



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **122810** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

C01G 13/00

C01B 19/04 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2017 08186	(72) Винахідник(и): Созанський Мартин Андрійович (UA), Стаднік Віталій Євгенійович (UA), Чайківська Руслана Тарасівна (UA), Шаповал Павло Йосифович (UA), Ятчишин Йосип Йосипович (UA)
(22) Дата подання заявки: 07.08.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.01.2018	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.01.2018, Бюл.№ 2	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК МЕРКУРІЮ СЕЛЕНІДУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання плівок меркурію селеніду, включає здійснення хімічне осадження на підкладці з розчину, який містить сіль меркурію, натрій тіосульфат та натрій селеносульфат, Розчин вибирають з молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію:натрій тіосульфат:натрій селеносульфат = 1:25-150:1-5.

UA 122810 U

Корисна модель належить до неорганічної хімії і може бути використана для отримання тонких напівпровідникових плівок з різних розчинних солей важких металів, що є актуальним завданням для виробництва оптичних електронних пристроїв.

Найближчим аналогом є спосіб одержання плівок з твердого розчину заміщення - меркурію сульфід-селенід ($\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$), що включає хімічне осадження $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ на підкладки в об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, натрій тіосульфат та натрій селеносульфат з молярним співвідношенням 1:0,5:0,5 [Bhuse V.M. Structural, Optical and Electrical Properties of Nano-crystalline $\text{Hg}(\text{SSe})$ Semiconductor Alloy Thin Films /V.M. Bhuse //Archives of Applied Science Research. - 2011. - Vol. 3, No. 5. - P. 339-349]. Синтез проводять у лужному середовищі аміаку при постійному перемішуванні (хімічне осадження з ванни, ХОВ). У процесі ХОВ кімнатної температури є достатньо для активації хімічної реакції, при цьому відбувається як гетерогенне зародження $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ на поверхні, так і гомогенне утворення $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ в об'ємі ванни. Атомний склад таких плівок - $\text{Hg}_1\text{S}_{0,52}\text{Se}_{0,48}$.

Але цим способом отримують плівки, що містять в кристалічній структурі окрім меркурію та селену ще й сульфур. Такі плівки мають властивості дещо відмінні від плівок меркурію селенід (HgSe). Також він вимагає використання шкідливого аміаку, перемішування розчину у ванні для забезпечення рівномірної термічної і хімічної гомогенності та для кращої адгезії гомогенно зароджених частинок $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$ до поверхні вирощуваної плівки. При цьому зростає енергоємність, утворюється значна кількість відходів, які через токсичність меркурію можуть завдати шкоду навколишньому середовищу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити такий спосіб отримання тонких плівок меркурію селенід, в якому здійснення хімічного осадження на підкладку з розчину нового молярного співвідношення дозволило б отримати саме плівки HgSe стехіометричного складу, забезпечувало б практично відсутній сульфур в структурі плівки, безаміачний синтез, зменшення кількості відходів та дозволило б усунути перемішування.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання плівок меркурію селенід, що включає хімічне осадження на підкладці з розчину, який містить сіль меркурію, натрій тіосульфат та натрій селеносульфат, згідно з корисною моделлю, розчин вибирають з таким молярним співвідношенням компонентів: сіль меркурію:натрій тіосульфат:натрій селеносульфат = 1:25-150:1-5.

Це забезпечує можливість одержання тонких плівок HgSe з структурними, оптичними та електричними параметрами, які не поступаються плівкам, отриманим іншими способами. Також, спосіб хімічного осадження на поверхні підкладки дає можливість контролювати ріст плівки, підтримувати точні параметри процесу і динамічно змінювати умови для отримання однорідних суцільних плівок заданої товщини. При цьому зменшується кількість відходів, усувається перемішування, забезпечується однорідність та стехіометричність отриманих плівок. Обладнання, яке використовується, є доступним, не вимагає застосування високих температур та аміаку, що зменшує енергоємність, дає можливість спростити і здешевити технологію процесу осадження.

Спосіб одержання плівок меркурію селенід здійснюють так. В об'ємі робочого розчину, який містить сіль меркурію, натрій тіосульфат та натрій селеносульфат з таким молярним співвідношенням компонентів:сіль меркурію:натрій тіосульфат:натрій селеносульфат = 1:25-150:1-5 здійснюють хімічне осадження зануренням підкладок в робочий розчин для одержання на них плівок меркурію селенід.

