

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ.
ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

УДК 539.232

В. Є. Стаднік, М. А. Созанський, Н. М. Коваль, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

**ГІДРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ
І ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ГІДРАРГЕРУМ(II) СУЛЬФІДУ
ТА ГІДРАРГЕРУМ(II) СЕЛЕНІДУ. ОГЛЯД**

© Стаднік В. Є., Созанський М. А., Коваль Н. М., Шаповал П. Й., Ятчишин Й. Й., 2018

Розглянуто основні аспекти синтезу тонких плівок гідраргерум(II) сульфід (HgS) та гідраргерум(II) селеніду (HgSe) методом хімічного осадження. Проаналізовано основні параметри синтезу плівок (природа і концентрація реагентів, температура, час осадження, природа та попередня підготовка підкладки, умови відпалу), розглянуто та підсумовано їхній вплив на фазовий склад, оптичні та морфологічні властивості плівок. Основну увагу приділено аналізу і порівнянню фізико-хімічних властивостей HgS та HgSe залежно від умов синтезу, вибору підкладки, її попередньої підготовки і умов відпалу.

Ключові слова: гідраргерум(II) сульфід, гідраргерум(II) селенід, тонкі плівки, хімічне осадження.

V. E. Stadnik, M. A. Sozanskyi, N. M. Koval, P. Y. Shapoval, Y. Y. Yatchyshyn

**HYDROCHEMICAL SYNTHESIS
AND PROPERTIES OF MERCURY(II) SULFIDE
AND MERCURY(II) SELENIDE FILMS. REVIEW**

© Stadnik V. E., Sozanskyi M. A., Koval N. M., Shapoval P. Y., Yatchyshyn Y. Y., 2018

The main aspects of mercury(II) sulfide (HgS) and mercury(II) selenide (HgSe) thin films synthesis by chemical bath technique were researched. The basic parameters of film synthesis (nature and concentration of reagents, temperature, time of deposition, nature and preliminary preparation of a substrate, conditions of annealing) were analyzed, their influence on phase composition, optical and morphological properties of films was researched and summed up. The main attention is paid to the analysis and comparison of the physico-chemical properties of HgS and HgSe, depending on the conditions of synthesis, the choice of substrate, its preliminary preparation and conditions of annealing.

Key words: mercury(II) sulfide, mercury(II) selenide, thin films, chemical bath deposition.

Постановка проблеми. Зусилля науковців, які займаються розробленням тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів чи їхнім вдосконаленням, стануть ефективнішими, якщо будуть

скеровані не тільки на синтез нових речовин, а й на створення матеріалів із заданим комплексом функціональних властивостей з використанням вже відомих сполук технологічно простими методами.

Синтез та дослідження тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів на основі сполук $A^{II}B^{VI}$ (халькогенідів Zn, Cd та Hg) є дуже цікавими через їх унікальні властивості, які залежать від фізичних параметрів. Серед них найменш дослідженими є плівки на основі халькогенідів гідраргеруму. Обмежена інформація про особливості синтезу і властивості плівкових матеріалів халькогенідів гідраргеруму пояснюється труднощами, що виникають під час їхнього отримання. Насамперед, це пов'язано із неможливістю застосування типових комплексоутворювальних реагентів, які успішно використовували для синтезу плівок халькогенідів кадмію та цинку.

Мета роботи – обґрунтувати оптимальні умови гідрохімічного синтезу тонких плівок гідраргеруму(II) сульфідів і гідраргеруму(II) селенідів на основі аналізу основних параметрів синтезу (природа і концентрація реагентів, температура, час осадження, природа та попередня підготовка підкладки, умови відпалу) та підсумувати їхній вплив на фазовий склад, оптичні та морфологічні властивості плівок.

Аналіз літературних даних. Гідраргерум(II) сульфід (HgS) існує у чотирьох поліморфних модифікаціях: α -HgS – тригональної структури ($a = 0,4149$ нм, $c = 0,9495$ нм), β -HgS – кубічної структури ($a = 0,5851$ нм), γ -HgS – гексагональної структури ($a = 0,701$ нм, $c = 1,413$ нм) та δ -HgS, яка існує за тиску 13 ГПа, кубічної структури ($a = 0,5070$ нм) [1].

Гідраргерум(II) селенід HgSe існує також у чотирьох поліморфних модифікаціях: α -HgSe – кубічної структури ($a = 0,6087$ нм), три інші існують за високих тисків в області від 0,75 до 28 ГПа [2].

Значення параметрів комірок (a) для HgS, HgSe кубічної структури є близькими до значення параметрів комірки для ZnS ($a = 0,540$ нм), CdS ($a = 0,582$ нм), PbS ($a = 0,593$ нм), ZnSe ($a = 0,5668$ нм), CdSe ($a = 0,604$ нм) та PbSe ($a = 0,6128$ нм), що вказує на можливість отримання плівкових твердих розчинів заміщення [3–17]. Для плівок HgS і HgSe значення коефіцієнта абсорбції α коливається у межах від 10^3 до 10^4 см⁻¹, а питомого опору ρ – від 10^4 до 10^5 Ом/см та 10^3 – 10^4 Ом/см, відповідно.

