

УДК 539.23; 621.315.592

В.В. Кусьнеж

### Одержання, фізичні властивості плівок і кластерів CdS та структури на їх основі

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна*

Розроблено технологію електрохімічного осадження тонких плівок CdS. Показано, що цей метод дозволяє одержувати напівпровідникові тонкі плівки CdS стехіометричного складу і заданої товщини на великих площах електрода при  $T < 373$  К. Показано можливість фотоперетворення в структурах з бар'єром Шотткі на плівках CdS. Уперше створено електролітичні сонячні елементи з великими площами на основі електроліту у формі гелю з розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS заданої товщини з водних розчинів солей кадмію при  $T < 373$  К. Встановлено, що метод ХПО дозволяє одержувати тонкі (від 30 до 100 нм) суцільні, полікристалічні, близького до стехіометричного складу плівки CdS. Показано можливість створення фотоперетворюючих пристроїв великої площі на основі гетеро-переходів *n*-CdS/*p*-CdTe.

Уперше комбінацією методів прищепленої від поверхні полімеризації і йонного обміну одержані полімерні пари з вбудованими кластерами CdS. За теоретичною залежністю ширини забороненої зони кластерів CdS від їх розмірів визначено розміри кластерів (2,9–4,7 нм). Установлено, що використання шару з гідрофільними і гідрофобними ділянками в полімерній матриці приводить до формування чутливих до впливу сірковмісної атмосфери кластерів.

**Ключові слова:** кадмію сульфід, тонкі плівки, кластери, електрохімічне осадження, хемічне поверхневе осадження, фотоперетворюючі структури.

V.V. Kusnezh

### CdS Thin Films and Clusters Fabrication, Physical Properties and Structures based thereon

*Lviv Polytechnic National University,  
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The technology of cadmium sulfide electrochemical deposition on cadmium substrates from  $\text{Na}_2\text{S}$  aqueous solutions at  $< 373$  K was developed. The influence of large area substrate – anode on physical properties of CdS film was investigated. As a substrate the metallurgical Cd, covered by cadmium foil of Cu, Ni was used. For the control of CdS film parameters depending on technological conditions of synthesis the heterocontacts CdS/protein, Cd/protein, CdS/ $\text{H}_2\text{O}$  were created and their physical properties were studied. The photovoltaic effect in the fabricated heterostructures (Ag, In)/CdS of small and ITO/Protein/CdS, ITO/gel/CdS large areas is studied. For the first time application of gel on  $\text{Na}_2\text{S}$  aqueous solution basis was studied for the large area ITO/gel/CdS electrolyte solar cell fabrication. The gel was used for better cellapsulation.

The technology of chemical surface deposition (CSD) from aqueous solution of large area CdS thin films deposition on glass, ITO coated glass and CdTe substrates at  $< 373$  K was developed. The influence of aqueous solution of cadmium salt  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  on the deposited CdS thin film properties was investigated. The CdS films with thicknesses of 30–100 nm exhibit negligible occurrence of pinholes and particulates ( $10^6$ – $10^7$   $\text{cm}^{-2}$ ), making CSD films suitable for window layer in solar cell. The optical and structural properties of CdS films on different substrates were investigated. The *n*-CdS thin films were deposited on pretreated *p*-CdTe monocrystalline substrates by CSD. The high value of *n*-CdS/*p*-CdTe heterostructure photoconversion was provided by CdS deposition method. The possibility of *n*-CdS/*p*-CdTe thin film solar cell fabrication by CSD method was demonstrated.

The CdS ordered clusters embedded into thin polymer layers grafted to solid surface has been obtained and characterized by UV-visible spectroscopy (UV), scanning electron microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXRS). The process involves several successive stages, namely: spin-coating of a peroxide oligomer on solid surface; melting and curing of the peroxide oligomer layer; formation of polymer brushes at the modified surface via graft polymerization of acrylic acid (AA) or graft polymerization of styrene (St) followed by AA; saturation of the grafted polymer layers with Cd<sup>2+</sup> ions followed by formation of CdS clusters by treatment of such layers with H<sub>2</sub>S. The sizes  $d=2,9-4,7$  nm of CdS cluster were determined from the gap variation with sizes in semiconductor clusters due to quantum confinement. The sulfur atmosphere sensitive clusters were formed by the use of unsegregated layer with hydrophilic and hydrophobic areas in the polymeric matrix. The investigation of samples optical properties confirms formation of several cluster groups with different sizes and different sensitivity to sulfur vapour depending on polymer matrix composition.

**Key words:** cadmium sulfide, thin film, cluster, electrochemical deposition, chemical surface deposition, photoconverter.

*Стаття постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.*

## Вступ

Увага до технології виготовлення плівок напівпровідникових сполук зумовлена їх широким практичним застосуванням. Тонкі напівпровідникові плівки один із основних елементів перетворювачів сонячної енергії, детекторів випромінювання різного діапазону електромагнітних хвиль та сенсорів.

Тонкоплівкові сонячні елементи на основі гетеропереходів CdTe/CdS та Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>/CdS належать до одних із найперспективніших з погляду їх застосування для перетворення сонячної енергії в електричну в елементах з великими площами у наземних умовах. Однак, для реалізації масового використання, при малих витратах таких сонячних елементів необхідно розв'язати низку проблем. Збільшити напругу неробочого (холостого) ходу та струму короткого замикання у поодинокому сонячному елементі, збільшити ККД, зменшити потенційну шкідливість технології виготовлення та експлуатації для навколишнього середовища та кінцеву вартість.

У сонячних елементах на основі гетеропереходів CdTe/CdS та Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>/CdS плівка CdS виконує подвійну функцію: прозорого шару – оптичного вікна та напівпровідника *n*-типу провідності, що бере участь у формуванні *p-n*-переходу. Основні проблеми, що пов'язані з технологією осадження плівок CdS, досягнення їх однорідності на великих площах, зі стехіометрією та з відтворюваністю результатів, збереженням електричної однорідності, потребують розв'язання.

Із огляду літературних джерел інформації щодо методів та технологічних умов отримання тонких плівок кадмію сульфідів та використанням плівок CdS у напівпровідникових гетероструктурах (ГС) витікає, що ГС на основі CdS можна розглядати не лише як зручний об'єкт для дослідження явищ, які відбуваються в гетеропереходах (ГП), але й з погляду їх використання в наземних дешевих фотоелектричних перетворювачах

сонячної енергії. Короткий огляд щодо використання плівок CdS для створення сонячних елементів (СЕ) від перших елементів з ККД 1 % до сучасних з понад 16 %, виявив значне сповільнення росту їх ефективності останніми роками. Теоретично можливі ККД (понад 30 %) СЕ на основі ГП з CdS залишаються поза межами досяжності їх практичної реалізації. Основні дослідження у напрямку збільшення ефективності фотоперетворення спрямовані на матеріали CdTe, Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>, що виконують функцію поглинання фотонів в ГП СЕ. Вплив плівок CdS, що виконують функцію прозорого шару в ГП СЕ, на ефективність фотоперетворення практично повністю залишився поза увагою дослідників.

**Робота присвячена пошуку нових підходів** до одержання плівок напівпровідникових матеріалів, зокрема, плівок CdS та органічних плівок із кластерами CdS, які дали б змогу розв'язати проблеми зменшення вартості сонячних елементів, збільшення їх площі, комплексного дослідження властивостей напівпровідникових матеріалів плівкового типу і структур на їх основі, залученню нових методів для їх реалізації. Основний акцент зроблено на залученні хемічного та електрохемічного методів для створення плівок напівпровідникових матеріалів та контрольованих хемічних реакцій для створення полімерних матриць із напівпровідниковими кластерами CdS.

