



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102713** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C01G 13/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 05664	(72) Винахідник(и): Созанський Мартин Андрійович (UA), Шаповал Павло Йосифович (UA), Ятчишин Йосип Йосипович (UA), Гумінілович Руслана Ростиславівна (UA), Стаднік Віталій Євгенійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 08.06.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.11.2015, Бюл.№ 21	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. С. Бандери, 12, м. Львів-13, 79013 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК МЕРКУРІЮ СУЛЬФІДУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання плівок меркурію сульфідіду шляхом хімічного осадження на підкладку в об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, тіосечовину та тринатрію цитрат. При цьому робочий розчин вибирають з таким молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію:тіосечовина:тринатрію цитрат - 1:(1-5):(0,04-2).

UA 102713 U

Корисна модель належить до неорганічної хімії, зокрема одержання плівок меркурію сульфідру (HgS), і може бути використана для виробництва тонкоплівкових шарів сонячних елементів та оптичних електронних пристроїв.

Відомий спосіб одержання плівок меркурію сульфідру, при якому здійснюють хімічне осадження HgS на підкладку в об'ємі робочого розчину, що містить сіль $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Hg}$, тіосечовину, як джерело іонів сульфурру та основний комплексоутворювач. При цьому використовують додаткові комплексоутворювачі триетаноламін і амонію гідроксид. Хімічне осадження HgS в об'ємі відбувається при постійному перемішуванні протягом 4 год. [R.S. Patil, G.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han. Photoelectrochemical studies of chemically deposited nanocrystalline p-type HgS thin films // Solar Energy (2007). - Vol. 81, pp. 648-652].

Але використання додаткових аміачних комплексоутворювачів спричиняє одержання плівок меркурію сульфідру з нерівномірним розподілом HgS на поверхні підкладки, неоднаковою шорсткістю, товщиною. Крім цього, вони є нестехіометричними ($\text{Hg:S}=37:63$). Час осадження - 4 години. Швидкість утворення HgS є неоднаковою для всього процесу осадження через різні стійкості комплексоутворювачів. При цьому утворюється значна кількість відходів, які через токсичність меркурію можуть завдати шкоду навколишньому середовищу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити такий спосіб отримання плівок меркурію сульфідру, в якому здійснення хімічного осадження без використання додаткових аміачних комплексоутворювачів за нового співвідношення компонентів дозволило б зменшити утворення органічних домішок, забезпечило б зменшення тривалості процесу, рівномірність розподілу HgS на поверхні, відсутність тріщин, однакову шорсткість і товщину, зменшення кількості відходів та стехіометричність одержаних плівок.

Поставлена задача вирішується тим, що здійснюють хімічне осадження на підкладку в об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, тіосечовину та тринатрію цитрат, згідно з корисною моделлю, робочий розчин вибирають з таким молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію: тіосечовина: тринатрію цитрат - $1:(1-5):(0,04-2)$.

Це забезпечує зменшення часу осадження плівок HgS , рівномірність та однорідність розподілу HgS на поверхні підкладки. Плівки є стехіометричними з однаковою шорсткістю. На плівках HgS відсутні тріщини, органічні домішки. Цим способом можна одержати плівки HgS , які за структурними, оптичними та електричними параметрами є кращі за плівки, отримані способом-прототипом. При цьому зменшується кількість відходів, забезпечується однорідність та стехіометричність отриманих плівок, знижується тривалість процесу без використання додаткових аміачних комплексоутворювачів, що зменшує енергоємність, дає можливість спростити і здешевити технологію процесу осадження.

Спосіб одержання плівок меркурію сульфідру здійснюють так. В об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, тіосечовину та тринатрію цитрат з таким молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію: тіосечовина: тринатрію цитрат - $1:(1-5):(0,04-2)$ здійснюють хімічне осадження зануренням підкладок в робочий розчин для одержання на них плівок меркурію сульфідру.

Для одержання плівок HgS були використані свіжоприготовлені розчини 0,01 М солі $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ або $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Hg}$, 1,0 М тіосечовини та 0,5 М тринатрію цитрату.

Плівки HgS осаджували на підготовлені однорідні скляні підкладки. Підкладки попередньо очищали хромовою сумішшю для видалення домішок, адсорбованих на поверхні, і промивали дистильованою водою та поміщали у ванну, де змішували розчини меркурійвмісної солі, тринатрію цитрату, тіосечовини і дистильовану воду. Молярні співвідношення компонентів в розчині солі меркурію, тринатрію цитрату, тіосечовини становили, відповідно, $1:(1-5):(0,04-2)$. Тривалість осадження становила 2-10 хв. при температурі 80-90 °С. Після осадження підкладки з плівкою виймали, промивали поверхню струменем дистильованої води і сушили на повітрі.

Приклад 1.

