

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, К.А. ЛЕОНТЬЕВА, К.А. УРАЗОВ

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ CdS

Аннотация

Проведено исследование влияния освещения рабочего электрода на электроосаждение CdS в гальваностатическом режиме на стеклоуглеродные электроды и стекло, покрытое тонким проводящим слоем фторированного оксида олова. Установлено определяющее влияние освещения рабочего электрода на процессы электроосаждения пленок CdS с участием генерированных под действием света сульфид-ионов в режиме гальваностатического осаждения. Показано, что до отжига в составе осадков наблюдается небольшой избыток серы за счет адсорбции коллоидной серы, образующейся в электролите. После отжига элементный состав полученных пленок близок к стехиометрическому. При освещении электрода и плотности тока 5 mA/cm^2 получены осадки, состоящие из частиц $0,12 \div 0,4 \text{ мкм}$.

Ключевые слова: фотоэлектроосаждение, сульфид кадмия, тонкие пленки.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, жұқа кабықтар.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, thin films.

В последние годы, тонкие пленки полупроводниковых соединений нашли широкое применение в солнечных батареях, оптоэлектронных устройствах, защитных покрытиях для солнечных батарей и т.д.

Сульфид кадмия (CdS), обладая шириной запрещенной зоны 2,4 эВ и большим коэффициентом абсорбции $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ [1], является одним из наиболее перспективных полупроводниковых соединений для применения в производстве солнечных батарей на основе CdTe и CuInGaSe₂, фотокатализе и твердофазной оптике [2]. Электрохимическое осаждение пленок сульфида кадмия (CdS) признается исследователями во всем мире [1-6] одним из наиболее перспективных методов изготовления тонкопленочных буферных слоев в составе фотоэлектрических приборов.

Метод электроосаждения отличается низкой стоимостью, относительной простотой и успешной адаптацией к требованиям широкомасштабного производства. С другой стороны, за счет управления параметрами процесса электроосаждения, такими как потенциал рабочего электрода или ток осаждения, имеется возможность изготавливать полупроводниковые слои с заданными составами и свойствами. Совершенствование технологии электроосаждения и изучение структуры,

электрических и оптических свойств пленок сульфида кадмия, на различных поверхностях имеет важное научное и прикладное значение.

Морфология и качество пленок CdS и, следовательно, эффективность фотоэлемента, зависят от: состава электролита, особенно источников и концентрации ионов серы и кадмия, pH и температуры электролита, также величины прикладываемых потенциалов или плотности тока, зависящих от применяемого электрохимического метода.

Известным методом получения тонких пленок CdS является катодное осаждение из растворов с pH=2 ÷ 4, содержащих ионы Cd²⁺ и S₂O₃²⁻ [4].

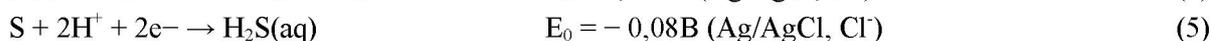
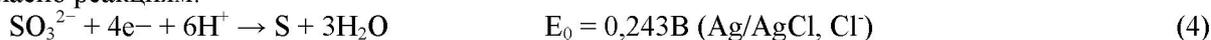
Образование CdS может идти по двум механизмам:



При этом учитывали, что ионы тиосульфата способны к реакции диспропорционирования, и тиосульфат является источником коллоидной серы и ионов SO₃²⁻, благодаря реакции:



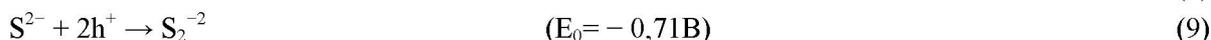
Оба продукта диспропорционирования могут восстанавливаться на рабочем электроде, согласно реакциям:



Далее H₂S может реагировать с ионами Cd²⁺, образуя конечный продукт по химической реакции (6):



Когда электрод дополнительно освещается, под действием излучения возможны реакции [7, 8]:



Этот процесс облегчает и ускоряет протекание реакции (6).

