yang S.-Y., Chou J.-C., Ueng H.-Y. Influence of electrodeposition potential and heat treatment on structural properties of CdTe films. Thin Solid Films. 2010. V.518. No 15. P.4197-4202.

96. Sisman I., Demir U. Electrochemical growth and characterization of size-quantized CdTe thin films grown by underpotential deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011. V.651. No 2. P.222–227.
97. Liyanage W.P.R., Wilson J.S., Kinzel E.C., Durant B.K., Nath M. Fabrication of CdTe nanorod arrays over large area through patterned electrodeposition for efficient solar energy conversion. *Solar Energy Material and Solar Cells*. 2015. V.133. P.260–267.
98. Liyanage W.P.R., Mishra S., Wilson J.S., Kinzel E., Manashi N. Patterned electrodeposition of CdTe nanorod and nanotube arrays for solar cells. *Nanomaterials and Energy*. Issue NME5. 2016. V.3. P.167–176.
99. Sukhada M., Manashi N. Growth of vertically aligned CdTe nanorod arrays through patterned electrodeposition. *Nano Energy*. 2013.V.2. No 6. P.1207–1213
100. Wedisinghe K.C., Atapattu H.Y.R., De Silva D.S.M. Electrodeposition of CdTe thin films using a two electrode system. *International Research Symposium on Pure and Applied Sciences*. Faculty of Science, University of Kelaniya, Sri Lanka, Abstract. 2016. No: PO–13. P.47.
101. Salim H.I., Patel V., Abbas A., Walls M., Dharmadasa I.M. Electrodeposition of CdTe thin films using nitrate precursor for applications in solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. V.26. No 5. P.3119–3128.
102. Diso D.G., Fauzi F., Echendu O.K., Olusola O.I., Dharmadasa I.M. Optimisation of CdTe electrodeposition voltage for development of CdS/CdTe solar cells. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2016. V. 27. No 12. P.12464–12472.
103. Echendu O.K., Fauzi F., Weerasinghe A.R., Dharmadasa I.M. High short-circuit current density CdTe solar cells using all-electrodeposited semiconductors. *Thin Solid Films*. 2014. V.556. P.529–534.

104. Echendu O.K., Okeoma K.B., Oriaku C I., Dharmadasa I.M. Electrochemical deposition of CdTe semiconductor thin films for solar cell application using two–electrode and three–electrode configurations: A comparative study. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016. P.1–8.
105. Ojo A.A., Dharmadasa I.M. Analysis of electrodeposited CdTe thin films grown using cadmium chloride precursor for applications in solar cells. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2017. V.28. No 19. P.14110–14120.
106. Dharmadasa I.M., Madugu M.L., Olusola O.I., Echendu O.K., Fauzi F., Diso D.G., Weerasinghe A.R, Druffel T., Dharmada R. Electroplating of CdTe thin films from cadmium sulphate precursor and comparison of layers grown by 3-electrode and 2-electrode Systems. *Journal Coatings*. 2017. V.7. No 2. P.17.
107. Golgovici F., VisanT. Electrodeposition behaviour of cadmium telluride from choline chloride–urea ionic liquids. *Chalcogenide Letters*. 2012. V.9.No 4. P.165–174.
108. Kumarasinghe K.D.M.S.P.K., De Silva D.S.M., Pathiratne K.A.S., Salim H.I., Abdul–Manaf N.A., Dharmadasa I.M. Electrodeposition and characterization of as–deposited and annealed CdTe thin films. *Ceylon Journal of Science*. 2016. V.5. No 2. P.53–59.
109. Fathy M., Elyamny S., Mahmoud S., Kashyout A.E–H.B. Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015. V.10. P.6030–6043.
110. Peksöz A. Güneş pili uygulamaları için CdTe yarıiletken ince filmlerin elektrodpozisyon yöntemiyle üretilmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*. 2016. Cilt.21.Sayı.2. s. 1–7.
111. Shenouda A.Y., El Sayed E.S.M. Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe

- and CdTe. *Ain Shams Engineering Journal*. 2015. V.6. No 1. P.341–346.
112. Ogloblin A. Electrodeposition of polypyrrole back contact to CdTe solar cell in acetonitrile. Master Thesis. Tallinn University of Technology. 2016. P.58.
 113. Fathy M., Elyamny S., Mahmoud S., Kashyout A.E.–H.B. Effect of thermal and chemical treatment on electrodeposited CdTe thin films for solar cell applications. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015. V.10. P.6030–6043.
 114. Abdul–Manaf N.A., Salim H.I., Madugu M.L., Olusola O.I., Dharmadasa I.M. Electro–plating and characterisation of CdTe thin films using CdCl₂ as the cadmium source. *Energies*. 2015. V.8. No 10. P.10883–10903.
 115. Ojo A.A. Cranton W.M., Dharmadasa I.M. CdTe deposition and characterization. *Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells*. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. 2019. Chapter 6. P.123–183.
 116. Salim H.I., Patel V., Abbas A., Walls J.M., Dharmadasa I.M. Electrodeposition of CdTe thin films using nitrate precursor for applications in solar cells. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2015. V.26. No 5. P.3119–3128.
 117. Wang J., Liu S., Mu Y., Liu L., Runa A., Yang J., Zhu G., Meng X., Fu W., Yang H. Embedded vertically aligned cadmium telluride nanorod arrays grown by one-step electrodeposition for enhanced energy conversion efficiency in three–dimensional nanostructured solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. V.505. P.1047–1054.
 118. Matei E., Florica C., Costas A., Toimil–Molares M.E., Enculescu I. Electrical properties of single CdTe nanowires. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2015. V.6. P.444–450.

119. Magdalena O., Justyna W., Krystyna J. Influence of electrodeposition conditions on the properties of CdTe films. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. V.17. No 9. P.2477–2486.
120. Ojo A.A., Dharmadasa I.M. Factors affecting electroplated semiconductor material properties: the case study of deposition temperature on cadmium telluride. *Coatings*. 2019. V.9. No 6. P.370.
121. Kaminski P.M., Electrodeposition of CdTe films on CdS layers deposited using magnetron sputtering and chemical bath deposition. IN: *Proceedings of the 10th Photovoltaic Science, Applications and Technology Conference C96 (PVSAT–10)*, Holywell Park, Loughborough University, Loughborough. 2014. P.145–148.
122. Burst J.M Burst J.M., Duenow J.N., Albin D.S., Colegrove E., Reese M.O., Aguiar J.A., Jiang C.–S., Patel M.K., Al–Jassim M.M., Kuciauskas D., Swain S., Ablekim T., Lynn K.G., Metzger W.K. CdTe solar cells with open–circuit voltage breaking the 1 V barrier. *Nature Energy*. 2016. V.1. P.1–8.
123. Lamb D.A., Irvine S.J.C., Clayton A.J., Kartopu G., Barrioz V., Hodgson S.D., Baker M.A., Grilli R., Hall J., Underwood C.I., Kimber R. Characterization of MOCVD thin–film CdTe photovoltaics on space–qualified cover glass. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2016. V.6. No 2. P.557–561.
124. Plotnikov V., Liu X., Paudel N., Kwon D., Wieland K.A., Compaan A.D. Thin–film CdTe cells: reducing the CdTe. *Thin Solid Films*. 2011. V.519. No 21. P.7134–7137.
125. Abbas A., Bowers J.W., Maniscalco B., Moh S., West G.D., Rowley P.N., Upadhyaya H.M., Walls J.M. Characterization of thin film CdTe photovoltaic materials deposited by high plasma density magnetron sputtering. *Materials Research Society*. 2011. V.1323. P.145–150.
126. Abbas A., Maniscalco B., Bowers J.W., Kaminski P.M., West G.D., Walls J.M. Initiation of the cadmium chloride assisted re–crystallization process of magnetron sputtered

- thin film CdTe. 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 2013. P.1930–1934.
127. Abbas A., Bowers J.W., Maniscalco B., Moh S., West G.D., Rowley P.N., Upadhyaya H.M., Walls J.M. Characterization of thin film CdTe photovoltaic materials deposited by high plasma density magnetron sputtering. MRS Proceedings. 2011. V.1323.
 128. Walls J.M., Gibson D.R. High throughput optical coating. Photonics Spectra 42. 2008. P.56–58.
 129. Kaminski P.M., Chen C., Abbas A., Walls J.M. Internal stress analysis in thin film CdTe deposited by magnetron sputtering. Conference: IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 2015.
 130. Bitta F., Potamialis C., Togay M., Abbas A., Isherwood P.J.M., Bowers J.W., Walls J.M. Analysis and optimisation of the glass/TCO/MZO stack for thin film CdTe solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. V.187. P.15–22.
 131. Song W., Lee K., Kim M., Kim D., and Lee J. Structural and optical properties of sputtered cadmium telluride thin films deposited on flexible substrates for photovoltaic applications. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016. V.16. P.5227–5232.
 132. Kaminski P.M., Abbas A., Yilmaz S., Walls J.M. The microstructure of thin film CdTe absorber layers deposited by pulsed dc magnetron sputtering. 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 2016. P.1564–1569.
 133. Womack G., Kaminski P.M., Abbas A., Isbilir K., Gottschalg R., Walls J.. Performance and durability of broadband antireflection coatings for thin film CdTe solar cells. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces, and Films. 2017. V.35. No 2. P.021201.
 134. Krishnakumar V., Barati A., Schimper H.–J., Klein A., Jaegermann W. A possible way to reduce absorber layer

- thickness in thin film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2013. V.535. P.233–236.
135. Dhar N., Aliyu M.M., Hossain M.S., Islam M.A., Sopian K., Amin N. Significance of substrates and buffer layers in CdTe thin film solar cell fabrication. *Journal of Asian Scientific Research*. 2012. V.2. No 11. P.680–685.
 136. Li X., Shen K., Li Q., Deng Y., Zhu P., Wang D. Roll-over behavior in current–voltage curve introduced by an energy barrier at the front contact in thin film CdTe solar cel. *Solar Energy*. 2018. V.165. P.27–34.
 137. Matin M.A., Aliyu M.M., Quadery A.H., Amin N. Prospects of novel front and back contacts for high efficiency cadmium telluride thin film solar cells from numerical analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. V.94. P.1496–1500.
 138. Hsiao K.–J. Electron–reflector strategy for CdTe thin–film solar cells. Fort Collins: Colorado State University. 2010.
 139. Yang R., Bai Z., Wang D., Wang D. High efficient thin film CdTe solar cells. *Spanish Conference on Electron Devices*. 2013. P.341–344.
 140. Maniscalco B., Abbas A., Bowers J.W., Kaminski P.M., Bass K., West G., Walls J.M. The activation of thin film CdTe solar cells using alternative chlorine containing compounds. *Thin Solid Films*. 2015. V.582. P.115–119.
 141. Moseley J., Al-Jassim M.M., Kuciauskas D., Moutinho H.R., Paudel N., Guthrey H.L., Yan Y., Metzger W.K., Ahrenkie R.K. Cathodo luminescence analysis of grain boundaries and grain interiors in thin–film CdTe. *IEEE Journal of photovoltaics*. 2014. V. 4. No 6. P.1671–1679.
 142. Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*. 3rd ed., John Wileyand Sons, NewYork. 2000. P.802.
 143. Smith L., Murphy J.W., Kim J., Rozhdestvenskyy S., Mejia I., Park H., Allee D.R., Quevedo–Lopez M., Gnade B. Thin film CdTe based neutron detectors with high thermal neutron efficiency and gamma rejection for security applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Re-*

- search A: Accelerators, Spectrometers, and Associated Equipment. 2016. V.838. P.117–123.
144. Fang X., Ren S., Li C., Li C., Chen G., Lai H., Zhang J., Wu L. Investigation of recombination mechanisms of CdTe solar cells with different buffer layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018. V.188. P.93–98.
 145. Fonthal G., Tirado–Mejía L., Marín–Hurtado J., Ariza–Calderon H., Mendoza–Alvarez J. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe, *Journal of Physics and Chemistry Solids*. 2000. V.61. No 4. P.579–583.
 146. Delahoy A.E., Cheng Z. and Chin K.K., Carrier collection in thin–film CdTe solar cells: theory and experiment. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. P.2837–2842.
 147. Cheng Z., Delahoy A.E., Su Z., Chin K.K. Steady state minority carrier lifetime and defect level occupation in thin film CdTe solar cells. *Thin Solid Films*. 2014. V.558. P. 391–399.
 148. Reese M.O., Perkins C.L., Burst J.M., Farrell S., Barnes T.M., Johnston S.W., Kuciauskas D., Gessert T.A., Metzger W.K. Intrinsic surface passivation of CdTe. *Journal of Applied Physics*. 2015. V.118. No 15. P.155305
 149. Sekhar M.C., Santhosh K., Kumar J.P., Mondal N., Soumya S., Samanta A. CdTe quantum dots in ionic liquid: stability and hole scavenging in the presence of a sulfide salt. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V.118. No 32. P.18481–18487.
 150. Potter M.D.G., Halliday D.P., Cousins M.A. Analysis of CdCl₂ annealing process in CdTe/CdS solar cells. In 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2000. V.16. P.847–850.
 151. Spalatu N., Hiie J., Valdna V., Caraman M., Maticiuc N., Mikli V., Potlog T., Krunks M., Lughu V. Properties of the CdCl₂ air–annealed CSS CdTe thin films. *Energy Procedia*. 2014. V.44. P.85–95.

152. Goffin N., Tyrer J., Woolley E. Complex beam profiles for laser annealing of thin-film CdTe photovoltaics. *Journal of Laser Applications*. 2018. V.30. No 4. P.042006.
153. Lisco F., Goffin N., Abbas A., Claudio G., Woolley E., Tyrer J.R., Walls J.M. Laser annealing of thin film CdTe solar cells using a 808 nm diode laser. 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 2016. P.2811–2816.
154. Long Q., Dinca S.A., Schiff E.A., Yu M., and Theil J. Electron and hole drift mobility measurements on thin film CdTe solar cells. *Applied Physics Letters*. 2014. V.105. No 4. P.042106.
155. Major J.D., Treharne R.E., Phillips L.J., Durose K. A low-cost non-toxic post-growth activation step for CdTe solar cells. 2014. V.511. No 7509. P.334–337.
156. Major J.D., Turkestani M.A., Bowen L., Brossard M., Li C., Lagoudakis P., Pennycook S.J., Phillips L.J., Treharne R.E., Durose K. In-depth analysis of chloride treatments for thin-film CdTe solar cells. *Nature communications*. 2016. V.7. P.13231.
157. Masuda A., Hara Y., Shiina Y., Okamoto S., Okamoto T. Similarity of potential-induced degradation in superstrate-type thin-film CdTe and Si photovoltaic modules. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2019. V.58. No SB. P.SBBF07-1–SBBF07-6.
158. Munshi A.H., Sasidharan N., Pinkayan S., Barth K.L., Sampath W.S., Ongsakul W. Thin-film CdTe photovoltaics—the technology for utility scale sustainable energy generation. *Solar Energy*. 2018. 173. P.511–516.
159. Kaminski P.M., Lisco F., Walls J.M., Multilayer broadband anti reflective coatings for more efficient thin film CdTe solar cells. *IEEE Journal of photovoltaics*. 2014. V.4. No 1. P.452–456.
160. Paulauskas T., Sun C., Sen F., Buurma C., Bamard E., Sivalingham S., Chan M., Kim M., Kliel R. A fundamental

- study of the effects of grain boundaries on performance of poly-crystalline thin film CdTe solar cells. 2015 IEEE 42nd Polivoltaic Specialist Conference (PVSC). 2015.
161. Raguse J.M., Sites J.R. Correlation of electroluminescence with open-circuit voltage from thin-film CdTe solar cells. IEEE Journal of Photovoltaics. 2015. V.5. No 4. P.1175–1178.
 162. Abbas A., Swanson D., Munshi A., Barth K.L., Sampath W.S., West G.D., Bowers W., Kaminski P.M., Walls M. The effect of a post-activation annealing treatment on thin film CdTe device performance. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). 2015.
 163. Romeo A., Artegiani E., Menossi D. Low substrate temperature CdTe solar cells: A review. Solar Energy. 2018. V. 175, Pages 9-15
 164. Shvydka D., Jin X., Parsai E.I. Performance of large area thin-film CdTe detector in diagnostic X-Ray imaging. International Journal of Medical Physics, Clinical Engineering and Radiation Oncology. 2013. V.2. No 3. P.98–109.

ГЛАВА II. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пленки CdSe с прямой шириной запрещенной зоны 1.74 эВ, проводимостью *n*-типа и высокой светочувствительностью в видимой области спектра используются в ряде оптоэлектронных устройств, таких как солнечные элементы ПЭС, фотопроводники, тонкопленочные транзисторы, детекторы гамма-излучений [1-4] и т.д. Они также могут быть использованы в качестве абсорбирующего слоя в верхней части тандемного солнечного элемента. Полупроводники *n*-типа считаются важным материалом для фотоэлектрических применений благодаря высокому коэффициенту поглощения и почти оптимальной ширине запрещенной зоны для эффективного поглощения света и преобразования его в электрическую энергию. Смачивающие свойства соединений, содержащих Se и способность пленок CdSe расти в течение очень короткого периода времени с хорошими электронными качествами, делает его очень привлекательным при разработке тонкопленочных солнечных элементов. В зависимости от толщины слоя, CdSe может быть использован для изготовления оконного, буферного или абсорбирующего материала.

Соединение CdSe существует в двух модификациях полиморфизма: в кубической и гексагональной. Структура кубической модификации имеет тип сфалерита, в то время как гексагональная модификация имеет структуру типа вюрцита. Кубическая модификация CdSe превращается в гексагональную в диапазоне температур 623К - 673К. Тонкие пленки CdSe могут быть получены различными методами, такими как химическое осаждение в ванне [5], ионно-лучевая эпитаксия [6], атомная эпитаксия [7,8], вакуумное осаждение [9], распылительный пиролиз [10], химическое осажде-

ние из паровой фазы [11,12], термическое испарение [13] и метод электроосаждения [14-16]. Пленки CdSe, полученные методом электроосаждения представляют собой смесь кубических и гексагональных модификаций. Это связано с тем, что электроосаждение является изотермическим процессом, контролируемый в основном электрическими параметрами, с помощью которых можно легко контролировать толщину пленки, морфологию, состав и т. д. Электрохимический метод широко используется, поскольку он является простым, экономичным и жизнеспособным методом, который позволяет получать пленки хорошего качества для применений в различных устройствах. Тем не менее, в данной работе уделено некоторое внимание и другим методам синтеза таких пленок CdSe.

2.1. Термические методы осаждения

Тонкие пленки [17] CdSe были нанесены на стеклянные подложки методом термического испарения при температуре 453К и подвергнуты отжигу после осаждения. Детально изучено влияние отжига на свойства осажденных тонких пленок CdSe. Структурные и композиционные исследования проводились с использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Наблюдается, что как осажденные, так и отожженные тонкие пленки CdSe имеют гексагональную структуру. Было обнаружено, что размер зерна незначительно увеличивается с увеличением продолжительности отжига. Ширина запрещенной зоны осажденных пленок была равна 1.67 эВ. Установлено что, фотопроводимость отожженных пленок была выше, чем у не отожженных. Также рассчитаны различные параметры микроструктуры, такие как размер кристаллитов, микронапряжение, плотность дислокаций и коэффициент текстуры [18]. SEM-исследование показывает, что общая

поверхность подложки хорошо покрыта равномерно распределенными зернами сферической формы стехиометрического состава. Исследование оптического пропускания обнаружило в отожженных пленках наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1.75 эВ. Был зарегистрирован спектр фотолюминесценции пленок и обсуждены результаты. Кроме этого, осажденная пленка обладала хорошей адгезией с поверхностью подложки.

Нанокристаллические пленки CdSe различной толщины были получены на поверхности стеклянной подложки путем термического испарения [19]. Установлено, что уменьшение толщины пленки сопровождалось уменьшением молярного отношения Cd к Se в них, что приводило к постепенному ухудшению кристалличности пленки, что было подтверждено анализом XRD. Зависимость структуры пленки от ее толщины обсуждалась с точки зрения аспектного соотношения столбчатой структуры и дисперсии в ориентации гексагональной базисной плоскости (002). Тонкие пленки CdSe готовили осаждением из паровой фазы на поверхность очищенной подложки из натриево-кальциевого стекла при термическом испарении порошка CdSe, чистотой 99.99 %. Во время осаждения температуру подложки поддерживали на уровне 473К, скорость осаждения была равна 0.2 нм/с, а расстояние между исходным порошком и подложкой составило 200 мм. Время осаждения пленки менялось, и было равным 20, 35, 50, 65 и 80 минутам. Пленки после осаждения не были подвергнуты отжигу. Все образцы были пронумерованы в восходящем порядке толщины пленки и обозначены как: d1, d2, d3, d4 и d5. Кристаллографические, микроструктурные, оптические и диэлектрические свойства тонкой пленки CdSe на натриево-известковой стеклянной подложке были изучены в диапазоне толщин 200-900 нм. С увеличением толщины пленки размер кристаллитов увеличивался примерно на 9%, а соотношение Cd/Se неуклонно приближалось к единице. Увеличение показателя прелом-

ления пленки с увеличением толщины объясняется уменьшением пространственной плотности дефектов из-за нарушения стехиометрического отношения Cd/Se. Во всех образцах были обнаружены две различные энергии оптических переходов: E_{1g} и E_{2g} , связанные с расщеплением спиновой орбиты валентной зоны, которое является следствием внутренней кристаллографической анизотропии гексагональной решетки. Это исследование может пролить новый свет на целостное понимание зависимости оптических свойств и других халькогенидных полупроводниковых пленок от их толщины [19].

Тонкие пленки CdSe наносились на хорошо очищенные стеклянные подложки с использованием техники термического испарения [20]. Тонкую пленку CdSe осаждали под давлением в вакуумной установке для нанесения покрытий испарением порошка CdSe стехиометрического состава, имеющего чистоту около 99.99 %. Осаждение тонких пленок осуществлялось на поверхность предварительно очищенных стеклянных предметных стекол, используемых в качестве субстратов. Перед осаждением стеклянные подложки очищали ацетоном, после чего промывали дистиллированной водой. В процессе осаждения толщина контролировалась и измерялась с помощью монитора толщины. Исследована зависимость электросопротивления тонкой пленки CdSe в области низких температур. Пленки CdSe, имеющие толщину 30 мкм, обладали энергией активации 0.1 эВ и в области низких температур демонстрировали полупроводниковые свойства.

В работе [21] свойства тонких пленок CdSe при осаждении их методом магнетронного распыления при различных температурах подложки изучались с помощью XRD, SEM, AFM и UV-VIS спектрометров. Пленки CdSe с разной температурой подложки наносились на очищенное кварцевое стекло, сама подложка была нагрета до заданной температуры и затем в камеру подавали газ Ar. Регулируя клапан

высокого вакуума, давление поддерживалось стабильным, равным 2.0 Па. Пленки CdSe напыляли с мощностью 140 Вт при заданных температурах подложки, которая была равна 298К, 473К, 523К, 573К и 623К. Толщина пленок CdSe, нанесенных при различных температурах, составила около 300 нм. Было исследовано влияние температуры подложки на свойства пленок CdSe, применительно в качестве оконного слоя для солнечных элементов на основе CdTe. Устройство CdS/CdTe с пленкой CdSe, нанесенной при температуре подложки 523К обладало максимальной эффективностью. Квантовая эффективность устройства CdSe/CdTe была ниже, чем у устройства CdS/CdTe, что указывает на низкий уровень адгезии между CdSe и CdTe. Пленки CdSe напыляли в виде оконного слоя толщиной 120 нм при температурах подложки 298К, 473К и 523К. Слои CdTe выращивали при температуре подложки 813К и температуре источника 893К. Толщина CdTe составила около 4 мкм. Образцы подвергали воздействию CdCl₂ в течение 120 с, а затем отжигали при температуре 658К в течение 35 мин в атмосфере смеси азота и кислорода. Структура пленок CdSe зависела от температуры подложки. С повышением температуры подложки она менялась от аморфного состояния к структуре сфалерита и, наконец, к структуре вюрцита. Размер зерен увеличивался с ростом температуры субстрата. Рентгенограммы показывают, что пленки CdSe, осажденные при температурах 473К и 523К, имеют кубическую структуру, о такой структуре напыленных пленок CdSe в литературе пока не сообщалось. Пленки CdSe, нанесенные при 573К и 623К обладали гексагональной структурой. Хотя устройство CdSe/CdTe имеет плохое соединение, значения квантовой эффективности (QE) для него и для устройства CdS/CdTe очень близки. Результаты исследований свидетельствуют о влиянии температуры подложки на структуру пленок при осаждении CdSe и на взаимодействие между CdSe и CdTe, что оказывает в свою очередь суще-

ственное влияние на производительность устройств. Оптимизируя свойства тонких пленок CdSe можно добиться более высокой эффективности работы устройства CdSe/CdTe, чем устройства CdS/CdTe.

Изучен рост тонких пленок CdSe, полученных методом термического испарения. Разработана модель роста и применена теория кинетической нуклеации для описания основных зависимостей образования CdSe. В работе рассматриваются два механизма роста: 2D-рост (зарождение дискообразных наностроек) и 3D-рост (зарождение полусферических наностроек). Исследовано влияние условий роста, таких как температура подложки, испарителя и парциального давления на механизм зарождения зерен. Оценены условия, при которых преобладает каждый механизм [22]. В процессе роста порошок CdSe нагревается до температуры, обозначенной (T_g) в зоне испарения реактора, а значение температуры T_g должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить сублимацию CdSe и его диссоциацию на молекулы Cd и Se₂ в результате химической реакции:



В данном случае не учитывается образование отдельных атомов Se в парах, так как этот процесс маловероятен. После сублимации Cd и Se₂ переносятся в зону подложки, которая нагревается до температуры, обозначенной (T_s), которая ниже, чем T_g . Поскольку при температуре T_g давление пара равно давлению насыщенного пара, поток компонентов к поверхности превышает поток компонентов, испаряющихся с поверхности подложки. Это вызывает накопление материала на поверхности подложки и, следовательно, рост пленки. При росте в 3D-режиме обычно наблюдается более высокая плотность дефектов, границ зерен и дислокаций, а в некоторых случаях это позволяет выращивать различные 3D-структуры, такие как квантовые точки или нанопрово-

локи. Нуклеация в 2D-режиме позволяет выращивать более однородные и гладкие пленки, хотя и с медленными темпами роста. Представленные в работе расчеты открывают новые возможности в управлении скоростью роста и качеством тонких пленок и наноструктур CdSe методом термического испарения и конденсации в вакууме. Предложенный метод может быть использован также для изучения роста других типов кристаллов и тонких пленок [22].

Обычным методом термического испарения и конденсации в вакууме тонкие слои CdSe были получены на поверхности оптической пластины из кварцевого стекла [23]. Температура стеклянных подложек в процессе осаждения поддерживалась постоянной и была равна 653K. Скорость осаждения тонких пленок CdSe колебалась от 2.8 нм/с до 5.5 нм/с. Тонкие пленки CdSe состояли из системы кристаллитов и межкристаллитных барьеров и результаты эксперимента позволяют сделать вывод о сильной связи между электрическими свойствами и поликристаллической структурой этих пленок. В работе дается интерпретация воздействия быстрых электронов на специфические механизмы проводимости пленок. Изменение некоторых микроскопических параметров (длины барьеров и высоты потенциальных барьеров) рассчитывается путем определения экспериментальных и теоретических характеристик как для облученных, так и для необлученных пленок CdSe. Свойства тонких поликристаллических пленок CdSe значительно меняются в зависимости от условий осаждения и последующего процесса облучения быстрыми электронами, это относится к ориентации и размеру кристаллитов, а следовательно меняются и тесно связанные со структурой пленок их электрические свойства. Эта связь особенно проявляется в механизмах электропроводности, которые в основном зависят от наличия кристаллических барьеров.

В работе [24] тонкая пленка CdSe была получена методом вакуумного осаждения на кремнеземных подложках.

Исследованы структурные, морфологические и фотоэлектродиффузионные свойства не отожженных и отожженных пленок, температура отжига которых увеличивалась до 573К. Из этих пленок были изготовлены фотоэлектрические диоды Шоттки Te-CdSe и исследованы электрические и оптические свойства их в инфракрасной области света. Такие устройства могут найти применение в датчиках ИК-изображения, схемах дистанционного управления, системах оптической связи и т. д.

Известно, что процесс легирования сильно влияет на оптические и электронные свойства тонких пленок, обеспечивая им основу для настройки абсорбционных, эмиссионных и транспортных свойств. Авторы работы [25, 26] выбрали индий (In) в качестве легирующей примеси при легировании нанокристаллических тонких пленок CdSe, полученных методом термического испарения с использованием инертного газа. Исследование переходных измерений фотопроводимости в зависимости от интенсивности света является довольно эффективным инструментом в достижении понимания процесса рекомбинации и распределения локализованных состояний, контролирующей кинетику фототранспорта. Тонкие пленки сплавов CdSe готовили методом термического вакуумного испарения и конденсации в присутствии инертного газа при комнатной температуре. Материал испарялся из нагретой вольфрамовым источником тепла камеры, в котором давление было доведено до $2 \cdot 10^{-5}$ мбар. Осаждение проводилось при давлении аргона (Ar) 0.5 мбар. Для приготовления тонких пленок CdSe, легированных In, использовали метод закалки в расплаве, описанный в работе [27].

Фотопроводимость тонких пленок измеряли при температуре 300К при двух разных значениях интенсивности света. Пленки устанавливали при помощи специально разработанного металлического держателя образцов, в котором свет отфильтровывался под действием белого света воль-

фрамовой лампы, мощностью 200 Вт. Во время проведения измерений поддерживался вакуум 2×10^{-3} мбар, а интенсивность света менялась путем изменения напряжения, подаваемого в лампу. Затухание фототока даже после вычитания постоянного фототока, в данном случае оказывается неэкспоненциальным, что свидетельствует о наличии дефектов состояния. Рентгеноструктурные измерения показали, что кристалличность пленок увеличивается с ростом концентрация In до 1%, однако при более высоких концентрациях In (5%) кристалличность уменьшается. Все образцы и легированные In и не легированные были полупроводниками *n*-типа, а у образцов с содержанием индия до 1%, наблюдаются увеличение кристалличности, размера зерна и электропроводности. Результаты измерений фотолюминесценции (ФЛ) показали, что интенсивность ФЛ уменьшается с увеличением содержания In в нанопленках CdSe. Значения оптической ширины запрещенной зоны увеличиваются с увеличением концентрации легирования In. Электропроводность постоянного тока увеличивается от нелегированной нанопленки CdSe до пленки CdSe с содержанием In 1% и уменьшается для CdSe с содержанием In 5% [26].

Тонкие пленки CdSe и CdSe, легированные серебром (Ag), были изготовлены на стеклянных подложках путем термического испарения в атмосфере аргона [28]. Составляющие элементы пленки Cd, Se и Ag высокой чистоты (99.999%) были взвешены в соответствии с желаемым атомным процентным содержанием их и запечатаны в кварцевые ампулы под вакуумом 2×10^{-5} мбар. Запечатанные ампулы хранили в печи, где температуру повышали до 1373 К с постоянной скоростью увеличения нагрева на 2–3 К, а затем выдерживали при этой температуре в течение 24 часов, после чего ампулы гасили в ледяной воде. После закалки материал в ампулах измельчали, получая тонкий порошок, который и служил исходным материалом для нанесения тонких пленок. Затем легированные Ag и нелегированные

тонкие пленки CdS наносились на стеклянные подложки методом термического испарения в атмосфере аргона. Для этого полученный порошок помещали в молибденовую лодочку, расположенную в центре вакуумной камеры. Во время осаждения тщательно очищенные подложки фиксировались на расстоянии 10 см непосредственно над лодкой. Перед каждым осаждением камеру вакуумировали до базового давления 2×10^{-5} мбар с использованием ротационных и диффузионных насосов, а затем пропускали аргон под давлением 2×10^{-1} мбар через специально разработанную трубу. Струя, диаметром 0.5 мм была направлена прямо на стеклянную подложку, а скоростью роста нанопленки была равна, 0.5 нм/сек. Исходные вещества в лодке переходили в расплавленное состояние с образованием их паров, которые вступая в контакт с газообразным аргоном, который действовал как газ-носитель, транспортировались к субстрату. Элементный состав тонких пленок был проанализирован с помощью энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа. Толщина пленок, измеренная методом спектроскопической эллипсометрии, составила ~ 150 нм. Рентгенограмма указывает на наличие гексагональной структуры с предпочтительной ориентацией вдоль плоскости (100). Сканирующая электронная микроскопия была использована для изучения морфологии тонких пленок. С помощью просвечивающего электронного микроскопа была установлена сферическая природа наночастиц со средним размером 40–45 нм для пленок CdSe, 25–30 нм для пленок CdSe: Ag 1% и 55–60 нм для пленок CdSe: Ag 5%. Кристалличность легированных пленок CdSe при содержании Ag 5%, снижается, что объясняется увеличением разрывов на границах зерен. Обнаружено, что при легировании увеличение содержания Ag в решетке CdSe ширина запрещенной зоны пленок уменьшается за счет образования в ней хвостовых зон. При увеличении содержания Ag в CdSe спектры фотолюминесценции указывают на красное смещение в пике эмиссии

края полосы. Была измерена электропроводность полученных пленок и установлено, что в транспортных явлениях наблюдаются два типа проводящих механизмов. Определение эффекта Холла указывает на то, что как не легированные так и легированные серебром тонкие пленки CdSe являются полупроводниками *n*-типа. Установлено, что благодаря захвату носителей заряда в центрах ловушек и рассеиванию носителей на границах зерен электропроводность пленок CdSe легированных Ag меньше, чем не легированных. При низкой температуре проводимость в пленках происходит за счет прыжков носителей заряда между локализованными состояниями [28].

Нанокристаллические тонкие пленки CdTe были получены на стеклянных, Si и Al₂O₃ подложках методом радиочастотного магнетронного распыления при температуре жидкого азота [29]. Кристаллическая структура и морфология пленок были исследованы методами рентгеновской дифракции (XRD) и полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM). Рентгеноструктурные исследования показали, что пленки CdTe, осажденные на поверхности стекла и Si имеют лучшее качество кристаллов и более высокую ориентацию вдоль плоскости (111), чем пленки, полученные на поверхности Al₂O₃. Морфология пленок CdTe, осажденных на стеклянных и кремниевых подложках была непрерывной и плотной. Изучены оптические свойства нанокристаллических пленок CdTe, нанесенных на стеклянные подложки в зависимости от времени осаждения.

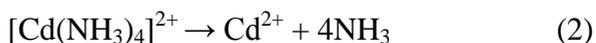
2.2. Химические методы осаждения

Тонкая пленка нанокристаллического селенида кадмия (CdSe) была получена на поверхности стекла, покрытого оксидом олова, легированного фтором (FTO) методом химического осаждения из раствора, содержащего сульфат

кадмия, жидкий аммиак и селеносульфат натрия при температуре 343К и рН, равном 11 [30]. Сульфат кадмия ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) использовался в качестве источника ионов кадмия, а селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) служил источником ионов селена. Все используемые химические вещества были аналитически чистыми реагентами и использовались без предварительной очистки. Раствор селеносульфата натрия очень нестабилен и поэтому для синтеза тонких пленок CdSe должен быть свежеприготовленным. Для получения 0.05M Na_2SeSO_3 1.25 г порошка селена (Se) и 5 г безводного сульфита натрия (Na_2S) растворяли в 250 мл бидистиллированной воды. Затем раствор кипятили с обратным холодильником при 353К в течение 10 часов без перемешивания с последующей фильтрацией для удаления избытка растворенного селена. В раствор, содержащий 20 мл 0.05M $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ медленно добавляя по каплям 30% жидкий аммиак, доводя тем самым значение рН раствора до 11. К этому свежеприготовленному раствору добавляли 20 мл 0.05M раствора Na_2SeSO_3 и общий объем раствора доводили до 50 мл, содержимое стакана тщательно перемешивали. Предварительно очищенные подложки FTO (5 см × 0.3 см × 1.0 см) вводили в химический стакан вертикально, используя держатель подложки. Температуру раствора поддерживали постоянной, равной 353К с помощью водяной бани, осаждение проводили в течение 1 часа при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой. После осаждения тонкая пленка CdSe отжигалась при температуре 523К в течение пяти часов. Отожженная тонкая пленка CdSe, исследованная методом рентгеноструктурного анализа, обладала гексагональной структурой с предпочтительной ориентацией вдоль плоскости (002). Исследования оптических свойств тонкой пленки CdSe позволили определить значение ширины запрещенной зоны, которая была равна 1.78 эВ. Коэффициент пропускания в видимой области света составил 60 %. Анализ SEM показал, что пленка

состоит из зерен почти одинакового размера. Установлено, что тонкие пленки CdSe находятся в чистой кубической фазе, состоящей из большого числа однородных сферических частиц. Каждая сферическая частица содержит много нанокристаллов размером 3-10 нм. Увеличение, как среднего диаметра сферических частиц, так и размера кристаллитов нанокристаллов происходит с увеличением концентрации аммиака. Соотношение атомов Se/Cd в тонких пленках CdSe сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением концентрации аммиака или селеносульфата натрия. Тест на смачиваемость показал гидрофобную поверхностную природу пленки. Фотоактивность тонкой пленки CdSe была установлена путем измерения ее фотоэлектрохимических свойств в темноте и освещении [30].

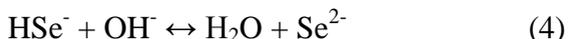
Тонкие пленки CdSe были получены методом химического осаждения, сущность которого заключалась в медленном переходе ионов Cd^{2+} и Se^{2-} в щелочной водный раствор (pH 10) с последующим осаждением их на поверхности подложки [31]. Ионы Cd^{2+} в растворе появляются в результате реакции диссоциации комплекса:



Источником ионов селена был селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3). Ионы кадмия, перешедшие в раствор, образуют с ионами селена твердую фазу CdSe на поверхности подложки. В виду того, что коэффициент растворимости образованного сплава в щелочных растворах очень низок, осаждение сплава CdSe происходит даже при очень низких концентрациях исходных компонентов. Скорость роста пленка зависит от температуры, значения pH и концентраций ионов кадмия и селена в электролите. Меняя эти параметры можно осаждать равномерные пленки желаемой толщины. Пленка CdSe, отожженная при температуре 423K состояла из дополнительной фазы $\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_x$. Неотожженные

пленки CdSe имели ширину запрещенной зоны 1.8 эВ и с увеличением температуры отжига ширина запрещенной зоны уменьшалась. Результаты анализов показывают, что тонкие пленки CdSe, полученные этим методом обладали лучшими структурными и оптическими свойствами, а также являются жизнеспособными кандидатами для применения их в устройствах преобразования солнечной энергии.

Хорошо сцепленная с поверхностью подложки нанокристаллическая тонкая пленка селенида кадмия (CdSe) была успешно нанесена из химической ванны, содержащей ацетат кадмия, винную кислоту, аммоний и селеносульфат натрия, при температуре ванны 358К и pH 9.5 [32]. В качестве исходных веществ использовали дигидрат ацетата кадмия $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, как источник ионов кадмия, селеносульфат натрия $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3]$, обеспечивающий наличие ионов селена в растворе и винную кислоту $[(\text{C}\text{H}\text{O}\text{H} \cdot \text{C}\text{O}\text{O}\text{H})_2]$ в качестве комплексообразующего реагента. Аммиак (NH_4OH) использовали для корректировки pH водных растворов. Селеносульфат натрия готовили путем кипячения с обратным холодильником около 9 г порошка селена с приблизительно 15 г безводного сульфита натрия (Na_2SO_3) в 250 мл дистиллированной воды в течение 6 часов при температуре 353К. Все используемые химические вещества были аналитически чистыми. Смесь для осаждения готовили смешиванием соответствующего количества ацетата кадмия и винной кислоты в стакане на 100 мл. Добавлением аммиака pH раствора доводили до 9.5. После этого добавляли 10 мл селеносульфата натрия $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3]$ и немного дистиллированной воды, чтобы получить конечный объем 65 мл. Осаждение проводили при температуре 358К, время осаждения - 1.5 часа. Пленки после нанесения были красного цвета и обладали хорошим сцеплением с поверхностью подложки. Процесс образования тонких пленок CdSe может быть описан следующими этапами: в результате гидролиза селеносульфата натрия высвобождают ионы селенида по реакциям (3) и (4) [33, 34].



В свою очередь из комплекса $[\text{Cd}(\text{винная кислота})]^{2+}$ освобождаются ионы Cd^{2+} по реакции (5):



В результате взаимодействия этих двух ионов образуется селенид кадмия по реакции (6):



Пленки были исследованы с использованием различных методов. Рентгеноструктурный анализ выявил кубическую фазу нанокристаллической тонкой пленки CdSe с предпочтительной ориентацией вдоль плоскости (111). Микрофотографии SEM показали, что поверхность пленки состояла из зерен сферической формы по всей поверхности стеклянной подложки. Элементный состав тонкой пленки CdSe был подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а ширина запрещенной зоны была равна 1.86 эВ.

