

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

М. А. Созанський, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин, В. Є. Стаднік, М. М. Ларук

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

СИНТЕЗ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТОНКИХ ПЛІВОК ЦИНК СУЛЬФІДУ І ЦИНК СЕЛЕНІДУ. ОГЛЯД

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

Проведено огляд основних фізичних і хімічних методів синтезу тонких плівок цинк сульфід (ZnS) та цинк селенід (ZnSe). Розглянуто кристалографічні характеристики цих сполук. Проаналізовано особливості виконання методів, їхні переваги та недоліки. Показано основні параметри отримання (температура, час осадження) плівок ZnS та ZnSe, їхні структурні, морфологічні властивості та товщину залежно від вибраного способу їхнього синтезу. Вивчено перспективи практичного використання хімічних методів. Аргументовано вибрано оптимальний метод хімічного осадження для одержання тонких плівок ZnS та ZnSe, які можна використати для заміни кадмійвмісних покриттів у буферних шарах фоточутливих елементів.

Ключові слова: цинк сульфід, цинк селенід, напівпровідникові плівки, хімічне осадження, морфологія поверхні.

М. А. Sozanskyi, P. Yo. Shapoval, Yo. Yo. Yatchyshyn, V. E. Stadnik, M. M. Laruk

SYNTHESIS OF ZINC SULFIDE AND ZINC SELENIDE SEMICONDUCTOR THIN FILMS. REVIEW

© Sozanskyi M. A., Shapoval P. Yo., Yatchyshyn Yo. Yo., Stadnik V. E., Laruk M. M., 2018

A review of the main physical and chemical methods of synthesis of zinc sulfide (ZnS) and zinc selenide (ZnSe) thin films was made. The crystallographic characteristics of these compounds are considered. The features of carrying out of methods, their advantages and disadvantages are analysed. The main parameters (temperature, deposition duration) of obtaining of ZnS and ZnSe thin films, their structural, morphological and thickness depending on the chosen method of their synthesis are shown. The possibilities of chemical methods practical use are studied. A well-reasoned choice of the optimal method of chemical deposition for obtaining of ZnS and ZnSe thin films, which can be used as a replacement of cadmium-containing in buffer layers of photosensitive elements, was made.

Keywords: zinc sulfide, zinc selenide, semiconductor films, chemical deposition, surface morphology.

Постановка проблеми. Плівки цинк сульфід (ZnS) і цинк селенід (ZnSe) належать до групи напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$, які є основною складовою фоточутливих елементів електронних пристроїв. Робота таких елементів базується на гетеропереходах ZnS/CdS, ZnSe/Ag₂S, ZnS/Si та ін. Параметри та технічні характеристики цих пристроїв визначаються властивостями плівок і умовами виготовлення гетеропереходів. Плівки цинк сульфід та цинк селенід можна широко застосувати

для виготовлення світловипромінюючих діодів, оптичних детекторів, недорогих тонкоплівкових сонячних батарей та інших оптоелектронних пристроїв.

Аналітичний огляд науково-технічної літератури показує, що протягом останніх років ведуться інтенсивні наукові дослідження з заміни токсичних кадмій-вмісних плівок нетоксичними аналогами з збереження ефективності фотоперетворюючих елементів. Плівки цинк сульфідів і цинк селенідів для такої заміни є найперспективнішими, а отже, отримання суцільних напівпровідникових плівок ZnS і ZnSe простим і відтворюваним методом, який повинен задовольняти економічні та екологічні аспекти виробництва і забезпечувати високу якість матеріалу, є важливим і актуальним науковим завданням.

