

UOT 541.13

NİKEL ELEKTRODLARDA CdS NAZİK TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTROKİMYƏVİ YOLLA ALINMASI VƏ MORFOLOGİYASININ TƏDQIQI

¹A.Ş.Əliyev, ²Ş.O.Eminov, ¹N.Ş.Sultanova, ¹V.A.Məcizadə,
²C.A.Quliyev, ²X.D.Cəhlova, ¹D.B.Tağiyev

¹AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²AMEA-nın akad. H.Abdullayev adına Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 115; e-mail: azhep@physics.ab.az

Bu işdə model sistem olaraq, elektrokimyəvi yolla nikel elektrodalarda tərkibində kadmium ionları olan sulfid elektrolitlərindən CdS-in birgə çökmə prosesi tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində CdS-in birgə çökmə prosesinə elektrolitin tərkibinin, elektrolizin şəraitinin təsiri araşdırılaraq, birgə çökmə potensial sahəsi müəyyənəşdirilmişdir. Müxtəlif potensiallarda ($E = -0.5V$ və $-0.7V$) alınmış CdS nazik təbəqələrinin skan elektron mikroskopunda (SEM) morfoloqiyası və element tərkibi analiz edilmişdir. Rentgen-faza analiz vasitəsi ilə nazik təbəqələrin faza tərkibi müəyyənəşdirilmişdir.

Açar sözlər: kadmium sulfid, nikel elektrodu, nazik təbəqə, natrium sulfid, polyarizasiya əyriləri, birgə çökmə, çökmə potensialı, elektroliz

Giriş

A^2B^6 yarımkeçiricilərinin bəziləri fotovoltaiq qurğularda bufer təbəqə kimi geniş istifadə olunur. A^2B^6 yarımkeçiricilərindən kadmium sulfidin otaq temperaturundan qadağan olunmuş zolağının eni $E_g = 2.42eV$ olmaqla n-tip keçiriciliyə malik olduğundan bufer təbəqə kimi digərlərinə nisbətən daha əhəmiyyətlidir. Ona görə də günəş çevriciləri üçün CdS nazik təbəqələri "pəncərə" rolunu oynaya bilər. Bu baxımdan CdS-in iqtisadi cəhətdən ucuz və daha asan yolla yüksək fotoeffektivliyə malik nazik təbəqə şəklində alınması böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Kadmium sulfidin nazik təbəqələrini müxtəlif üsullarla (kimyəvi, buxar fazasından çökdürmə, çiləmə, elektrokimyəvi və s) almaq olar. Bu üsullar içərisində elektrokimyəvi üsul öz orijinallığı ilə seçilir. Elektrokimyəvi üsul başqa üsullardan fərqli olaraq iqtisadi cəhətdən əlverişlidir, proses zamanı alınan nazik təbəqənin tərkibini, keyfiyyətini və təbəqənin qalınlığını elektrolitin tərkibini və elektroliz şəraitini dəyişməklə tənzimləmək mümkündür [1,2].

Kadmium sulfid nazik təbəqəsinin keyfiyyəti və morfoloji quruluşu bir neçə parametrdən asılıdır. Bunlardan elektrolitdəki

komponentlərin qatılığı, mühitin pH-i və temperaturu, elektrolizin aparılma müddəti, prosesin aparıldığı potensial sahəsi və yaxud cərəyan sıxlığı.

Elektrokimyəvi yolla CdS nazik təbəqələrini almaq üçün müxtəlif sulu və üzvi elektrolitlərdən: dimetilsulfoksid [3], etilenqliköl [4,5], tiosulfat [6,7], sulfidlərin suda məhlullarından [8,9] istifadə olunmuşdur [1].

Elmi ədəbiyyatda olan məlumatların analizi göstərir ki, nazik təbəqələrin tərkibi, keyfiyyəti və xassələri təkcə elektrolitin tərkibi və təbiətindən asılı deyil, həm də katodun materialından və elektrolizin aparılma müddətindən asılıdır.