Методи синтезу плівок HgS та HgSe

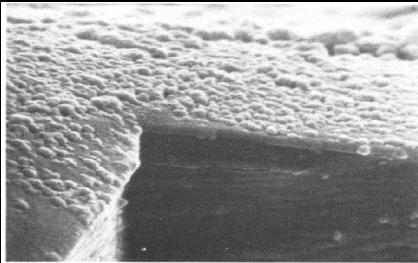
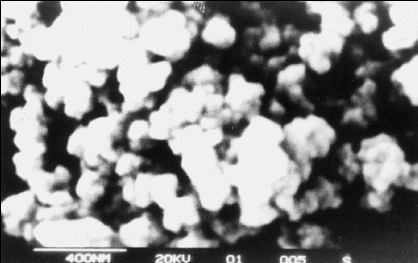
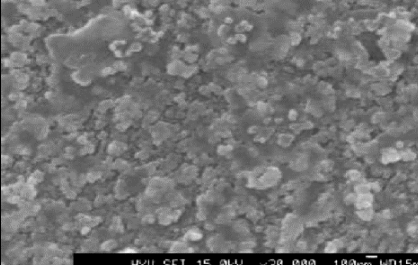
До сьогодні плівки халькогенідів гідраргеруму, гетероструктури та тверді розчини на їхній основі отримували вакуумним [18], магнетронним [19], катодним [20], радіочастотним [21] напиленням, молекулярно-променевою епітаксією та епітаксією з рідкої фази [22], електрохімічним осадженням [23–25], осадженням металорганічних сполук з газової фази [19, 22, 26–28], спреї-піролізом [29], хімічним осадженням з розчину [30–43].

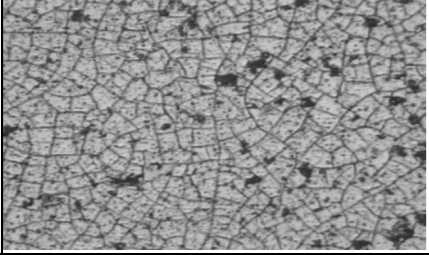
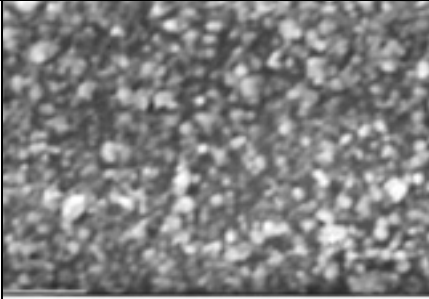

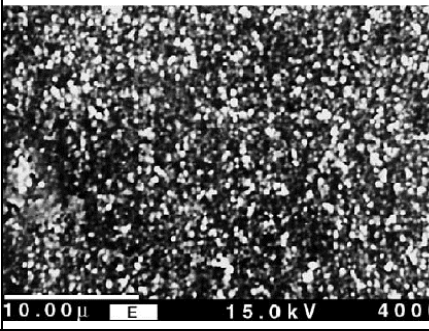
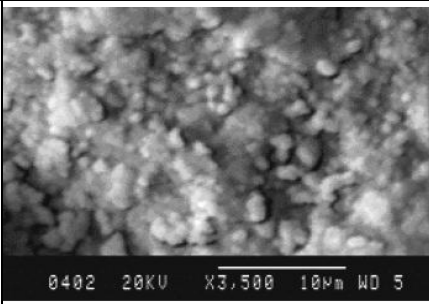
Використання фізичних методів потребує дорогого обладнання і створення особливих умов – високочистих вихідних матеріалів, високих температур, вакууму чи, навпаки, високого тиску. Технологічно простішим методом синтезу плівок HgS і HgSe є хімічне осадження (ХО) з водного розчину, оскільки цей метод дає змогу використовувати дешеві та доступні хімічні реактиви, будь-яка нерозчинна поверхня, до якої робочий розчин має вільний доступ, може виступати підкладкою для осадження, а використання низьких температур запобігає проходженню небажаних процесів (окиснення, корозії, термічного розкладу тощо).

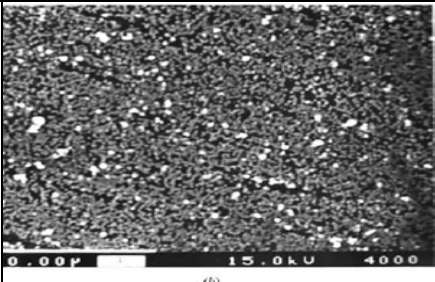
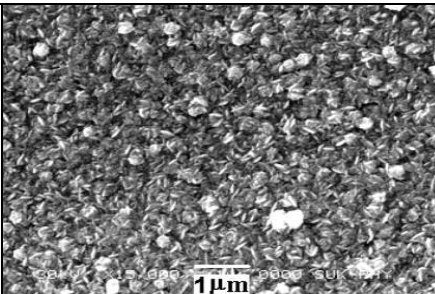
В основу методу ХО покладено хімічну реакцію, яка відбувається між розчиненими вихідними речовинами в інтервалі температур 5 – 90 °С, що дає можливість легко контролювати температуру і тривалість синтезу, рН та концентрації вихідних реагентів і отримувати плівкові покриття на підкладках різної природи, форми та розміру. Прекурсорами іонів сірки є тіокарбамід, тіоацетамід, тіосульфат і сульфід натрію, іонів селену – натрій селеносульфат. Прекурсорами іонів металу є його комплекси з лігандами йодиду, тіосульфату, роданіду або специфічними органічними речовинами.

Для зручності умови ХО та властивості плівок халькогенідів гідраргеруму подано у вигляді таблиці.

