

UOT. 537. 533. 3; 544. 01

HİDROKİMYƏVİ METODLA $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ VƏ $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ TƏRKİBLİ NAZİK TƏBƏQƏLƏRİN ALINMASI

HÜSEYNOV Q.M., KAZIMOV M.H.

AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu

E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Rentgenfaza (RFA), differensial-termiki (DTA), və skanedici elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları vasitəsilə $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS}(\text{NH}_2)_2$ -trilon B və $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS}(\text{NH}_2)_2$ sistemlərində 323–373 K temperatur aralığında nazik təbəqələrin alınması şəraitini araşdırılmış, mikromorfologiyası öyrənilmiş və bu təbəqələrin fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur artdıqda yüksək adgeziyalı nanohissəciklərdən kürə formalı mikrohissəciklər formalaşır. pH=10÷14 aralığında alınmış $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələrdə In – 8,9-9,6 at.%, Cu – 25,8-40,7 at.%, S – 13-18,5 at.%, O – 31,3-52,4 at.% təşkil edir. pH=9÷10 aralığında alınmış $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələrdə isə stexiometrik tərkibdən asılı olaraq daha çox (~76-90%) CuInS_2 , CuIn_3S_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ və CuIn_5S_8 birləşmələri mövcud olur. Müvafiq sistemlər üzrə alınmış $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələrdə n-tip, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələrdə isə p-tip keçiricilik müşahidə edilmişdir.

Açar sözlər: hidrokimyəvi metod, nazik təbəqə, tiokarbamid, alınma şəraitini, mikromorfologiya, stexiometrik tərkib, qaranlıq keçiriciliyi.

Giriş. Son dövrlər alternativ enerji mənbələrinin axtarışı və tədqiqi sahəsində çoxlu maraqlı nəticələr əldə olunmuşdur. Belə ki, yaradılan yeni qurğuların və cihazların işçi hissələrində perspektivli funksional birləşmələrdən geniş istifadə olunur. Günəş çevirici qurğularda istifadə olunan perspektivli materiallar sırasına halkopirit təbiətli birləşmələr də daxildir. Bununla əlaqədar olaraq bu birləşmələrin nazik təbəqə halında alınması aktual məsələlərdən biridir. Müasir dövrdə sulu məhlullardan hidrokimyəvi metodla nazik təbəqələrin yeni alınma metodlarının işlənməsinə maraq artmışdır. Çünki hidrokimyəvi metodla alınan nazik təbəqələr nanoölçülü olur və onlarda yeni xassələr müşahidə olunur. Digər tərəfdən, bu metodla nazik təbəqələrin alınmasında mürəkkəb qurğular və çox enerji tələb olunmur.

Günəş çevirici qurğuları üçün perspektivli hesab edilən materiallardan bir də mis(I)–indium(III) disulfid təbəqələridir. Bu təbəqələr yüksək günəş şüaları udma (absorbsiya) əmsalına ($\alpha \sim 10^{-5} \text{ sm}^{-1}$) malikdirlər. Qadağan olunmuş zonasının eni 1,5–1,55 eV həddində olub, radiasiyaya qarşı davamlıdır. Bundan başqa, müəyyən edilmişdir ki, mis(I)–indium(III) disulfid təbəqələrini Ga, Cd, Fe, Se, Zn və s. kimyəvi elementlərlə legirlədikdə modifikasiya olunmuş optik xassələr müşahidə edilir [4, 5].