Təqdim olunan işdə Ni elektrodalarda kadmium sulfid yarımkeçirici nazik təbəqələrin alınması üçün tərkibi 0.125M CdSO₄, 0.25M Na₂SO₃, 0.35M H₂SO₄, 0.007M Trilon-B (C₁₀H₁₄O₈N₂ · H₂O) olan sulu elektrolitdən istifadə olunmuşdur.

Yuxarıda qeyd olunan elektrolitdə kadmium və kükürdün birgə çökmə prosesinin kinetikasi, alınmış nümunələrin rentgen-faza və SEM analizi tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Elektrokimyəvi birgə çökmə prosesi görünən səthi 2sm^2 olan Ni elektrodarda aparılmışdır. Birgə çökmə prosesi potensiostatik şəraitdə müxtəlif potensiallarda üç elektrodu elektrolizyorda yerinə yetirilmişdir. Köməkçi elektrod olaraq Pt lövhədən və müqayisə elektrodu kimi gümüş xlorid ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) elektrodundan (GXE) istifadə olunmuşdur. Bu elektrolizyolar elektrolitdən analiz üçün məhlul götürməyə, elektrolitin temperaturunu tənzimləməyə, elektrolitin içərisindən müxtəlif qazların buraxılmasına imkan verir. Elektrolizyorda temperaturu tənzimləmək üçün UTU-4 universal ultratermostatdan və məhlulu qarışdırmaq üçün APLHA maqnit qarışdırıcısından istifadə olunmuşdur. Katod polarizasiya əyriləri, rentgen-faza və SEM analizləri üçün nümunələr kompyuterlə təchiz edilmiş "İviumstat Electrochemical İterface" potensiostatının köməyi ilə alınmışdır. Alınmış

nazik təbəqələrin faza tərkibi "Burker" firmasının "D2 Phazer" markalı rentgen-faza analizatorunda ($\text{Cu-K}\alpha$, Ni filtr) yerinə yetirilmişdir.

Nümunələrin morfoloqiyası, relyefi və kimyəvi element tərkibi "Carel Zeiss Siqma" markalı ckan elektron mikroskopunun (SEM) köməyi ilə öyrənilmişdir.

Təcrübəyə başlamadım öncə işçi nikel elektrod qatı nitrat turşusunda aşındırılır, asetonda üzvi birləşmələrdən azad edilir, sonra isə tərkibində H_2SO_4 , H_3PO_4 və limon turşusu olan məhlulda ($T=293\text{-}303\text{K}$, $i=50\text{A}/\text{dm}^2$, $\tau=180\text{san}$) elektrokimyəvi cilalanmaya uğradılır.

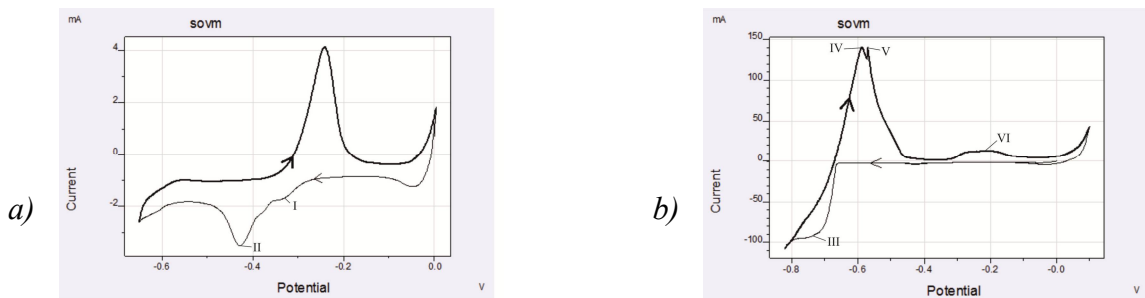
Proses başa çatdıqdan sonra Ni elektrod deionlaşmış distillə suyunda yuyulur.

