

К. А. УРАЗОВ, М. Б. ДЕРГАЧЕВА, К. А. ЛЕОНТЬЕВА, Г. М. ХУСУРОВА, В. И. ЯСКЕВИЧ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА

Аннотация. Методом вольтамперометрического анализа исследовано электрохимическое поведение ионов цинка(II) и тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) в кислых растворах и их электрохимическое осаждение на стекло, покрытое проводящим слоем оксида олова. Электроосаждение выполнено двумя методами: методом нестационарного импульсного тока по двухэлектродной схеме и потенциостатического осаждения по трехэлектродной схеме.

Физико-химические свойства полученных пленок сульфида цинка характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа и УФ спектроскопии. Методом «cross section» определена толщина слоя сульфида цинка, равная 140–160 нм. Полученные пленки имели п-тип проводимости. Ширина запрещенной зоны определена из спектров пропускания и составила 3,8 эВ.

Ключевые слова: электроосаждение, сульфид цинка, тонкие пленки.

Трек сөздер: электротұндыру, мырыш сульфиді, жұқа қабықтар.

Keywords: electrodeposition, zinc sulfide, thin films.

Сульфид цинка является нетоксичным полупроводником II–VI группы с хорошей пропускной способностью, обладает высокой химической стойкостью и термостабильностью. Ширина запрещенной зоны сульфида цинка составляет около 3,68 эВ. Это делает его потенциальным кандидатом для замены сульфида кадмия в гетеропереходных солнечных элементах CdTe/CdS и CdS/CIGS. Ширина запрещенной зоны ZnS больше, чем CdS ($E = 2,42$ эВ), что позволяет применение ZnS в качестве оптического окна для элементов ZnS/CdTe или ZnS/CdS/CdTe. Сульфид цинка имеет

преимущество при доставке высоко энергетических фотонов в поглощающий материал и уменьшает их промежуточную потерю, что улучшает ток короткого замыкания в солнечных элементах. Обладая такими характеристиками, ZnS находит широкое применение для изготовления различных оптических устройств и представляет интерес не только как индивидуальный полупроводниковый материал, но и как один из компонентов каскадного фотоэлемента [1-6].

Для получения сульфида цинка в основном используют химическое осаждение из газовой фазы [7], высокотемпературное прессование порошка сульфида цинка [8, 9], химическое осаждение из водных растворов [10-12]. Эти способы требуют значительных затрат энергии для синтеза сульфида цинка при высоких температурах или особых условий отжига.

В работе показана возможность электроосаждения пленок сульфида цинка заданного стехиометрического состава из водного раствора. Используются преимущества технической электрохимии. Исследован состав, структура пленок сульфида цинка полученные электрохимическим способом и зависимость свойств от условий осаждения.

Цель работы – получение тонких пленок сульфида цинка с использованием нестационарного импульсного тока по двухэлектродной схеме и путем потенциостатического осаждения по трехэлектродной схеме.

Методика эксперимента

Исследование электрохимического поведения ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$ в различных растворах проводили с помощью вольтамперометрического метода анализа с линейной разверткой потенциала. Электрохимические измерения были выполнены при комнатной температуре в трех электродной ячейке с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill AC фирмы ACM Instruments с компьютерной обработкой данных. В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный дисковый электрод $S = 0,07 \text{ см}^2$ и вспомогательный платиновый электрод. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl). Развертку потенциалов осуществляли в области потенциалов от 0 В до -2 В в катодную (прямой ход) и от -2 В до +2 В в анодную (обратный ход) область со скоростью 20 мВ/с.

Электроосаждение пленок сульфида цинка и исследование их свойств осуществляли на электродах больших размеров ($2 \times 1 \text{ см}^2$), на подложки SnO_2 /стекло. При потенциостатическом режиме использовали потенциостат ПИ-50-1.1 и трехэлектродную термостатируемую ячейку. Вспомогательным электродом служил платиновый стержень, электродом сравнения выбран хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия.