**Умови отримання та властивості плівок халькогенідів гідраргеруму,
синтезованих методом ХО**

№ з/п	Реагенти та умови проведення синтезу	Морфологія поверхні плівок	Примітка	Посилання
HgS				
1	<p>HgCl₂; NaI; NaOH; (NH₂)₂SC; H₂O.</p> <p><i>Умови:</i> pH > 7; T = (7 – 30) °C; t = (960–1440) хв; підкладка – скло, плексиглас.</p>		Структура полікристалічна. Товщина 35–1030 нм	[30]
2	<p>Silar (реагенти подано у порядку їх застосування) з подальшим відпалом самоорганізованих шарів. C₆H₁₆SSiO₃; C₆H₅CH₃; (CH₃COO)₂Hg/C₂H₅OH; C₂H₅OH; C₆H₁₄S₂/ C₂H₅OH; C₂H₅OH.</p> <p><i>Умови:</i> підкладка – SiO₂; pH ≥ 7; T (синтезу) = 90 °C; T (відпалу) = 230 °C; t(стадії синтезу) 5 хв; t (відпалу) = 120 хв</p>	–	Кубічна структура (метакіновару) E _g = 3,2 еВ. Товщина 195 нм	[31]
3	<p>HgCl₂, Na₂S₂O₃.</p> <p><i>Умови:</i> pH = (2–3); T = (0–85) °C; t = (45–4320) хв; підкладка – скло</p>		Структура полікристалічна. Товщина 50–180 нм. За збільшення температури синтезу питомий опір та E _g зменшуються	[32]
4	<p>HgCl₂, Na₂S₂O₃.</p> <p><i>Умови:</i> pH = (2–3); T = (0–85) °C; t (45–4500) хв; підкладка – Ti</p>	–	Товщина 51–181,5 нм. Зі збільшенням товщини плівок струм короткого замикання і напруга неробочого ходу зменшуються, ефективність перетворення збільшується	[33]
5	<p>(CH₃COO)₂Hg, (NH₂)₂SC, (НОСН₂СН₂)₃N, NH₃.</p> <p><i>Умови:</i> pH = 8; T = 27 °C; t = 240 хв; підкладка – скло</p>		Гранецентрована кубічна структура. Товщина – 133 нм, E _g = 2,75 еВ. р-тип провідності	[34]

1	2	3	4	5
6	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. <i>Умови:</i> $\text{pH} = 11$; $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$; $t = (5-180)$ хв; підкладка – скло/PbS	–	Суміш γ -HgS та домінуючої α -HgS. Товщина 30–500 нм, $E_g = 3,1$ еВ	[35]
HgSe				
1	SnCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , Na_2SeSO_3 . <i>Умови:</i> $\text{pH} > 7$; $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 180$ хв; підкладка – поліестр.		Структура кубічна. Товщина 27–250 нм	[36]
2	HgCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_3)_3$, NH_3 , Na_2SeSO_3 . <i>Умови:</i> $\text{pH} = 10,5$; $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 90$ хв; підкладка – скло/ SnO_2		Структура кубічна, $E_g = 0,81$ еВ. Товщина 230–580 нм. Провідність з підвищенням T збільшується	[37]
3	HgCl_2 , NH_3 , $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, Na_2SeSO_3 . <i>Умови:</i> $\text{pH} > 7$; $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$; $t = (60-105)$ хв; підкладка – скло		Структура полікристалічна. З підвищенням температури відпалу E_g зменшується	[38]
4	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , Na_2SeSO_3 <i>Умови:</i> $\text{pH} > 7$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 180$ хв; підкладка – скло/ SnO_2		Структура кубічна. Товщина 25–800 нм. $E_g = 0,82$ еВ. Провідність n-типу	[39]
5	HgO , NH_2CHO , NaOH , Na_2SeSO_3 . <i>Умови:</i> $\text{pH} = 10,5$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $t = (120-180)$ хв; підкладка – скло		Структура кубічна. Товщина 418 нм, $E_g = 0,84$ еВ	[40]

1	2	3	4	5
6	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , Na_2SeSO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. <i>Умови:</i> $\text{pH} = 9$; $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $t = (30\text{--}420)$ хв; підкладка – скло		Структура кубічна. Товщина 80–800 нм, $E_g = 0,81$ еВ, провідність n-типу	[41]
7	HgO , NH_2CHO , NaOH , $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$, Na_2SeSO_3 . <i>Умови:</i> $\text{pH} > 7$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $t = (30\text{--}300)$ хв; підкладка – скло	–	Структура в'юрциту. Товщина 50–500 нм, $E_g = 1.42$ еВ, провідність p-типу	[42]
Hg(SSe)				
1	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 , Na_2SeSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaOH . <i>Умови:</i> $\text{pH} = 10,4$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 180$ хв; підкладка – скло		Структура кубічна. Товщина 710 нм, стехіометричне відношення $\text{Hg:S:Se} =$ $= 1,0:0,52:0,48$. $E_g = 2,1$ еВ	[43]

Вплив умов синтезу на морфологію поверхні плівок

Морфологія плівок, отриманих методом ХО, залежить від багатьох чинників: умов синтезу (температури, часу осадження, швидкості росту плівок, складу, в'язкості і рН робочого розчину) та відпалу, типу підкладки і способу її попередньої обробки. Результати досліджень структури плівок під час їх росту з парової фази дає змогу визначити основні джерела дефектів у плівках, до яких належать: дефекти підкладки; малокутові межі, які утворюються за зростання стабільних великих зародків, що мають різну орієнтацію; дефекти упакування, які виникають за коалесценції зародків. Причина їх виникнення – невідповідність ґраток зародків, пов'язана із порушенням порядку чергування атомних площин під час злиття стабільних зародків. Дефекти упакування можуть виникати і в місці контакту зародка і підкладки через ефекти пластичної деформації вирощуваної плівки.

Під час синтезу плівок HgS на скляних та кварцевих підкладках [30–32] та HgSe на склі [41] та $\text{SnO}_2/\text{скло}$ [39] автори повідомляють про утворення сферичних частинок на їх поверхні за малих товщин плівок, що відповідає початковій стадії їх росту. Зі збільшенням товщини спостерігалось утворення щільного покриття з гладкою поверхнею, що є наслідком об'єднання сферичних частинок. Автори [32] встановили, що розмір частинок залежить від співвідношення концентрацій $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] : [\text{Hg}^{2+}]$ та температури синтезу. У [33–34] повідомляється, що поверхня плівок HgS , синтезованих на підкладках $\text{FTO}/\text{скло}$, та HgSe на скляних підкладках, $\text{SnO}_2/\text{скло}$ на поліестрі [36–38] складається з кристалічних зерен, розмір яких відрізняється від розрахованих з рентгенівських дифрактограм за формулою Дебая - Шеррера, що пояснюється об'єднанням менших зерен у більші під час росту плівок. Під час аналізу мікрофотографій поверхні плівок [41] спостерігали чітко виражені сферичні частинки приблизно однакового розміру, що вказує на одностадійний ріст множинним утворенням зародків на поверхні підкладки. Під час синтезу плівок HgSSe на скляних підкладках [43] спостерігалось утворення чітко орієнтованих наночастинок у формі дисків розміром 100 нм і завтовшки 6 нм.