Плівки HgS одержували змішуванням розчинів солі меркурію ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), тіосечовини та тринатрію цитрату з молярними співвідношеннями, відповідно 1:3:1. при температурі 80 °С. Час осадження 10 хв.

Визначали елементний склад і однорідність складу плівки HgS за допомогою атомно-силового мікроскопа (РЕМ-106И, "Селмі") (фіг. 1). Встановили, що отримані плівки HgS були характерного для меркурій сульфідру коричневого кольору, суцільними, повністю покривали поверхню підкладки і мали малу кількість поверхневих дефектів. Співвідношення атомів Hg і атомів S у плівках є стехіометричним. Досліджували кристалічну структуру отриманої плівки з використанням дифрактометра ДРОН-3.0 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). На фіг. 2 представлена дифрактограма плівки HgS . При її аналізі встановлено, що плівка має гексагональну

модифікацію сполуки HgS (Просторова група $R\bar{3}_121$; Символ Пірсона hP6; $a=0,41523(4)$ нм, $c=0,94813(12)$ нм).

Приклад 2.

Осадження плівок HgS здійснювали аналогічно, як в прикладі 1. Сіль меркурію - $(CH_3COOH)_2Hg$, співвідношення -1:5: 0,04, температура 85 °C, час - 10 хв.

Спектральні залежності поглинання плівок HgS в координатах $(\alpha \cdot hv)^2$, hv (фіг. 3) демонструють наявність краю фундаментального поглинання, локалізованого в області 2,91 еВ, що узгоджується з літературними даними (2,0 3,1 еВ). З використанням атомно-силового мікроскопа (РЕМ-106И, "Селмі") досліджували морфологію поверхні отриманої плівки HgS (фіг. 4). При збільшенні у 3000 разів встановили, що плівка є суцільною, однорідною, повністю покриває підкладку. Виявили, що на поверхні отриманої плівки HgS існує незначна кількість макродефектів, які розташовані неупорядковано.

Приклад 3.

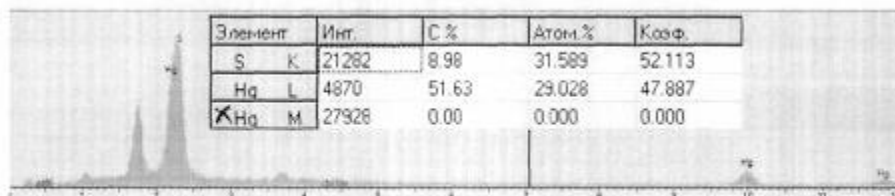
Осадження плівок HgS здійснювали аналогічно, як в прикладі 1. Сіль меркурію -- $(Hg(NO_3)_2)$, співвідношення -1:1:2, температура 90 °C, час - 2 хв.

З використанням атомно-силового мікроскопа (РЕМ-106И, "Селмі") досліджували морфологію поверхні отриманої плівки HgS (фіг. 5). При збільшенні у 3000 разів встановили, що одержана плівка HgS є суцільною, однорідною, повністю покриває підкладку. На поверхні отриманої плівки HgS існує незначна кількість макродефектів, які розташовані неупорядковано (фіг. 5).

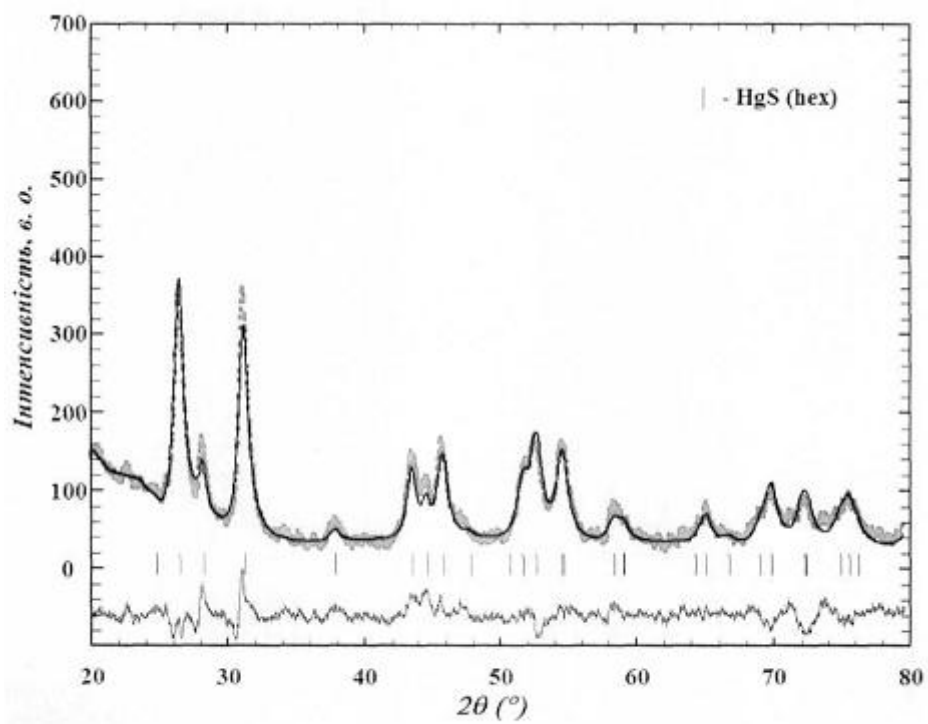
Спосіб хімічного осаження в об'ємі робочого розчину ідеально підходить для виготовлення напівпровідникових плівок HgS на великих площах, що є однією із основних вимог для масового використання в сонячних елементах та оптичних електронних пристроях, який дозволяє одержувати плівки HgS з структурними, оптичними та електричними параметрами, необхідними для досягнення високої ефективності перетворення на основі гетеропереходів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