Электролиз с использованием промышленного нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц проводили в двухэлектродной термостатированной ячейке, используя лабораторный автотрансформатор с включением в цепь диода и резистора на 7,5 кОм. Ток, подаваемый к электродам, фиксировали с помощью универсального вольтметра В7-35.

Электролиз проводили в электролите, содержащем 0,1М винную кислоту ($C_4H_6O_6$), 0,01М сульфат цинка ($ZnSO_4$) и 0,01М тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), pH поддерживали равным $2,0 \pm 0,05$. В раствор также добавляли 0,02М сульфат аммония для увеличения проводимости электролита и сульфит натрия для предотвращения процесса диспропорционирования тиосульфат иона до SO_3^{2-} и S. Пленки сульфида цинка осаждали в течение 45 минут при различных температурах с перемешиванием электролита в потенциостатическом или импульсном режимах. Температуру раствора в ячейке поддерживали с помощью термостата LOIP LT 100.

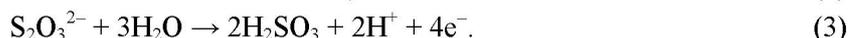
Полученные образцы промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, затем отжигали при температуре 350°C в воздушной атмосфере. Для отжига использовали муфельную печь типа ЧНОЛ-1,6.2,5.

Элементный анализ и морфологию поверхности пленок исследовали с использованием сканирующего микроскопа JSM 6610. Состав компонентов определяли в атомных % с точностью $\pm 0,5\%$.

Оптические свойства полученных образцов были исследованы с помощью спектрометра Helios UV-Visible V7.00, с возможностью регистрации коэффициента пропускания в интервале длин волн от 190 нм до 1000 нм.

Результаты

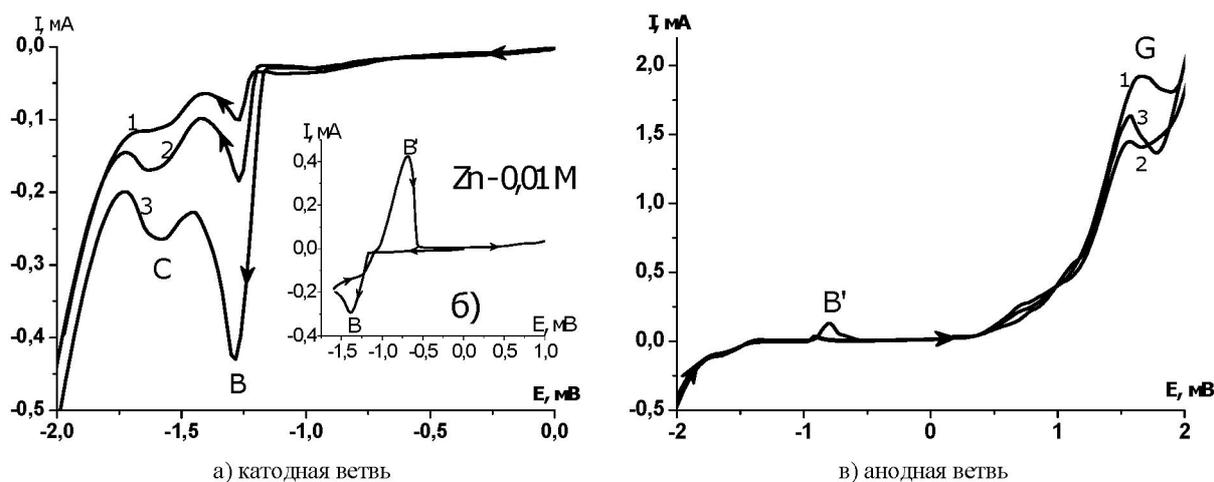
Известны основные электрохимические реакции тиосульфат иона в кислых растворах (1-3) [13]. При высоких концентрациях тиосульфата натрия возможен процесс диспропорционирования иона $S_2O_3^{2-}$ до S и SO_3^{2-} , который протекает по реакции (2). Наиболее вероятной анодной реакцией при высоких положительных потенциалах является реакция окисления ионов тиосульфата по уравнению (3).



Ионы цинка в растворах простых солей участвуют в реакциях восстановления-окисления с передачей 2-х электронов (4,5).