İşdə "analiz üçün təmiz" markalı Na_2SO_3 , CdSO_4 , Trilon-B və H_2SO_4 -dən istifadə olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Pt elektrodarda kükürd, kadmium və kadium sulfidin nazik təbəqə şəklində elektrokimyəvi yolla çökdürülməsi prosesinin kinetika və mexanizmi ətraflı şəkildə tədqiq edilmişdir [6-12]. Lakin praktik məqsədlər üçün yarımkəçirici CdS nazik təbəqələrinin alınması Pt elektrodarda məqsədə uyğun olmadığından, bu təbəqələrin Ni elektrodarda elektrokimyəvi yolla alınması prosesinin

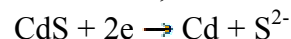
tədqiqi elmi və praktik əhəmiyyət kəsb edir. Bu baxımdan təqdim olunan işdə ilk növbədə tərkibində Cd^{2+} və SO_3^{2-} ionları olan elektrolitdən CdS-in birgə çökmə prosesinin kinetika və mexanizminin aydınlaşdırılması vacibdir. Buna görə, Ni elektrodarda tərkibində Cd^{2+} ionları olan sulfid elektrolitlərində müxtəlif şəraitlərdə tsiklik polarizasiya əyriləri çəkilmişdir.



Şəkil 1. Ni elektrodada $0.25\text{M CdSO}_4 + 0.25\text{M Na}_2\text{SO}_3 + 0.30\text{M H}_2\text{SO}_4 + 10\text{q/l trilon-B}$ tərkibli elektrolitdə tsiklik polarizasiya əyrisi, $T=333\text{K}$, $E_v=0.01\text{ v/s}$; a- prosesin əvvəlini dəqiq görmək üçün cərəyanın nisbətən kiçik diapazonunda polarizasiya əyrisi.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi kadmiumun kükürlə birgəçökmə prosesinin tsiklik volt-ampere əyrisində üç reduksiya və üç oksidləşmə yarımdalğası müşahidə olunur. I yarımdalğa sahəsində sulfid ionunun kükürlə, II yarımdalğa sahəsi kükürdün sulfid ionuna reduksiyasını əks etdirir. Əmələ gəlmiş sulfid ionları elektrod ətrafındakı təbəqədə olan Cd^{2+} ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq CdS əmələ gətirir: $Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$. Kadmiumun kükürlə birgəçökmə prosesi elektrodun səthində çökmüş kükürdün sulfid ionlarına reduksiya olunmağa başladığı potensial sahəsində (-0.3- -0.4V) baş vermişdir. III yarımdalğaya qədər (-0.7V) elektrodun səthi tamamilə CdS yarımqeçirici nazik təbəqəsi ilə örtülür. Buna görə də elektrod reaksiyasının sürəti -0.43(-0.58)V potensial sahəsində azalır. Katod potensialının sonrakı artması ilə (E-0.58V) elektrod reaksiyasının sürətlənməsi, prosədə CdS-lə birlikdə Cd sərbəst şəkildə çökməsi və hidrogenin ayrılması hesabına baş verir. Ona görə də stexiometrik tərkibə uyğun CdS nazik təbəqələrinin alınması üçün prosesin -0.45(-0.60)V potensial sahəsində aparılması məqsədə uyğundur. Şəkil 1-də

polyarizasiyanın anod tsiklindəki yarımdalğa (IV) kadmium sulfidin aşağıdakı reaksiya üzrə katod həllolması ilə əlaqədar ola bilər. Belə ki, həllolma yarımdalğasının (IV) potensialı kükürdün sulfid ionuna reduksiya yarımdalğa potensialı ilə demək olar ki, üst-üstə düşür.

