

температури плавлення металів у цьому ряду і відповідно з прискоренням дифузії МПГ до металу-колектора. Використання рідких металів ртуті та галію для низькотемпературного пірометалургійного вилучення дає змогу значно знизити енергетичні затрати, проте цей метод ще вимагає подальшого доопрацювання для підвищення виходу МПГ.

1. *Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы / Науч. ред. Ю.А. Карпов. – М.: Гиналмаззолото, 1996. – 290 с.* 2. *Металлургия благородных металлов: Учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др./ Под ред. Л.В. Чугаева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Metallurgia, 1987. – 432 с.* 3. *Металлургия благородных металлов: Учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В. Чугаев, В.Ф. Борбат и др./ Под ред. Л.В. Чугаева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Metallurgia, 1987. – 432 с.* 4. *Патент Российской Федерации RU2110594. СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ / С.В. Дигонский; Н.А. Дубинин, Е.Д. Крацов. Акционерное общество открытого типа "Россинка Инкорпорейтед"/, 1997.02.21.* 5. *Патент Российской Федерации RU2224034. СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ / А.А. Маракушев, Ю.Б. Шаповалов, Т.А. Столярова. Институт экспериментальной минералогии РАН / 2002.06.07.* 6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. – В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997 – 2000.*

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, В.В. Кусьнеж², Й.Й. Ятчишин¹, Г.А. Ильчук²

Національний університет "Львівська політехніка",

¹кафедра аналітичної хімії,

²кафедра фізики

ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ CdS НА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПІДКЛАДКАХ Si, CdTe

© Шаповал П.Й., Кусьнеж В.В., Ятчишин Й.Й., Ильчук Г.А., 2010

Хімічним поверхневим осадженням (ХПО) отримано тонкі покриття CdS із водних розчинів кадмій-вмісних солей на напівпровідникових підкладках Si, CdTe. Вивчено склад, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів.

The CdS thin coatings were obtained on Si, CdTe semiconductor substrates from aqueous solutions of cadmium-containing salts by chemical surface deposition (CSD). The composition, surface morphology and crystallinity degree of obtained coatings were studied.

Постановка проблеми. Кадмію сульфід (CdS) – важливий напівпровідник групи A^{II}B^{VI}, який завдяки низькій вартості і здатності утворювати тонкі плівкові покриття широко застосовується у технологіях виробництва сонячних елементів [1], світлодіодів для плоских телевізійних панелей [2], транзисторів для електронних вимикачів [3]. Робота багатьох з перелічених пристроїв ґрунтується на використанні гетеропереходу CdS/CdTe або CdS/Si. Їхні параметри та характеристики визначаються технологічними умовами виготовлення гетероструктури.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для нанесення тонких плівок CdS використовують методи випаровування у вакуумі [4], розпилення [5], молекулярно-променевої епітаксії [6], гальванотехніки [7] та ін. Останнім часом популярними стають хімічні методи отримання плівок CdS. Зокрема, метод хімічного поверхневого осадження (ХПО) вирізняється від інших можливістю отримувати покриття великих площ за низьких температур, мінімальним використанням реагентів з мінімальною кількістю відходів [8]. Структурні, хімічні і фізичні властивості плівок CdS залежать від вибраного способу осадження і поверхні, на яку проводять осадження. Наприклад,

шороховатість покриття CdS, осадженого на підкладку з індій-олово оксидом (ITO), зростала лінійно із збільшенням шороховатості самої підкладки, але це в жоден спосіб не впливало на оптичні властивості отриманих плівок [9]. Розміри зерен CdS, отримані методом хімічного осадження, були меншими, ніж під час використання методу випаровування у вакуумі, але в останніх ширина забороненої зони виявилася більшою [10].

Мета роботи – отримати методом ХПО тонкі плівки CdS із водних розчинів кадмій-вмісних солей на напівпровідникових підкладках Si та CdTe. Дослідити їх склад, морфологію поверхні та ступінь кристалічності.