Misin tioindatları (CuInS , CuInS_2 , CuIn_3S_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ və CuIn_5S_8) yarımkəçirici materiallar olub, yüksək fotohəssaslığa malikdirlər. Ona görə də bu birləşmələr fotorezistorlarda, fotoelementlərdə və elektron-süa qurğularında yarımkəçirici materiallar kimi geniş istifadə edilir [1-11]. Cu–In–S sistemində daha geniş öyrənilən CuInS_2 birləşməsidir. Bu birləşmə elementar komponentlərin vakuumlaşdırılmış kvarts ampullarda birgə əridilməsi yolu ilə sintez edilmişdir [1, 2, 4]. İstiqamətləndirilmiş kristallaşdırma (yod qazdaşıyıcısı vasitəsilə) metodu ilə CuInS_2 birləşməsinin monokristalları alınmış və kristalların böyümə morfologiyası öyrənilmişdir [4]. Metal-üzvi birləşmələr – $[\text{CuCl}(\text{NCCH}_3)]_n$ və $[\text{InCl}(\text{NCCH}_3)]_n$ əsasında qaz fazadan CuInS_2 birləşməsi sintez edilmişdir [2, 4]. Tiokarbamid komplekslərinin aerosol məhlulları əsasında CuInS_2 birləşməsinin nazik təbəqələri də alınmışdır [3, 5, 10, 11].

Ümumiyyətlə, ədəbiyyatda mis(I) tioindatların müxtəlif metodları mövcuddur. Bunaldan sulu məhlulların vakuumda isti səthə çilənməsini (vakuumda püskürtmə), qaz fazadan fiziki çökdürmə, molekulyar-şüa epitaksiyası, mis-indium təbəqəsinin sulfidləşdirilməsi, sulu məhlullardan kimyəvi çökdürməni və s. misal göstərmək olar [1-11].

Mürəkkəb sulfidlərin sulu məhluldan hidrokimyəvi metodla alınması və onların xassələrinin öyrənilməsi ən aktual məsələlərdən biridir. Atədən, sulu məhluldan alınan nazik təbəqələrdə maddələr nanoölçülü hissəciklər formasında olur. Məlumdur ki, nanohissəciklərin bir çox fiziki-kimyəvi xassələri sıx materialların xassələrindən fərqlənir. Son dövrlər bir çox metalların ikili və üçlü sulfidlərinin hidrokimyəvi və hidrotermal metodlarla alınmasında ümumi formulu $R-CS-NH_2$ olan kükürlü üzvi birləşmələrdən – tioamidlərdən (tiokarbamid, ammonium tiokarbaminat, tioasetamid) geniş istifadə olunur. Məlumdur ki, kükürlü üzvi birləşmələr müxtəlif metal (d-elementlər) ionları ilə kompleks əmələgətirmə xassəsinə malikdir [3-11].

İşdə məqsəd mis(II) xlorid ($CuCl_2$), indium(III) xlorid ($InCl_3$) və tiokarbamid ($CS(NH_2)_2$) birləşmələrinin sulu məhlullarından istifadə etməklə mis(I)–indium(III) sulfidli ($Cu_2S-In_2S_3$) nazik təbəqələrin alınması şəraitini müəyyən etmək, mikromorfologiyasını öyrənmək və bu təbəqələrin fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etmək olmuşdur.

Məqalədə rentgenfaza (RFA), differensial-termiki (DTA), skanedicci elektron mikroskopik (SEM) analiz metodları vasitəsilə mis-indium disulfid nazik təbəqələrinin hidrokimyəvi metodla alınması və fiziki-kimyəvi analizinə aid nəticələr verilmişdir.

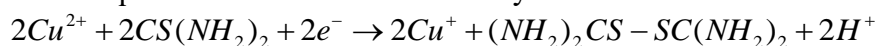
Təcrübi hissə. Mis(I)–indium(III) sulfidli nazik təbəqələri almaq üçün yağsızlaşdırılmış təmiz CT-50-1 markalı polad altlıq üzərində kimyəvi çökdürmə həyata keçirilmişdir. İlk komponent olaraq $CuCl_2$, $InCl_3$ və $CS(NH_2)_2$ birləşmələrinin 0,1 M qatılıqlı məhlullarından istifadə edilmişdir. Məhlulun pH-nın qaldırılmasında 5%-li NaOH məhlulu istifadə olunmuşdur. Reaksiya qarışığıdakı misi reduksiya etmək ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$) üçün məhlula hidrosilaminin xlorid turşusunda məhlulu ($NH_2OH \cdot HCl$) əlavə edilmişdir. Polad altlıq üzərində nazik təbəqənin formalaşması üçün məhlula trilon B ($Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) qarışdırılmışdır.