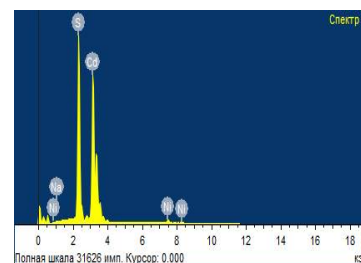
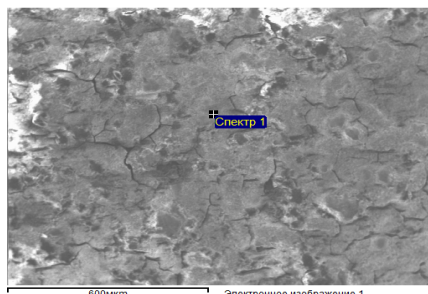


Potensialın sonrakı anod tərəfə sürüşməsi zamanı az nəzərə çarpan V yarımdalğa müşahidə olunur. Bu da CdS-in parçalanması zamanı əmələ gələn kadmiumun oksidləşməsi ilə izah olunur.

Polyarizasiya əyrisində VI pik sulfid ionlarının sərbəst kükürlə oksidləşməsi prosesinə uyğun gəlir.

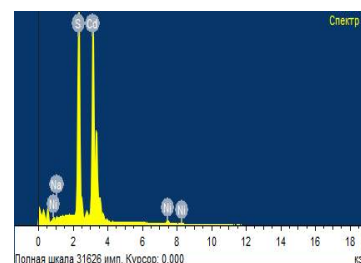
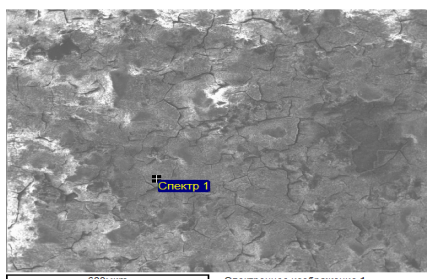
Tərkibində Cd^{2+} ionları olan sulfid məhlullarından CdS-in elektrokimyəvi yolla çökdürülməsi prosesinin kinetika və mexanizmi Pt elektrodalarda hərtərəfli tədqiq edildiyindən [8] və Ni elektrodalarda bu məsələni ətraflı tədqiq etməyi məqsədə uyğun hesab etmədiyimizdən, əsas diqqət Ni elektrodalarda müxtəlif şəraitdə alınmış CdS nazik təbəqələrinin kimyəvi tərkibinin və morfolojiyasının tədqiqinə yönəldilmişdir.

Элемент	Весовой %	Атомный%
Na K	0.39	1.16
S K	24.63	52.25
Ni K	2.19	2.54
Cd L	72.79	44.05
Итого	100.00	



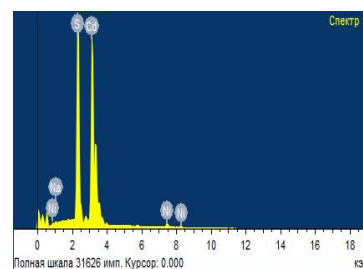
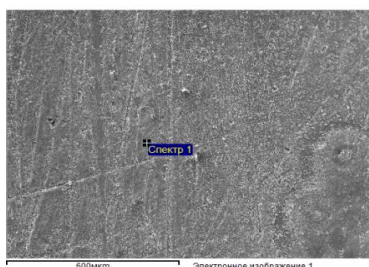
a)

Элемент	Весовой %	Атомный%
Na K	0.45	1.32
S K	24.73	52.40
Ni K	1.93	2.24
Cd L	72.89	44.05
Итого	100.00	



b)

Элемент	Весовой %	Атомный %
Na K	0.60	1.74
S K	25.59	53.40
Ni K	1.70	1.94
Cd L	72.11	42.93
Итоги	100.00	



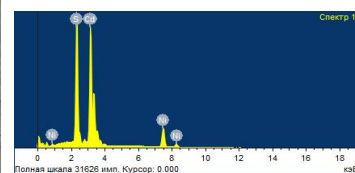
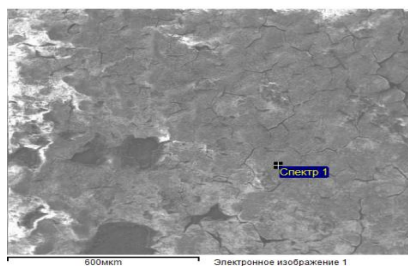
c)

Şəkil 2. 323 K-də, 1200 saniyə müddətində -0.5V potensialda alınmış Cd-S nazik təbəqəsinin SEM analizi.

