**Охремчук Євген Володимирович. Електрохімічне одержання напівпровідникових плівок CdS і CdTe : Дис... канд. наук: 05.17.03 - 2009.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Охремчук Є.В. Електрохімічне одержання напівпровідникових плівок CdS і CdTe.** – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008.  Дисертація присвячена розробленню теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного одержання тонких полікристалічних плівок напівпровідникових сполук CdS і CdTe. Досліджено нові напрямки електрохімічного синтезу тонких плівок CdS і CdTe із електролітів на основі неводного органічного апротонного розчинника, зокрема диметилсульфоксиду (ДМСО). Встановлена можливість формування сполуки CdS як конверсійного покриття на аноді з ДМСО розчинів Na2S. Визначено оптимальні параметри електролізу та фотоелектричні показники отримуваних плівок. Запропоновано новий метод електрохімічного отримання CdTe, який базується на пошаровому осадженні окремих компонентів (кадмію і телуру) сполуки з ДМСО розчинів, висока ефективність якого обґрунтована теоретично і підтверджена практично. Синтезовані таким способом плівки CdTe відзначаються високим ступенем стехіометричності та фазової однорідності.  Встановлено, що у ДМСО розчинах CdCl2 в широкому діапазоні концентрацій і температур не вдається отримати рівномірні, гладкі осади кадмію за стаціонарного електролізу. Було запропоновано і досліджено використання нестаціонарного (імпульсного) режиму електролізу, в результаті чого отримано рівномірні дрібнокристалічні гладкі покриття кадмію. Одержані закономірності, положення тощо електрохімічного осадження телуру у розчинах TeCl4 на основі різних апротонних розчинників, дали змогу визначити умови, за яких отримують різні типи осадів (порошкоподібні, гладкі та блискучі). Результати цих досліджень захищені патентом України на корисну модель. Запропоновано принципову технологічну схему та визначено оптимальні технологічні режими процесу електрохімічного синтезу напівпровідникових полікристалічних плівок CdS, CdTe і системи CdS/CdTe. | |
| |  | | --- | | У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, що заключається у розробленні теоретичних основ і технологічних засад одержання тонких полікристалічних плівок CdS, CdTe та системи CdS/CdTe електрохімічним способом як оптично активних елементів у приладах конверсії сонячної енергії.   1. Широке використання практично необмеженої енергії сонячного випромінювання для одержання електричної і теплової форм енергії значною мірою визначається науково-технічним прогресом у технології засобів його вловлювання і, особливо, перетворення, оскільки наявні фотоелектроперетворювачі (ФЕП) на основі монокристалічного силіцію є надзвичайно дорогими, що зумовлює низьку конкурентноспроможність одержаної енергії. Тому актуальним і важливим є розроблення інших, економічно доцільніших технологій напівпровідникових сполук. 2. Серед напівпровідникових матеріалів, придатних для виготовлення ФЕП, потреб електроніки тощо, великий інтерес представляють сполуки групи АІІВVI і, зокрема, CdS і CdTe, однак наявним методам їх виробництва притаманна низка недоліків, що зумовлює необхідність їх удосконалення та інтенсифікації. Перспективним шляхом досягнення зазначеного є застосування електрохімічного способу формування напівпровідникових плівок із апротонних органічних розчинів відповідних солей (Na2S, CdCl2, TeCl4). 3. Із водних розчинів Na2S анодним сульфідуванням кадмію одержати полікристалічні плівки CdS з високими електрофізичними характеристиками практично неможливо, оскільки продукти дисоціації і гідролізу солі зумовлюють перебіг побічних реакцій і забруднення плівок. Запобігти зазначеним процесам можна, замінивши водне середовище на неводне, зокрема, органічне апротонне. 