

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuSCN И ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА ИХ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2019 г. Ж. Ван^а, Д. Чен^{а, *}, Ф. Ван^а, Л. Кин^а, Л. Бай^б, Ш. Сун^а, Ю. Хуан^{а, **}

^аКитайский Жилианский Университет, Ханчжоу, 310018 КНР

^бЧжэцзянский Университет сельского и лесного хозяйства, Линьян, 311300 КНР

*e-mail: dchen_80@hotmail.com

**e-mail: yuexiang65@hotmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Тонкие пленки наностержней CuSCN *p*-типа успешно приготовлены на проводящей подложке из допированного фтором оксида олова простым электрохимическим осаждением при различных потенциалах (–0.1, –0.2, –0.3, –0.4 В). Исследовано влияние потенциала осаждения на микроструктуру и фотоэлектрохимические свойства приготовленных пленок CuSCN. Приготовленные пленки – это регулярные ансамбли наностержней с ромбоэдрической кристаллической структурой β-CuSCN. Лучшая кристаллическая структура – у пленок CuSCN, осажденных при потенциале –0.4 В. Эти электроосажденные тонкие пленки CuSCN – полупроводник *p*-типа, что доказано графиками Мотта–Шоттки. Тонкие пленки наностержней CuSCN, осажденные при –0.2, –0.3 и –0.4 В, дают плотность фототока в 10 раз больше, чем пленка, осажденная при –0.1 В. Самая лучшая фотоэлектрохимическая эффективность наблюдалась у пленки, осажденной при –0.4 В. Эту повышенную фотоэлектрохимическую эффективность тонкой пленки CuSCN, осажденной при –0.4 В, можно отнести за счет ее лучшей кристаллической структуры, большей концентрации носителей заряда и их более эффективного разделения и миграции. В настоящей работе описан легкий способ приготовления тонких пленок CuSCN-наностержней *p*-типа с помощью электрохимического осаждения и управления их фотоэлектрохимическим поведением путем выбора потенциала осаждения.

Ключевые слова: CuSCN *p*-типа, тонкие пленки, электрохимическое осаждение, фотоэлектрохимическое поведение

DOI: 10.1134/S0424857019050141

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неорганические полупроводники *p*-типа (такие, как NiO, Cu₂O, Cu₂S, CuSCN), благодаря их относительно широкой запрещенной зоне, хорошему светопропусканию, химической устойчивости и дешевизне, нашли широкое применение в качестве фотокатодов или неорганических материалов-переносчиков зарядов в фотоэлектрохимических, электрохимических и оптоэлектронных устройствах [1, 2]. Среди этих пленок *p*-типа, тонкие пленки CuSCN привлекают особое внимание из-за подходящей ширины запрещенной зоны (~3.7 эВ), удобного расположения края валентной зоны и высокой подвижности носителей тока. Это удовлетворяет требованиям, предъявляемым к пленочным фотокатодам *p*-типа или твердым электролитам с дырочной проводимостью для фотовольтаических элементов [3] и солнечных батарей [4, 5]. На

сегодняшний день, методы приготовления тонких пленок CuSCN включают, главным образом, последовательную адсорбцию и реакцию ионных слоев (SILAR) [6], капельную отливку [7], электрохимическое осаждение [8–10] и др. По сравнению с другими препаративными методами, процесс электрохимического осаждения тонких пленок CuSCN простой и удобный, а особенностями морфологии приготовленных пленок легко управлять. Например, в работах [11, 12] сообщалось об успешном электрохимическом осаждении тонких поликристаллических пленок на стекле, покрытом проводящим оксидом индия–цинка, соответственно, из органического или водного растворов. В работе [10] морфологическую структуру электроосажденных тонких пленок CuSCN контролировали путем подбора условий электроосаждения (а именно, состава раствора, соотношения компонентов и температуры ванны для электроосаждения). В статье [8] приготовили тонкие

пленки из CuSCN-нанопроволок путем электрохимического осаждения, не используя при этом шаблоны, добавляя в электролит хелатные агенты. Несмотря на большое число публикаций, описывающих электрохимическое осаждение тонких пленок CuSCN, их фотоэлектрохимические свойства освещены слабо. В настоящей работе методом электроосаждения были приготовлены тонкие пленки CuSCN-наностержней при различных потенциалах осаждения, и исследовано влияние этого потенциала на фотоэлектрохимические свойства пленок CuSCN-наностержней.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Электрохимическое осаждение тонких пленок CuSCN