Аналіз літературних даних. На основі літературних даних [1–7] у системах Zn-S та Zn-Se можуть існувати декілька фаз, кристалографічні характеристики яких подано в табл. 1. За нормальних умов цинк сульфід та цинк селенід кристалізується у кубічній модифікації (сфалерит, структурний тип ZnS). Переважно в такій структурі і перебуває ZnS і ZnSe при синтезі відповідних тонких плівок, проте зустрічаються випадки утворення нестабільної гексагональної фази (вюрцит, структурний тип ZnO).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук систем Zn-S і Zn-Se

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова Група	Параметри комірки		Посилання
				<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	
α -ZnS	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0,5400	–	[1]
β -ZnS	ZnO	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0,3822	0,6257	[2]
ZnS hp*	SiC	<i>hP12</i>	<i>P6₃mc</i>	0,3812	1,8719	[3]
ZnS hp*	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	0,4990	–	[4]
ZnS ₂ hp*	FeS ₂	<i>cP12</i>	<i>Pa-3</i>	0,5954	–	[5]
ZnSe	ZnS	<i>cF8</i>	<i>F-43m</i>	0,5668	–	[6]
ZnSe hp*	NaCl	<i>cF8</i>	<i>Fm-3m</i>	0,5080	–	[4]
ZnSe ₂ hp*	FeS ₂	<i>cP12</i>	<i>Pa-3</i>	0,5954	–	[5]
ZnSe ms**	ZnO	<i>hP4</i>	<i>P6₃mc</i>	0,4000	0,6600	[7]

* Стабільна за високого тиску.

** Метастабільна модифікація.

Способи одержання плівок ZnS і ZnSe. Тонкі плівки цинк сульфідів та цинк селенідів отримують різними фізичними і хімічними методами, кожен з яких має свої переваги і недоліки. Нижче наведено опис методів, про які найчастіше згадується у наукових публікаціях за останні роки.

Вакуумна сублімація. Цим методом отримують плівки з порошку вихідного матеріалу, який нагрівають у вакуумі при високій температурі. Після цього їх сублімують на підкладку з низькою температурою [8–10]. Основним недоліком цього способу є більший вміст атомів металу, ніж Сульфору чи Селену в плівках за стехіометричним складом, оскільки халькогеніди є леткими при високих температурах і можуть частково виходити зі структури плівки, чому ще й сприяє вакуум.

Електронно-променево осадження здійснюють у вакуумній установці з використанням електронного променя, який сканує поверхню зразка, а тоді випаровує матеріал з поверхні тигля, без плавлення бомбардуванням пучком електронів, які дають високу енергію для процесу випаровування. Тигель охолоджується системою водяного кругового охолодження. Парова фаза конденсується на скляних підкладках, розташованих всередині установки, у вигляді плівок [11]. Недоліком цього методу є те, що тигель може забруднювати матеріал своїми складовими внаслідок дифузії домішок з тигля до матеріалу. Наприклад, для графітового тигля є велика ймовірність знайти вуглець у плівках, що випарується.

Молекулярна променева епітаксія. Метод дає змогу отримати плівки нанесенням молекулярним пучком пари речовини на кристалічні підкладки у надвисокому вакуумі [12, 13]. Основною його перевагою є можливість створення унікальних наноструктур з дуже високою чистотою, однорідністю, малою кількістю поверхневих дефектів та можливістю точно повторювати рельєф підкладки. До недоліків методу належать складність, підтримання надвисокого вакууму, висока ціна обладнання і вихідних матеріалів, які повинні мати високий ступінь чистоти.

Імпульсне лазерне осадження. Цим методом отримують плівки і покриття конденсацією на поверхні підкладки парів матеріалу, утворених за допомогою імпульсного лазерного випромінювання мішені у вакуумі [14, 15]. Метод характеризується високою швидкістю осадження, високим ступенем кристалічності і морфологічної однорідності отриманої плівки. Важливим чинником є практично повна відсутність забруднень плівки компонентами матеріалів камери і допоміжних пристроїв внаслідок малої ширини променя лазера. Недоліком методу є його технологічна складність і, відповідно, висока вартість.

Радіочастотне магнетронне розпилення виконують на магнетронній розпилюючій установці (магнетроні) [16]. Принцип цього методу полягає в утворенні кільцеподібної плазми в результаті зіткнення електронів з молекулами інертного газу над поверхнею катода, на якому знаходиться мішень з халькогеніду цинку. Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються в напрямку катода, бомбардуючи поверхню мішені, вибиваючи з неї частки матеріалу. Розпилена речовина осідає на поверхню підкладки, формуючи на ній плівку.