Целью данной работы было исследование влияния условий освещения рабочего электрода и температуры электролита на электрохимическое осаждение тонких пленок CdS на стеклоуглеродных и стеклянных электродах, покрытых проводящим оксидом олова (FTO) из водных растворов сульфата кадмия и тиосульфата при pH=1,8-2,0.

Эксперимент

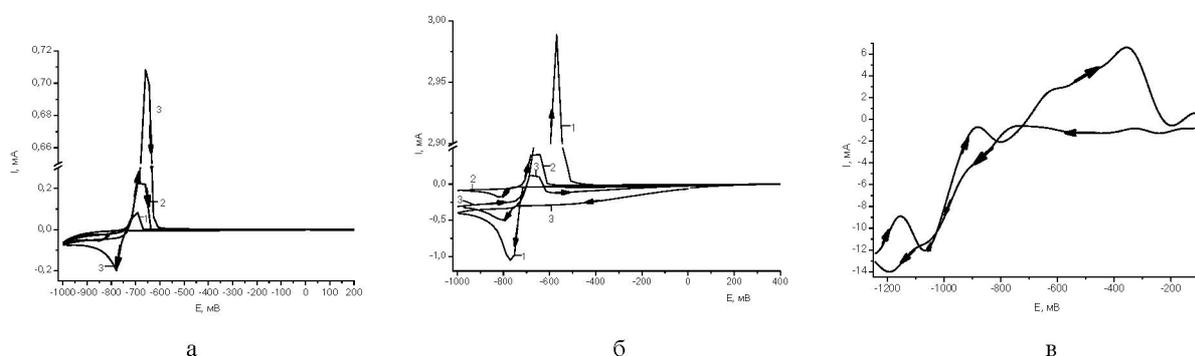
Вольтамперные исследования выполнили на дисковых стеклоуглеродных электродах с площадью поверхности 0,07 см², без дополнительного освещения. Тонкие пленки сульфида кадмия осаждали на стеклоуглеродные подложки площадью 1,5-2,0 см² и на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем фторированного оксида олова FSnO₂ (FTO), с площадью рабочей поверхности 1÷3,5 см².

Электроосаждение CdS при освещении проводили в кварцевой термостатируемой трехэлектродной ячейке с плоской стенкой. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая спираль с площадью 1,5 см². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, относительно которого приведены все потенциалы. Перед проведением эксперимента поверхность стеклоуглеродных электродов подвергалась механической очистке с помощью абразивной бумаги, затем промывалась дистиллированной водой; поверхность электродов FTO промывалась спиртом и дистиллированной водой. Электрохимические исследования выполнены с помощью универсального потенциостата-гальваностата IPC-PRO фирмы Volta с компьютерной обработкой данных. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм. Постоянная температура поддерживалась с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-100. Элементный анализ пленок на содержание компонентов был выполнен с использованием электронного микроанализатора «Suprobe 733» фирмы JEOL (Japan). Толщину пленок определяли весовым

методом. Микрофотографии поверхности пленок CdS выполнены при помощи двух микроскопов: электронного микроскопа JSM 6610 LV (Japan) и атомного силового микроскопа JSPM 5200 (Japan). Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при рассеянном освещении (обычные лабораторные условия) и при освещении рабочего электрода галогеновой лампой. Использовали растворы, содержащие различные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CdSO_4 , pH 1,8÷2.

Результаты и обсуждение

Исследованы циклические вольтамперные кривые в электролите, содержащем ионы Cd^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на фоне 0,45 M Na_2SO_4 +0,05 M H_2SO_4 при рассеянном освещении и температуре 23 °C на стеклоглеродном (рис. 1,б) и FTO электродах (рис. 1,в). Как видно из рисунка 1 б, совместному восстановлению-окислению ионов Cd^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на стеклоглеродном электроде соответствует один пик восстановления при потенциале $E = -810 \pm 1$ мВ и один пик окисления при потенциале $E = -550 \div -650$ мВ. Токи пиков восстановления и окисления увеличиваются с ростом концентрации кадмия в электролите, также как при осаждении чистого кадмия из сернокислых электролитов (рис. 1,а) [9, 10].