Вплив природи підкладки та її попередня обробка

Модельною підкладкою здебільшого є скляні пластинки площею $\leq 9 \text{ см}^2$ з оптично однорідного скла. У деяких роботах використовують скляні пластинки, поверхня яких була модифікована шаром тонкої плівки іншої напівпровідникової сполуки (FTO/скло, $\text{SnO}_2/\text{скло}$, $\text{PbS}/\text{скло}$). Також використовували підкладки з поліестру, кварцу і плексигласу. Незважаючи на їхню різну кристалічну структуру, спостерігається утворення плівок HgS , HgSe та HgSSe кубічної структури [31, 34, 36–37, 39–41, 43]. У [35] отримано на підкладках $\text{PbS}/\text{скло}$ плівки з домінуючою α - і домішками γ -модифікацій HgS , а в [42] на скляних підкладках синтезовано плівки HgSe аморфної структури. Стехіометрія складу $\text{Hg} : \text{X}$ (де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) у плівках $= 1 : 1$ з невеликим надлишком одного з компонентів (до $\sim 0,035 \text{ ат. \%}$), окрім [34], де $\text{Hg} : \text{S}$ становить $36 : 63 \text{ ат. \%}$.

У [30] встановлено, що під час використання плексигласу як підкладки для синтезу плівок HgS , діапазон максимуму поглинання є вужчим, ніж під час використання скляних підкладок. У [31] модифіковано поверхню скляних підкладок нанесенням 3-меркаптопропіл-триметоксисилану, який зв'язував іони Hg^{2+} у комплекс за допомогою наявних у його структурі меркаптогруп ($-\text{SH}$).

Під час синтезу плівок HgSe на підкладках $\text{SnO}_2/\text{скло}$ в [37] зазначається, що попередньо осаждена плівка SnO_2 виступає як центр для конденсації HgSe , який, своєю чергою, стає катализатором для подальшого росту плівки. У [39, 41] повідомляється, що за наявності SnO_2 зменшується індукційний період утворення плівки. У [39] також були синтезовані плівки на скляних підкладках без попереднього нанесення SnO_2 і на дифрактограмах цих зразків спостерігались ширші піки меншої інтенсивності, що вказує на послаблення кристалічності плівок. Там ріст плівок відбувається простіше на підкладках з подібною структурою, оскільки вільна енергія нуклеації є незначною.

У [38, 40, 41] здійснено синтез на скляних підкладках, поверхня яких була попередньо активована витриманням в соляній [38] або хромовій кислотах [40, 41], внаслідок чого адгезія плівок до поверхні підкладки зростала. В [41] висунено припущення, що ріст плівок на активованих підкладках починається внаслідок абсорбції іонів Hg^{2+} на поверхні підкладки, які, своєю чергою, вступають у взаємодію з іонами халькогену, утворюючи первинні центри осадження.

Вплив температури робочого розчину та умов відпалу

Дослідження впливу температури синтезу на властивості плівок проводились в [30, 32, 33], а вплив відпалу досліджували у [31, 36, 38, 39, 41]. Значна кількість робіт розглядає синтез плівок халькогенідів гідраргеруму за температур від 5 до $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [30, 34, 36, 37, 39–43], і значно менше синтез за температур від 60 до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [31, 35, 38]. У [39, 41, 43] додатково проводилось змішування реагентів за температури $5 \text{ }^\circ\text{C}$ з її подальшим збільшенням до кімнатної протягом кількох годин. Необхідність використання низьких температур, необхідна для сповільнення процесу утворення халькогенідів гідраргеруму. У [41] вказано, що здійснення синтезу за низьких температур дає можливість отримати плівки з кращою рівномірністю розподілу кристалічних зерен за розміром і меншою кількістю дефектів упакування.

У [30] встановлено, що за температури синтезу, меншій ніж $25 \text{ }^\circ\text{C}$, у лужному середовищі з використанням Γ як комплексоутворювального реагента, на діелектричних підкладках утворюються щільні плівки зі сферичних частинок приблизно однакового розміру із гладкою поверхнею. За вищої температури спостерігається нерівномірний ріст плівок, а розміри зерен дуже відрізняються. Така поведінка пояснюється впливом температури на швидкість дифузії іонів у розчині, коагуляцію та сорбцію-десорбцію колоїдів на шарах, що ростуть.

У [32] встановлено, що розмір кристалічних зерен, товщина та швидкість росту плівок прямо пропорційно залежать від температури синтезу, в той час, як електричний опір та значення E_g – обернено пропорціонально. Було встановлено, що значення E_g зменшується зі збільшенням розміру зерен до 8 нм , а за подальшого збільшення їх розміру E_g залишається фактично незмінним. Такий вплив на E_g пояснюється квантово-розмірним ефектом, оскільки в мікрочастинках плівок квантування вільних носіїв за розміром прямо залежить від розмірів кристалічних зерен.

Зменшення розмірів зерен пояснюється зменшенням ступеня дисоціації реагентів (комплексу гідраргеруму та $S_2O_3^{2-}$) або його помітним сповільненням. Обернену залежність опору плівок від температури пояснюють зменшенням дефектів упакування за менших температур синтезу під час росту плівок. Враховуючи той факт, що і швидкість росту плівок менша, відбувається утворення плівок меншої товщини. Отже, опір є обернено пропорціональний до товщини плівок і розміру кристалічних зерен.