Для одержання плівок HgSe були використані свіжоприготовлені розчини 0,1 М солі $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ або $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Hg}$, 2,0 М натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) та 0,2 М натрій селеносульфату (Na_2SeSO_3). У випадку, коли розчин солі меркурію мав кисле середовище ($\text{pH} < 7$), то його попередньо нейтралізували розчином солі слабкої кислоти (наприклад, натрієвою сіллю лимонної або винної кислоти) до $\text{pH} > 7$.

Плівки HgSe осаджували на підготовлені однорідні скляні підкладки площею $3,96 \text{ см}^2$. Підкладки попередньо очищали хромовою сумішшю для видалення домішок, адсорбованих на поверхні, промивали дистильованою водою, протирали спиртом та поміщали у ванну з робочим розчином, приготованим змішуванням розчинів меркурій-вмісної солі, натрій тіосульфату, натрій селеносульфату і дистильованої води. Молярні співвідношення компонентів в розчині - солі меркурію, натрій тіосульфату та натрій селеносульфату становили, відповідно, 1:25-150:1-5. Тривалість осадження становила 20-180 хв. при температурі 20°C . Після осадження підкладки з плівкою знімали, промивали поверхню дистильованою водою і сушили на повітрі.

Приклад 1.

Плівки HgSe одержували змішуванням розчинів солі ртуті ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), натрій тіосульфату та натрій селеносульфату з молярними співвідношеннями, відповідно 1:25:1 при температурі 20 °С. Час осадження 20 хв.

Визначали елементний склад і однорідність складу плівки HgSe за допомогою атомно-силового мікроскопа (РЕМ-106И, "Селмі") (Фіг. 1). Встановили, що отримані плівки HgSe були характерного для ртуті селеніду коричневого кольору, суцільними, повністю покривали поверхню підкладки і мали малу кількість поверхневих дефектів. Співвідношення атомів Hg і атомів Se у плівках є стехіометричним. Досліджували кристалічну структуру отриманої плівки з використанням дифрактометра ДРОН-3.0 (CuK α -випромінювання). На Фіг. 2 представлена дифрактограма плівки HgSe. При її аналізі встановлено, що плівка має кубічну модифікацію сполуки HgSe (Просторова група - F-43m; Символ Пірсона - cF8; a = 0,60834(10) нм).

Приклад 2.

Осадження плівок HgSe здійснювали аналогічно, як в прикладі 1. Сіль ртуті - $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Hg}$, співвідношення - 1:75:2 температура 20 °С, час - 100 хв.

Спектральні залежності поглинання плівок HgSe в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2$, $h\nu$ (Фіг. 3) демонструють наявність краю фундаментального поглинання, локалізованого в області 1,84 еВ, що узгоджується з літературними даними (0,4-2,6 еВ). З використанням атомно-силового мікроскопа (РЕМ-106И, "Селмі") досліджували морфологію поверхні отриманої плівки HgSe (Фіг. 4). При збільшенні у 5000 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.

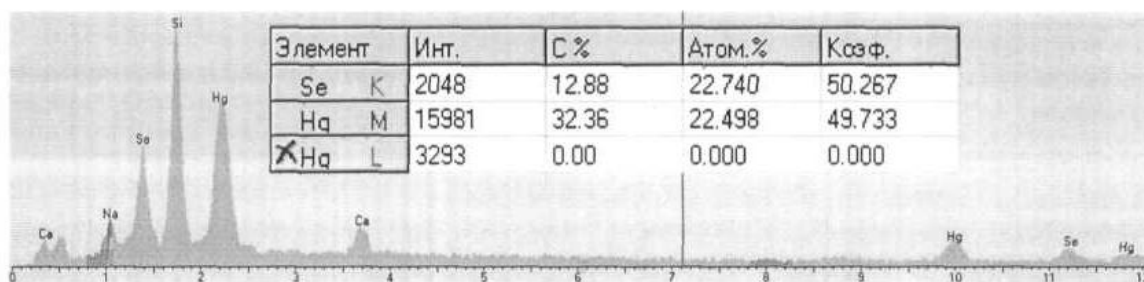
Осадження плівок HgSe здійснювали аналогічно, як в прикладі 1. Сіль ртуті - $(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$, співвідношення - 1:150:5, температура 20 °С, час - 180 хв.