а) $v=20$ мВ/с, $t=23$ °C, рассеянное освещение
 1 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,001\text{M}$, 2 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,003\text{M}$, 3 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,01\text{M}$,
 б) $v=20$ мВ/с, 1 – 0,1M CdSO_4 + 0,01M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 – 0,01M CdSO_4 + 0,01M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 3 – 0,01M CdSO_4 + 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 в) $v=10$ мВ/с, 0,1M CdSO_4 + 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые восстановления-окисления Cd^{2+} на стеклоглеродном электроде (а), совместного восстановления-окисления тиосульфата натрия и сернокислого кадмия на стеклоглеродном электроде (б), FTO электроде (в)

На стеклоглеродном электроде при развертке потенциалов до -1000 мВ не отмечено токов восстановления ионов тиосульфата или серы. Вольтамперная кривая на FTO электроде имеет сложный вид (рис. 1,в). При записи наблюдаются значительные осцилляции тока. Максимумы тока пиков восстановления при -1000 мВ и -1300 мВ и последующий пик окисления вблизи -900 мВ – один из признаков квазиобратимой реакции образования ионов сульфида (S^{2-}) и их окисления. Образовавшийся сульфид кадмия окисляется в интервале потенциалов $-400 \div -100$ мВ.

Из проведенных исследований ясно, что для осаждения сульфида кадмия в выбранных условиях требуется поддерживать высокий отрицательный потенциал. Поэтому дальнейшие исследования выполняли для осаждения пленок CdS в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока. Такой процесс более технологичен. Использовали режим освещения электрода полихроматическим светом.

Показано, что в условиях полного затемнения, рассеянного освещения и при освещении пленка CdS на стеклоглеродном электроде не осаждается. Дополнительное освещение стеклоглеродного электрода и увеличение температуры до 60°C приводит к образованию толстых пленок кадмия, которые осыпаются с электрода и остаются в электролите в виде взвеси.

Напротив, дополнительное освещение при гальваностатическом осаждении пленок CdS на FTO электроды приводит к получению равномерного плотного покрытия сульфидом кадмия. Устанавливается потенциал катода около $E=-890$ мВ, который остается практически постоянным во времени.

Исследование зависимости толщины слоя пленки CdS на FTO от температуры электроосаждения проводилось в электролите 0,3M CdSO₄+0,03M Na₂S₂O₃, pH=1,8 ÷ 2, при плотности тока 5 мА/см², при освещении рабочего электрода, время осаждения 30 мин. Установлено, что только при 60 °С и освещении наблюдается образование равномерного покрытия электрода пленкой CdS. Без наложения тока пленка на электроде не образуется. Это подтверждает, что основную роль в образовании сульфида кадмия на электроде играют электрохимический и фотохимический процессы восстановления серы до сульфид-ионов и осуществление реакции (6). При увеличении времени электроосаждения с 30 до 60 минут толщина пленки увеличивается почти в 3 раза от 0,7 до 2,1 мкм.

Установлено, что освещение рабочего электрода во время электроосаждения положительно влияет на процесс осаждения CdS, улучшает качество осажденного тонкого слоя и улучшает адгезию пленки к поверхности электрода.

Состав пленок определяли для трех различных точек на поверхности (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты элементного анализа (ат %) пленки CdS, полученной в гальваностатических условиях при $i=5$ мА/см², 60 °С, 30 мин, при освещении, до и после отжига при 400°С, 10 минут.

| Спектры | До отжига | | После отжига | |
|----------|-----------|-------|--------------|-------|
| | S | Cd | S | Cd |
| Спектр 1 | 53,44 | 46,56 | 48,54 | 51,46 |
| Спектр 2 | 53,07 | 46,93 | 54,23 | 45,77 |
| Спектр 3 | 53,0 | 47,0 | 49,24 | 50,76 |
| Среднее | 53,17 | 46,83 | 50,67 | 49,33 |

Как видно из таблицы 1, в свежесозданной пленке CdS наблюдается небольшой избыток серы, что может быть связано с образованием коллоидной серы в растворе и её осаждением на подложку. После отжига соотношение компонентов в пленке приближается к стехиометрическому соотношению 1:1.