Nazik təbəqələrin sintezi molibden şüşədən hazırlanmış hermetik (ağzı kip bağlanan) qurğuda 323–373 K temperatur aralığında həyata keçirilmişdir. Qurğu *KBC G-100/250* markalı (made in Poland) elektrik sobasında yerləşdirilmişdir. Elektrik sobasında qeyd olunan temperatur aralığında sabit temperatur şəraitləri ($\pm 1^0$) təmin edilmişdir. Polad altlıq üzərinə təbəqələrin çökdürmə müddəti 120-150 dəq. olmuşdur.

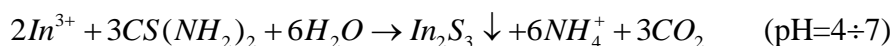
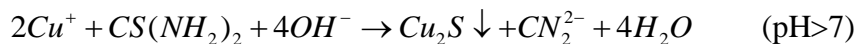
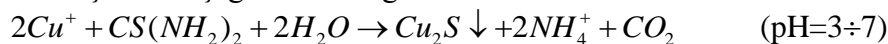
Təbəqələrin mikromorfologiyası *HITACHI TM3000* (made in Japan) markalı skanedicci elektron mikroskopunda (SEM), qaranlıq müqaviməti *K54 410* markalı qurğuda, təbəqələrin əsas birləşmə və element tərkibləri rentgenfaza RFA (*2D PHASER "Bruker"* cihazında, CuK_{α} , 2θ , 20-80 dər.) və enerji-dispers spektral (*Launch Trion XL dilution refrigerator – OXFORD* cihazında) analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi. Mis(I)–indium(III) sulfidli nazik təbəqələrin hidrokimyəvi çökmə şəraitini təyin etmək üçün müxtəlif qatılıqda (0,01-0,5 mol/l) trilon B və NaOH olan məhlullarda pH-ın 2-12 həddində nəzəri hesablamalar aparılmışdır. Alınan hesablamaların nəticələrindən məlum olmuşdur ki, su mühitində Cu_2S və In_2S_3 sulfidləri pH=3,5÷10 aralığında çökür. Trilon B iştirakında isə hətta pH=10÷14 aralığında belə çöklər. Bu hesablama nəticələrindən sonrakı təcrübələrdə geniş istifadə edilmişdir.

Məlumdur ki, trilon B məhluldakı (pH=4-5,5) mis ionları ilə CuL_x^{2+} tipli davamlı kompleks ion əmələ gətirir. Əmələ gələn kompleks ion tiokarbamidlə reaksiyaya girərək CuS əmələ gətirir. Tiokarbamid nisbətən yüksək reduksiya potensialına (-0,42 V) malik olduğu üçün ikivalentli misi qismən birvalentli misə reduksiya edir:



Məhlula hidrosilaminin xlorid turşusunda məhlulunu əlavə etdikdə reduksiya potensialı -3,04 V olur və misin hamısı reduksiya olunur. Məhlulunda əmələ gələn hidrogen-sulfid müvafiq metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq onların sulfid şəklində çökməsinə səbəb olur. Çöküdürcünün miqdarını artırmaqla reaksiyanın sürətini artırmaq və sulfidlərin tam çökməsini təmin etmək olar. Tiokarbamidin təsir mexanizmi onun turş və qələvi mühitlərdə hidrolizi zamanı hidrogen-sulfidin ayrılmasına əsaslanır. Baş verən reaksiya tənliklərini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Təcrübi nəticələrdən məlum olmuşdur ki, ilkin komponentlərin ($CuCl_2$, $InCl_3$ və $CS(NH_2)_2$) mol miqdarından asılı olaraq dielektrik (şüşə) altlıqlar üzərində alınan təbəqələrin rəngi müxtəlif olur. Məsələn, misin miqdarı 7 at. %-dən 35 at. %-ə qədər artdıqda təbəqələrin rəngi açıq qəhvəyidən yaşımtil tünd qəhvəyiyə dəyişir.