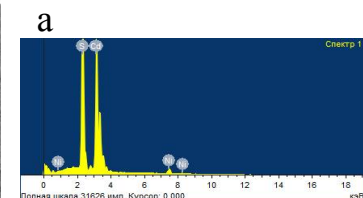
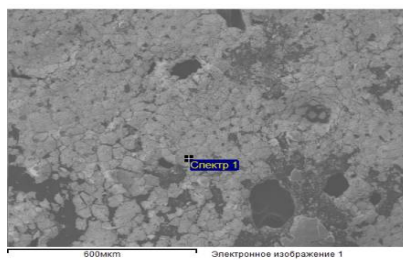
Şəkil 2-də 1200 saniyə müddətində 323 K-də, $E=-0.50V$ potensialda alınmış Cd-S nümunələrin morfoloji təsviri və element analizi verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi təbəqənin tərkibə görə hər yerdə eynicinsli olduğu müəyyən edilmişdir. Nazik təbəqənin 3 müxtəlif hissəsində aparılmış SEM analizinin

nəticələri Cd-a görə 72.79; 72.89 və 72.11 kütlə %, olmuşdur. Kükürdə görə isə nəticələr müvafiq olaraq 24.63%, 24.73% və 25.59 kütlə % olmuşdur. Beləliklə, alınmış nazik təbəqələrin morfolojiyasının tədqiqi onların bircins olduğunu göstərir.

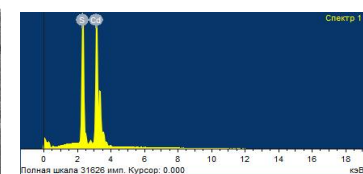
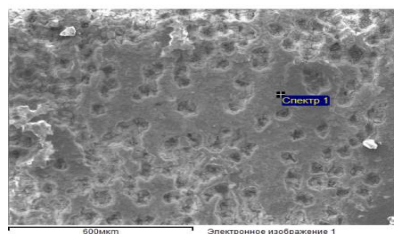
Элемент	Весовой %	Атомный %
S K	21.42	44.77
Ni K	15.38	17.56
Cd L	63.20	37.68
Итоги	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный %
S K	29.33	58.16
Ni K	3.61	3.91
Cd L	67.06	37.93
Итоги	100.00	



Элемент	Весовой %	Атомный %
S K	23.76	52.21
Cd L	76.24	47.79
Итоги	100.00	

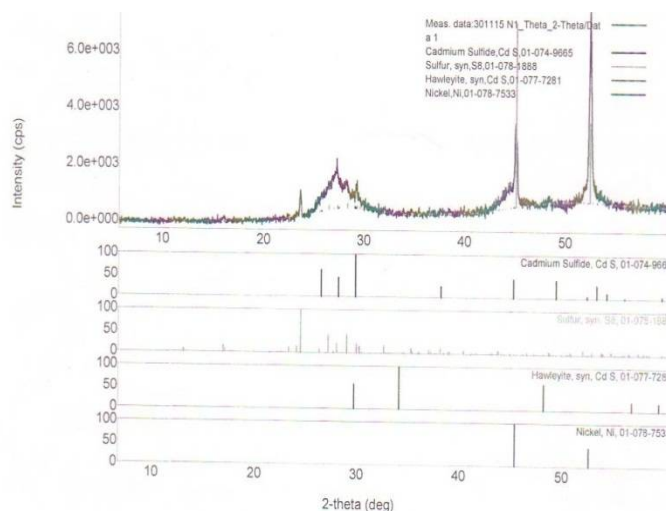


Şəkil 3. 323 K-də və -0.7V potensialda müxtəlif zaman kəsiyində alınmış Cd-S nümunələrin SEM analizi: a-180, b-300, c-600 saniyə.