Синтез тонких пленок CdSe и четвертичных пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$, где $(0 \leq x = y \leq 0,35)$ на поверхности спектроскопических предметных стекол методом химического осаждения был разработан авторами работы [35]. Синтез четвертичных пленок был осуществлен путем добавления в раствор прекурсоров: 10 мл (1 М) ацетата кадмия, 2 мл тетраэтанолamina (TEA), 15 мл (25%) аммиака и 33 мл (0.33 М) селеносульфата натрия. Селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) получали кипячением порошка металлического селена с сульфитом натрия. Расчетное количество ацетата цинка (1М) и 1М тиомочевинны добавляли для определения значений x и y в со-

стае пленки. Тщательно очищенные стеклянные подложки опускали вертикально в раствор, рН которого была равна 10.1 ± 0.1 , а температуру поддерживали с помощью масляной бани, время осаждения 100 мин. Были исследованы физические, химические, структурные и оптические свойства полученных пленок. Проведенный элементный анализ подтвердил формирование тонкой пленки Cd (Zn, S) Se и химическое состояние элементов, входящих в состав пленок. Образование наряду с CdSe соединения $Cd_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$ подтверждено и рамановской спектроскопией. Морфологические исследования пленок показали, что их микроструктура состоит из наноразмерных шаровидных зерен подобных ромбовидным кристаллитам, похожих на сеть из лепестков или хлопьев. Осажденные образцы были однородными и плотно сцепленными с поверхностью подложки. Исследования XRD показали стабильную гексагональную кристаллическую структуру вюрцита, а с увеличением количества легированного Zn^{2+} и содержания S^{2-} кристалличность пленок CdSe возрастала. Установлено, что включение Zn^{2+} и S^{2-} в решетку CdSe увеличивает ширину запрещенной зоны с 1.80 эВ до 2.31 эВ. Цвет образцов менялся от ярко-оранжево-красного до светло-оранжево-красного цвета. Высота распределения CdSe оказалась симметричной, что свидетельствует об однородном распределении зерен в нанесенных тонких пленках. С увеличением значения x и y в пленках появляется асимметричность распределения по высоте, что свидетельствует о неоднородном распределении зерен [36].

Тонкие пленки поликристаллического селенида кадмия (CdSe) были синтезированы при комнатной температуре методом химического осаждения [37]. Все используемые химические вещества были аналитического качества (AR). Для приготовления раствора химического осаждения использовали нитрат кадмия $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, аммиак, сульфит натрия (Na_2SO_3) и порошок элементарного селена. Все растворы готовили в бидистиллированной воде. Раствор селеносульфата

натрия (Na_2SeSO_3) готовили по методу, описанному в работе [30]. В качестве подложки при осаждении пленок CdSe использовались предметные стекла, которые устанавливали вертикально на специально разработанном держателе подложки и вращали в реакционной смеси со скоростью 35 ± 2 об/мин. Температуру ванны медленно повышали до 338 К, а сам процесс осаждения длился примерно 180 мин. Источниками ионов Cd^{2+} и Se^{2-} были нитрат кадмия и раствор селеносульфата натрия соответственно, а $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ использовали в качестве комплексообразователя. Ионы кадмия из комплекса и ионы селена из селеносульфата натрия очень медленно высвобождались и затем объединялись на поверхности подложки, образуя однородную тонкую пленку CdSe. Синтезированные пленки были исследованы с использованием дифракции рентгеновских лучей (XRD), сканирующего электронного микроскопа, оптического поглощения, электропроводности, энергодисперсионного рентгеновского анализа, фотолюминесценции и фотоэлектрохимических (ПЕС) методов. Рентгеноструктурный анализ пленки, толщиной 0.84 мкм, нанесенной на поверхность стеклянной подложки подтвердил наличие в пленках кубической структуры. Сканирующая электронная микрофотография показала типичную однородную сферическую шарикоподобную морфологию с большой реальной поверхностью, способной поглощать большой объем солнечной радиации. Измерения проводимости показали, что пленки CdSe были полупроводниками *n*-типа с оптической шириной запрещенной зоны 1.99 эВ и энергией активации 0.445 эВ. Рис. 2.1 показывает изменение плотности тока от напряжения (ВАХ) в устройстве ПЕС при нулевой подсветке (черная линия) и при стандартной освещенности 30 мВт/см^2 (красная линия) при комнатной температуре. Были определены значение тока короткого замыкания ($I_{\text{кз}}$) и напряжения разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$), которые при интенсивности освещения 30 мВт/см^2 были равны 45.5 А/см^2 и 100 мВ соответственно [38, 39].

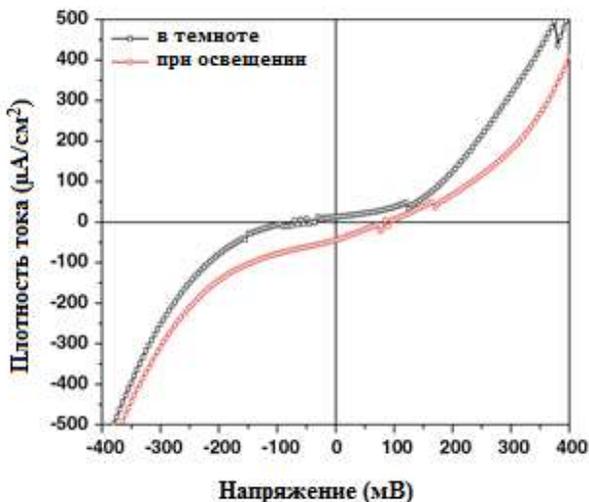


Рис. 2.1. Вольтамперные характеристики фотоанода CdSe [37].

Устройство PEC, изготовленное на основе тонких пленок CdSe в качестве фотоанода с использованием 0.25M полисульфида в качестве электролита показало, что коэффициент преобразования установки и коэффициент заполнения равны 0.7% и 20.97 % соответственно. Было обнаружено, что с постепенным увеличением положительного потенциала фототок увеличивается, подтверждая тем самым, что тонкая пленка CdSe обладает *n*-типом проводимости.

В работе [40] пленки CdSe были осаждены на подложке из сапфира методом металлоорганического химического осаждения из газовой фазы. Тонкие пленки CdSe были выращены на поверхности подложки из сапфира с использованием самодельного горизонтального реактора при давлении 2×10^4 Па. В качестве газа-носителя использовали водород высокой чистоты, с помощью которого реагенты переносились в камеру роста. В качестве источников ионов кадмия и серы были использованы диметил кадмия (DM Cd) и H_2Se . Субстраты были очищены и подвергнуты травлению в

смеси раствора H_2SO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 = 3: 1$ при 433К в течение 10 мин, затем их промывали, сушили азотом и помещали в камеру осаждения. Пленки CdSe были выращены в реакционной камере в течение 30 мин и подвергнуты отжигу при температуре 873К в атмосфере водорода в течение 10 мин для удаления остаточных поверхностных загрязнений. Образцы тонких пленок были получены при разных температурах и скоростях потока основных элементов сплава. Исследованы люминесцентные и структурные свойства тонких пленок CdSe при низкой комнатной температуре, используя линию 488 нм Ar + лазер как источник возбуждения. Для исследования структуры тонких пленок CdSe был использован рентген дифрактометр Ригаку Dmax-B. Известно, что тонкая пленка CdSe в нормальных условиях имеет структуру вюрцита [41]. Но в данном случае вюрцит-структурированные тонкие пленки CdSe образуются при более высокой температуре 773К. Структурный анализ показал, что фотопленки состояли из двух фаз кубической и гексагональной. Делается вывод, что путем изменения отношения потоков диметила кадмия (DM Cd) и H_2Se можно целенаправленно получить тонкие пленки CdSe с фазой вюрцит, сфалерит или со смешанными фазами.

Тонкая пленка кристаллического CdSe была нанесена на поверхность натриево-кальциевых стеклянных подложек из раствора, содержащего октагидрат сульфата кадмия, винную кислоту, гидроксид калия, аммиак и селеносульфат натрия [33]. Осаждение начиналось при температуре ванны 278К, подложки были установлены вертикально на специально разработанном держателе подложки и вращались в реакционной смеси со скоростью 5072 об/мин. Затем температура ванны была медленно увеличена до значения 293К и процесс осаждения длился ~ 3 часа. Изучено влияние таких параметров, как состав раствора, температура осаждения, pH раствора, и специфичность комплексообразующего агента на процесс осаждения тонких пленок. Тонкая пленка

CdSe имела красный цвет с зеркальным блеском и с хорошим сцеплением с поверхностью стеклянной подложки. Кристаллическая фаза осажденного образца была гексагональной вюрцитовой. Анализ данных оптического поглощения позволил определить ширину запрещенной зоны (E_g), равную 2.01 эВ. Были проведены морфологические исследования и композиционный анализ пленки. Удельное электрическое сопротивление тонкой пленки CdSe было равно $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Методом химического осаждения с помощью центрифугирования были получены тонкие пленки CdSe на поверхности стеклянных подложек, покрытых слоем TiO_2 [42]. Покрытие стеклянных подложек слоем TiO_2 предотвращает прямой контакт между стеклянной подложкой и электролитом. При осаждении использовали селеносульфат натрия в качестве источника ионов селена и хлорид кадмия в качестве источника ионов кадмия, молярное соотношение хлорида кадмия и селеносульфата натрия в растворе меняли для исследования влияния соотношения компонентов на свойства и состав тонких пленок. Селеносульфат натрия готовили смешиванием 8.0 г порошка селена в избытке 0.2М водного раствора сульфата натрия до полного растворения порошка селена и нагревали при температуре 343К в течение 8 ч при перемешивании магнитной мешалкой. Раствор для химического осаждения содержал 0.1М хлорида кадмия, 0.1М селеносульфата натрия, а pH доводили до 12.0 гидроксидом аммония, для получения стабильного и прозрачного раствора. Осаждение проводили при постоянной скорости вращения центрифуги 3000 об/мин и в течение 30 секунд, подложка была нагрета до температуры 623К. Морфология пленок была исследована с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для увеличения удельного сопротивления образцов на стеклянные подложки осаждали 3 слоя пленки. Установлено, что на морфологию поверхности тонких пленок CdSe влияет концентрация исходных компонентов раствора [42].

Тонкие пленки нанокристаллического селенида кадмия были нанесены на поверхность не проводящих стеклянных подложек и нержавеющей стали из раствора, содержащего октагидрат сульфата кадмия, щавелевую кислоту, аммиак (25% по объему), порошок селена и безводный сульфит натрия [43]. Источник ионов селена, селеносульфат натрия был приготовлен кипячением 5 г порошка селена с 12 г безводного сульфита натрия в 200 мл дистиллированной воды в течение 9 часов при температуре 363К. Для исследования структуры и морфологии CdSe использовали пленки, осажденные на поверхности стеклянных подложек, а при проведении электрохимических исследований использовались пленки, нанесенные на нержавеющую сталь. Все растворы были приготовлены в бидистиллированной воде. Было установлено, что при проведении осаждения в течение 6 часов толщина осаждаемой пленки составляет 0.73 мкм. Исследованы структурные, морфологические, оптические, электрические и фотоэлектрохимические свойства образцов. Осаждение при комнатной температуре приводит к образованию пленок с кубической структурой и размером кристаллитов около 19.33 нм. Установлено, что ширина запрещенной зоны полученных тонких пленок составила 1.91 эВ, а эффективность работы фотоэлектрода при использовании сульфидно-полисульфидного электролита составила 1.1%.

Те же авторы в работе [44] методом химического осаждения получили тонкие пленки селенида кадмия на поверхности подложек из непроводящего стекла и нержавеющей стали. При осаждении использовали следующие химические вещества: октагидрат сульфата кадмия, глицин, аммиак (25% по объему), порошок селена и безводный сульфит натрия, т.е. просто заменив щавелевую кислоту глицином. Все растворы были приготовлены с использованием бидистиллированной воды. Селеносульфат натрия был получен по методике, описанной в работе [43]. В стакан объе-

мом 100 мл помещали 10 мл 0.2М $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и затем добавляли другие химикаты в следующей последовательности: 2.5 мл (1М) глицина, 10 мл 2.8М аммиака, 10 мл 0.2М селеносульфата натрия, pH реакционной смеси составил 10.42. Объем раствора доводили до 50 мл, бидистиллированной водой. Температура ванны поддерживалась на уровне 278К при помощи ледяной бани. Раствор энергично перемешивали и вертикально поружали в него субстраты, температуру ванны постепенно увеличивали до 298К и проводили электроосаждение. Осажденные пленки были исследованы дифракцией рентгеновских лучей, атомно абсорбционной спектроскопией, изучены их электрические и термоэлектрические свойства. Рентгеноструктурный анализ показывает, что пленки обладают кубической кристаллической структурой, и в их составе был обнаружен дефицит кадмия. Цвет осажденных пленок CdSe как и у массивных образцов были темно-оранжево-красными. Толщина пленки измерялась по разнице массы до и после осаждения, метод с использованием отношения $t = m/\rho A$ где, t – толщина пленки, m - масса пленки, нанесенной на подложку, A - площадь нанесенных пленок, а ρ – плотность осажденного вещества (для CdSe $\rho = 5.82 \text{ г/см}^3$). Рассчитанная таким образом толщина пленки была равна 0.54 мкм. Все образцы пленок CdSe были полупроводниками n -типа с удельным сопротивлением, равным $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$,. Эффективность работы фотоэлектрода на основе полученных тонких пленок CdSe составила 1.15%.

Тонкопленочные электроды CdSe:Sb с различной концентрацией Sb^{3+} (от 0 до 5 мол.%) были синтезированы методом химического осаждения из водной щелочной среды на подложках из микрослайдов и полированной нержавеющей стали [45]. Исследованы электрические и фотоэлектрохимические свойства полученных пленок с различным содержанием в них сурьмы. Установлено, что напряжение холостого хода тонких пленок CdSe после их легирования

сурьмой (содержание Sb^{3+} 0.1 мол.%) увеличивается от 390 мВ до 465 мВ. При этой концентрации легирования увеличиваются эффективность преобразования и коэффициент заполнения пленок. Был разработан солнечный элемент электрод/электролит на основе фотоэлектрода из пленки CdSe, легированной сурьмой и нанесенной на поверхность подложки из нержавеющей стали, где в качестве электролита использовали окислительно-восстановительную пару сульфид/полисульфид, а в качестве противоэлектрода графитовый стержень. Характеристики выходной мощности были получены при постоянной интенсивности входного света 20 мВт/см² (вольфрамовая лампа накаливания 250 Вт). При проведении испытаний использовался двухэлектродный электролизер и простая потенциометрическая схема.

Метод последовательной адсорбции и реакции в ионном слое (SILAR) был впервые использован для нанесения нанокристаллической тонкой пленки CdSe на поверхность стеклянной подложки [34, 46]. Метод SILAR является модифицированной версией метода химического осаждения в ванне, при котором подложку поочередно погружают в катионы и анионы и при этом на поверхности подложки происходит рост пленки. Были подобраны такие условия (концентрация компонентов, pH и температура раствора, время погружения, циклы погружения и т. д.) при которых осаждались нанокристаллические пленки CdSe. Источником катионов служил раствор 0.2 моль/л сульфата кадмия $[\text{3CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ в комплексе с винной кислотой $[(\text{СНОН} \cdot \text{СООН})_2]$, pH раствора был равен 3. В качестве источника ионов селена использовали раствор 0.1 моль/л селеносульфата натрия $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3]$ с pH ~10.5. Время адсорбции и время роста CdSe составил, 20 сек и 30 сек соответственно. Стеклянные подложки (микрослайды) очищали ультразвуком в течение 10 мин, сначала в ацетоне, а затем в растворе вода: этанол (1:1). Один цикл осаждения SILAR состоял из 20 сек, идущих на адсорбцию ионов Cd^{2+} , 50 сек

длилась промывка бидистиллированной водой, 30 сек адсорбция и реакция ионов Se^{2-} с предварительно адсорбированными ионами Cd^{2+} на поверхности подложки и промывка в течение 50 сек. Повторяя такие циклы осаждения SILAR 45 раз, были получены тонкие пленки CdSe, толщиной около 0.36 μm . Свойства тонких пленок были исследованы трансмиссионной электронной микрофотографией высокого разрешения (HRTEM), энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDAX), рентгеновской дифракцией, измерением оптического поглощения и удельного электрического сопротивления. Пленки были нанокристаллическими с гексагональной структурой. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdSe составила 1.80 эВ, а электрическое сопротивление порядка $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [34].

В работе [47] тонкие пленки CdSe также наносились на стеклянную подложку методом последовательной адсорбции и реакции в ионном слое (SILAR), только в качестве источника ионов кадмия был выбран хлорид кадмия. Было изучено влияние количества циклов погружения на структурные, морфологические, оптические и электрические свойства пленок, для чего изменяли число циклов погружения (30, 40, 50 и 60). При осаждении тонких пленок CdSe 0.2M раствор хлорида кадмия ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с pH, равным 8 и свежеприготовленный селеносульфат натрия 0.1 M (Na_2SeSO_3) с pH 11.3 использовали в качестве источников катионов кадмия и анионов селена соответственно. В качестве комплексообразующего агента была использована этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), а добавлением в раствор аммиака контролировали pH раствора. Перед осаждением стеклянные подложки были тщательно промыты моющим средством, хромовой кислотой, ацетоном и, наконец, очищены ультразвуком и ополоснуты бидистиллированной водой. Следующей процедурой было проведение осаждения тонких пленок CdSe, причем один цикл роста SILAR включал четыре этапа. Сначала очищенную подложку

ку на 60 сек погружали в первый раствор, содержащий 0.2M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при этом ионы Cd^{2+} адсорбировались на поверхности подложки. Затем, эту подложку промывали деионизированной водой высокой чистоты, в течение 15 сек, чтобы удалить избыток ионов Cd^{2+} , которые прилипали к стеклянной подложке. На третьем этапе подложку погружали в раствор, 0.1M Na_2SeSO_3 на 30 сек, при этом ионы селенида (Se^{2-}) реагировали с адсорбированными ионами Cd^{2+} на активных центрах подложки с образованием CdSe . На четвертом этапе подложку снова промывали для удаления слабо связанных ионов, присутствующие на ее поверхности и непрореагировавших ионов Cd и Se . Это завершает один цикл погружения SILAR при осаждении тонких пленок CdSe . Несколько повторных циклов погружения могут привести к получению соединения CdSe нужной толщины. Далее было изучено влияние количества циклов погружения на структурные, морфологические, оптические и электрические свойства пленок. Рентгеноструктурные исследования показали, что осажденные пленки имеют гексагональную структуру с наиболее заметным отражением вдоль плоскости (101). Кроме того, с увеличением количества циклов погружения интенсивность пика плоскости (101) увеличивается. Все тонкие пленки выглядели относительно гладкими и однородными, покрывая всю площадь поверхности подложки. Изучены оптические свойства тонких пленок CdSe , установлено, что увеличение числа циклов погружения, увеличивает величину коэффициента поглощения пленок. Кроме того, было обнаружено, что оптическая ширина запрещенной зоны и удельное электрическое сопротивление уменьшаются с увеличением количества циклов погружения. Хорошая корреляция между числом циклов погружения и физическими свойствами указывает на простой метод управления свойствами пленок CdSe , делая их привлекательными для применения в оптоэлектронных устройствах [47].

Тонкие пленки нанокристаллического CdSe, легированного оловом, наносили на стеклянную подложку методом химического осаждения. Полученные пленки были однородными и имели хорошее сцепление с поверхностью подложки [48]. Исследовано влияние легирования Sn (0–5%) на оптические, фотолюминесцентные, электрические, морфологические, композиционные и структурные свойства пленок. Исследования оптического поглощения показали, что ширина запрещенной зоны пленок варьировалась от 2.62 эВ для нанопленок CdSe до 2.50 эВ для пленок Sn:CdSe с содержанием олова 5%. Эти пленки подходят для применения в различных устройствах оптоэлектроники благодаря возможности изменять ширину запрещенной зоны, изменяя содержание олова в пленках Sn:CdSe. Для анализа фотолюминесцентных свойств, пленки возбуждались ультрафиолетовым излучением (235 нм) и излучали почти зеленый спектр. Удельное сопротивление тонких пленок уменьшалось с повышением содержания Sn в легированных пленках, была также рассчитана энергия активации. Присутствие легирующей примеси Sn заметно влияло на оптические и электрические свойства тонких пленок CdSe. Исследование морфологии поверхности с использованием фотоэмиссионного микроскопа (PEM) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) показало почти равномерное распределение сферических зерен на поверхности подложки. Элементный состав пленок был установлен с использованием энергодисперсионной спектроскопии (EDAX), которое подтвердило наличие искоемых элементов в пленке. Рентгенограмма показала, что сформированная структура пленки имеет кубическую форму с наиболее заметным пиком в точке (111). Были вычислены и представлены некоторые важные структурные параметры, такие как постоянная решетки, размер кристаллитов, деформация, плотность дислокаций и количество кристаллитов на единицу площади.

Тонкие пленки самосборного нанокристаллического селенида кадмия (Q-CdSe) с различным размером зерен были успешно нанесены химическим методом [49]. В качестве катода и анода использовались проводящие стеклянные подложки, покрытые оксидом индия и олова (ITO). Раствор для химического осаждения тонкой пленки CdSe состоял из 0.02М хлорида кадмия (CdCl_2), 0.13М хлорида аммония (NH_4Cl), 0.2М селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3) и триоктилфосфиноксида (TOPO) в качестве поверхностно-активного вещества, значение pH было доведено до 8 добавлением в раствор аммиака. Осаждение проводили при температуре 309К и непрерывном перемешивали раствора со скоростью 100 об/мин, используя мешалку с магнитной лопастью, покрытой тефлоновым покрытием. Этот способ синтеза нанопленок CdSe позволяет контролировать формирование самоорганизующейся структуры с различным размером зерна путем изменения концентрации (TOPO) в электролите. Было исследовано влияние размера частиц на структурные, оптические и морфологические свойства тонких пленок. Исследование атомно-силовой микроскопией показало, что осажденные пленки были гладкими, компактными и имели тенденцию к самоорганизации. Размер наночастиц CdSe изменялся от 18 нм до 2.3 нм. Нанокристаллическая пленка обладала гексагональной структурой. Голубой сдвиг наблюдался в спектрах оптического поглощения и фотолуминесценции. Исследования микроструктуры тонких пленок Q-CdSe показали, что с уменьшением размера частиц деформация в пленках увеличивается.

2.3. Электрохимические методы осаждения

Электроосаждение имеет некоторые интересные преимущества по сравнению с другими методами, такие как: 1) простота исполнения; 2) легкое получение некристаллической фазы; 3) легкое управление составом сплава; 4) про-

стота управления процессом; 5) возможность получения многослойного покрытия при малых затратах [50].

Отдельные результаты в области осаждения халькогенидов с целью получения тонких пленок CdTe, CdSe, и CuInSe₂, представлены в работе [51], в которой подчеркивается важность двух этапов при осаждении тонких пленок. Первый этап – это сам процесс электроосаждения, а второй этап - это термическая обработка осажденных пленок. Повышение качества осажденных пленок уменьшает необходимость отжига их при высокой температуре и позволят создавать новые материалы и новые структуры. Между этими двумя этапами существует сильное взаимодействие, оба они могут значительно изменить свойства осаждаемых пленок и сделать их сопоставимыми с пленками, полученными классическими методами. В работе разработано моделирование процесса совместного электроосаждения, предлагается большое количество вариантов условий электролиза и выбора источников для оптимизации свойств осажденных пленок.

Для синтеза тонких слоев сплава Cd–Se электрохимическим способом разработан ряд электролитов, кислых и щелочных, водных и неводных. Тонкие слои Cd–Se были получены электроосаждением из кислых электролитов в работах [52, 53]. В работе [52] тонкие слои сплава Cd–Se были получены из сернокислого электролита, содержащего CdSO₄ и H₂SeO₃. Установлено, что на качество и состав пленок заметное влияние оказывает концентрация основных компонентов в электролите, температура и кислотность электролита. Компактные осадки получают в интервале температур 283К - 303К при pH, равном 0 – 1.5, суммарная концентрация компонентов CdSO₄ + H₂SeO₃ колебалась в пределах от 50 до 70 мМоль/л. Полученные тонкие пленки Cd–Se обладали полупроводниковыми свойствами, причем пленки с соотношением Cd:Se ≥ 1 обладали *n*-типом проводимости, а с соотношением Cd:Se < 1 -*p*-типом, рассчитана,

величина энергии активации ΔE . Рентгенографические исследования подтвердили образование на поверхности катода химического соединения – селенида кадмия CdSe.

Электроосаждение тонких пленок Cd–Se из водных растворов, содержащих Cd^{2+} и SeO_3^{2-} , проведено также в работах [54 - 60]. В работах [58 - 60] показано, что пленки Cd–Se, полученные из растворов, содержащих H_2SeO_3 , помимо основного продукта обычно содержат и элементарный Se. Для удаления его из состава пленок в работе [60] их подвергали отжигу при температурах выше 1023K. Авторы работы [59] объясняют включение Se в состав пленок результатом реакций (7) и (8), протекающих параллельно с основной реакцией образования CdSe:



С повышением концентрации H_2SeO_3 в электролите скорость реакции (7) увеличивается, и избежать загрязнения катодных осадков селеном не удастся даже при очень низких концентрациях H_2SeO_3 (ниже 5 ммоль/л) в электролите.

Механизм электроосаждения селенида кадмия из сернокислых растворов на поверхности титанового электрода предложен в работе [54]. При этом для получения тонких пленок Cd–Se использован электролит, содержащий 0.5 – 5 моль/л H_2SO_4 , 0.01 – 0.1 моль/л $CdSO_4$ и 0.005 – 0.008 моль/л H_2SeO_3 . Методом циклической и инверсионной вольтамперометрии исследован процесс электроосаждения квазистехиометрических пленок селенида кадмия на поверхности титана марки ВТ 1-0 и ВТ 1-00. Предложен механизм этого процесса, включающий электровосстановление Se(IV) до Se(II) с последующим химическим взаимодействием Se^{2-} с Cd^{2+} .

В работе [55] показана возможность применения лазерной интерферометрии для определения толщины тонких пленок CdSe и скорости их роста на поверхности титана и стекла, покрытого SnO₂. Электроосаждение проводилось из электролита, содержащего 2М H₂SO₄, 0.003 г-ион/л SeO₃²⁻ и 1.3 г-ион/л Cd²⁺. Получены эмпирические уравнения зависимости толщины пленки, скорости ее роста и торможения этого процесса от времени электролиза. Показан различный характер кинетики роста пленок Cd–Se на поверхности разных подложек.

Электроосаждение CdSe из электролита, содержащего CdSO₄ и SeO₂, описано в работе [56]. Рассмотрено влияние скорости осаждения на спектры поглощения селенида кадмия, электроосажденного из сернокислого электролита, содержащего SeO₂ и Cd²⁺. Показано, что в условиях термодинамической неустойчивости процесса электрохимического восстановления образуется особая по структуре и свойствам пленка, отличающаяся от простых смесей CdSe и Se. Формирование тонких пленок объясняется полимеризацией в твердой фазе. Сделано предположение, что спектры поглощения можно использовать для исследования механизма электроосаждения сложных полупроводниковых пленок, идентификации их состава и структуры.

Пленки Cd–Se авторы работы [61] осаждали на поверхности серебра, меди и графитовой подложки при пропускании тока переменной полярности с различной скважностью. Рентгеноструктурный анализ подтвердил кристаллический характер пленок и исследована зависимость их морфологии от скважности.

Во избежание загрязнения катодных осадков селеном в работе [62] для осаждения тонких пленок CdSe использован раствор, содержащий селеносульфат-анионы SeSO₃²⁻. В этих растворах SeSO₃²⁻ восстанавливается до Se²⁻ по реакции:



Ион Se^{2-} , взаимодействуя с ионами Cd^{2+} , образует CdSe без примеси элементарного селена. Пленки, полученные таким путем, обладали *n*-типом проводимости и хорошей фоточувствительностью. Фотоэлементы с полусульфидным электролитом и анодом из этих пленок дают КПД преобразования до ~7%.

Получение тонких слоев Cd-Se из селеносульфатного электролита на поверхности титанового электрода при комнатной температуре осуществлено в работах [63, 64]. В качестве анода использовали металлический кадмий. Поверхность титановой подложки была равна примерно $\sim 3 \text{ см}^2$, одна сторона ее была отшлифована наждачной бумагой, затем подложку подвергали травлению в 10% растворе HF . В состав электролита входили 0.595M Na_2SO_3 , 0.0380M Se , 0.0258M $\text{Na}_3\text{NTA} \times \text{H}_2\text{O}$ (NTA- нитрилотриацетат-ион) и 0.0218M CdCl_2 . Приготовление раствора было немного затруднено, поскольку селеносульфат-ион авторы готовили сами путем предварительного смешивания порошка Se и Na_2SO_3 . Электролит готовили смешиванием двух растворов, приготовленных по отдельности, один раствор содержал кадмий - NTA другой-селеносульфат натрия. Для каждой серии опытов готовили свежий раствор, из которого осаждали от 3 до 5 тонких пленок. Электроосаждение проводили в двухкамерной ячейке, в потенциостатическом режиме при различных значениях потенциала с сетчатым угольным анодом из стекловидного тела и насыщенным каломельным электродом в качестве электрода сравнения, продолжительность электролиза составила 1 час. Исследована зависимость состава осадков CdSe от приложенного потенциала и состава электролита. Установлено, что изменение потенциала мало влияет на состав пленки, но может повлиять на морфологию поверхности и при правильном выборе потенциала осаждения можно избежать образования тре-

щин в пленке. Термическая обработка также может привести к появлению трещин, что требует тщательного подбора условий отжига, чтобы избежать этой проблемы. Толщина осажденных пленок была равна 1.3–1.6 мкм. Образование пленок CdSe на катоде происходит в результате реакции (10):



Состав осажденных CdSe пленок был определен полярографическим и спектрографическим методами, в результате чего было установлено, что отношение Cd:Se в пленках равно 1:2. Пленки становились фоточувствительными только после отжига при температуре 823К на воздухе в течение 30 мин. Эффективность преобразования устройства, изготовленного на основе тонких пленок CdSe, полученных этим методом, составила 5.5–5.9 %.

Осаждение CdSe из селеносульфатного раствора, значительно отличающегося от [63], было проведено в [64], тонкие пленки CdSe авторами этой работы получались на поверхности электродов из Au, Cd, Mo, Pt, Ni и углерода, а толщина их доходила до 1–2 мкм.

В работе [65] предложен электрохимический способ получения CdSe, CdTe и смешанных тонких пленок CdSe-CdTe без избытка Se и Te на поверхности титановых подложек для использования их в жидких солнечных элементах. Сущность метода осаждения заключается в уменьшении количества Se и Te в растворах KCN, содержащих высокую концентрацию ионов Cd^{2+} . Это устраняет проблему совместного осаждения элементарных Se и Te. Электроосаждение проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с углеродным стержнем в качестве анода и насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) в качестве электрода сравнения. Растворы KSeCN и «KTeCN» готовили путем растворения требуемого количества порош-

ков Se и Te в концентрированном растворе KCN. Исследовано влияние термообработки и травления на свойства электроосажденных пленок с целью улучшения их производительности и получения высокой эффективности работы жидких соединительных ячеек на основе этих электродов.

Тонкие поликристаллические пленки CdSe были получены из водных электролитов методом электроосаждения на поверхности титановых подложек [66]. Перед осаждением поверхность подложек очищали наждачной бумагой, обезжиривали ультразвуком в дихлорметане, ацетоне и изопропиловом спирте. Электрический контакт с Ti подложкой осуществлялся через никелевый провод, припаянный к ней точечной сваркой. Оптимальный потенциал электроосаждения на Ti-подложке из раствора, содержащего 0.1M CdCl₂ + 0.5M HCl + 10⁻³M SeO₂, был равен от -0.46 В до -0.465 В, относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.), температура электролита была равна 313К. Тонкие пленки, полученные при оптимальном потенциале, были равномерными, серо-черного цвета, толщина их составила около 3-5 мкм и они обладали хорошим сцеплением с поверхностью подложки. Эффективность преобразования солнечной энергии фотоэлектрохимической ячейки с электролитом 1M S + 1M Na₂S + 1M NaOH при использовании в ее изготовлении тонкой пленки CdSe, полученной этим способом, была равна 4.24%. Это является самой высокой эффективностью для электроосажденных тонких пленок этого типа. Ток короткого замыкания был равен 9.9 мА/см², напряжение холостого хода 0.59 В, степень заполнения 0.48. Эти характеристики не ухудшались за несколько недель работы, а циклирование потенциала в рабочем растворе улучшало работу фотоэлектрохимической ячейки [66].

Процесс электроосаждения тонких пленок CdSe из очищенных реагентов описан в работе [67]. Контроль чистоты был, достигнут путем оптимизации потенциала осаждения, применения ЭДТА для связывания примесей в ван-

не и отжигом при температуре 613К с последующим травлением пленок. Электроосаждение проводили как в присутствии ЭДТА, так и без него. Фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe зависели от отжига и условий травления. Пленки селенида кадмия осаждали при температуре 322К из водного электролита, содержащего 0.3 моль/л CdSO_4 и $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л SeO_2 . Используемый при приготовлении электролита сульфат кадмия содержал в виде примесей ионы металлов в миллионных долях (ppm): Cu (100), Fe (46), Pb (62), Zn (39), Al (95) и Ca (320). Потенциал осаждения измеряли относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) и поддерживали его значение постоянным во время осаждения, а сам процесс осаждения проводили при постоянном перемешивании электролита. Эффективность преобразования энергии света в фотоэлектрохимических элементах с полисульфидным электролитом, изготовленных на основе этих пленок, составила 3.6% при напряжении холостого хода 0.5 В и степени заполнения 0.38.

Этими же авторами был предложен усовершенствованный способ получения тонких пленок CdSe на поверхности Ni-подложки из раствора, содержащего CdSO_4 , SeO_2 и ЭДТА в потенциостатических условиях при потенциале 0.67 В по насыщенному каломельному электроду (н.к.э.) [68]. После осаждения пленок их отжигали при температуре 673К. Осаждение вели однократно, либо в течение 3-х равных отрезков времени. Во втором случае характеристики CdSe-фотоэлектрода в элементе с 1М раствором S^{2-} , S и OH^- заметно улучшаются. Ток короткого замыкания был равен 13 мА/см², а эффективность работы преобразователя, изготовленного на основе осажденных пленок составила 5%. Авторы объясняют это тем, что при прерывистом осаждении пористость осажденных пленок CdSe понижается.

Путем непосредственного измерения оптического отражения электрода в процессе электролиза определена взаимосвязь между процессом электроосаждения пленок CdSe

и их оптическими свойствами (коэффициент преломления). Осаждение проводили в гальваностатическом режиме из электролита, содержащего 0.75 М Na_2SO_3 , 0.05 М Se, 0.1 М ацетонитрила и 0.09 М CdCl_2 . В качестве катода применялись Ti, нержавеющая сталь и монокристаллы Si и Ti, напыленные на поверхность стекла [69]. Средняя скорость роста пленки Cd–Se, измеренная с учетом изменения шероховатости поверхности катода (определялась по увеличению рассеяния светового пучка), составила ~ 1.38 мкм/Кл см^{-2} в диапазоне плотности тока i_k от 0.12 до 0.48 mA/cm^2 , причем в указанном диапазоне плотности тока выход по току (ВТ) пленки CdSe практически не зависит от i_k . При значениях $i_k \geq 0.5$ mA/cm^2 ВТ CdSe уменьшается. Пленки CdSe, осажденные в исследуемых условиях, отличаются высокой плотностью и равномерностью. Шероховатость пленок заметно увеличивалась с ростом их толщины, и достигала максимума при толщине ≥ 300 нм.

В работе [70] проведено электроосаждение тонких пленок CdSe из двух электролитов: 1М H_2SO_4 + 0.2М CdSO_4 + 0.03М SeO_2 и 0.1М нитрилтриуксусной кислоты + 0.75М Na_2SO_3 + 0.05М Se, pH электролита был равен 9, подложкой служил монокристалл Si, покрытый тонким слоем напыленного титана. Процесс роста пленок CdSe при 295К наблюдался с помощью измерения оптического отражения. Представлены снимки поверхности, относящиеся к различным этапам процесса осаждения, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Отмечена большая однородность осадков, полученных из второго щелочного электролита. Средняя толщина пленок составила 0.34 мкм, более толстые пленки имели много дефектов и трещин.

Предложен новый способ получения тонких пленок CdSe, толщиной 0.15 – 3 мкм на подложках из титана или стекла, покрытого $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ (ITO) путем электроосаждения из раствора три-*n*-бутилфосфина в диэтиленгликоле при температуре 433К [71]. В фотоэлектрохимическом элементе

с фотоанодом из CdSe, полученного таким способом и с щелочным раствором полисульфида эффективность преобразования световой энергии в электрическую составляет от 1% до 4.2% в зависимости от условий осаждения пленки. Плотность осажденных пленок была ниже, чем у пленок, полученных традиционным способом из растворов сульфоселенида. Несмотря на то, что на поверхности полученных пленок отсутствовали трещины, качество пленочных фотоэлектродов и эффективность их работы были хуже, чем у пленок, полученных традиционным путем.

В работе [72] показано, что тонкие пленки CdSe электроосажденные из раствора $\text{CdCl}_2 + \text{SeO}_2$ обладали *p*-типом проводимости. Были сняты спектр фотока и кривая фототок–потенциал в фотоэлементе с раствором $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Фотоэлектрохимическая солнечная батарея работала с двумя CdSe-фотоэлектродами: пленочным фотоэлектродом *p*-типа и спеченной таблеткой *n*-типа, степень заполнения для пленки CdSe *p*-типа был равен 0.08, а для CdSe *n*-типа - 0.36, ширина запрещенной зоны для обоих образцов была равна 1.7 эВ.

Электроосаждение тонких пленок CdSe в импульсном режиме из электролита, содержащего 0.5M CdSO_4 и $10^{-2} \div 10^{-3}$ M SeO_2 при pH электролита, равном 2 исследовано в работах [73, 74]. Нужного значения pH электролита достигали добавлением 10%-ного раствора H_2SO_4 . Осаждение пленок проводили на поверхностях Ti и стекла, покрытого SnO_2 , при потенциале, равном - 870 мВ по (х.с.э) и комнатной температуре. Пленки были подвергнуты термической обработке в воздухе в интервале температур 723K-723K. Рентгеноструктурным анализом, по оптическим спектрам поглощения и сканирующей электронной микроскопией установлено, что полученные пленки имеют как кубическую, так и гексагональную структуры. Средний размер частиц был равен 3 мкм, коэффициент поглощения составил 10^4 см^{-1} . Эффективность преобразования при освещении 80 мВт/см^2 в 1

М растворе полисульфида составила 1.7–2.4%. Максимальный квантовый выход, равный 0.75 получался при длине волны 725 нм. Концентрация акцепторов была равна $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность электронов $5.63 \text{ см}^2/\text{В с}$ [74].

Электроосаждение тонких полупроводниковых пленок $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ было исследовано и в работах [75-80]. Авторы [75] исследовали электроосаждение CdSe , CdTe и $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ на подложках из стекла, покрытого SnO_2 из электролитов, содержащих H_2SO_4 и CdSO_4 при различных концентрациях TeO_2 и H_2SeO_3 . Исследованы влияние состава электролита и потенциала осаждения на состав пленок, кристаллическая структура, морфология, ширина запрещенной зоны и фоточувствительность в фотоэлектрохимической ячейке. Установлен диапазон потенциалов, при котором осаждаются гладкие поликристаллические пленки $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Авторы работы [78] также получали тонкие пленки $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, но не только на подложках из стекла, покрытых SnO_2 , но и на Ti -электроде методом электроосаждения. Пленки были подвергнуты термообработке на воздухе при температурах в диапазоне 573 - 773К. Были проведены исследования структурных, морфологических и оптических свойств пленок. Предварительные исследования фотоэлектрохимических характеристик пленок (ПЕК) показали хорошую фотоактивность в полисульфидном электролите.

В работе [76] тонкие пленки соединения $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (где $0 < x < 1$) были электроосаждены из электролита содержащего CdSO_4 , SeO_2 и TeO_2 при различных значениях pH, температуры и потенциала осаждения на поверхности стеклянных подложек, покрытых SnO_2 . Электролиз проводили в трехэлектродной ячейке, анодом служил графитовый лист, а электродом сравнения насыщенный каломельный электрод, температура электролита менялась от 323К до 363К, pH электролита был равен 4. Известно, что TeO_2 плохо растворяется в воде, поэтому ее сначала растворяли в небольшом количестве концентрированной серной кислоты, а затем

разбавляли дистиллированной водой. Было обнаружено, что состав пленок линейно зависит от состава электролита. Увеличение содержания селена «х» в $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ увеличивало ширину запрещенной зоны пленок. Исследовано влияние концентрации Se на фотоэлектрохимические свойства солнечных элементов, изготовленных на основе тонких пленок $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$. Осажденные пленки были исследованы с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD), поверхностные морфологические и композиционные анализы были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) и дисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Все пленки обладали удовлетворительным сцеплением с поверхностью подложки, хорошей морфологией с размером зерна от 150 до 200 нм и гексагональной структурой вюрцита. Оптические измерения проводились с использованием спектрофотометра JASCO V-570. Фотоэлектрохимический (ПЕС) солнечный элемент был изготовлен с использованием пленок $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ в качестве рабочего электрода в трехэлектродном электролизере, состоящем из углеродного стержня в качестве противоиэлектрода и насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) в качестве электрода сравнения в 0,25М полийодидном (NaOH-KI-I_2) электролите. Характеристики солнечного элемента были измерены с использованием лампы мощностью 100 мВт. Увеличение содержания Se в составе пленок показывает улучшение значений напряжения разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$) и тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$), а следовательно приводит к повышению эффективности работы солнечного элемента на их основе.