Исследование морфологии поверхности (рис. 2), показало, что поверхность свежесозданной пленки CdS равномерная, частицы однородные по размеру, плотно упакованы, без трещин и пустот (рис. 2,а). Размер частиц 0,12 ÷ 0,4 мкм.

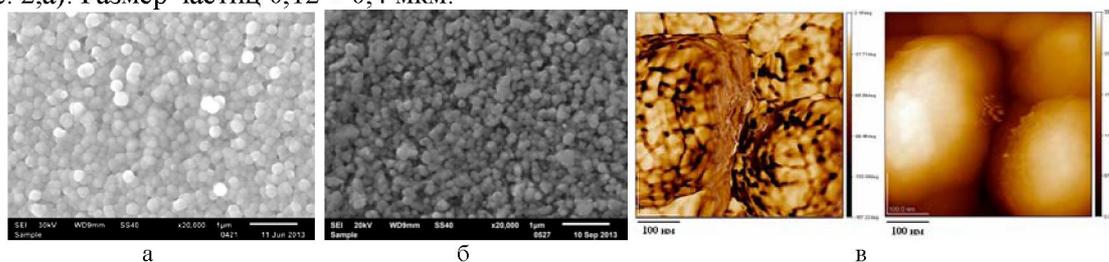


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности пленки CdS Метод SEM:(а) свежесозданной, (б) после отжига. Метод AFM: (в) свежесозданная пленка CdS

При большом увеличении видно, что крупные частицы составлены из большого числа мелких кристаллов (рис. 2,в). Гистограмма распределения частиц по размерам для участка поверхности 500x500 нм показала, что максимальное число частиц имеет размеры от 30 до 60 нм.

Солнечные элементы, в которых используются тонкие слои полупроводников с такими структурами, обеспечивают наиболее благоприятную ширину запрещенной зоны и оптимальное распределение электрических полей.

Заключение

Установлено определяющее влияние освещения рабочего электрода на фотопроецс образования ионов S⁻² и процесс электроосаждения пленок CdS на стекле, покрытом SnO₂ в режиме гальваностатического осаждения. Образование CdS в водном растворе 0,3M CdSO₄+0,03M Na₂S₂O₃, pH=1,8÷2, идет по электрохимической и фотохимической схеме, включающей электрохимическое

восстановление серы (образующейся в результате диспропорционирования ионов тиосульфата), с последующей химической реакцией между ионами S^{2-} и Cd^{2+} . Процесс электроосаждения CdS контролируется диффузией ионов Cd^{2+} к электроду.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bouroushian M., Scholtz F. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer, 2010. P. 91.
- 2 Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass Sa.K., Hong B., Roh Y., Park C.S., Yi J. Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. P. 97.
- 3 Wang Y., Tang Z., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L.M., Kotov N.A., Am J. Multicolor Luminescence Patterning by Photoactivation of Semiconductor Nanoparticle Film // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, is. 10. P. 2830-2831.
- 4 Zarebska K., Skompska M. Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution - Investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 5731-5739.
- 5 Fatas E., Duo R., Herrasti P., Arjona F., Garci-Camarero E. Characterization of CdS thin films electrodeposited by an alternating current electrolysis method // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. P. 2799-2801.
- 6 Power G. P., Peggs D. R., Parker A. J. The Cathodic Formation of Photoactive Cadmium Sulfide Films from Thiosulfate Solutions. *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. pp. 681.
- 7 Ichimura M., Takeuchi K., Nakamura A., Arai E. Photochemical deposition of Se and CdSe films from aqueous solutions // *Thin Solid Films*. 2001. V. 384. P. 157-159.
- 8 Das S.K., Morris G.C. Preparation and properties of electrodeposited indium tin oxide/SnO₂/CdTe and indium tin oxide/SnO₂/CdS/CdTe solar cells // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73 (2). P. 782.
- 9 Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоуглеродном электроде // VII международная научно-практическая конференция "Актуальные достижения европейской науки". Болгария, 17-25 июня 2011 г. С. 6-21.
- 10 Maruyama T., Kitamura R. Transformations of the wavelength of the light incident upon CdS/CdTe solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001. V. 69, is. 1. P. 61-68.

