

УДК 541.13

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ**Махмуд Эль-Руби, А.Ш.Алиев, Ч.А.Гасанов, М.Н.Мамедов**

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: dr_mahmoudelroubi@hotmail.com*

В работе рассмотрены литературные данные по электроосаждению CdS из различных водных, неводных растворов и ионных жидкостей. Обсуждены способы электроосаждения CdS на различных подложках в зависимости от температуры, pH и состава электролита, а также источника серы, приводящих к электроосаждению различных форм CdS, пригодных для использования в различных устройствах.

Ключевые слова: электроосаждение, сульфид кадмия, ионные жидкости, водные растворы

1. Введение

Полупроводники II–VI группы, такие как CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, широко используются в качестве буферных слоев в фотовольтаических устройствах типа Cu (In, Ga) (S,Se). Следует отметить, что CdS является наиболее часто используемым буферным слоем, он обладает n-типом проводимости и шириной запрещенной зоны при комнатной температуре 2.42 эВ. Поэтому тонкий слой CdS находит широкое применение в солнечных элементах для окон с поглотительными слоями из CdTe, Cu₂S или CuInSe₂.

Для синтеза тонких слоев применяются различные методы, такие как

осаждение из паровой фазы, пульверизация, химическое и электрохимическое осаждение. Среди этих методов самым привлекательным является электрохимический, поскольку он экономически выгоден, требует сравнительно дешевое оборудование, позволяет управлять составом, качеством и толщиной получаемых пленок изменением приложенного напряжения, плотности тока, состава электролита pH и температуры электролиза. Электроосаждение CdS можно проводить катодным восстановлением из водных, неводных растворов и ионных жидкостей, а также анодным окислением [1–4].

2. Электроосаждение тонких слоев CdS из ионных жидкостей

Для снятия ограничений, возникающих при электрохимическом разложении в обычных растворителях, необходимо использовать новые растворители, которые имеют высокие потенциалы разложения. Этим требованиям отвечают ионные жидкости, существующие при комнатной температуре – **Room Temperature Ionic Liquis (RTIL)**. Большая термическая стабильность и высокая проводимость RTIL являются показателями их превосходства над такими органическими растворителями, как диметилсульфооксид (DMCO).

Ионную жидкость, используемую в работе [5] и состоящую из хлорида холина и мочевины, образующих смесь с глубокой эвтектикой за счет взаимодействия водо-

родных связей между хлорид-ионами и мочевиной, впервые разработал Абботт с сотрудниками. Этот электролит позволяет довести потенциал осаждения до 2.5 В, он стабилен в воздухе и воде, причем позволяет осаждать металлы с более отрицательным потенциалом, осаждение которых из водных растворов невозможно.

Электроосаждение CdS из RTIL и исследование его фотоэлектрических свойств было проведено в [6]. Электроосаждение проводилось из электролита, содержащем 5 М CdCl₂ и серы. Электролит перемешивался в течение 2 ч при температуре 100⁰С до полного растворения серы. В качестве подложки использовали стекло и стеклоглерод, покрытые оксидом олова, легированного фтором - **Fluorine**

Tin Oxide (FTO). Электроосаждение тонких слоев CdS проводилось при температуре 100⁰С. Тонкие пленки осаждались при фиксированных потенциалах в интервале –0.6÷–0.8 В. Время осаждения составляло 2000 с. При близких к –0.6В потенциалах пленки имели желтый цвет и были прозрачными, с приближением потенциала к –0.8В осадки имели темно-коричневый цвет. Полученные пленки желтого цвета в некоторых местах были гладкими и однородными, а местами неоднородными и при промывке водой рассыпались на поверхности электрода. Толщина пленок, как правило, была

меньше 50 нм. Тонкие пленки CdS, полученные из этого электролита, обладали шириной запрещенной зоны равной 2.72 эВ и имели n-тип проводимости [6].

Электроосаждение CdS проводилось также на стеклянном электроде, покрытом FTO, из ионной жидкости состава метилтрибутилфосфоний тозилат, содержащей ионы Cd(II) и тиосульфата при температуре 130–150⁰С. Проведен рентгенофазовый анализ пленок, измерена ширина запрещенной зоны, полученные пленки обладают гексагональной структурой [7].

3. Электроосаждение CdS из неводных растворов

Для предотвращения некоторых трудностей, возникающих при осаждении сплавов из водных сред, применяют неводные растворы. Использование неводных растворов позволяет повысить температуру процесса электроосаждения, что способствует получению высокоэффективных кристаллических полупроводников. В работе [8] для электроосаждения тонких слоев CdS были использованы такие неводные растворители, содержащие соли кадмия и элементарную серу, как DMCO, диметилформамид (ДМФ) и этиленгликоль (ЭГ).

Методом циклической вольт-амперометрии (на стационарных электродах) и импульсной полярографии (на ртутном каплюющем электроде) исследовано электроосаждение CdS на Hg и Pt электродах из растворов DMCO [8]. Доказано, что во время электролиза сера хемосорбируется на этих электродах и образуется, по крайней мере, монослой сульфида.

Электроосаждение CdS из неводных растворов проведено также в работах [9, 10]. В [9] в качестве источника серы была использована элементарная сера, а в [10] – трифенилстибин сульфид. В качестве неводного растворителя в этих электролитах были использованы DMCO, ДМФ, диэтиленгликоль (ДЭГ) или ЭГ. Электроосаждение CdS проводилось при температурах 100–140⁰С.