Електрохімічне осадження. За цим методом для одержання плівок проводять електрохімічну реакцію за дії електричного струму. При цьому система може складатись з двох [17] або з трьох електродів [18], на один з яких буде проводитись осадження плівки. Для цього готують водний розчин з електролітів, складають електрохімічну комірку і запускають процес осадження плівок халькогенідів цинку. Також є відомості про електрохімічне осадження з використанням неводного розчину електролітів [19]. Недоліком цього методу є наявність в плівках окрім бінарної сполуки цинк сульфід чи цинк селенід ще й деякої кількості домішок металічного цинку та халькогену.

Золь-гель осадження. Метод передбачає хімічне отримання золю з подальшим переведенням його в гель, тобто в колоїдну систему, що складається з рідкого дисперсійного середовища, утвореного частинками дисперсної фази. Особливостями утворених продуктів є нанорозмірні структурні елементи, з яких центрифугуванням одержують тонкі напівпровідникові плівки. Важливим етапом у золь-гель-осадженні є процес видалення розчинника з плівок, який проводять відпадом при високій температурі [20].

Хімічне осадження з газової фази. Це плазмохімічний процес, який використовують для отримання високочистих твердих матеріалів, зокрема в індустрії напівпровідників для створення тонких плівок. Як правило, за цим способом підкладка поміщається в пари однієї або декількох речовин, які, вступаючи в реакцію або розкладаючись, виробляють на поверхні підкладки необхідну речовину [21]. Часто утворюється також газоподібний продукт реакції, що виноситься з камери потоком газу.

Послідовна іонно-шарова адсорбція з реакцією є низькотемпературним процесом у водних розчинах [22], який містить такі послідовні стадії:

- занурення у розчин катіонного прекурсору підкладки, на якій адсорбується один шар іонів;
- занурення підкладки в дистильовану воду для видалення з неї розчину реагента;
- подальше її занурення в розчин аніонного прекурсору для адсорбування аніонного шару і синтезу сполуки у вигляді плівки на підкладці;
- видалення другого реагента з поверхні плівки у дистильованій воді.

Для отримання покриття заданої товщини цю послідовність дій повторюють декілька разів. Реагентами в цьому процесі є розчини, що містять катіони металу і аніони халькогену. Метод має основний недолік – нестехіометричний склад плівок, оскільки часто одного виду іонів адсорбується більше ніж іншого.

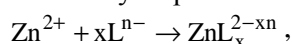
Послідовна іонно-шарова адсорбція з реакцією. Формуються плівки у разі використання спреї-піролізу в результаті термічного розкладання початкових реагентів, що містяться в аерозолі

під час його розпилення на нагріту підкладку [23]. Порівняно з іншими способами спреї-піроліз має такі переваги, як простота обладнання і економічність. Недоліком методу є те, що отриманий матеріал часто є сумішшю цільового продукту та побічних сполук.

Метод хімічного осадження (ХО) ідеально підходить для виготовлення тонких плівок на великих площах, є технологічно простим і дешевим, бо не передбачає використання вакууму, матеріало- та енергозатратного обладнання, високих температур [24, 25]. Це створює передумови для виготовлення фотоперетворювальних елементів масового використання. Технологія ХО напівпровідникових плівок полягає в зануренні підкладки у нагрітий розчин, який містить іони металу та Сульфору або Селену в лужному середовищі.

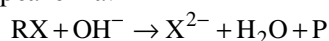
Початковими реагентами ХО цинк сульфід є сіль цинку, комплексотвірний реагент, халькогенізуючий реагент та, за необхідності, регулятор рН, якщо середовище робочого розчину є недостатньо лужним. Згідно з літературними даними процес ХО містить такі стадії:

1. Взаємодію іонів Цинку та комплексотвірного реагента з утворенням комплексних іонів, що зменшує загальну швидкість реакції і запобігає утворенню небажаних продуктів ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO):



де L^{n-} – іони комплексотвірного реагента.