На рисунке 1 сопоставлены циклические вольтамперные кривые восстановления на стеклоуглеродном электроде из электролита, содержащего ионы цинка и тиосульфат-ионы (pH = 5) и кривая восстановления ионов цинка (рисунок 1,б). При совместном электровосстановлении ионов цинка и тиосульфата из раствора простых солей в катодной области (рисунок 1а) наблюдаются два пика тока восстановления в области потенциалов(В): 1) -1,15 ÷ -1,45 (пик В) соответствует процессу восстановления Zn(II) до Zn^0 , так же как на рисунке 1б; 2) -1,45 ÷ -1,7 (пик С) соответствует процессу образования соединения сульфида цинка по реакции (6).



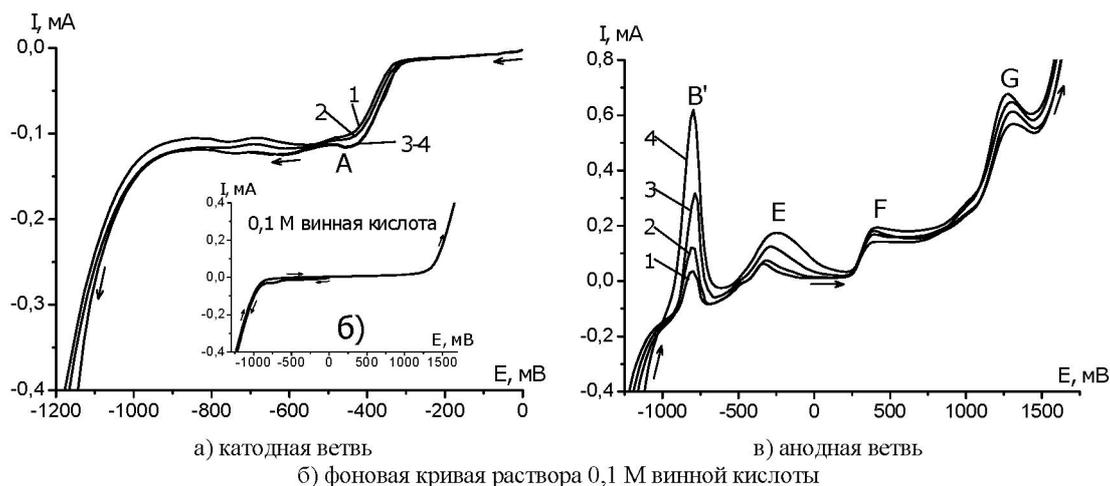
а, в) $C_{(Na_2S_2O_3)} = 0,02$ M; $C_{(ZnSO_4)}$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,03 M (pH= 5,0); б) $C_{ZnSO_4} = 0,01$ M

Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые совместного восстановления-окисления ионов Zn(II) и $S_2O_3^{2-}$



При обратной развертке потенциала, в анодной части потенциодинамической кривой (рисунок 1в), наблюдается дополнительный пик (B¹) окисления с максимумом при потенциале -0,75 В по реакции (4), который появляется, когда концентрация ионов Zn(II) превышает концентрацию тиосульфата натрия, и элементный цинк, не вступивший в реакцию с серой на электроде, начинает окисляться. Окисление тиосульфат ионов начинается при высоких положительных потенциалах (реакция 3) (пик G).