Электрохимическое осаждение проводили с помощью комплекса CHI-660D (Shanghai Chenhua Co., КНР), используя ячейку с тремя отделениями для электродов – рабочего, вспомогательного и электрода сравнения, которыми служили, соответственно, “проводящее” стекло, покрытое допированным фтором оксидом олова, платиновая проволочка и насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Водный раствор электролита содержал 0.012 М CuSO₄ · 5H₂O, 0.012 М этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ) и 0.003 М KSCN. Перед электроосаждением стеклянные подложки, покрытые пленкой из допированного фтором оксида олова (ФТО), обрабатывались в ультразвуковой ванне, заполненной последовательно деионизованной водой и детергентом, ацетоном, этанолом и деионизованной водой в течение 10 мин, а затем сушились чистым воздухом. Тонкую пленку CuSCN осаждали на предварительно обработанную подложку в потенциостатическом режиме при заданном катодном потенциале (–0.1, –0.2, –0.3 или –0.4 В); полный пропущенный заряд составлял 40 мКл/см². затем эти осажденные пленки промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

2.2 Снятие характеристик пленок

Для определения кристаллической структуры осажденных пленок снимали их рентгеновские дифрактограммы на дифрактометре Bruker D2 с CuK_α-излучением (λ = 0.15406 нм). Морфологические особенности тонких пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI SU 8010. Спектры поглощения пленок снимали в УФ- и видимой областях на спектрометре Shimadzu UV-3600, используя в качестве образца сравнения такую же стеклянную подложку, покрытую пленкой из допированного фтором оксида олова. Циклические вольтампе-

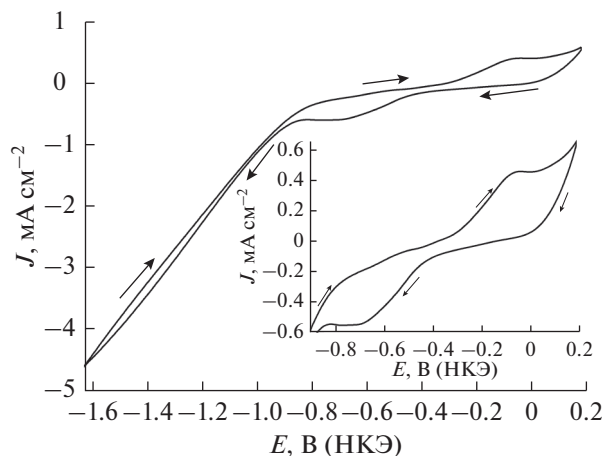


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы проводящей подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова, снятые в растворе электролита 12 мМ CuSO₄, 12 мМ ЭДТУ и 3 мМ KSCN (Cu²⁺/ЭДТУ/SCN⁻ = 1 : 1 : 0.25). Врезка: растянутое по высоте изображение для области потенциалов от 0.2 до –0.9 В. Скорость развертки потенциала 20 мВ с⁻¹. Направление развертки показано стрелками.

рограммы, спектры электрохимического импеданса (и графики Мотта–Шоттки) и кривые фототока снимали на электрохимическом комплексе CHI-660D в трехэлектродной кварцевой ячейке с рабочим электродом в виде стеклянной подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова или осажденной на нее тонкой CuSCN-пленки, противоэлектродом из платиновой проволочки и насыщенным каломельным электродом сравнения. Спектры электрохимического импеданса измеряли в растворе электролита 0.5 М Na₂SO₄, прикладывая переменное напряжение с амплитудой 5 мВ и частотой 0.01 Гц–100 кГц, освещая ячейку светом ксеноновой лампы мощностью 300 Вт со средней интенсивностью 15 мВт см⁻². Анализ по Мотту–Шоттки выполняли на частоте 1000 Гц в интервале потенциалов от 0.0 до +0.5 В в растворе электролита 0.5 М Na₂SO₄ в темноте. Измерения фототока проводили в том же растворе электролита при прерывистом освещении со средней интенсивностью 15 мВт см⁻² с помощью той же ксеноновой лампы, расположенной на расстоянии 20 см от кварцевого окна.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Характеристики тонких пленок CuSCN