В работе [11] для электроосаждения CdS использовали раствор ДМСО, содержащий CdCl₂ (0.055 М), элементарную серу (0.19 М) и CuCl₂ (до 1 мМ). Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 1.4 мА/см², температуре 120⁰С, на катоде из оксида индия-олова - **Indium Tin Oxide (ITO)**, тонкие пленки CdS содержали Cu в качестве примеси. Полученные пленки имели гексагональную структуру. С увеличением содержания меди в пленках размер зерен уменьшался, пленки становились пористыми, и адгезия пленки с поверхностью электрода ухудшалась.

В работах [2,12] электроосаждение из неводного электролита - этиленгликоля, содержащего 0.5 М Na₂S₂O₃, 0.05 М CdSO₄, 0.5 М ЭДТА (натриевая соль этилендиаминтетраацетатной кислоты), проводили на электродах из нержавеющей стали, титана и на стекле покрытой ИТО. Пленки, полученные из этого электролита при температуре 90⁰С, имели гексагональную структуру.

По данным [13], тонкие пленки CdS, полученные импульсным методом из этиленгликольного электролита, содержащего CdCl₂ и S, на стеклянной подложке покрытой ИТО, имели кубическую структуру. С увеличением рабочего цикла высота пиков увеличивалась, и они становились острыми. Ширина запрещенной

зоны была определена оптическим методом и находилась в диапазоне 2.39–2.80 эВ.

В работе [3] для получения тонких слоев CdS был использован этиленгликолевый раствор, содержащий 6.7 г/л CdCl_2 и 3.3 г/л S. Электроосаждение проводилось в гальваностатических условиях на стекле, покрытом проводящим слоем оксида индия-олова (ITO).

В другой работе [14] электроосаждение CdS проводилось из ДМСО, содержащем 50 mM Cd $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100

mM элементарной серы, при температуре 90°C, при плотности тока 0.5 мА/см². В качестве подложки была использована текстурированная пленка золота (111). Начальные осадки состояли из очень мелких (около 3 нм) наночастиц CdS. С увеличением толщины осадков размер частиц увеличивался, и степень ориентации кристаллов уменьшалась. Для определения ширины запрещенной зоны использовались спектроскопические методы и сканирующий атомно-силовой микроскоп.

4. Электроосаждение CdS из водных растворов

Электроосаждение CdS можно проводить как анодным осаждением из сульфидсодержащих растворов [15–17], так и катодным осаждением из растворов, содержащих соли кадмия и тиосульфат-ионы [18].

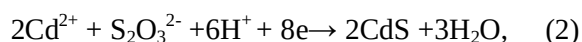
С добавлением в раствор H_2SO_4 pH раствора снижается и при pH 2-3 происходит разложения $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с образованием коллоидной серы и SO_3^{2-} .

Предполагают, что образование CdS на катоде происходит по реакции: $\text{Cd}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2e = \text{CdS} + \text{SO}_3^{2-}$ (1)

Материал электрода оказывает существенное влияние на формирование тонких пленок CdS с точки зрения толщины и стехиометрии, хотя все пленки, как правило, имеют участки богатые как серой, так и CdS.

Методом импульсного электроосаждения было проведено осаждение CdS из раствора, содержащего CdCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при температуре 90°C на стеклянном электроде покрытом ITO [19].

Авторы работы [20] осаждение CdS проводили как в потенциостатических, так и в гальваностатических условиях. Был изучен механизм формирования CdS и причины понижения скорости образования тонких слоев CdS. Авторы предположили, что наряду с уравнением (1) следует рассматривать вторую общую реакцию, а именно:



где катодное электроосаждение CdS проводится при температуре 90°C. Из этого уравнения видно, что в образовании CdS участвует сера, полученная из распада $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

В работе [21] электроосаждением в периодическом импульсном режиме изготовлен солнечный элемент CdS/CdTe. Для электроосаждения CdS использовался электролит, содержащий 0.2 M CdCl_2 и 0.01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при pH 2, который устанавливали добавлением в раствор HCl. Отжиг полученных слоев CdS и CdTe проводился при 400°C. На дифрактограммах этих слоев четко выделялись пики CdS и CdTe. Эффективность превращения, т.е. КПД солнечного элемента составлял 10%.

В работах [22, 23] электроосаждение CdS осуществлено на Au катоде в условиях **UDP (underpotential deposition)** - при менее отрицательных потенциалах, чем равновесный. Полученные пленки имели гексагональную структуру с ориентацией (111) и (100) по плоскости Au. Отмечено, что с помощью эффекта Рамана можно контролировать качество катодных осадков во время проведения электролиза.

Исследовано электроосаждение в растворе, содержащем 0.2 M $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при pH=2–3 и температуре 90°C [24]. Установлено, что осадки, полученные при pH>3, содержали гидроокись кадмия, а CdS-содержащие

осадки образовывались при $\text{pH} < 2$. Тонкие пленки CdS стехиометрического состава и желтого цвета были получены в интервале потенциалов от -0.5 до -0.6 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Осадки отжигались при 350°C в атмосфере водорода в течение 30 мин. Богатые кадмием пленки получали при более отрицательных потенциалах. Повышение температуры электролита заметно влияло на рост катодных осадков, т.е. с повышением температуры скорость зарождения кристаллов увеличивалась, они становились гладкими и хорошо сцепленными с поверхностью электрода. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что полученные осадки состоят из α -CdS со структурой, соответствующей гексагональной структуре вюрцита. При электролизе в качестве анода использовали графитовую палочку. Осадки хорошего качества были получены при $\text{pH}=8$ и температуре 90°C .