REFERENCES

- 1 Bouroushian M., Scholtz F. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer, 2010. 91 (in Eng.).
- 2 Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass Sa.K., Hong B., Roh Y., Park C.S., Yi J. *Semicond. Sci. Technol*, 2002, 17, 97 (in Eng.).
- 3 Wang Y., Tang Z., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L.M., Kotov N.A., Am J. *J. Chem. Soc.*, 2003, 125 (10), 2830-2831 (in Eng.).
- 4 Zarebska K., Skompska M. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 5731-5739 (in Eng.).
- 5 Fatas E., Duo R., Herrasti P., Arjona F., Garci-Camarero E. *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 2799-2801 (in Eng.).
- 6 Power G. P., Peggs D. R., Parker A. J. *Electrochim. Acta*, 1981, 26, 681 (in Eng.).
- 7 Ichimura M., Takeuchi K., Nakamura A., Arai E. *Thin Solid Films*, 2001, 384, 157-159 (in Eng.).
- 8 Das S.K., Morris G.C. *J. Appl. Phys.* 1993, 73 (2), 782 (in Eng.).
- 9 Dergacheva M.B., Pen'kova N.V., Urazov K.A., Mayeva K.A. *Docl. VII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nye dostizheniya evropeyskoy nauki"*, Bulgaria, 2011, 6-21 (Report of VII international theoretical and practical conference "Actual advancement of European Science", Bulgaria, 2011, 6-21) (in Russ.).
- 10 Maruyama T., Kitamura R. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 69(1), 61-68 (in Eng.).

Резюме

Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Уразов К.А.

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

CdS ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ ҮРДІСІНЕ ЖАРЫҚТЫҢ ӘСЕРІ

Гальваностатикалық режимде шыныкөміртегі электроды мен өткізгіш фторланған қалайы тотығы қабығымен капталған шыны бетіне CdS электротұндыру кезінде жарықтандыру әсерін зерттеу өткізілді. Жұмыс электродын жарықтандырудың өткізгіш шыныға CdS қабығын, жарық түсіру кезінде пайда болатын сульфид-иондарының арқасында, гальваностатикалық әдісімен тұндыру үрдісіне әсер тигізетіні анықталды. Элементтік құрамы стехиометрияға жақын екені және күйдіруге дейін коллоидты күкірттің мөлшері артық болатыны көрсетілді. Электродты жарықтандыру кезінде және тоқ мөлшері 5 мА/см² болған кезде, өлшемі 0,12 ÷ 0,4 мкм болатын бөлшектерден тұратын тұнба алынды.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, жұқа қабықтар.

Summary

Dergacheva M.B., Leontyeva K.A., Urazov K.A.

(D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty)

THE INFLUENCE OF ILLUMINATION ON THE ELECTRODEPOSITION OF CdS

The influence of illumination of the working electrode in the electrodeposition of CdS films in galvanostatic mode on glassy carbon electrode and glass coated with a thin conductive layer of fluorinated tin oxide was investigated. A decisive influence of the illumination of the working electrode on CdS films electrodeposition processes to the conductive glass in galvanostatic deposition mode, involving generated by lighting sulfide ions, was established. A slight excess of colloidal sulfur occurs until annealing. It is shown that elemental composition is close to stoichiometric after annealing. Upon illumination of the electrode and the current density of 5 mA/cm² obtained precipitation consisting of particles of 0,12 ÷ 0,4 μm.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, thin films