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова в растворе электролита 12 мМ CuSO₄, 12 мМ ЭДТУ и 3 мМ KSCN, снятые

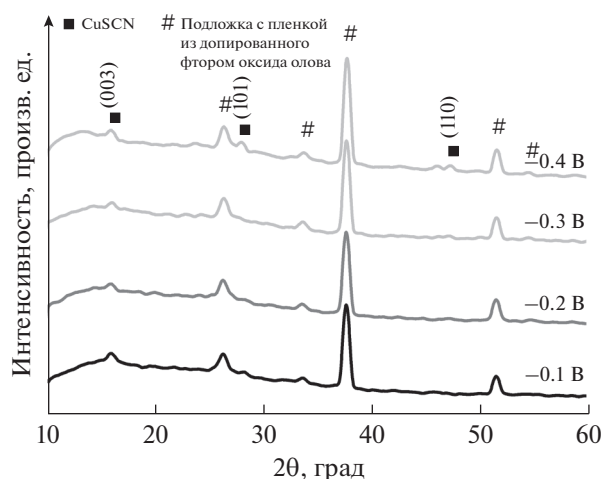


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок CuSCN, электроосажденных на подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В.

при скорости развертки потенциала 20 мВ с^{-1} в области потенциалов от 0.2 до -1.6 В. Видно, что ток быстро возрастает от 0.2 до 0.05 В, а затем растет незначительно. Быстрый рост катодного тока наблюдается снова, начиная с -0.42 В, с пиком при -0.65 В. Затем катодный ток слегка уменьшается, а потом снова растет при -0.8 В. Согласно литературным данным [8, 10], наблюдаемые три последовательные стадии роста катодного тока можно объяснить, соответственно, восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ , восстановлением Cu^{2+} до металлической Cu и восстановлением H^+ до H_2 на катоде. Таким образом, электроосаждение CuSCN на подложке с пленкой из допированного фтором оксида олова может быть выполнено при подходящем потенциале в области от 0.05 до -0.4 В. В настоящей работе были осаждены четыре тонких пленки CuSCN на подложках с пленкой из допированного фтором оксида олова при четырех различных потенциалах: -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В.

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы тонких пленок CuSCN, электроосажденных на подложки при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В. Помимо характеристических дифракционных пиков от подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова, все остальные дифракционные пики – это интенсивный пик (003) и менее интенсивные пики (101) и (110), которые можно отнести к ромбоэдрическому β -CuSCN (JCPDS No. 29-0581) [10, 13], что подтверждает успешное электроосаждение тонких пленок CuSCN на подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова. По сравнению с тремя другими образцами, у пленки CuSCN, осажденной при потенциале -0.4 В, пики более интенсивные; это указывает на то, что при потенци-

але -0.4 В можно получить более совершенную кристаллическую структуру CuSCN.

Рис. 3 показывает SEM-микрофотографии вида сверху и поперечного сечения тонких пленок CuSCN, приготовленных электроосаждением на подложки при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В. Ясно видно, что все четыре пленки CuSCN имеют структуру ансамблей наностержней диаметром 100 – 150 и длиной 800 – 1000 нм. Более того, средний диаметр CuSCN-наностержней, приготовленных электроосаждением при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В, равняется, соответственно, 150 , 135 , 125 и 100 нм. Мы видим, что с ростом потенциала осаждения с -0.1 до -0.4 В диаметр CuSCN-наностержней слегка уменьшается. Причиной этого может быть то, что при более высоких потенциалах при одном и том же пропущенном заряде (40 мКл/см^2) время осаждения меньше. Меньшее время осаждения, таким образом, приводит к более тонкой структуре наностержней в приготовленных тонких пленках CuSCN.