Для электроосаждения тонких пленок CdS в работе [12] использовали электролит, содержащий 2 мМ CdSO_4 и 100 мМ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{pH}=2.5$ устанавливали добавлением в раствор H_2SO_4 . Авторы работы изучили влияние отжига (отжиг проводился в O_2 , воздухе и N_2) на структуру осадков с помощью фотолуминесцентной спектроскопии.

Установлено, что повышение температуры отжига в атмосфере азота увеличивает собственные дефекты в пленках. В то время как отжиг в атмосфере кислорода приводит к образованию мелких дефектов в результате взаимодействия кислорода с серой. Отжиг в воздухе аналогичен отжигу в кислороде. Однако линии фотолуминесценции были несколько широкими, что свидетельствует о плохом качестве полученных осадков.

В работе [25] для электроосаждения тонких пленок использовали пульсирующий ток, считая, что при этом легко можно контролировать процесс электроосаждения для получения наносостава CdS/Cd, так и CdS в форме нановолокон. Синтез осуществлялся пульсирующим током частоты 8 Гц, амплитуда импульса

(амплитуда тока) 100 мА/см^2 , температура синтеза 50°C , $\text{pH}=2$. Показано, что в этих условиях из электролита, содержащего 0.2 М CdCl_2 и 0.02 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, были получены нанокомпозиты CdS/Cd в виде нановолокон. Установлено, что при высоком давлении и температуре можно получить CdS наноструктуры без примесей кадмия.

Электроосаждение (пульсирующим током) CdS было проведено в [26] при комнатной температуре в различных рабочих циклах в диапазоне 6–50% из электролита, содержащего 0.25 М CdSO_4 и 0.30 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при потенциале -0.75 В (х.с.э.). Время осаждения было постоянным и равным 1 ч. Толщина пленок составляла 2.0 мкм. Рентгенографическое исследование показало, что на катоде образуются поликристаллические пленки кубической структуры. С увеличением рабочего цикла от 10 до 50% размер кристаллов увеличивается от 23.0 до 27.5 нм. Оптическим методом установлено, что с уменьшением рабочего цикла ширина запрещенной зоны изменяется в диапазоне 2.40–2.80 эВ.

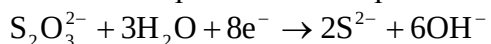
В гальваностатических условиях осаждение тонких пленок CdS проведено в [27]. При этом тонкие пленки хорошего качества были получены на подложках из SnO_2 . Однофазные пленки были получены из электролита, содержащего CdCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при $\text{pH}=4$, температуре 85°C , скорость осаждения составляла 1 нм/мин. В диапазоне pH 3–4 на скорость осаждения заметное влияние оказывает изменение концентрации CdCl_2 в электролите. Установлено, что при высоких значениях pH скорость осаждения низкая, а осадки, полученные при низких pH , были неоднородными. КПД солнечного элемента CdS/CdTe, составленного из однородного CdS, составлял 8%.

Катодное осаждение пленок CdS проведено также в работе [28] из электролита, содержащего тарtratный комплекс кадмия на титановом электроде. Изучено влияние времени осаждения и температуры электролита на кристалличность тонких слоев CdS. Электроосаждение проводили при -0.8 В (х.с.э.), изменяя

время осаждения (15, 30, 45, 60 и 75 минут) и температуру раствора (15, 27, 40 и 60°C). Для осаждения CdS использовали электролит, содержащий 0.05 М тартратный комплекс кадмия и 0.05 М Na₂S₂O₃, pH раствора поддерживали на уровне 2.5. Найдено, что осаждение в течение 45 минут при комнатной температуре является оптимальным условием для получения тонких пленок CdS в указанных условиях. Полученные пленки были полукристаллическими, показали хорошую адгезию с поверхностью катода в присутствии тартрата натрия, и для них установлен прямой переход с энергетической зоной около 2.3 эВ.

В работе [29] для получения тонких слоев CdS, в частности, для изготовления солнечного элемента с гетеропереходом использован щелочной буферный раствор NH₃/NH₄Cl, содержащий Na₂S₂O₃ и комплексы ионов кадмия (ЭДТА+ NH₃). Осаждение CdS проводилось на титановых подложках.

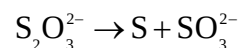
Предполагали, что восстановление серы на катоде происходит по реакции :



и CdS образуется в присутствии ионов Cd²⁺ в растворе.

Однако по данным [18], в кислых растворах, содержащих CdSO₄ и Na₂S₂O₃,

распад тиосульфат ионов происходит по реакции:



В работе [30, 31] для определения оптимальных условий получения тонких слоев CdS было проведено систематическое исследование закономерностей выделения серы, кадмия и CdS на платиновом электроде в растворах, содержащих Na₂SO₃, CdSO₄, H₂SO₄, а также в присутствии (NH₂)₂CS.

Для выявления области потенциалов, при которых происходит совместное осаждение серы с кадмием, были исследованы процессы, происходящие на различных участках вольтамперных кривых. Установлено, что в совместном осаждении серы с кадмием основную роль играют ионы S²⁻, которые адсорбируются на поверхности платинового электрода и, взаимодействуя с ионами Cd²⁺, диффундирующими через двойной слой к поверхности электрода, образуют CdS. Показано, что в области потенциалов -0.5÷-0.65 В (х.с.э.) получают хорошо сцепленные с поверхностью электрода тонкие слои CdS, по составу очень близкие к стехиометрическому. Пленки, полученные при потенциалах положительнее -0.5 В, содержали избыток серы, а пленки, полученные при потенциалах отрицательнее -0.65 В – избыток кадмия.