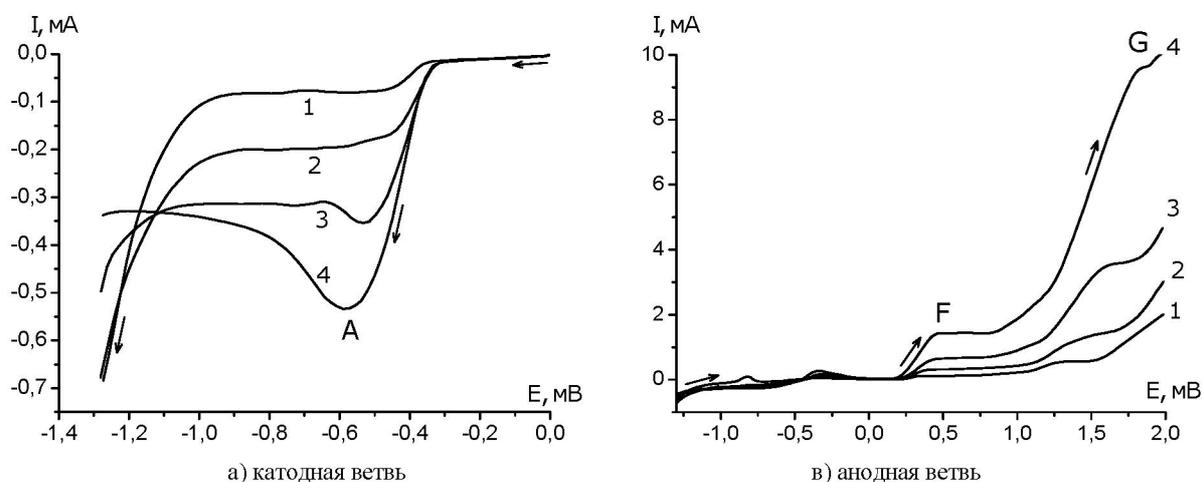
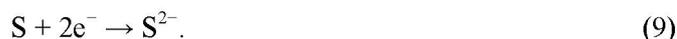
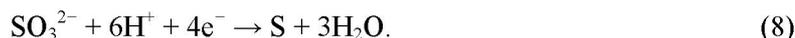
На рисунках 2 и 3 сопоставлены вольтамперные кривые совместного восстановления ионов цинка и тиосульфат-ионов при увеличении концентрации каждого из них. При добавлении в электролит винной кислоты и уменьшении pH до 2 в присутствии ионов SO_3^{2-} на кривой восстановления наблюдается отчетливая волна(A) (рисунок 2а, 3а), где возможно протекает несколько процессов восстановления по реакциям (1, 7-9), с участием серы и образованием сульфид ионов.



$C(C_4H_6O_6) = 0,1M$; $C(Na_2S_2O_3) = 0,01 M$; $C(Zn_2SO_4)$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – 0,1 M ($pH \approx 2$)

Рисунок 2 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$

Эта волна отсутствует в фоновом электролите 0,1M винной кислоты (рисунок 2б). Восстановление $Zn(II)$ начинается при -1,1 В.



$C(C_4H_6O_6) = 0,1M$; $C(Zn_2SO_4) = 0,01 M$; $C(Na_2S_2O_3)$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – 0,1 M ($pH \approx 2 \div 2,5$)

Рисунок 3 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$

На анодной части кривой (рисунок 2в) наблюдается пик окисления цинка (B^1) при $E = -0,75V$ и два дополнительных пика окисления с максимумами тока при потенциалах -0,35 (пик E) и +0,45 В (пик F), которые не зависят от концентрации ионов тиосульфата. При этих потенциалах, возможно, окисляется элементарная сера и продукты реакций восстановления, например, по реакции (8). В анодной области потенциалов при +1,2 ÷ +1,7 В, также как на рисунке 1в, протекает процесс окисления ионов тиосульфата по реакции (3) (пик G).

По результатам анализа вольтамперных кривых для проведения потенциостатического осаждения выбран электролит с добавкой 0,1M винной кислоты и потенциал, равный -1,5 В (Ag/AgCl).

Электрохимическое осаждение пленок ZnS с использованием нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц проводили на подложках SnO₂/стекло в тех же электролитах (таблица 1). Электроосажденные пленки ZnS отжигались при 350°C в течение 30 минут в атмосфере воздуха. Во время отжига завершается химическая реакция между серой и цинком, которые могли остаться в пленке в несвязанном состоянии. После отжига пленки получают прозрачными желтого цвета.