У [33] встановлено, що за збільшення температури від 0 до 85 °С товщина плівок збільшується від 51 до 181,5 нм, а спектральний відклик для плівок з товщиною у цьому діапазоні зсувається в бік довжин хвиль від 510 до 570 нм. Такий зсув пояснюють збільшенням товщини плівки та розміру кристалічних зерен. У [37] встановлено, що за збільшення температури синтезу максимальна товщина плівок, синтезованих за однаковий час, збільшується до певної температури, вище від якої товщина не змінюється чи зменшується внаслідок швидкого виснаження реагентів та часткового розчинення верхнього шару плівки. У [39, 41] встановлено, що під час змішування реагентів за температури 5 °С для досягнення максимальної товщини плівок HgSe, оптимальна швидкість нагрівання робочого розчину становить 5 °С/год.

Під час дослідження впливу умов відпалу [31, 36, 38–39, 41] на дифрактограмах відпалених зразків спостерігається зменшення ширини характеристичних рефлексів і невелике підвищення їх відносної інтенсивності та збільшення розмірів кристалічних зерен без будь-яких змін кристалічної структури, що вказує на можливість використання відпалу для покращення кристалічності плівок.

У [36, 38] під час дослідження оптичних властивостей для відпалених зразків зафіксували зсув краю поглинання у бік менших довжин хвиль і зменшення значення E_g . Зроблено висновок, що поглинальна здатність плівок змінюється прямо пропорційно до температури відпалу, значення ширини забороненої зони – обернено пропорційно. Відпал збільшує реорганізацію плівок, сприяє випаровуванню поглиненої води, а отже, зниженню кількості дефектів щодо заповнення пустот у плівці, збільшенню розміру зерен. У [31] встановлено високе значення E_g (3,2 eV), що пояснюється наявністю кристалічних зерен малого розміру (16 нм).

Вплив часу осадження

У таблиці вказано великий часовий діапазон проведення синтезу плівок гідраргерум(II) сульфідів від 45 хв до 75 год [30–35] та для гідраргерум(II) селенідів – від 30 хв до 7 год [36–42]. Усі дослідники повідомляють, що зі збільшенням часу синтезу за низьких температур товщина плівок та розмір кристалічних зерен збільшуються. Значення E_g , питомого опору та світлопропускання плівок зменшуються. Однак з погляду промислового виробництва довготривалий синтез хоч і є енергетично молозатратним, але не є вигідним, оскільки зменшує промислову потужність виготовлення тонкоплівкових матеріалів.

Електричні властивості

Дослідження опто- і термоелектричних властивостей плівок HgS і HgSe проводились у [31–37, 39, 41–43]. Значення електричного опору для плівок HgS коливалося у межах від 10^3 до 10^4 Ом [31, 32]. Проте у [33] встановлено значення опору в діапазоні 10^7 – 10^8 Ом, що пояснюється малою товщиною синтезованих плівок (51 нм). У [35] отримано значення опору 1×10^9 Ом для плівок завтовшки 80 нм.

Для плівок HgSe значення електричного опору становило 10^3 Ом [37, 39, 41], а для свіжоосаджених плівок HgSe – близько 10^5 Ом [36]. Після відпалу плівок їх опір зменшується на порядок і ця залежність є незворотною, а за відпалу тривалістю менше однієї години опір фактично не змінюється. Для плівкового твердого розчину HgSSe завтовшки 710 нм [43] встановлено значення опору 10^3 Ом.

За результатами термоелектричних досліджень в діапазоні 300–500 К у темряві [34] встановлено р-тип провідності для плівок HgS і HgSe [42], для HgSe [37, 39, 41] та HgSSe [43] – n-тип провідності. Також під час дослідження впливу температури на провідність [32, 37] зафіксовано їх прямо пропорціональну залежність, що підтверджує напівпровідникову природу.

Енергія активації провідності E_a для плівок HgSe становила 0,05 eV [37]; 0,11 eV [39, 41]. У [42, 43] під час побудови залежності $\log \sigma - 1/T$ спостерігались дві ділянки провідності: низько- та високотемпературна. Для низькотемпературної ділянки E_a становить 0,114 eV [43], а для високотемпературної – 0,71 eV [42] і 0,374 eV [43].

У [33] говориться про значну відмінність функції фактора ідеальності n за дії світла, яку пояснюють збільшенням переносу заряду через межу розділу напівпровідник-електроліт зі значним внеском рекомбінації поверхневих станів і глибинних пасток. Струм короткого замикання та напруга неробочого ходу, а отже, і ефективність перетворення збільшуються зі збільшенням товщини плівок. У [34] встановлено значення фотоелектричного виходу 0,34 % з фактором заповнення 34 %.

Оптичні властивості

Дослідження оптичних властивостей плівок халькогенідів гідраргеруму здійснено у [31–43]. Значення коефіцієнта абсорбції для плівок HgSe становило 10^3 см^{-1} [37] та 10^4 см^{-1} [40, 41]. Під час досліджень спектрів світлопропускання [32, 35, 38, 40] та оптичного поглинання [31, 34, 36, 37, 39, 41–43] досліджуваних плівок відзначено, що зі збільшенням їх товщини пропускання зменшується [35, 36, 40], а світлопоглинання збільшується [36, 38]. Для плівок HgS спектральний відклик локалізований в діапазоні довжин хвиль: 350 – 400 нм [31]; 550–650 нм [32]; 475–550 нм [33, 34]; 400–500 нм [35]. У [32, 33] встановлено, що за збільшення температури синтезу відбувається зсув спектрального відклику в бік більших довжин хвиль. Для плівок HgSe світлопоглинання різко зменшувалось в діапазоні довжин хвиль λ : 500–600 нм [36]; 1550 нм [37]; 280–330 нм [38]; 1300–1600 нм [39, 41]; 1250–1750 нм [40], а для плівок HgSSe [43]: 350–550 нм. У [36, 40, 41] також спостерігали аналогічну зміну спектрального відклику за збільшення товщини плівок. До того ж у [36, 40] встановлена прямо пропорційна залежність між температурою відпалу та світлопоглинанням. Зсув його максимуму у бік більших довжин хвиль, яке вони трактують збільшенням розміру кристалічних зерен. Коефіцієнт відбивання світла за результатами досліджень [38] обернено пропорційний до температури відпалу. У [40] встановлено, що зі збільшенням товщини плівок оптичне пропускання зменшується пропорційно до довжини хвилі.