Birləşmələrin alınma şəraitini müəyyən etmək üçün mühitin pH-nın, mis(II) xlorid, indium(III) xlorid və tiokarbamidin qatılığı, həmçinin metal duzlarının sulfidə çevrilmə dərəcəsinin və həllolma hasilinin qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Mis(I) tioindatların alınmasını və nazik təbəqələrin tərkibini müəyyən edən əsas amillər – liqandların növü, qatılığı, mühitin pH-ı, metal duzunun təbiəti və çevrilmə dərəcəsi, həmçinin sulfidlərin həllolma əmsalıdır. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmələrin və nazik təbəqələrin formalaşması tiokarbamid və trilon B-nin qatılığındandıran asılıdır. $CuCl_2$ – $InCl_3$ – $CS(NH_2)_2$ –trilon B sistemində tarazlıq şəraitini hesablamaq üçün aşağıdakı bərabərlikdən istifadə edilmişdir [5, 6]:

$$\Delta p\alpha = \Delta pHH - pC_b - \Delta p \frac{\delta}{1-\delta},$$

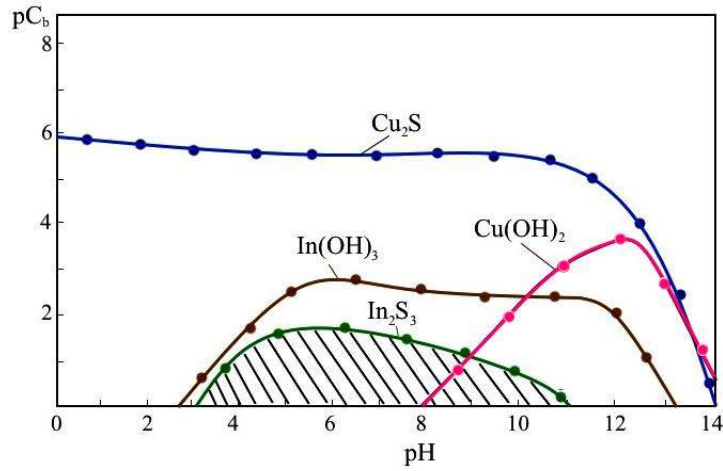
burada $\Delta p\alpha$ – kompleks əmələ gətirməyən Me^{Z+} ionlarının qatılıqları fərqi; ΔpHH – metal sulfidlərinin həllolma hasilləri fərqi; pC_b – metalların ilkin qatılıqları fərqi; $\Delta p \frac{\delta}{1-\delta}$ – isə metal duzlarının sulfidə çevrilmə dərəcələrinin fərqidir.

Yuxarıda verilən bərabərlik əsasında Cu_2S , In_2S_3 , $Cu(OH)_2$ və $In(OH)_3$ birləşmələrinin davamlılıq sərhədləri təyin edilmiş və pC_b –pH diaqramı qurulmuşdur (şək. 1 və 2). Hesablamalarda müvafiq birləşmələrinin ədəbiyyatda verilən tarazlıq sabitlərinin və həllolma hasillərinin qiymətlərindən istifadə edilmişdir [7]. Hesablamalar $[CS(NH_2)_2]=0,5$ mol/l, $[NaOH]=0,5$ mol/l qatılıqlı məhlullara görə aparılmışdır.