**Мета роботи** полягала в одержанні тонких плівок (~ 100 нм) і кластерів (діаметром ~ 4 нм) CdS методами хемічного поверхневого і електрохемічного осадження та методом контрольованих хемічних реакцій, дослідження фізичних процесів, які визначають властивості плівок та параметри фотоперетворюючих структур на їх основі.

**Для досягнення цієї мети вирішувалися такі основні завдання:**

- розробка технології електрохемічного осадження плівок напівпровідникових плівок CdS із водних розчинів на тверді та гнучкі підкладки при  $T < 373$  К;

- розробка технології хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS із водних розчинів солей кадмію на: скло, ІТО/скло, поверхню (110) CdTe;

- дослідження впливу природи солі кадмію ( $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ) та умов осадження на товщину, структуру, склад та оптичні властивості плівок CdS;

- створення гетероструктур CdS/CdTe на монокристалічних підкладках CdTe, бар'єрних структур Ni/CdS та дослідження їх електрофізичних властивостей;

- виготовлення поверхнево-бар'єрних структур на основі електрохемічно осаджених плівок CdS та дослідження їх фотоперетворювальних властивостей;

- дослідження впливу будови полімерної плівки на фізичні властивості кластерів CdS, вбудованих у їх матрицю;

- створення гетероконтакту (ГК) плівка CdS/природній білок, дослідження його електрофізичних властивостей.

**Об'єкт дослідження** – процеси синтезу хемічними та електрохемічним методами тонких плівок та кластерів напівпровідникових сполук, реалізації структур на їх основі.

**Предмет дослідження** – одержані хемічним та електрохемічним методами тонкі плівки і кластери напівпровідникової сполуки CdS, фізичні властивості та структури на їх основі.

## I. Експериментальна частина

**1.1. Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань використана технологія електрохемічного осадження та хемічного поверхневого осадження плівок CdS із водних розчинів трьох солей кадмію, вбудовані у полімерну матрицю, нанокластери CdS. Використано комплекс таких методів: структуру плівок оцінювали методами електронної мікроскопії (топология, аналіз складу), атомно-силової мікроскопії та X-променевої дифрактометрії. Спектральні залежності оптичних параметрів плівок та кластерів досліджували за допомогою спектрофотометрів. Електричні параметри вимірювали за допомогою комп'ютернокерованих вимірних комплексів та імпедансного спектрометра. Плівки відпалювали у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па, а також у середовищах кисню, аргону, кадмію хлориду за температур 700–750 К. Комп'ютерне моделювання та опрацювання результатів експериментів здійснювали за допомогою прикладних математичних програм.

**1.2. Методики експериментального дослідження структури плівок та фотоелектричних властивостей структур, створених на їх основі.** Методики деталізують методи дослідження морфології поверхні, складу, структури, оптичних властивостей плівок та електричних властивостей

структур, створених на їх основі. Описані вихідні матеріали, методика підготовки поверхні підкладок та створення електричних контактів до структур на основі плівок.

Для виготовлення підкладок, які застосовувались при нарощуванні плівок CdS, використовували монокристали CdTe, скляні та покриті ІТО скляні платівки, кадмієві прямокутні бруски та циліндри, тонкі кадмієві плівки, електрохемічно осаджені на гнучку нікелеву фольгу та посрібнену кераміку. На першому етапі підготовки підкладки механічно полірували абразивними порошками з послідовним зменшенням розмірів зерен порошку. Наступним етапом було хемічне травлення для зняття шару порушеної структури поверхні підкладки. Використано 10 %-вий розчин бром у метанолі та розчини неорганічних кислот. Скло, покрите ІТО, перед використанням знежирювали. Перед осадженням плівок на скляні платівки хемічно стравлювали їх поверхню сумішню кислот. Для вирішення поставлених завдань виготовлялися омичні та бар'єрні контакти до напівпровідникових плівок *n*-CdS, та монокристалів *n*-CdS, *p*-CdTe. Вибрані матеріали для контактів та методи їх створення: термічне напилення, магнетронне напилення, хемічне та електрохемічне осадження. Плівки відпалювали у вакуумі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  Па, а також у середовищах кисню, аргону, кадмію, кадмію хлориду за температур 550–750 К. Структуру плівок контролювали методами електронної (PEMMA-102-02, PEM-106I "Селмі"; JSM 6490LV "Jeol") та атомно-силової мікроскопії (Cervantes AFM System), X-променевої дифрактометрії (HZG-4A). Оптичні властивості плівок досліджували за допомогою спектрофотометрів Specord 400 та МДР-23. Товщину плівок досліджували за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М. У роботі вимірювали темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), вольт-фарадні характеристики (ВФХ) за різних частот та спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення (відношення струму короткого замикання елемента до числа падаючих фотонів).

Схему вимірної чарунки для ГК з електролітами зображено на рис. 1. Товщина рідинної компоненти становила приблизно 0,1 мм, площа контакту була сталою для всіх зразків та становила  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>.

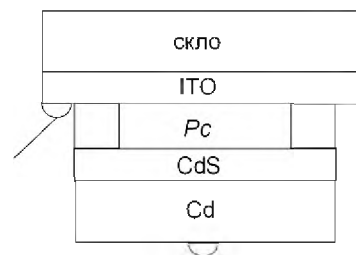


Рис. 1. Схема конструкції чарунки для дослідження електрофізичних та оптоелектричних властивостей ГК CdS/(білок,  $\text{H}_2\text{O}$ , gel)/ІТО.

Оскільки кадмію сульфід – широкозонний напівпровідник, то його плівки характеризуються високими значеннями питомого опору. Для коректності ВАХ вимірювали декількома етапами. На першому етапі для встановлення порядку питомого опору ГС, використовувалися цифрові вольтметри В7-21 та Щ300, на другому – комп'ютернокеровані комплекси UniLab та Velleman. Похибка вимірювань не перевищувала 1 та 5 % відповідно. ВФХ отримано за допомогою імпедансного спектрометра FRA-2. Результати експериментів опрацьовували за допомогою пакетів прикладних математичних програм на ЕОМ.

## II. Результати та обговорення

**2.1. Плівки CdS, одержані електрохімічним осадженням з водних розчинів.** Розроблено технологію електрохімічного осадження плівок CdS. Показано можливість фотоперетворення у структурах, сформованих на плівках CdS.

Сульфідні плівки формувалися у потенціостатичному режимі (інтервал використаних напруг 0,9–1,2 В). За результатами цих досліджень показано доцільність використання одномолярного (1 М) розчину Na<sub>2</sub>S для отримання найбільш однорідних плівок. Робочі температури були в інтервалі 297–337 К, час осадження від 30 до 60 хв. Використано потенціостат ПИ-50-1.1 з електрохімічною чарункою, кадмієвим допоміжним електродом та хлорид-срібним електродом порівняння. Після осадження зразки промивали дистильованою водою, етанолом та висушували на повітрі. У результаті електрохімічного осадження кадмієві електроди покривалися плівкою напівпровідникової сполуки CdS із характерним жовто-зеленим кольором.

Електрохімічний метод дає можливість керувати товщиною плівки у процесі її росту, оскільки можна контролювати кількість перенесеного заряду на фіксовану площу анода (кадмієвої підкладки). Товщину електрохімічно осадженої плівки, з урахуванням закону збереження маси та законів Фарадея, визначали за формулою:

$$h = \frac{Q}{e \cdot n} \times \frac{\mu_S}{N_A} \times \frac{1}{\rho_S S}, \quad (1)$$

де  $Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$  – кількість перенесеного заряду;

$e$  – заряд електрона;

$n$  – валентність сірки;

$\mu_S$  – молярна маса сірки;

$N_A$  – постійна Авогадро;

$\rho_S$  – густина сірки;

$S$  – площа плівки.