Таблица 1 – Элементный состав (ат%) пленок сульфида цинка, полученных электроосаждением при постоянном потенциале и импульсным переменным током при различных температурах. Время осаждения 45 мин

№ п/п	Образец	Способ	Условия	Содержание элементов (ат%)
1	ZnS-12	Потенциостатический	E = -1,5В t = 50°C	Zn – 46,33 S – 53,67 Δ = ±2,0
2	ZnS-13	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 49,89 S – 50,11 Δ = ±3,15
3	ZnS-16	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 46,78 S – 53,22 Δ = ±4,09
4	ZnS-17	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 46,04 S – 53,96 Δ = ±0,02
5	ZnS-18	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 39,20 S – 60,80 Δ = ±6,68
6	ZnS-24	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 30°C	Zn – 48,80 S – 51,20 Δ = ±0,75
Δ – среднее отклонение, ат%.				

Образцы пленок, полученные при разных условиях, были исследованы для определения элементного состава и морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с рентгеновским анализатором.

В таблице 1 приведены условия электроосаждения и представлены результаты элементного анализа пленок сульфида цинка полученных электрохимическим способом, как среднее из трех определений в различных точках поверхности. Отклонения от среднего значения составляли различную величину. Показано, что в условиях потенциостатического осаждения состав пленок, близок к стехиометрическому, однако содержание серы превышает заданные значения на 7 ат. %.

Таблица 2 – Содержание компонентов в пленках ZnS, ат. %
Электроосаждение импульсным током $i = 8 \text{ mA/cm}^2$, при 30°C

Элемент	ат%			
	1	2	3	4
Zn	48,8	49,55	49,11	48,05
S	51,2	50,75	50,89	51,95
Δ = ±0,75.				

Установлено, что электроосаждение импульсным током позволяет получить пленки с составом более близким к стехиометрическому (таблица 1). Однако обнаружено, что результаты существенно зависят от температуры осаждения. При 70°C наблюдается значительный разброс данных и средние отклонения в некоторых случаях больше, чем ±6,68 ат. %. Это связано с образованием в электролите при высоких температурах и длительном электролизе коллоидной серы, которая также участвует в процессе осаждения. Поэтому дальнейшие исследования проводили при 30°C, когда

электролит длительное время оставался прозрачным. В таблице 2 приведены данные элементного анализа для пленок ZnS, полученных при этих температурах. Величина отклонения от средних значений не превышала $\pm 0,75$ ат.%. В этом случае наблюдается небольшое увеличение содержания серы относительно соотношения Zn:S = 1:1.

На рисунках 4 а, б, с приведены микрофотографии (увел. $\times 20\ 000$) поверхности пленок, приготовленных по условиям таблицы 1. Данные по исследованию поверхности отожженных пленок свидетельствует о значительном уплотнении зерен и формировании упорядоченной структуры в результате отжига пленок сульфида цинка.

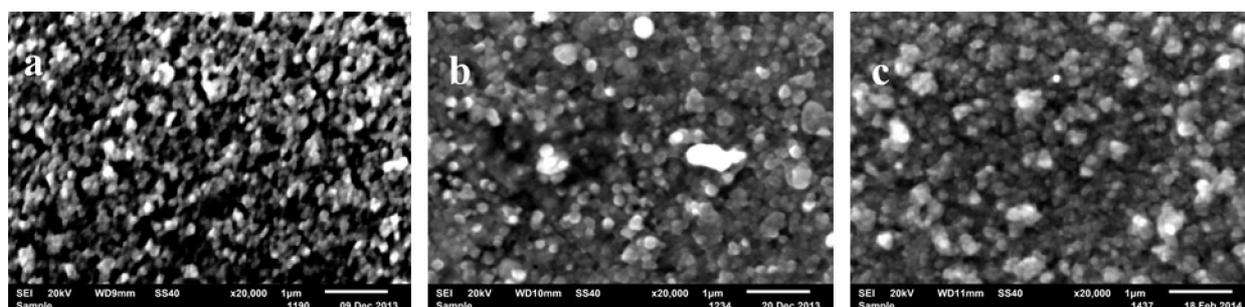


Рисунок 4 – Микрофотографии пленок ZnS: а) Потенциостатическое $E = -1,5$ В, $t = 50^\circ\text{C}$; Импульсный ток б) $i = 8$ мА/см², $t = 70^\circ\text{C}$; в) $i = 8$ мА/см², $t = 30^\circ\text{C}$ после отжига