4. У ДМСО розчинах на аноді, за концентрації Na2S 0,85…1,1 М, температури 308…313 К, потенціалу сульфідування -0,15…-0,1 В, тривалості електролізу 1…2 хв (оптимальні технологічні параметри) формуються рівномірні, практично непоруваті плівки CdS із високими фотоелектричними параметрами. Разом з тим, плівки “старіють” в часі, що проявляється у погіршенні їх електрофізичних показників. Термічне оброблення плівок протягом однієї години, за 473 К забезпечує підвищення напруги холостого ходу майже вдвічі і струму короткого замикання – 3…3,5 разів (Uxx = 0,4...0,5 В, ікз = 13...17 мА/дм2), що є наслідком перекристалізації CdS. 5. З 0,01...0,1 М ДМСО розчинів TeCl4, змінюючи потенціал осадження, на графіті можна одержувати осади телуру двох типів: компактні (гладкі до потенціалів -0,65 В, блискучі – -0,75…-1,1 В) зі структурними елементами у вигляді стовпчиків з трикутним січенням; дисперсні, агломерати яких утворені з кристалітів пластинчастої структури (за потенціалів, вищих -1,25 В). Анодне розчинення телуру у ДМСО розчинах TеCl4 відбувається рівномірно, без накопичення анодних продуктів на поверхні, що дає змогу використовувати розчинні аноди під час осадження телурових плівок. Рекомендованими умовами катодного осадження плівкових осадів телуру є: 0,045…0,055 М TеCl4, температура 308…315 К, катодний потенціал -0,7…-1,0 В. 6. Морфологія осадів телуру залежить від типу апротонного розчинника: чим вищі його електродонорні властивості, тим менші розміри структурних складових осаду й, відповідно, більша щільність катодних плівок. З ДМСО розчинів формуються як гладкі, так і блискучі плівки; з ДМФ – лише гладкі, а з АН розчинів характерним є утворення голчастих кристалів з тонкими (~0,2...0,5 мкм) і довгими (до 3,0 мкм) голками, що призводить до формування покривів з оксамитовою поверхнею. 7. За рахунок катодної поляризації у 0,1…1,0 М ДМСО розчинах CdCl2 активне відновлення кадмію відбувається за потенціалів, що перевищують рівноважний приблизно на один вольт. Формування осадів кадмію відбувається не на всій поверхні підкладки. Одержання однорідного за дисперсністю та розмірами зерен монолітного катодного кадмію можна досягти застосуванням імпульсного режиму електролізу, варіювання параметрами якого дає змогу змінювати якісні властивості осадів. Оптимальне співвідношення тривалостей імпульс/пауза становить 1/100. За такого режиму формуються компактні покриття з розмірами кристалітів у 2…4 рази меншими, порівняно зі стаціонарним електролізом (за однакових значень потенціалу). Рекомендованими умовами осадження рівномірних плівок кадмію є: концентрація CdCl2 0,45…0,55 М, температура 308…318 К, потенціал -2,0 В, тривалість імпульсу 0,01, паузи – 1,0 с. 8. Запропонований перспективний метод формування тонких полікристалічних плівок CdTe, який заключається у пошаровому осадженні індивідуальних металів із окремих ДМСО розчинів їх солей, дає змогу одержувати плівки заданої товщини і високим ступенем стехіометричності, використовувати прості розчинні аноди (відповідно кадмій чи телур) замість комбінованих. 9. Розроблений технологічний процес електрохімічного формування напів-провідникових плівок CdS, CdTe та системи CdS/CdTe є простим, ефективним та екологічно завершеним, оскільки дає змогу одночасно отримувати три види плівок напівпровідникових сполук (CdS, CdTe та CdS/CdTe), передбачає використання стандартного обладнання, замкнутих циклів технологічних розчинів і теплових потоків. 10. Позитивні результати вимірювання електрофізичних показників полі-кристалічних плівок CdS на базі лабораторії електрофізичних вимірювань НВП ТзОВ “Стеліт” (м. Львів) у дослідно-промислових умовах стали підставою рекомендувати їх для використання у приладах конверсії сонячного випромі-нювання. | |