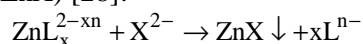
2. Гідроліз халькогенізуючого реагента:



де X^{2-} – іони халькогена (S, Se); RX – халькогенізуючий реагент; P – продукти.

Як халькогенізуючий реагент можуть використовувати тіосечовину $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ [24], селеносечовину $((\text{NH}_2)_2\text{CSe})$ [26], натрій тіосульфат $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ [27] або натрій селеноселеносульфат $(\text{Na}_2\text{SeSO}_3)$ [25]. При осадженні плівок ZnSe (на відміну від ZnS) додатково виникає необхідність використання додаткового реагента – гідразин гідрату $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – для підтримання стабільності іонів Селену в процесі синтезу.

3. Руйнування комплексних іонів металу при нагріванні з утворенням кінцевого продукту – нерозчинного халькогеніду цинку (ZnX) [28]:



Формується ZnX гетерогенно на поверхні підкладки і гомогенно по всьому об'єму розчину внаслідок випадання осаду ZnX . Контролюють процес ХО за параметрами концентрацій початкових реагентів, тривалістю та температурою осадження.

Згідно з літературними даними, процес утворення халькогеніду цинку може відбуватись за двома різними механізмами: іон-іонним або кластерним (гідроксидним) [28, 29]. Перший – це механізм росту, що ґрунтується на реакції між різними видами іонів на поверхні підкладки чи поверхні сформованої частинки. Другий – механізм осадження, пов'язаний з агломерацією колоїдних частинок, які утворюються в розчині. Цей процес можна розглядати як наростання “кластер на кластер”. У реальних ситуаціях обидва процеси можуть переплітатись, що призводить до утворення плівок, де кластери включені в суцільну плівку [30]. Інакше кажучи, утворюватися зародки можуть внаслідок гетерогенного зародження на підкладці або гомогенного утворення в межах розчину.

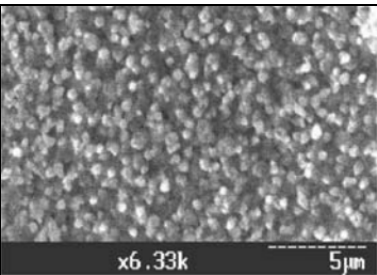
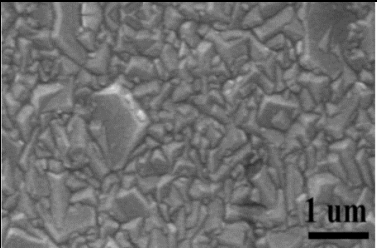
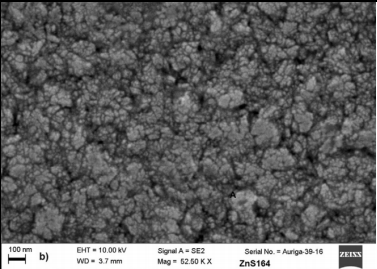
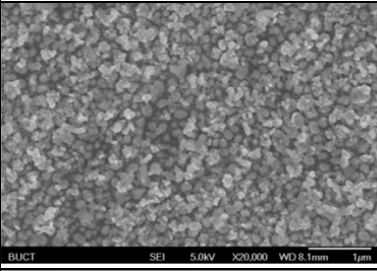
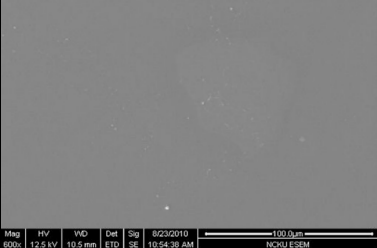
На думку авторів [29], першою стадією росту є зіткнення між окремими іонами або молекулами з утворенням зародків. Ці зародки ростуть внаслідок збирання окремих видів частинок, які стикаються з ними.