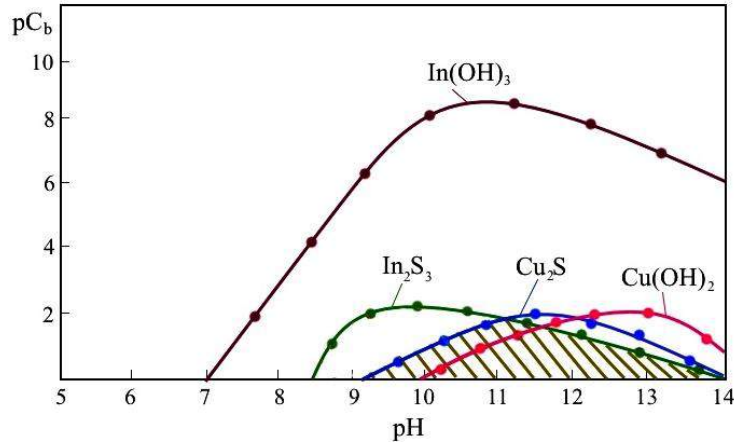
Şək. 1 və 2-dən görüldüyü kimi, su mühitində $CuCl_2$ – $InCl_3$ – $CS(NH_2)_2$ sistemində Cu_2S və In_2S_3 -ün birgə çökmə sahəsi pH-ın 3÷11 aralığında müşahidə olunur. Sistemə trilon B əlavə etdikdə isə və In_2S_3 -ün birgə çökmə sahəsi pH-ın 9÷14 aralığında müşahidə olunur. Bu zaman hidrosidlərin də ($Cu(OH)_2$ və $In(OH)_3$) çökmə sahələri dəyişilir. Bunun səbəbi trilon B-nin müvafiq metallarla kompleks əmələ gətirməsidir.

RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, su mühitində $CuCl_2$ – $InCl_3$ – $CS(NH_2)_2$ sistemində pH=3,5÷8 aralığında çökdürülmüş təbəqələrdə stexiometrik tərkibdən asılı olaraq $CuInS_2$, $CuIn_3S_5$, $Cu_3In_5S_9$ və $CuIn_5S_8$ birləşmələri mövcud olur. pH=8÷14 aralığında alınan təbəqələrdə isə Cu_2S , In_2S_3 , $Cu(OH)_2$ və $In(OH)_3$ qarışığı olur.

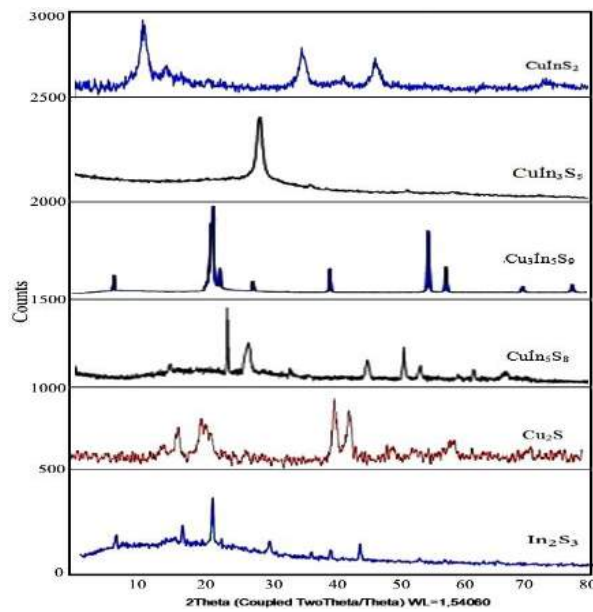
Su mühitində $CuCl_2$ – $InCl_3$ – $CS(NH_2)_2$ –trilon B sistemində pH=9÷10 aralığında alınmış təbəqələrdə ($CuCl_2/InCl_3/CS(NH_2)_2=1:1:2$; $1:3:5$; $3:5:9$ və $1:5:8$ mol nisbətlərində) daha çox $CuInS_2$ (~85%), $CuIn_3S_5$ (~76%), $Cu_3In_5S_9$ (~72%) və $CuIn_5S_8$ (~90%) birləşmələri mövcud olur (şək. 3). pH=10÷14 aralığında alınmış təbəqələrdə In – 8,9-9,6 at.%, Cu – 25,8-40,7 at.%, S – 13-18,5 at.%, O – 31,3-52,4 at.% təşkil edir. Bu təbəqələrdə $Cu(OH)_2$ və $In(OH)_3$ qarışığı üstünlük təşkil etdiyi üçün oksigenin miqdarı çox olur.



Şəkil 1. Su mühitində CuCl_2 - InCl_3 - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ sistemində Cu_2S və In_2S_3 -ün birgə çökmə sahəsi: strixlənmiş sahə.