Обчислення кількості перенесеного заряду  $Q$  виконували на основі експериментальних залеж-

ностей зміни струму  $I(t)$  через анод-підкладку від часу за сталої напруги осадження за допомогою комп'ютерних програм. Змінюючи параметри електрохімічного осадження (напругу, час, температуру) вдалося отримувати плівки завтовшки 60–200 нм.

Типові результати дослідження електрохімічно осаджених плівок CdS методом растрової електронної мікроскопії зображені на рис. 2 (*a* – у режимі вторинних електронів, *b* – у режимі відбитих електронів). Як видно з рис. 2, по всій площі зразка плівка CdS суцільна та неоднорідна. У режимі відбитих електронів (рис. 2, *b*) спостерігаються світлі ділянки, що вказують на місця локалізації кадмію. Зіставлення зображень плівки CdS, одержаних у режимах відбитих і вторинних електронів (рис. 2), свідчить, що ці ділянки є на поверхні плівки. У них відбувається вихід кадмію з підкладки на поверхню у процесі росту плівки CdS, зумовлений електричною неоднорідністю поверхні підкладки. Після пасивації основної частини площі підкладки плівкою CdS, її ріст може продовжуватися в таких неоднорідних ділянках, але, очевидно, її товщина буде менша за товщину плівки на однорідних ділянках. Отже, отримано плівку CdS, на якій є ділянки меншої товщини, що є потенційними місцями пробою структур, створених на її основі. Шляхом використання різних способів підготовки поверхні кадмієвого електрода вдалося мінімізувати площу кадмієвих ділянок, що пробиваються з підкладки.

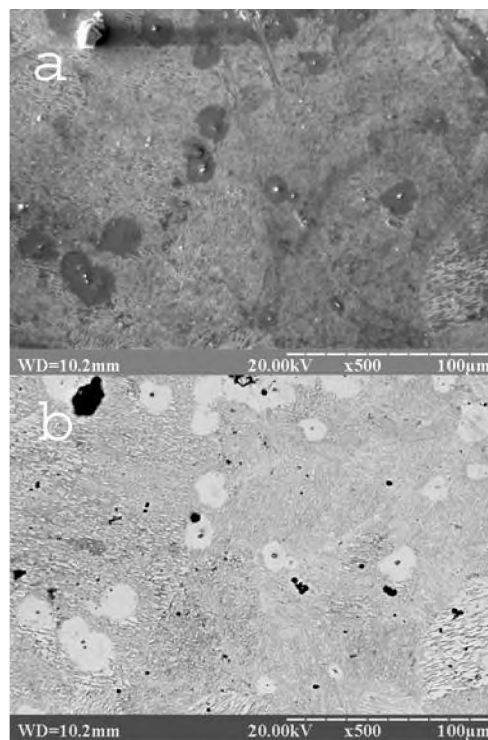


Рис. 2. Морфологія поверхні плівки CdS у режимі: вторинних електронів (*a*), відбитих електронів (*b*) [РЕМ-106И, пришвидшувальна напруга 20 кВ, ×500].

**2.2. Гетероконтакт CdS/білок.** Білок використано для експрес-перевірки якості електрохімічно осаджених плівок CdS шляхом створення ГК CdS/білок/ІТО. Схему вимірної чарунки зображено на рис. 1. Виявлено, що при прикладанні до ГК Cd-CdS/білок та Ni-Cd-CdS/H<sub>2</sub>O (на кадміюваній фользі нікелю) напруги в інтервалі -3-3 В, ГК має чітко виражені випрямні властивості. Коефіцієнт випрямлення ГК за  $U=\pm 0,4$  В в межах від  $10^2$  до  $10^4$ . Типова стаціонарна ВАХ ГК CdS/білок та її часова еволюція зображена на рис. 3. Пропускний напрям ГК відповідає додатній полярності на платівці кадмію, на якій осаджено CdS. Спостерігаються деякі зміни форми і параметрів ВАХ (струмової відтинки  $U_1$  та опору бази R) з часом. За екстраполяцією лінійної вітки ВАХ у ділянці прямих зміщень до значень  $I=0$  визначено струмові відтинки  $U_1$ , які в першому наближенні є мірою висоти бар'єру ГК, та опір бази R. Так  $U_1 = 0,12$  (крива 1),  $U_1 = 0,5$  В (крива 2),  $U_1 = 0,6$  В (крива 3). Збільшення  $U_1$  істотно у перший момент, після сформування структури, і швидко (протягом години) зазнає практичного насичення, що є результатом збільшення товщини перехідного шару структури. Ці процеси проявляються і у зміні опору бази, що визначалася з лінійної частини ВАХ в інтервалі прямих зміщень ( $R_1=200$  Ом  $\rightarrow R_2=660$  Ом  $\rightarrow R_3=500$  Ом). Коефіцієнт випрямлення, визначений за  $U=\pm 0,4$  В змінюється від  $5,7 \cdot 10^3$  (після виго-

товлення ГК) до значення  $1,2 \cdot 10^2$  (через добу). Отже, показано, що ГК електрохімічно синтезованих плівок CdS з природнім білком можна використати як експрес-метод контролю електрофізичних параметрів одержаних плівок та встановлення взаємозв'язку їх параметрів з умовами проведення синтезу. Модифікація електрохімічної технології дозволила одержувати цим методом плівки більшої товщини. За прямих зміщень ГК ( $U > 0,2$  В) можуть виникати незворотні зміни білка. Зважаючи на високі випрямні властивості ГК CdS/білок, його можна використати для ефективного фотоперетворення. Для перевірки можливості фотоперетворення створювали ГК типу бар'єрів Шотткі на основі електрохімічно осаджених плівок CdS нанесенням на верхню поверхню тонких металевих шарів ( $d \approx 0,1$  мм) срібла або індію. Осадження чистих металів Ag і In проводили термічним напиленням у вакуумі (приблизно  $10^{-4}$  Па) на післяростову поверхню без будь-якої додаткової обробки. Площа бар'єрних контактів становила  $(2 \times 2)$  мм<sup>2</sup>. В отриманих таким чином структурах In/CdS/Cd і Ag/CdS/Cd виявлено фотовольтаїчний ефект під час освітлення з боку бар'єрних контактів (Ag і In). Знак фотонапруги завжди відповідав від'ємній полярності на шарі CdS цих структур, що узгоджується з напрямком випрямлення у припущенні електронного типу провідності одержаних плівок CdS.