Тонкие пленки халькогенидов кадмия CdSe, CdTe и их смешанные соединения $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (где $0 \leq x \leq 1$) были электроосаждены на поверхности стеклянных подложек, покрытых ИТО из сернокислого электролита при температуре 363К [77]. Как и в работе [76] были исследованы структура, состав и морфология пленок в зависимости от количества

селена в осадках т.е. величины «х», методами XRD, EDAX, оптического поглощения и АСМ. Все пленки имели кубическую структуру с предпочтительной ориентацией вдоль направления (111). Состав пленок также как в предыдущей работе линейно зависел от состава электролита. Увеличение количества теллура в сплаве $CdSe_xTe_{1-x}$ уменьшало ширину запрещенной зоны до 1.35 эВ. Фотоэлектрохимические исследования в полисульфидном электролите показывают, что все осажденные тонкие пленки $CdSe_xTe_{1-x}$ были фотоактивны и вели себя как полупроводники *n*-типа, но расчетная эффективность работы фотоэлементов на основе всех полученных пленок разного состава оставалась очень маленькой.

В работе [81] были электроосаждены тонкие пленки CdSe и CdTe в гальваностатическом режиме на поверхности электродов из Ti, никеля и на грани никеля (100) из сернокислого электролита при температуре 358К. На первой стадии ростом осадков на поверхности электродов из Ni и Ti частично управляли, изменяя условия образования первых зародышей осадка. Такая методика задерживает установление сильной ориентации кристаллов и положительно влияет на эффективность фотопреобразования пленок CdSe, полученных на подложках из Ni. Поликристаллические пленки с определенной стехиометрией были получены на грани никеля (100) вдоль более узкой полосы, чем в случаях, когда электролиз проводится в потенциостатических условиях. Осажденные пленки были поликристаллическими с кубической структурой, эффективность их фотопреобразования составила 2.6 %.

Электрохимическим методом на титановой подложке были получены тонкие пленки CdSe и $CdSe_xTe_{1-x}$ *n*-типа [79]. Электроосаждение было проведено в специально сконструированной ячейке в электролите, содержащем водноэтиленгликолевую смесь, при температуре 383К. Изучены состав, структура, морфология и ширина запрещенной зоны свежесозаженных пленок в зависимости от потенциала

осаждения и содержания ионов халькогена в растворе. Показано, что высокая температура осаждения оказывает положительное влияние на кристаллическую структуру и фоточувствительность осажденных пленок CdSe даже в электролитах, содержащих повышенную концентрацию селенистой кислоты. При определенных условиях незначительное изменение потенциала осаждения вызывает фазовые изменения в пленках CdSe. Описанный метод позволяет получить на катоде тонкие слои гексагональной структуры.

Были исследованы структура, морфология и фотоэлектрохимическое поведение тонких пленок CdSe и $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, полученных электроосаждением из сернокислых растворов на вращающемся дисковом электроде [80]. В частности, изучено влияние потенциала осаждения на свойства пленок, полученных на Ti- и Ni-дисках в интервале pH электролита от 2.2 до 1.6 и температуре 358K. Электроосаждение проводили из водного раствора, содержащего 0.2 моль/л CdSO_4 и 10 м^{-3} моль/л SeO_2 . Толщина пленок была равна 2-3 $\mu\text{м}$. При всех условиях осаждения пленки CdSe, осажденные на подложки из Ni имели кубическую структуру с предпочтительной ориентацией (111). На электрохимическую кинетику при осаждении значительно влиял pH кислого электролита, который определял потенциал осаждения, морфологию осажденной пленки и сам процесс электрокристаллизации. Все осажденные пленки обладали *n*-типом проводимости. Относительное совершенство кубической решетки пленок CdSe/Ni обеспечивали высокое сопротивление фотокоррозии, что в свою очередь является ограничивающим фактором для эффективности работы ячейки. Эффективность работы ячейки изготовленной на основе электроосажденных на поверхности Ti тонких пленок CdSe была выше, чем пленок, полученных на никелевых подложках. Несмотря на то, что значение ширины запрещенной зоны тонких пленок $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ была меньше, чем у CdSe эффективность преобразования устройств на их основе была ниже.

В работе [82] предложено двухстадийное получение тонких слоев CdSe на модифицированной поверхности электрода из золота. На первой стадии поверхность Au-электрода покрывается тонким слоем селена. На второй стадии этот слой селена в растворе 0.1 М Na₂SO₄, не содержащем Se⁴⁺ катодно превращается в Se²⁺, который взаимодействует с необходимым количеством Cd²⁺, находящимся в растворе с образованием CdSe. Этот метод осаждения в отличие от классического метода позволяет получить тонкие пленки CdSe без избытка Se, включенного в состав осажденной пленки. Преимущество метода подтверждено комбинированными измерениями с помощью вольтамперометрии, микрогравиметрии и фотоэлектрохимическими исследованиями.

Авторами работы [83, 84] изучено влияние pH раствора и природы поляризации на состав, кристаллическую структуру и оптические свойства тонких слоев CdSe. Электроосаждение проводили из растворов, содержащих 0.25M CdSO₄ + 0.25мМоль H₂SeO₃ + 0.25M Na₂SO₄, при pH 2.5 и температуре 298K на поверхности электродов из Ti и ITO. Полученные пленки были гладкими, однофазовыми и имели кубическую структуру. Изучено влияние потенциала осаждения на морфологию и кристаллическую структуру тонких пленок CdSe. Эксперименты проводились при потенциалах -0.65В, -0.71В и -0.72 В по х.с.э. Установлено, что нанокристаллические пленки CdSe с размерами частиц 80 нм, по составу очень близкие к стехиометрическому осаждаются при потенциале -0.70 В (х.с.э).

Тонкие пленки CdSe были электроосаждены в импульсном режиме на поверхности подложек из стекла, покрытого золотом [85, 86]. Электроосаждение нанокристаллических пленок проводилось из электролита, содержащего 0.5M CdSO₄ и 0.1M SeO₂ при температуре электролита 373K в течение 10 мин. Поверхность стеклянных подложек сначала кипятили в хромовой смеси, затем тщательно промы-

вали тридистиллированной водой, очищали ацетоном и затем помещали в вакуумный испаритель. Золото осаждали на поверхность стеклянных подложек в вакууме 1.33×10^{-5} Па в течение 2 мин. и использовали в качестве катода при электроосаждении (толщина золотой пленки составила 0.5 нм). Осаждение проводили на поверхности этих стеклянных подложек с золотым покрытием при температуре электролита 373К, плотности тока 275 мА/см^2 в течение 10 мин с постоянным временем включения 1 с, а время отключения варьировалось от 1 до 15 с. Толщину пленок измеряли гравиметрическим методом. Пленки были исследованы рентгенографическим методом с использованием дифракции рентгеновских лучей CuK_α излучением. Исследования оптического поглощения проводились помощью спектрофотометра Hitachi UV-VIS-NIR. Спектры фотолюминесцентного излучения были зарегистрированы при комнатной температуре при длине волны возбуждения 570 нм. Размеры кристаллов контролировались параметрами импульсного режима, и менялись в зависимости количества циклов, а величина их колебалась от 10 нм до 50 нм. Изменение размеров частиц и ширина запрещенной зоны хорошо согласуются с данными [14], где получение пленок CdSe проводилось при обычных условиях в электрохимических и химических ваннах. Исследовано влияние количества рабочих циклов при импульсном электроосаждении на спектры люминесцентного излучения пленок.

В работе [87] поликристаллические пленки CdX (где X=S, Se, Te) получены из водных и неводных электролитов при различных температурах. Для увеличения проводимости свежесаженные пленки отжигали в атмосфере азота. Фотоэлектрохимические характеристики отожженных пленок изучались в растворе $1\text{M NaOH} + 1\text{M Na}_2\text{S} + 1\text{M S}$ при интенсивности света 37 мВт/см^2 в темноте и при освещении. В качестве анода использовали осажденные пленки, а в качестве катода графит, расстояние между фотоанодом и фо-

токатодом составил 0.3 см. Из фотоэлектрохимических исследований был сделан вывод, что осажденные пленки CdS, CdSe и CdTe обладают *p*-типом проводимости. Интересно, что пленки, полученные из водных и неводных (этиленгликолевых) растворов, показали сопоставимые фотоэлектрохимические свойства. Отжиг и травление осажденных пленок увеличивали эффективность тонкопленочного электрода в полисульфидном электролите.

В [88] методом гальваностатического осаждения тонкие слои CdSe были получены из смеси вода – диметилсульфоксид переменной состава. Фотоэлектрохимические характеристики этих пленок изучены в редокс-системах J_2/J_3^- и $[Fe(CN)_6]^{2-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. Исследована также сопротивляемость этих фотоактивных пленок к электрохимической коррозии на основании определения тафельских участков на вольтамперных кривых. Установлено, что селенид кадмия, полученный электрохимическим способом из электролита вода–диметилсульфоксид, демонстрировали несколько повышенную фотореактивность и значительно повышенную стойкость к электрохимической коррозии.

Для получения эпитаксиальных слоев CdSe в [89] электроосаждение проведено на монокристаллах GaAs и InP на гранях (100) и (111). Химический состав и состояние кристаллической структуры CdSe изучены методами фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурным анализом и дифракцией электронов. Было показано, что структура подложки оказывает заметное влияние на структуру полученных слоев CdSe.

Электроосаждение тонких пленок CdSe проведено также из водных растворов нашатырного спирта. [90]. Поляризационные кривые снимали в растворе, содержащем селеносульфат-ионы и комплексные ионы кадмия с ЭДТА на вращающемся дисковом электроде. Были сняты поляризационные кривые осаждения, как отдельных компонентов сплава, так и кривые совместного осаждения, pH всех исследуемых

электролитов был равен 9.4 - 9.6. Установлено, что порядок реакции электроосаждения селеносульфата равен единице, а ионов кадмия – нулю. Кинетику осаждения изучали путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Рабочими электродами служили диски из Pt, Au, Ti, Si или углерода, которые использовались как в стационарном состоянии так и при их вращении. При снятии поляризационных кривых, когда рабочие электроды находились в стационарном состоянии, перемешивание электролита осуществлялось магнитной мешалкой. Дисковые электроды были окружены серебряным кольцом, в качестве анода использовали проволочную спираль из Pt, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Тонкие слои CdSe осаждались при высоких скоростях вращения электрода. Энергия Гиббса G образования CdSe, равная -113 кДж/моль, была рассчитана из значения равновесных потенциалов и оценки активности Cd и Se в CdSe.

Авторы работы [91] изготовили массивы нанопроволок CdSe методом электроосаждения при постоянном токе в пористых анодных матрицах оксида алюминия из раствора диметилсульфоксида, содержащего $CdCl_2$ и элементарный Se. Шаблоны пористого анодного оксида алюминия (ААО) с диаметром пор около 20 нм и толщиной 28 мкм были выращены потенциостатическим анодированием алюминиевых пластин из водного раствора, содержащего 14% H_2SO_4 и 1.5% $H_2C_2O_4$ при температуре 293К. Анодирование проводили при потенциале 20В в течение 90 мин. После анодирования оставшийся алюминий травили и затем на поверхность мембраны шаблона наносили пленку серебра методом вакуумного испарения для обеспечения проводящего контакта. Электроосаждение проводилось в стеклянной ячейке с платиновым анодом и ААО шаблоном с серебряным контактом в качестве катода при 458К, такого значения температуры достигали путем погружения ячейки в масляную баню. Раствор электролита состоял из 0.05 моль $CdCl_2$ и

насыщенного элементарного селена в диметилсульфоксиде (ДМСО). Электроосаждение CdSe проводили в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 0.85 mA/cm^2 в течении 30-60 мин. После осаждения шаблоны нанопроволоки ААО с CdSe были немедленно удалены из электролита и сначала промыты горячей ДМСО (температура раствора была около 433К) три-четыре раза, затем этанолом и в конце бидистиллированной водой. Шаблоны были окончательно высушены на воздухе при комнатной температуре, после этого ААО была удалена путем установки фольги на Si пластины *n*-типа с использованием эпоксидной смолы, а затем растворением ААО шаблона в 1 М NaOH при 298К в течение 1 ч и нескольких промывок бидистиллированной водой. Результаты электронной микроскопии показывают, что длина, диаметр и направление роста нанопроволок достаточно однородны. Анализ дисперсии энергии рентгеновских лучей показывает, что атомный состав Cd и Se очень близок к стехиометрии 1:1. Кроме того, исследования с помощью дифракции рентгеновских лучей и электронного микроскопа высокого разрешения показали, что нанопроволоки CdSe представляют собой однородный гексагональный кристалл, который может быть успешно использован при изготовлении фотоэлектрохимических преобразователей [91].

Тонкую пленку CdSe осаждали из водного электролита, содержащего CdSO_4 и H_2SeO_3 , как источники ионов кадмия и селена, при температуре 348К на поверхность стеклянных подложек, покрытых оксидом индия и олова (ITO) [17]. Осажденные пленки были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM), энергодисперсионного анализа с помощью рентгеновских лучей (EDAX), фотолюминесценции (PL) и УФ-спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки имеют поликристаллическую природу с гексагональной структурой. Были рассчитаны параметры

микроструктуры, такие как размер кристаллитов, микронапряжение, плотность дислокаций и коэффициент текстуры. Исследования с помощью SEM показали, что общая поверхность субстрата покрыта равномерно распределенными зернами сферической формы, а сама пленка имеет стехиометрический состав. Исследование оптического пропускания показывает наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1.75 эВ.

В работе [92, 93] электрохимическим методом были получены тонкие пленки селенида кадмия и селенида кадмия, легированного цинком. Осадки были получены на поверхности подложки из оксида олова методом потенциостатического электроосаждения из электролита, содержащего 0.01M CdSO₄, 0.01M SeO₂ с последующим добавлением триэтиламина (TEA) как комплексообразующий агент и ZnSO₄ в качестве легирующей добавки в случае, когда целью было получение легированной тонкой пленки.

Первоначально значение pH ванны было равно 4.0 ± 0.1 , затем pH снижали до 2.5 ± 0.1 добавлением разбавленной H₂SO₄, так как именно это значение pH является наиболее оптимальным для получения пленок хорошего качества. Проведение электролиза при pH выше 4.0 ± 0.1 приводит к снижению адгезии пленок с поверхностью подложки. В обоих случаях осаждение проводили в интервале потенциалов от 0 до -750 мВ и температуре электролита 343К, время осаждения колебалось от 5 до 60 мин. Все потенциалы были указаны относительно насыщенного каломельного электрода. Структурные исследования показали, что оба типа нанесенных слоев имеют гексагональную структуру с наиболее заметным отражением вдоль плоскости (002), оценены структурные параметры, размер кристаллитов, микроструктура и плотность дислокаций. Морфологические исследования элементного состава подтверждают включение цинка в кристаллическую решетку селенида кадмия и гладкую природу осажденных пленок. В сконструированных фотоэлек-

трохимических элементах в качестве фотоэлектрода были использованы как CdSe так и CdSe, легированный Zn, с Na₂S, S и КОН в качестве окислительно-восстановительного электролита, и исследованы характеристики выходной мощности. Были сняты линейные вольтамперметрические кривые для обеих пленок в стандартной трехэлектродной ячейке, катодом служила исследуемая пленка, в качестве анода использовали платину. Линейная вольтамперметрическая кривая осаждения CdSe из водного электролита показана на рис. 2.2 а. Совместное осаждение кадмия с селеном с образованием селенида кадмия происходит на поверхности SnO₂ при потенциалах от 0 до -750 мВ по каломельному электроду по формуле (11)



А на рис. 2.2 б приведена линейная вольтамперная кривая осаждения тонкой пленки CdSe, легированной Zn на подложке из SnO₂.

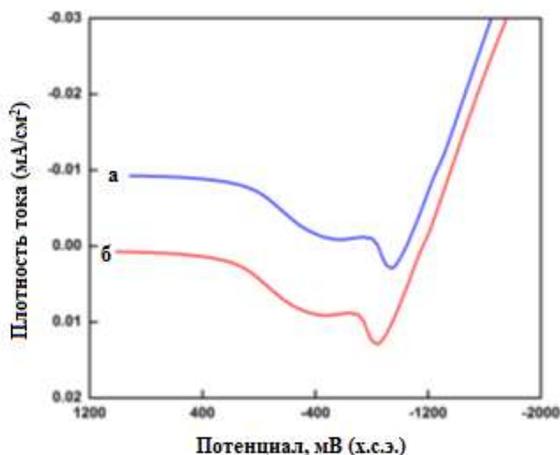


Рис. 2.2. Линейные вольтамперометрические кривые осаждения из растворов: (а) 0.01 М CdSO_4 , 0.01 М SeO_2 , (б) 0.01 М CdSO_4 , 0.01 М SeO_2 , 0.01 М ZnSO_4 , с комплексообразующим агентом TEA [93]

Сравнивая эти две кривые можно заметить, что происходит небольшое смещение катодного пика, соответствующего образованию селенида кадмия, это, по всей видимости, связано с введением легирующей добавки Zn в состав сплава CdSe. Был сделан вывод, что легирование цинком существенно улучшает кристаллическую природу тонких пленок CdSe.

Анализ работы фотоэлектрохимической ячейки показал, что при легировании тонких пленок CdSe цинком значение коэффициента заполнения увеличивается от 0.36 до 0.88%, а эффективность работы устройства увеличивается с 0.42 до 1.96% [93]. Все образцы имели кубическую кристаллическую структуру с размерами кристаллитов 7 - 9 нм и зерноподобную морфологию. Образцы CdSe, легированные Zn были более гладкими, интенсивность спектров фотолюминесценции после легирования уменьшалась. Ширина запрещенной зоны нелегированного образца CdSe была равна 1.73 эВ, что было выше, чем у образцов CdSe, легированных цинком (1.67 эВ). Это может быть связано с образованием зонных хвостов и Zn-дефектов в решетке CdSe, в то же время оптическая и электрическая проводимость их были улучшены благодаря легированию цинком. Кроме того, коэффициент отражения образцов CdSe, легированных Zn был выше, чем у нелегированной пленки CdSe. Рентгеноструктурный анализ показал пики, соответствующие CdSe, Cd и Se для нелегированных пленок и CdSe, Cd, Se и Zn для тонких пленок CdSe, легированных Zn. По результатам EDS делается вывод, что примесь Zn была включена в решетку CdSe. Включение Zn в решетку CdSe привело к снижению шероховатости поверхности. Следовательно, результаты исследований показали, что легирующая добавка Zn играет

ключевую роль в элементных, структурных, оптических и электрических свойствах образцов CdSe [92].

Методом электроосаждения тонкие пленки селенида кадмия были синтезированы на стеклянных подложках, покрытых оксидом индия и олова (ITO) из водного щелочного электролита [94]. Осаждение проводили из раствора, в состав которого входили 0.02M хлорида кадмия (CdCl_2), 0.13M хлорид аммония (NH_4Cl) и 0.2M селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3) при комнатной температуре и постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки, pH электролита доводили до значения 8 используя раствора аммиака, потенциал осаждения был равен -1.60В по х.с.э., продолжительность электролиза 10 мин. Раствор 0.2M Na_2SeSO_3 готовили растворением 0.2M элементного селена в водном растворе 0.5M Na_2SO_3 при температуре около 323K и перемешивании в течение 24 часов по методу, описанному в работе [49]. Синтезированные пленки подвергали отжигу при температурах 473K, 573K и 673K. Рентгенофазовый анализ пленок показал гексагональную вюрцитную структуру отожженных пленок. Размер зерен кристаллитов осажденных пленок, не подвергнутых отжигу, был <10 нм, а у отожженных пленок размер кристаллитов был равен от 10 до 100 нм. Толщина пленок в зависимости от условий электролиза колебалась от 3 нм до 25 нм. Исследована морфология пленок с использованием сканирующего электронного микроскопа, которая показала зернистость их поверхности. Пленки, отожженные при температуре 573K, были поликристаллическими. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdSe, рассчитанная с использованием УФ-видимой спектроскопии, составила 1.9 - 2.2 эВ и с повышением температуры отжига величина ее увеличивалась. Таким образом, авторы приходят к выводу, что структурными и оптоэлектронными свойствами электроосажденных тонких пленок CdSe можно регулировать, меняя температуру их отжига и делая их пригодными для изготовления новых устройств [94].

Наноструктурированные пленки селенида кадмия были осаждены из сернокислого электролита с добавлением лигносульфонатов (ПАВ, смесь солей лигносульфоновых кислот, с примесью редуцирующих и минеральных веществ, получаемых из щелоков бисульфитной варки целлюлозы) на поверхность подложки из стекла, покрытого тонким слоем фторированного оксида олова (FTO) [95]. Показано положительное влияние добавок лигносульфонатов в электролит на фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe. Установлено, что повышение температуры положительно влияет на скорость осаждения и структуру полученных пленок CdSe. Осаждение проводили из электролита, содержащего соли кадмия и селена в соотношении, ионов Cd:Se = 45:1, концентрация лигносульфоната натрия (ЛСН) была равна 9 г/л, температура электролита 298К-323К, потенциал осаждения -0.7 В (по х.с.э.), время осаждения 20 минут. В качестве анода использовали платиновую спираль с большой площадью. Состав и морфология полученных пленок были изучены с помощью электронной сканирующей микроскопии с рентгеновским приложением и атомно-электронной спектроскопии. Состав осажденных сплавов был близок к стехиометрическому (Se:Cd=49.6:50.4). Микрофотографии поверхности подтверждают улучшенную однородность покрытия без повреждений, а размер зерен был равен 100-400 нм. При исследовании фотоэлектрохимического поведения осажденных пленок CdSe было установлено, что все они являются полупроводниками *n*-типа и могут быть использованы в качестве фотоанодов. Исследование фотоэлектрических свойств проводили в растворе 0.3М Na₂SO₃ при освещении полихромным светом мощностью 50 Вт и в темноте на установке «Интерфейс 1000». Образование фазы CdSe было подтверждено методом рамановской спектроскопии. На основании фотоэлектрических измерений установлено, что фотоактивность пленок CdSe, нанесенных при оптимальных условиях в 2 раза выше, чем у об-

разцов, полученных из простого сернокислого электролита. Разработанный новый метод осаждения CdSe позволяет получать однородные нанокристаллические пленки с высокой фотоэлектрохимической активностью и с регулируемым типом проводимости. Такие пленки перспективны при изготовлении фотоэлектрохимических преобразователей регенеративного типа [95].

Тонкие полупроводниковые пленки CdSe были осаждены на поверхности стеклянных подложек, покрытых оксидом индия и олова (ITO), методом электрохимического осаждения [96]. Осаждение проводили в течение десяти минут при постоянном значении потенциала, равном -0.95В по хлор- серебряному электроду. Электролит осаждения содержал водный раствор 10мМ CdCl₂, 20мМ H₂SeO₃ в качестве источников ионов кадмия и селена, 200 мМ LiCl в качестве комплексообразующего агента и HCl для регулирования pH электролита. Для снижения сопротивления электролита в него добавляли соляную кислоту, доводя pH электролита до ~ 2.1. Нанесенную тонкую пленку CdSe подвергли отжигу при температуре 773К в течение 30 мин на воздухе. Тонкие пленки CdSe были исследованы до и после отжига с использованием ряда методов, включая SEM, EDX, XRD, УФ-видимую спектроскопию и электрохимическую импедансную спектроскопию. Изображение, полученные с помощью SEM демонстрировали, однородность осажденной пленки CdSe, а отожженная пленка CdSe имела почти сферические агломераты, состоящие из многочисленных кристаллитов. Согласно результатам анализа EDX, отношение Cd/Se как в не отожженных так и в отожженных пленках очень близки к стехиометрии и равны 1.07 и 1.04 соответственно. Рентгеноструктурный анализ показал, что все пленки имели поликристаллическую структуру, только осажденная пленка CdSe кубическую, а отожженная пленка - гексагональную структуру и кубическую кристаллическую фазу CdO. Средний размер кристаллитов составил 16.14 и

20.07 нм для не отожженных и отожженных тонких пленок CdSe соответственно. Ширина запрещенной зоны пленки CdSe после отжига увеличивается от 1.64 эВ до 1.71 эВ из-за смешения двух фаз. Расчеты, выполненные с использованием данных измерений Мотта-Шоттки, показывают, что концентрация носителей не отожженной пленки CdSe равна $1.72 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в то время у отожженной пленки она равна $3.65 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Полученные пленки были полупроводниками *n*-типа. На рис. 2.3. показана циклическая вольтамперограмма, снятая в водном электролите, состоящем из 20 мМ CdC₂ и 10 мМ He₂SeO₃. Пик, наблюдаемый при потенциале -0.89 В, объясняется осаждением Se. При прямом ходе кривой пик, наблюдаемый при потенциале -0.87 В, обусловлен восстановлением Cd²⁺ до Cd на поверхности рабочего электрода ИТО согласно формуле. (12).



При анодном ходе поляризационной кривой интенсивный пик при -0.26 В связан с растворением Cd (см. рис. 2.3.).

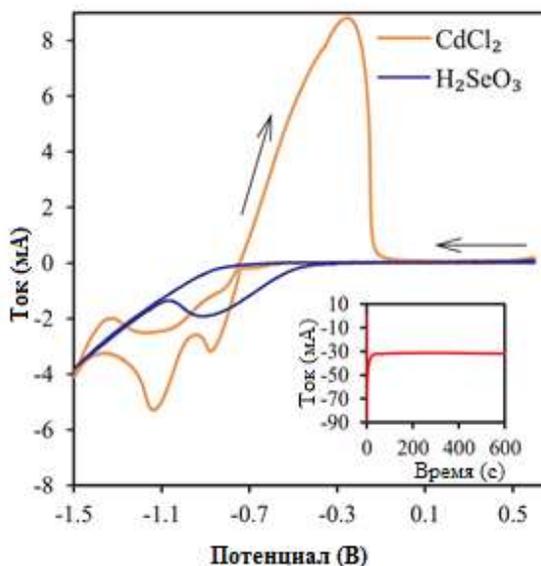
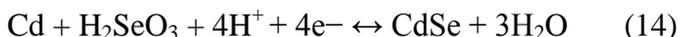


Рис. 2.3. Циклические вольтамперограммы водных электролитов 20 мМ CdCl_2 + 200 мМ LiCl и 10 мМ H_2SeO_3 + 200 мМ LiCl при комнатной температуре. На вставке показана потенциостатическая кривая ток-время, снятая на электроде ИТО во время электроосаждения тонкой пленки CdSe [96].

Электрохимические реакции во время образования CdSe можно выразить уравнениями (13) и (14) [97]:



Осаждение проводили при потенциале -0.95 В при комнатной температуре, продолжительность электролиза составила десять минут. На вставке к рис. 2.3. показано изменение тока со временем при осаждении тонкой пленки CdSe в течение 600 с. Изменение тока со временем может быть описано в трех временных областях осаждения тонкой пленки CdSe . Первая область имеет короткий период вре-

мени 0–0.1 с, вторая – 0.1–33 сек, а третий - интервал времени 33–600 сек. Ток резко изменяется от 1.4 мА до – 87 мА за время от 0 до 0.1 сек. За этот очень короткий промежуток времени происходит осаждение одномерной (1D) пленки CdSe. За время от 0.1 сек до 33 сек (вторая область) значение тока уменьшается с -87 мА до -32 мА из-за быстрого осаждения CdSe и образования двумерной пленки (2D) CdSe. Осаждение трехмерной (3D) пленки CdSe происходит в третьей области, в течение времени от 33 сек, до 600 сек, значение тока остается стабильным равным ~ -32 мА. Согласно записанным данным, значение тока за время с 33 сек, до 600 сек, почти не меняется, это связано с увеличением толщины пленки CdSe во время осаждения, что приводит к уменьшению проводимости рабочего электрода. Данные показателя преломления варьируются от 2.0 до 3.3 в зависимости от длины волны падающих фотонов. Электроосажденные пленки CdSe представляют собой полупроводники *n*-типа с концентрацией носителей $\sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [96].

В работе [98] рассмотрен процесс электрохимического синтеза селенида кадмия из сульфатных электролитов. Механизм совместного электроосаждения кадмия с селеном был исследован методом циклической вольтамперометрии. Раствор для совместного осаждения содержал 0.1М CdSO₄ и 0.001М H₂SeO₃, в качестве подложки использовали медные и золотые пластины. Было предложено два механизма совместного осаждения кадмия с селеном. При более положительных потенциалах имеют место две реакции: восстановление селеновой кислоты до селена, а затем осаждение кадмия на поверхности селена. По второму предложенному механизму восстановление ионов кадмия и селенистой кислоты происходит одновременно с участием шести электронов при потенциалах ниже -0.4В относительно насыщенного каломельного электрода. Было исследовано влияние концентрации основных компонентов и потенциала осаждения на процесс совместного осаждения Cd с Se. Покрытия были

исследованы с помощью рентгеновской спектрофлуориметрии, электронной сканирующей микроскопии и рентгеновской дифракции. Вольтамперометрические исследования показали возможность совместного осаждения селена и кадмия в сульфатном растворе при рН равном 2. При потенциалах выше -0.4В количество селена в осадке увеличивается несмотря на гораздо более высокую концентрацию ионов кадмия, а при потенциалах выше -0.8В в осадках увеличивается содержание кадмия. Покрытия, полученные в диапазоне потенциалов от -0.4В до -0.7В были однородными, стехиометрического состава, хорошо сцепленные с поверхностью подложки, серого цвета с металлическим блеском. Исследование пленок с помощью рентгеновской дифракции подтвердило наличие поликристаллической фазы CdSe с гексагональной структурой [98].

Тонкие пленки селенида кадмия (CdSe) были получены методом потенциостатического электроосаждения на поверхности стекла, покрытого фторированным оксидом олова (FTO) [99]. Оптимальный диапазон потенциалов осаждения для формирования тонких пленок CdSe стехиометрического состава был установлен с помощью снятия циклических вольтамперограмм. Электроосаждение тонких пленок CdSe проводили из электролита, содержащего 0.3М CdCl_2 в качестве источника ионов кадмия и 0.003М SeO_2 , в качестве источника ионов селена, растворенных в 400 мл деионизированной воды, в двухэлектродной ячейке с графитовым электродом в качестве анода, при потенциале -1972 мВ , температуре электролита 353К и рН 2.20 ± 0.02 , которую регулировали добавлением раствора аммиака или HCl. Так как очистка подложки является очень важным этапом осаждения тонких пленок, стеклянные подложки были тщательно очищены с использованием мыльного раствора и органических растворителей (метанол и ацетон). Между обработкой растворителями подложки были промыты деионизированной водой и высушены газообразным азотом. На рис. 2.4. показана циклическая вольтамперограмма,

снятая в водном растворе, содержащем смесь 0.3M CdCl₂ и 0.003M SeO₂, в качестве рабочего электрода использовали стекло/FTO. Стоит также отметить, что минимальный стандартный восстановительный потенциал, при котором происходит электролиз воды, составляет около -1230 мВ [100]. Разряд большинства активных атомов водорода на катоде во время формирования CdSe является отличным способом пассивации дефектов в слое CdSe. Однако, если на поверхности катода появляются пузырьки водорода, это может вызвать расслаивание полупроводникового слоя. Кривая, на рис. 2.4 а, показывает, что Cd начинает осаждаться при потенциале -1080 мВ, в то время как Se начинает осаждаться при потенциале ~ -440 мВ (см. рис. 2.4 б). Внезапный рост тока при потенциалах -1080 ÷ -1800 мВ показывает начало реакции между Cd и Se с образованием CdSe. В этой области осажденный слой представляет собой смесь CdSe и элементарного Se, в результате чего образуется слой CdSe с высоким содержанием Se. При потенциалах выше - 1800 мВ наблюдается резкий рост тока осаждения, что приводит к постепенному уменьшению количества элементарного Se, поскольку в слой CdSe включается большее количество Cd.

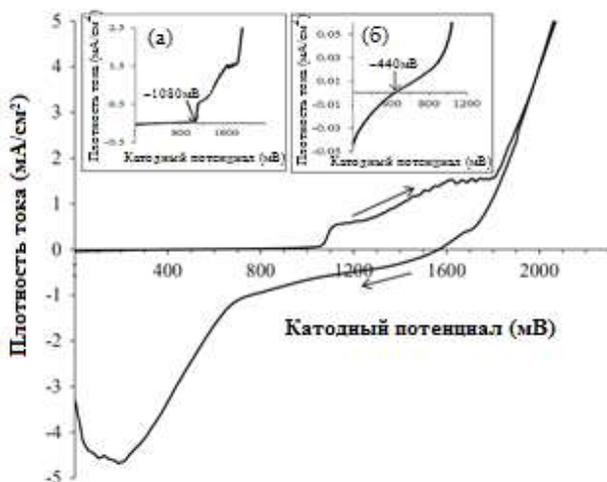


Рис. 2.4. Циклическая вольтамперограмма электролита, содержащего 0.3М CdCl₂, 0.003М SeO₂ (pH = 2.20 ± 0.02, T = 353K). (Вставки показывают переходные напряжения) [99].

В диапазоне потенциалов между -1900 мВ и -2000 мВ количество элементного Se в CdSe постепенно уменьшается, что приводит к образованию осадков CdSe стехиометрического состава. При потенциалах выше -2000 мВ наблюдалось образование Cd-дендритов. Образование дендритов Cd показывает, что при потенциале, равном -2000 мВ сформированный слой CdSe представляет собой пленку, обогащенную кадмием. Образование тонкой пленки CdSe происходит в соответствии со следующими общими реакциями:



Реакция образования CdSe на поверхности электрода из FTO может быть описана уравнением (16):



Пленки были исследованы с использованием рентгеновской дифракции (XRD), рамановской спектроскопии, оптического поглощения, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и с помощью фотоэлектрохимических клеточных технологий (ПЕС). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что слои являются поликристаллическими шестиугольными с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (002). Пленки были полупроводниками *n*-типа с оптической шириной запрещенной зоны 2.00 эВ для осажденных и 1.80 эВ для термообработанных пленок. Фотоэлектрохимические свойства

электроосажденных слоев CdSe были исследованы с использованием устройства со структурой стекло/FTO /n-CdSe/Au.

Те же авторы в работе [101] получили тонкие пленки CdSe электроосаждением из водного электролита, содержащего CdSO_4 и H_2SeO_3 при 348K на поверхности стеклянных подложек, покрытых оксидом индия и олова (ITO). Осажденные пленки были исследованы рентгеновской дифракцией (XRD), сканирующим электронным микроскопом (SEM), энергодисперсионным анализом с помощью рентгеновских лучей (EDAX), фотолюминесценцией (PL) и УФ-спектрометрией. Рентгеноструктурный анализ установил, что осажденные пленки были поликристаллическими с гексагональной структурой. Были рассчитаны различные параметры микроструктуры, такие как размер кристаллитов, микронапряжение, плотность дислокаций и коэффициент текстуры. Исследование SEM показало, что общая поверхность субстрата покрыта равномерно распределенными зернами сферической формы стехиометрического состава. Исследование оптического пропускания пленок определило наличие прямого перехода в них с шириной запрещенной зоны 1.75 эВ.

Электрохимическим методом из сульфатного электролита, содержащего CdSO_4 и H_2SeO_3 , осаждена тонкая пленка CdSe на поверхности никелевых вращающихся дисков [102]. Кислый сульфатный электролит содержал избыток Cd^{2+} (0.2M) и небольшое количество SeO_2 ($1 \cdot 10^{-3}$ M). Электроосаждение проводили в интервале температур от 328K до 358K, в качестве анода использовали платиновую сетку, а в качестве электрода сравнения каломельный электрод, pH электролита доводили до значения 2.2, добавляя в электролит 10% раствор H_2SO_4 . Скорость вращения диска во вращающемся дисковом электроде была равна 500 об/мин, а осаждение проводили при потенциале -1000 мВ в течение 30 мин. Пленки были исследованы с помощью рентгенов-

ской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM), энергодисперсионного анализа с помощью рентгеновских лучей (EDAX), фотолюминесценции (PL) и УФ-спектрометрии. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) показала, что пленки без какого-либо отжига проявляют кубическую структуру цинковой обманки. Исследование SEM показало, что осажденные пленки имеют стехиометрический состав, а ее поверхность покрыта равномерно распределенными зернами сферической формы. Исследование оптического пропускания показало наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1.75 эВ. Структура Ni/CdSe/Au проявляла выпрямляющие свойства, которые зависели от температуры электролита при осаждении тонкой пленки CdSe, а лучшие свойства проявляли пленки, полученные при температурах от 338K до 348K [102].

Тонкие пленки селенида кадмия (CdSe) готовили электроосаждением потенциостатическим методом на стеклянных подложках, покрытых оксидом олова, легированным индием (ITO) из водных электролитов, содержащих 0.03M ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и 0.003M SeO_2 при различных потенциалах [103]. Электролит был получен растворением 5.174 г $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 225 мл деионизированной воды, отдельно готовили раствор SeO_2 путем растворения 0.0748 г SeO_2 в 225 мл деионизированной воды, затем от каждого раствора брали по 25 мл и смешивали, после чего из полученного электролита проводили осаждение. Анодом служила платиновая фольга, pH электролита поддерживали в диапазоне 2-3, регулируя ее значение добавлением в электролит разбавленного раствора H_2SO_4 . Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме при потенциалах от -650 до -800 мВ по насыщенному каломельному электроду с интервалом в 50 мВ при температуре электролита, равной 328K. При потенциалах выше -750 мВ, происходит быстрый рост пленки с последующим отслаиванием ее от самой подложки. Осажденные пленки были исследованы с помощью

рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM), энергодисперсионного анализа с помощью рентгеновских лучей (EDAX), фотолюминесценции (PL), УФ-спектрометрии и измерений удельного электрического сопротивления. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки имеют поликристаллическую природу с гексагональной кристаллической структурой. Были оценены различные параметры, такие как размер кристаллитов, микронапряжение, плотность дислокаций и коэффициенты текстуры. Установлена зависимость всех этих свойств от потенциала осаждения. Исследование SEM показало, что вся поверхность подложки хорошо покрыта равномерно распределенными зернами сферической формы. Элементарный состав тонкой пленки был подтвержден анализом EDAX, среднее атомное процентное отношение CdSe составило (50.70) Cd: (49.30) Se, т.е. осажденные пленки были почти стехиометрического состава. Для понимания эмиссионных свойств, пленок были записаны спектры фотолюминесценции пленок. Из оптических исследований установлено наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1.75 эВ. Удельное электрическое сопротивление тонких пленок было равно 10^6 Ом·см.

Потенциостатическим методом получены тонкие пленки CdSe на стеклянных подложках, покрытых оксидом олова легированных фтором (FTO), при различных значениях pH электролита в диапазоне от 1.50 до 3.00 с использованием двухэлектродной ячейки [104]. Источниками ионов кадмия и селена служили 0.15M CdCl₂ и 0.003M SeO₂, растворенные в 400 мл деионизированной воды. Электроосаждение проводили при температуре электролита равной 353K, при продолжительности электролиза 5 минут. Значения стандартных потенциалов E_o для Se и Cd составляют +0.740 и -0.403 соответственно [105], т.е. стандартный потенциал селена положительнее стандартного потенциала кадмия, поэтому при совместном осаждении Cd с Se селен отклады-

вается на поверхности катода раньше. Совместное осаждение проводили при потенциале – 1972 мВ. Для изучения влияния рН электролита на оптические, структурные и морфологические и фотоэлектрохимические свойства осаждаемых пленок CdSe, все условия в экспериментах сохранялись одинаковыми, меняя только значения рН. Свойства пленок были исследованы оптическим поглощением, рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопией (SEM) и были проведены фотоэлектрохимические исследования (ПЕС). Со снижением кислотности электролита цвет пленок CdSe менялся от черного до красноватого. Рентгеноструктурные исследования выявили гексагональную структуру с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (002). Исследования оптического поглощения показали, что рН электролита влияет на ширину запрещенной зоны тонких пленок CdSe, которая была равна 1.74 эВ и 2.45 эВ для пленок CdSe, осажденных при рН 1.50 и 3.00 соответственно. Экспериментально установлено, что однородные не отслаивающиеся с поверхности подложки тонкие пленки CdSe осаждаются при рН электролита, $2.20 \div 2.70 \pm 0.02$. Пленки, осажденные при рН, равным 2.50 были стехиометрического состава и могут быть использованы в фотоэлектрических устройствах стекло/FTO/*n*-CdSe/Au [104].

Тонкие пленки CdSe наносились методом электроосаждения на подложку из стекла, покрытого FTO из водного электролита, содержащего 0.02M CdSO₄ (10 мл) + 0.2M ЭДТА (1 мл) + 0.010 M SeO₂ (10 мл) при температуре электролита 348K [106]. Были подобраны оптимальные условия для получения тонких пленок CdSe хорошего качества. Осажденные пленки были исследованы методами дифракции рентгеновских лучей (XRD), оптического поглощения и были проведены фотоэлектрохимические исследования (ПЕС). Рентгеноструктурный анализ пленки показал наличие поликристаллической природы с гексагональной структурой. Исследования морфологии поверхности с помощью

сканирующего электронного микроскопа (SEM) показали, что осажденная пленка обладает высокой адгезией с поверхностью подложки, а зерна равномерно распределены по ее поверхности.