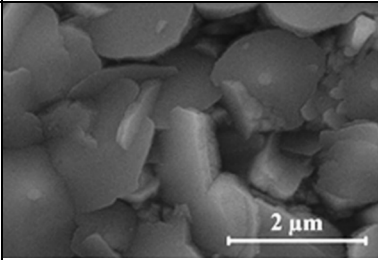
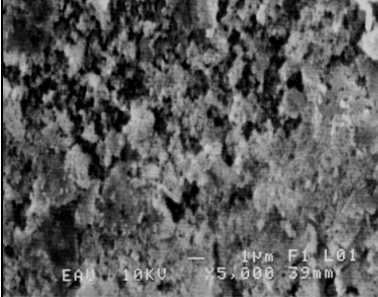
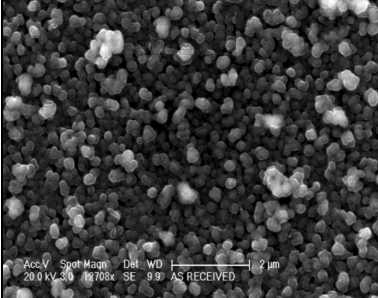
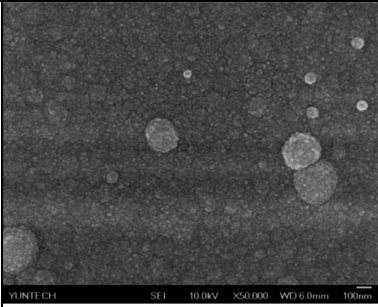
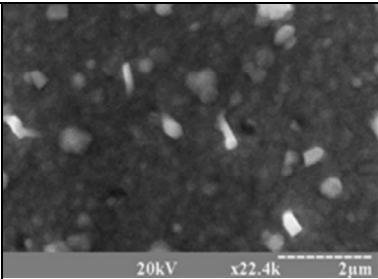
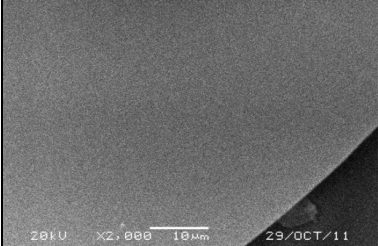
Якщо концентрація зародків у розчині велика, зіткнення між ними також можуть відігравати важливу роль. У процесі гетерогенного зародження окремі іони можуть адсорбуватись на підкладку. Енергія, необхідна для формування зв'язку між частинками і твердою підкладкою, як правило, менша, ніж енергія, необхідна для гомогенного зародження, де немає такого процесу через каталітичну функцію підкладки. Проте тут роль каталізатора вже можуть виконувати поверхні зародків у розчині: що більший розмір зародків, то більшою стає їх площа, що приводить до автокаталітичного зростання швидкості.

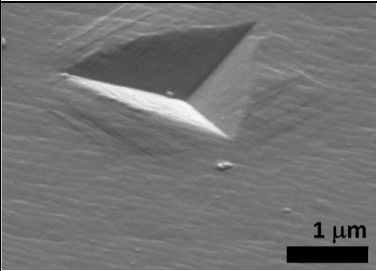
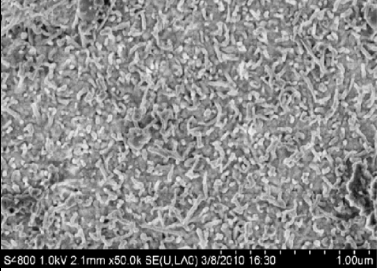
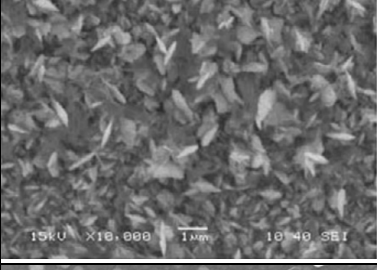
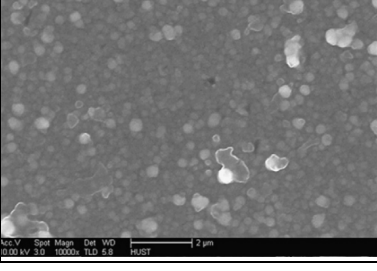
Порівняльна характеристика методів одержання тонких плівок халькогенідів цинку. Проведено узагальнене дослідження впливу умов синтезу (температура, час) на структурні властивості, морфологію поверхні та товщину отриманих різними методами напівпровідникових тонких плівок ZnS і ZnSe. Результати аналізу систематизовано у табл. 2.