Експериментальна частина. Для ХПО плівок CdS використовували свіжоприготовлений 0,015 М водний розчин кадмій хлориду CdCl₂, 1,5 М розчин тіомочевини CS(NH₂)₂, 14,28 М розчин амоній гідроксиду NH₄OH. Детально методу отримання тонких плівок CdS методом ХПО описано у [8].

Для створення гетеропереходів тонкі плівки CdS наносились на поверхню пластин з кристалічного кремнію (Si) та кадмій телуриду (CdTe). Використані для ХПО підкладки CdTe були попередньо підготовлені механічним шліфуванням на алмазних порошках із послідовним зменшенням розмірів зерен та механічним поліруванням. Безпосередньо перед ХПО плівок CdS підкладку CdTe обезжирювали чотирихлористим вуглецем і хімічно полірували у 10 %-му розчині бром у абсолютному метиловому спирті для зняття шару порушеної структури. Підкладки Si безпосередньо перед ХПО обезжирювали.

З використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И («Селмі», м. Суми) досліджено морфологію поверхні та елементний склад плівок. Кристалічність структури досліджувалась з використанням повнопрофільних даних з відбивання, отриманих на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A.

Результати досліджень та їх аналіз. Напівпровідникові підкладки Si, CdTe після процесу ХПО CdS по усій робочій поверхні були покриті суцільною плівкою з характерним для кадмій сульфідів жовто-зеленим кольором. Результати дослідження морфології поверхні плівок CdS показано на рис. 1. Виявилось, що на поверхні отриманих суцільних покриттів знаходяться макродефекти двох типів: у вигляді пор та конгломератів частинок. Макродефекти у вигляді пор мають впорядковане розташування, і за результатами порівняння встановлено, що вони локалізовані у місцях виходу на поверхню границь блоків кристалітів підкладки CdTe. Тому з високою ймовірністю можна припустити, що причиною їх виникнення є неоднорідність температурного поля, що ініціює ріст покриття із водного розчину.

Раніше ми встановили, що макродефекти у формі частинок на поверхні ХПО плівок CdS – це частинки CdS із відхиленням від стехіометрії [11]. Вони формуються на кінцевих стадіях росту, коли вже не виконуються умови для гетероепітаксialного росту покриття.

З використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора (ЕДАР) растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И досліджено елементний склад плівок CdS на CdTe (рис. 2). Встановлено, що отримані покриття CdS мали стехіометричний склад, що по усій площі зразка залишався незмінним.

Результати структурного аналізу покриттів CdS на підкладках Si та CdTe показано на рис. 3. Як бачимо, результати для різних підкладок виявились відмінними, однак на обох типах підкладок вираженою є полікристалічність покриттів CdS. Окрім піків від підкладок Si (рис. 3 а, № 3) та CdTe (рис. 3, b, № 5, 8), присутня значна кількість піків, що відповідають різним фазам сполуки покриття. Ці результати вказують на існування суміші двох структурних фаз (кубічної і гексагональної), що доволі часто спостерігаються під час використання невакуумних методів одержання плівок CdS [12]. Піки № 1; 2; 7; 4; 9 (рис. 3, а) X-променевої дифракції покриттів на кремнії відповідають гексагональній структурі, кубічній може відповідати лише пік № 1. Для покриттів на підкладці CdTe інтенсивність піків гексагональної фази та можливої кубічної є значно більшою.