В работе [107] представлен метод изготовления тонких пленок Au-CdSe на подложках из проводящего стекла, покрытого оксидом олова (SnO_2), легированного фтором (FTO). Сначала тонкие пленки CdSe осаждают на поверхность подложки FTO, затем на поверхности CdSe благодаря прочной связи Au-Se происходит самопроизвольный рост наночастиц Au из растворов, содержащих ионы AuCl_4^- . Тонкие пленки CdSe наносились из водных растворов, содержащих 25мМ CdCl_2 и 5мМ SeO_2 . Электроосаждение проводилось путем циклического изменения потенциала от -1.1 до 0 В с количеством циклов, равных 50 и со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с. Типичная циклическая вольтамперограмма (первый цикл) для электроосаждения CdSe на подложке FTO показана на рис. 2.5. На поляризационной кривой между катодной и анодной ветвями видна петля, (от -0.45 до -0.84 В), так называемая «петля зародышеобразования», что свидетельствует об образовании ядер CdSe на подложке FTO [108]. В слабокислом растворе образуется H_2SeO_3 в результате реакции:



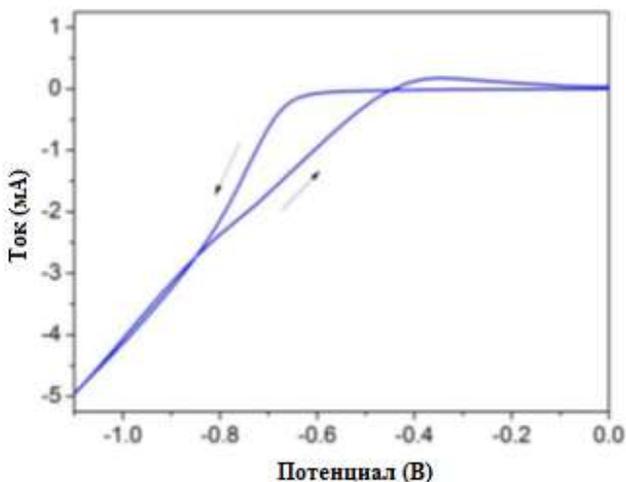
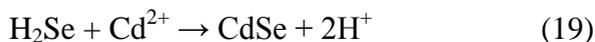


Рис. 2.5. Циклическая вольтамперограмма совместного осаждения Cd с Se из электролита, содержащего 25 мМ CdCl₂ и 5 мМ SeO₂ при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (значения потенциалов указаны относительно х.с.э. [107]).

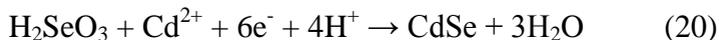
Электроосаждение проводили в трехэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода использовали электрод FTO, вспомогательным электродом служила колонка из Pt, а все потенциалы указаны относительно хлор-серебряного электрода (х.с.э.). Совместное электроосаждение CdSe по мнению авторов может происходить двумя способами, первый способ это путем восстановления H₂SeO₃ до H₂Se по реакции:



и затем происходит реакция взаимодействия H₂Se с Cd²⁺ по реакции:



или вторым способом – прямым восстановлением H_2SeO_3 без образования промежуточного соединения H_2Se [109, 110].



На анодной составляющей поляризационной кривой всего один анодный пик при потенциале -0.35 В, который связан с окислением кадмия по реакции (20). Кадмий был осажден как отдельная фаза при снятии катодной поляризационной кривой [108, 111].



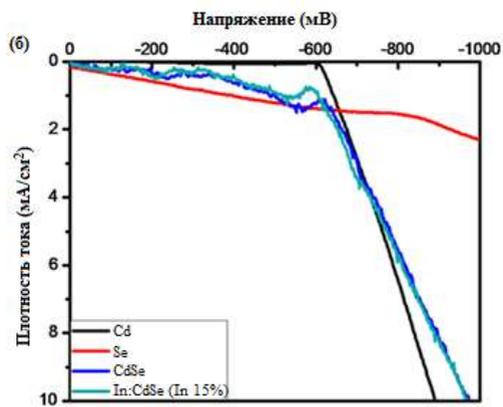
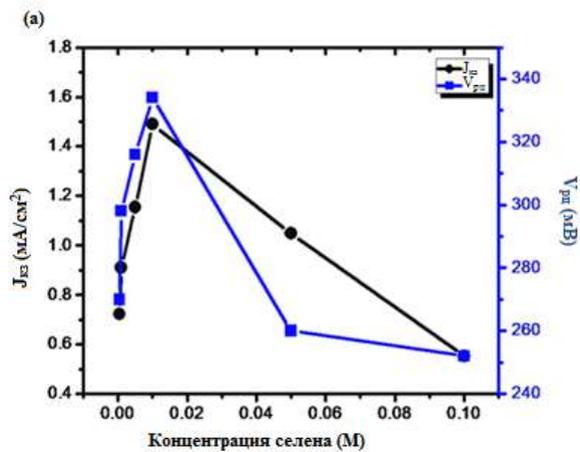
Усиление фототока может быть объяснено образованием интенсивных электрических полей на поверхности наночастиц Au. Пленки были исследованы рентгеновской дифракцией (XRD), сканирующей электронной микроскопией (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX). Фотоэлектроды Au-CdSe/FTO показывают увеличение плотности фототока почти в 7.5 раза при фотоэлектрохимическом расщеплении воды, по сравнению с чистым CdSe/FTO электродом.

В работе [112] тонкие пленки CdSe стехиометрического состава и пленки CdSe, легированные индием (In:CdSe), были осаждены на поверхности подложки из стекла, покрытого оксидом олова, легированного индием (ITO) при потенциале -700 мВ относительно насыщенного каломельного электрода. При концентрации CdSO_4 ниже 200 мМ, ионы Cd в состав пленки не включались. Электролиз при электроосаждении тонких пленок CdSe проводили из электролита, содержащего 250 мМ CdSO_4 и 2.5 мМ SeO_2 , а при осаждении легированных пленок In:CdSe в электролит добавляли

различные концентрации InCl_3 , pH раствора был равен 2.5 ± 0.1 . При увеличении концентрации CdSO_4 выше 250 мМ, в пленках обнаруживался избыток Cd. Было отмечено, что при очень низком значении pH (< 2.5) пленки самопроизвольно растут при высоких плотностях тока, что делает процесс неуправляемым, наблюдается быстрый рост пленок с последующим отслаиванием их от поверхности подложки. При значениях pH $\sim 2.5 \pm 0.1$ и плотности тока около 10 мА/см^2 наблюдается контролируемый рост пленок. Оптимальный потенциал осаждения для получения качественных однородных пленок CdSe с хорошей адгезией с поверхностью подложки был равен -700 мВ, температура электролита была равна 345К, а продолжительность электролиза 30 мин. Электролиз проводили в трехэлектродной ячейке с графитовой пластиной в качестве анода и насыщенным каломельным электродом в качестве электрода сравнения. Структурные исследования были выполнены с помощью методов рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного анализа с помощью рентгеновских лучей (EDS) и оптических исследований для определения структурных, морфологических, композиционных и оптических свойств осажденных пленок. Дифракцией рентгеновских лучей установлено, что пленки были поликристаллическими с гексагональной структурой. На основе рентгеноструктурных исследований рассчитаны размер кристаллитов, деформация и плотность их дислокаций. Исследования SEM показали, что пленки состоят из равномерно распределенных по всей поверхности подложки зерен. Установлено, что легирование влияет на морфологию поверхности покрытий. Пленки CdSe обладали хорошими оптическими свойствами, а исследование оптического пропускания показывает наличие прямого перехода и значительное уменьшение ширины запрещенной зоны от 1.7 эВ до 1.63 эВ при легировании их индием [112].

Полупроводниковые пленки CdSe и пленки In:CdSe, легированные индием были получены на поверхности стеклянных подложек, покрытых фторированным оксидом олова (FTO) на подложках из нержавеющей стали из водных электролитов в потенциостатическом режиме [113]. Синтез тонких пленок CdSe и In:CdSe осуществляли в трехэлектродной ячейке, рабочим электродом служили электроды из FTO и нержавеющей стали, а графитовый стержень использовался в качестве анода, электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Осаждение проводили из электролита, содержащего $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 и InCl_3 , при осаждении легированных пленок. Во время электроосаждения концентрацию кадмия поддерживали постоянной, равной 0.05М, а концентрацию селена меняли от 0.1М до 0.0005М. Все тонкие пленки, были исследованы в фотоэлементах (РЕС) для выявления условий получения наиболее светочувствительных пленок CdSe. Фоточувствительность пленок определялась величиной тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$) и напряжением разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$) [114]. Для этой цели был изготовлен РЕС-элемент с использованием двухэлектродной конфигурации с CdSe в качестве фотоанода и графитом в качестве фотокатода. В качестве окислительно-восстановительного электролита использовали раствор 1М полисульфида натрия. Солнечный элемент РЕС был изготовлен в герметичной системе путем прямого погружения фотоанода CdSe или In:CdSe в полисульфидный электролит. Работоспособность РЕС-ячейки изучалась при интенсивности освещения 50 мВт/см² и были сняты линейные вольтамперные поляризационные кривые. На рис. 2.6 а показано изменение $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{рц}}$ как функции концентрации селена при постоянной концентрации кадмия (0.05 М). Видно, что значения $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{рц}}$ увеличиваются с уменьшением концентрации селена и достигают максимального значения при концентрации селена 0.01 М, соответствующей соотношению концентрации Cd:Se, равному 5:1. С дальней-

шим снижением концентрации селена значения $J_{кз}$, и $V_{рц}$ снижаются. Это может быть связано с образованием CdSe стехиометрического состава, происходящим при соотношении концентраций Cd: Se= 5: 1 [115]. При других концентрациях основных компонентов сплава имеет место отклонение от стехиометрии. Поляризационные кривые для Cd, Se и легированного CdSe показаны на рис. 2.6б. Из рисунка видно, что потенциал осаждения CdSe лежит между потенциалами осаждения кадмия и селена [116]. Установлено, что тонкая пленка CdSe коричневого цвета, осаждается из электролита 0.05M CdSO₄ и 0.01M SeO₂ при потенциале -590 (± 10) мВ по н.к.э., при комнатной температуре и pH, равном 3, которая поддерживалась добавлением в электролит разбавленной H₂SO₄. Время осаждения было выбрано в зависимости от желаемой толщины пленки, от значений $J_{кз}$ и $V_{рц}$, определенных методом ПЕС. Рисунок 2.6 в показывает изменение в $J_{кз}$ и $V_{рц}$ в зависимости от времени осаждения. Максимальные значения $J_{кз}$ и $V_{рц}$ соответствуют времени осаждения 40 мин, при котором толщина пленки CdSe достигает 490 нм. С дальнейшим увеличением времени осаждения значения $J_{кз}$ и $V_{рц}$ уменьшаются. При проведении осаждения более 40 мин тонкая пленка CdSe начинает растворяться в электролите. Для нанесения тонкой пленки CdSe, легированного индием в электролит добавляли микропипеткой 0.025; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.25 и 0.5M InCl₃.



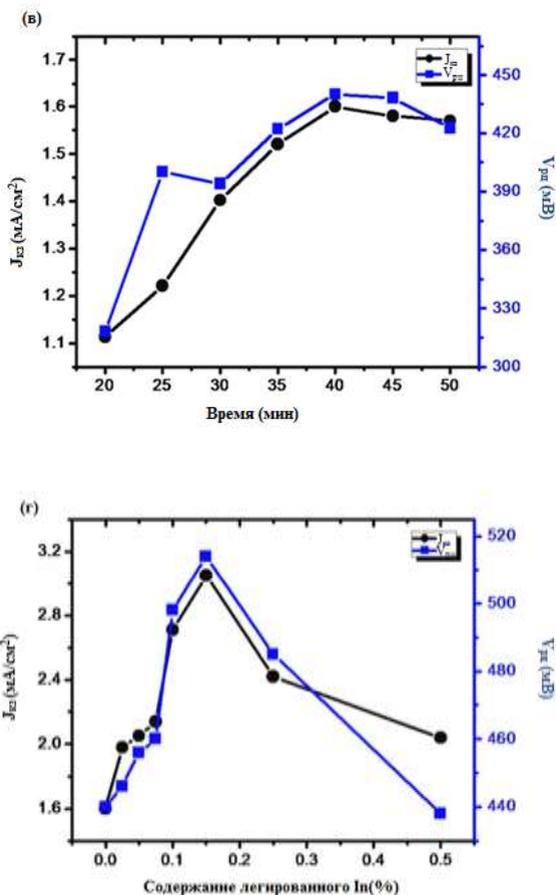


Рис. 2.6. (а) Зависимость J_{kz} и $V_{рц}$ от концентрации селена в ячейке CdSe / 1 М полисульфид / С PEC, (б) кривые катодной поляризации Cd, Se, CdSe и CdSe:In (0.15 %об. In) на нержавеющей стали, (в) зависимость J_{kz} и $V_{рц}$ от времени осаждения для ячейки PEC CdSe / 1 М полисульфид / С (г) зависимость J_{kz} и $V_{рц}$ от содержания индия в пленках CdSe:In [113].

При добавлении в электролит $InCl_3$ больше, чем 0.5 об %, он становился мутными, и затем молочный осадок оседал на дно электролизера, что отрицательно сказывалось на качестве осажденной пленки. Процент легирования индием

также был выбран из зависимости величин $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{рц}}$ от объемного содержания индия в осадках, как показано на рис. 2.6 г. Установлено, что с увеличением процентного содержания индия величины $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{рц}}$ пленок увеличиваются и достигают максимальных значений, при содержании In в пленках 0.15 об.%. Дальнейшее увеличение содержания индия приводит к уменьшению величин $J_{\text{кз}}$ и $V_{\text{рц}}$, что может быть вызвано отклонением состава пленок от стехиометрического и повышением удельного сопротивления тонкой пленки In:CdSe [117]. Оптимальный процент содержания индия в тонкой пленке CdSe составляет 0.15 об. %. Внимательно рассмотрев рис. 2.6 г. можно заметить, что осаждение пленки In:CdSe происходит при более положительном потенциале, чем не легированной пленки CdSe. Это может быть связано с тем, что потенциал осаждения индия положительнее потенциала осаждения кадмия [118]. Для изучения влияния легирования индием на свойства тонких пленок CdSe были проведены исследования методами рентгеновской дифракцией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS), полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рамановской спектроскопии. Обе пленки CdSe и In: CdSe были низкокristаллическими с кубической структурой. Нелегированная тонкая пленка CdSe демонстрировала волокнообразную морфологию, которая при легировании превращалась в красивую сеть нановолокон. Элементный состав обеих пленок анализировали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Обе пленки были фотоактивны с прямой оптической шириной запрещенной зоны, которая при легировании индием уменьшалась с 2.02 эВ до 1.67 эВ [113].

Тонкие пленки селенида кадмия (CdSe) и селенида кадмия, легированного железом (CdSe:Fe) были электроосаждены потенциостатическим методом на подложках из проводящего стекла, покрытого оксидом олова легирован-

ного индием (ITO) [119, 120]. Для определения потенциала осаждения были сняты циклические вольтамперные кривые в диапазоне потенциалов от -1500 до +1500 мВ в трехэлектродной ячейке с подложкой ITO в качестве катода, платинового электрода в качестве анода и насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) в качестве электрода сравнения. Установлено, что совместное осаждение происходит при потенциале -700 мВ. Электролит содержал 0.01 М CdSO_4 , 0.01М SeO_2 , pH электролита был равен 2.5 ± 0.1 , значение которого регулировали добавлением разбавленной серной кислоты, температура электролита 353К. При осаждении пленок CdSe, легированных железом (CdSe:Fe), в электролит добавляли 0.01М FeSO_4 и 0.005 М триэтанолламина (ТЭА) в качестве комплексообразующего агента. Добавление триэтанолламина необходимо для снижения скорости осаждения Fe и получения пленок CdSe, легированных Fe стехиометрического состава. Пленки CdSe:Fe стехиометрического состава осаждаются при концентрации железа 0.01 М FeSO_4 .

Рентгенограммы показали, что осажденные пленки имеют гексагональную структуру с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (002). Микроструктурные параметры, такие как размер кристаллитов, деформация и плотность дислокаций, рассчитываются с использованием данных РСА и исследована их зависимость от концентрации FeSO_4 в электролите. Тонкие пленки CdSe и CdSe:Fe были гладкими с однородными сферическими зернами. Исследования фотоэлектрохимических свойств солнечных элементов на основе этих двух пленок показывают, что значение коэффициента заполнения и эффективность преобразования составляет 0.36 и 0.88% для пленок CdSe и 0.38 и 2.21% для легированных пленок CdSe: Fe. Пленки CdSe, отожженные при температуре 473К, обладали стехиометрическим составом и четко определенными микроструктурными параметрами. Анализ оптического поглощения показал, что показа-

тель преломления и коэффициент экстинкции, для отожженных пленок выше, чем для осажденных пленок CdSe. Установлено, что процесс отжига улучшает микроструктурные, композиционные, оптические и фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe [120].

Из водного электролита, содержащего 0.02M CdSO₄ (10 мл) + 0.2M ЭДТА (1 мл) + 0.010M SeO₂ (10 мл) методом электроосаждения на подложку из стекла, покрытого фторированным оксидом олова (FTO) при температуре 348K были получены тонкие пленки CdSe и предложены оптимальные условия для осаждения пленок хорошего качества [16]. Осажденные пленки были исследованы методами дифракции рентгеновских лучей (XRD), оптического поглощения и фотоэлектрохимическими методами (PEC). Рентгеноструктурный анализ осажденной пленки показал наличие поликристаллической природы с гексагональной структурой. Исследования морфологии поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) показали, что осажденная пленка обладает удовлетворительным сцеплением с поверхностью подложки, а зерна были равномерно распределены по ее поверхности.

Электрохимическим методом были синтезированы тонкие пленки CdSe из электролита, содержащего 0,02M хлорида кадмия (CdCl₂), 0.13M хлорида аммония (NH₄Cl) и 0.2M селеносульфата натрия (Na₂SeSO₃) на поверхности электрода ITO при комнатной температуре [121]. Значение pH электролита довели до 8, добавляя в него NH₄OH. Осаждение проводили при потенциале -1.60 В в течении 10 минут, а в качестве анода использовали графитовый стержень высокой чистоты. Синтезированные пленки подвергались последующему отжигу при температурах 473K, 573K и 673K в течение 1 часа. Рентгенограмма пленок показала гексагональную структуру с размером кристаллитов до 3 нм для осажденных пленок и 3 – 25 нм для отожженных. Пленки, отожженные при температуре 573K, обладали поликри-

сталлической структурой. Исследования с помощью эмиссионной сканирующей электронной микроскопии установили зернистость поверхности пленок. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения обнаружила полосы решетки, расстояние между которыми было равно 3.13 \AA , что соответствовало плоскости (002). Это указывает на эффект сжатия решетки из-за небольшого размера нанокристаллитов CdSe. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CdSe, рассчитанная с помощью УФ-видимой спектроскопии, составила 1.9 - 2.2 эВ. С увеличением температуры отжига пленок происходит сильное красное смещение в оптической запрещенной зоне. Таким образом, авторы приходят к выводу, что структурные и оптоэлектронные свойства электроосажденных тонких пленок CdSe могут быть изменены отжигом для применения их в новых оптоэлектронных устройствах [121].

На поверхность стеклянных подложек, покрытых оксидами индия и олова (ITO) методом электроосаждения были нанесены тонкие пленки CdSe различной толщины из электролита, содержащего сульфат кадмия ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и диоксид селена (SeO_2) как источники ионов кадмия и селена [122]. Структурные, оптические и электрические характеристики этих тонких пленок были проанализированы с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD), УФ-видимого спектрофотометра и четырех зондов, оборудованных измерителем тока и напряжения (I-V). Рентгеноструктурное исследование показало, что тонкие пленки обладают поликристаллической природой с кубической структурой. Оптический анализ показал, что с увеличением толщины пленки CdSe ширина прямой запрещенной зоны уменьшается с 2.67 до 2.47 эВ.

В работе [123] проведен синтез тонких поликристаллических пленок CdSe путем катодного электроосаждения на проводящих подложках из оксида индия и олова, осажденного на поверхности стекла (ITO). Электроосаждение про-

водили в потенциостатическом режиме из кислого водного электролита в трехэлектродной ячейке при рН электролита 1.5 – 2.5 и потенциале осаждения $-0.65\text{В} \div -0.4\text{В}$ относительно насыщенного каломельного электрода (SCE). Электролит содержал 0.2М CdSO_4 или CdCl_2 и $7 \cdot 10^{-4}\text{М}$ H_2SeO_3 , анодом служил большой платиновый лист. Значение потенциала поддерживалось при помощи потенциостата, нагреватель с магнитной мешалкой использовался для обеспечения перемешивания и поддержания постоянной температуры электролита. Исследовано влияние температуры электролита и потенциала осаждения на кристалличность синтезированных пленок. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура осадков была поликристаллической гексагональной с присутствием кубической фазы. Повышение температуры осаждения улучшало качество кристаллов благодаря (111) ориентированным кристаллитам. Электронно-зондовый микроанализ показал, что в составе пленок присутствует избыток Se. Фотоэлектрохимические исследования пленок в водном растворе полисульфида позволили определить фотоэлектрические свойства, такие как тип проводимости, ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и коэффициент заполнения. Значение ширины запрещенной зоны, определенное по спектрам поглощения, составляет около 1.75 эВ. Пленки демонстрировали фотоответ при освещении в полисульфидном окислительно-восстановительном растворе и вели себя как полупроводники *n*-типа. Расчетная эффективность работы устройства оставалась очень маленькой.

В работе [124] сообщается о получении тонких пленок CdSe на поверхности подложек из титана, ITO, никеля и нержавеющей стали электрохимическим методом в стационарном режиме и при импульсном осаждении. Источниками ионов кадмия и селена были 0.5М CdSO_4 и 0.1М SeO_2 , добавлением в раствор разбавленной H_2SO_4 рН электролита доводили до 2. Осаждение проводили в течение одного часа

при потенциале -900 мВ по насыщенному каломельному электроду (н.к.э.) при комнатной температуре. Все образцы, полученные этими двумя способами, были подвергнуты отжигу при температурах 723K - 823K в течении 5 мин и затем исследованы методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и определены их фотоэлектрохимические и оптические свойства. Толщина пленки после термообработки была равна около 1.5 μm . Рассчитана высота барьера Шоттки для пленок CdSe , полученных стационарным методом и методом импульсного осаждения, нанесенных на разные подложки. Сделан структурный анализ пленок CdSe , осажденных при разных рабочих циклах как прошедших, так и не прошедших термообработку. Все осажденные пленки были гладкими и с хорошей адгезией к поверхности подложки. Исследования оптического поглощения проводились для осадков, полученных на поверхности ИГО- электродов в разных рабочих циклах и подвергнутых термообработке при 823K на воздухе в течение 5 мин, которые представляли собой однофазную гексагональную пленку CdSe . Фотоэлектрохимическую ячейку (ПЕС) готовили с использованием пленок, нанесенных на титан с разными рабочими циклами и термообработанных при температуре 823K на воздухе. Эти пленки были использованы в качестве рабочих электродов, а графит был использован в качестве катода, электролитом служил 1M раствор полисульфида. Авторы приходят к выводу, что свойства тонких пленок CdSe можно изменять, изменяя условия осаждения и температуру отжига, в зависимости от требований, предъявляемым к ним,

Тонкие пленки полупроводников CdSe , электроосажденные из кислых водных электролитов на поверхность подложки из Ti также были осаждены с использованием импульсного тока [125]. Полученные продукты были полностью исследованы, а их фотоэлектрическое поведение было изучено с помощью фотоэлектрохимической ячейки.

Все полученные при импульсном осаждении пленки проявляли некоторые различия в структуре, морфологии поверхности и фотоэлектрических свойствах в зависимости от параметров импульсного тока, таких как частота импульсов и коэффициент заполнения. Было установлено, что повышенная фотоэлектрохимическая эффективность наблюдается у пленок, полученных при более высоких частотах импульсов и более отрицательном потенциале осаждения.

Пленки селенида кадмия были осаждены потенциостатическим методом при температуре 322К из водного электролита, содержащего 0.3М CdSO_4 , 9.0×10^{-4} М SeO_2 и 1.5×10^{-2} М этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) [126]. Электроосаждение проводили при потенциале -0.68В на поверхности полированного никелевого катода, в качестве анода использовали платиновую сетку, а электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (SCE). Производительность солнечного элемента повышается, при использовании тонких пленок CdSe, подвергнутых повторному электроосаждению. После каждого осаждения никелевую подложку вместе с пленкой травили, затем повторно проводили осаждение. Были изготовлены два набора пленок CdSe. В одном наборе (пленки А) был использован один цикл электроосаждения, продолжительностью 10 минут, которые затем были подвергнуты отжигу при температуре 673К на воздухе. Во втором наборе (пленки В) электроосаждение проводили в три этапа, продолжительностью 3.5, 3.5 и 3 мин, общая продолжительность составила также 10 минут, как и в первом наборе. Перед началом второго и третьего циклов пленка CdSe была сначала отожжена при 613К на воздухе и подвергнута анодному травлению. Плотность тока и продолжительность травления были выбраны путем изучения фотоанодического поведения пленок CdSe. После третьего этапа электроосаждения проводили окончательный отжиг при 673К. В работе показано, что повторный процесс электроосаждения, включающий в себя травление и

отжиг предпочтительнее обычного одностадийного осаждения. При таком методе осаждения значительно улучшаются фотоэлектрохимические свойства пленок, ток короткого замыкания увеличивался с 8 мА/см^2 до 13 мА/см^2 , эффективность работы солнечного элемента и степень заполнения также повышаются [126].

Для изготовления хорошо контролируемых столбов CdSe в работе [127] была использована комбинация электронно-лучевой литографии и электрохимического осаждения. Формирование кристаллов вюрцита в структуре столбов CdSe была подтверждена дифракцией рентгеновских лучей и спектром комбинационного рассеяния. Было обнаружено, что интенсивность микро-фотолюминесценции значительно увеличивается в специально разработанных на основе уравнений Максвелла двумерных фотонных кристаллах CdSe. Двумерные фотонные кристаллы могут обеспечить фотонную запрещенную зону для излучения в боковых измерениях, значительно увеличивая интенсивность микро-фотолюминесценции к боковой плоскости. Сочетая электронно-лучевую литографию и технику электрохимического осаждения, авторы добились роста опор CdSe с проектируемыми конструкциями. Таким образом, полученные в этой работе результаты обеспечивают простой и недорогой метод изготовления двумерных фотонных кристаллов CdSe, и демонстрируют потенциальное применение их в оптоэлектронных устройствах.

Синтез поликристаллических тонких пленок CdSe был проведен методом электроосаждения в потенциостатическом режиме на поверхности электродов ИТО из электролита, содержащего 0.2 М CdSO_4 или CdCl_2 и $7 \times 10^{-4} \text{ М H}_2\text{SeO}_3$ [128]. Электроосаждение проводили при значениях pH 1.5-2.5 и потенциале осаждения $-0.65 \text{ В} \div -0.4 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) и исследовано влияние этих параметров осаждения на морфологию и кристалличность пленок. Электронно-зондовый микроанализ

образцов показал избыток Se в осадках. Фотоэлектрохимические исследования пленок в водном растворе полисульфида позволили определить фотоэлектрические свойства пленок, такие как тип проводимости, ток короткого замыкания, напряжение разомкнутой цепи и коэффициент заполнения. Структура пленок CdSe, осажденных из электролита, содержащего CdSO₄ при различных потенциалах, была только кубической, а пленки осажденные из раствора, содержащего CdCl₂ при потенциалах отрицательнее, чем -0.3 В были гексогональными с кубической структурой. При комнатной температуре осаждались пленки только с поликристаллической структурой. Повышение температуры осаждения способствовало ориентации кристаллитов CdSe, что улучшало их качество. Ширина запрещенной зоны, определенная по спектрам поглощения, была равна около 1.75 эВ. Пленки демонстрировали фотоответ при освещении в полисульфидном окислительно-восстановительном растворе. Они вели себя как полупроводники *n*-типа, но расчетная эффективность работы устройства, изготовленного на основе этих пленок, оставалась очень маленькой [128].

Метод импульсного электроосаждения использовался авторами работы [129] для нанесения тонких пленок CdSe на поверхность нанотрубок из диоксида титана (TiO₂ NTAs). Обычно TiO₂ NTAs используется в наноструктурированных фотоэлектрохимических ячейках из-за их большой поверхности, меньшего количества межфазных границ зерен и отличной передачи заряда между интерфейсами. Были подготовлены строго упорядоченные выровненные массивы нанотрубок TiO₂ (NTAs TiO₂) на поверхности подложки из Ti по методу, предложенному теми же авторами в работе [36]. Анодное окисление титановой фольги было выполнено при потенциале 40В в двухэлектродной ячейке с использованием графита высокой плотности в качестве катода, а фольга из Ti использовалась в качестве рабочего электрода. Электролит состоял из 0.5 мас.% NH₄F, раство-

ренного в 5 % об. воды, смешанного с безводным раствором этиленгликоля. Затем образцы подвергались отжигу в течение 2 часов при температуре 773К с наращиванием температуры со скоростью 2К в мин. Импульсное электроосаждение проводили при потенциале включения импульса -0.85В и потенциале отключения 0.00В на отожженных матрицах нанотрубок TiO_2 в типичной трехэлектродной ячейке, в которой нанотрубки TiO_2 (NTAs) были использованы в качестве рабочего электрода, насыщенный хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl) в качестве электрода сравнения и платиновая проволока в качестве анода. Электролит состоял из водного раствора 20 мМ CdCl_2 , 5 мМ SeO_2 и 20 мМ Na_2SO_4 в 100 мл деионизированной воды. Электроосаждение наночастиц CdSe на поверхность нанотрубок значительно улучшило фотоэлектрохимические характеристики гетероструктуры $\text{CdSe}/\text{TiO}_2\text{NTAs}$. Эффективность фотопреобразования устройства $\text{CdSe}/\text{TiO}_2\text{NTAs}$ с 50% -ным рабочим циклом составила 1.18%, а максимальный фототок был равен 1.94 mA/cm^2 , что в 59 раз больше, чем эффективность NTAs TiO_2 не покрытых пленкой CdSe . Эти результаты показали, что значительного повышения эффективности фотопреобразования можно достигнуть путем включения CdSe в качестве сенситизатора в массивы нанотрубок TiO_2 методом импульсного электроосаждения [129].

Тонкие пленки CdSe были изготовлены на поверхности проводящих стеклянных подложек, покрытых оксидом индия и олова (ITO), из водной электролитической ванны, содержащей CdSO_4 и SeO_2 [130]. Процесс отжига был проведен для улучшения микроструктурных, оптических и фотоэлектрохимических свойств полученных пленок. Рентгеноструктурный анализ показал, что осажденные и отожженные пленки имеют гексагональную структуру с преимущественной ориентацией вдоль плоскости (002). Для определения точного значения постоянных решетки как осажденных, так и отожженных пленок был проведен анализ графиче-

ка Нельсона-Райли. Исследование оптического поглощения пленок позволило определить значения оптических параметров, таких как ширина запрещенной зоны, показатель преломления и коэффициент экстинкции осажденных пленок. Проведен фотоэлектрохимический анализ солнечных элементов и исследованы характеристики выходной мощности полученных пленок.

2.4. Свойства электроосажденных тонких пленок

Исследованы свойства нанокристаллических тонких пленок CdSe, полученных методом химического осаждения в ванне (CBD) с использованием комплекса калий-нитрилотриуксусной кислоты и кадмия и селеносульфита натрия [131]. Осажденные пленки были красного цвета, однородные и хорошо прилипали к поверхности стеклянной подложки. Состав и свойства пленок сильно зависели от параметров осаждения, таких как состав ванны, температура и время осаждения. Пленки отжигали при температуре 623K в течение четырех часов. Морфологические, структурные и оптические свойства были изучены с использованием рентгеновской дифракции (XRD), УФ-VIS спектрофотометрических измерений, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что пленки преимущественно обладают гексагональной структурой. С увеличением времени осаждения размер кристаллитов увеличивался с 4.4 нм до 5.9 нм, а оптическая ширина запрещенной зоны уменьшалась с 2.12 эВ до 1.72 эВ. Сканирующая электронная микрофотография показала, что зерна равномерно распределены по поверхности всей пленки и каждое зерно содержит много нанокристаллов размером от 4.4 нм до 5.9 нм.

В работе [21] исследованы свойства пленок CdSe, полученных методом магнетронного распыления при различных температурах подложки. Пленки CdSe напылялись в ка-

честве оконного слоя толщиной 120 нм при температуре подложки 298К, 473К, 523К и 573К для использования их в солнечном элементе CdSe/CdTe. Слои CdTe выращивали при температуре подложки 813К и температуре источника 893К. Толщина пленок CdTe составила около 4 мкм. Образцы подвергали действию CdCl₂ в течение 120с, а затем отжигали при 658К в течение 35 мин. в смешанной атмосфере азота и кислорода. Нижнюю поверхность CdTe травили в 0.2% раствором Br₂:CH₃OH в течение 4с до осаждения металлического контакта из Au (100 нм) или Cu (3 нм)/Au. Установлено, что структура осажденных пленок CdSe зависит от температуры подложки. При повышении температуры подложки она меняется от аморфного состояния к структуре сфалерита и, наконец, к структуре вюрцита. Структура пленок CdSe, нанесенных при температурах 473К и 523, были кубическими, а размер зерен увеличивался с ростом температуры подложки. На шероховатость поверхности пленки влияли как температура подложки, так и кристаллическая структура и с увеличением температуры в подложках с одной и той же кристаллической структурой шероховатость медленно увеличивалась. Среднеквадратичная шероховатость пленки значительно увеличивается при переходе структуры от сфалерита к вюрциту.

Пленки CdSe, осажденные при температурах подложки 298К, 473К, 523К и 573 К, использовались в качестве оконного слоя при изготовлении солнечных элементов на основе CdTe. Самая высокая эффективность работы солнечного элемента была при использовании в его изготовлении в качестве оконного слоя тонких пленок CdSe, осажденных при температуре подложки 523 К. Минимальное значение эффективной ширины запрещенной зоны составляет 1.404 эВ, что меньше, чем у устройства с оконным слоем из CdS (1.471 эВ). Но благодаря возможности оптимизации характеристик соединения CdSe устройства CdSe/CdTe обладают

большим потенциалом для достижения высокой эффективности, чем устройства CdS/CdTe.

В работах [132, 133] представлены результаты анализа структурных и оптических свойств наноструктурированных тонких пленок CdSe. Наноструктурированные пленки CdSe были нанесены на стекло и подложки ИТО при относительно высоком давлении 1×10^{-4} мбар при комнатной температуре методом вакуумного напыления. Инертный газ (азот) использовали для регулировки давления в камере осаждения. Кристалличность, кристаллическую структуру и ориентацию роста образцов пленки исследовали методом дифракции рентгеновских лучей с градиентным падением (GIXRD). Полученные результаты, показали, что размер зерен пленок увеличится с увеличением толщины пленок. Морфология поверхности образцов, изучалась, методом атомно-силовой микроскопии и было установлено, что пленки однородны с почти сферическими наноразмерными зернами, равномерно распределенными на поверхности подложки. Осажденные пленки были исследованы методами микро-рамановской и ультрафиолетовой спектроскопии. Ширина запрещенной зоны наноструктурных тонких пленок CdSe определена из спектров поглощения в УФ-видимой области. Исследовано влияние отжига на воздухе на структурные и оптические свойства пленок. Температурную зависимость темновой электропроводности образцов пленки определяли двухзондовым методом, были измерены и значения фототока образцов при разных температурах.

В работе [134] сообщается о получении высококачественных нанокристаллических пленок CdSe с повышенной эффективностью работы в фотоэлектрохимических устройствах. Такие нанокристаллические пленки CdSe, обладающие повышенными люминесцентными свойствами были получены из электролита, содержащего 183 ммоль/л CdSO₄, 99 ммоль/л нитрилтриацетата калия (K₃NTA), используемого в качестве комплексообразующего агента и 47 ммоль/л

Na_2SeSO_3 , значение pH смеси доводили до 8.5 добавлением в раствор KOH. Селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 был получен растворением элементарного порошка Se в растворе 0.4 моль/л Na_2SO_3 при температуре 333K при постоянном перемешивании в течении нескольких часов. В качестве подложек использовали предметные стекла. Свойства осажденных пленок были подробно исследованы путем исследования их оптических свойств, структуры, морфологии и химического состава. Полученные пленки обладали улучшенной эффективностью работы устройства. Пленки CdSe, полученные таким методом интересны не только для изготовления фотонных элементов (например, светодиодов), но и для других отраслей, где требуются низкая концентрация дефектов, а срок жизни носителя длительный.

Литература

1. Bouroushian M., Loizos Z., Spyrellis N. Electrocrystallization of CdSe upon various substrates. Structural arrangement and photoelectrochemical performance, *Appl. Surface Sci.*, 2000. V. 156. No 1–4. P.125–134.
2. Bouroushian M., Kosanovic T., Loizos Z., Spyrellis N. On a thermodynamic description of Se (IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution. *J. Electrochemistry Communications*. 2000. V. 2. P. 281-285.
3. Savadogo O., Thin-Film Semiconductors Deposited in Nanometric Scales by Electrochemical and Wet Chemical Methods for Photovoltaic Solar Cell Applications. *Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes*, 2011, P. 277–350. doi:10.1002/9783527633227.ch5
4. Gudage Y.G., Deshpande N.G., Sagade A.A., Sharma R.P., Pawar S.M., Bhosale C.H. Photoelectrochemical (PEC) studies on CdSe thin films electrodeposited from non-aqueous bath on different substrates. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30. No 4. P.321-327.
5. Hankare P.P., Jadhav A.D., Bhuse V.M, Khomane A.S., Garadkar K.M. Chemical deposition of thallium doped cadmium selenide thin films and their characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80, No 1. P. 102-107.
6. S. Kobayashi, Y. Tani, et al., *Journal of Applied Physics* 46 (2007) 17
7. Mkhulu K.M., Stephen M.C., Billy H.F. Deposition of CdSe by EC-ALE, *J. Crystal Growth*, 2004. V. 271. No 1–2. P. 55–64.
8. Lister T.E., Stickney J.L. Formation of the first monolayer of CdSe on Au (III) by electrochemical ALE. *Appl. Surface Sci.*, 1996. V. 107. P. 153–160.
9. Abdel-Latif R.M. Direct current conductivity of evaporated cadmium selenide thin films. *Physics B*, 1999. V. 270. P. 366-370.

10. Elango T., Subramaniam V., Murali K.R. Characteristics of spray-deposited CdSe thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2000. V. 123. No 1. P. 8-11.
11. Yükselici M.H., Bozkurt A.A., Ömür B.C. A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization. *J. Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 2442–2449.
12. Afzaal M., Crouch D., Malik M.A., Motevalli M., Brien P.O., Park J.H. Deposition of CdSe thin films using a novel single-source precursor; $[\text{MeCd}\{(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2\text{N}\}]_2$ *Journal of Materials Chemistry*, 2003. No 13, P. 639-640.
13. Baban C., Rasu G.I. On the structural and optical characteristics of CdSe thin films. *Applied Surface Science*, 2003, 211. No 1-4. P. 6-11.
14. Murali K.R., Subramaniam V., Rangarajan N., Lakshmanan A.S., Rangarajan S.K. Brush plated CdSe films and their photoelectrochemical characteristics. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 1994. V. 386. P. 95-100.
15. Bouroschian M., Got J.Ch., Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. Structure and properties of CdSe and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: influence of the acidic bath pH. *Thin Solid Films*, 2001. V. 381, No 1, P.39-47.
16. Mapari P.D., Dhanwate S.V., Wagh V.G, Kale S.S. Properties of Pulsed Electrodeposited CdSe Thin Film on Fluorine Tin–Oxide (FTO) Coated Glass Using Aqueous. *Bath. Mat.Sci.Res.India*, 2009, V.6(2)
17. Santhosh T.C.M., Bangera Kasturi V., Shivakumar G.K. Effect of Annealing on the Structural Electrical and Optical Properties of CdSe Thin Films. *Advanced Science Letters*, 2018. V. 24. No 8. P. 5700-5702
18. Mahalingam T., Dhanasekaran V., Rajendran S., Ravi G., Eapen D. Electrodeposition of CdSe Thin Films from Aqueous Solution. *J. New Materials for Electrochemical systems*, 2012. V. 15. No 1. P. 57-62

19. Zubair M.A., Chowdhury M.T., Bashar M.S., Sami M.A., Islam M.F. Thickness dependent correlation between structural and optical properties of textured CdSe thin film. *AIP Advances*, 2019. V. 9. No 4, 045123. doi:10.1063/1.5096594.
20. Shah R.K., Parmar H.O., Patel H.S., Pathak R.J., Pathak V.M. On the low temperature resistivity measurement of CdSe thin film. *Int. J. of Trend in Scientific Research and Development*, 2017. V.1, No 2. P. 28-30
21. Li Ch., Wang F., Chen Y., Wu L., Zhang J., Li W., He X., Li B., Feng L., Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer for CdTe solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018. V. 83, P. 89–95.
22. Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Redkov A.V. Nucleation of CdSe thin films: the kinetic model. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 2018, 1124, 022044.
23. Stoenescu G. Conduction mechanisms in irradiated CdSe thin films. *International Journal of Modern Physics B*, 2001, V. 15. No 3. P. 297-304.
24. Prakash O.M., Chaitrananda Sindhu R., Manisii Gangey. Photovoltaic Characteristics of Te-CdSe Thin Film Diodes. *IETE Technical Review*, 1993, V.10. No 6. P. 579-583.
25. Sharma K., Saini G.S.S., Tripathi S.K. Transient photoconductivity measurements of In-doped CdSe thin films. *AIP Conference Proceedings*, 2015, 1675, 030079 – 3.
26. Sharma K., Al-Kabbi A.S., Saini G.S.S, Tripathi S.K., Indium doping induced modification of the structural, optical and electrical properties of nanocrystalline CdSe thin films. *J. of Alloys and Compounds*, 2013. V. 564, P. 42-48.
27. Tripathi S.K. Temperature-dependent barrier height in CdSe Schottky diode. *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45, No 20, P. 5468
28. Jagdish K., Ramneek K., Tripathi S.K., Silver Dopant-Induced Effect on Structural and Optoelectronic Properties of CdSe Thin Films. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019. V. 32, No 5. P. 541–549.