На микрофотографиях (рисунок 4а) видно, что в условиях потенциостатического осаждения наблюдается хаотическое распределение частиц; на рисунке 4б, при импульсном осаждении и 70°C покрытие получается более равномерным, но имеет микротрещины, которые увеличиваются при отжиге. При осаждении импульсным током при 30°C (рисунок 4д) наблюдается плотное покрытие поверхности, образуются более мелкие кристаллики ZnS с размерами 100 нм и меньше. Толщину и оптические свойства исследовали для пленок, полученных именно в таких условиях.

Толщину пленок определяли методом «cross-section» с помощью JEOL IB-09010CP. Как видно на микрофотографиях (рисунок 5а), толщина пленки сульфида цинка составляет 140–160 нм.

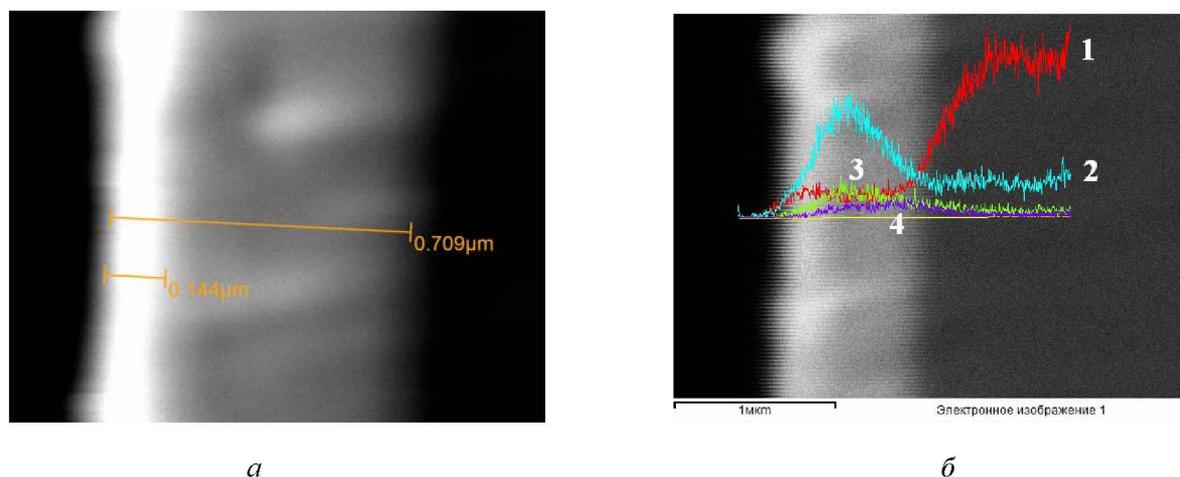


Рисунок 5 – Микрофотографии пленок ZnS «cross-section» с высоким разрешением: а) толщина в мкм; б) распределение состава по толщине пленки в вес%: 1 – кремний, 2 – цинк, 3 – сера, 4 – олово

Толщина всего покрытия вместе с проводящим слоем SnO₂ меньше 1 мкм.

На рисунке 5б представлено распределение элементов по толщине пленки. Видно, что максимум цинка и серы приходится на осаждаемую часть пленки. Основа проводящего покрытия стекла проявляется равномерным распределением олова, а кремний определяется в самом стекле, как основная составляющая. Методом термозонда определен п-тип проводимости для всех пленок ZnS.