Для плівок HgS значення E_g становило: 3,2 eV [31]; 2,0–2,4 eV [32]; 2,75 eV [34]; 3,1 eV [35], для плівок HgSe становило 2,5 eV [36]; 0,81 та 0,45 eV [37, 39, 41]; 1,06–1,72 eV [38]; 0,84 eV [40]; 1,42 eV [42], а для плівок HgSSe – 2,1 eV [43]. У [31, 36] отримане велике значення E_g пояснюють впливом температури відпалу та розміру кристалічних зерен. Таку відмінність у значеннях E_g для плівок гідраргеруму(II) селеніду пояснюють через великий екситонний радіус Бора. Для плівок HgSe аморфної структури E_g становило 1,42 eV [42].

У [32] зафіксована залежність E_g від розміру кристалічних зерен та температури синтезу. Окрім обернено пропорційної залежності E_g від температури відпалу, встановлена [38] його прямо пропорційна залежність від тривалості цього процесу.

У [36, 37, 39, 41] під час побудови графічної залежності у координатах $(\alpha h\nu)^n - h\nu$ для визначення E_g за $n = 1/2$ і $n = 2$ отримано подібні графічні залежності, що відповідає прямому дозволеному ($n = 1/2$) та непрямому забороненому ($n = 2$) переходу. Прямий перехід зумовлений спин-орбітальним розколом валентної зони до зони провідності; непрямий перехід відбувається через перехід від віртуального стану у валентній зоні до мінімуму зони провідності [36, 37].

Вплив вибору вихідних реагентів та їх концентрації

Залежність швидкості реакції від концентрації є прямо пропорційною, тобто зі збільшенням концентрації вихідних реагентів швидкість реакції збільшується, тому синтез з концентрованих розчинів проводити небажано. Тому іони металу зв'язують у комплекс для зменшення швидкості реакції та контролю його вмісту у робочому розчині.

Для синтезу плівок HgS, HgSe і HgSSe як джерело іонів Hg^{2+} були обрані солі ацетату [31, 34], нітрату [35, 36, 39, 41, 43], хлориду [30, 32, 33, 37, 38], гідраргеруму(II). У [40, 42] використано HgO. Як комплексоутворювальні реагенти використовували аміак [36, 39, 41, 43], амоній цитрат

[37], калій йодид [30], триетаноламін [34, 38], формаїд [40, 42]. Халькогенізуючим реагентом виступав натрій сульфід [30], тіокарбамід [30, 34], натрій тіосульфат [32, 33, 35], натрій селеносульфат [36–42] та суміш тіосульфату і селеносульфату натрію [43].

Синтез плівок здійснювали за рН робочого розчину –3 [33]; 8 [34]; 9 [41]; 10 [36, 39]; 10,5 [37, 40, 43]; 11 [35, 42]. У [30] досліджено вплив молярного відношення $\text{OH}^-/[\text{HgI}_4]^{2-} = k$ на оптичні властивості плівок в діапазоні від 2 до 12. Для досягнення необхідного значення рН використовували NH_3 [34, 35, 37, 38] або NaOH [30, 42, 43]. Результатів досліджень впливу природи вихідної солі гідраргеруму на властивості плівок HgS , HgSe і HgSSe не знайдено.

У [30] встановлено, що під час використання Na_2S без додавання комплексоутворювального реагента плівки HgS не утворюються за концентрації Hg^{2+} , меншої за 10^{-3} моль/л. Під час досліджень впливу молярного співвідношення $\text{OH}^-/[\text{HgI}_4]^{2-} = k$ на світлопоглинання з використанням тіокарбаміду встановлено, що поглинання збільшується зі збільшенням концентрації комплексу йодиду меркурію і максимальне його значення локалізоване за $k = 3$. Також встановлено прямо пропорційну залежність часу синтезу від концентрації реагентів. За збільшення концентрації реагентів необхідно витратити більше часу, щоб отримати плівки з однаковим ступенем шорсткості поверхні.

У [31] синтезовано плівки HgS методом пошарової самоорганізації дитіольних мультишарів з подальшим їх відпалом за температури 230°C . За відпалу таких мультишарів отримували щільну плівку кубічної структури без домішок інших фаз із доброю адгезією до поверхні підкладки, розмір кристалічних зерен і морфологія яких залежить від тривалості занурення підкладок у робочі розчини.

У [40, 42] синтезовано плівки HgSe з використанням однакових реактивів з однією відмінністю: [42] додатково до робочого розчину додавали полівінілпропіліден для підвищення в'язкості. Структура плівок HgSe , отриманих у [40], кубічна, а в [42] – аморфна, а адгезія до підкладки під час використання полівінілпропілідену краща, з чого випливає вплив в'язкості розчину на властивості синтезованих покриттів.