3.2. Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок CuSCN

На рис. 4 приведены графики Мотта–Шоттки тонких пленок CuSCN-наностержней, электроосажденных при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В. Отрицательный наклон этих графиков указывает на то, что тонкие пленки CuSCN-наностержней, электроосажденные на подложки с пленкой из допированного фтором оксида олова, имеют проводимость p -типа [13]. Значения наклона графиков Мотта–Шоттки, полученные для их линейных отрезков в случае пленок CuSCN, осажденных при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В, равняются, соответственно, 2.46×10^{10} , 2.18×10^{10} , 1.99×10^{10} и 1.51×10^{10} . Согласно уравнению Мотта–Шоттки [14], концентрация носителей заряда в фотоэлектроде обратно пропорциональна полученным значениям наклонов. Очевидно, что концентрация носителей заряда в пленках CuSCN-наностержней увеличивается с ростом потенциала осаждения; одновременно улучшается и проводимость этих пленок. Далее, потенциалы плоских зон E_{fb} пленок CuSCN, осажденных при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 , определенные по отрезкам, отсекаемым на оси x , равняются, соответственно, 0.41 , 0.37 , 0.36 и 0.37 В (НКЭ). Для полупроводника p -типа положение E_{fb} находится очень близко к верхнему краю валентной зоны (VB) [15], так что значения VB можно грубо отождествить со значениями потенциалов плоских зон, что позволяет легко их сравнивать. По сравнению с тонкой пленкой CuSCN, осажденной при потенциале -0.1 В, потенциалы плоских зон трех остальных пленок

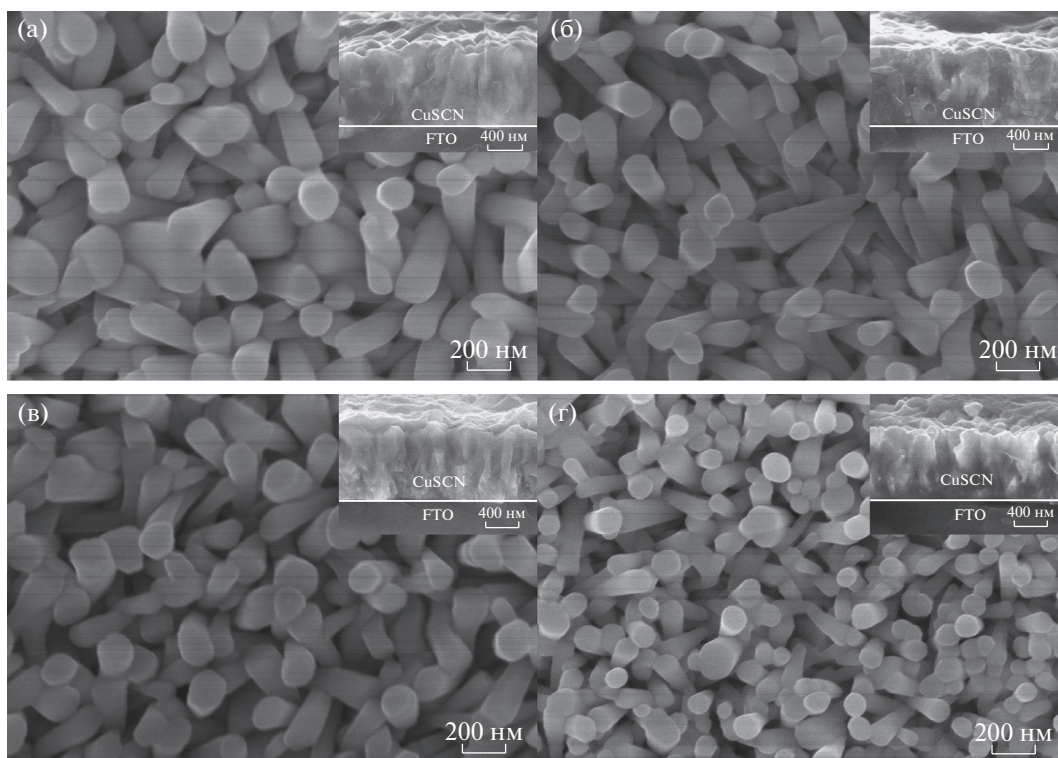


Рис. 3. SEM-микрофотографии пленок CuSCN, электроосажденных на подложки с пленкой из допированного фто-ром оксида олова при различных потенциалах: (а) -0.1 , (б) -0.2 , (в) -0.3 и (г) -0.4 В. Врезка: соответствующие SEM-микрофотографии поперечного сечения.