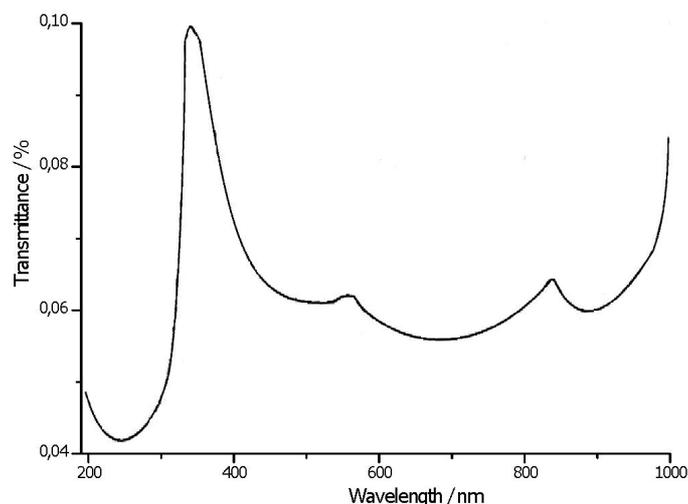


Рисунок 6 – Спектры пропускания пленок ZnS

Спектры пропускания были сняты с помощью фото-спектрометра Helios UV-Visible V7.00. Как видно из рисунка 6, край полосы поглощения соответствует длине волны 320 нм. На основе спектров пропускания была рассчитана ширина запрещенной зоны пленок ZnS, которая составила 3,8 эВ.

Выводы. Выполнено вольт амперометрическое исследование восстановления ионов Zn(II) и $S_2O_3^{2-}$ из растворов простых солей и электролитов с добавками винной кислоты на стеклоуглеродном электроде.

Показана возможность потенциостатического осаждения пленок ZnS близких к стехиометрическому составу на подложки SnO₂/стекло при E = -1,5В в виннокислом электролите.

Использование нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц и проведение электроосаждения при 30°C по двух электродной схеме позволило получить пленки ZnS стехиометрического состава и хорошими оптическими и электронными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. – М.: Мир, 1986. – 253 с.
- 2 Dharmadasa I.M. Advances in thin film solar cells. – Pan Stanford Publishing, 2012. – 225 p.
- 3 Современные проблемы полупроводниковой энергетики / Под ред. Т. Коутса, Дж. Минкина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.
- 4 Echendu O.K., Weerasinghe A.R., Diso D.G., Fauzi, F., Dharmadasa I.M. Characterization of n-Type and p-Type ZnS Thin Layers Grown by an Electrochemical Method // Journal of Electronic Materials. – 2013. – Vol. 42, N 4. – P. 692-700.
- 5 Kashani H. Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors // Thin Solid Films. – Vol. 288, Issues 1–2, – 15 November 1996. – P. 50-56.
- 6 Porada Z., Schabowska E. Surface electrical conductivity in ZnS(Cu, Cl, Mn) thin films // Thin Solid Films. – 1986. – Vol. 145, Issue 1. – P. 75-79.
- 7 Патент RU2221906. Способ получения поликристаллического сульфида цинка. – 2003.
- 8 Патент EP0950904. Optical component, zinc sulfide sintered compact and fabricating method thereof. – 1999.
- 9 Yazici A.N., Oztas M., Bedir M., Lumin J. Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method // J. of Luminescence. – 2003. – Vol. 104, Issues 1–2. – P. 115-122.
- 10 Anuar Kassim, Nani Razak, Ho Soon Min. Atomic force microscope studies of ZnS thin films // IJAEST International journal of advanced engineering sciences and technologies. – 2011. – Vol. 1, N 7. – P. 169-172.
- 11 Nabiyony G., Sahraei R., Toghiany M., Majles Ara M.H., Hedayati K. Preparation and characterization of nano structured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique // REV ADV. Mater. Sci. – 2011. – N 27. – P. 52-57.
- 12 Tetsymaya Miyawaki, Masaya Ichimura. Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells // Material letters. – 2007. – Vol. 61, I. 25. – P. 4683-4686.
- 13 Zhdanov I. Sulfur. In Bard AJ (ed) Encyclopedia of electrochemistry of the elements. – New York: Marcel Dekker, 1975. – Vol. 4. – P. 273-360.

REFERENCES

- 1 Chopra K., Das S. Tonkopenichnye solnechnye elementy. M.: Mir, 1986. 253 p.
- 2 Dharmadasa I.M. Advances in thin film solar cells. Pan Stanford Publishing, 2012. 225 p.
- 3 Sovremenyne problemi poluprovodnikovoi energetiki. Pod red. T. Koutsu, G. Minkina. M.: Mir, 1988. 306 p.