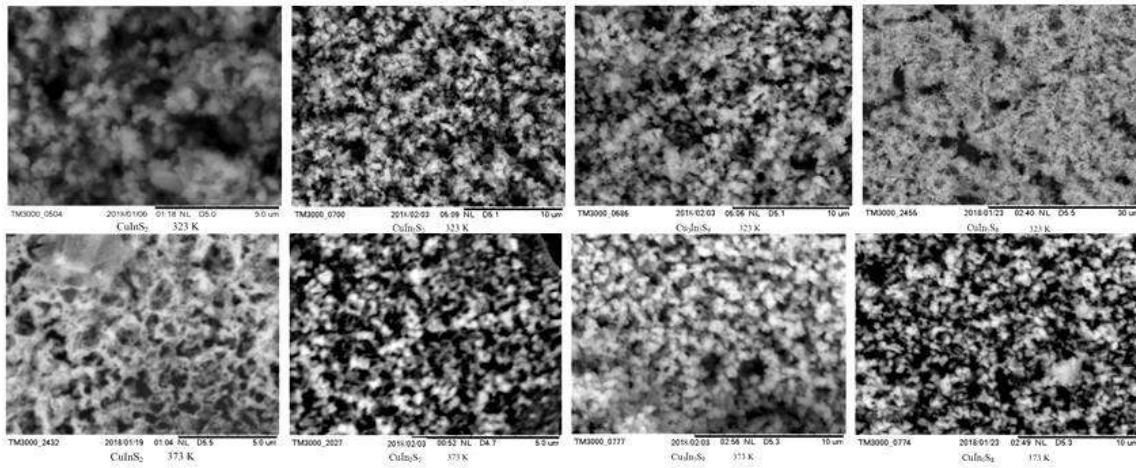
Şəkil 2. Su mühitində CuCl_2 - InCl_3 - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ -trilon B sistemində Cu_2S və In_2S_3 -ün birgə çökmə sahəsi: strixlənmiş sahə.



Şəkil 3. Su mühitində CuCl_2 - InCl_3 - $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ -trilon B sistemində $\text{pH}=8\div 10$ aralığında alınmış çöktülərin difraktoqramı.

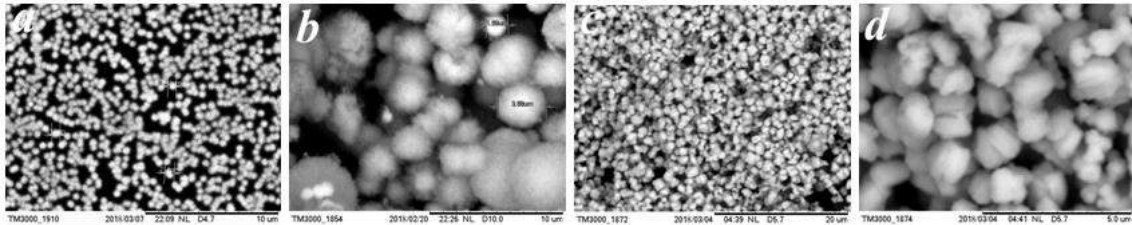
Ümumiyyətlə, RFA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, su mühitində $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2$ sistemində $\text{pH}=3,5\div 8$ aralığında $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$, $\text{pH}=8\div 14$ aralığında isə $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələr çökür. $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-trilon B}$ sistemində $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələr $\text{pH}=9\div 10$ aralığında, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələr isə $\text{pH}=10\div 14$ aralığında əmələ gəlir. Təbəqələrin tərkibi və quruluşu ilkin komponentlərin qatılığından asılıdır. Digər tərəfdən trilon B sistemində qeyd olunan təbəqələr çox yavaş sürətlə çökür. Bunun səbəbini trilon B-nin mis və indiumla davamlı kompleks əmələ gətirməsi ilə izah etmək olar.

323–373 K temperatur aralığında hidrokimyəvi metodla çökdürülmüş təbəqələrin mikromorfologiyası öyrənilmişdir. SEM analizi nəticələrindən müəyyən edilmişdir ki, 323 K temperaturda çökdürülmüş təbəqələrdə hissəciklərin orta ölçüsü 170 nm olur. 373 K temperaturda alınmış təbəqələrdə hissəciklərin orta ölçüsü isə 230 nm olur. Hissəciklər arasında güclü adgeziya müşahidə olunur. Temperatur artdıqda hissəciklərin bitişməsi baş verdiyi üçün ölçüsü artır.