Висновки. Проведено огляд літературних даних щодо гідрохімічного синтезу напівпровідникових плівок гідраргерум(II) сульфід (HgS) та гідраргерум(II) селенід (HgSe). Проаналізовано основні умови синтезу і розглянуто їхній вплив на фазовий склад, оптичні та морфологічні властивості плівок. Особливу увагу приділено аналізу і порівнянню фізико-хімічних властивостей HgS та HgSe залежно від умов синтезу, вибору підкладки, її попередньої підготовки і умов відпалу. Більшість опрацьованих робіт є препаративного характеру, вибір початкових параметрів синтезу не аргументований, а в самих дослідженнях не спостерігалось чіткої системності. Незважаючи на невелику кількість реагентів, які відповідають вимогам для ХО плівок халькогенідів гідраргеруму, відсутні роботи, в яких досліджено вплив природи солі меркурію та комплексоутворювального реагента, систематизації залежності впливу окремо кожного фактора на фізико-хімічні властивості плівок HgS та HgSe . Тому дослідження у цьому напрямку є необхідними для всебічного розуміння впливу різних чинників на властивості ХО плівок HgS та HgSe , можливості їх синтезу із наперед заданим комплексом функціональних властивостей для розроблення нових тонкопліткових напівпровідникових матеріалів та вдосконалення вже розроблених матеріалів на їх основі.

На основі наведеного матеріалу для отримання плівок HgS із заданим комплексом функціональних властивостей методом ХО необхідно здійснювати їх синтез за температури робочого розчину $\geq 70^\circ\text{C}$ з використанням тіокарбаміду як халькогенізуючого реагента за рН $\sim 7,0$. Для синтезу плівок HgSe температура робочого розчину не повинна перевищувати 40°C . Комплексоутворювальним реагентом може виступати KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ або KSCN у слабколужному середовищі ($8,0 \leq \text{pH} \leq 8,5$). Джерелом іонів Hg^{2+} може бути будь-яка його розчинна сіль.

Цю роботу виконано у межах проекту “Тонкопліткові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (Ресстраційний номер № 0117U004455).

1. Sharma R. C. *The Hg-S (Mercury-Sulfur) system* / R. C. Sharma, Y. A. Chang, C. Guminski // *Journal of Phase Equilibria*. – 1993. – Vol. 14(1). – P. 100–109. 2. Sharma R. C. *The Hg-Se (Mercury-*

Selenium) system / R. C. Sharma, Y. A. Chang, C. Guminski // *Journal of Phase Equilibria*. – 1992. – Vol. 13(6). – P. 663–671. 3. Pawar A. R. Electrical transport and spectral response of HgZnS thin films / A. R. Pawar, D. R. Kendre, V. B. Pujari // *IJAEEEE*. – 2013. – Vol. 2(1). – P. 68–73. 4. Pawar A. R. Structural and microscopic studies on mercury zinc sulfide thin films / A. R. Pawar, D. R. Kendre, V. B. Pujari // *Journal of Shivaji University*. – 2015. – Vol. 41. (2). – 3 p. 5. McCann J. F. Chemical deposition of Cd_{1-x}Hg_xS thin film electrodes for liquid-junction solar cell / J. F. McCann, R. C. Kainthla // *Solar Energy Materials*. – 1983. – Vol. 9. – P. 247–251. 6. Garadkar K. M. Effect of indium doping on structural, optical and electrical properties of Cd_{0.95}Hg_{0.05}S thin films / K. M. Garadkar, P. P. Hankare, P. K. Patil // *Materials Chemistry and Physics*. – 1999. – Vol. 58. – P. 64–70. 7. Skyllas-Kazacos M. Chemically deposited alloy semiconductor thin films / M. Skyllas-Kazacos, J. F. McCann, R. Arruzza // *Applications of Surface Science*. – 1985. – Vol. 22/23. – P. 1091–1097. 8. Deshmukh L. P. Studies on solution grown Hg_xCd_{1-x}S thin films / L. P. Deshmukh, K. M. Garadkar, D. S. Sutrave // *Materials Chemistry and Physics*. – 1998. – Vol. 55. – P. 30–35. 9. Sharma N. C. Solution growth of variable gap Pb_{1-x}Hg_xS films for infrared detectors / N. C. Sharma, D. K. Pandya, H. K. Sehgal, K. L. Chopra // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – Vol. 11. – P. 1109–1114. 10. Jain M. Band-gap variation in ternary alloy films / M. Jain // *Philosophical Magazine Letters*. – 1988. – Vol. 58(1). – P. 59–62. 11. Chattarki A. N. Synthesis, structure and spectro-microscopic studies of polycrystalline Hg_xPb_{1-x}S thin films grown by a chemical route / A. N. Chattarki, N. N. Maldar, L. P. Deshmukh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 597. – P. 223–229. 12. Dappadwad U. R. Synthesis and characterization of Zn_{0.5}Hg_{0.5}Se thin films / U. R. Dappadwad, M. K. Lande, S. G. Chonde, B. R. Arbad, P. P. Hankare, V. M. Bhuse // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 112. – P. 941–944. 13. Bhuse V. M. Chemical bath deposition of Hg doped CdSe thin films and their characterization / V. M. Bhuse // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 91. – P. 60–66. 14. Hankare P. P. CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies / P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, P. R. Bhagat // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 19. – P. 277–284 (DOI: 10. 1088/0268-1242/19/2/027). 15. Bhuse V. M. Photo-electrochemical properties of Cd_{1-x}Hg_xSe thin films / V. M. Bhuse // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 106. – P. 250–255. 16. Bhuse V. M. Structural, optical, electrical and photo-electrochemical studies on indium doped Cd_{0.6}Hg_{0.4}Se thin films / V. M. Bhuse, P. P. Hankare, S. Sonandkar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 101. – P. 303–309. 17. Pujari V. B. Chemically synthesized (Cd,Hg)Se pseudobinary: some characteristic properties / V. B. Pujari, V. B. Gaikwad, E. U. Masumdar, P. D. More, L. P. Deshmukh // *Turk. J. Phys.* – 2002. – 26. – P. 407–413. 18. Siemsen K. J. Preparation and optical properties of evaporated β-HgS films / K. J. Siemsen, H. D. Riccius // *Phys. stat. sol.* – 1970. – Vol. 37. – P. 445–451. 19. Nakada T. Optical absorption and dispersion in rf-sputtered α-HgS films / T. Nakada // *Journal of Applied Physics*. – 1975. – Vol. 46(11). – P. 4857–4861 (doi: 10. 1063/1. 321519). 20. Herbert K. Cd_xHg_{1-x}Te films by cathodic sputtering / K. Herbert, G. P. Sidney, P. S. James // *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science*. – 1967. – Vol. 114(6). – P. 616–619. 21. Nakada T. Growth and properties of sputter-deposited α-HgS films in Hg vapor / T. Nakada, A. Kunioka // *Japanese journal of applied physics*. – 1980. – Vol. 19(5) – P. 845–848. 22. Reynolds R. A. The II-VI compounds: 30 years of history and the potential for the next 30 years / R. A. Reynolds // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1989. – Vol. 7. – P. 269–270. 23. Gichuhi A. Electrosynthesized CdS/HgS Heterojunctions / A. Gichuhi, B. Edward Boone, C. Shannon // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15. – P. 763–766. 24. Patel B. K. HgS nanoparticles: structure and optical properties / B. K. Patel, S. Rath, S. N. Sarangi, S. N. Sahu // *Applied Physics A*. – 2007. – Vol. 86. – P. 447–450. (DOI: 10. 1007/s00339-006-3812-9). 25. Mahalingam T. Electrodeposition and characterization of HgSe thin films / T. Mahalingam, A. Kathalingam, C. Sanjeeviraja, R. Chandramohan, J. P. Chu, Y. D. Kim, S. Velumani // *Materials Characterization*. – 2007. – Vol. 58. – P. 735–739. 26. Caveney R. J. Epitaxial growth of II-VI compounds / R. J. Caveney // *Journal of Crystal Growth*. – 1968. – Vol. 2. – P. 85–90. 27. Jung Y. C. Ammonium sulfide treatment of HgCdTe substrate and its effects on electrical properties of ZnS/HgCdTe heterostructure / Y. C. Jung, S. Y. An, S. H. Suh, D. K. Choi, J. S. Kim // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 483. – P. 407–410. 28. Suh S. H. Control of hillock formation during MOVPE growth of HgCdTe by suppressing the pre-reaction of the Cd precursor with Hg / S. H. Suh, J. S. Kim, H. J. Kim, J. H. Song // *J. Cryst. Growth*. – 2002. – Vol. 236. – P. 119–