Таблиця 2

**Порівняльна характеристика методів
одержання тонких плівок халькогенідів цинку**

Спосіб одержання	Умови отримання	Товщина	Морфологія	Кристалічна структура	Посилання
1	2	3	4	5	6
ZnS					
Вакуумна сублімація	300–900°C, 1–5 хв	70–200 нм		гексагональна	[8]
Імпульсне лазерне осадження	300–500°C, 30 хв	500–600 нм		суміш кубічної і гексагональної	[14]
Радіочастотне магнетронне розпилення	180–630°C, 2 год	800–865 нм		гексагональна	[16]
Електрохімічне осадження	30–80°C, 15–30 хв	500 нм		кубічна	[17, 18]
Золь-гель осадження	80–250°C, 2–3 год	200–300 нм		гексагональна	[20]

1	2	3	4	5	6
Хімічне осадження з газової фази	250–500°C, 20–40 хв	40–60 нм		суміш кубічної і гексагональної	[21]
Послідовна іонно-шарова адсорбція з реакцією	27°C, 80 хв	140–173 нм		кубічна	[22]
Спрей-піроліз	300–450°C, 10 хв	200 нм		суміш кубічної і гексагональної	[23]
Хімічне осадження	50–90°C, 20–120 хв	30–300 нм		кубічна	[24]
ZnSe					
Вакуумна сублімація	600–800°C, 2–10 хв	200–1800 нм		кубічна	[9, 10]
Електронно-променеве осадження	700°C, 3–10 год	400–1200 нм		кубічна	[11]

1	2	3	4	5	6
Молекулярна променева епітаксія	320°C, 1–2 год	250–600 нм		кубічна	[12, 13]
Імпульсне лазерне осадження	300°C, 30 хв	500–600 нм		суміш кубічної і гексагональної	[15]
Електрохімічне осадження	160°C, 2 хв	180 нм		кубічна, незначні домішки гексагональної	[19]
Хімічне осадження	50–70°C, 20–200 хв	50–400 нм		кубічна	[25]

З табл. 2 видно, що фізичні способи є доволі енергозатратними, вимагають використання високої температури, часто вакууму, дорогого обладнання. Кристалічна структура плівок є переважно кубічною, що можна пояснити тим, що вони отримані з порошків готових сполук халькогенідів цинку, які мають кубічну структуру, а енергії для повного фазового перетворення є замало. Хімічні способи є простішими, дешевшими, менш енергозатратними ніж фізичні, які не вимагають використання дорогого обладнання. Винятком є хімічне осадження з газової фази. Плівки, одержані цими методами, не поступаються за своїми характеристиками таким, що отримані фізичними способами. Кристалічна структура плівок може бути як кубічною, так і гексагональною чи їх поєднанням, оскільки, на відміну від фізичних методів, сполуку халькогеніду цинку отримують на підкладці з початкових реагентів, що містять цинк та халькоген, під час проходження хімічної реакції між ними. Логічно припустити, що в цьому випадку природа підкладки впливатиме на утворення та ріст плівки в певній структурі.

Висновки. Проведено огляд фізичних та хімічних методів отримання напівпровідникових плівок ZnS та ZnSe. Показано основні умови їхнього синтезу, розглянуто особливості виконання, переваги і недоліки процесів, структурні та морфологічні властивості отриманих покриттів. Плівки ZnS одержують більшою мірою хімічними методами, а ZnSe – фізичними. Ймовірно, це зумовлено вищою вартістю селеновмісних реагентів порівняно з сульфуровмісними. Підсумовуючи огляд,

можна відзначити простоту та переваги використання методу ХО тонких напівпровідникових плівок порівняно з іншими способами:

- недороге, просте, доступне обладнання та вихідні реагенти;
- синтез при температурах $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і атмосферному тиску;
- можливість одержувати тонкі плівки (30–400 нм) на великих площах підкладок.