5. Электроосаждение нанопроволок CdS на шаблонах

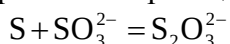
Электроосаждение наночастиц в порах наноразмерных мембранных шаблонов впервые продемонстрировано в работах [32, 33], авторы которых изучали оптические свойства материалов, синтезированных в порах шаблона, а также изготовили микро- и наноскопические электроды для использования в фундаментальной и прикладной электрохимии.

Первый шаблонный электросинтез полупроводников, в частности, гетероструктур типа полупроводник-металл (Se–Cu) и микротрубок Se в порах размерами 2,5 нм осуществлен в [33].

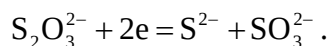
В работе [34] проведено электроосаждение тонких пленок CdS из электролита, содержащего Na₂S₂O₃ и Cd²⁺, при комнатной температуре. В качестве шаблона использованы мембраны с нанопорами из анодно-оксидированной алюминиевой (АОА) мембраны. Основная идея этого метода состояла в том, чтобы получить нанопровода в порах шаблона в виде тонких проволок, а также избежать высокой температуры и соосаждения S с полученными пленками CdS. Электроосаждение множеств нанопроводов проводили при потенциале -1.05 (н.к.э.) в трехэлектродной ячейке при комнатной

температуре в течение 2–3 часов. Для этого использовали электролит, содержащий 5 mM Na₂S₂O₃ и 0.1 M Na₂SO₃, 0.2 M CdSO₄, и 0.2 ЭДТА в буферном растворе 1 M NH₃–H₂O/NH₄Cl (1:1).

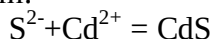
Чтобы избежать соосаждения элементарной серы с CdS, для получения наночастиц CdS на шаблонах использовался щелочной электролит (pH 10), в котором легко образовывались ионы S₂O₃²⁻ путем растворения серы в используемом электролите по реакции



Далее авторы полагают, что S₂O₃²⁻ легко восстанавливается до S²⁻ по реакции:



Затем свободные ионы S²⁻, взаимодействуя с ионами Cd²⁺, образуют CdS по реакции:



Электроосаждение нанопроволок CdS на пористых шаблонах из алюминия в ДМСО электролите, содержащем 0.055 M CdCl₂ и 0.19 M S, осуществлено в [35]. В этом электролите в процессе осаждения алюминий коррозии не подвергается. Электроосаждение нанопроволок CdS проведено в течение 2–30 минут, при температуре 80–100°C, при постоянном токе, приложенном между ПА (пористый оксид алюминия) и платиной (контрэлектрод).

Электроосаждение тонких слоев CdS на ИТО электроде проведено в работе [36]. В качестве контрэлектрода использовалась платиновая проволока. Электроосаждение проводили в электролите, содержащем 0.055 M CdCl₂ и 0.19 M S, при постоянном потенциале равном 3 В, температуру варьировали от 90 до 110°C. Для предотвращения окисления полученных осадков CdS процесс проводился в атмосфере азота. В этом же электролите были получены нанопроволоки CdS на мембранах из анодированного алюминия. Было отмечено, что длина и диаметр нанопроводов CdS зависит от времени осаждения и напряжения.

В работе [37] ионные треки в полимерных пленках были использованы в качестве шаблона для электроосаждения нанопроводов CdS. Нанопровода CdS осаждались из электролита, содержащего 200 mM CdCl₂·H₂O и 10 mM Na₂S₂O₃·5H₂O, в хроноамперметрических условиях при потенциале –730 мВ, pH=2.3 и температуре 85°C.

Были синтезированы нанотрубки и нанопровода CdS с контролируемыми размерами при помощи электроосаждения на трековых мембранах из поликарбоната. Диаметр нанотрубок колебался между 20 и 110 нм, а длина доходила до нескольких десятков микрометров. Рентгеноструктурным анализом установлено, что нанотрубки и нанопровода CdS имеют поликристаллическую природу. Осаждение нанотрубок и нанопроводов проводилось в потенциостатических условиях при потенциале –1.0 В в течение 5–8 часов и температуре 70°C. Раствор электролита содержал 0.05 M CdCl₂ и 0.01 M тиацетамида (ТАА), pH раствора довели до 2.4 путем добавления соответствующего количества соляной кислоты [38].

Производство наностержней CdS на прозрачной проводящей стеклянной подложке, покрытой легированной оловом In₂O₃, было достигнуто путем объединения электроосаждения и гидротермального процесса. При этом нами сначала на подложке были электроосаждены частицы CdS в качестве зародыша, на которых в крупных масштабах были гидротермально выращены хорошо выровненные наностержни CdS [39].

В работе [40] из электролита, содержащего 0.2 M CdSO₄ и 0.01 M Na₂S₂O₃, при pH=2.3 были получены наночастицы CdS на многостенных нанотрубках (MCNT). Установлено, что на кончике электрода селективно образуется зародыш CdS, а на остальных частях поверхности CdS образуется в небольшом количестве только при высоких плотностях тока. Полученную систему рассматривали как гетероструктуру типа CdS/MCNT и с помощью снятия вольт-

амперных кривых исследовали ее опто-электрические свойства при освещении.

Наноструктурные осадки CdS были получены на подложке ИТО из электролита, содержащего 0.055 М CdCl_2 и 0.19 М S при температуре 120°C. Электроосаждение проводилось при постоянном напряжении 2.5 В [41].