- 4 Echendu O.K., Weerasinghe A.R., Diso D.G., Fauzi, F., Dharmadasa I.M. Characterization of n-Type and p-Type ZnS Thin Layers Grown by an Electrochemical Method // Journal of Electronic Materials. **2013**. Vol. 42, N 4. P.692-700.
- 5 H. Kashani. Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors // Thin Solid Films, Volume 288, Issues 1–2, 15 November **1996**. P. 50-56.
- 6 Porada Z., Schabowska E. Surface electrical conductivity in ZnS(Cu, Cl, Mn) thin films // Thin Solid Films. **1986**. Vol. 145. Issue 1. P. 75-79.
- 7 Patent RU2221906. Sposob polucheniya polykristallicheskogo sulfida cinka. **2003**.
- 8 Patent EP0950904. Optical component, zinc sulfide sintered compact and fabricating method thereof. **1999**.
- 9 Yazici A.N., Oztas M., Bedir M., Lumin J. Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method // J. of Luminescence. **2003**. Vol. 104, Issues 1–2. P.115-122.
- 10 Anuar Kassim, Nani Razak, Ho Soon Min. Atomic force microscope studies of ZnS thin films // IJAEST International journal of advanced engineering sciences and technologies. **2011**. Vol. 1, N 7. P.169-172/
- 11 Nabiyony G., Sahraei R., Toghiani M., Majles Ara M.H., Hedayati K. Preparation and characterization of nano structured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique // REV ADV. Mater.Sci. **2011**. N 27. P. 52-57.
- 12 Tetsymaya Miyawaki, Masaya Ichimura. Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells // Material letters. **2007**. Vol. 61, I. 25. P. 4683-4686.1
- 13 Zhdanov I. Sulfur. In Bard AJ (ed) Encyclopedia of electrochemistry of the elements, Marcel Dekker, New York. **1975**. Vol. 4. P. 273–360.

Резюме

К. А. Оразов, М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич

(«Д. В. Сокольский ағындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

МЫРЫШ СУЛЬФИДІ ҚАБЫҚТАРЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҮНДІРУ

Вольтамперлік талдау әдісімен қышқыл ерітіндісінде мырыш (II) пен тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$) иондарының электрохимиялық қылықтары зерттелді және олардың қалайы тотығымен қапталған шыны бетіне электрохимиялық түндыру үрдісі зерттелді. Электротүндыру екі түрлі әдіспен орындалды: екі электродты схема бойынша стационарлы емес импульсты токпен және үш электродты схема бойынша потенциостатикалық түндыру.

Алынған мырыш сульфид қабықтарының физика-химиялық қасиеттерін сканерлі электронды микроскоп, УФ спектроскопия көмегімен зерттелді. Мырыш сульфид қабығының қалыңдығы «cross section» әдісімен анықталды, 140–160 нм болды. Алынған қабықтар п-тип өткізгіштік көрсетті. Рұқсат етілмеген зонаның ені өткізу спектрлерінен анықталды және 3,8 эВ болды.

Тірек сөздер: электротүндыру, мырыш сульфиді, жұқа қабықтар.

Summary

K. A. Urazov, M. B. Dergacheva, X. A. Leontyeva, G. M. Khussurova, V. I. Yaskevich

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF ZINC SULFIDE FILMS

The electrochemical behavior of zinc(II) and thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) ions in acidic solutions and ZnS electrochemical deposition on a glass coated with a conductive layer of tin oxide were investigated by the method of voltammetric analysis. The electrodeposition was made in two ways: by alternative pulse current for two-electrode scheme and potentiostatic deposition for three-electrode scheme.

Physical-chemical properties of the zinc sulfide films were characterized using scanning electron microscopy, UV spectroscopy. Thickness of zinc sulfide defined by «cross section» method, which is equal to 140-160 nm. The obtained films have n-type conductivity. Bandgap was determined from the transmission spectra and was 3.8 eV.

Keywords: electrodeposition, zinc sulfide, thin films.

Поступила 01.04.2014г.