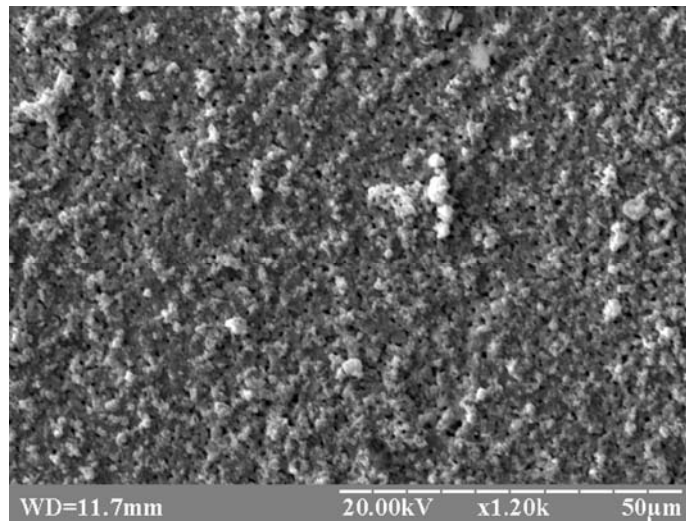


Рис. 1. Морфологія поверхні плівки CdS на підкладці CdTe у режимі відбитих електронів. РЕМ-106И, пришивидувальна напруга 20 кВ, $\times 1200$

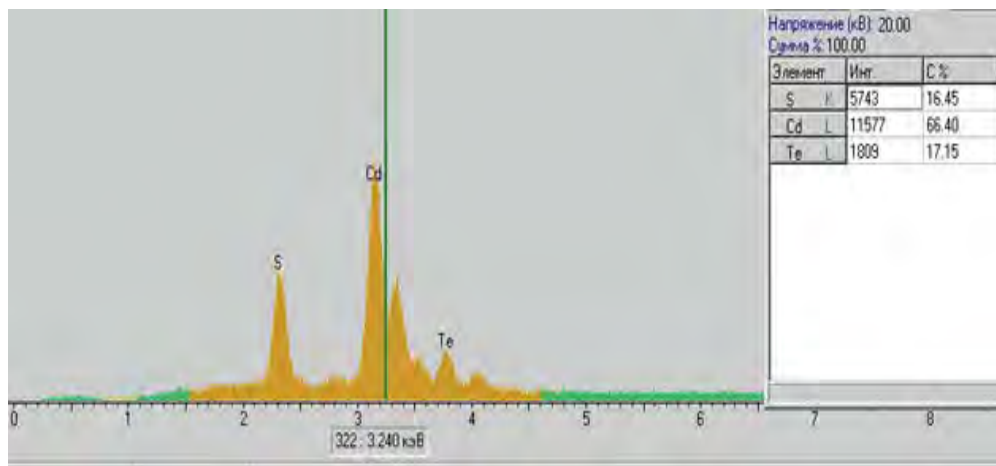


Рис. 2. Типовий інтегральний елементний склад плівки CdS на підкладці CdTe. РЕМ-106И, ЕДАР

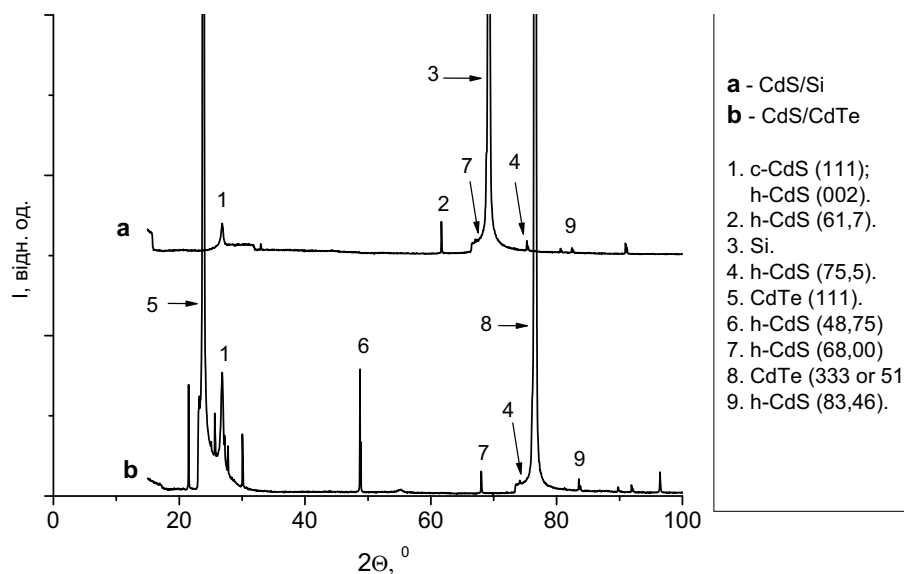


Рис. 3. X-променеві дифрактограми плівок CdS на підкладках: Si (a) та CdTe (b)