Нанопроволоки CdS были синтезированы в порах АОА в условиях UDP путем электрохимического соосаждения при комнатной температуре (25°C). Система Au/ААМ была использована в качестве катода, т.е. рабочего электрода. Процесс осаждения нанопроволок проводился в электролите, содержащем 10 М CdSO_4 , 0.1 М ЭДТА и 2 мМ H_2S . pH раствора доводили до 4.0 ± 0.1 с помощью буфера $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$. В раствор добавили ЭДТА для формирования комплекса CdEDTA^{2-} в целях предотвращения химического осаждения CdS в результате взаимодействия Cd^{2+} и S^{2-} . Потенциал осаждения CdS выбрали снятием циклических вольтамперных кривых кадмия и серы в присутствии ЭДТА. Электроосаждение нанопроволок CdS проводили при -500 мВ, поскольку величина этого потенциала соответствует UDP кадмия и серы. При проведении электроосаждения в течение 5–7 час, наноканалы были полностью заполнены осадками CdS, в результате чего поверхность мембраны АОА пожелтела. С помощью электронной микроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии и рентгено-дифрактометрического анализа установлено, что наночастицы CdS имеют одинаковый диаметр и направление роста кристаллов. Оптические спектры поглощения нанопроволок CdS показали синий сдвиг по сравнению с массивными образцами CdS из-за квантового размерного эффекта [42].

Нанотрубки сульфида кадмия были изготовлены двухступенчатым путем в шаблоне на ИТО электроде. В первой ступени проводили осаждение $\text{Cd}(\text{OH})_2$ на рабочем электроде в потенциостатических условиях в интервале потенциалов $-0.7 \div 1.2$ В (х.с.э.) в растворе 0.1 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ при

температуре 298 К. В качестве анода использовали платинированную платину. Расстояние между ИТО и Pt электродом составляло 10 мм. Во второй ступени электрод, покрытый $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выдерживали 60 мин в растворе 0,1 М Na_2S до образования CdS. Полученные таким образом нанотрубки CdS были успешно применены в фотоэлектрических солнечных батареях с высокой эффективностью [43].

Одномерная (1Д) наноструктура сульфида кадмия (CdS) была синтезирована электроосаждением на шаблоне из поликарбонатной мембраны с размерами пор 400, 100 80 нм. В качестве электролита использовали раствор, содержащий 0.1539 г/100 мл $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 1.2604 г/100 мл Na_2SO_3 . pH раствора контролировался добавлением серной кислоты и находился в интервале 1.65–1.80. Во избежание выделения водорода процесс осаждения был выполнен при температурах 40–45°C и напряжении 1.2 В. Электроосаждение проводили в условиях постоянного перемешивания электролита. Время электролиза составляло 30 минут. Показано, что CdS в порах мембраны образуется в результате взаимодействия Cd^{2+} и S^{2-} . Предполагают, что до начала образования CdS в электролите происходит преобразование SO_3^{2-} в $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и последний выступает в качестве источника серы. Когда между электродами создается электрическое поле (1.2 В), ионы Cd^{2+} входят в поры мембраны, двигаясь к катоду из медной ленты. S^{2-} ионы входят в поры в результате диффузии, что приводит к образованию CdS внутри пор мембраны с размерами наночастиц, соответствующими размерам пор [44].

В работе [45] наночастицы CdS осаждались из электролита, содержащего растворенную в бензоле серу и 0.6 М CdCl_2 , растворенного в диметилсульфоксиде (ДМСО). Электроосаждение проводилось на нанотрубках из кристаллического TiO_2 при потенциале -0.5 В и различных временах осаждения. Полученные осадки вида CdS-TiO₂ отжигались при температурах

350 и 400⁰С в течение 60 мин в атмосфере азота для исследования влияния отжига на фотоэлектрохимические свойства. Было отмечено, что при приложении потенциала к электроду из нанотрубок TiO₂ на поверхности электрода образуются ионы S²⁻. При этом под действием электрического поля ионы Cd²⁺ мигрируют к поверхности электрода и, взаимодействуя с S²⁻, образуют CdS. Для сравнения осадки CdS были осаждены на стеклянном электроде, покрытом оксидом олова, легированного фтором (FTO) при потенциале -0.5 В в течение 30 мин и отжигались при 400⁰С в течение 60 мин. Результаты измерений показали, что на FTO образуются тонкие слои наночастиц CdS, тогда как на TiO₂ образуются наночастицы в виде сфер диаметром 10–20 нм. Полученный фотоэлектрод из свежееосажденного CdS–TiO₂ обладает шириной запрещенной зоны равной 2.53 эВ и 2.4 эВ после отжига при температуре 350⁰С в атмосфере азота.

Образование нанопроволок из CdS в шаблоне из анодно-оксидированного алюминия АОА проводилось в электролите из ДМСО, содержащем CdCl₂ и элементарную серу в [46]. Под действием приложенного напряжения ионы Cd²⁺ входят внутрь цилиндрической поры, а атомы серы входят в поры в результате диффузии и образуют CdS, взаимодействуя с Cd²⁺. Так как реакция образования зародышей CdS происходит внутри цилиндрических пор, то диаметр проволоки контролируется размером пор и растет от поверхности электрода до верхней части шаблона.

Для получения нанопроволок из CdS в работе [47] использовали водный раствор, содержащий CdCl₂ и тиацетатамид. Осаждение нанотрубок проводили на мембране из АОА при температуре 70⁰С.