29. Huimin C., Fuqiang G., Baohua Z. Properties of CdTe nanocrystalline thin films grown on different substrates by low temperature sputtering. *J. of Semiconductors*, 2009, V. 30, 5, 053001
30. Narayana Swamy T.N., Pushpalatha H.L., Ganesha R., Synthesis of CdSe Thin Film by Chemical Bath Deposition and Characterization. *Int. J. of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 2017, V. 6, No 1. P. 41-49.
31. Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications. *J. of Materials Science*, 2010, 45. No 24. P. 6653-6656.
32. Hone F.G., Ampong F.K., Abza T., Nkrumah I., Synthesis and characterization of CdSe nanocrystalline thin film by chemical bath deposition technique. *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 2015. V. 4. No 2, P. 69-74.
33. Hankare P.P., Delekar S.D., Asabe M.R., Chate P.A., Bhuse V.M., Khomane A.S., Garadkar K.M., Sarwade D. Synthesis of Cadmium Selenide thin films at low-temperature by simple Chemical route and their Characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. V. 67. P. 2506-2511.
34. Pathan H.M., Sankapal B.R., Desai J.D., Lokhande C.D. Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, V. 78. P.11–14.
35. Chavan G.T., Pawar S.T., Prakshale V.M., Sikora A., Pawar S.M., Chaure N.B., Kamble S.S., Maldar N.N., Deshmukh L.P. Quaternary schematics for property engineering of CdSe thin films. *J. Applied Surface Science*, 2017. V. 426. P. 466–479.
36. Ayal A.K., Zainal Z., Lim H.-N., Talib Z.A., Lim Y.-C., Chang S.-K., Samsudin N.A., Holi A.M., Amin W.N.M. Electrochemical deposition of CdSe-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical perfor-

- mance for solar cell application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 5204–5210.
37. Gaur M.L., Hankare P.P., Garadkar K.M., Delekar S.D., Bhuse V.M. CdSe thin films: morphological, optoelectronic and photoelectrochemical studies. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2014. V. 25, No 1. P. 190-195.
 38. Alamuti F.S., Jennings J.R., Hossain M.A., Yung L.Y.L., Wang Q. Conformal growth of nanocrystalline CdX (X = S, Se) on mesoscopic NiO and their photoelectrochemical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15. P. 4767-4774.
 39. Zhang G., Finefrock S., Liang D., Yadav G.G., Yang H., Fang H., Wu Y. Semiconductor nanostructure-based photovoltaic solar cells. *Nanoscale*, 2011. V. 3. No 6, P. 2430-2443.
 40. Jua Z.G., Lu Y.M., Zhang J.Y., Wu X.J., Liu K.W., Zhao D.X., Zhang Z.Z., Li B.H., Yao B., Shen D.Z. Structural phase control of CdSe thin films by metalorganic chemical vapor deposition. *J. of Crystal Growth*, 2007, V. 307, P. 26–29.
 41. Kale R.B., Lokhande C.D. Systematic Study on Structural Phase Behavior of CdSe Thin Films. *J. Phys. Chem. B*, 2005. V. 109. No 43. P. 20288-20294.
 42. Rosmani C.H., Abdullah S., Rusop M. CdSe Thin Film by Using Spin-Coating. *Advanced Materials Research*, 2013, V. 626. P. 401-403.
 43. Chate P.A., Patil S.S., Patil J.S., Sathe D.J., Hankare P.P. Nanocrystalline CdSe: Structural and Photoelectrochemical Characterization. *Electronic Materials Letters*, 2012. V. 8, No 6. P. 553-558.
 44. Chate P.A., Sathe D.J., Hankare P.P., Sankpal U.B. Structural, compositional, thermoelectrical and photoelectrochemical properties of CdSe thin films. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013. V. 24. No 6. P. 2000–2004.
 45. Yadav A.A., Barote M.A., Masumdar E.U., A photoelectrochemical performance studies of CdSe: Sb electrolyte cell. *Chalcogenide Letters*, 2009. V. 6. No 4. P. 149 – 153.

46. Pathan H.M., Lokhande C.D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bull. Mater. Sci.*, 2004, V.27, P. 85-111.
47. Chaudhari K.B., Gosavi N.M., Deshpande N.G., Gosavi S.R. Chemical synthesis and characterization of CdSe thin films deposited by SILAR technique for optoelectronic applications. *J. of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016. V. 1. No 4. P. 476-481.
48. Sahu P.K., Das R., Lalwani R. Incorporation of tin in nanocrystalline CdSe thin films: a detailed study of optoelectronic and microstructural properties. *J. Applied Physics A*, 2018, V. 124. No 10. P. 665-678.
49. Chaurea S., Chaurea N.B., Pandey R.K. Self-assembled nanocrystalline CdSe thin films. *Physica E*, 2005. V. 28. P. 439-446.
50. Chandran R., Panda S.K., Mallik A. A short review on the advancements in electroplating of CuInGaSe₂ thin films. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2018. V. 7:6. No 2. 20 P.
51. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors, *J. Thin Solid Films*, 2005, V. 487. No 1-2. P. 40-48.
52. Пацаускас Э.И., Яницкий И.В., Саударгайте А.И. Совместное электроосаждение селена и кадмия, *Тр. АН Литовской ССР. Сер. В.* 1969. Т. 4. № 59, с. 75-84.
53. Gobrecht H., Liess H.-D., Tausend A. Electrochemische abscheidung von Metall seleniden. *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 1963. V. 67, No 9-10. P. 930-931.
54. Васько А.Т., Циковник Е.М., Кобар С.К. Механизм электроосаждения селенида кадмия на титане в сернокислых растворах. *Укр. хим. журн.*, 1983, т. 49. № 10. с. 1074-1076.
55. Васько А.Т., Циковник Е.М., Краснов Ю.С. Применение метода лазерной интерферометрии для определения

- скорости роста тонких пленок CdSe в процессе электролиза. Укр. хим. журн. 1983. т. 49. № 2. с. 156–159.
56. Васько А.Т., Циковник Е.М., Краснов Ю.С. Электронные спектры поглощения электроосажденного селенида кадмия, Укр. хим. журн. 1986. т. 52. № 4. с. 385–388.
 57. Boudreau R.A., Rauh R.D. Influence of deposition role on the character of electrodeposited CdSe used for photoelectrochemical cells, *Solar Energy Mater.* 1982. V. 7. No 3. P. 385–391.
 58. Hodes G., Manassen J., Cahen D. Photoelectrochemical energy conversion and storage using polychystalline chalcogenide electrodes. *Nature (London)* 1976. V. 261. No 5569. P. 403–404.
 59. Skyllas Kazako M., Miller B. Studies in selenious Acid reduction and CdSe film deposition, *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. № 4. P. 869–873.
 60. Tomkiewicz M., Ling J., Parsons W.S. Morphology, properties and performance of electrodeposited *n*-CdSe in liquid junction solar cells. *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129. No 9, P. 2016–2222.
 61. Babu S., Moorthy D.B., Ramasamy P. Electrodeposition of CdSe by alternating square wave pulse techniques. *Bull. Electrochem.* 1990. V. 6. No 8. P.732–734.
 62. Skyllas-Karakos M., Miller B. Electrodeposition of CdSe films from selenosulphite solution. *J. Electrochem. Soc.* 1980. V.127. No 11. P. 2378–2380.
 63. Michael C., Anadzej D., Bruce L. Thin film CdSe electrodeposited from selenosulfide solution, *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. No 11. P. 2514–2517.
 64. Michael C. Thin film cadmium selenide electrodeposited from selenosulphite solution. Pat. 4536260 USA. 1985.
 65. Skyllas-Kazacos M. Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130. No 2. P. 233–239.

66. Houston G.J., Melann J.F., Haneman D. Optimising the photoelectrochemical performance of electrodeposited CdSe semiconductor electrodes. *J. Electro-anal. Chem.* 1982. V. 134. No 1. P. 37–41.
67. Pandey R.K., Roop A.J.N. Efficient electrochemical photovoltaic cells using n-CdSe films electrodeposited from low-purity materials. *J. Phys D. Appl. Phys.* 1986. V. 19. No 5. P. 917–923.
68. Kumar S.R., Pandey R.K., Roop A.J.N. A modified selective electrodeposition films CdSe for electrochemical photoelectric solar cells. *J. Bull. Electrochem.*, 1989. V. 5. No 9. P. 711–713.
69. Decker F., Ferreira N.G., Fracastor-Decker M. Electrodeposition of CdSe an “in situ” optical reflectance study. *J. Electrochem. Soc.*, 1987. V. 134. No 6. P. 1499–1503.
70. Decker F., Moro J.R., Ferreira J.L.S., Vanzi M. Growth and morphology of electrodeposited semiconducting films. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1987. V. 91. No 4. P. 408–412.
71. Sanders B.W., Cocivera M. Characterization of cadmium selenide electrodeposited from diethyleneglycole solution containing tri-n-butylphosphineselenide. *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. No 5. P. 1075–1080.
72. Sing K., Upadhyay D.N., Pandey V.K. Electrosynthesis and photoelectroactivity of polycrystalline p-type cadmium selenide. *Indian J. Chem.* 1989. V. 28. No 10. P. 832–839.
73. Subramaniam V., Murali K.R., Rangarajan N., Lakshmanan A.S. Successively pulse plated cadmium selenide films and their photoelectrochemical behaviour, *Bull. Mater. Sci.* 1994. V. 17. P. 1049–1056.
74. Swaminathan V., Subramaniam V., Murali K.R. Characteristics of CdSe films electrodeposited with microprocessor based pulse plating unit. *Thin solid films.* 2000. V. 359. P. 113–117.
75. Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G., Pottier D. Semiconducting CdSe_xTe_{1-x} thin films prepared by electrodeposition. *J. Electroanalytical Chem.* 1989. V. 269. No 2. P. 399–410.

76. Kathalingam A., Kim M.-R., Chae Y.-S., Rhee J.-K., Thanikaikarasan S., Mahalingam T. Study on electrodeposited CdSe_xTe_{1-x} semiconducting thin films. *J. of Alloys and Compounds*, 2010. V. 505. No 2. P. 758–761.
77. Benamar E., Rami M., Fahoume M., Chraïbi F., Ennaoui A. Physical properties of CdSe_xTe_{1-x} thin films prepared by electrodeposition. *M. J. Condensed Matter*, 2000. V.3. No 1. P. 71-75.
78. Murali K.R., Subramanian V., Rangarajan N., Nagarajarao K., Lakshmanan A.S. Studies on electrodeposited CdSe_xTe_{1-x} films. *Bulletin of Electrochemistry*, 1990. V. 6. No 4. P. 437-438.
79. Bouroushian M., Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. Hexoconal cadmium chalcogenide thin films prepared by electrodeposition-boiling aqueous solutions. *Applied Surface Sci.*, 1997, V. 115, No 2, P. 103–110.
80. Bouroushian M., Charoud-Got T., Loizos Z. et al. Structure and properties of CdSe CdSe_xTe_{1-x} electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes influence of the acidic bath pH. *Electrochemistry Communications*, 2004. V. 6. No 10. P. 1051–1056.
81. Bouroushian M., Kollia G., Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. Substrate effect on the structure on properties of electrodeposited CdSe and Cd(Se, Te) coatings. *J. Applied Surface Sci.*, 1996. V. 102, P.112–119.
82. Noseung M., Norma R., Krishnan R. Electrosynthesis of Cadmium selenide films on a selenium modified gold surface. *J. Electrochemistry Communications*, 1999. V. 1, No 1, P. 42–45.
83. Shen C.M., Zhang X.G., Li H.L. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films. *Mat. Sci. and Engineering B.*, 2001. V. 84, No 3. P. 265–270.
84. Shen C.M., Zhang X.G., Li H.L. Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe. *Applied Surface Sci.*, 2005. V. 240. No 1–4. P. 34–41.

85. Murali K.R., Swaminathan V., Trivedi D.C. Characteristics of nanocrystalline CdSe films. *J. Solar Energy Mater. and Solar Cells.*, 2004. V. 81. No 1. P. 113–118.
86. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices. *J. Science*, 1995. V. 270. No 5240. P. 1335–1338.
87. Lade S.J., Uplane M.D., Lokhande C.D. Photoelectrochemical properties of CdX (X=S, Se, Te) films electrodeposited from aqueous and non-aqueous baths. *Mater. Chem. and Phys.*, 2001. V. 68. No 1–3. P. 36–41.
88. Singh K., Mishra S.S.D. Photoelectrochemical studies on galvanostatically formed cadmium selenide films using mixed aolvent. *J. Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2000. V. 63. No 3. P. 275–284.
89. Etcheberry A., Cachet H., Cortes R., Forment M. Electrodeposition of CdSe on GaAs and InP substrates. *Surface Sci. Part 2.* 2001. V. 482–485. P. 954–959.
90. Kutzmutz St., Lang G., Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes. *J. Electrochemical Acta.* 2001. V. 47. No 6. P. 955- 960.
91. Xu D., Shi X., Guo G., Gui L., Tang Y. Electrochemical Preparation of CdSe Nanowire Arrays. *J. of Physical Chemistry B*, 2000. V. 104. No 21. P. 5061–5063.
92. Alasvand A., Kafashan H. Comprehensive physical studies on electrochemically deposited Zn-doped CdSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. V. 789. P. 108-118.
93. Thanikaikarasan S., Perumal R., Venkatamuthukumar J. Influence of Zinc incorporation in electrodeposited CdSe thin films from aqueous acidic media. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. V.30. No 2. P. 1500–1509.
94. Mahato S., Shakti N., Kar A.K. Annealing temperature dependent structural and optical properties of electrodeposited CdSe thin films. *J. Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. V 39. P.742–747.

95. Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Yaskevich V.I., Mit K.A. The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition, *Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан*, 2016, V. 5. P. 12 – 20.
96. Bayramoglu H., Peksoz A. Electronic energy levels and electrochemical properties of coelectrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019. V. 90. P. 13–19
97. Rashwan S.M., Abd El-Wahab S.M., Mohamed M.M. Electrodeposition and characterization of CdSe semiconductor thin films. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2007. V. 18. P.1575–1585.
98. Kowalik R., Kazimierzak H., Żabiński P. Electrodeposition of cadmium selenide. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2016, V. 50, P. 43–48.
99. Olusola O.I., Echendu O.K., Dharmadasa I.M. Development of CdSe thin films for application in electronic devices. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015. V. 26. P.1066–1076.
100. Sun J., Zhong D.K., Gamelin D.R. Composite photoanodes for photoelectrochemical solar water splitting, *Energy Environ. Sci.*, 2010. V. 3. No 9. P.1252–1261.
101. Mahalingam T., Dhanasekaran V., Rajendran S., Ravi G., Eapen D. Electrodeposition of CdSe Thin Films from Aqueous Solution. *J. of Materials for Electrochemical Systems*, 2012. V.15. No 1. P. 1-62.
102. Athanassopoulou M.D., Argyropoulos Th., Mergos J.A., Novakovic J., Dervos C.T. Formation and Characterization of CdSe Thin Films on Ni Substrate. *Melecon 2010 - 2010 15th IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference*, P. 374-377.
103. Mariappan R., Ponnuswamy V., Mohan S.M., Suresh P., Suresh R. The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2012. V. 15. P.174–180.

104. Olusola O.I., Patel V., Dharmadasa I.M. Optimisation of pH for electrodeposition of *n*-CdSe thin films for applications in photovoltaic devices. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2014. P.1852-1856.
105. Bratsch S.G. Standard Electrode potentials and temperature Coefficients in Water at 298.15 K. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989. V. 18. No 1. P. 1-21.
106. Mapari P.D., Dhanwate S.V., Wagh V.G., Kale S.S. Properties of Pulsed Electrodeposited CdSe Thin Film on Fluorine Tin–Oxide (FTO) Coated Glass Using Aqueous Bath. Material science research India, DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/msri/060229>
107. Chen L., Li J., Zhou C., Zhu W., Pan H. Spontaneous growth of Au nanoparticles on to electrodeposited CdSe thin film for plasmonic-enhanced photoelectrochemical water splitting. Optoelectronics and advanced materials – rapid communications, 2014. V. 8. No 11-12. P. 1200 – 1204.
108. Gu X.W., Shadmi N., Yarden T.S., Cohen H., Joselevich E. TiO₂/(CdS, CdSe, CdSeS) Nanorod Heterostructures and Photoelectrochemical Properties. J. Phys. Chem. C, 2012. V. 116. P. 20121.
109. Shpaisman N., Givan U., Patolsky F. Electrochemical Synthesis of Morphology-Controlled Segmented CdSe Nanowires. ACS Nano, 2010. No 4. P. 1901-1906.
110. Mallet J., Kante I., Fricoteaux P., Molinari M., Troyon M. Temperature and pH influences on the structural and the emission properties of electrodeposited CdSe nanowires. J. Solid State Electrochem., 2011. V.16. No 3. P. 1041-1047.
111. Henríquez R., Badán A., Grez P., Muñoz E., Vera J., E. Dalchiele A., Marotti R. E., Gómez H. Electrodeposition of nanocrystalline CdSe thin films from dimethyl sulfoxide solution: Nucleation and growth mechanism, structural and optical studies. Electrochim. Acta, 2011. V. 56. No 13. P. 4895-4091.

112. Mahalingam T., Mariappan R., Dhanasekaran V., Mohan S.M., Ravi G., Chu J.P. Characterization of electrodeposited indium doped CdSe thin films. *Chalcogenide Letters*, 2010. V. 7. No12. P. 669-677.
113. Raut V.S., Lokhande C.D., Killedar V.V. Synthesis and studies on effect of indium doping on physical properties of electrodeposited CdSe thin films. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. V. 28. No 4. P. 3140–3150.
114. Pawar S.M., Moholkar A.V., Rajpure K.Y., Bhosale C.H. Electrosynthesis and characterization of CdSe thin films: Optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006. V. 67. P. 2386-2391
115. Bienkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits. *Electrochim. Acta*, 2010. V. 55. P. 8908-8915
116. Yesugade N.S., Lokhande C.D., Bhosale C.H. Structural and optical properties of electrodeposited Bi₂S₃, Sb₂S₃ and As₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, 1995. V. 263. P.145-149
117. Yadav A.A., Masumdar E.U. Photoelectrochemical performances of n-CdS_{1-x}Se_x thin films prepared by spray pyrolysis technique. *J. Solar energy* 2010. V. 84. No 8. P.1445-1452.
118. Pandey R.K., Sahu S.N., Chandra S. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition* (Marcel Dekker, Inc, New York, 1996), Appendix 1, 252 p.
119. Thanikaikarasan S., Sundaram K., Mahalingam T., Velumani S., Rhee J.-K. Electrodeposition and characterization of Fe doped CdSe thin films from aqueous solution. *Materials Science and Engineering B.*, 2010. V. 174. P. 242–248.
120. Thanikaikarasan S. Effect of annealing on microstructural, compositional, optical, and photoelectrochemical properties of CdSe thin films. *J. Ionics*, 2017. V. 24. No 5. P. 1529–1536.

121. Mahato S., Shakti N., Kar A.K. Annealing temperature dependent structural and optical properties of electrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. V. 39. P. 742–747
122. Ritika C., Chauhan R.P. Thickness dependent variation in structural, optical and electrical properties of CdSe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. V. 30. No 6. P. 5753–5759.
123. Shah R.K., Parmar H.O., Patel H.S., Pathak R.J., Pathak V.M. On the low temperature resistivity measurement of CdSe thin film. *International Journal of Trend in Scientific Research and Development*, 2017. V. 1(2). P. 28-30.
124. Saaminathan V., Murali K.R. Importance of pulse reversal effect of CdSe thin films for photoelectronic devices. *Electrochimical Acta*. 2001. V. 47. No 6. P. 955–965.
125. Mitzithra C., Hamilakis S., Kollia C., Loizos Z. CdSe semiconducting layers produced by pulse electrolysis, *Физика и техника полупроводников*, 2012, том 46, вып. 5, с. 633-636.
126. Pandey R.K., Kumar S.R., Roop A.J., Chandra S. Photoelectrochemical and solar cells studies of *n*-CdSe films grown by repeated electrodeposition cycles, *Thin Solid Films*. 1991. V. 200. No 1. P.1–9.
127. Chuang L.M., Fu H.K., Chen Y.F. Fabrication and optical properties of two-dimensional photonic crystals of CdSe pillars. *Appl. Physics. Letters*. 2005. V. 86. P. 3.
128. Benamar E., Rami M., Fahoume M. et al. Electrodeposited cadmium selenide films for cells, *Annal. De Chimie Sci. des Matériaux*. 1998. V. 23. No 1–2. P. 369–372.
129. Ayal A.K., Zainal Z., Lim H.N., Talib Z.A., Lim Y.-C., Chang S.-K., Holi A.M. Fabrication of CdSe nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays via pulse electrodeposition for photoelectrochemical application. *Materials Research Bulletin*, 2018. V. 106. P. 257–262.

130. Thanikaikarasan S. Effect of annealing on microstructural, compositional, optical, and photoelectrochemical properties of CdSe thin films. *J. Ionics*, 2018. V. 24. No 5. P. 1529–1536.
131. Agrawal P., Sachdeva M., Singh A., Bhargava A. Effect of Deposition Temperature and Time on the Structural, Optical and Morphological Properties of Nanocrystalline CdSe Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition, *IJEAR*, 2014. V. 4. No 2. Spl-1. P.22-25.
132. Sajid Babu. N, Abdul Khadar M. Photoconductivity of nanostructured CdSe thin films, Conference: Indo-us workshop on nanomaterials, 2013, V.1. Thrissur, Kerala, March 8-11
133. Sajid Babu. N, Abdul Khadar M. Deposition of nanostructured CdSe thin films and their charecterization Conference: Nano India, 2013. V. 1. P. 1.
134. Němec P., Šimurda M., Němec I., Sprinzl D. Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition. *J. of Crystal Growth*, 2006. V. 292. No 1. P. 78-86 .

ГЛАВА III. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛФИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В последние годы исследования по созданию одномерных (1D) наноструктур привлекают огромное внимание благодаря их интересным свойствам [1-3]. Кроме того, наноматериалы с шириной запрещенной зоны от 0,9 до 3,6 эВ имеют большой потенциал для применения их в тонкопленочных и перовскитных солнечных элементах и фотоэлектронных устройствах [4]. Осаждение органических и неорганических гибридных перовскитных материалов на неорганические одномерные нанопроволоки, наностержни или наноразмеры может значительно повысить эффективность преобразования солнечной энергии в элементах на основе перовскита [5]. Среди них CdS, важный полупроводниковый материал *n*-типа с узкой шириной запрещенной зоны (2.42 эВ) и отличными фотоэлектрическими свойствами, широко используемым в качестве оконного слоя в тонкопленочных фотоэлектрических устройствах [6]. Пленка CdS является полупроводником, обладающим превосходными структурными и оптическими свойствами, что делает его хорошим кандидатом для использования в качестве буферного слоя в таких преобразователях как: CdS/CuInSe₂ [7], CdS/CdTe [8], CdS/CIGS [9] CdS/CuS [10] и сравнительно недавно его начали использовать в тонкопленочных солнечных элементах Cu₂ZnSnS₄/CdS [11]. Тонкие пленки CdS используются при изготовлении фотодетекторов, газовых сенсоров, оптических фильтров [12], тонкопленочных транзисторов [13], полупроводниковых лазеров [14] и фотохимических ячеек [15].

В течение последних нескольких десятилетий различными методами осаждения были получены нанокристаллы CdS с различной морфологией [16, 17], квантовые точки

[18], наностержни [19], наноцветы [20], наносферы [21] и наноструктуры [22]. Для синтеза тонких пленок CdS использовали термическое испарение [23], напыление [24], распылительный пиролиз [25], электроосаждение [26], химическое осаждение в ванне [27] и импульсное лазерное осаждение [28]. Каждый из этих способов имеют те или иные недостатки, такие как сложные условия реакции, потребность в дорогих аппаратах и высокий вакуум. На сегодняшний день все еще необходимо разрабатывать простые и быстрые методы синтеза полупроводниковых материалов с управляемым составом и свойствами.

3.1. Термические методы осаждения

Тонкие пленки CdS, легированные Cu, с различными уровнями легирования наносились на стеклянную подложку, покрытую оксидом индия и олова (ИТО) методом ультразвукового распылительного пиролиза [29]. Известно, что легирование является жизнеспособным методом изменения электрических, оптических или фотокаталитических свойств фотокатализаторов [30]. Он может быть использован для уменьшения ширины запрещенной зоны фотокатализатора путем формирования промежуточных полос [31] или улучшения химической стабильности путем введения дырок в образованный уровень энергии акцептора и снижения их активности при фотокоррозии [32].

Раствор хлорида меди (0.005M) получали добавлением к меди избытка этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и выдержав раствор в водяной бане в течение 30 минут при температуре 353K добавляли его при перемешивании в раствор, содержащий основные компоненты. Некоторые параметры осаждения, такие как расстояние, между плитой и соплом, расход газа, в данном случае азота и скорость движения сопла были определены заранее. Во всех экспериментах скорость потока газа-носителя была равна

0.2 м³/ч, а температура подложки была равна 573К. После осаждения образец разрезали на 4 части, получив, таким образом, 4 совершенно одинаковых образца, из которых 2 образца подвергали отжигу при температуре 723К. Было исследовано влияние концентрации меди, вводимого в состав CdS и отжига на структуру и фотоэлектрохимические свойства пленок. Осажденные пленки были изучены методами рентгеновской дифракции, SEM и спектрофотометрии и анализ полученных данных показал, что легирование медью значительно влияло на морфологию тонких пленок CdS. Диаметры частиц в пленках сначала уменьшались, а затем увеличивались с увеличением количества легирующей примеси, в данном случае меди, а с изменением диаметра частиц менялось направление и предпочтительная ориентация (002) исчезала. Легирование вызывает красное смещение края поглощения от 517 нм до 650 нм, а интенсивность поглощения увеличивалась с увеличением концентрации легирующей добавки. В неотожженных пленках при концентрации легирующей примеси ниже 2 ат.% обнаруживается полупроводниковая структура *n*-типа. Отожженные образцы с содержанием меди более 4 ат.% обладали *p*-типом проводимости. Интенсивность преобразования фотона в ток (IPCE) для не отоженных образцов повышалась с повышением содержания меди в пленках CdS и максимальная интенсивность, равная 45% была у образцов, содержащих 5 ат.% Cu. Исследование отоженных образцов показало, что только для легких образцов с содержанием меди 0.5 ат.% и 1 ат.% этот показатель был слегка улучшен, а под интенсивным освещением, фототок всех легированных образцов уменьшался. Легированные медью образцы повышают эффективность работы преобразователей при слабом освещении, что объясняется формированием неупорядоченных местных *p-n*-переходов в тонких пленках, следовательно, это исследование позволяет легко понять, каким образом

можно улучшить разделение электронно-дырочных пар в фотоэлектродхимических ячейках [29].

В работах [33, 34] также было исследовано влияние легирования медью на свойства тонких пленок CdS, полученных методом ультразвукового распылительного пиролиза. Было изучено влияние концентрации исходных компонентов и легирования медью на фотокаталитические свойства сферических частиц CdS в реакции разложения воды. Уровень легирования тонких пленок CdS медью в данном исследовании составил 0.2%, 0.5% и 1.0%. Установлено, что легирование Cu улучшало фотокаталитическую активность тонких пленок CdS, и что в исследуемом диапазоне оптимальным уровнем легирования является содержание меди в осадке 0.5 мол.%. Кроме того, было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны CdS, синтезированного методом ультразвукового распылительного пиролиза по сравнению с типичным значением этой характеристики для объемного образца CdS [33]. Авторы приписали уменьшение величины запрещенной зоны дефектам, образовавшимся из вакансий Cd, а улучшение фотокаталитических характеристик при легировании Cu может быть обусловлено уменьшением дефектов за счет того, что образовавшиеся вакансии Cd заполнялись ионами меди [35].

Количество выделенного водорода на электродах, покрытых тонкими пленками CdS, с различными уровнями легирования медью показано, на рис. 3.1. Из рисунка видно, что скорость образования водорода на всех трех образцах CdS легированных Cu, выше, чем у чистого CdS электрода, а образец, содержащий 0.5% Cu, показывает, самую высокую скорость выделения водорода.

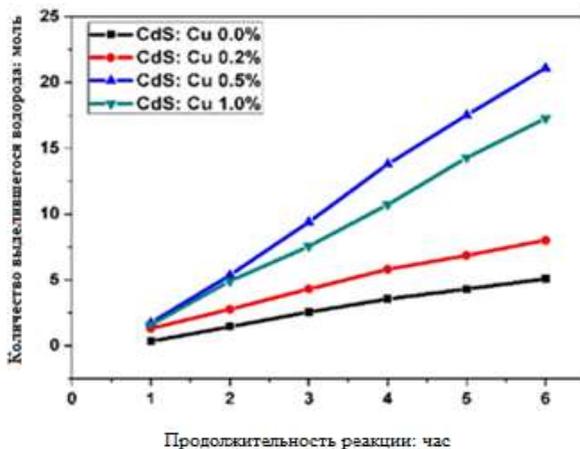


Рис. 3.1. Количество выделенного водорода при электролизе воды на катодах из CdS с различными уровнями легирования медью, Cu:0.0%, 0.2%, 0.5% и 1.0% [35].

При синтезе тонких пленок CdS также методом распылительного пиролиза авторами [34] было обнаружено, что при легировании пленок медью, размер частиц у не отожженных пленок уменьшается от 28 нм до 25.4 нм, причем при содержании меди в осадках 6% происходит изменение морфологии поверхности пленки с увеличением шероховатости. Было обнаружено, что с увеличением содержания меди в пленках ширина запрещенной зоны полупроводников уменьшается с 2.43 до 2.39 эВ. Электропроводность измеряли путем прямого замера сопротивления в зависимости от температуры. Отожженные пленки CdS с содержанием легирующего компонента 2 % (Cu) вели себя как полупроводники *n*-типа, повышение содержания меди выше 4 ат. % у пленок, подвергнутых отжигу, тип проводимости пленки меняется от *n*-типа до *p*-типа. Это влияние отжига на тип проводимости приписывается атомам Cu, которые после отжига равномерно распределяются в основной пленке CdS. Энергия активации пленок при легировании медью

увеличивается, в данной работе увеличение ширины запрещенной зоны сопровождается увеличением энергии активации, т.е. чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше энергия активации легированных пленок.

Тонкие пленки нанокристаллического CdS были получены на стеклянных подложках методом термического испарения в вакууме при базовом давлении 2.66×10^3 Па. [36]. Исходный материал (порошок CdS, чистотой 99.995%) помещали в молибденовую лодочку, и осаждение производили резистивным нагревом при разных температурах подложки, начиная с комнатной температуры (298К) до 523К, температуру подложки меняли с шагом 50К. Расстояние от источника тепла до подложки составило 15 см. Все параметры сохранялись постоянными в течение всего процесса осаждения, которое длилось 10 мин. Физические свойства и морфология поверхности пленок были исследованы с помощью спектров пропускания, рентгеноструктурного анализом, сканирующей электронной микроскопии (SEM), которые показали сильную зависимость свойств тонких пленок от температуры подложки. Рентгенограммы пленок указывают на наличие однофазного гексагонального осадка CdS с ориентацией (002). Были также рассчитаны структурные параметры тонких пленок CdS (размер кристаллитов, количество зерен на единицу площади, плотность дислокаций и деформация осажденных пленок). Было обнаружено, что удельное сопротивление пленок меняется в диапазоне $(3.11-2.2) \times 10^4$ Ом·см в зависимости от температуры подложки. Таким образом, меняя температуру подложки можно контролировать свойства пленок CdS в соответствии с конкретной целью их применения.

Для исследования влияния температуры подложки на свойства пленок CdS, пригодных в изготовлении солнечных элементов CdS/CdTe, тонкие пленки сульфида кадмия готовили вакуумным испарением при различных температурах подложки [37]. В качестве подложки использовали стекло

для изготовления микроскопов. Осаждение тонких пленок CdS проводили при различных температурах подложки, начиная с комнатной (303К) и в последующих экспериментах температура подложки повышалась с интервалом 50К вплоть до 573К. Повышение температуры подложки привело к получению тонких пленок CdS с высокой прозрачностью, но в то же время концентрация и подвижность носителей с повышением температуры уменьшались, что приводило к значительному увеличению удельного сопротивления пленок. Фотоэлектрические свойства тонких пленок CdS, осажденных при различных температурах подложки, были исследованы путем изготовления солнечных элементов CdS/CdTe на их основе. С ростом температуры подложки при осаждении пленок напряжение холостого хода уменьшалось. Было обнаружено, что эффективность работы солнечного элемента CdS/CdTe на основе тонкой пленки CdS, полученной на подложке, температура которой поддерживалась на уровне комнатной, была выше чем у других образцов, тогда как тонкие пленки, полученные на поверхности подложки, температура которых была 603К обладали лучшими оптическими и электрическими свойствами. Тем не менее, наблюдалось значительное увеличение удельного сопротивления, так как при высокой температуре концентрация носителей и подвижность их снижались. Фотоэлектрические свойства солнечных элементов CdS/CdTe, изготовленных с использованием осажденных тонких пленок CdS показало, что увеличение температуры подложки при осаждении снижает эффективность устройства за счет снижения напряжения разомкнутой цепи (V_{pc}) и коэффициента заполнения (FF). Обнаружено, что отжиг пленок CdS после осаждения улучшает как их оптические, так и электрические свойства. Обработка пленок CdS хлоридом кадмия проводилась погружением образцов в кипящий раствор $CdCl_2$ в метаноле с последующей продувкой азотом и отжигом при температуре 693К на воздухе в течение 7 минут.

Авторы делают вывод, что нагрев подложки при осаждении тонких пленок CdS методом термического испарения играет важную роль в улучшении свойств, пленок CdS, что в свою очередь улучшает эффективность работы солнечной батареи CdS/CdTe, изготовленной на основе этой пленки.

Авторы работы [38] использовали интенсивный импульсный свет (IPL) для обработки тонких пленок сульфида кадмия (CdS) вместо отжига при высоких температурах. Использование IPL - это сверхбыстрая и легкая техника термической обработки материалов. Импульсы света от ультрафиолетовых до инфракрасных волн поглощаются материалом, что приводит к локальному нагреву и спеканию. Метод IPL был использован ранее для успешного создания электрических контактов Ag и Cu в электронных схемах, однако мало опубликованных работ по использованию IPL при обработке полупроводниковых материалов. Тонкие пленки CdS были выбраны из-за их важности в производстве солнечных элементов. Этот полупроводник *n*-типа используется в качестве «оконного» материала в высокоэффективных солнечных элементах на основе CdTe и CuIn_(1-x)Ga_xSe₂. Влияние плотности энергии импульса на оптические, композиционные и морфологические свойства пленок было исследовано с помощью УФ-видимой спектроскопии, рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии. Спекание IPL привело к значительному улучшению кристалличности CdS, авремя обработки уменьшилось до 2 минут и меньше. Предполагается, что короткое время термообработки с использованием IPL будет препятствовать диффузии Na из стеклянных подложек в слой CdS /CdTe, способствуя тем самым улучшению параметров солнечного элемента CdS /CdTe.

В работе [36] исследовано осаждение тонких пленок нанокристаллического CdS на поверхность стеклянных подложек методом термического испарения в вакууме при температурах подложки в диапазоне от 298К до 523К. Фи-

зические свойства слоев были исследованы с помощью спектров пропускания, XRD, SEM и четырехточечных зондовых измерений и показали сильную зависимость свойств, пленок от температуры подложки. Рентгенограммы пленок указывают на наличие однофазного гексагонального осадка CdS с ориентацией (002). Были рассчитаны структурные параметры тонких пленок CdS (размер кристаллитов, количество зерен на единицу площади, плотность дислокаций и деформация осажденных пленок). Было обнаружено, что удельное сопротивление пленок с повышением температуры подложки изменяется в диапазоне $3.11-2.2 \times 10^4$ Ом·см. Замечено, что кристалличность пленок первоначально увеличивалась с возрастанием температуры подложки, но затем уменьшается. Размер зерен колеблется от 17 до 26 нм. Сканирующая электронная микроскопия показала, что равномерные осадки получаются при температуре подложки до 423К. При более высоких температурах подложки толщина пленок, а следовательно и характер спектра пропускания изменяются, что приводит к увеличению прозрачности в области коротких длин волн скорее всего из-за образования трещин на поверхности пленок. Эти результаты показывают, что пленки CdS, обладающие низким удельным сопротивлением и высоким коэффициентом пропускания могут быть получены методом вакуумного испарения при низких температурах подложки. Это позволяет использовать их во многих областях, в том числе и в производстве солнечных батарей, светоизлучающих диодов и в фотонных устройствах.

3.2. Химические методы осаждения

Гидротермальный метод синтеза нанопленок считается одним из перспективных в связи с низкой температурой проведения процесса и его одностадийностью. К преимуществам этого метода можно отнести также высокую чистоту получаемого продукта и воспроизводимость полученных

результатов [39, 40]. Нанопленки CdS были синтезированы на подложках Al_2O_3 одностадийным гидротермальным методом при 433К в течение 10 час с использованием в качестве растворителя биомолекулы L-цистеина (α -амино- β -тиопропионовая кислота; 2-амино-3-меркаптопропановая кислота), а источниками кадмия и серы служили $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и тиомочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) [41]. Конечные продукты были исследованы рентгеновской дифракцией, сканирующей электронной микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения. Анализ (SEM) показал, что осажденные нанопленки CdS были равномерными, обладали высокой чистотой, имели гексагональную структуру с высокой кристалличностью и удовлетворительным сцеплением с поверхностью подложки Al_2O_3 . Для оценки оптических свойств нанопленок CdS использовался фотолюминесцентный спектрометр и был предложен возможный механизм формирования тонкой пленки.

Тонкие слои CdS были получены в результате химического осаждения в растворе, который содержал 1.5×10^{-3} моль/л ацетата кадмия и 5×10^{-2} моль/л тиомочевины, а для доведения pH раствора до 11 использовали аммиак, осаждение проводили при температуре 348К в течение одного часа, в качестве подложки использовали FTO электрод [42]. В таких условиях был получен первый испытуемый образец, не подвергнутый отжигу. Толщина пленки CdS, полученной химическим осаждением составила около 150 нм. Второй образец после осаждения был подвергнут отжигу с использованием паров CdCl_2 при 573К в течение получаса. Третий образец CdS был изготовлен, как и первый образец, но с уменьшением времени осаждения (20 мин), а затем был нанесен еще один слой CdS из раствора такого же состава, но при температуре химической ванны 328К в течение 20 минут. Затем этот образец прошел такую же обработку отжигом с парами CdCl_2 , что и второй образец. Общая толщина двухслойной пленки CdS составила около 80 нм. На ос-

нове всех трех образцов пленок CdS были изготовлены солнечные элементы CdTe/CdS, и исследованы морфологические, оптические свойства и кристаллографическая структура всех трех образцов. Характеристики солнечных элементов CdTe/CdS были изучены снятием J-V-кривой. Эффективность работы ячейки измеряли при освещении (100 мВт/см^2) с использованием солнечного имитатора. Исследования показали, что двухслойная пленка CdS, подвергнутая отжигу (образец 3) - это еще один способ улучшения работы солнечного элемента CdTe. Снижение толщины пленки CdS приводит к увеличению фототока, что в свою очередь приводит к увеличению эффективности работы элемента на его основе до 10.1%.

Нанопленки сульфида кадмия (CdS) были нанесены на стеклянную подложку методом химического осаждения, а в качестве источников ионов кадмия и серы использовались хлорид кадмия и тиомочевина, аммиак служил в качестве комплексообразующего реагента в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества [43]. Было исследовано влияние отжига на морфологию и оптические свойства нанопленок CdS. Для этого осажденные пленки отжигались на воздухе при температурах 373К, 473К, 573К и 673К. Свойства тонких пленок CdS исследовались методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, был сделан энергодисперсионный рентгеновский анализ и проведены исследования на спектрофотометре UV-Vis-NIR. Обнаружено, что слои CdS по своей природе были нанокристаллическими со структурой цинковой обманки. Толщина пленок составила от 38 до 41 нм. Исследование XRD показывает, что пленки имеют монокристаллическую природу с ориентацией (111). При отжиге пленок в диапазоне температур 373-673К было установлено, что с увеличением температуры отжига размер зерен, расстояние d и постоянная решетки увеличиваются, в то время как плотность дислокаций и микронапряжение в нанопленках CdS

уменьшаются. Микроснимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе (SEM), показывают, что осажденные пленки являются гладкими и однородными без точечных отверстий и трещин. Было обнаружено, что оптическая запрещенная зона уменьшается с увеличением температуры отжига. При использовании низкомолекулярных химических реагентов для синтеза нанопленок CdS, полученные пленки демонстрируют высококачественную, гомогенную и однофазную стехиометрию, что делает их пригодными для использования в фотоэлектрических и оптоэлектронных устройствах [43].

Тонкие пленки сульфида кадмия (CdS) с преимущественной ориентацией (111) были получены методом химического осаждения в результате реакции между NH_4OH , CdSO_4 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ [44]. Исследовано влияние температуры раствора и продолжительности осаждения на свойства пленок. Структурные свойства полученных пленок были изучены методом рентгеноструктурного анализа и определены структурные параметры и размеры кристаллитов. Спектры пропускания полученных пленок, замеренные в УФ-видимом диапазоне, показывают относительно высокий коэффициент пропускания (70%). Анализ данных по пропусканию показала, что оптическая запрещенная зона тесно связана с условиями осаждения, величина прямой запрещенной зоны составила от 2.0 до 2.34 эВ. Исследование электрических свойств пленок CdS показала, что темновая проводимость их контролируется временем осаждения и температурой ванны.

Авторы работы [45] осаждали тонкие пленки сульфида кадмия (CdS) методом химического осаждения на поверхности стеклянных подложек. Для исследования влияния температуры на физические свойства пленок CdS, осаждение проводили при различных температурах ванны от 328K до 348K при постоянном времени осаждения (25 мин). Установлено, что при низкой температуре рост пленки CdS определяется высвобождением ионов кадмия в раствор.