Şəkil 4. 323 və 373 K temperaturda alınmış təbəqələrin SEM şəkilləri.

CuInS_2 , CuIn_3S_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ və CuIn_5S_8 birləşmələr üstünlük təşkil edən təbəqələri 673 K temperaturda vakuumlaşdırılmış ($\sim 10^{-2}$ Pa) kvarts ampullarda 8 saat termiki emal etdikdə orta ölçüsü 600 nm-dən 1,5 μm -ə kimi olan kürə formalı mikrohissəciklər formalaşır (şək. 5).



Şəkil 5. 673 K temperaturda termiki emal edilmiş $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələrin SEM şəkilləri:
a) CuInS_2 , b) CuIn_3S_5 , c) $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ və d) CuIn_5S_8 .

Təzə çökdürülmüş yarımkəçirici $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ təbəqələrin qaranlıq müqaviməti ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, su mühitində $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-trilon B}$ sistemində 323–373 K temperatur aralığında çökdürülmüş təbəqələrdə qaranlıq müqaviməti 4-8 kOm aralığında olur. Su mühitində $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2$ sistemində çökdürülmüş təbəqələrdə isə temperatur artdıqda qaranlıq müqaviməti 18 kOm-dan 8 kOm-a kimi azalır.

Termo.e.h.q. ölçmələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, 323–373 K temperatur aralığında çökdürülmüş $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələr In_2S_3 -də olduğu kimi n-tip keçiriciliyə

malikdir. pH=10÷14 aralığında çökdürülmüş $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələrdə isə misin miqdarı ~26 at.%-dən çox olduqda p-tip keçiricilik müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, həmin təbəqələrdə p-tip keçiricilikliyə malik Cu_2S fazası üstünlük təşkil edir.

Ümumiyyətlə, aparılan tədqiqat nəticələrindən göründüyü kimi, şəraitdən, temperaturdan, qatılıqdan və kompleks əmələgətiricinin miqdarından asılı olaraq $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-trilon B}$ və $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ sistemlərində müxtəlif tərkibli və xassəli təbəqələr almaq mümkündür. Bu təbəqələr bu və ya digər xassələrinə görə bir-birindən fərqlənir. Buna baxmayaraq onlardan nazik təbəqəli günəş enerji çevricilərində istifadə edilə bilər.

Nəticə:

1. Su mühitində 323–373 K temperatur aralığında $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-trilon B}$ və $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2$ sistemlərində polad və şüşə altlıq üzərində qalınlığı 120-590 nm aralığında dəyişən yüksək adgeziyalı təbəqələr alınmışdır;
2. RFA və enerji-dispers spektral analiz nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, pH=10÷14 aralığında alınmış təbəqələrdə In – 8,9-9,6 at.%, Cu – 25,8-40,7 at.%, S – 13-18,5 at.%, O – 31,3-52,4 at.% təşkil edir. pH=9÷10 aralığında alınmış təbəqələrdə ($\text{CuCl}_2/\text{InCl}_3/\text{CS(NH}_2)_2=1:1:2; 1:3:5; 3:5:9$ və $1:5:8$ mol nisbətlərində) daha çox CuInS_2 (~85%), CuIn_3S_5 (~76%), $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ (~72%) və CuIn_5S_8 (~90%) birləşmələri mövcud olur;
3. SEM analiz metodu vasitəsilə təzə çöksürülmüş və termiki emal edilmiş təbəqələrin mikromorfologiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur artdıqda yüksək adgeziyalı nanohissəciklərdən kürə formalı mikrohissəciklər formalaşır;
4. Müvafiq sistemlər üzrə alınmış $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ tərkibli təbəqələrdə n-tip, $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ tərkibli təbəqələrdə isə p-tip keçiricilik müşahidə edilmişdir.