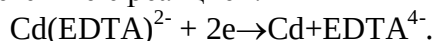
Из данных [46, 48] видно, что процесс электроосаждения CdS из раствора ДМСО, содержащего CdCl₂ и элементарную серу, главным образом состоит из трех этапов. Сначала атомы находящейся в растворе элементарной серы диффундируют к поверхности электрода и

адсорбируются на ее поверхности. Затем адсорбированные атомы серы подвергаются электрохимической реакции восстановления, что приводит к образованию S²⁻. И, наконец, S²⁻ ионы реагируют с Cd²⁺ ионами в растворе с образованием зародышей кристаллической CdS. Последний этап является самым быстрым среди вышеупомянутых. В случае осаждения в порах шаблона АОА диффузия ограничена их размерами. Как известно, скорость диффузии ионов будет уменьшаться, а толщина диффузионного слоя будет расти с уменьшением размера пор в шаблоне. Таким образом, скорость диффузии может быть гораздо медленнее, чем скорость электрохимической реакции на поверхности, и диффузионный процесс будет лимитировать скорость роста нанопроволоки. Авторы [47, 49] пришли к выводу, что для получения качественных нанопроволок электроосаждение необходимо проводить в условиях устойчивости процесса диффузии. Показано, что в условиях переменного тока скорость и направление диффузии будут меняться в зависимости от смены электрического поля, что приводит к образованию дефектов и поликристалличности в структуре CdS, находящейся в нанопроволоке.

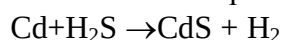
Также было установлено, что легко можно достичь условий устойчивой диффузии при получении наночастиц при постоянном токе, при этом дефекты в электроосажденных нанопроволоках уменьшаются, увеличивается их кристалличность.

Наногетероструктуры CdS–Co приготовлены с помощью переменного тока на шаблоне ААО [49]. Нанопроволоки CdS–Co были получены при различных условиях электролиза с целью корректировки свойств полученных нанопроволок. Осаждение CdS в порах тонких слоев ААО было проведено в растворе, содержащем 0.055 М CdCl₂ и 0.19 М элементарной серы, растворенных в ДМСО, при 120⁰С и 48 В переменного тока (60 Гц). Ток прикладывался между алюминиевым и графитовым электродами в течение 2–35 мин.

В работе [50] разработан новый метод, так называемое ступенчатое формирование CdS нанопроволоки на электроде. Этот метод позволяет синтезировать длинные, единые в диаметре и съемные с поверхности, на которой они синтезированы, нанопроволоки. Метод начинается с селективного электроосаждения металла из водного раствора в качестве прекурсора по краю ступенчатой поверхности, такой как графит, в соответствии с реакцией:



Затем под воздействием потока H_2S при $280\text{--}300^\circ\text{C}$ в соответствии с реакцией



происходит образование CdS нанопроволок в виде полуцилиндрической оболочки.

Как известно, изоляционная форма прозрачного полианилина обладает шириной запрещенной зоны равной $3.6\div 4.5$ эВ и может служить хорошей матрицей для пропитки кластеров CdS, где может быть достигнут локальный эффект повышения электрического поля. Поэтому различные комбинации полупроводниковых наночастиц/полимерных композитов могут быть осаждены с использованием электрохимического метода. Пленки с хорошими оптикоэлектронными свойствами могут быть получены путем изменения параметров процесса, например, таких как концентрация мономеров, приложенный потенциал осаждения и pH электролита. Поскольку CdS/полианилиновые композиты, как ожидается, могут быть пригодны для нелинейных оптических систем и имеют отношение к транспортным устройствам, то дальнейшее

исследование процесса изучения этих пленок было направлено на применение их в различных устройствах. Пленки были получены на стеклянном электроде, покрытом FTO из электролита, содержащего смесь частиц CdS и раствора мономера анилина в кислой среде. Средний размер частиц в электролите был около $30\text{\AA}$ и наблюдалось незначительное увеличение размера частиц после образования пленки. Наличие кластеров CdS в составе пленок было подтверждено физико-химическими методами анализа - спектрами поглощения, фотолюминесценцией, рентгенофазовым анализом и трансмиссионной электронной микроскопией [51].

Полипиррол/CdS композитные пленки были получены электрополимеризацией пиррола в присутствии сульфида кадмия и ионов S в водных растворах на рабочем электроде FTO. Для характеристики модифицированной поверхности электрода PPy/CdS были использованы сканирующий электронный микроскоп, рентгеновский фотоэлектронный спектроскоп в УФ-видимой области. Электрохимическое поведение полученного композита было изучено снятием циклических вольтамперных кривых и методом электрохимической импедансной спектроскопии. Обнаружено, что световые эффекты наблюдаются также в восстановленной форме полимера.

Эти исследования показали, что присутствие наночастиц CdS в полипирроле улучшает оптические свойства PPy и такие пленки могут быть применены в фотоэлектрических устройствах, таких как фотовольтаические элементы [52].

ВЫВОДЫ

В работе представлены литературные данные об электроосаждении тонких слоев и наночастиц CdS из водных,