Структурные исследования показали, что пленки CdS обладают кубической или гексагональной структурой с преимущественной ориентацией вдоль направления (111) или (002) соответственно. Оптическая характеристика показала, что пленки имеют довольно высокую прозрачность, которая варьируется от 55% до 80% в видимой области оптического спектра, показатель преломления меняется в пределах от 1.85 до 2.5, а ширина запрещенной зоны может достигать 2.2 эВ. Авторы предполагают, что эти свойства делают слои CdS идеально подходящими для их использования в качестве оконной пленки при изготовлении солнечных элементов.

Нанопленки CdS были нанесены на стеклянную подложку с использованием реагентов 0.02M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.04M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 2M NH_4OH и тритона TX-100 [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$], (где $n=9-10$). Осаждение проводили в щелочной среде при pH 11 ± 0.1 и температуре $343 \pm 2\text{K}$ [46]. Рентгенографическое исследование показало, что осажденные пленки были поликристаллическими с заметной структурой вюрцита, имеющей ориентацию (002). С увеличением толщины пленки увеличиваются размер кристаллитов, параметры решетки и шероховатость поверхности нанопленок, ослабляя тем самым имеющиеся деформации и дислокации в покрытиях. Край поглощения нанопленок лежит в области более низких длин волн по сравнению с объемным образцом CdS, что указывает на наличие в пленках квантового эффекта. Оптическая ширина запрещенной зоны и энергия Урбаха уменьшаются с увеличением толщины пленки. Показатель преломления и коэффициент экстинкции показывают нормальную дисперсию и увеличиваются с увеличением толщины пленки. Эти свойства делают нанопленки CdS пригодными для изготовления оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств, работающих в видимой области света.

Нанопленки CdS были нанесены методом химического осаждения на поверхность подложек из натриево-

кальциевого стекла ($120 \times 15 \times 1$ мм) [47]. Перед осаждением подложки промывали и затем последовательно очищали в ультразвуковой ванне ацетоном, деионизированной водой и этанолом, после чего подложки высушивали азотом. В качестве источника ионов Cd^{2+} и S^{2-} были использованы ацетат кадмия и тиомочевина, аммиак был использован в качестве комплексообразующего реагента, а ацетат аммония - в качестве буферного реагента в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества. Осаждение проводили при температуре 333К и при pH= 11 в течение 20 минут. После осаждения образцы тщательно промывали деионизированной водой. Осадки были бледно-желтого цвета, однородными и с хорошей адгезией к подложке. Все тонкие пленки CdS имели толщину около 110 нм. Для изучения влияния отжига на свойства осажденных пленок CdS, они были подвергнуты отжигу в различных атмосферах, включая вакуум, Ar и воздух. Перед термической обработкой часть образцов покрывали тонкой пленкой CdCl_2 погружением их в насыщенный раствор хлористого кадмия в метаноле, а другая часть была подвергнута термообработке при тех же условиях без слоя покрытия CdCl_2 . Температуру отжига меняли в интервале от 573К до 773К. Была определена оптимальная температура термообработки, которая составила 673К и в дальнейшем отжиг проводили при этой температуре в течение 30 минут. Свойства пленок были исследованы сканирующим электронным микроскопом и на спектрофотометре UV-Vis-NIR. Установлено, что осажденные пленки CdS имеют нанокристаллическую структуру со смесью двух кристаллографических фаз: гексагональной и кубической. Пленки, обработанные CdCl_2 и подвергнутые отжигу на воздухе при температуре, 673К обладали чистой гексагональной структурой. Было установлено, что термообработка на воздухе и покрытие слоем CdCl_2 увеличивают кристалличность и средний размер зерен пленки CdS, что

делает их привлекательными при изготовлении оконного слоя в солнечных элементах [47].

Те же авторы исследовали влияние различных солей кадмия, используемых при осаждении, на свойства тонких пленок CdS, полученных в процессе химического осаждения [48]. Все условия были такими же, как в работе [47], только вместо ацетата кадмия использовали другие соли кадмия, а именно $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ и CdSO_4 . Температура осаждения также отличалась, в данном случае осаждение проводили при температуре 343К, а pH раствора оставалась прежней и была равна 11. Установлено, что нанопленки CdS, осажденные из раствора, содержащего $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, были более гладкими, толщина их была больше чем у пленок, полученных из растворов содержащих CdSO_4 или ацетат кадмия. Коэффициент пропускания этих пленок по значению также был выше, а поверхность их была без каких-либо отверстий и посторонних примесей. Ширина запрещенной зоны нанопленок, полученных из растворов, содержащих CdSO_4 была равна 2.4 эВ, тогда как при использовании $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ значение ее уменьшалось до 2.3 эВ. Структура пленок CdS, полученных из растворов, содержащих $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ была поликристаллической гексагональной без каких-либо нежелательных вторичных фаз, а эффективность работы устройств на их основе была выше, чем у других образцов.

Авторами работы [49] были получены однородные гладкие нанопленки сульфида кадмия (CdS) толщиной 45–60 нм методом химического осаждения при различных температурах. Для исследования зависимости свойств осажденных пленок CdS от температуры раствора химическое осаждение проводили при температурах: 323, 333, 343, 353 и 363К. Осаждение нанопленок CdS осуществляли путем последовательного добавления водного раствора хлорида кадмия 0.02М $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, раствора аммиака 1М NH_4OH и бидистиллированной воды, содержащей соответствующее количество тритона TX-100. Хорошо очищенную и высу-

шенную стеклянную подложку опускали вертикально в ванну, и раствор нагревали до температуры осаждения ($323\div 363\text{K}$), затем добавляли водный раствор тиомочевины $0.04\text{M CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Хлорид кадмия и тиомочевина служили источниками ионов кадмия и серы в растворе, pH раствора был равен 11 ± 0.1 , осаждение проводили в течение 40 мин. После осаждения пленки очищали бидистиллированной водой. Пленки термически отжигали в вакууме при температуре $573 \pm 5\text{ K}$ в течение 2 часов. Полученные пленки были однородные от бледно-желтого до оранжево-желтого цвета и с хорошей адгезией с поверхностью подложки. Свойства пленок CdS были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и на спектрофотометре UV – Vis – NIR. Скорость роста пленок с увеличением температуры от 323K до 343K сначала увеличивается, но с дальнейшим повышением температуры скорость осаждения уменьшается. Структурный анализ показал, что нанопленки CdS осаждаются в кубической или полиморфной фазах. Анализ поверхности установил, что морфология пленок меняется с увеличением температуры осаждения. Нанопленки CdS, выращенные при температуре 343K показывают высокий коэффициент пропускания, низкий коэффициент поглощения и обладают более высоким значением ширины запрещенной зоны. Использование таких нанопленок при изготовлении солнечных элементов способствует повышению производительности их работы [49].

Тонкие кристаллические нанопленки CdS различной толщины были получены методом химического осаждения. Толщина пленок колебалась от 100 нм до 230 нм . Пленки, толщиной 100 нм подвергали отжигу в вакууме в течение 1 часа при температурах от 523K до 673K . Исследованы фотоэлектрохимические, оптические и механические свойства осажденных пленок. Шероховатость нанокристаллической

пленки CdS увеличивается с увеличением толщины пленки и с увеличением размера зерен [50].

Образцы CdS были получены химическим осаждением с помощью центрифугирования на стеклянных подложках, покрытых оксидом олова, легированного фтором (FTO) при комнатной температуре [51]. Вначале готовили золь, для этого смешивали 0.6 мл полиэтиленгликоля (ПЭГ) с 8.9 мл этанола и 0.5 мл уксусной кислоты при перемешивании в течение одного часа. Гидроксид кадмия и тиомочевина служили источниками ионов кадмия и серы, эти реагенты растворяли в этаноле при перемешивании в течение одного часа. Полученный раствор медленно добавляли к золю ПЭГ при интенсивном перемешивании, после этого проводили осаждение, поместив емкость с раствором в центрифугу при скоростях вращения ее 900, 1200 и 2000 об/мин. Осажденные тонкие пленки CdS были подвергнуты отжигу при температурах 373К, 473К, 573К, 673К и 773К на воздухе в течении одного часа. Для исследования фотоэлектрохимических свойств синтезированных пленок был изготовлен фотоэлемент с электролитом KI/I₂. С повышением температуры отжига пленок CdS эффективность работы фотоэлемента на их основе увеличивалась, что объяснялось авторами изменением структуры нанопленок и увеличением размера их частиц.

3.3. Электрохимические методы осаждения

Халькогениды металлов можно выращивать на поверхности металлической подложки катодным восстановлением из водных растворов, содержащих растворимые соединения металлов и халькогена. Принцип техники заключается в растворении соли, содержащей желаемый ион металла и элементарный халькоген или его соединения, подборе подходящего водного или неводного растворителя и осаждение иона металла на поверхности катода при постоянном токе. При этом халькогенид металла образуется в результате

быстрой реакции между свежесозажденным металлом и растворенным халькогеном. Техника оказалась успешной при осаждении тонких пленок CdS, HgS, PbS, Tl₂S, Bi₂S₃, Cu₂S, NiS, CoS и CdSe. В качестве подложек при осаждении использовали Pt, Au, нержавеющую сталь, Ni, Zn и стекло, покрытое проводящей пленкой. Для получения тонких слоев Cd–S применялись как водные так и неводные электролиты, принимая во внимание то, что соли халькогенов в воде в обычных условиях не растворяются [52-54]. Неводный растворитель обычно представлял собой диметилсульфоксид (ДМСО), но хорошие качественные пленки были получены из диметилформамида (ДМФА) и этиленгликоля.

Пленки CdS были осаждены на подложках из проводящего стекла и на титане методом селективного покрытия. В качестве источников ионов кадмия и серы при осаждении использовали 0.5M CdSO₄ и 0.1M тиосульфат натрия в трижды дистиллированной воде, в качестве анода использовали графит [26]. Осаждение проводили при плотности тока 80 мА/см², а температуру меняли в диапазоне от 278K до 323K. При проведении электролиза в течение 20 минут толщина осажденной пленки составила 3.0 – 5.0 мкм. Пленки были исследованы дифракцией рентгеновских лучей, которые показали поликристаллическую природу пленок с гексагональной структурой. Измерения оптического поглощения были проведены с использованием спектрофотометра Hitachi UV – VIS – NIR U3400. С понижением температуры осаждения ширина запрещенной зоны пленок увеличивается от 2.39 эВ до 3.10 эВ. Морфология поверхности пленок была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии, которая показала, что уменьшение температуры осаждения уменьшает шероховатость пленок. Все осажденные пленки были фотоактивными.

В работе [52] для получения тонких пленок Cd–S электроосаждение проводили из раствора диметилсульфоксида, содержащего ионы кадмия и серы при различных условиях

электролиза. Были изучены состав нанопленок и их структура. Показано, что пленки Cd-S, полученные из ДМСО равномерны, имеют хорошую адгезию с поверхностью электрода и обладают высокой кристалличностью. Добавлением в раствор различных солей металлов можно легко легировать полученные пленки Cd-S другими элементами, что благоприятно отражается на производительности преобразователей на их основе. Предварительными опытами установлено, что концентрация носителей тока в пленках составляет 10^{14} см^{-3} , а подвижность носителей равна $50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Тонкая пленка нанокompозита полипропирил - селенид кадмия (PPy-CdS) была нанесена на алюминиевую подложку методом электроосаждения [54]. Наличие частиц CdS в композитной пленке было доказано с помощью рентгеновской и романовской спектроскопии. Шероховатость композитной пленки была очень низкой по сравнению с наноструктурированными тонкими пленками CdS. Многослойные пленки PPy-CdS работали как диоды и снятые вольтамперные характеристики этих пленок соответствовали характеристикам диодов. Полимеры выступали в качестве антикоррозионного слоя для наночастиц CdS. Постоянные времени нарастания и затухания нанокompозитных пленок PPy-CdS были равны 150с и 200с соответственно, а для многослойных пленок PPy-CdS с мостовой конфигурацией эта величина составила 203с и 480с соответственно. Таким образом, авторы делают вывод, что пленки нанокompозитов PPy-CdS могут быть успешно использованы в качестве солнечных элементов.

Метод катодного электроосаждения халькогенидов металлов, предложенный в работе [55], заключается в том, что раствор соли, содержащий ион желаемого металла и элементарный халькоген, растворенный в подходящем неводном растворителе, подвергаются электролизу, при этом на различных проводящих подложках осаждается монослой

металла который вступает в быструю реакцию с растворенным халькогеном. Авторами были успешно осаждены тонкие пленки CdS, HgS, PbS, TI₂S, Bi₂S₃, Cu₂S, NiS, CoS и CdSe на поверхности подложек из Pt, Au, нержавеющей стали, Ni, Zn и стекла, покрытого проводящей пленкой SnO₂. Неводный растворитель обычно представлял собой диметилсульфоксид (ДМСО), но качественные осадки были получены из диметилформамида (ДМФА) и этиленгликоля. При электроосаждении CdS качественные осадки были получены из растворов ДМСО, содержащих 6 г/л серы и 10 г/л CdCl₂, в качестве катода использовали Pt- электрод, плотность тока была равна ~ 2.5 мА/см². Установлено, что на качество осажденных пленок концентрация исходных компонентов влияния не оказывает. Свойства осажденных пленок зависели от температуры электролита, при температуре ниже 363К состав пленок сильно отличался от стехиометрического.

Установлено, что тонкие пленки Cd-S обладали *n*-типом проводимости, а полупроводниковые свойства полученных пленок проверялись в ячейке следующей конфигурации: Pt|CdS| 1М Na₂S, 1М NaOH|Pt. Этот результат, несомненно, отражает необходимость проведения электрохимической реакции с достаточно высокой скоростью для осаждения пленок стехиометрического состава.

Авторами статьи [56] была исследована возможность замены химически осажденных пленок CdS (CBD-CdS) в солнечном элементе CdS/CdTe на CdS, осажденный электрохимическим методом (ED-CdS). Качество электроосажденных пленок ED-CdS остается высоким и сопоставимым со свойствами тонких пленок CBD-CdS. Основное различие между CBD-CdS и ED-CdS состоит в том, что кристаллическая структура первого является кубической, а второго - гексагональной. В устройствах солнечных элементов пленки ED-CdS показывают аналогичную или даже лучшую производительность. Также было отмечено, что электроли-

зер для синтеза ED-CdS можно использовать, по меньшей мере, в течение 18 месяцев, не выбрасывая электролит. Это довольно важный фактор, то есть уменьшается количество токсичных отходов, что значительно снижает стоимость производства. Исследования свойств осажденных тонких пленок проводились с использованием вольтамперометрии, рентгеновской дифракции, рентгеновской флуоресценции, оптического поглощения, фотоэлектрохимических исследований и сканирующей электронной микроскопии. Основное различие между этими двумя способами получения заключается в структуре синтезированных слоев материала, структура ED-CdS является шестиугольной, а CBD-CdS - кубической. Все остальные свойства - ширина запрещенная зоны, равная 2.42 эВ, тип электропроводности (*n*-тип проводимости) и размер зерен (20 нм) - остаются очень схожими. Сравнение работы этих пленок показывает, что слои ED-CdS имеют схожие и в некоторых случаях даже превосходящие характеристики по сравнению с пленками CBD-CdS в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe.

Тонкие пленки CdS толщиной 1 мкм были получены также из раствора, содержащего Cd^{2+} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и желатин в качестве защитного коллоида для стабилизации размера коллоидной серы в пределах 30-40 нм и поддержания ее концентрации постоянной [57]. Изучено влияние концентраций ионов Cd^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и потенциала осаждения на состав пленок CdS, предложен механизм образования пленки CdS на поверхности электрода. Пленки CdS однородного состава поперек пленки не содержащие избытка металлического кадмия, были получены из растворов, содержащих 0.50–2.00 мМ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 1.00–5.00 мМ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 1.0×10^{-7} – 1.0×10^{-3} % желатина (масс).

Авторами работы [53] исследован процесс электроосаждения тонких пленок CdS на Pt и Au электродах из пропиленкарбонатного электролита, содержащего Cd (II), элементарную серу S_8 и LiClO_4 . Снятием циклических вольтампер-

ных кривых на стационарных электродах установлено, что первые слои Cd–S образуются в результате взаимодействия между адсорбированной на катоде серой и Cd^{2+} . Дальнейший рост тонких пленок Cd–S происходит после того, как S_8 восстанавливается до S_8^{2-} и взаимодействует с ионами Cd^{2+} . Механизм образования CdS аналогичен реакции, представленной в работе [56].

Методом вольтамперметрии с линейной разверткой потенциала и импульсов потенциала, а также методом вращающегося дискового электрода с кольцом исследован механизм электроосаждения CdS на инертных электродах (Pt, Au и др.) [58]. Показано, что при потенциалах $E > -0.4$ В Cd^{2+} хемосорбируется на электроде и реагирует с растворенной в ДМСО S_8 с образованием CdS. Далее, реакция образования CdS продолжается с участием фрагмента ассоциированной S, как это показано в работе [56]. Часть серы восстанавливается до аниона S^{2-} , который реагирует с Cd^{2+} , находящимся в двойном слое с образованием CdS. При более отрицательных потенциалах с увеличением заполнения поверхности электрода происходит совместное восстановление Cd^{2+} и S_8 с образованием CdS. Процесс осложнен заметным перенапряжением для обеих реакций. При толщине покрытия в 3–4 монослоя и более наблюдается фотоэффект, характерный для полупроводников *n*-типа. Однако его спектральная зависимость отличается от спектральной зависимости монокристаллов CdS (происходит сдвиг порога в сторону более коротких волн). Характеристики полученных пленок не позволяют использовать их без дополнительной обработки в качестве электродов для фотоэлектрохимических элементов.

Электроосаждение тонких пленок CdS проведено также из расплава солей, полученных растворением CdCl_2 и Na_2SO_3 в соотношении 10:1 в расплаве эвтектики LiCl–KCl [59]. Осаждение проводилось на поверхности Cu и Au электродов. Рентгеноструктурным анализом установлено, что

полученные пленки имеют гексагональную структуру. Выявлено, что тонкие пленки, осажденные на поверхности медного электрода обычно имеют полукристаллическую структуру, а на серебряном электроде формируются текстурированные пленки. Пленки, полученные при низких температурах (573К–673К), состоят из малых пластинчатых кристаллитов (0.5 мкм), увеличение температуры до 723К–773К приводит к увеличению размера кристаллитов. Пленки CdS толщиной 2 мкм были получены электроосаждением на подложке из нержавеющей стали из диметилсульфокислого раствора, содержащего CdCl₂ и серу [60]. Показано, что изменяя плотность тока и температуру электролита, можно добиться осаждения однородной пленки CdS стехиометрического состава. Методом сканирующей микроскопии установлено, что структура осажденных пленок была кристаллической, но в некоторых случаях поверхность осадков покрывалась трещинами.

Электроосаждение тонких пленок Cd–S из диметилсульфокислых растворов проведено также в работах [61–63]. В работе [61] исследован процесс электроосаждения Cd–S в ДМСО и показано, что в ходе процесса происходит образование полисульфидных комплексов кадмия. Изучены электрохимические свойства этих комплексов. Установлено, что толщина пленки Cd–S, образующейся на электроде, составляет ~0.5 мкм. Было определено значение контактного сопротивления между полупроводником и металлической подложкой, а также удельное сопротивление самих тонких пленок CdS. Значения контактного сопротивления всегда были ниже 10 Ом. Удельное сопротивление свежесозаженных образцов было довольно высоким, значение его составило от $2.4 \cdot 10^5$ до 9.0×10^5 Ом·см. После термической обработки значение удельного сопротивления снижается до 500 Ом·см [63].

В отличие от работы [61], в работе [62] для получения тонких слоев CdS в диметилсульфоксидный электролит, содержащий CdCl₂ и S₈, добавляли диэтиленгликоль. Путем подбора плотности тока и продолжительности электролиза авторы добились получения однородных пленок CdS. Были сняты спектры пропускания света, рентгеновские дифрактограммы, определена ширина запрещенной зоны осажденных пленок.

Для электроосаждения тонких пленок Cd-S в работе [13] был использован сернокислый электролит, содержащий CdSO₄ и Na₂SO₃. Показано, что пленки, полученные на Al электроде, не имеют преимущественной ориентации, содержат гексагональную фазу и практически стехиометричны. Ширина запрещенной зоны, определенная по спектру поглощения, составила 2.6 эВ.

На вращающемся дисковом кадмиевом электроде было исследовано электроосаждение тонких пленок CdS из водных электролитов, содержащих CdSO₄ и Na₂S₂O₃ [64]. Установлено, что совместное осаждение кадмия с серой происходит при потенциалах (-1.1 и -1.2) В по н.к.э, а оптимальная скорость вращения электрода была равна (570-790) об/мин. Степень заполнения фотоанодов из этих пленок в растворе Na₂S (10⁻³-10⁻² моль/л, pH=11-12) была равна ~0.7, а КПД преобразования световой энергии в электрическую у тонких пленок CdS, осажденных на кадмиевом электроде была выше, чем у фотоанодов, полученных на Pt-подложке.

Методом циклической вольтамперометрии исследован процесс электроосаждения тонких пленок CdS из водных растворов, содержащих CdSO₄ и Na₂S₂O₃ в качестве источников ионов кадмия и серы, pH электролита меняли в интервале от 1 до 6.7 [65]. Установлено, что совместное осаждение происходит при потенциалах от -0.8 до -1.0 В по н.к.э., а наблюдаемая при pH 2.5 максимальная скорость электроосаждения, на подложках из Ti, Al и SnO₂, была равна 0.83, 0.43 и 0.2 мкм/ч соответственно. Продолжитель-

ность процесса 1–2 ч. Полученные пленки CdS обладали поликристаллической структурой, были достаточно хорошего качества, ширина запрещенной зоны их была равна 2.48 эВ, боковое сопротивление 15–500 Ом.

Ряд соединений, такие как CdS, Bi_2S_3 и CdBiS_3 , были синтезированы методом электроосаждения в потенциостатическом режиме на подложках из нержавеющей стали и стекла, покрытого проводящим слоем из In_2O_3 - SnO_2 (ITO) [66]. Состав электролитов был следующим: для осаждения CdS – 0.1M CdSO_4 + 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH=2.3, потенциал осаждения -0.2 В (н.к.э); для Bi_2S_3 – 0.1M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH=2.3, потенциал осаждения от -0.1В до -0.2В. Все три соединения показали свою пригодность для создания фотоэлектрохимических устройств на их основе и наилучшие характеристики в фотоэлектрохимическом элементе показал фотоанод из $\text{Cd}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{S}$.

Поликристаллические тонкие пленки CdS хорошего качества были получены на поверхности стекла, покрытого ITO, из электролита, содержащего низкие концентрации CdSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при pH=3.1, при комнатной температуре и перемешивании, время осаждения было равно 30 мин. [67]. Предполагается, что скорость осаждения CdS контролируется диссоциацией ионов Cd^{2+} к поверхность подложки. Количество серы в составе осадков, зависело от приложенного потенциала осаждения. При потенциале осаждения $E = -1.0\text{В}$ пленки CdS при различных концентрациях электролита имели почти стехиометрический состав, а структура их была поликристаллической гексагональной.

Тонкие полупроводниковые пленки CdS *n*-типа были нанесены на различные подложки из раствора, содержащего перхлорат кадмия и сульфид трифенилстибина в пропиленкарбонате при комнатной температуре [68, 69]. Осажденные пленки были фотоактивными без применения процесса отжига. Стехиометрия была подтверждена анализом рассеяния Резерфорда. Осажденная пленка CdS имела ширину за-

прещенной зоны 2.63 эВ и демонстрировала хороший фотототвeт в фотоэлектрохимической ячейке. При повышенных температурах выше 353К осаждение происходило даже без приложения электрического тока [68]. Выяснен механизм электроосаждения CdS из раствора пропиленкарбоната с использованием сульфида трифенилстибина и соли кадмия. Тафелевские кривые соответствовали двухстадийному процессу, который включает электрохимическое восстановление Cd^{2+} с последующей химической реакцией элементарного Cd с трифенилстибинсульфидом с образованием CdS. Также представлено влияние отношения концентраций [трифенилстибинсульфид]: $[Cd^{2+}]$ и температуры на оптимальную величину плотности тока, при которой на катоде осаждаются пленки стехиометрического состава [69].

В работе [70] электроосаждение тонких пленок CdS проведено из электролита, содержащего $CdSO_4$ и $Na_2S_2O_3$, в качестве источников ионов кадмия и серы и ЭДТА, как комплексообразующий реагент. Электролиз проводили при $pH=5-6$ на поверхности стальных подложек и на подложках из стекла, покрытых SnO_2 в интервале температур от 293К до 363К. Изучены структура, оптические и фотоэлектрохимические свойства этих пленок. Рентгенографический анализ показал, что пленки, полученные при температуре 343К обладали поликристаллической гексагональной структурой. Ширина запрещенной зоны, определенная оптическими измерениями, составила 2.42 эВ. Для повышения электропроводности пленки были подвергнуты отжигу в атмосфере азота при температуре 473К. Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок CdS, полученных на поверхности стали были лучше, чем свойства пленок, полученных на поверхности SnO_2 .

Тонкие пленки CdS были получены из водных электролитов на двух предметных стеклах, одно из них было покрыто оксидом индия и олова (ITO), второе - оксидом олова, легированного фтором (FTO) в интервале температур 303К–

363К [71]. Пленки CdS были электроосаждены в потенциостатическом режиме при потенциале – 600 мВ из электролита, содержащего 0.2М CdCl₂·H₂O и 0.02М Na₂S₂O₃·H₂O при рН, равном 2 и непрерывном перемешивании. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод, время электролиза меняли от 1 до 90 мин. Осажденные пленки были исследованы сканирующей электронной микроскопией, просвечивающей электронной дифракции, атомно-силовой микроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния. Было обнаружено, что состав пленок и их структура не зависят от температуры осаждения и материала подложки. Пленки, осажденные на обоих видах подложек, обладали поликристаллической структурой.

В работе [72] электроосаждение тонких пленок CdS выполнено в гальваностатическом режиме на поверхности Ag-анода, покрытого пористым оксидом алюминия (ПОА), из электролита состава 0.0055М CdCl₂ + 0.19М S в ДМСО при температуре 383К. Полученные пленки были исследованы методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что CdS осаждается в порах ПОА диаметром 100 нм, длина нанопроволки составляет 1 мкм. Анализ состава пленок показал, что на синтез тонких пленок Cd–S, Cd–Te, Cd–Se влияют состав электролита и условия электролиза, причем количественное соотношение между ионами кадмия и ионами халькогенов в осадках в значительной степени определяется условиями электролиза. Авторы считают, что в зависимости от условий получения полупроводниковых пленок они могут существенно различаться по структурному и химическому составам. Поэтому, в зависимости от области их применения, изменением состава электролита и режима электролиза можно управлять составом пленок, что является преимуществом процесса электроосаждения по сравнению с другими методами. Полученные методом электроосаждения поликристаллические пленки Cd–S, Cd–Se и Cd–

Те могут быть успешно использованы в фотоэлектрохимических ячейках для превращения солнечной энергии в электрическую и химическую.

Однородная трубчатая структура CdS/TiO₂ была изготовлена методом электроосаждения тонких пленок CdS на поверхности TiO₂. Для этого сначала на поверхность электрода FTO осаждали тонкие пленки TiO₂, а затем уже на поверхность оксида титана осаждали тонкие пленки CdS [73]. Источники ионов кадмия и серы (CdCl₂ и Na₂S₂O₃) вводили в электролит при температуре 323К, осаждение проводили при комнатной температуре в потенциостатических условиях при потенциале осаждения от -1.5 В до -2.5 В по х.с.э., время электролиза ~ 90 с. Пленки CdS, осажденные при потенциале -1.9 В имели форму свободно упакованных круглых частиц, размером от 50 до 250 нм, а пленки, полученные при потенциале -2.1 В и более состояли из анизотропных зерен. Это указывает на то, что морфология осажденных пленок значительно зависит от приложенного напряжения. Содержание Cd и S в осадках составляло 13.19 % и 1.98 % соответственно. Это означало, что трубчатая структура CdS/TiO₂ состоит в основном из окиси титана, а CdS осаждается на его поверхности в малом количестве. Авторы делают вывод, что с увеличением потенциала осаждения пленка CdS осаждается в большей степени на внутренней поверхности трубок.

В работе [74] сообщается об электрохимическом осаждении и свойствах тонких пленок нанокристаллитов CdS пригодных для изготовления тонкопленочных солнечных элементов и других оптоэлектронных устройств. Для этой цели авторы использовали двухэлектродную ячейку. Электролит осаждения готовили растворением 0.3М CdCl₂·H₂O и 0.03М Na₂S₂O₃·5H₂O в 800 мл деионизированной воды. Полученный электролит помещали в пластиковый стакан, емкостью 1000 мл. Сначала готовили раствор, содержащий только CdCl₂·H₂O, pH электролита доводили до 1.80 ± 0.02

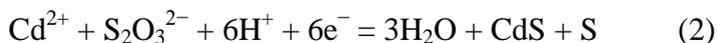
при комнатной температуре, используя HCl и NH₄OH, в зависимости от обстоятельств. Пластиковый стакан с электролитом помещали в стеклянный стакан емкостью 2000 мл, содержащий немного деионизированной воды. Этот стакан служил водяной баней для обеспечения равномерного нагрева раствора. Весь контейнер помещали на горячую тарелку с магнитной мешалкой. После умеренного перемешивания раствора CdCl₂·H₂O со скоростью 400 об/мин в течение 24 часов его нагревали до температуры ~353К и снимали циклическую вольтамперометрическую кривую, где в качестве рабочего электрода (катода) использовали FTO, а в качестве анода - высокочистый углеродный стержень. По полученной вольтамперограмме определяли потенциал осаждения Cd.

Перед добавлением в электролит Na₂S₂O₃·5H₂O раствор CdCl₂·H₂O подвергали электроочистке в течение 48 часов при потенциале несколько ниже, чем потенциал осаждения кадмия для удаления любых металлических примесей в CdCl₂·H₂O. Затем pH электролита снова доводили до значения 1.80 ± 0.02 при комнатной температуре.

Циклическая вольтамперограмма осаждения CdS показана на рисунке 3.2. Из кривых катодного восстановления установлено значение потенциала, при котором происходит совместное осаждение тонких пленок CdS, которое составило 1300–1500 мВ. Восстановление ионов S₂O₃²⁻ происходит при более низком катодном потенциале, чем восстановление ионов Cd²⁺ [75]. Поэтому предполагаемое уравнение восстановления S₂O₃²⁻ в кислом электролите имеет следующий вид:



А при наличии в растворе ионов кадмия Cd²⁺ общая реакция образования CdS на катоде описывается реакцией (2):



Присутствие коллоидной серы, как в (1) так и во (2) реакциях делает раствор со временем мутным и скорость, с которой происходит помутнение раствора, зависит от концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в электролите. Поэтому концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ берется значительно ниже, чем концентрация CdCl_2 .

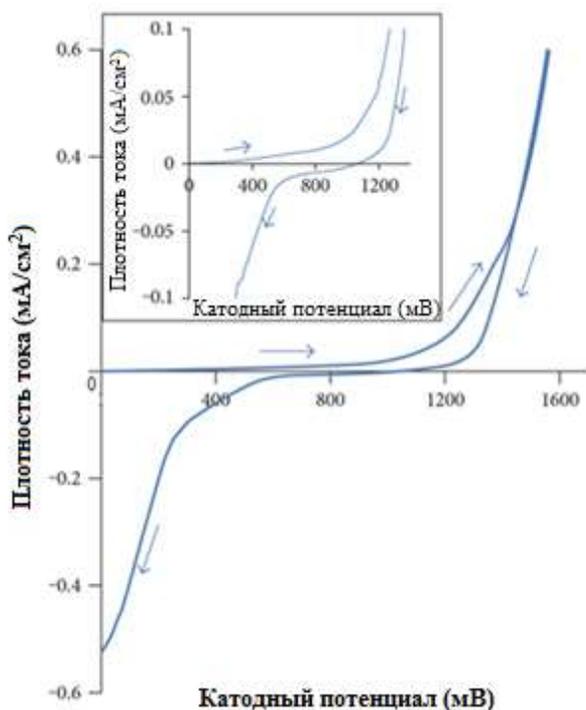


Рис. 3.2. Циклическая вольтамперограмма осаждения CdS из электролита, содержащего 0.3M CdCl_2 + 0.03M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при pH 1.80 ± 0.02 и температуре 353K. (На вставке для ясности показана ось потенциалов в увеличенном размере) [74]

Для исследования влияния потенциала осаждения на свойства тонких пленок CdS было получено 5 образцов, осажден-

ных при различных потенциалах в течение 45 минут. Рентгеноструктурные исследования показали, что осажденные пленки содержат смешанные фазы гексагональных и кубических кристаллитов CdS с большим количеством внутренних деформаций и плотности дислокаций. Отжиг после осаждения приводит к фазовому превращению пленок, уменьшаются деформация и плотность дислокаций при одновременном увеличении размеров кристаллитов с $21.0 \div 42.0$ нм до $31.2 \div 63.0$ нм, при этом структура их становится гексагональной и кристаллической. Исследование полупроводниковых свойств осадков показывает, что все пленки CdS являются полупроводниками *n*-типа. Оптическая характеристика показала, что все образцы демонстрируют одинаковые отклики на пропускание и поглощение, причем коэффициент пропускания слегка увеличивается с повышением потенциала осаждения пленок. Все отожженные пленки имели ширину запрещенной зоны 2.42 эВ. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ показывают, что пленки были богаты серой, а после обработки пленок CdCl₂ с последующим отжигом, зерна на поверхности пленок имели тенденцию склеиваться.

Авторы [76] электроосажденные тонкие пленки из сульфида кадмия получали на подложке из оксида олова, легированного фтором (FTO) с целью применения их при изготовлении солнечных элементов. Исследовано влияние продолжительности электролиза на толщину и качество осажденных пленок, для этого осаждение проводили в течение 30, 40, 50, 60, 70 и 80 минут. Электроосаждение проводили при катодном потенциале -1450 мВ из электролитической ванны, содержащей ацетат кадмия Cd(CH₃COO)₂ и тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃) с использованием простой двухэлектродной электролитической ячейки. Оптические, морфологические, композиционные и структурные свойства осажденных пленок были исследованы с помощью УФ-видимой спектроскопии (UV-Vis) сканирующей электронной микроскопии (SEM), сканирующей зондовой микро-

скопии (SPM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (X-ray EDS) и методом рентгеновской дифракции (GIXRD). Результаты исследований показали, что ширина запрещенной зоны осажденных пленок с увеличением времени осаждения уменьшалась и находилась в диапазоне от 2.35 до 2.20 эВ. Для пленок, полученных при тех же условиях, но подвергнутых отжигу, ширина запрещенной зоны составила от 2.38 до 2.30 эВ. Анализ SEM показал, что осажденные пленки очень компактные и состоят из агломерированных сферических зерен. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала, что пленки как отожженные, так и не отожженные были богаты кадмием. Авторы в результате приходят к выводу, что для эффективного применения в качестве оконных слоев в солнечном элементе электроосаждение тонких пленок CdS лучше проводить в течение короткого периода времени. Таким образом, преимущество заключается в максимизации сбора фотонов с относительно более высокой энергией для повышения генерации фототока и, в конечном счете, эффективности преобразования солнечных элементов, созданных с использованием этих пленок.

В работе [77] тонкие пленки CdS были успешно осаждены из водного электролита на стеклянных подложках, покрытых оксидом олова и индия (ITO) с целью использования их при изготовлении солнечных элементов CdS/CdTe. Электролит содержал 0.3M CdCl₂ и 0.03M Na₂S₂O₃ или тиомочевину, как источники ионов кадмия и серы, pH электролита был равен 1.4. Свойства тонких пленок CdS, полученных при различных потенциалах, времени электролиза, температурах осаждения и температурах отжига, исследовали с использованием вольтамперных (I-V) кривых. Обнаружено, что слои CdS хорошего качества формировались при потенциале осаждения -1.13 В в течение 45 минут в растворе с температурой 319 К. Характеристики слоев CdS значительно улучшились после отжига образцов при 673К в течение 20 минут. Свойства тонких пленок CdS, осажден-

ных из двух разных электролитов, в двух- и трехэлектродных электролизерах сравнивали снятием вольтамперных кривых. Было установлено, что значительное увеличение фототока наблюдается в образцах, полученных из электролитов, содержащих тиомочевину, как источник ионов серы с использованием двух электродного электролизера, по сравнению с образцами, полученными из электролита, где в качестве источников ионов серы использовали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Анализ рентгеновских спектров показал, что осажденные пленки CdS обладали гексагональной кристаллической структурой, по спектрам поглощения была определена ширина запрещенной зоны, равная 2.42 эВ. Толщина тонких пленок была равна 175-225 нм.

Авторами [78] тонкие пленки CdS были осаждены электрохимическим методом на поверхность подложки ИТО с использованием циклической вольтамперометрии (CV) и хроноамперометрии (CA) из водного электролита. При осаждении тонких пленок CdS с использованием циклической вольтамперометрии (CV) потенциал осаждения меняли в диапазоне от -0.3 В до -1.2 В, а при хроноамперометрии (CA) к электроду прилагали постоянный потенциал, равный -1.1 В, все потенциалы указаны относительно хлор-серебряного электрода (Ag/AgCl). Осажденные тонкие пленки CdS были детально исследованы с использованием методов XRD, AFM и SEM. Плотность легирующих примесей и потенциалы плоских зон определяли с использованием графиков Мотта-Шоттки. Установлено, что пленка CdS, полученная с помощью CV-осаждения, была более грубой и разреженной, чем пленка, полученная с помощью CA-осаждения. Это вероятнее всего связано с чередованием восстановления и окисления при осаждении CdS. Измерена плотность носителей пленки CdS, нанесенной методом CV, величина которой составила до 17%.

В работе [79] исследованы структурные, морфологические, оптические и электрические свойства тонкой пленки CdS, электроосажденной на стеклянную подложку ИТО из

неводного электролита при различных концентрациях CdCl_2 до и после термической обработки их в атмосфере кислорода. Рентгенограммы показали, что структура пленки CdS является гексагональной, а кристалличность ее увеличивается после термической обработки в атмосфере кислорода. Тонкая пленка CdS , осажденная из электролита 0.2M CdCl_2 , 0.02M S_8 и $0.01\text{M NH}_4\text{Cl}$ при температуре раствора 363K и катодной плотности тока 0.25 mA/cm^2 до и после термической обработки была однородной, компактной, без отверстий и трещин. Кроме этого, отжиг при температуре 673K в атмосфере кислорода в течение 30 мин приводил к повышению кристалличности пленок. Увеличение концентрации CdCl_2 в электролите и термообработка оказывают некоторое влияние на оптическое пропускание и оптическую запрещенную зону пленок CdS . После термообработки в атмосфере кислорода наблюдается дефицит серы во всех пленках. Это может быть связано с тем, что сера имеет большое сродство к кислороду, поэтому она могла бы превратиться в SO_2 и затем испариться, в результате состав осажденных пленок был очень близок к стехиометрическому составу. Состав тонких пленок CdS влияет на их удельное сопротивление. Во время термической обработки в атмосфере кислорода кислород заполняет S-вакансии в CdS , в результате чего удаляются донорные центры, что приводит к снижению концентрации носителей и следовательно повышает удельное сопротивление пленок.

Тонкие пленки сульфида кадмия (CdS) были получены методом электроосаждения с использованием двухэлектродного электролиза [80]. В качестве источников кадмия (Cd) и серы (S) использовали дигидрат ацетата кадмия $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ и тиосульфат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Пленки CdS были осаждены на подложках из стекла/FTO (оксид олова, легированный фтором). Для определения значения оптимального потенциала осаждения катодный потенциал меняли от -1300 мВ до -1460 мВ и установленный потенциал осаждения был равен -1450 мВ . Все осажденные

пленки обладали *n*-типом проводимости, а ширина запрещенной зоны составила от ~ 2.36 эВ до ~ 2.40 эВ для осажденных слоев и от 2.31 эВ и до 2.36 эВ для слоев, отожженных в атмосфере воздуха. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура осажденных пленок CdS кубическая и гексагональная, но после термической обработки при температуре 673К в течение 20 минут на воздухе переходит в гексагональную структуру.

Поликристаллические тонкие пленки CdS, с гексагональной кристаллической структурой были успешно получены авторами [81] путем импульсного электроосаждения с использованием двухэлектродной ячейки при комнатной температуре. В исследовании впервые использовалась винная кислота в качестве комплексобразующего агента, которая ограничивает образование коллоидной серы, образующейся при pH 2.5 при использовании CdSO₄ и Na₂S₂O₃ в качестве исходных компонентов. Для получения пленок CdS желаемой толщины, пригодных для применения в тонкопленочных солнечных элементах, время осаждения меняли. Импульсный метод электроосаждения позволяет осаждать тонкие пленки CdS стехиометрического состава с поликристаллической и гексагональной структурой. По данным оптических исследований, ширина запрещенной зоны пленок, полученных методом импульсного электроосаждения составила около 2.4 эВ. Фотоэлектрохимические исследования показывают плотность фототока около 0.2 мА/см² при потенциале 0.2 В относительно х.с.э. Тонкие пленки CdS, полученные методом импульсного электроосаждения без какой-либо высокотемпературной обработки обладали высоким качеством и всеми свойствами, необходимыми при изготовлении тонкопленочных солнечных и фотоэлектрохимических элементов.