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

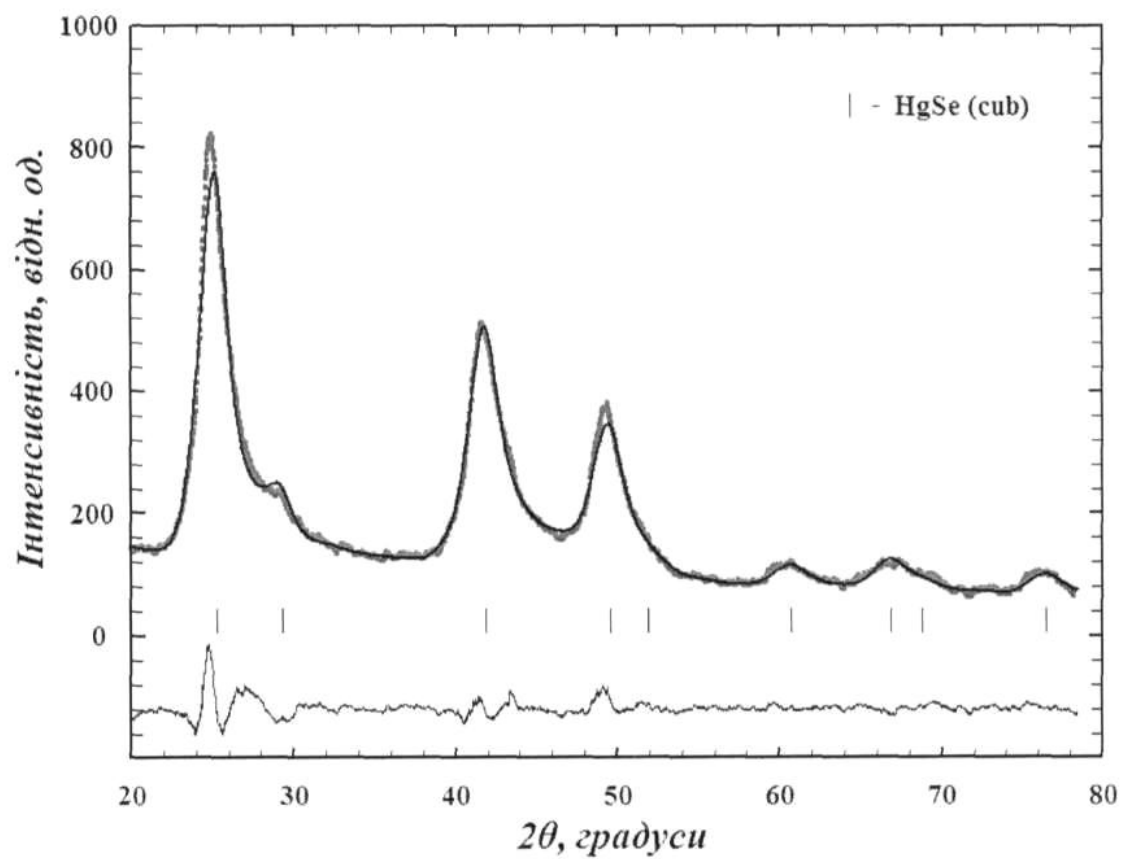
Спосіб хімічного осадження в об'ємі робочого розчину ідеально підходить для виготовлення напівпровідникових плівок HgSe на великих площах, що є однією із основних вимог для масового використання в оптичних електронних пристроях, який дозволяє одержувати плівки HgSe з структурними, оптичними та електричними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

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

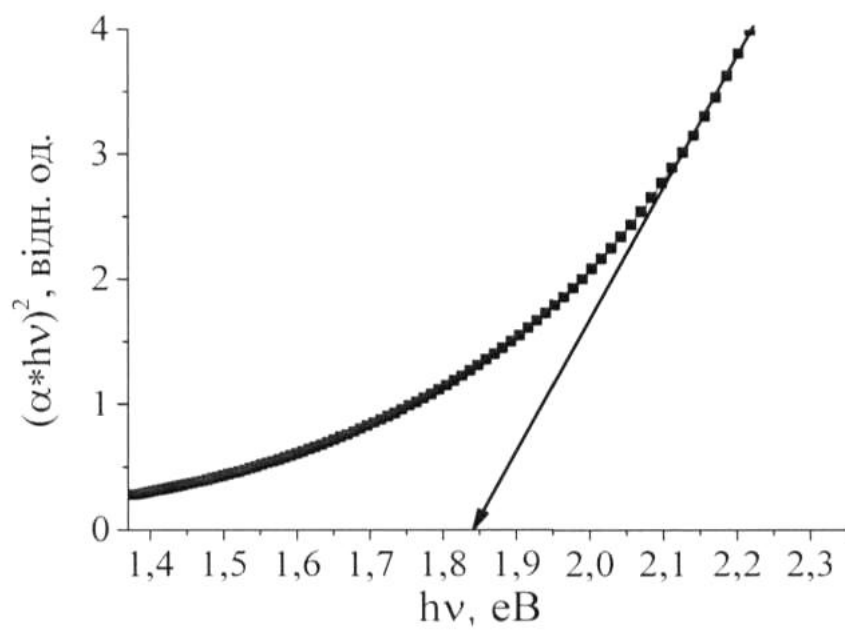
Спосіб одержання плівок ртуті селеніду, що включає здійснення хімічного осадження на підкладці з розчину, який містить сіль ртуті, натрій тіосульфат та натрій селеносульфат, який **відрізняється** тим, що розчин вибирають з молярним співвідношенням компонентів: сіль ртуті:натрій тіосульфат:натрій селеносульфат = 1:25-150:1-5.