неводных и ионных растворов. Изучено влияние различных факторов на состав, качество и размеры полученных пленок и наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fatas E., Duo R., Herrasti P., Arjona F. et. al. Electrochemical Deposition of CdS Thin Films on Mo and Al Substrates. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. pp. 2243.
2. Lade S.J., Lokhande C.D. Electrodeposition of CdS from Non-Aqueous Bath. // Mater. Chem. Phys. 1997. vol.49. p. 160.
3. Premaratne K., Akuranthilaka S.N., Dharmadasa I.M., Samantilleka A.P. Electrodeposition using non-aqueous solutions at 170 degrees C and characterization of CdS, CdSxSe(1-x) and CdSe compounds for use in graded band gap solar cells. // Renewable Energy. 2003. vol. 29. pp. 549-557.
4. Lade S.J., Uplane M.D., Lokhande C.D. Photoelectrochemical properties of CdX (X=S, Se, Te) films electrodeposited from aqueous and non-aqueous baths. // Mater. Chem. Phys. 2001. Vol. 68. pp. 36-41.
5. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L. et. al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. // Chem. Commun. 2003. vol. 1. pp. 70-71.
6. Phillip J.D., Anura P.S., Dilip D.Sh., Laurence M.P. Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea. // Thin Solid Films. 2007. vol. 515. pp. 5751-5754.
7. Izgorodin A., Orawan W., Bjom W., Douglas R.M. CdS thin-film electrodeposition from a phosphonium ionic liquid. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. vol. 11. pp. 8532-8537.
8. Da Silva Pereira M., Peter L.M. Studies of two-dimensional electrocrystallization: The CdS/Cd(Hg) system. // J. Electroanal. Chem. 1982. vol. 140. pp. 103-120.
9. Baranski A.S., Fawcett W.R. The Electrodeposition of Metal Chalcogenides. // J. Electrochem. Soc. 1980. vol. 127. pp. 766.
10. Baranski A.S., Fawcett W.R., McDonald A.C., De Nobriga R.M. The Structural Characterization of Cadmium Sulfide Films Grown by Cathodic Electrodeposition. // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol.128, pp. 963.
11. Edamura T., Muto. Preparation and Properties of Electrodeposited Ternary CdSxSe1-x and ZnxCd1-xS Films. //Thin Solid Films. 1993. Vol. 226. pp. 135.
12. Goto F., Shirai K., Ichimura M. Defect Reduction in Electrochemically Deposited CdS Thin Films by Annealing in O₂. // Solar Energy Mat. Solar Cells. 1998. Vol. 50. Pp. 147.
13. Murali K.R., Kala S., Elango P. CdS Films Pulse Plated From Nonaqueous Bath. // Chalcogenide Letters. 2008. Vol. 5. No. 12. p.p 333 - 337.
14. Behar D., Rubinstein I., Hodes G. Electrodeposition of CdS quantum dots and their optoelectronic characterization by photoelectrochemical and scanning probe spectroscopies. // Super lattices and Microstructures. 1999. Vol. 25. No. 4. pp. 601-613.
15. Miller B., Menezes S., Heller A. Anodic Formation of Semiconductive Sulfide Films at Cadmium and Bismuth Rotating Ring-Disk Electrode Studies. // J. Electroanal. Chem. 1978. Vol. 94. pp. 85.
16. Peter L.M. The Electrocrystallisation of Cadmium Sulphide Films on Cadmium. // Electrochim. Acta. 1978. vol. 23. pp. 165.
17. Peter L.M. The Photoelectrochemical Properties of Anodic Cadmium Sulphide Films. // Electrochim. Acta. 1978. vol. 23. pp. 1073.
18. 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.
19. Morris G.C., Vanderveen R. Cadmium Sulphide Films Prepared by Pulsed Electrodeposition. // Solar Energy Mat. 1992. Vol. 27. pp. 305.

20. Dennison S. Studies of the Cathodic Electrodeposition of CdS from Aqueous Solution. // *Electrochim. Acta*. 1993.vol. 38. pp. 2395.
21. Das S.K., Morris G.C. Preparation and Properties of CdS/CdTe Thin Film Solar Cell Produced by Periodic Pulse Electrodeposition Technique. // *Solar Energy Mat. Solar Cells*. 1993. vol. 30. pp. 107.
22. Demir U., Shannon C. A Scanning Tunneling Microscopy Study of Electrochemically Grown Cadmium Sulphide Monolayers on Au (111). // *Langmuir*. 1994. vol. 10. pp. 2794.
23. Demir U., Shannon C. Reconstruction of Cadmium Sulfide Monolayers on Au (100). // *Langmuir*. 1996. vol. 12. pp. 594.
24. Sasikala G., Dhanasekaran R., Subramanian C. Electrodeposition and Optical Characterisation of CdS Thin Films on ITO-coated Glass. // *Thin Solid Films*. 1997. vol. 302. pp. 71.
25. Karami H., Kaboli A. Pulsed Current Electrochemical Synthesis of Cadmium Sulfide Nanofibers. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2010. vol. 5. pp. 706-719.
26. Murali K. R., Thirumoorthy P., Sengodan V. Photoelectrochemical behaviour of pulse plated CdS films. // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2009. Vol. 20. pp. 206-211.
27. McCandless B.E., Mondal A., Birkmire R.W. Galvanic deposition of cadmium sulfide thin films. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1995. vol. 36. pp. 369-379.
28. Kassim A., Zainal Z., Nagalingam S. et al. Effects of Electrodeposition Periods and Solution Temperatures Towards the Properties of CdS Thin Films Prepared in the Presence of Sodium Tartrate. // *Mater. Sci*. 2005. Vol. 11. No. 2. pp. 101-104.
29. McCann J.F., Skulas M. the electrochemical deposition and formation of cadmium sulphide thin film electrodes in aqueous electrolytes. // *J. Electroanal. Chem*. 1981. vol.119. pp.409-412.
30. Алиев А.Ш. Электроосаждение тонких слоев CdS из сернокислого электролита. // *Азерб. хим. журнал*. 2005. №3. С. 156-160.
31. Алиев А.Ш., Мамедов М.Н., Гюль-ахмедова З.Ф., Абдуллаева М.Н. Получение тонких электролитических слоев CdS из сернокислого электролита. // *Ученые записки АзТУ*. 2006. XV. №1. С.122-124.
32. Hulteen J.C., Martin C.R. A general template based method for the preparation of nanomaterials. // *J. Mater. Chem*. 1997. vol.7. pp.1075-1087.
33. Chakarvarti S. K., Vetter J. Micro-fabrication of metal-semiconductor heterostructures and tubules using nuclear track filters. // *J. Micromech. Microeng*. 1993. vol. 3. pp. 57-59.
34. Mondal S.P., Dhar A., Ray S.K. Optical properties of CdS nanowires prepared by dc electrochemical deposition in porous alumina template. // *Mater. Sci. Semicond. Process*. 2007. vol.10, pp.185-193.
35. Sankir N.D., Dogan B. Growth of CdS thin films and nanowires for flexible photoelectrochemical cells. // *J. Mater. Process. Technol*. 2011. vol.211. pp.382-387.
36. Ghenescu M., Ion L., Enculescu I. et al. Electrical properties of electrodeposited CdS nanowires. // *Physica E*. 2008. vol.40, pp. 2485-2488.
37. Mo D., Liu J., Yao H.J. et al. Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates. // *J. Cryst. Growth*. 2008. vol.310, pp. 612-616.
38. Chen F., Qiu W., Chen X. Large-scale fabrication of CdS nanorod arrays on transparent conductive substrates from aqueous solutions. // *Solar Energy*. 2011. Vol.85. pp. 2122-2129.
39. Kang Y., Kim D. Enhanced optical sensing by carbon nanotube functionalized with CdS particles. // *Sens. Actuators. A*. 2006. vol.125. pp. 114-117.