Потенциостатическим способом с использованием двухэлектродной ячейки были электроосаждены тонкие пленки CdS на поверхности подложки из стекла/FTO из кислого водного электролита, содержащего 0.20 М

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тиомочевины 0.30M ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), при температуре 358K и pH 2.70 ± 0.02 [82]. Было установлено, что пленки стехиометрического состава осаждаются при катодном потенциале -797 мВ. Синтезированные пленки были исследованы с использованием рентгеновской дифракции (XRD), рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM), атомно-силовой микроскопии (AFM) для изучения их состава, структуры и морфологии. Для изучения электрических и оптических свойств были проведены также фотоэлектрохимические исследования (PEC) и измерены значения удельного электрического сопротивления пленок. Структурные исследования показали, что осажденные и отожженные слои CdS являются поликристаллическими с гексагональной кристаллической структурой с преимущественной ориентацией (200) вдоль плоскостей. Все осажденные слои CdS, выращенные при различных катодных потенциалах, были полупроводниками *n*-типа. Оптические исследования показали, что осажденные слои CdS имели прямую запрещенную зону в диапазоне (2.53 – 2.58) эВ, а после отжига при температуре 673K в течение 20 минут на воздухе ширина запрещенной зоны уменьшалась до (2.42 – 2.48) эВ. Морфологические исследования показали равномерное покрытие поверхности FTO зернами CdS. Средние размеры зерен для осажденного и отожженного слоев находились в диапазоне (60 - 225) нм. Эти зерна или кластеры состоят из более мелких нанокристаллитов, размеры которых колебались в интервале \sim (11 - 33) нм. Удельное электрическое сопротивление пленок уменьшалось с увеличением их толщины. Значения удельного сопротивления для осажденных и отожженных слоев находились в диапазоне $(0.82 - 4.92) \times 10^5$ Ом·см. В электролите осаждения не наблюдалось видимых осадков частиц S или CdS, что свидетельствует о стабильности электролита осаждения.

Снятием потенциостатических кривых и циклических вольтамперограмм совместного осаждения Cd и S был изу-

чен механизм катодного электроосаждения CdS из кислых водных растворов, содержащих 0.01M Cd(ClO₄)₂ и 0.1M Na₂S₂O₃ в качестве источника кадмия и серы. Кривые совместного осаждения были сняты при pH электролита 3 и 4. Это позволило определить диапазон потенциалов, при котором побочные реакции восстановления ионов SO₃²⁻ и H⁺ сильно конкурируют с реакцией образования CdS [83]. Общий механизм электроосаждения CdS из водного раствора, содержащего 0.01M Cd²⁺ и 0.1M S₂O₃²⁻, одинаков как при pH, равном 3 так и при pH, равном 4, но отличается вклад побочных реакций, происходящих в диапазоне потенциалов, от -0.3 В до -1.1 В. Образование CdS происходит по механизму, состоящему из электрохимического восстановления серы (образующейся при диспропорционировании иона S₂O₃²⁻) с последующей химической реакцией между ионами HS⁻ и Cd²⁺. Побочными реакциями, происходящими при этом, являются электрохимическое восстановление SO₃²⁻ (второй продукт диспропорционирования S₂O₃²⁻) и восстановление H⁺. Процесс электроосаждения CdS контролируется диффузией ионов Cd²⁺ к электроду. Соотношение S:Cd в пленках CdS, полученных методом циклической вольтамперометрии при pH 3, варьируется от 1.03:1 до 1.06:1, в зависимости от толщины пленки. Толщина пленки CdS была определена методами AFM и EQCM и колебалась в диапазоне от 30 до 110 нм, причем результаты замеров, полученные этими двумя методами, находились в полном согласии.

В фоновом растворе ион H⁺ восстанавливался на электроде, вызывая увеличение катодного тока при E < -0,7 В (кривая 1 на рис. 3.3 а). В других случаях две, три или четыре реакции происходят одновременно в одном и том же диапазоне потенциалов. Как видно из вольтамперограммы, полученной в буферном растворе S₂O₃²⁻ (кривая 2), небольшой пик восстановления при потенциале -0.5 В сопровождается сильным катодным током. Его интенсивность примерно в 2.5 раза выше, чем высота пика в фоновом буферном растворе, благодаря двум

дополнительным реакциям: восстановлению SO_3^{2-} по уравнению (3) и восстановлению серы по уравнению (4).

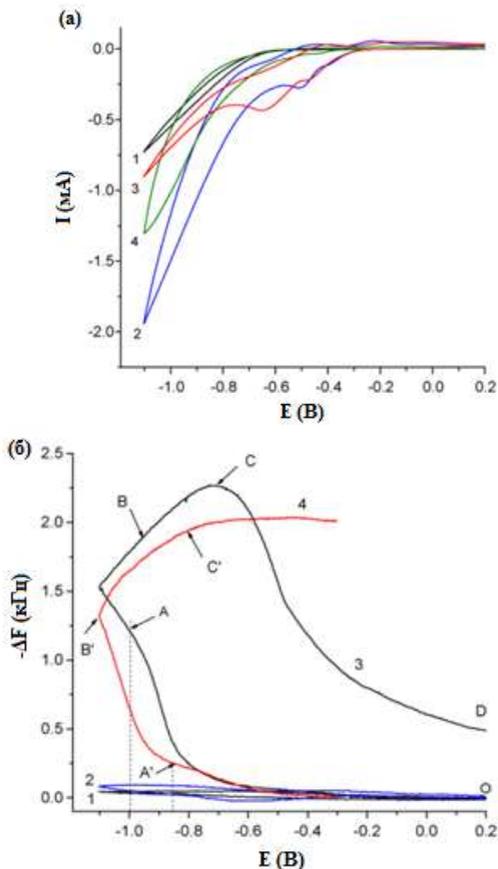
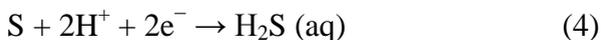


Рис. 3.3. (а) Циклических вольтамперограммы, полученных на Аu-электроде в буферном растворе при $\text{pH}=3$ (кривая 1) и в буферном растворе, содержащем: $0.1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$ (кривая 2), 0.001M SO_3^{2-} (кривая 3), $0.1\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$ после фильтрации (кривая 4), при $V=40 \text{ мВ/с}$,

(б) гравиметрические отклики при циклировании Au-электрода в буферном растворе, pH=3 (кривая 1) и в буферный раствор, содержащем: 0.1 М $S_2O_3^{2-}$ (кривая 2), 0.01М Cd^{2+} (кривая 3) и 0.1М $S_2O_3^{2-}$ + 0.01М Cd^{2+} (кривая 4), при $V=40$ мВ/с,

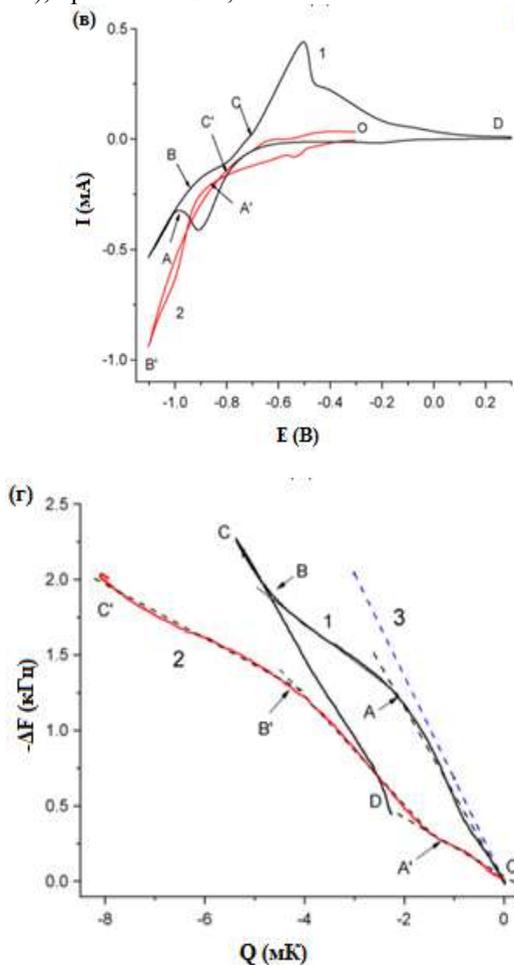


Рис. 3.3. (в) циклические вольтамперограммы в буферном растворе, pH=3, содержащем: 0.01 М Cd^{2+} (кривая 1) и 0.01М Cd^{2+} + 0.1М $S_2O_3^{2-}$ (кривая 2), $V= 40$ мВ/с,

(г) f – Q графики, полученные из результатов, представленных на рис. 3.3 в. Линия, обозначенная цифрой 3, соответствует теоретическому

наклону для осаждения CdS с двумя электронами, участвующими в образовании одной молекулы CdS [83].

Поскольку оценить вклад каждой реакции очень сложно, были сняты в том же интервале потенциалов кривые в буферном цитратном электролите при pH 3, содержащем 0.001M Na₂SO₃.

Как видно на рис. 3.3 а, форма исходной части циклической вольтамперограммы, полученной в этом растворе (кривая 3), аналогична кривой в растворе тиосульфата (кривая 2), с хорошо развитым восстановительным пиком (при потенциале -0.64 В). Было обнаружено, что интенсивность этого пика возрастает с увеличением концентрации SO₃²⁻, а ток восстановления при более отрицательных потенциалах намного ниже, чем наблюдается в растворе S₂O₃²⁻. Поскольку основным различием между этими двумя растворами является концентрация серы (в кислом растворе тиосульфата вследствие диспропорционирования S₂O₃²⁻ образуется большее количество коллоидной серы), высокая интенсивность тока восстановления при E < -0.7 В, вероятно является результатом реакции (2). Это подтверждается тем фактом, что удаление некоторого количества коллоидной серы путем фильтрации приводит к уменьшению силы тока в этом диапазоне потенциалов (кривая 4).

Более того, этот эффект наблюдался только сразу после фильтрации, поскольку в течение нескольких минут концентрация серы возрастает снова и, как следствие, сила тока опять увеличивается. Другая важная информация может быть получена из гравиметрических результатов, представленных на рис. 3.3 б. Значение резонансной частоты остается практически постоянной при циклировании электрода в диапазоне потенциалов от 0.2 В до -1.1В в буферном растворе, содержащем 0.1М S₂O₃²⁻ (кривая 2), это указывает на то, что коллоидная сера, образующаяся в растворе, не адсорбируется на поверхности электрода. Добавление к бу-

ферному раствору 0.01M Cd^{2+} и $0.1\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$ дает на циклической вольтамперограмме кривую, типичную для процесса зародышеобразования и роста кристаллов тонких пленок на поверхности электрода (кривая 2 на рис. 3.3 в). В этом эксперименте для того, чтобы избежать электрохимического растворения продукта, образованного на электроде анодную кривую снимали до значения потенциала -0.3 В . Поскольку увеличение массы может быть результатом как совместного осаждения тонких пленок CdS , так и осаждения только Cd , был проведен отдельный эксперимент в буферном растворе с $\text{pH } 3$, содержащем только 0.01M Cd^{2+} . Как видно на рис. 3.3 г (кривая 1), пик восстановления Cd^{2+} , соответствующий объемному осаждению Cd , формируется при потенциале $\sim -0.9\text{ В}$ по х.с.э. Поскольку буферный раствор содержит ионы лимонной кислоты (CA), можно ожидать образования в растворе цитратных комплексов кадмия. Однако, согласно литературным данным, комплекс кадмия с цитратом Cd-CA образуется только в нейтральных растворах [84]. Таким образом, некоторый сдвиг пика восстановления Cd^{2+} в сторону более отрицательных потенциалов относительно значения потенциала, указанного в литературе (ниже -0.8 В) [85], может быть результатом различных поверхностных свойств электрода из Au . При более отрицательных потенциалах катодный ток снова увеличивается из-за восстановления иона H^+ . Это подтверждается данными кривых $f - Q$, представленными на рис. 3.3 г (кривая 1). Сравнение циклических вольтамперограмм (кривые 1 и 2), представленных на рис. 3.3 в, в диапазоне потенциалов от -0.3 В до -0.85 В показывает, что катодная реакция в растворе, содержащем $0.01\text{M Cd}^{2+} + 0.1\text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$, начинается уже при -0.35 В , т.е. примерно на 0.4 В раньше, чем в растворе 0.01M Cd^{2+} при отсутствии ионов сульфата. Согласно литературным данным, электроосаждение CdS в кислых растворах тиосульфатов не связано с понижением потенциала осаждения Cd [86] и, следовательно, течение катодного тока в диапазоне потен-

циалов от -0.3 В до -0.85 В с одновременным увеличением массы (кривая 4 на рис. 3.3 в) может быть приписана только восстановлению серы, которая реагирует с Cd^{2+} , присутствующим на поверхности электрода. Однако наклон графика $f - Q$, соответствующего этому диапазону потенциалов (участок кривой О – А на рис. 3.3 г), намного меньше, чем наклон, соответствующий осаждению CdS с участием 2 электронов (0.68 кГц/мК, линия 3). Это, вероятно, является результатом вклада побочной реакции (9), на которую расходуются электроны, но продукт не осаждается на поверхности электрода. Увеличение массы становится сильнее в диапазоне потенциалов от -0.9 В до -1.1 В (участок А - В), где скорость восстановления серы сильно увеличивается, но наклон графика $f-Q$ все еще относительно мал [83].

Полупроводниковые слои CdS и CdTe были получены электрохимическим методом в потенциостатическом режиме на поверхности стеклянных подложек, покрытых оксидом олова, легированного фтором (FTO) в типичной трехэлектродной электролитической ячейке [87]. В обоих случаях в качестве анода использовали графитовый стержень высокой чистоты (99%), а электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Для получения тонких пленок CdS использовали водный электролит, в состав которого входили 0.10 моль/л CdCl_2 и 0.01 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ как источники ионов кадмия и серы соответственно. Слои CdS были осаждены при катодном потенциале 660 мВ, рН электролита был равен 1.6 , а температура 328K . Для изготовления гетероперехода CdS/CdTe , слои CdTe выращивали на слоях CdS при потенциале осаждения -650 мВ, рН 2.3 и температуре 338K из электролита, содержащего 1.35 моль/л CdSO_4 и 1.0 ммоль /л TeO_2 . Впоследствии был проведен термический отжиг как для пленок CdS , так и для CdS/CdTe при трех разных температурах: 663 , 673 и 683K , продолжительность отжига в каждом случае тоже менялась и составила 10 , 15 , 20 мин соответственно. После отжига

были проведены исследования оптических, электрических и морфологических свойств всех образцов с использованием методов оптической абсорбционной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и др. Согласно полученным данным, хорошими оптоэлектронными свойствами обладали тонкие пленки CdS, отожженные при температуре 673К и гетеропереход CdS/CdTe, отожженный при температуре 663К в течении 15 минут.

Тонкие пленки CdS гексагональной структуры с высокой эффективной площадью поверхности были выращены с использованием метода химического осаждения в ванне (CBD) и электроосаждения (ED) на поверхности предварительно очищенного проводящего стекла (FTO) [88]. Процесс химического осаждения проводили, погружая образцы в раствор аммиака, содержащий 0.001 моль/л сульфата кадмия $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 0.002 моль/л тиомочевины ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) при температуре раствора 353К в течение одного часа. Электроосаждение тонких пленок CdS на поверхности очищенного проводящего стекла (FTO) было проведено в трехэлектродной ячейке при потенциале -600 мВ по х.с.э. из водного электролита, содержащего 0.05 моль/л хлорида кадмия (CdCl_2) и 0.05 моль/л тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), растворенных в 100 мл деионизированной воды. Значение pH поддерживали на уровне ~ 2 , добавляя по каплям разбавленную серную кислоту (H_2SO_4 25%). В качестве анода использовали лист платины (Pt), процесс электроосаждения проводили при температуре 333К в течение одного часа. Все пленки, полученные методами ED-CdS и CBD-CdS были отожжены в трубчатой печи при температуре 473К в течение одного часа.

Поверхность электроосажденной пленки CdS была более однородной, чем поверхность такой же пленки, полученной методом химического осаждения. Рентгеноструктурный анализ показал, что структуры пленок CdS, полученных как методом электроосаждения (ED-CdS) так и хи-

мическим осаждением (CBD-CdS) являются преимущественно гексагональными и оба образца обладали *n*-типом проводимости. Изображения на сканирующем электронном микроскопе (SEM) пленок ED-CdS указывают на наличие в их структуре сферических элементов различных размеров. При этом электрические свойства, значения токов короткого замыкания и потенциал плоских зон для электроосажденных пленок были выше, чем у пленок, полученных в результате химического осаждения. Результаты исследований показывают, что тонкие пленки ED-CdS демонстрируют лучшие электронные свойства по сравнению с пленками CBD-CdS, в то время как пленки CBD-CdS показывают лучшие оптические свойства по сравнению с тонкими пленками ED-CdS. По мнению авторов фотоактивность тонких пленок CdS зависит от метода их синтеза и условий его проведения, т.е. меняя эти условия можно получить пленки с требуемыми свойствами, которые могут быть использованы в качестве оконного материала для солнечных элементов [88].

В работе [89] использовали метод электрохимического осаждения для получения тонкой пленки CdS и наноструктуры CdS из водного электролита, содержащего 0.02М тиосульфата натрия и 0.2М кадмия при pH=2.5 и 358К. В обоих случаях условия осаждения были одинаковыми, но в случае получения наноструктуры CdS был проведен дополнительный процесс, когда на поверхность рабочего электрода, в данном случае ИТО/стекло, была отпечатана полимерная смола [52, 53]. После осаждения, которое длилось 2 часа поверхность обоих образцов как тонкой пленки так и наноструктуры были обработаны ультразвуком, а затем подвергнуты отжигу при температуре 673К в атмосфере азота в течении 30 мин. Процесс отжига способствовал увеличению кристалличности и переходу от аморфной фазы к кристаллической фазе, но надо отметить, что наноструктура CdS имела больше дефектов, чем тонкая пленка. Оба образца

имели гексогональную структуру. Эти образцы могут быть успешно использованы при изготовлении оконного слоя в солнечных элементах.

Благодаря более высокой эффективности преобразования энергии за счет поглощения ее в более широком диапазоне солнечного спектра, тонкопленочные солнечные элементы CdS/CdTe получили широкое применение в фотоэлектрических системах и метод электроосаждения (ED) является идеальным методом, доступным для производства материалов CdS и CdTe благодаря простоте, низкой стоимости, масштабируемости и технологичности. Обычно качество этих осажденных тонких пленок зависит от нескольких параметров роста, и среди них решающую роль играет тип проводящей стеклянной подложки. В работе [90] исследовано влияние проводящей стеклянной подложки на свойства электроосажденных тонких пленок CdS и CdTe. В исследовании были использованы в качестве катода оксид олова, легированный фтором (FTO), и оксид индия и олова (ITO), с различными значениями сопротивления (FTO- 7 Ом и 13 Ом и ITO- 7 Ом и 15 Ом). Электролиз проводили в трехэлектродной электролитической ячейке. После термообработки, были исследованы оптические, электрические, морфологические и структурные свойства осажденных тонких пленок CdS и CdTe. Установлено, что полупроводниковые материалы CdS и CdTe, нанесенные на подложки стекло/FTO с сопротивлением, равным 7 Ом, демонстрировали лучшие оптоэлектронные качества и, следовательно, полностью отвечают требованиям, предъявляемым стеклянным подложкам при осаждении высококачественных тонких пленок CdS и CdTe, пригодных в производстве фотоэлектрических устройств.

Тонкие пленки CdS были получены электрохимическим методом в двухэлектродной ячейке и исследовано влияние времени электролиза на свойства осажденных пленок [91]. Были исследованы структурные, оптические, морфологические и композиционные свойства пленок с использованием

рентгеновской дифракции (РД), спектрофотометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгенографии (EDX). Полученные результаты показывают, что на физические и химические свойства этих пленок существенное влияние оказывают время осаждения и отжиг после осаждения. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что размеры кристаллитов разных пленок находятся в диапазоне 9.4–65.8 нм для осажденных пленок и 16.4 – 66.0 нм для отожженных осадков. Оптические измерения показывают, что коэффициенты поглощения находятся в диапазоне $2.7 \times 10^4 \div 6.7 \times 10^4$ и $4.3 \times 10^4 \div 7.2 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ для осажденных и отожженных пленок соответственно. Показатель преломления находится в диапазоне 2.40 – 2.60 для пленок после их осаждения и достигает значения 2.37 после отжига. Ширина запрещенной зоны осажденных пленок находится в диапазоне 2.48 – 2.50 эВ, а для пленок после отжига эта величина составляет 2.42 эВ. Результаты анализа на спектрометре EDX показывают, что все пленки по химическому составу были богаты S, но после отжига состав пленок соответствовал стехиометрическому. Авторы приходят к выводу, что отжиг улучшает качество пленок, а время осаждения влияет только на толщину осаждаемой пленки.

В работе [92] исследовано влияние магнитного поля на процесс электроосаждения тонких пленок CdS. По толщине осажденной пленки было определено, что магнитное поле уменьшает скорость реакции с 7.39 г/см^2 с до 3.66 г/см^2 , т.е. почти вдвое. Результаты рентгеновской дифракции показали, что структура всех осажденных пленок была гексагональной, а рассчитанные размеры кристаллитов варьируются от 35 нм до 15 нм, в зависимости от скорости реакции. Ширина запрещенной зоны составила от 2.30 до 2.65 эВ в зависимости от скорости осаждения и, следовательно, от наличия магнитного поля. Данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что по-

верхность пленок, полученных под действием магнитного поля была более грубой. Это объясняется тем, что переменная сила магнитного поля способствует рассеиванию ионов в электролите, что и вызывает рост кристаллов на разных частях поверхности электрода, в результате чего размер кристаллов осадка уменьшался, а сами они были плохо сцеплены с поверхностью подложки, все это приводит к образованию шероховатостей на поверхности пленки. Таким образом, магнитное поле уменьшает скорость реакции, предотвращает появление трещин и пустот, делая поверхность пленки однородной. Увеличение шероховатости поверхности под действием магнитного поля вызывает увеличение реальной поверхности электрода, и это свойство может быть подходящим для изготовления датчиков.

Для изготовления гетероперехода CdS / BiVO₄ сначала на поверхности стеклянной подложки с FTO-покрытием электрохимическим методом была осаждена нанопористая пленка BiOI, которая в результате отжига превращалась в BiVO₄. Затем тонкие пленки CdS были электрохимически осаждены уже на электрод BiVO₄/FTO [93]. Полученный при этом гетеропереход CdS/BiVO₄ демонстрировал более высокие фотоэлектрохимические характеристики и более высокую стабильность при электролизе воды, чем чистые пленки BiVO₄. Максимальная плотность фототока для устройства CdS/BiVO₄/FTO составила 6.6 мА/см² при потенциале 0.4В по х.с.э., что в 4.2 раза больше, чем для гетеросистемы BiVO₄/FTO (1.6 мА/см²). Исследован механизм усиления гетероперехода BiVO₄/FTO при добавлении в него CdS. Сульфид кадмия составляет гетероструктуру с BiVO₄, обеспечивая эффективное поглощение видимого света и способствуя эффективности разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар в BiVO₄ повышая тем самым эффективность работы гетероперехода CdS/BiVO₄ что делает его привлекательным при изготовлении электродов для реакции расщепления воды.

Электроосаждение тонких пленок CdS было проведено из водного электролита, приготовленного растворением в деионизированной воде солей CdCl_2 (0.1 М) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.03М), которые служили источниками ионов кадмия и серы. В электролит вводили также соляную кислоту для достижения желаемого значения $\text{pH}=2.0$ [94]. Электролит во время осаждения перемешивали магнитной мешалкой со скоростью примерно при 200 об/мин. Рабочим электродом служил оксид индия и олова (ИТО), нанесенный на поверхность кремния *p*-типа электронно-лучевым испарением. Электроосаждение пленок CdS проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, анодом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения хлор-серебряный электрод. Тонкие пленки CdS, были затем помещены в камеру и отожжены в течение 1 часа при температуре 573К в атмосфере азота. Затем некоторые образцы CdS для сульфидной обработки были погружены в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, нагретый до температуры 333К, время выдержки образцов в этом растворе менялось. Были исследованы образцы тонких пленок CdS не подверженные сульфидной обработке и обработанные сульфидом в течение 15, 30, 45, 60 мин. методами атомной микроскопии (AFM) и рентгеновской дифракции (RD) с использованием CuK_α излучения. Установлено, что сульфидная обработка приводит к тому, что поверхность электроосажденных пленок CdS становится более гладкой, а фотолюминесцентные свойства пленок улучшаются. Оптимальное время сульфидной обработки 45-60 мин, при этом повышаются кристалличность и люминесцентные свойства пленок. Следует отметить, что изменяя время сульфидной обработки пленок можно менять их свойства.

Авторам работы [95] удалось электрохимическим методом создать высокочувствительный фотоэлектрохимический иммуносенсор на основе тонких пленок CdS, сенсibilизированных наночастицами Au для обнаружения антител в крови младенцев при лечении их от лейкемии. Электролиз

проводили в трехэлектродной ячейке, рабочим электродом служила кварцевая подложка, покрытая оксидом индия и олова (ITO), анод – платиновая проволока, электрод сравнения - хлорсеребряный. Рабочий электрод ITO был обильно промыт этанолом и водой для удаления любых ранее адсорбированных загрязнений. Электролит был приготовлен растворением CdCl_2 (0.02 моль/л) и тиосульфата натрия (0.1 моль/л), pH электролита доводили соляной кислотой до 2.3. Для электроосаждения CdS на поверхности ITO были выполнены 10 циклических вольтамперограмм при потенциалах от -1.0 В до -0.6 В по х.с.э. Осажденные пленки CdS, промывали водой, после чего каплю наночастицы золота (AuNP) помещали на подложку CdS/ITO для получения наноструктуры AuNP/CdS/ITO. На основе этой наноструктуры был изготовлен фотоэлектрохимический иммуно сенсор, так необходимый для лечения больных детей.

Известно, что среди методов изготовления тонких пленок CdS электроосаждение представляет собой простой, экономически эффективный и масштабируемый метод. Однако присутствие осадков в ваннах, используемых для электроосаждения CdS, является постоянной проблемой, которая приводит к образованию тонких пленок CdS с плохими фотоэлектрическими свойствами. Было проведено исследование для определения набора оптимальных физико-химических условий, которые создают прозрачный стабильный электролит для электроосаждения тонкопленочных полупроводников CdS при использовании солей CdCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в качестве источников кадмия и серы. Исследование показало, что электролиты, содержащие 0.10 моль/л CdCl_2 и 0.01 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в диапазоне pH 1.50-2.00 и при температуре 328 - 338К могут обеспечить прозрачные и стабильные электролиты для электроосаждения тонких пленок CdS [96]. Кроме того, результаты показали, что электрические, оптические, морфологические и структурные свойства слоев CdS, электроосажденных из электроли-

тов в указанных выше физико-химических условиях, были значительно лучше, чем пленки, полученные электроосаждением из мутных электролитических ванн, состав которых находится за пределами диапазона оптимальных условий. Полученные при таких условиях сульфиды кадмия (CdS) успешно использовались при изготовлении оконных материалов тонкопленочных солнечных элементов второго поколения, включая CdS/CdTe и CdS/CuInGaSe₂.

Гладкие и однородные наночастицы CdS были получены на подложках из оксида индия, легированного оловом (ITO), методом электроосаждения из смешанного раствора деионизированной воды и диметилсульфоксида (ДМСО), содержащего хлориды кадмия и серы [97]. Электроосаждение тонких пленок CdS проводилось в трехэлектродной ячейке, анодом служила платиновая фольга, в качестве электрода сравнения был выбран насыщенный каломельный электрод. Площадь пластинки из ITO составила 1 см × 2 см (ширина × длина). Наночастицы CdS были нанесены на поверхность ITO электродов методом циклической вольтамперометрии. Количество циклов при этом было равно 30. Циклические вольтамперные кривые снимались в диапазоне потенциалов от -0.8 до -0.2 В при температуре электролита ~ 328К. После электрохимического осаждения образцы были тщательно промыты дистиллированной водой и высушены при 333К в течение 4 ч в вакууме.

На рис. 3.4. приведены циклические вольтамперограммы, снятые в электролитах с объемным соотношением ДМСО (0, 20, 30, 40, 50%). Как показано на рис. 3.4., в интервале потенциалов от -0.2 до -0.75 В на поверхности катода ничего не происходит и на катодной кривой ток равен нулю. Когда потенциал поднимается выше -0.75 В, ток резко увеличивается. Это указывает на то, что на поверхности катода происходит осаждение. В результате электролиза происходит переход S в S²⁻, а Cd²⁺ в Cd, которые соединяясь, формируют

ядра CdS на поверхности ИТО. Общая реакция при совместном осаждении протекает имеет следующий вид (5):

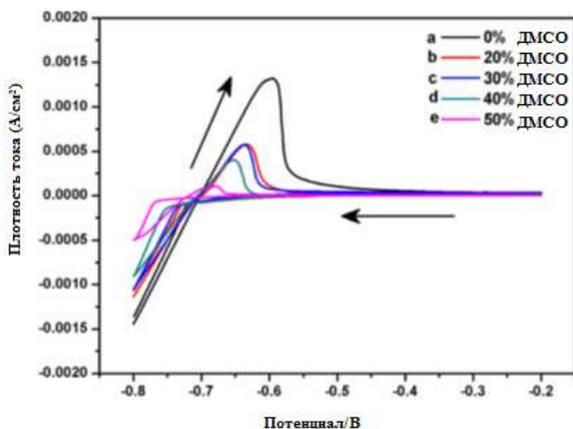


Рис. 3.4. Циклические вольтамперограммы, снятые в растворах с различной концентрацией ДМСО: (а) 0%, (б) 20%, (в) 30%, (г) 40%, (д) 50% [97].

На анодной составляющей циклической вольтамперограммы видимый анодный пик появляется при потенциале, соответствующем окислению Cd до Cd²⁺. Этот процесс выгоден для формирования гладкой и равномерной тонкой пленки CdS, т.к. на этом этапе происходит растворение избытков кадмия. Из рис. 3.4 (а–е) видно, что с увеличением содержания ДМСО пик катодного тока уменьшается, анодный пик смещается в отрицательную сторону, а высота его также уменьшается.

Авторы делают вывод, что при анодном ходе кривой растворяется не весь осажденный CdS, и при следующем цикле электроосаждение происходит на поверхности уже существующей пленки CdS, а не на ИТО. Таким образом, результаты показывают, что ДМСО играет важную роль в

формировании нанопленок CdS, влияя на зарождение и рост наночастиц. Структура и морфология образцов была исследована методами дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Фотоэлектрохимические исследования показали, что, тонкая пленка CdS, осажденная из электролита содержащего 30% ДМСО + 70% H₂O показали максимальные значения фототока разомкнутой цепи. Это объясняется лучшей дисперсностью нанесенных на поверхность ИТО наночастиц CdS, что способствует распространению и кинетическому разделению фотогенерированных зарядов. Делается вывод, что осажденные из растворов ДМСО гладкие однородные тонкие пленки CdS могут быть подходящим кандидатом для тонкопленочных солнечных элементов в реакции расщепления воды [97].

Ориентированные и высокоплотные наностержни CdS, успешно внедрены в поглощающие слои CdTe, путем гидротермального метода и электроосаждения [98]. Вначале базовый слой CdS был нанесен на хорошо очищенную поверхность электрода FTO гидротермальным методом из щелочного водного раствора, содержащего 20 мл 0.02M CdCl₂ × 2.5H₂O, 20 мл 0.5M KOH, 20 мл 1.5 M NH₄NO₃ и 20 мл 0.2 M тиомочевины (CH₄N₂S), общий объем раствора составил 80 мл. Осаждение было проведено в трехэлектродной ячейке при температуре 353K в течение 30 мин, в качестве рабочего электрода использовали подложку FTO с базовым слоем CdS, а в качестве анода пластину из инертного полированного графита, электродом сравнения служил х.с.э, После осаждения пленку очищали этанолом в ультразвуковой ванне в течение 30с, а затем промывали деионизированной водой. После покрытия подложек FTO базовым слоем CdS, на него электрохимически были осаждены тонкие пленки CdTe. Электролит содержал 0.01M CdSO₄, 0.003M Na₂TeO₃ и различные концентрации цетилтриметиламмоний-N-

бромиды, рН электролита регулировали добавлением разбавленного раствора H_2SO_4 , электроосаждение проводили при потенциале -0.8 В в течение 1.5 ч при комнатной температуре. После осаждения, эти образцы промывали деионизированной водой для удаления избытка теллурида с поверхности пленки, а затем высушивали в атмосфере азота. После этого на поверхность образцов CdS/CdTe наносился хлористый кадмий, толщиной 400 нм и затем образцы подвергались отжигу на воздухе при температур 693 К в течение 20 мин . В качестве нижнего контакта использовали Cu/Au . Были изучены структурные, оптические и электрические свойства этих образцов, результаты показали, что трехмерная гетероструктура обладает превосходными оптическими свойствами благодаря оптическому рассеиванию от массива наностержней. Кроме того, измерения фотоэлектрических свойств показывают, что эффективность преобразования энергии нового трехмерного гетеропереходного солнечного элемента увеличивается на 18.5% по сравнению со стандартным плоским гетеропереходным солнечным элементом. Наблюдаемое улучшение в основном связано со стехиометричностью гетероструктуры, которая обеспечивает улучшенную оптическую поглощающую способность и увеличивает реальную площадь поверхности. Этот метод представляет собой перспективную технику для крупномасштабного изготовления новых трехмерных гетероструктурных солнечных элементов [98].

Однородная композитная трубчатая структура CdS/TiO_2 была изготовлена в высокоупорядоченных массивах нанотрубок TiO_2 за очень короткий период времени ($\sim 90\text{ с}$) при комнатной температуре [99]. В начале процесса на подложку из оксида олова, легированного фтором (FTO) наносили покрытие из TiO_2 , после чего образцы отжигали в течение 1 часа при температур 773 К на воздухе. Затем подложки вертикально погружали в электролизер, содержащий 200 мл деионизированной воды, 0.3 М CdCl_2 и 0.06

М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, электролиз проводили при напряжениях в диапазоне от 1.5 до 2.5 В, температура электролита 323К, время электролиза 2 часа. Во время электролиза pH раствора поддерживали равным 3.0.

На рис. 3.5., показано изменение состава осажденных тонких пленок CdS в зависимости от величины приложенного напряжения и концентрации исходных компонентов в электролите для всех исследуемых образцов.

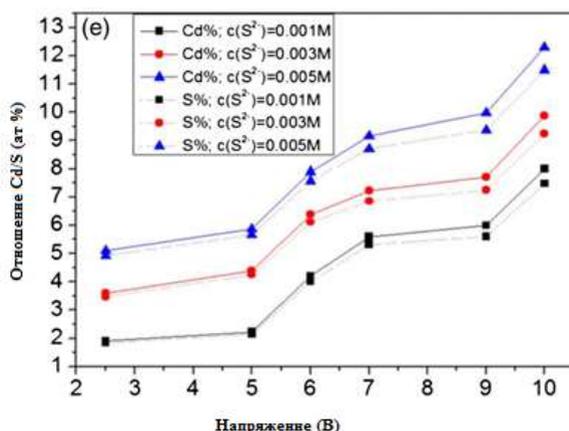


Рис. 3.5. Влияние концентрации исходных компонентов и приложенного напряжения на состав осажденных пленок CdS [99].

Концентрацию исходных компонентов Cd и S во всех экспериментах изменяли незначительно. При одной и той же концентрации исходных компонентов количество образующегося CdS с увеличением приложенного напряжения возрастало пропорционально. В то же время при одном и том же значении приложенного напряжения с увеличением концентрации исходных компонентов в электролите количество образовавшегося CdS также увеличивалось. Это наиболее очевидно наблюдается в области низких напряжений от 2.5 В до 5.0 В (см. рис. 3.5). При низких напряжении

ях отношение Cd/S в конечном продукте практически не зависело от величины прикладываемого напряжения, тогда как при напряжениях выше 5.0 В состав осадков сильно зависит от их значения. Следовательно, толщину и состав тонкой пленки CdS можно эффективно контролировать, меняя концентрацию исходных компонентов и величину приложенного напряжения. Полученная структура показала довольно широкий и объемный спектр поглощения света [99].

Работа [100] посвящена электроосаждению тонких слоев CdS на поверхности подложек из стекла, покрытого оксидом олова, легированного фтором (FTO) при различных скоростях перемешивания электролита, остальные параметры электроосаждения при этом оставались неизменными. Морфологические, электрические и оптические исследования свойств, слоев CdS, выращенных при различных скоростях перемешивания показали, что слои CdS хорошего качества осаждались при скорости перемешивания электролита около 60–125 об/мин. Качественные слои CdS осаждались при катодном потенциале -660 мВ относительно насыщенного каломельного электрода. Концентрации CdCl₂ и Na₂S₂O₃ в используемой ванне были равны 0.10 М и 0.01 М соответственно, температура электролита была равна 333К при рН электролита, равном 1.80.

В работе [101] предложена конструкция нового гибридного устройства, содержащего фотоэлемент и наноконденсатор, которые были расположены на обеих сторонах общей стеклянной подложки, а также представлена технологическая схема процесса изготовления этого устройства. Для реализации предложенного устройства анодным окислением в щавелевой кислоте были синтезированы наноструктуры ААО на основе тонкопленочной структуры стекло-ITO-Ti-Al и разработан метод электрохимического осаждения тонкой пленки CdS на поверхность стеклянной подложки, покрытой ITO методом магнетронного осаждения. Для осаждения тонких пленок CdS использовали электро-

лит, состоящий из 0.055M CdCl_2 и 0.19M элементарной серы, растворенной в 50 мл диметилсульфоксида (ДМСО). Тонкие пленки CdS были исследованы различными методами, такими как SEM, EDX, оптическое пропускание и рамановская спектроскопия. Оптический анализ образцов пленки CdS различной толщины, нанесенных на стекло в течение разного времени осаждения, был выполнен с использованием оптических спектров пропускания. Была определена ширина запрещенной зоны полученных образцов по формуле Таука, и величина ее составила 2.42 эВ.

Далее авторы предлагают способ изготовления нового единого гибридного устройства, где фотоэлемент и наноконденсатор были изготовлены одновременно на передней и задней сторонах общей стеклянной подложки.

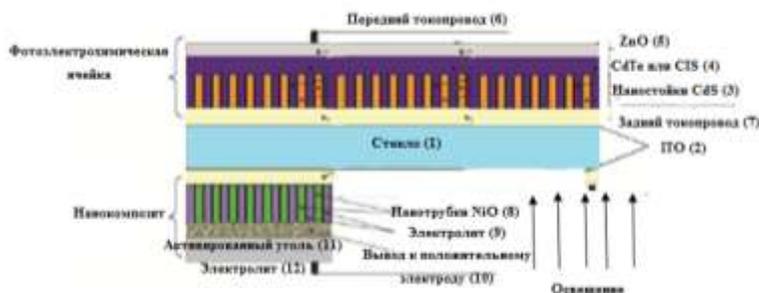


Рис. 3.6. Схема гибридного устройства.

Как показано, на рис. 3.6. это устройство содержит фотоэлемент и наноконденсатор, которые расположены на передней и задней сторонах общей стеклянной подложки (1), покрытых слоем ИТО (2). Часть фотоэлемента состоит из отдельно стоящих наностоек CdS (3), встроенных в тонкий слой CdTe или CIS (4), прозрачный передний слой ZnO (5), а также передний и задний токопроводы (6 и 7). Сторона конденсатора состоит из отдельно стоящих нанотрубок NiO (положительный электрод) (8), встроенных в электролит (9),

вывод к положительному электроду (10), активированный уголь (отрицательный электрод) (11) и электролит (12), пористый сепаратор между положительным и отрицательным электродами (13) и вывод (14) к отрицательному электроду. Блок-схема процедур изготовления устройства включает в себя следующие этапы 1-4, которые показаны на рис. 3.7.

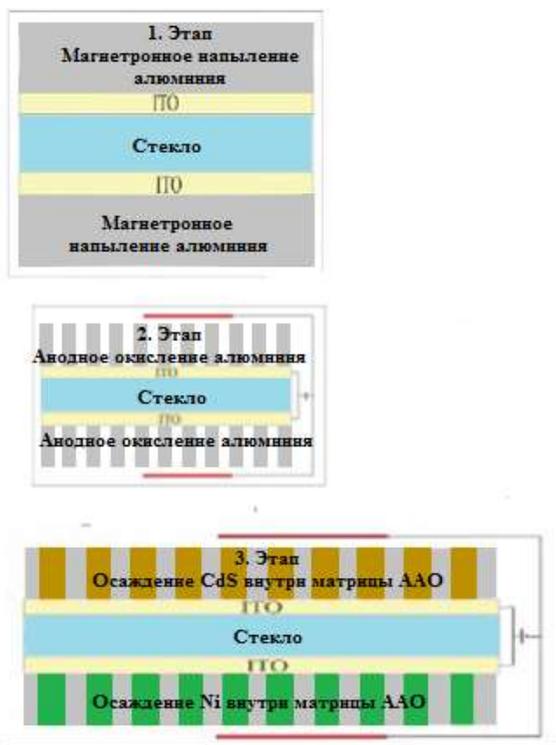


Рис. 3.7. Этапы изготовления гибридного устройства [101]

Этап 1: изготовление структуры Al-ITO-Glass-ITO-Al с обеих сторон стеклянной пластины методом магнетронного распыления.

Этап 2: Изготовление шаблонов ААО одновременно с обеих сторон стеклянного образца путем анодного окисления Al в щавелевой, фосфорной или серной кислотах в электрохимической ячейке. Для этого подложку с алюминиевым покрытием (анод) и инертный электрод (катод, например, Pt-сетка) помещают напротив друг друга в разбавленной кислоте и прикладывают постоянное электрическое напряжение от 25 до 200В к электродам для проведения процесса анодирования. Кислоту для проведения анодирования и величину прилагаемого напряжения меняют в зависимости от желаемого результата: размер пор и расстояние между ними. Поскольку ионы O^{2-} и OH^- диффундируют к поверхности Al создают фронт анодирования Al_2O_3 из-за высокого локального электрического поля и температуры, Al_2O_3 , образующийся в углублениях, растворяется, что приводит к образованию в процессе анодирования поровых каналов.