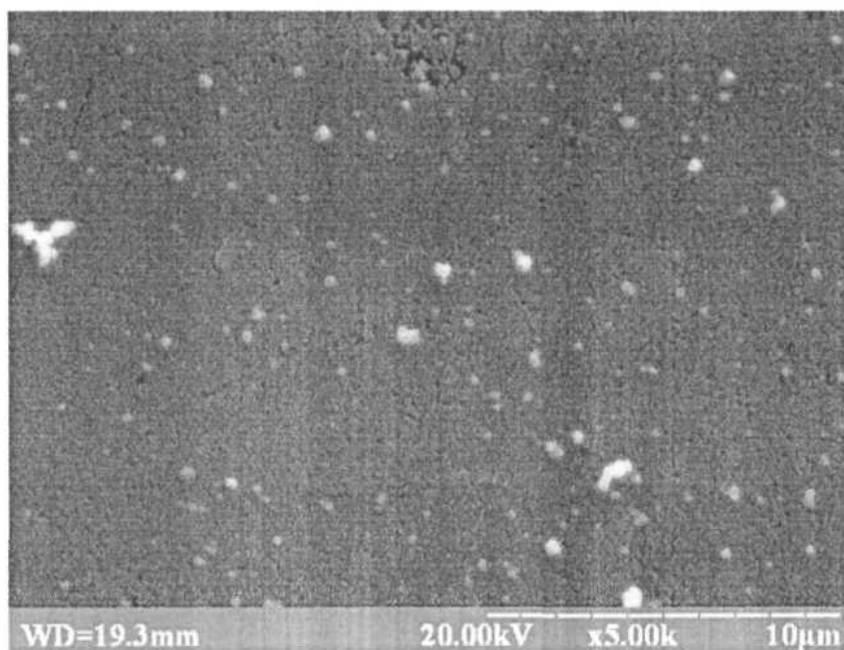
Фіг. 1



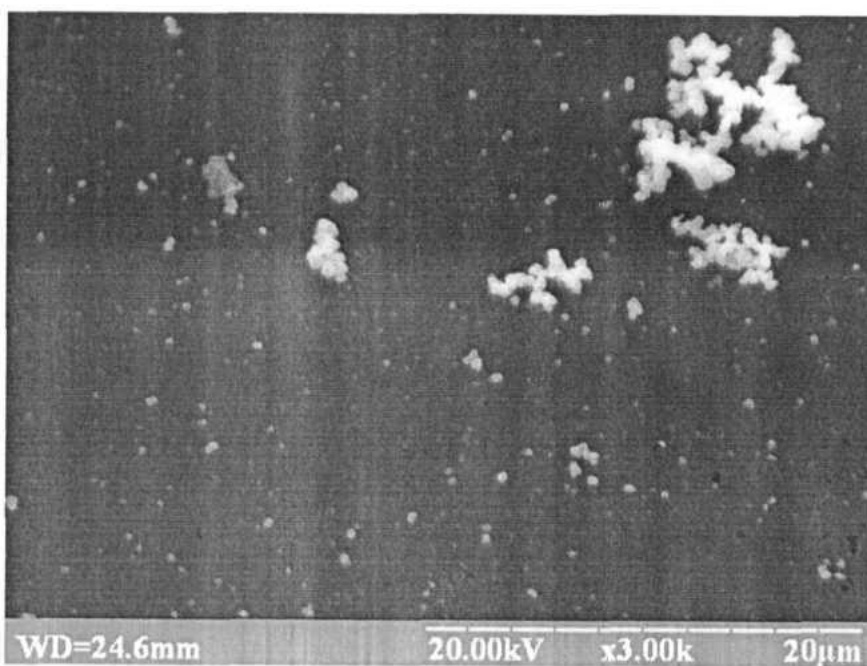
Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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