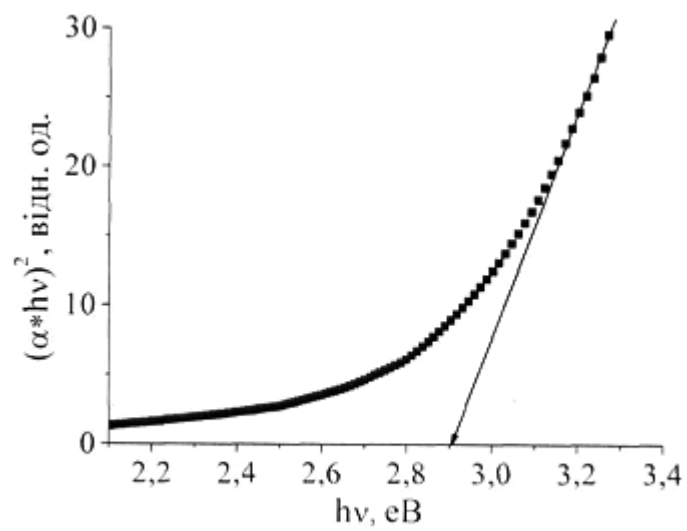
Спосіб одержання плівок меркурію сульфід, який полягає у тому, що здійснюють хімічне осаження на підкладку в об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, тіосечовину та тринатрію цитрат, який **відрізняється** тим, що робочий розчин вибирають з таким молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію:тіосечовина:тринатрію цитрат - 1:(1-5):(0,04-2).



Фиг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

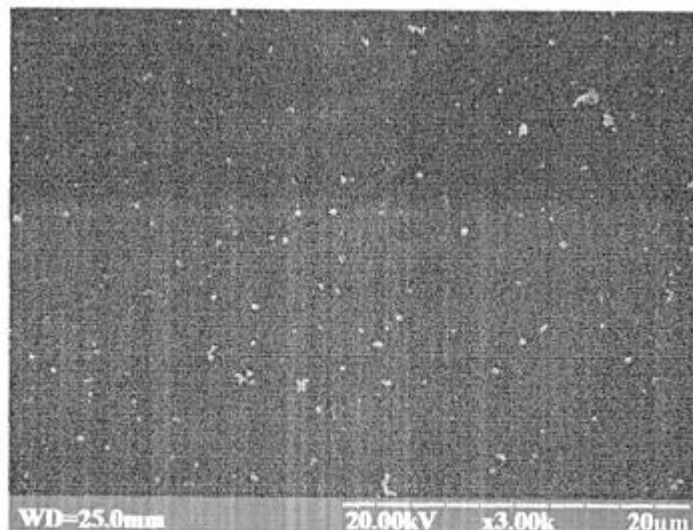


Fig. 4

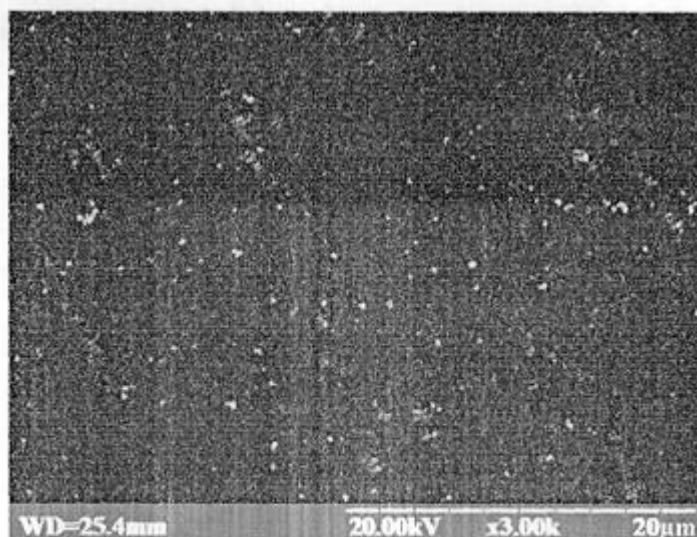


Fig. 5

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601