40. Aguilera A., Jayaraman V., sanagapalli S. et al. Porous alumina templates and nanostructured CdS for thin film solar cell applications.// Sol.Energy Mater. Sol. Cells. 2006. vol.90. pp.713-726.
41. Lu C., Wang X., Xu J., Chen H. Electrochemical modulation of electrogenerated chemiluminescence of CdS nano-composite.// Electrochem. Commun. 2008. vol.10, pp. 1530-1532.
42. Jhang J., Hung W. Hollow CdS nanoparticles formed through electrodeposition of Cd(OH)₂ on graphite and treatment with H₂S.// Mater. Chem. Phys. 2011. vol. 129. pp.512- 516.
43. Higashimoto S., Kawamoto K., Hirai H. et al. Fabrication of CdS nanotubes assisted by the template-free electrochemical synthesis method and their photo-electrochemical application.// Electrochem. Commun. 2012. vol. 20. pp. 36-39.
44. Jindal Z, Verna N.K. Electrochemical-template assisted fabrication of CdS micro/nanostructures. //Physica E. vol.41.pp.1752-1756.
45. Chen S., Paulose M., Ruan Ch. et al. Electrochemically synthesized CdS nanoparticlemodified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells. //J. Photochem. Photobiol. 2006. Vol. 177. PP. 177-184.
46. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates.// J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. pp. 14037-14047.
47. Xu D.S., Xu Y.J., Chen D.P. et. al. Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition.// Adv. Mater. 2000. Vol. 12. pp. 520-522.
48. Hutchison J.L., Routkevitch D., Moskovits M., Nayak R.R. The effect of surface relaxation and ion thinning on delta-doped semiconductor cross-sections.// Inst. Phys. Conf. Ser. 1997. Vol. 157. pp. 389-392.
49. Yoon Ch., Sang S. J. Electrochemical Fabrication of CdS/Co Nanowire Arrays in Porous Aluminum Oxide Templates.// Bull. Korean Chem. Soc. 2002. Vol. 23. pp. 1519-1523.
50. Li Q., Penner R.M. Photoconductive cadmium sulfide hemicylindrical shell nanowire ensembles. //Nano Lett. 2005. Vol. 5. pp. 1720-1725.
51. Pethkar S., Patil R.C., Kher J.A., Vijayamohanan K. deposition and characterization of CdS nanoparticle/ polyaniline composite films. //Thin Solid Films. 1999. Vol. 349. pp. 105-109.
52. Madani A., Nessark B., Boukherroub R., Mohamed M.C. Preparation and electrochemical behaviour of PPy-CdS composite films. //J. Electroanal. Chem. 2011. Vol. 650. pp. 176-181.

KADMIUM SULFİDİN ELEKTROKİMYƏVİ ÇÖKDÜRÜLMƏSİ

Mahmud El-Rubi, A.Ş.Əliyev, Ç.Ə.Həsənov, M.N.Məmmədov

İşdə kadmium sulfidın müxtəlif məhlullardan elektrokimyəvi çökdürülməsinə aid ədəbiyyat məlumatlarına baxılmışdır. Məhlulun tərkibindən, pH-dan, temperaturundan, eləcə də kükürdün mənbəyindən asılı olaraq kadmium sulfidın müxtəlif formalarda elektrokimyəvi çökdürülməsi və onların istifadəsi müzakirə olunmuşdur.

Açar sözlər: *elektrokimyəvi çökdürülmə, kadmium sulfid, sulu məhlullar, ion məhlullar.*

ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM SULPHIDE***Mahmud El-Roubi, A.Sh.Aliyev, Ch.A.Hasanov, M.N.Mamedov***

The work examines literary data on electrodeposition of CdS from various aqueous and non-aqueous solutions and ion liquids. It discussed methods of CdS electrodeposition on various bases depending upon temperatures, pH and electrolyte composition, as well as sulphur sources that result in electrodepositing various forms of CdS to be used in different devices.

Keywords: *electrodeposition, cadmium sulphide, ion liquids, aqueous solutions*

Поступила в редакцию 12.04.2012.