Eyni tərkibli elektrolitdən -0.70V 300 və 600 saniyə) alınmış nümunələrin potensialda müxtəlif zaman kəsiyində (180, tərkibinin analizi zamandan asılı olaraq nazik

təbəqənin qalınlığının dəyişdiyini göstərir. Nazik təbəqələrin kimyəvi tərkibində olan kadmiunumun miqdarı isə müfaviq olaraq 63.2%, 67.06% və 76.24 kütlə % olmuşdur. Bu nümunələrdən 600 saniyə müddətində alınmış

nümunənin tərkibi CdS stexiometrik tərkibinə uyğun gəlir. Ona görə də bu şəraitdə alınmış nümunənin rəngən faza-analizi aparılmış və tərkibində CdS –lə bərabər, sərbəst halda Cd və S tapılmışdır.



Şəkil 4. 323 K-də və -0.7V potensialda 600 saniyə müddətində alınmış Cd-S nümunəsinin rentgen faza analizi.

Bizim fikrimizcə, nümunələrin -0.7V potensialda alınması zamanı nikel elektrodda ilkin olaraq kükürd çökmüş və kükürdün həmin potensialda sulfid ionlarına tamamilə reduksiya oluna bilməsi səbəbindən sulfid ionları Cd^{2+} -lə birləşərək CdS əmələ gətirmiş və reduksiya olunmayan kükürd isə nazik

təbəqənin tərkibində sərbəst halda qalmışdır. Prosesin aparılma potensialı kadmiun ionlarının çökmə potensialından daha mənfi olduğundan birgə çökmə prosesində sulfid ionlarının çatışmamazlığından kadmiunun sərbəst halda ayrılması mümkündür.

Bu iş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun maliyyə yardımı ilə yerinə yetirilmişdir. Qrant № EIF-2014-9(24)-KETPL-14/04/4-M-13

REFERENCES

1. Mahmud El-Roubi, Aliev A.Sh., Gasanov Ch.A., Mamedov M.N. Electrodeposition of cadmium sulphide. *Kimya Problemləri – Chemical Problems*, 2012, no. 2, pp. 194-206 (In Azerbaijan).
2. Mammadov M.N., Aliyev A.Sh. and Elrouby M. Electrodeposition of cadmium sulfide. *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 1, 2012, no. 2, pp. 43-53.
3. Edamura T. Muto. Preparation and properties of electrodeposited ternary CdS_xSe_{1-x} and $ZnxCd_{1-x}S$ films. *Thin Solid Films*, 1993, vol. 226, pp.135-139.
4. Lade S J., Lokhande C.D. Electrodeposition of CdS from non-aqueous bath. *Mater. Chem. Phys.*, 1997, vol. 49, Issue 2, pp. 160–163.
5. Gonzalez-Guemes, Yanguas M., Goday I., Lozano J.J., Soloeta M., Ichimura R., Goto M., Shirai F. Defect reduction in electro-