Це означає, що метод хімічного осадження є найперспективнішим для отримання плівок ZnS і ZnSe для заміни токсичних плівкових кадмійвмісних аналогів, задовольняє економічні аспекти виробництва та забезпечує високу якість матеріалу.

Цю працю виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих сонячних елементів сонячних батарей” (Номер державної реєстрації 0117U004455).

1. Andreev A.A. *Synthesis and Some Properties of Single Crystals of the $\text{Zn}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$ and $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ Solid Solutions* / A.A. Andreev, M.F. Bulanyi, S.A. Golikov, L.A. Mozharovskii // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1995. – Vol. 40. – P. 1039–1042. 2. Knitter S. *Der Chemische Transport von Mischkristallen in den Systemen MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS* / S. Knitter, M. Binnewies // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1999. – Vol. 625, Iss. 9. – P. 1582–1588. 3. Block S. *Round-Robin Study of the High Pressure Phase Transition in ZnS* / S. Block // *Acta Crystallographica, Section A*. – 1978. – Vol. 34. – S. 316a. 4. Smith P.L. *The high-pressure structures of zinc sulphide and zinc selenide* / P. L. Smith, J. E. Martin // *Physics Letters*. – 1965. – Vol. 19, Iss. 7. – P. 541–543. 5. Bither T. A. *Transition Metal Pyrite Dichalcogenides. High-Pressure Synthesis and Correlation of Properties* / T. A. Bither, R. J. Bouchard, W.H. Cloud, P.C. Donohue, W.J. Siemons // *Inorganic Chemistry*. – 1968. – Vol. 7. – P. 2208–2220. 6. Parasyuk O.V. *Phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{-ZnSe}$ system and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound* / O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, L.V. Piskach // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 329. P. 202–207. 7. Kulakov M.P. *Phase Diagram and Crystallization In The System CdSe-ZnSe* / M.P. Kulakov, I.V. Balyakina, N.N. Kolesnikov // *Inorganic Materials*. – 1989. – Vol. 25. – P. 1386–1389. 8. Kurbatov D. *Growth kinetics and stoichiometry of ZnS films obtained by close-spaced vacuum sublimation technique* / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Duvanov, A. Balogh, H. Khlyap // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol. 13. – P. 1068–1071. 9. Arslana M. *Structural and optical properties of copper enriched ZnSe thin films prepared by closed space sublimation technique* / M. Arslana, A. Maqsood, A. Mahmoo, A. Iqba // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol. 16. – P. 1797–1803. 10. Ivashchenko M.M. *Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation* / M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Opanasyuk, D. Nam, H. Cheong, Ja.G. Vazievb, V.V. Bibyk // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 36. – P. 13–19. 11. Emam-Ismail M. *Microstructure and optical studies of electron beam evaporated $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanocrystalline thin films* / M. Emam-Ismail, M. El-Hagary, E. Shaaban, A. Al-Hedeib. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 532. – P. 16–24. 12. Jian S. *Berkovich nanoindentation-induced dislocation energetics and pop-in effects in ZnSe thin films* / S. Jian, Y. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 590. – P. 153–156. 13. Lee L. *Origin of localized states in zinc-blende ZnCdSe thin films and the influence on carrier relaxation of self-assembled ZnTe/ZnCdSe quantum dots* / L. Lee, Y. Dai, C. Yang, W. Fan, W. Chou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 632. – P. 392–396. 14. Zhang W. *Phase controlled synthesis and optical properties of ZnS thin films by pulsed laser deposition* / W. Zhang, X. Zeng, J. Lu, H. Chen. // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48. – P. 3843–3846. 15. Chen L. *Growth of ZnSe nano-needles by pulsed laser deposition and their application in polymer/inorganic hybrid solar cells* / L. Chen, J.S. Lai, X.N. Fu, J. Sun, Z. Ying, J. Wu, H. Lu, N. Xu. // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 529. – P. 76–79. 16. Díaz-Reyes J. *Structural and optical characterization of wurtzite type ZnS* / J. Díaz-Reyes, R. Castillo-Ojeda, R. Sanchez-Espíndola, M. Galvan-Arellano, O. Zaca-Moran // *Current Applied Physics*. – 2015. – Vol. 15. – P. 103–109. 17. Xu X. *Structural and optical studies of ZnS nanocrystalline films prepared by sulfosalicylic acid ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$)-assisted galvanostatic deposition with subsequent annealing* / X. Xu, F. Wang, J. Liu, Z. Lia,