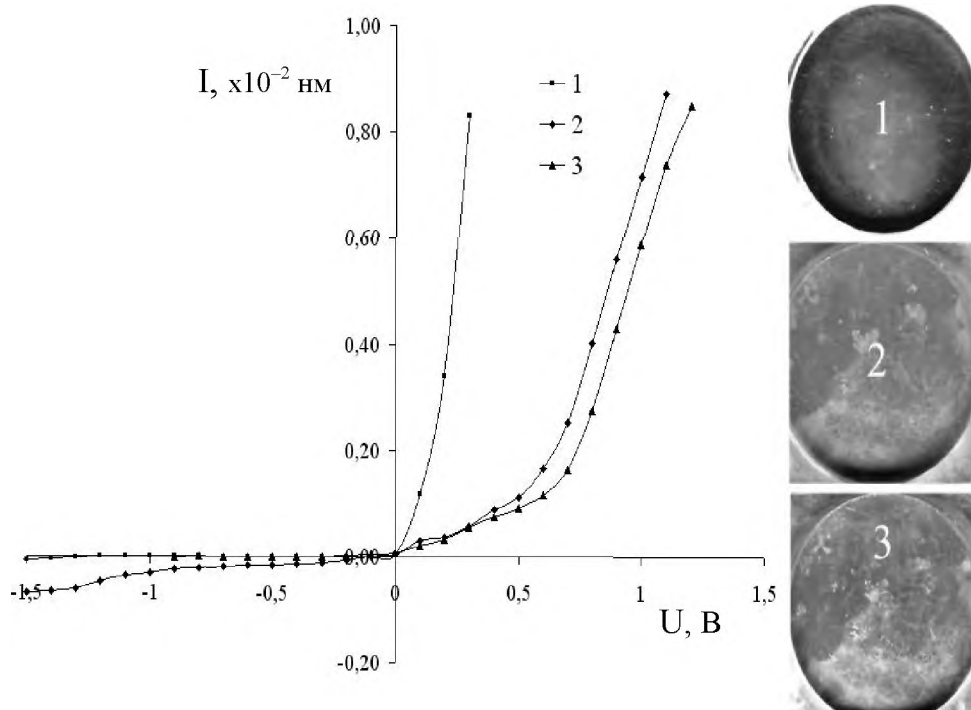


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика гетероконтакту CdS/білок безпосередньо після виготовлення структури (1) та зміна з часом через 1 год. (2), через добу (3) та зовнішній вигляд плівки. Умови осадження плівки CdS: 1,0 М розчин Na<sub>2</sub>S, T=293 К,  $\tau=25$  хв.,  $\varphi=1,4$  В.

Для оптимізованих структур фоточутливість за напругою в інтервалі лінійної залежності фотонапруги від інтенсивності падаючого випромінювання становила приблизно  $10^2$  В/Вт ( $T=300$  К). Типова спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення  $\eta(h\nu)$  створеної ГС зображена на рис. 4. Як видно з рис. 4, структури фоточутливі у широкому інтервалі енергій падаючих фотонів, починаючи з  $h\nu \geq 1,7$  еВ. Максимум квантової ефективності спостерігається при  $(h\nu)_{\max} \approx 2,44$  еВ ( $T=300$  К), що відповідає ширині забороненої зони масивних кристалів CdS. Короткохвильовий спад фоточутливості у ділянці  $h\nu > 2,44$  еВ можна зв'язати зі збільшенням поглинання у плівках CdS. Енергетичне положення краю зміщено в довгохвильову ділянку відносно довгохвильового краю фоточутливості масивних кристалів, а його стрімкість  $S \approx 11$  еВ<sup>-1</sup> на експоненційній ділянці росту фоточутливості в інтервалі 1,9–2,2 еВ виявляється набагато меншою, ніж у кристалах CdS. Це може бути зумовлено ростом концентрації заряджених центрів у плівках CdS, що призводить до розмиття країв вільних зон електричними полями точкових дефектів ґратки.

Зважаючи на практичний запит на створення СЕ на гнучкій основі, висунуто ідею створення електроліту у формі гелю на основі водного розчину Na<sub>2</sub>S. Склад гелю відповідав складу розчину для електрохімічного осадження плівок CdS, при цьому товщина шару становила 0,10 мм. Досліджено імпедансні характеристики ( $T=300$  К) та залежність фотоструму електрохімічної чарунки від напруги (рис. 5) в умовах освітлення за змінного навантаження. Установлено, що основні параметри електрохімічної фоточарунки з двошаровим покриттям суттєво вищі, ніж у разі використання одношарового покриття, зокрема, ККД фоточарунки збільшується на два порядки і

становить близько 1%. Отже, розроблено технологію електрохімічного осадження одно- та багатошарових тонких плівок CdS на значних площах. Показана можливість фотоперетворення в ГС, сформованих на електрохімічно синтезованих плівках CdS. Продемонстрована можливість фотоперетворення в електролітичних СЕ з великими площами та керування їхніми параметрами шляхом використання багатопорового електрохімічного осадження CdS.

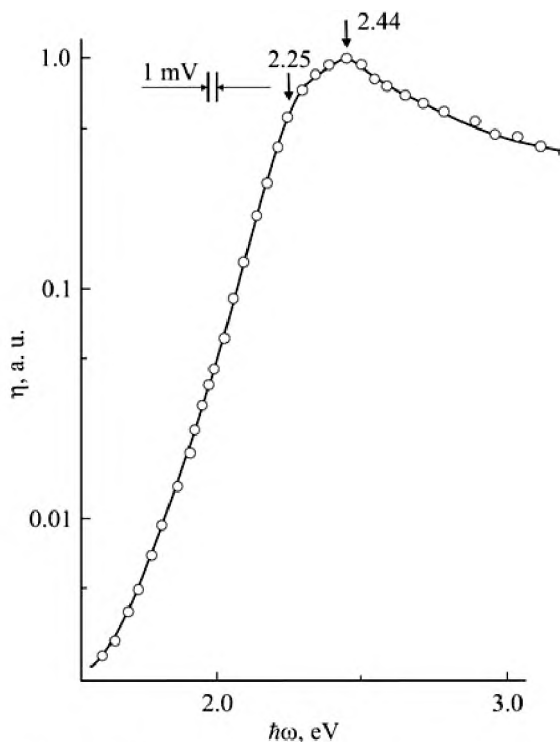


Рис. 4. Спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення гетероструктури Ag/CdS/Cd за  $T=300$  К під час природнього освітлення зі сторони Ag.

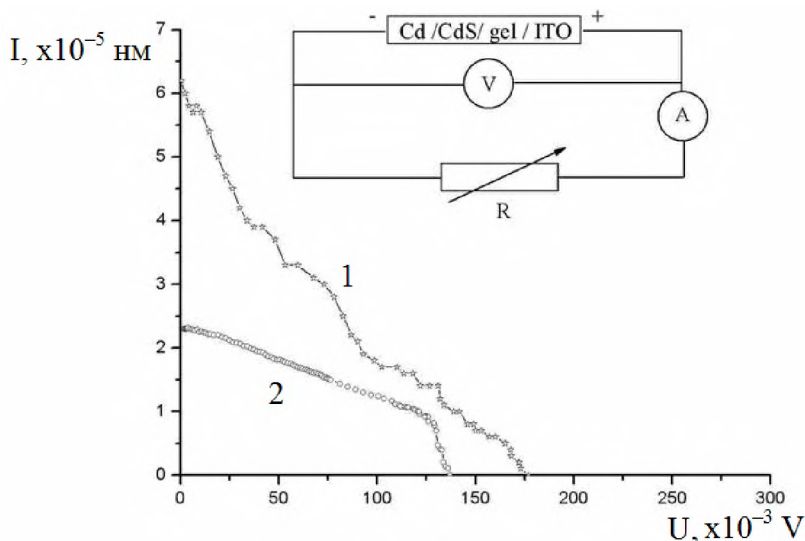


Рис. 5. Залежність струму і напруги кола від навантаження гетероконтакту: Cd/CdS/gel/ITO (1) та Cd/CdS/Cd/CdS/gel/ITO (2) за  $T=300$  К під час природнього освітлення зі сторони ITO: 1 –  $U_{oc}=0,137$  В;  $I_{sc}=2,3 \cdot 10^{-6}$  А;  $\eta=0,0008$  %;  $FF=0,40$ ; 2 –  $U_{oc}=0,177$  В;  $I_{sc}=6,2 \cdot 10^{-6}$  А;  $\eta=0,01$  %;  $FF=0,20$ .

**2.3. Плівки CdS, одержані хемічним поверхневим осадженням з розчинів солей кадмію CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>.** Ця частина досліджень присвячена розробці технології хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS. Розглянуто фізичні властивості плівок та структур на їх основі, описано один із способів збільшення ККД СЕ, з плівкою CdS як вікном, на основі ГП CdS/CdTe, CdS/Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>. Показано особливості хемічного осадження з ванн (ХОВ) та обговорено переваги ХПО над ХОВ.