- chemically deposited CdS thin films by annealing in O₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998, vol. 50, no. 1, pp. 147-153(7).
6. Power G.P., Peggs D.R., Parker A.J. The Cathodic Formation of Photoactive Cadmium Sulfide Films from Thiosulfate Solutions. *Electrochim. Acta*, 1981. vol. 26. pp. 681.
7. Aliyev A.Sh. and Mahmoud El-rouby. Electrochemical Studies on the Cathodic Electrodeposition of n-type semiconductor CdS thin film from Thiosulfate Acidic Aqueous Solution. *Int. J. Thin Film Sci. Tec.* 2,(2013), no.3.pp.195-205.
8. Aliyev A.Sh. Electrodeposition of CdS thin films out of sulphur electrolyte. *Azerb.Kimya Jurnalı - Azerbaijan Chemistry Journal*, 2005, no.3, pp.156-160. (in Azerbaijan).
9. Aliyev A.Sh., Mamedov M.N., Gjulahmedova Z.F., Abdullaeva M.N. Obtaining of thin electrolytic layers of CdS out of sulphur electrolyte. *Elmi eserler AzTU - Scientific proceedings*. 2006 , №1. pp. 122-124. (In Azerbaijan).
10. Mahmoud El-rouby, Akif Shikhan Aliyev. Effect of Temperature, pH, Concentration and Scan Rate on the Electroreduction Behavior of Thiosulfate Anion on Platinum Electrode in Aqueous Solution. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*, 2013, 2(7), pp. 18-25.
11. Aliyev A.Sh., Mamedov M.N., Gjulahmedova Z.F. Cathode polarization in terms of sulphur precipitation out of sulphite electrolyte. *Izv. AN Gruzii. Ser. Himicheskaja - Georgian Chemical Bulletin*, 2006, vol. 32, no. 1-2, pp. 156-160.
12. Aliyev A.Sh., Mamedov M.N., Abbasov M.T., Babaeva M.A. On cathode polarization in terms of cadmium precipitation out of sulphite solutions. *Azerb.Kimya Jurnalı - Azerbaijan Chemistry Journal*, 2008, no. 2, pp. 5-158. (In Azerbaijan).

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF THIN FILMS OF CADMIUM SULPHIDE ON NICKEL ELECTRODES AND RESEARCH INTO THEIR MORPHOLOGY

¹A.Sh.Aliyev, ²Sh.O.Eminov, ¹T.Sh.Soltanova, ¹V.A.Mejidzadeh,
²D.A.Kuliyev, ²H.D.Jalilova, ¹B.Tagiyev

*Acad.M. Nagiyev Institute of Catalyst and Inorganic Chemistry,
National Academy of Sciences of Azerbaijan*

H.Javid Ave, 113, AZ 1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Acad. G.Abdullayev Institute of Physics National Academy of Sciences of Azerbaijan

H.Javid Ave, 115, AZ 1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: azhep@physics.ab.az

The paper examined as a model system the joint CdS precipitation on nickel electrode of sulfite electrolytes with ions of cadmium. The research made it possible to identify an interval of potentials under which there occurs a joint precipitation of cadmium with sulphur, as well as effect of electrolyte composition and conditions of electrolysis on the process. Using a scanning electron microscope (SEM), authors inquired into elemental composition of CdS thin films obtained under various potentials (-0.5 u -0.7B). Roentgen-phased analysis made it possible to identify a phase composition of thin films precipitated.

Keywords: *cadmium sulfide, nickel electrode, thin film, sodium sulfide, polarization curves, potential of precipitation, electrolyte, joint precipitation*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МОРФОЛОГИИ

¹А.Ш.Алиев, ²Ш.О.Эминов, ¹Т.Ш.Солтанова, ¹В.А.Меджидзаде,
²Д.А.Кулиев, ²Х.Д.Джалилова, ¹Д.Б.Тагиев

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Институт физики им. акад.Г.Абдуллаева Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида 115; e-mail: azhep@physics.ab.az

В работе в виде модельной системы исследовано совместное осаждение CdS на никелевом электроде из сульфитных электролитов, содержащих ионы кадмия. В результате исследований установлен интервал потенциалов, при которых происходит совместное осаждение кадмия с серой, а также влияние состава электролита и условий электролиза на этот процесс. С помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) исследована морфология и определен элементный состав тонких пленок CdS, полученных при различных потенциалах (-0.5 и -0.7В), а рентгенофазовым анализом установлен фазовый состав осажденных тонких пленок.

Ключевые слова: сульфид кадмия, никелевый электрод, тонкая пленка, сульфит натрия, поляризационные кривые, потенциал осаждения, электролит, совместное осаждение

Redaksiyaya daxil olub 04.03.2016