J. Ji, J. Chen // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – P. 6864–6868. 18. Arbi N. Experimental investigation of the effect of Zn/S molar ratios on the physical and electrochemical properties of ZnS thin films / N. Arbi, I. Ben Assaker, M. Gannouni, A. Kriaa, R. Chtourou // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 40. – P. 873–878. 19. Kumar S. Development of nanocrystalline ZnSe thin film through electrodeposition from a non-aqueous solution / S. Kumar, M. Nuthalapatia, J. Maity // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67. – P. 396–399. 20. Bu I. Sol–gel synthesis of ZnS(O,OH) thin films: Influence of precursor and process temperature on its optoelectronic properties / I. Bu // *Journal of Luminescence*. – 2013. – Vol. 134. – P. 423–428. 21. Ehsana M.A. Surface morphological and photoelectrochemical studies of ZnS thin films developed from single source precursors by aerosol assisted chemical vapour deposition / M.A. Ehsana, T.A. Nirmal Peiris, K.G. Upul Wijayantha, H. Khaledi, H. N. Ming, M. Misran, Z. Arifin, M. Mazhar // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 540. – P. 1–9. 22. Ateş A. ZnS thin film and Zn/ZnS/n-Si/Au-Sb sandwich structure grown with SILAR method and defining the characteristic parameters / A. Ateş, B. Güzeldir, M. Sağlam // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2011. – Vol. 14, Iss. 1. – P. 28–36. 23. Offor P. O. Chemical spray pyrolysis synthesis of zinc sulphide (ZnS) thin films via double source precursors / P.O. Offor, B.A. Okorie, B.A. Ezekoye, V.A. Ezekoye, J. I. Ezema // *Journal of Ovonic Research*. – 2015. – Vol. 11, №. 2. – P. 73–77. 24. Liu W. Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of $\text{ZnSO}_4/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7/\text{NH}_4\text{OH}$ / W. Liu, C. Yang, S. Hsieh // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol 264. – P.213–218. 25. Chen L. Comparative study of ZnSe thin films deposited from modified chemical bath solutions with ammonia-containing and ammonia-free precursors / L. Chen, D. Zhang, G. Zhai, J. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 120, Iss. 2–3. – P. 456–460. 26. Agawane G.L. Preparation and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnSe thinfilms using Na_3 -citrate and hydrazine hydrate: A comparative study / G.L. Agawane, S. W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, A.V. Moholkar, J. Y. Lee, P.S. Patil, J. H. Yun, J. H. Kim // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 106. – P. 186–189. 27. Kassim A. Deposition and characterization of ZnS thin films using chemical bath deposition method in the presence of sodium tartrate as complexing agent / A. Kassim, T. Teea, H. Mina, S. Nagalingamb // *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research Series A: Physical Sciences*. – 2011. – Vol 54(1). – P. 1–5. 28. Pawar S.M. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metaloxide thin films / S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande // *Curr. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 11. – P. 117–161. 29. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 217 с. 30. Liu Q. Influence of the Ultrasonic Vibration on Chemical Bath Deposition of ZnS thin Films / Q. Liu, G. Mao // *Surface Review and Letters*. – 2009. – Vol. 16, No. 6. – P. 895–899.