-
1. *Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н.* Плупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука 1975, 220 с.
 2. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
 3. *Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.* Моделирование гетерогенных равновесий в системах металла – вода – комплексообразующие агенты. //Бутлеровские сообщения, г. Казань, 2011, Т.25, №8, с.47-50.
 4. *Виноградова Г.З.* Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. Изд. «Наука», Москва 1984, 173 с.
 5. *Туленин С.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В.* Гидрохимическое осаждения и исследование тонких пленок в системе $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$. // Интернет-конф. «Бутлеровские чтения», г. Казань, 2013, Т.33, №1, с.97-103.
 6. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов. //Бутлеровские сообщения, г. Казань, 2011, Т.24, №2, с.42-50.
 7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 448 с.
 8. *Жабрєв В.А., Чуппина С.В.* Химические основы синтеза наночастиц нанокompозитов. Бутлеровские сообщения, г. Казань, 2011, Т.25, №8, с.124.
 9. *Чопра К., Дас С.* Тонкопленчатые солнечные элементы. М.: Мир, 1986, 435 с.
 10. *Mater F. et. al.* $\text{CuInS}_2\text{-Poly(3-(ethyl-4-butanoate)thiophene)}$ nanocomposite solar cells. Preparation by an in situ formation route, performance and stability issues. // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, Vol.95, P.1354-1361.
 11. *Xu X.H. et. al.* A novel onr-step elektrodeposition to prepare single-phase CuInS_2 thin films for solar cells. //Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, Vol.95, P.791-796.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СОСТАВОВ $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ГУСЕЙНОВ Г.М., КАЗИМОВ М.Г.

Методами рентгенофазовым (РФА), дифференциально-термическим (ДТА) и сканирующим электронно-микроскопическим (СЭМ) анализа изучены условия получения тонких пленок, их микроморфология и физико-химические свойства этих пленок при температуре в интервале 323-373 К в системах $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-трилон Б}$ и $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2$. Установлено, что при повышении температуры из высокоадгезивных наночастиц образуются микрочастицы сферической формы. В интервале $\text{pH}=10\text{-}14$ у пленок состава $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ содержит In – 8,9-9,6 ат.%, Cu – 25,8-40,7 ат.%, S – 13-18,5 ат.%, O – 31,3-52,4 ат.%. При $\text{pH}=9\text{-}10$ в пленках состава $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ в зависимости от стехиометрического состава присутствует большое количество (~76-90%) соединения CuInS_2 , CuIn_3S_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ и CuIn_5S_8 . В тонких пленках полученные соответствующих системах в $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ наблюдалась проводимость n-типа, а в $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ p-типа.

Ключевые слова: гидроксимальный метод, тонкая пленка, тиокарбамид, условия получения, микроморфология, стехиометрический состав, темновая проводимость.

ACQUIRING OF THIN LAYERS CONTAINING $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ AND $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ BY THE HYDROCHEMICAL METHOD

HUSEYNOV G.M., KAZIMOV M.H.

The acquiring conditions of thin layers were studied, micromorphology studied and the physical-chemical properties of these layers were investigated in the 323-373 K temperature range at $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2\text{-trilon B}$ and $\text{CuCl}_2\text{-InCl}_3\text{-CS(NH}_2)_2$ systems by the methods of X-rays, differential thermal (DTA) and scanned electron microscopy (SEM). It has been determined that, when the temperature increases, spherical shaped micro-particles are formed from high adhesive nanoparticles. In – 8,9-9,6 at.%, Cu – 25,8-40,7 at.%, S – 13-18,5 at.%, O – 31,3-52,4 at.% contain in the obtained $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ composition layers at the range of $\text{pH}=10\div 14$. There are more (~76-90%) CuInS_2 , CuIn_3S_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ and CuIn_5S_8 compounds, depending on the stoichiometric composition in the $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ containing layers at the range of $\text{pH}=9\div 10$. In layers obtained by the corresponding systems, n-type conductivity was observed in $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y$ composition layers, and p-type in $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_y\text{O}_{1-y}$.

Keywords: hydrochemical method, thin layer, thiocarbamide, micromorphology, stoichiometric composition, dark conductivity.