Висновки. Показана можливість одержання тонких плівок CdS із водних розчинів кадмій-вмісних солей методом ХПО на напівпровідникових підкладках Si та CdTe. Вивчено склад, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів. Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що отримані тонкі плівки є придатними для використання у сонячних елементах як широкозонне "вікно".

1. G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, D. Sakakura, B. Delatouche, D. Pere, X. Cieren, M. Nagino, R. Bayon. *Chem. Mater.* 18 (6) (2006) 1688. 2. E.-Z. Liang, C.-F. Lin, W.-F. Su, *SPIE Proc.* 4641 (2002) EI. 3. Y.J. Chang, C.L. Munsee, G.S. Herman, J.F. Wager, P. Mugdur, D.H. Lee, C.H. Chang, *Surf. Interface Anal.* 37 (4) (2005) 398. 4. Z.B. He, G.L. Zhao, W.J. Weng, P.Y. Du, G. Shen, G.R. Han, *Vacuum* 79 (1–2) (2005) 14. 5. B.S. Moon, J.H. Lee, H. Jung, *Thin Solid Films* 511 (2006) 299. 6. J.W. Choi, A. Bhupathiraju, M.A. Hasan, J.M. Lannon, *J. Crystal Growth* 255 (1–2) (2003). 7. S. Chaure, N.B. Chaure, R.K. Pandey, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 945. 8. Шаповал П.Й., Цюпко Ф.І., Кусьнеж В.В., Льчук Г.А. *Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження* // Вісник НУ "ЛП" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2009. – № 644. – С. 28–33. 9. Metin H., Esen R., *Crystal Growth J.* – 258 (1–2) (2003) 141. 10. J. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 252 (5) (2005) 1398. 11. Льчук Г.А., Кусьнеж В.В., Шаповал П.Й., Цюпко Ф.І., Петрусь Р.Ю., Токарев С.В., Горбова О.І. *Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI₂* // Журнал нано- та електронної фізики. – 2009. – Т.1. – № 2. – С.42–48. 12. Calixto M.E., Sebastian P.J., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59 (1999) 65–74.

УДК 661.832(088.8)

О.М. Басіста

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ФОСФАТНОКИСЛОТНОГО СОЛЬОВОГО РОЗЧИНУ, ОДЕРЖАНОГО РОЗЧИНЕННЯМ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

© Басіста О.М., 2010

Досліджена можливість висолювання з фосфатнокислотного сольового розчину, одержаного розчиненням лангбейнітового концентрату у фосфатній кислоті, калію і магнію сульфатів. Показано, що внаслідок нейтралізації маточного розчину аміачною водою можна одержати супутній продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфату, а після випарювання – складне NP-добриво (амофос).

The possibility of the salting-out salt solution of phosphoric acid, obtained dissolution by langbeinite concentrate in acid phosphate, potassium sulfate and magnesium sulfate was investigated. It is shown that by neutralizing of mather solution by the ammonia water can obtain coproduct such as ammonium-magnesium phosphate hexahydrate. After evaporation of mather solution the complex NP-fertilizer (ammophos) was obtained.

Застосування фосфатної кислоти для розчинення лангбейнітового концентрату, одержаного після екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди, дає змогу додатково ввести в систему фосфат-іони та одержати фосфатнокислотний сольовий розчин, який можна переробляти у безхлоридне калійно-магнієве добриво (калімагнієву), супутній продукт – гексагідрат амонію-магнію фосфат і складне NP-добриво.