При ХПО дозоване нанесення робочого розчину проводили за кімнатної температури на попередньо підготовлену поверхню оптично однорідної скляної платівки (16×20 мм), скляної платівки, покритої ІТО або поверхню (110) CdTe. Після цього зразок з робочим розчином підігрівали і витримували за заданої температури (343 К). Осадження плівки відбувається шляхом гетерогенного зародження сполуки на поверхні підкладки під час передачі енергії у формі тепла до використаного розчину. Гетерогенному зародженню надається перевага над гомогенним випаданням через термічне стимулювання хемічної активності на теплішій поверхні росту. Унаслідок отримуємо високу частку кадмію з розчину в плівці та, залежно від типу підкладки, гетероепітаксійний ріст плівки. Відтік енергії у формі тепла від розчину до зовнішнього середовища сприяє утриманню умов для гетерогенного росту плівки у проміжку часу, потрібному для осадження плівки. Після нагрівання платівку знімали, промивали поверхню під струменем дистильованої води і висушували на повітрі. За результатами досліджень атомно-силової мікроскопії встановлено, що при пошаровому осадженні отримано плівки з найкращими структурними властивостями.

З використанням пошарового осадження виготовлено серії зразків із різною кількістю шарів CdS, осаджених в однакових умовах, та виміряно їх товщини методом еліпсометрії. Отримано практично лінійну залежність товщин плівок від часу осадження. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку найбільша (12–15 нм/хв.). На другому та наступних етапах пошарового осадження швидкість зменшується до 8 нм/хв., оскільки як підкладка буде сформована до цього плівка CdS. Завдяки цьому швидкості росту наступних послідовно осаджуваних шарів однакові, тобто має місце рівномірне наростання товщини загальної плівки. Це дозволяє з високою

точністю керувати їх товщиною. Точність вимірювання товщини збільшувалась у міру зростання загальної товщини плівки, так що абсолютна похибка змінювалась від ±10 нм до ±5 нм. Серед використаних нами водних розчинів солей кадмію (CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) для ХПО за температури 343 К найбільшу швидкість осадження плівок CdS спостерігали для розчину солі CdI<sub>2</sub>. Великі швидкості осадження зумовлюють значну дефектність плівок, що підтверджують результати їх структурних досліджень.

Узагальнені результати дослідження морфології поверхні (рис. 6) та X-променевої мікροаналізи плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію подано в табл. 1. Установлено, що частинки на поверхні плівок – це частинки CdS іншої стехіометрії, ніж плівка. Хемічний склад плівок, осаджених із розчину солі CdI<sub>2</sub>, найбільш близький до стехіометричного, порівняно з плівками, осадженими з двох інших солей (табл. 1). На основі аналізу дифрактограм встановлено, що плівки CdS, осаджені з водних розчинів солей CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> на склі, полікристалічні з помітною присутністю кубічної фази. Термічна обробка плівок CdS у замкнутому об'ємі приводить до збільшення інтенсивності піків кубічної фази. Це вказує на зменшення вмісту неупорядкованої полікристалічної фази, яка переходить у впорядковану та досить значну перебудову структури ХПО плівки.

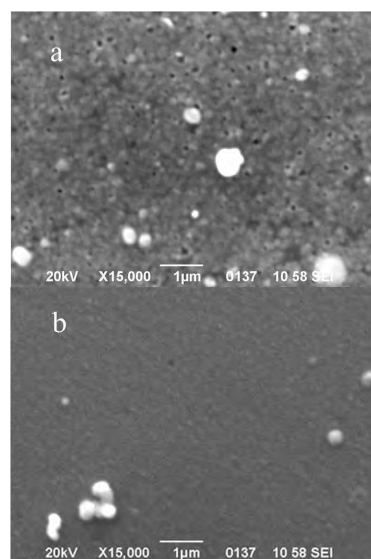


Рис. 6. Морфологія поверхні плівки CdS до (а) та після (б) відпалу відповідно [JSM-6490LV, пришвиджувальна напруга 20 кВ, ×15000].

Таблиця 1  
Узагальнені результати досліджень морфології поверхні та X-променевої мікροаналізи плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію

Сіль	Поверхнева концентрація частинок, см <sup>2</sup>	Відношення Cd/S у плівці	Відношення Cd/S у частинках на поверхні плівки
CdSO <sub>4</sub>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	0,880	0,800
CdCl <sub>2</sub>	10 <sup>7</sup>	0,898	0,908
CdI <sub>2</sub>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	0,911	1,061

На основі спектральних залежностей оптичного пропускання ХПО плівок CdS у видимій ділянці спектра, встановлено незначний (0,01–0,05 eV) багатохромний зсув краю фундаментального поглинання плівок та зменшення пропускання на 20 %, внаслідок відпалу. Зменшення пропускання зумовлене не лише поглинанням та відбиттям від поверхні плівки, але і значними змінами структури плівки після її відпалу. Особливість локалізації краю поглинання в плівках CdS, порівняно з монокристалічним CdS, полягає в тому, що у плівках він зсунутий в інтервал більших енергій (2,51–2,55 eV). Це дозволяє розширити ділянку фотоперетворення ГП SE CdS/CdTe.

Виготовлено ГП *n*-CdS/*p*-CdTe та досліджено їх електричні та фотоелектричні властивості. Методом ХПО отримані плівки *n*-CdS на CdTe, товщиною 100 нм. Плівки CdS осаджувались на поверхню (110) монокристалічних платівок *p*-CdTe. Осаджені полікристалічні плівки CdS були стехіометричні, суцільні з малою концентрацією дефектів на поверхні ( $10^7 \text{ см}^{-2}$ ). Опір ГП *n*-CdS/*p*-CdTe становить  $10^4$ – $10^5$  Ом за  $T=300 \text{ K}$  та визначається електричними властивостями підкладок *p*-CdTe. Це зумовлено тим, що питомий опір підкладок на 2–3 порядки більший за аналогічний параметр для плівок *n*-CdS ( $R_{\text{CdS}} \approx 10^3 \text{ Ом}$ ).

Струмова відтинка у структурах *n*-CdS/*p*-CdTe (рис. 7)  $U_0 \approx 1,4 \text{ В}$ , що відповідає ширині забороненої зони CdTe. Зворотні вітки ВАХ анізотропних структур добре описуються степеневою залежністю  $I_R \sim U^m$ , де показник степеня  $m \approx 1$  до напруг  $U > 2 \text{ В}$ , що характерно для тунелювання носіїв заряду або притаманне струмам, обмеженим просторовим зарядом у режимі насичення швидкості. Типові для виготовлених ГП *n*-CdS/*p*-CdTe спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення  $\eta(h\nu)$  зображені на рис. 8. Спектри для структур різної товщини схожі між собою, що свідчить про відтворюваність властивостей ХПО плівок. Різкий довгохвильовий ріст  $\eta(h\nu)$  у таких ГП в умовах їх освітлення зі сторони плівок *n*-CdS спостерігається у досить вузькій спектральній ділянці 1,4–1,5 eV та описується великим значенням стрімкості  $S = \delta(\ln \eta) / \delta(h\nu) \approx 50$ – $70 \text{ eV}^{-1}$ . Його значення сягає максимуму в околі  $h\nu^m \approx 1,5 \text{ eV}$ , що збігається з енергіями прямих міжзонних переходів для CdTe. Зауважимо, що для структур *n*-CdS/*p*-CdTe фоточутливість в широкому інтервалі енергій фотонів під час їх освітлення зі сторони *n*-CdS зберігається на високому рівні (рис. 8, криві 1 і 2). Така поведінка фоточутливості свідчить про те, що використаний метод ХПО тонких плівок *n*-CdS на поверхні підкладок *p*-CdTe забезпечує отримання достатньо досконалої гетеромежі. Спад  $\eta(h\nu)$ , що спостерігається у ГП *n*-CdS/*p*-CdTe (рис. 8),

починається при  $h\nu \geq 2,3 \text{ eV}$ , а залежність  $\eta(h\nu)$  виявилась схожою зі спектральною залежністю оптичного пропускання плівок *n*-CdS, використаних при формуванні таких ГП. Повна напівширина спектрів  $\eta(h\nu)$  у ГС  $\delta \approx 1,1$ – $1,2 \text{ eV}$  вказує на високу досконалість виготовлених структур.