Когда анодирование достигает подложки, образуется тонкий перевернутый U-образный барьерный слой, который обычно намного тоньше, чем стенки пор ААО и погружение субстрата в разбавленную фосфорную кислоту легко растворяет барьерный слой, расширяя каналы пор одновременно обеспечивая возможность контакта с субстратом.

Этап 3: электрохимический рост наностержней CdS и нанотрубок Ni внутри матриц ААО; создание массива отдельно стоящих наночастиц CdS и Ni на передней и задней сторонах путем травления шаблонов ААО в 5 %-ном растворе NaOH с последующим отжигом всей структуры на воздухе при 723К;

Этап 4: Осаждение тонкой пленки *p*-CdTe или *p*-CuInGaSe толщиной около 2-5 мкм со стороны фотоэлемента либо методом магнетронного распыления, либо электрохимическим способом для встраивания наностолбинов CdS в слой абсорбера.

Таким образом, авторами разработано и сконструировано новое гибридное устройство, состоящее из наноструктурированного солнечного элемента и суперконденсатора, а

также представлена технологическая схема изготовления этого устройства [101].

CdS был синтезирован электрохимическим методом на многостенном углеродном нанотрубчатом пастовом электроде (MWCNPE) из водных электролитов, в потенциостатическом режиме при значении потенциала -0.75В по х.с.э [102]. Электролит содержал $0.1\text{М Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $0.01\text{М 3CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которые служили источниками серы и кадмия соответственно, продолжительность электролиза составила 2 часа, температура электролита 313К , pH электролита был равен 2.5, и значение ее поддерживалось добавлением в электролит разбавленной H_2SO_4 . Были сняты циклические поляризационные кривые осаждения, как отдельных компонентов сплава, так и кривые совместного осаждения кадмия с серой. Определены оптимальные условия электроосаждения кадмия с серой и предложен механизм их совместного осаждения.

На рис. 3.8. показаны циклические вольтамперограммы, снятые на электроде УНТ (углеродные нанотрубы CNT) из электролита: $0.01\text{М Cd}^{2+} + 0.1\text{М S}_2\text{O}_3^{2-}$ при pH=2.5, температуре 313К и скорости развертки потенциала 0.02 В/с . Первый катодный пик на кривой совместного электроосаждения появляется при потенциале $\sim -0.55\text{ В}$ и вероятнее всего относится к электровосстановлению коллоидной серы, которая в этих условиях образуется в результате диссоциации тиосульфата.

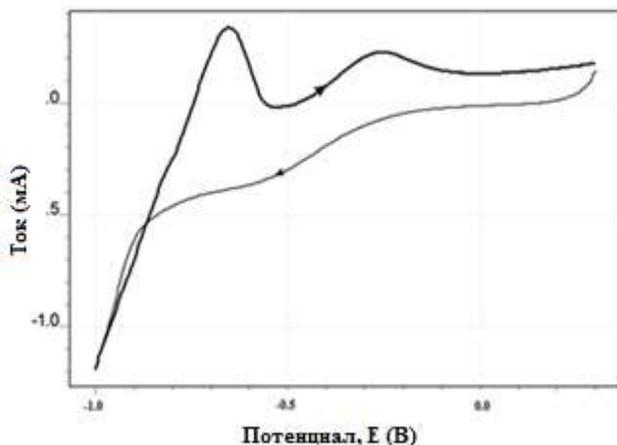
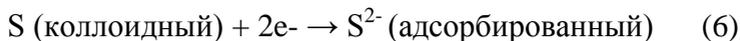


Рис. 3.8. Циклическая вольтамперограмма раствора, содержащего 0.01M Cd^{2+} + 0.1 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на УНТ-электроде при температуре 313К, скорость развертки потенциала 0.02 В/с, рН электролита 2.5 [102].

Эта реакция может быть описана уравнением (6).



При потенциале ~ -0.85 В появляется небольшой второй пик, который связан с совместным электроосаждением кадмия с серой с образованием CdS по реакции (7), что было подтверждено с помощью XRD;

Таким образом, можно утверждать, что совместное осаждение Cd с S происходит в интервале потенциалов $-0.75 > E > -0.85$ В. Исследования с помощью теста Мотта-Шотки показали, что электроосажденный CdS представляет собой полупроводник *n*-типа, была также определена концентрация доноров (ND), которая составила около $1.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [102].

Тонкие пленки CdS с чисто гексагональной кристаллической структурой были получены электрохимическим осаждением при постоянном потенциале -0.8 В по х.с.э. на по-

верхность подложки из никеля из водных электролитов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ как источники ионов серы и кадмия [103]. Электролиз проводили в течении 2 часов из электролита, содержащего $0.1\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0.01M Cd^{2+} и $0.1\text{M (NH}_2)_2\text{CS}$ в присутствии серной кислоты, которая поддерживала значение pH электролита равной 2.5, температура электролита была 313 К и электролиз проводили при перемешивании. Тиомочевина в электролите помимо того, что также была источником ионов серы, выполняла роль поверхностно активного вещества. Снятием циклических вольтамперометрических и хроноамперометрических кривых исследован механизм совместного осаждения тонких пленок CdS.

На рис. 3.9. показан циклическая вольтамперограмма никелевого электрода в растворе, состоящем из 0.01M Cd^{2+} $0.1\text{M S}_2\text{O}_3^{2-}$ при $\text{pH} = 2.5$ и при температуре 313 К. Такое поведение не совсем похоже на поведение, которое было получено на электродах из Pt и многостенных углеродных нанотрубках [104, 105].

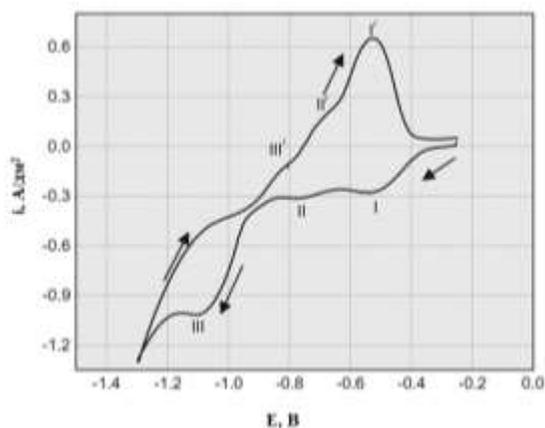


Рис. 3.9. Циклическая вольтамперограмма совместного осаждения Cd с S на Ni-электроде из электролита: $0.01\text{M Cd}^{2+} + 0.1\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 0.1\text{M (NH}_2)_2\text{CS}$, при $T = 313\text{K}$, $\text{pH} = 2.5$, $V = 0.02\text{ V/c}$, [103].

Следует отметить, что на рис. 3.9. видны три катодных пика. Первый катодный пик (I) появляется при потенциале около -0.54 В и объясняется электровосстановлением адсорбированной коллоидной серы, которая возникает в результате диссоциации тиосульфата. При этих условиях происходит превращение коллоидной серы в сульфид-ионы, которые могут адсорбироваться на поверхности никелевого электрода [106, 107]. Коллоидная сера может образоваться и из сероводорода, который является вторым продуктом диссоциации тиосульфата в кислых растворах. Второй катодный пик (II) появляется при потенциале около $-0,78$ В и соответствует образованию на поверхности электрода сульфида кадмия. Адсорбированные на поверхности электрода сульфид-ионы реагируют с ионами кадмия в растворе, в результате на поверхности электрода образуется сульфид кадмия, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Третий катодный пик (III) наблюдался при потенциале около -1.10 В. Этот пик соответствует образованию металлического кадмия Cd, свободные непрореагировавшие ионы Cd^{2+} разряжаются и адсорбируются на поверхности электрода, что также подтверждается рентгеноструктурным анализом. Данные XRD и EDX анализов показали, что полученные в этих условиях осадки CdS обладают гексагональной кристаллической структурой.

Все образцы были полупроводниками *n*-типа, а исследованием влияния температуры на удельное сопротивление пленок было установлено, что удельное сопротивление пленки с составом 74 мас.% Cd и 26 мас.% S, ниже, чем у пленки, которая содержит 54.3 мас.% Cd и 45.7 мас.% S. Это указывает на то, что пленка с содержанием кадмия 74 мас.% обладает кристаллической структурой. Был определен потенциал плоской зоны для пленок CdS и значение плотности носителей (ND), которая составила 10^{17} см⁻³. Полученные данные указывают на то, что осажденные в этих условиях тонкие пленки могут быть использованы как катализа-

торы при электролизе воды и как фотоаноды при изготовлении солнечных элементов [103].

В обзорной статье [104] обсуждались электрохимические методы осаждения CdS из различных сред: водных, неводных и ионных жидкостей. В обзоре рассматриваются все факторы, влияющие на электрохимическое осаждение тонких пленок начиная с влияния подложек и состава электролитов на свойства осаждаемых слоев, и далее рассматриваются основные факторы, влияющие на процесс электролиза. В число факторов, влияющих на свойства синтезируемых пленок, входят: температура, pH электролита, состав раствора, источники основных компонентов сплава, в данном случае серы и кадмия, комплексообразующие добавки и т.д. Правильный подбор всех этих факторов приводит к получению тонких пленок CdS заданного состава и с заданными свойствами в зависимости от области их применения. Были обнаружены общие закономерности при осаждении тонких пленок CdS, так, например, во всех электролитах при проведении электролиза при более отрицательных потенциалах пленки были обогащены кадмием. Также было обнаружено, что температура электролита значительно влияет на рост пленок, причем повышение температуры электролита приводит к увеличению скорости роста пленок, а также к осаждению пленок с гладкой поверхностью и с удовлетворительной адгезией с поверхностью подложки. При высоких значениях pH скорость осаждения снижается, а при более низком значении pH осаждаются пленки со смешанной фазой. Комплексообразующий агент в качестве добавки в ванне для электроосаждения обеспечивает хорошее сцепление тонких пленок CdS с подложкой. Размер и форма структуры электроосажденных пленок CdS зависит от концентрации ионов Cd^{2+} , температуры, состава и формы субстрата, потенциала осаждения, времени электролиза, pH электролита и расстояния между рабочим электродом и анодом.

Электрохимическое осаждение тонких пленок CdS проводили на поверхности никелевых электродов в потенциостатическом режиме при различных значениях потенциала осаждения [108]. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластинку, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (х.с.э.). Для поддержания значения температуры электролита постоянной использовали универсальный ультростатический термостат UTU-4, перемешивание электролита проводили с помощью магнитной мешалки. В состав электролита входили Na_2SO_3 , CdSO_4 , как источники ионов серы и кадмия соответственно, кроме того в электролит вводили Трилон-В и H_2SO_4 . Фазовый и морфологический состав пленок был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и рентгенофазовым анализом, который позволил определить фазовый состав осажденных тонких пленок. Был выявлен элементарный состав тонких пленок CdS, полученных при потенциалах -0.5 В и -0.7 В. Анализ состава образцов, осажденных при потенциале -0.70 В из электролитов с одинаковым составом, но с разным временем электролиза (180, 300 и 600 секунд) показывает, что толщина тонкой пленки и ее состав зависит от времени осаждения. При времени осаждения 180, 300 и 600 секунд содержание кадмия в тонких пленках было равно 63.2 %, 67.06 % и 76.24 % соответственно. Образцы CdS, полученные в течение 600 секунд были стехиометрического состава. Рентгенофазовый анализ пленок, полученных в этих условиях, показал, что помимо соединения CdS в состав пленок входят Cd и S свободной форме.

В работе [109] было обнаружено, что тонкие пленки электрохимически осажденных наноструктур CdS толщиной 200–500 нм прозрачны и поглощают свет с длиной волны от 450 нм до 800 нм. Электроосаждение CdS проводили на поверхности предварительно очищенных стеклянных предметных стекол, покрытых слоем ИТО. Электролит готовили растворением при температуре 423К в течение 1 часа

0.055M CdCl_2 и 0.19M элементарной серы в диметилсульфоксиде (ДМСО). Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 15 mA/cm^2 в течение 10–100 с. Расчетная скорость осаждения составила 30 нм/с. Толщину пленок регулировали изменением времени электролиза. После завершения процесса электроосаждения образцы промывали ацетоном и сушили в потоке азота. Затем образцы погружали в насыщенный раствор CdCl_2 в метаноле и отжигали в атмосфере газообразного аргона при температуре 673K в течение 10 минут. Микрофотография осажденных пленок, полученных на микроскопе SEM а также спектры EDX показали, что пленки CdS состоят их мелких зерен диаметром около 1.5-2 мкм. Толстые пленки имели глубокие трещины, которые были вызваны механическим напряжением на границе контакта пленки с подложкой.

Электрохимическое осаждение и исследование свойств тонких пленок нанокристаллитов CdS проведено в работе [110]. Электролит содержал 0.3M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.03M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 800 мл деионизированной воды, pH полученного электролита было равно 1.80 ± 0.02 . Осаждение проводили в двухэлектродной ячейке при комнатной температуре на поверхности электрода из стекла, покрытого оксидом олова, легированного фтором (FTO) и высокочистого углеродного стержня в качестве анода при различных потенциалах. По снятым вольтамперограммам определяли потенциал, при котором происходит совместное осаждение кадмия с серой. Рентгеноструктурные исследования показали, что пленки состоят из смешанных фаз гексагональных и кубических кристаллитов CdS с большим количеством внутренних деформаций. Отжиг после осаждения приводит к фазовому превращению и отожженные пленки состоят только из гексагональной кристаллической фазы, деформация и плотность дислокаций уменьшаются при одновременном увеличении размеров кристаллитов с 21.0 – 42.0 нм до 31.2 – 63.0 нм. Все осажденные пленки CdS были полупро-

водниками *n*-типа. Ширина запрещенной зоны отожженных пленок была равна 2.42 эВ.

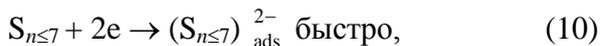
В обзорной статье [111] широко обсуждаются электрохимические методы осаждения тонких пленок CdS из водных, неводных и ионных электролитов, а также подложки, используемые при электроосаждении. Помимо этого сделан анализ влияния всех условий электроосаждения, включая температуру, pH электролита, состав растворов и источников основных компонентов сплава, в данном случае ионов серы и кадмия, которые приводят к электроосаждению CdS нужного состава, обладающих свойствами, необходимыми для использования их в различных устройствах.

Изучение механизма электроосаждения CdS из диэтиленгликолевых растворов, содержащих соли кадмия – Cd(ClO₄)₂ или CdCl₂, LiClO₄ и элементарную серу на поверхность Pt и Au электродов, было осуществлено в работе [112]. Показано, что осаждение чистого CdS происходит только в случае, когда равновесный потенциал системы Cd/Cd(II) становится более отрицательным (за счет комплексообразования), чем равновесный потенциал S₈.

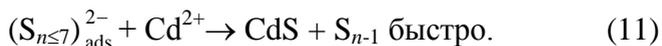
На основании циклических вольтамперных данных механизм осаждения CdS представлен в следующем виде:



Показано, что S₇ более активна, чем S₈, и она подвергается изменению по схеме:



Затем в результате взаимодействия адсорбированной серы с ионами кадмия происходит осаждение тонкой пленки CdS по реакции (11)



Скорость образования CdS сильно зависит от температуры раствора.

Анализируя вышеизложенные литературные данные можно сделать следующие выводы:

1. Морфология, структура, электрофизические свойства и фотоактивность халькогенидов кадмия сильно зависят от методов их получения.

2. После синтеза тонкие пленки халькогенидов подвергаются термической, химической или лазерной обработке в атмосфере воздуха или инертных газов. Свойства тонких пленок халькогенидов кадмия также сильно зависят от способов их обработки.

3. Цель, с которой халькогениды синтезированы, т.е. определение области их применения требует индивидуального подхода к методам синтеза и последующей обработки этих материалов.

Таким образом, используя данные, изложенные в монографии, можно выбрать наиболее приемлемый метод получения этих материалов, пригодных для изготовления новых оптоэлектронных устройств с широким спектром применения.

Литература

1. Kaviyarasu K., Manikandan E., Paulraj P., Mohamed S.B., Kennedy J. One dimensional well-aligned CdO nanocrystal by solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V.593. P.67–70.
2. Morales A.M., Lieber C.M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*. 1998. V.279. No 5348. P.208–211.
3. Kaviyarasu K., Manikandan E., Kennedy J., Jayachandran M. Quantum confinement and photoluminescence of well-aligned CdO nanofibers by a solvothermal route. *Materials Letters*. 2014. V.120. P.243–245.
4. Kalpana K., Selvaraj V. Thiourea assisted hydrothermal synthesis of ZnS/CdS/Ag₂S nanocatalysts for photocatalytic degradation of Congo red under direct sunlight illumination. *RSC Advances*. 2016. V.6. No 5. P.4227–4236.
5. Zhang B., Guo F., Yang L., Jia X., Liu B., Xie Z., Chen D., Lu H., Zhang R., Zheng Y. Shape-evolution control of hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ crystals via solvothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth*. 2017. V.459. P.167–172.
6. Zhang H., Yang D., Ma X. Synthesis of flower-like CdS nanostructures by organic-free hydrothermal process and their optical properties. *Materials Letters*. 2007. V.61. No 16. P.3507–3510.
7. Cui H.-N., Xi S.-Q. The fabrication of dipped CdS and sputtered ITO thin films for photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*. 1996. V.288. No 1–2. P.325–329.
8. Morales-Acevedo A. Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives. *Solar Energy*. 2006. V.80. No 6. P.675–681.
9. Orgassa K., Rau U., Nguyen Q., Werner Schock H., Werner J.H. Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2002. V.10. No 7. P.457–463.

10. Ezema F.I., Hile D.D., Ezugwu S.C., Osuji R.U., Asogwa P.U. Optical properties of CdS/CuS & CuS/CdS hetero-junction thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Journal of Ovonic Research*. 2010. V.6. No 3. P.99–104.
11. Courel M., Andrade-Arvizu J.A, Vigil-Galán O. Loss mechanisms influence on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ -based thin film solar cell performance. *Solid-State Electronics*. 2015. V.111. P.243–250.
12. Nazir A., Toma A., Shah N.A., Panaro S., Butt S., Sagar R. ur R., Raja W., Rasool K., Maqsood A. Effect of Ag doping on opto-electrical properties of CdS thin films for solar cell applications. *Journal of Alloys Compounds*. 2014. V.609. P.40–45.
13. Fatas E., Herrasti P., Arjona F., Camarero E.G., Leon M. Structural characterization and optical properties of CdS films grown by electrodeposition. *Journal of Materials Science Letters*. 1986. V.5. No 5. P.583–585.
14. Duan X., Huang Y., Agarwal R., Lieber C.M. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*. 2003. V.421. No 6920. P.241–245.
15. Kim W., Seol M., Kim H., Miller J.B., Gellman A.J., Yong K. Freestanding CdS nanotube films as efficient photoanodes for photoelectrochemical cells. *Journals of Materials Chemistry A*. 2013. V.1. No 34. P.9587.
16. Kaviyarasu K., Premanand D., Kennedy J., Manikandan E. Synthesis of Mg doped TiO_2 nanocrystals prepared by wet-chemical method: optical and microscopic studies. *International Journal of Nanoscience*. 2013. V.12. No 5. P.1350033.-1– 1350033.-6.
17. Peng Z.A., Peng X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *Journal of the American Chemical Society*. 2001. V.123. No 1. P.183–184.

18. Fang S., Sun M., Zhou Y., Liang Q., Li Z., Xu S. Solvothermal synthesis of CdS QDs/MWCNTs nanocomposites with high efficient photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V.656. P.771–776.
19. Jiang X., Chen F., Xu H., Yang L., Qiu W., Shi M., Wang M., Chen H. Template-free synthesis of vertically aligned CdS nanorods and its application in hybrid solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. V.94. No 2. P.338–344 .
20. Kaviyarasu K., Manikandan E., Maaza M. Synthesis of CdS flower-like hierarchical microspheres as electrode material for electrochemical performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V.648. P.559–563.
21. Zhang B., Jian J.K., Zheng Y., Sun Y., Chen Y., Cui L. Low temperature hydrothermal synthesis of CdS submicro- and microspheres self-assembled from nanoparticles. *Materials Letters*. 2008. V.62. No 12–13. P.1827–1830.
22. Li F., Wu S., Zhang L., Li Z. Ag nanoparticles decorated ZnO nanoarrays with enhanced surface-enhanced Raman scattering and field emission property. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. V.28. No 21. P.16233–16238.
23. Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass S.K., Kesavamoorthy R., Reddy G.L.N., Sundaravel B. Investigations on nitrogen ion implantation effects in vacuum evaporated CdS thin films using Raman scattering and X-ray diffraction studies. *Physica B*. 2001. V.304. No 1–4. P.175–180.
24. Kim D., Park Y., Kim M., Choi Y., Park Y.S., Lee J. Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications. *Materials Research Bulletin*. 2015. V.69. P.78–83.
25. Baykul M.C., Orhan N. Effect of seed layer on surface morphological, structural and optical properties of CdO thin

- films fabricated by an electrochemical deposition technique. *Solid-State Electronics*. 2014. V.101. P.29–32.
26. Murali K.R., Kumaresan S., Prince J.J. Brush electrodeposited CdS films on low temperature substrates. *Materials Letters*. 2007. V.61. No 13. P.2613–2615.
 27. Gibson P.N., Ozsan M.E., Lincot D., Cowachec P., Summa D. Modelling of the structure of CdS thin films. *Thin Solid Films*. 2000. V.361–362. P.34–40.
 28. Acharya K.P, Mahalingam K., Ullrich B. Structural, compositional, and optoelectronic properties of thin-film CdS on p-GaAs prepared by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*. 2010. V.518. P.1784–1787.
 29. Xie R., Su J., Li M., Guo L. Structural and photoelectrochemical properties of Cu-doped CdS thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Photoenergy*. 2013. P.1–7.
 30. Korake P.V., Achary S.N., Gupta N.M. Role of aliovalent cation doping in the activity of nanocrystalline CdS for visible-light-driven H₂ production from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. V.40. No 28. P.8695–8705.
 31. Chen X., Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V.130. No 15. P.5018–5019.
 32. Huang S., Lin Y., Yang J., Li X., Zhang J., Yu J., Shi H., Wang W., Yu Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of semiconductor by Ag doping and simultaneous deposition: the case of CdS. *RSC Advances*. 2013. V.3. No 43. P.20782–20792.
 33. Su J., Zhang T., Li Y., Chen Y., Liu M. Photocatalytic activities of copper doped cadmium sulfide microspheres prepared by a facile ultrasonic spray-pyrolysis method. *Molecules*. 2016. V.21. No 6. P.735–745.

34. About A.A., Mukherjee A., Revaprasadu N., Mohamed A.N., The effect of Cu-doping on CdS thin films deposited by the spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V.8. No 2. P.2021–2030.
35. Abe T., Kashiwaba Y., Baba M., Imai J., Sasaki H. XPS analysis of p-type Cu-doped CdS thin films. *Applied Surface Science*. 2001. V.175–176. P.549–554.
36. Memarian N., Rozati S., Concina I., Vomiero A. Deposition of nanostructured CdS thin films by thermal evaporation method: effect of substrate temperature. *Materials*. 2017. V.10. No 7. P.773–781.
37. Lee W.-J., Sharp J., Umana-Membreno G.A., Dell J., Faraoone L., Deposition heating effect on CdS thin films prepared by thermal evaporation for CdTe solar cells. 2014 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices. 2014.
38. Dharmadasa R., Dharmadasa I.M., Druffel T. Intense pulsed light sintering of electrodeposited CdS thin films. *Advanced Engineering Materials*. 2014. V.16. No 11. P.1351–1361.
39. Zhaoa Y., Yuana M., Chena Y., Huang a Y., Liana J., Caoa S., Lia H., Wu L. Size controllable preparation of sphere-based monolayer CdS thin films for white-light photodetectors. *Ceramics International*. 2018. V.44. No 2. P.2407–2412.
40. Zhong D., Cai B., Wang X., Yang Z., Xing Y., Miao S., Zhang W., Li C. Synthesis of oriented TiO₂ nanocones with fast charge transfer for perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2015. V.11. P.409–418.
41. Bai H., Guo F., Zhang B., Gai L., Guo R. One-step synthesis of high pure CdS nanofilms via hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V.29. No 11. P.9193–9199.
42. Junfeng Han, C.Spanheimer, G.Haindl, Ganhua Fu, V.Krishnakumar, J.Schaffner, Chunjie Fan, Zhao K., Klein A., Jaegermann W., Optimized chemical bath deposited

- CdS layers for the improvement of CdTe solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. V. 95. P. 816–820.
43. Kumar S, Sharma P., Sharma V., CdS nanofilms: Synthesis and the role of annealing on structural and optical properties. *Journal of Applied physics*. 2012. V.111. No 4. P.043519-1–04519-6.
 44. Moualkia H., Hariech S., Aida M.S. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 2009. V.518. No 4. P.1259–1262.
 45. Hariech S., Aida M.S., Bougdira J., Belmahi M., Medjahdi G., Genève D., Attaf N., Rinnert H. Cadmium sulfide thin films growth by chemical bath deposition. *Journal of Semiconductors*. 2018. V.39. No 3. P.034004-1–034004-7.
 46. Kumar S., Kumar S., Sharma P., Sharma V., Katyal S.C. CdS nanofilms: Effect of film thickness on morphology and optical band gap. *Journal of Applied Physics*. 2012. V.112. No 12. P.123512-1–123512-8.
 47. Kong L., Li J., Chen G., Zhu C., Liu W. A comparative study of thermal annealing effects under various atmospheres on nano-structured CdS thin films prepared by CBD. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. 573. P.112–117.
 48. Kong L.J., Mi W.P., Li L., Jiang Q.Y., Dong W.W. Comparative study of different cadmium salts on nano-structured CdS thin films prepared by CBD. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. V.599–601. P.36–39.
 49. Kumar S., Sharma P., Sharma V. CdS nanofilms: effect of deposition temperature on morphology and optical band gap. *Physica Scripta*. 2013. V.88. No 4. P.1–8.
 50. Raghad A.Al Aloosi., Hussein A.Jawad. Investigation of mechanical and non linear optical properties CdS nanofilm. *International Journal of Advanced Research in Education and Technology*. 2016. V.3. No 2. P.146–150.
 51. Samarasekara P. and Madushan P.A.S. Structural and electrical properties of CdS thin films spin coated on glass substrates. *Solid state Physics*. 2016. P.1–9.

52. Lee H., Jung G.-Y. UV curing nanoimprint lithography for uniform layers and minimized residual layers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. V.43. No 12. P.8369–8373.
53. Han K.-S., Hong S.-H., Lee H. Fabrication of complex nanoscale structures on various substrates. *Applied Physics Letters*. 2007. V.91. No 12. P.123118-1–123118-3.
54. George A., Khadar M.A. DC and photo current studies of electrodeposited PPy-CdS nanocomposite thin film. *International Journal for Innovative Research in Science and Technology*. 2017. V. 3. No 11. P.174–180.
55. Baranski A.S., Powcett W.R. The electrodeposition of metal chalcogenides, *Journal of the Electrochemical Society*. 1980. V.127. No 3. P.766–777.
56. Diso D.G., Muftah G.E.A., Patel V., Dharmadasaz I.M. Growth of CdS layers to develop all-electrodeposited CdS/CdTe thin-film solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010. V.157. No 6. P.H647–H651.
57. Takahashi M., Hasegawa S., Watanabe M., Miyuki T., Jkeda K. Preparation of CdS thin films by electrodeposition: Effect of colloidal sulfur particle stability on film composition. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002. V.32. No 4. P.359–367.
58. Roe David K., Li W., Gerischer H. Electrochemical deposition of cadmium sulphide from DMCO solution. *Journal of Electrochemical Society*. 1982. V. 136. No 2. P.323–337.
59. Marcov J., Valova E., Ilieva M., Kristev J. Structure and morphology of CdS thin films electrodeposited in fused salts. *Journal of Crystal Growth*. 1983. V.65. No 1–3. P.611–617.
60. Sharma S., Ashraf T., Murti R. Microstructural studies of electrodeposited cadmium sulphide thin layers. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 1984. V.22. No 2. P.122–123.

61. Bonlanger C., Benbrahim A., Lecwire J.M., Caracteristiques et limites de electrodeposition de films minces de CdS en miner DMCO. *Rew. Chim. Miner.* 1985. V.22. No 2. P.172–176.
62. Fatas E., Herrasti P., Garcia T., Arjona F., Garcia Camarero E. Morphology and properties of electrodeposited CdS films in non-aqueous solvents. *Materials Chemistry and Physics.* 1985. V.13. No 5. P.497–502.
63. Fatas E., Herrasti P., Arjona F., Garcia Camarero E., Medina J.A. Electrodeposition and characterization of CdS thin films on stainless steel and tin oxide substrates. *Journal of Electrochemical Acta.* 1987. V.32. No 3. P.139–148 .
64. Skompska M., Yackowska K. Cathodic deposition of CdS on Cd substrate and photoelectrochemical behavior of Cd/CdS electrode. *Pol. J. Chem.* 1988. V.62. No 7–12. P. 807–845.
65. Jayachandran M., Chockalingam M.J., Venkatesan V.K. Electrodeposition of CdS thin films from aqueous solution on Pt, Ti, Al and SnO₂ substrates. *Bull. Electrochem.* 1989. No 11. P.848–852.
66. Lokhande C.D., Bhosale C.H. Electrodeposition of CdS, Bi₂S₃ and CdBiS thin films and their photoelectrochemical properties. *Trans SAEST.* 1989. V.24. No 3. P.428–433.
67. Nishino J., Chatani S., Uotani Y., Nosaka Y. Electrodeposition method for controlled formation of CdS films from aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1999. V.473. No 1–2. P.217–222.
68. Preusser S., Cocivera M. Electrodeposition of CdS using nonaqueous triphenylstibine sulphide. *Solar Energy Materials.* 1987. V.15. No 3. P.175–187.
69. Preusser S., Cocivera M. Mechanism for the electrodeposition of CdS using triphenylstibine sulphide. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1988. V.252. No 1. P.139–149.

70. Lade S.J., Uplane M.D., Lokhande C.D. Studies on the electrodeposition of CdS films. *Materials Chemistry and Physics*. 1998. V.53. No 3. P.239–242.
71. Nel J.M., Gaigher H.L., Auert F.D. Microstructures of electrodeposited CdS layers. *Thin Solid Films*. 2003. V.436. No 2. P.186–195.
72. Dangsheng X., Dapeng Ch., Guolin G., Chongjian L. Electrochemistry preparation and characterization of CdS nanowire arrays. *Materials Science and Technology*. 1998. V.6. No 4. P.577–580.
73. Fu H., Liu H., Shen W., A composite CdS thin film/TiO₂ nanotube structure by ultrafast successive electrochemical deposition toward photovoltaic application. *Nanoscale Research Letters*. 2014. V.9. No 1. P.631–644.
74. Echendu O.K., Dejene F.B., Dharmadasa I.M., Eze F.C. Characteristics of nanocrystallite-CdS produced by low-cost electrochemical technique for thin film photovoltaic application: the influence of deposition voltage. *International Journal of Photoenergy*. 2017. P.1–13.
75. Sasikala G., Dhanasekara R., Subramanian C. Electrodeposition and optical characterization of CdS thin films on ITO-coated glass. *Thin Solid Films*. 1997. V.302. No 1–2. P.71–76.
76. Werta S.Z., Echendu O.K., Dejene F.B. Optical and morphological studies of electrodeposited CdS thin film grown at different deposition times from acetate precursor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019. V.8. No 2. P.P112–P118
77. Mahanama G.D.K., Madarasinghe D.A., Dharmaratna W.G.D., Jayasundara D. Optical and structural properties of CdS thin films prepared using electro-deposition technique. *Ruhuna Journal of Science*. 2018. V.9. No 1. P.57–63.
78. Kim Y., Jung J., Kim S., Chae W.-S. Cyclic voltammetric and chronoamperometric deposition of CdS. *Materials Transactions*. 2013. V.54. No 8. P.1467–1472.

79. Fathy M., Kashyout A.E.-H.B., Elyamny S., Roston G.D., Bishara A.A. Effect of CdCl_2 concentration and heat treatment on electrodeposited nano-crystalline CdS thin films from non aqueous solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. V.9. P.6155 – 6165
80. Alam A.E., Cranton W.M., Dharmadasa I.M. Electrodeposition of CdS thin-films from cadmium acetate and ammonium thiosulphate precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. V.30. No 5. P.4580–4589
81. Boosagulla D., Mandati S., Allikayala R., Sarada B.V. Room temperature pulse electrodeposition of CdS thin films for application in solar cells and photoelectrochemical cells. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V.7. No 8. P.P440-P446.
82. Salim H.I., Olusola O.I., Ojo A.A., Urasov K.A., Dergacheva M.B., Dharmadasa I.M. Electrodeposition and characterisation of CdS thin films using thiourea precursor for application in solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V.27. No 7. P.6786–6799.
83. Zarebska K., Skompska M. Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution-Investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique. *Electrochimica Acta*. 2011. V.56. No 16. P.5731–5739.
84. Dyrtrtova J.J., Sestakova I., Jakl M., Navratil T. Electrochemical detection of cadmium and lead complexes with low molecular weight organic acids. *Electroanalysis*. 2009. V.21. No 3–5. P.573–579.
85. Lay M.D., Stickney J.L. Electrodeposition of Au-Cd alloy nanostructures on Au(111). *Journal of American Chemical Society*. 2003. V.125. No 5. P.1352–1355.
86. Bouroushian M., in: F. Scholtz (Ed.). *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer. 2010. P.91.
87. Atapattu H.Y.R., De Silva D.S.M., Pathiratne K.A.S. Effect of thermal annealing on electrodeposited CdS and

- CdS/CdTe heterojunction. International Postgraduate Research Conference 2016 - University of Kelaniya.
88. Kumara W.G.C., Wijesundera R.P., Kaur N., Zappa D., Seneviratne V.A., Jayalath C.P., Dassanayake B.S. A comparative assessment: chemical bath deposited and electrodeposited CdS films. *International Journal of Electroactive Materials*. 2019. V.7. P.1–6.
 89. Chun S., Han K.S., Lee J.S., Lim H.J., Lee H., Kim D. Fabrication CdS thin film and nanostructure grown on transparent ITO electrode for solar cells. *Current Applied Physics*. 2010. V.10. No 2. P.S196–S200.
 90. De Alwis A.C.S., Atapatt H.Y.R., De Silva D.S.M. Influence of the type of conducting glass substrate on the properties of electrodeposited CdS and CdTe thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V. 29. No 14. P. 12419–12428.
 91. Echendu O.K., Mbamara U.S., Okeoma K.B., Iroegbu C., Madu C.A., Ndukwe C., Dharmadasa M. Effects of deposition time and post-deposition annealing on the physical and chemical properties of electrodeposited CdS thin films for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V.27. No 10. P.10180–10191.
 92. Yildirim A.K. Electrodeposition of CdS thin films under a magnetic field. *Materials and Technology*. 2018. V.52. No 5. P.667–672.
 93. Li L.-P., Liu M., Zhang W.-D. Electrodeposition of CdS onto BiVO₄ films with high photoelectrochemical performance. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. V.22. No 8. P.2569–2577.
 94. Lin Y.-J., You C.-F., Chang H.-C., Liu C.-J., Wu C.-A. Effects of sulfide treatment on the photoluminescent and structural properties of electrodeposited CdS films. *Journal of Luminescence*. 2015. V.158. P.407–411.
 95. Neto S.Y., Souto D.E.P., de Andrade H.M., de Cássia Silva Luz R., Kubota L. T., Damos F.S. Visible LED light driven

- photoelectroanalytical detection of antibodies of visceral leishmaniasis based on electrodeposited CdS film sensitized with Au nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. V.256. P.682–690.
96. Atapattu H.Y.R., de Silva D.S.M., Pathiratne K.A.S., Olusola O.I., Dharmadasa I.M. Necessity and relevance of precipitate free clear electrolytes for electrodeposition of CdS semiconductor materials with enhanced photovoltaic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. V.28. No 24. P.18592–18602.
 97. Shen Q., Xue J., Liu X., Jia H., Yang Xu., Xu B. The influence of DMSO on the formation and photoelectrochemical properties of CdS thin films by electrodeposition method. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2017. V.21. No 1. P.19–26.
 98. Yin G., Sun M., Liu Y., Sun Y., Zhou T., Liu Bo. Performance improvement in three-dimensional heterojunction solar cells by embedding CdS nanorod arrays in CdTe absorbing layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. V.159. P. 418–426.
 99. Fu H., Liu H., Shen W. A composite CdS thin film/TiO₂ nanotube structure by ultrafast successive electrochemical deposition toward photovoltaic application. *Nanoscale Research Letters*. 2014. V.9. No 631.
 100. Atapattu H.Y.R., De Silva D.S.M., Pathiratne K.A.S., Dharmadasa I.M. Effect of stirring rate of electrolyte on properties of electrodeposited CdS layers. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2016. V.27. No 5. P.5415–5421.
 101. Eminov Sh.O., Tagiyev D.B., Aliyev A.Sh., Jalilova Kh.D., Hasanov I.S., Ismayilov N.J., Rajabli A.A., Mamedova G.Kh., Guliyev J.A., Gurbanov I.I. Nanostructured hybrid of photovoltaic solar cell and supercapacitor. 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition At:

- Hamburg, Germany. Vol.: the Conference Proceedings of the EU PVSEC, 2015. P.1235–1237.
102. El-rouby M., Aliyev A.Sh. Electrochemical synthesis of CdS on multi walled carbon nanotubes paste electrode. *Advanced Materials Research*. 2013. V.787. P.417–422.
 103. El-rouby M., Aliyev A.Sh. Electrical, electrochemical and photo-electrochemical studies on the electrodeposited n-type semiconductor hexagonal crystalline CdS thin film on nickel substrate. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2014. V.25. No 12. P.5618–5629.
 104. El-rouby M., Aliyev A.Sh., Electrochemical Synthesis of CdS on multi Walled Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Adv. Mater.* 2013. Res. 787. P.417-422.
 105. Aliyev A.Sh., El-rouby M. Electrochemical studies on the cathodic electrodeposition of n-type semiconductor CdS thin film from thiosulfate acidic aqueous solution. *International Journal of Thin Films Science and Technology*. 2013. V.2. No 3. P.195–205.
 106. El-rouby M., Aliyev A.Sh., Effect of temperature, pH, Concentration and Scan Rate on the Electroreduction Behavior of Thiosulfate Anion on Platinum Electrode in Aqueous Solution. *Casp. J. Appl. Sci. Res.* 2013. V.2. No 7. P.18-25
 107. Aliyev A.Sh., El-rouby M., Abbasov M.T., Suleymanov A.S., Electrochemical Reduction Studies on the Behavior of Thiosulfate on Multi Walled Carbon Nano Tubes Paste Electrode. *Nanosci. Nanotechnol Int. J.* 2013. V.3. No 3. P.60-64.
 108. Əliyev A.Ş., Eminov Ş.O., Sultanova N.Ş., Məcidzadə V.A., Quliyev C.A., Cəlilova X.D., Tağıyev D.B. Nikel elektrodalarda CdS nazik təbəqələrinin elektrokimyəvi yolla alınması və morfolojiyasının tədqiqi. *Chemical Problems*. 2016. No 2. S.139–145.
 109. Aliyev A.Sh., Soltanova N.Sh., Guliyev J.A., Jalilova Kh.D., Ismayilov N.J., Hasanov I.S., Rajabli A.A.,

- Mamedova G.Kh., Gurbanov I.I., El-rouby M., Eminov Sh.O., Tagiyev D.B. Photo and electrical peculiarities of the nanostructured glass/ITO/AAO and glass/ITO/CdS systems. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2016. V.27. No 9. P.9853–9860.
110. Echendu O.K., Dejene F.B., Dharmadasa I.M., Eze F.C. Characteristics of nanocrystallite-CdS produced by low-cost electrochemical technique for thin film photovoltaic application: the influence of deposition voltage. *International Journal of Photoenergy*. 2017. P.1–13.
111. Mammadov M.N., Aliyev A.Sh., El-rouby M. Electrodeposition of cadmium sulfide. *International Journal of Thin Films Science and Technology*. 2012. V.1. No 2. P.43–53.
112. Baranski A.S., Fawcett W.R. The mechanism of electro-deposition of cadmium sulphide on inert electrodes from diethylene glycol solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1984. v. 131. No 11. p. 2509–2514.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
ГЛАВА I. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО– ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	6
1.1. Термические методы осаждения	7
1.2. Химические методы осаждения	13
1.3. Электрохимические методы осаждения	18
1.4. Магнетронные методы осаждения	49
1.5. Свойства осажденных тонких пленок	54
Литература	74
ГЛАВА II. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО– ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	93
2.1. Термические методы осаждения	94
2.2. Химические методы осаждения	103
2.3. Электрохимические методы осаждения	119
2.4. Свойства электроосажденных тонких пленок	172
Литература	176
ГЛАВА III. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛФИДА КАДМИЯ И ИХ ФИЗИКО– ХИМИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	191
3.1. Термические методы осаждения	192
3.2. Химические методы осаждения	199
3.3. Электрохимические методы осаждения	207
Литература	258



Директор издательства: **Сабухи Гахраманов**
Компьютерное оформление: **Рена Сеид-Рзаева**
Художественное оформление: **Шалаля Меммед**

Формат: 60x84 ¹/₁₆

Объем: 17 п.л.

Тираж: 300

Адрес: г. Баку, ул. Истиглалийат 28