124. 29. Rao A. R. Nanotubes in spray deposited nanocrystalline HgTe:I thin films / A. R. Rao, V. Dutta // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2006. – Vol. 901E. – P. 0901-Ra11-19-Rb11-19. 1-0901-Ra11-19-Rb11-19.
6. 30. Perakh M. Deposition of thin film of HgS from colloidal solution / M. Perakh, H. Ginsburg // *Thin solid films.* – 1978. – Vol. 52. – P. 195–202. 31. Mu J. Growth and characterization of β -HgS thin films by annealing Hg²⁺-dithiol self-assembled multilayers / J. Mu, Yu. Zhang, Ya. Wang // *Journal of Dispersion Science and Technology.* – 2005. – Vol. 26. – P. 641–644. (DOI: 10. 1081/DIS-200057692). 32. Kale S. S. Preparation and characterization of HgS films by chemical deposition / S. S. Kale, C. D. Lokhande // *Materials Chemistry and Physics.* – 1999. – Vol. 59. – P. 242–246. 33. Kale S. S. Thickness dependent photo-electrochemical cells performance of CdSe and HgS thin films / S. S. Kale, H. M. Pathan, C. D. Lokhande // *Journal of materials science.* – 2005. – Vol. 40. – P. 2635–2637. 34. Patil R. S. Photoelectrochemical studies of chemically deposited nanocrystalline p-type HgS thin films / R. S. Patil, T. P. Gujar, C. D. Lokhande, R. S. Mane, Sung-Hwan Han // *Solar Energy.* – 2007. – Vol. 81. – P. 648–652. 35. Najdoski M. Z. Chemical bath deposition of mercury(II) sulfide thin layers / M. Z. Najdoski, I. S. Grozdanov, S. K. Dey, B. B. Siracevska // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8(10). – P. 2213–2215. 36. Pejova B. B. Chemical bath deposition of {111} textured mercury(II) selenide thin layers on transparent polyester sheets / B. B. Pejova, M. Ž. Najdoski, I. S. Grozdanov, S. K. Dey // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 2889–2892. 37. Hankare P. P. A novel method to grow polycrystalline HgSe thin film / P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, A. D. Jadhav // *Materials Chemistry and Physics.* – 2001. – Vol. 71. – P. 53–57. 38. Ishiwu S. M. Studies on growth and characterizatio of mercury selenide thin films prepared by chemical bath technique / S. M. Ishiwu, M. N. Nnabuchi // *Journal of Ovonic Research.* – 2011. – Vol. 7(1). – P. 9–14. 39. Hankare P. P. Low temperature route to grow polycrystalline cadmium selenide and mercury selenide thin films / P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, I. S. Mulla // *Materials Chemistry and Physics.* – 2003. – Vol. 82. – P. 711–717. 40. Girgis S. Y. Structural characterization and refractive index dispersion analysis of HgSe thin films grown by reactive solutions / S. Y. Girgis, A. M. Salem, M. S. Selim // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 17. – 11 p. (doi:10. 1088/0953-8984/19/11/116213). 41. Hankare P. P. Chemical deposition of cubic CdSe and HgSe thin films and their characterization / P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, I. S. Mulla // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 19. – P. 70–75. (DOI:10. 1088/0268-1242/19/1/012). 42. Pramanik P. Deposition of amorphous mercury selenide thin fsilms by aqueous reactive solution growth technique / P. Pramanik, S. Bhattacharya // *Mat. Res. Bull.* – 1989. – Vol. 24(8). – P. 945–952. 43. Bhuse V. M. Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline Hg(SSe) semiconductor alloy thin films / V. M. Bhuse // *Scholars research library.* – 2001. – Vol. 3(5). – P. 339–349.