Отже, розроблено технологію ХПО тонких плівок CdS. Уперше, ХПО плівок *n*-CdS на поверхню монокристалів *p*-CdTe, отримані фотоперетворюючі ГП *n*-CdS/*p*-CdTe, які дають можливість отримати високу ефективність перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках достатньо великої площі.

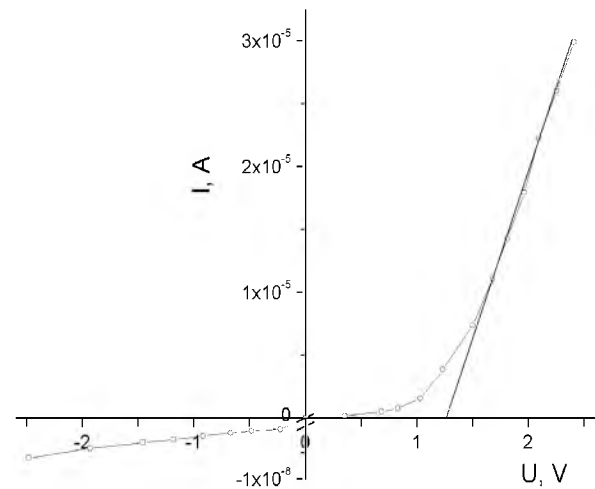


Рис. 7. Вольт-амперна характеристика гетеро-переходу *n*-CdS/*p*-CdTe за  $T=300 \text{ K}$ .

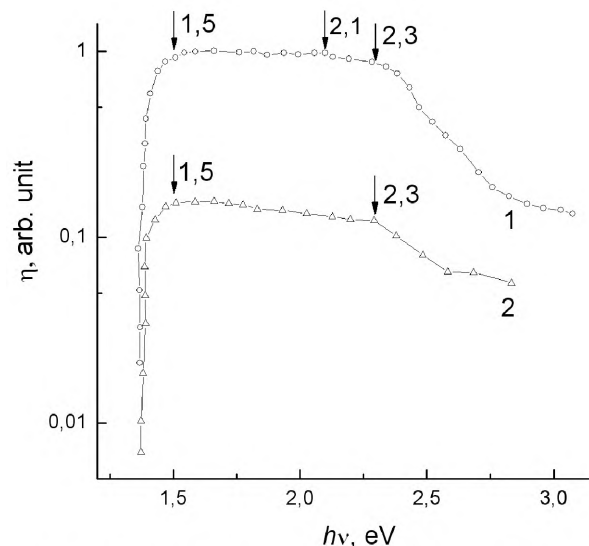


Рис. 8. Залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення гетеро-переходу *n*-CdS/*p*-CdTe за  $T=300 \text{ K}$ . Освітлення зі сторони плівок CdS. Криві 1, 2 відповідають гетеро-переходам з різною товщиною плівок CdS.

**2.4. Одержання та властивості кластерів CdS у полімерних матрицях.** Описано синтез кластерів CdS та досліджено їх фізичні властивості.



У вступі до цієї частини дослідження розглянуто можливість та переваги використання в ГП СЕ замість плівок CdS наноструктурованого матеріалу. В основній частині проведено огляд теоретичних методів опису квантово-розмірних ефектів, зокрема зміни ширини забороненої зони кластерів  $E_g$  від їх розміру  $d$  на основі розрахунків зонної структури. Розглянуто три випадки розмірного ефекту для кластерів CdS. На основі аналізу теоретичних підходів опису розмірного ефекту та їх порівняння з відомими експериментальними літературними даними, вибрано модель сильного зв'язку для визначення діаметра кластерів за значенням  $E_g$  (визначеного оптичним методом).

Полімерні шари формувались у результаті послідовної прищеплювальної кополімеризації гідрофобного (стирол) та/або гідрофільного (акрилова кислота) мономерів, ініційованої з поверхні, яка була попередньо модифікована гетерофункціональними поліпероксидами. Завдяки прищепленого полімеру карбоксильних груп, здатних до сольового та комплексного зв'язування йонів металів, отримано полімерні шари різного ступеня насичення йонами  $Cd^{2+}$ . У подальшому внаслідок йонообмінних реакцій формувались впорядковані кластери CdS, сегреговані полімерною матрицею. Як підкладку використано скляні платівки  $18 \times 18 \times 0,2$  мм.

Первинним візуальним індикатором синтезу напівпровідникової сполуки CdS у полімерній матриці була поява жовто-зеленого забарвлення, характерного для CdS. Зображення у вторинних електронах поверхні модифікованого полімера з наростаючим збільшенням (від 80 до 6280 разів) наведено на рис. 9 і 10. Частина поверхні полімера (*a*-ділянка) кристалізується з утворенням типових сферолітних структур, тоді як інша (*b*-ділянка) має аморфний полімер. Подальше збільшення (до 393 разів) *a*-ділянки дозволяє виявити характерну сферолітну структуру з вкрапленнями, розташованими, переважно, по периферії сферолітів у аморфній частині. Основна особливість цих спектрів – наявність ділянки фундаментального поглинання полімерного шару, локалізованої в короткохвильовій частині спектра. Оскільки полімер прозорий у досліджуваній ділянці, то фундаментальне поглинання полімерних плівок і локалізація його краю в ділянці енергій, близьких до ширини забороненої зони CdS, є доказом синтезу кластерів бінарної напівпровідникової сполуки CdS, вбудованої в полімерну матрицю. Довгохвильовий край ділянки поглинання зразків в інтервалі енергій 2,53–2,74 еВ, що дещо більше від ширини забороненої зони масивних монокристалів CdS. Зсув краю поглинання зумовлений розмірним ефектом. Розмір кластерів у полімерній матриці визначали за величиною гіпсохромного зсуву краю фундаментального

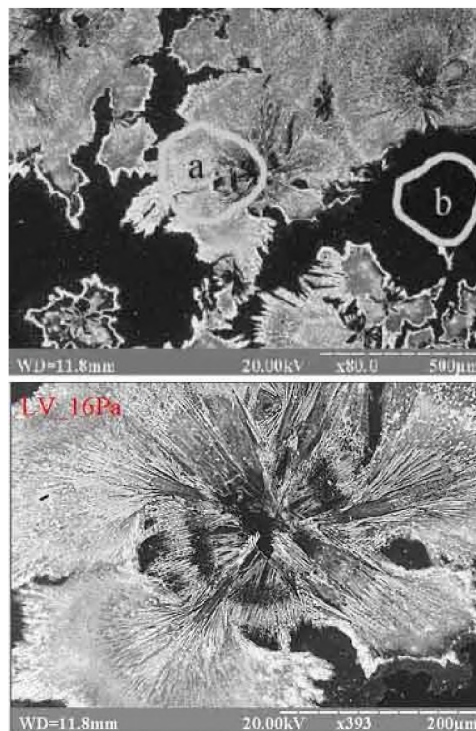


Рис. 9. Морфологія поверхні полімерної матриці кластерами CdS: ділянка кристалізації полімера (*a*), аморфна ділянка (*b*) [РЕМ-106И, пришвиджувальна напруга 20 кВ,  $\times 80$  та  $\times 393$ , відповідно, режим низького вакууму ( $P = 16$  Па)].

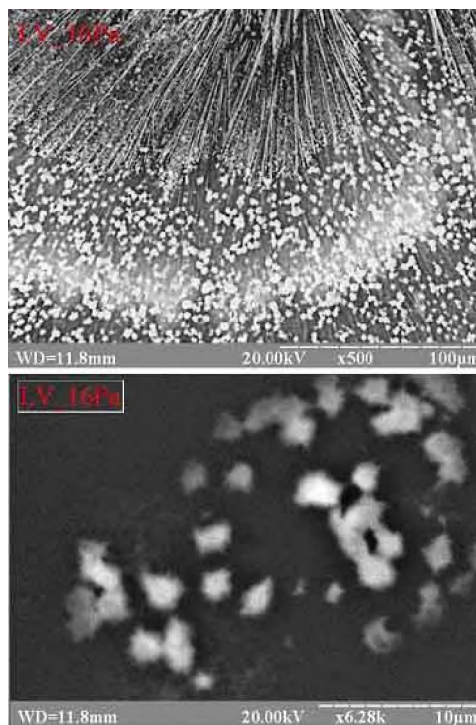


Рис. 10. Морфологія поверхні полімерної матриці з кластерами CdS [РЕМ-106И, пришвиджувальна напруга 20 кВ,  $\times 500$  та  $\times 6280$ , відповідно, режим низького вакууму ( $P = 16$  Па)].

поглинання. Для отримання точного значення положення максимуму поглинання використано подання кривої поглинання розподілом Гаусса в енергетичних координатах. Відповідні розміри кластерів  $d_i$ , за значеннями енергій, що відповідають положенню максимуму поглинання  $E_i$ , визначено за теоретичною залежністю ширини забороненої зони напівпровідника CdS від його розмірів (рис. 11) та подано в табл. 2, де  $FWHM_i$  – півширина відповідної кривої. Після часової експозиції та відновлення, порівнюючи спектри поглинання, встановлено існування трьох груп

кластерів CdS. Результати оптичних досліджень показують, що використання полістирольного шару в полімерній матриці приводить до формування групи кластерів найбільш чутливої до зовнішнього впливу сірковмісної атмосфери, причому очікувалось, що у полімерній матриці кластери CdS повинні бути розділені між собою полімером. Виявилось, що отримано різні групи кластерів. Серед них – як повністю капсульовані, так і відкриті до зовнішнього впливу, причому останні мають розвинену поверхню, що можна використати в індикаторах сірководню.

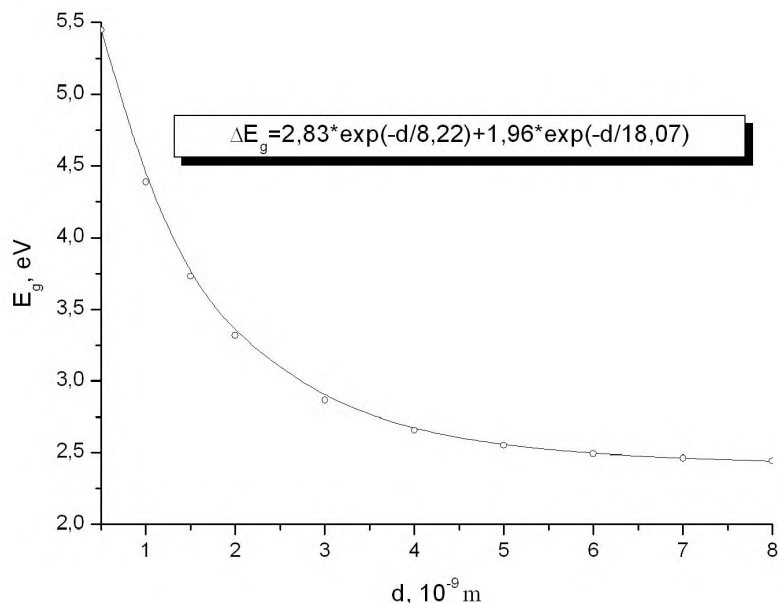


Рис. 11. Теоретична залежність ширини забороненої зони кластерів CdS від їх розмірів, отримана методом сильного зв'язку.

Таблиця 2

Результати гауссівської апроксимації спектрів поглинання кластерів CdS у полімерній матриці

№ кривої	$E_1$ , eV	$FWHM_1$ , eV	$d_1$ , нм	$E_2$ , eV	$FWHM_2$ , eV	$d_2$ , нм	$E_3$ , eV	$FWHM_3$ , eV	$d_3$ , нм
1	$2,78 \pm 0,03$	0,096	3,40	$2,78 \pm 0,08$	0,40	3,40	$2,87 \pm 0,01$	0,092	3,05
2	$2,59 \pm 0,29$	0,541	4,61	$2,70 \pm 0,03$	0,21	3,78	$2,84 \pm 0,01$	0,116	3,16
3	$2,58 \pm 0,02$	0,154	4,72	$2,82 \pm 0,05$	0,34	3,24	$2,93 \pm 0,13$	0,196	2,87

## Висновки

Проведені дослідження дали можливість розробити технології керованого електрохімічного та хімічного поверхневого осадження тонких плівок і кластерів кадмію сульфідів та створити фотоперетворюючі структури на їх основі, зокрема:

1. Розроблено технологію електрохімічного осадження тонких плівок CdS та встановлено, що цим методом можна одержувати напівпровідникові тонкі плівки CdS стехіометричного складу заданої товщини на площах, обмежених розмірами електрода.

2. Установлено, що гетероконтакт електрохімічно синтезованих плівок CdS з природнім білком можна використати для контролю електрофізичних параметрів плівок та встановлення взаємозв'язку параметрів з умовами проведення синтезу. Зважаючи на великі значення коефіцієнта випрямлення, гетероконтакт CdS/білок може бути використаний для перетворення сонячної енергії в електричну.

3. Уперше показано можливість виготовлення електролітичних сонячних елементів на основі електроліту у формі гелю з водного розчину  $Na_2S$  та керування їхніми параметрами шляхом використання дворазового покриття кадмієм і наступного синтезу CdS. Показана

можливість фотоперетворення у структурах з бар'єром Шотткі, сформованих на електрохімічно синтезованих напівпровідникових плівках CdS.

4. Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження (ХПО) тонких напівпровідникових плівок CdS заданої товщиною з водних розчинів солей кадмію. Установлено, що за швидкостей росту, менших від 15 нм/хв., метод хемічного поверхневого осадження дозволяє одержувати тонкі (від 30 до 100 нм), суцільні, полікристалічні, близького до стехіометричного складу, плівки CdS з густиною частинок на поверхні  $10^6$ – $10^7$  см<sup>-2</sup>, що на два порядки нижче, ніж для кращих зразків, отриманих класичним методом ХОВ.

5. Показано можливість створення фотоперетворюючих пристроїв великої площі на основі гетеропереходів *n*-CdS/*p*-CdTe, виготовлених ХПО тонких плівок CdS *n*-типу провідності на поверхню (110) монокристалів *p*-CdTe.

6. Уперше комбінацією методів прищепленої від поверхні полімеризації та йонного обміну одержано полімерні шари з вбудованими кластерами CdS. На основі результатів оптичних досліджень підтверджено факт утворення кластерів CdS. Використовуючи залежність ширини забороненої зони кластера від його розмірів, отриману методом сильного зв'язку, визначено розміри кластерів CdS, які знаходяться в інтервалі 2,9–4,7 нм.

7. З аналізу оптичних досліджень встановлено, що використання несегрегованого шару з гідрофільними і гідрофобними ділянками в полімерній матриці приводить до формування групи кластерів, яка найбільш чутлива до зовнішнього впливу сірковмісної атмосфери.

## Наукова новизна отриманих результатів

1. Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження та отримано тонкі, суцільні плівки CdS із розчинів трьох солей кадмію (CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>).

2. Установлено вплив природи вихідної солі кадмію на властивості плівок, отриманих хемічним поверхневим осадженням.

3. Експериментально встановлено лінійну залежність між товщиною плівки та часом хемічного поверхневого осадження, яка може бути використана для керування товщиною плівок у процесі їх росту.

4. Уперше запропоновано використання гелевих водних розчинів Na<sub>2</sub>S для створення електролітичних сонячних елементів та досліджено їх характеристики.

5. Показано можливість використання природнього білка для визначення електрофізичних параметрів тонких напівпровідникових плівок.

6. Уперше експериментально показано принципову можливість реалізації нового матеріалу електроніки – полімерної плівки з вбудованими кластерами CdS та існування в них квантово-розмірних ефектів.

## Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати з синтезу плівок CdS методом хемічного поверхневого осадження можна використати для суттєвого здешевлення технології створення сонячних елементів CdS/CdTe на плівковій основі, що важливо для вирішення питань широкого впровадження сонячних батарей у техніку і побут. Розроблені технології створення тонких (20–100 нм) суцільних напівпровідникових плівок електрохімічним та хемічним поверхневим осадженням можна використати у масовому виробництві.

Отримані наукові результати дають інформацію про склад, структуру, морфологію поверхні, розмірні залежності краю фундаментального поглинання від товщини плівок та розмірів нанокластерів, впливу умов відпаду на згадані властивості.

## Література

1. Токарев В.С. Синтез наночастинок Cd<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, вбудованих у тонкі полімерні покриття, прищеплені до твердої поверхні / В.С. Токарев, Г.А. Ільчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж, С.В. Токарев, Н.М. Букартик, О.Г. Гонтар, О.М. Куцай, О.С. Литвин, Р.Й. Мусій // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – № 8. – С. 146–152.
2. Ільчук Г.А. Пошарове хімічне поверхнєве осадження плівок CdS з водного розчину CdCl<sub>2</sub> / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, В.О. Українець, С.В. Лукашук, А.М. Коструба, Р.Я. Серкіз // Журнал фізичних досліджень. – 2009. – Т. 13, №2. – С. 2702–2705.
3. Ільчук Г.А. Плівки CdS, одержані хімічним поверхневим осадженням: створення та властивості / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, А.М. Коструба, Р.Ю. Петрусь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №4. – С. 757–762.
4. Ільчук Г.А. Фотоелектрические свойства структур In/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Украинец // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 53–55.

5. **Ильчук Г.А.** Создание и свойстваточечных структур на монокристаллах n-InSe / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 10. – С. 1187–1189.
6. **Ильчук Г.А.** Напівпровідникові кластери CdS в полімерній матриці / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.С. Токарев, О.М. Шевчук, В.О. Українець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 640–644.
7. **Ильчук Г.А.** Гетерофотоэлементы n-Ox/n-InSe: создание и свойства / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1356–1360.
8. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт CdS/білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфіді кадмію / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, Є.В. Охремчук, О.І. Кунтий, Н.А. Українець // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Електроніка. – 2005. – № 532. – С. 60–64.
9. **Яворський В.Т.** Анодне формування тонких плівок CdS для фотоперетворювачів / В.Т. Яворський, Є.В. Охремчук, В.В. Кусьнеж, О.І. Кунтий, Г.А. Ильчук, В.О. Українець // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. Зб. наук. пр. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ „ХПІ”. – 2005. – № 15. – С. 167–170.
10. **Ильчук Г.А.** Імпедансні характеристики гетероконтактів на основі електрохімічно синтезованих напівпровідникових плівок CdS / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж, О.І. Кунтий, Є.В. Охремчук, Н.А. Українець // Матеріали Ювілейної X міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, 16–21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С. 195–196.
11. **Ильчук Г.А.** Фізичні властивості електрохімічно синтезованих плівок кадмію сульфіді / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець, С.П. Дубельт // Тези доповідей V міжнародної школи-конференції з актуальних проблем фізики напівпровідників, 27–30 червня 2005 р. – Дрогобич, 2005. – С. 73.
12. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт кадмій/природній білок / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець // Наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 26–28 травня 2005 р. – Львів, 2005. – С. 76.
13. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт CdS/білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфіді кадмію / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, Є.В. Охремчук, О.І. Кунтий, Н.А. Українець // Відкрита науково-технічна конф. професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 5–7 квітня 2005 р. – Львів, 2005. – С. 20.
14. **Kusnesh V.** Photovoltaic effect in structures on the basis of CdS films received by an electrochemical method / V. Kusnesh, G. Ilchuk, V. Ukrainets', R. Petrus' // Physics of disordered systems: 3-rd International conference, 18–21 September 2005. – Gdansk-Sobieszewo, Poland, 2005. – P. 60–61.
15. **Ilchuk G.A.** Heterophotoelements created by InSe oxidation / G.A. Ilchuk, V.V. Kusnez, R.Yu. Petrus', V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', N.A. Ukrainets // 6<sup>th</sup> European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 19–23 June 2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 217.
16. **Токарев В.С.** Полімерні шари з вбудованими нанокластерами CdS, PbS, ZnS / В.С. Токарев, Г.А. Ильчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: 2 міжнародна науково-технічна конференція, 26–30 червня 2006 р. – Одеса, 2006. – С. 237.
17. **Tokarev V.** Synthesis of nanoparticles through ion-exchange reactions in thin polymer membranes grafted to solid surfaces / V. Tokarev, O. Shevchuk, G. Ilchuk, V. Kusnez, A. Gontar, A. Kutsay, N. Bukartyk, R. Musiy, S. Tokarev // X Ukrainian-Polish symposium: Teoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their thechnological applications, 26–30 September 2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 175.
18. **Токарев В.С.** Властивості напівпровідникових кластерів CdS, вбудованих в полімерну матрицю / В.С. Токарев, Г.А. Ильчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж // Відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 4–6 квітня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 4.
19. **Ильчук Г.А.** Телуризація плівок кадмію / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // П'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 5–6 жовтня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 72.
20. **Кусьнеж В.В.** Властивості плівок телуризованого кадмію / В.В. Кусьнеж // П'ята відкрита наук. конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 5–6 жовтня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 77.

21. **Ільчук Г.А.** Відпал плівок кадмію в атмосфері телуру та їх властивості / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець // Матеріали XI міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 7–12 травня 2007 р. – Т.1. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 132.
22. **Kusnezh V.** Thermal synthesis of CdTe films from elementary components / V. Kusnezh, G. Ilchuk, V. Ukrainets, R. Petrus', A. Danilov // 4-rd International workshop on functional and nanostructured materials, 2–5 September 2007. – Gdansk, Poland, 2007. – P. 140.
23. **Ільчук Г.А.** Нанорозмірні плівки CdS осаджені хімічним методом / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, В.Ю. Рудь, Р.Ю. Петрусь, С.В. Лукашук // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції з фізики неупорядкованих систем, 14–16 жовтня 2008 р. – Львів, 2008. – С. 182–183.
24. **Ільчук Г.А.** Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS<sub>хім</sub> з розчинів кадміймістких солей CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, С.В. Лукашук // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 71.
25. **Кусьнеж В.В.** Структурні особливості тонких плівок CdS хімічно осаджених з водних розчинів солей CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> / В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Р.Я. Серкіз // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 73.
26. **Кусьнеж В.В.** Вплив відпалу на оптичні властивості тонких плівок CdS<sub>хім</sub> осаджених з різних солей кадмію / В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 74.
27. **Kusnezh V.** Chemical surface deposition of CdS thin films from CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> aqueous solutions / V. Kusnezh, G. Il'chuk, P. Sharowal // Матеріали XII міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 18–23 травня 2009 р. – Т.1. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 281–282.

*Кусьнеж В.В.* – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри фізики.

**Рецензент**

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.