сдвинуты к отрицательным значениям. Другими словами, положения VB тонких пленок CuSCN-наностержней, осажденных при потенциалах -0.2 , -0.3 и -0.4 В, находятся отрицательнее, чем у пленки, осажденной при -0.1 В. Сдвиг к отрицательным значениям потенциала VB облегчает разделение носителей заряда в тонкопленочном CuSCN-электроде [16], что, по-видимому, улучшает его фотоэлектрохимическое поведение.

Для того, чтобы исследовать влияние потенциала осаждения на фотоэлектрохимическое поведение тонких пленок CuSCN, мы измеряли переходные фототоки этих пленок, осажденных при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В, при прерывистом освещении (см. рис. 5). Все электроосажденные образцы пленок CuSCN быстро реагировали на включение и выключение света и давали переходные фототоки. По сравнению с тонкой пленкой CuSCN, осажденной при потенциале -0.1 В, три остальные пленки показали гораздо более высокую плотность фототока (в 10 раз выше, чем у CuSCN-пленки, осажденной при -0.1 В); это указывает на гораздо более эффективное разделение зарядов и их перенос в этих трех образцах. К тому же, плотность фототока тонких пленок CuSCN, осажденных при потенциалах -0.2 , -0.3 и -0.4 В, также слегка растет с ростом потенциала осаждения, так что пленка

CuSCN, осажденная при -0.4 В, демонстрирует лучшее фотоэлектрохимическое поведение из всех. Эффективность разделения зарядов также была исследована методом электрохимического импеданса. На рис. 6 представлены типичные годографы импеданса электродов из пленок CuSCN-наностержней, осажденных при потен-

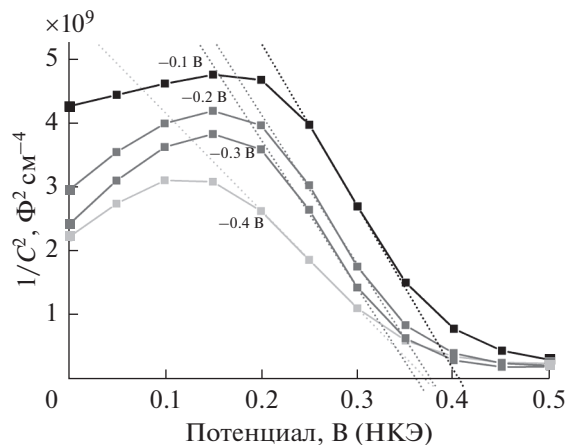


Рис. 4. Графики Мотта-Шоттки тонких пленок CuSCN-наностержней, электроосажденных при потенциалах: -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В.

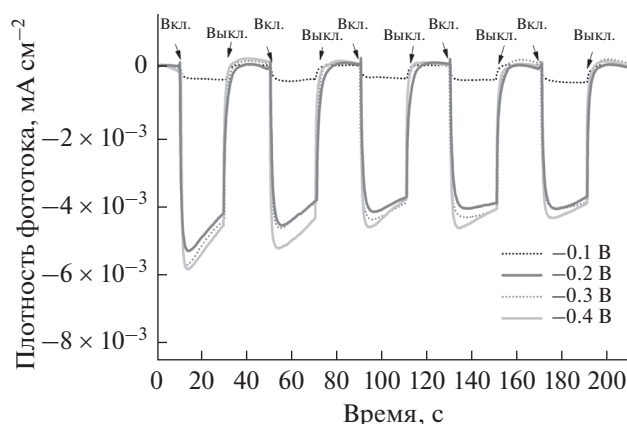


Рис. 5. Переходные фототоки тонкопленочных образцов CuSCN в 0.5 М растворе Na₂SO₄, снятые при прерывистом освещении ксеноновой лампой мощностью 300 Вт.

циалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В, снятые под освещением. Известно, что маленький радиус полукривости на годографе импеданса означает более эффективное разделение генерированного светом пар электрон–дырка и более эффективный перенос зарядов через границу раздела электрод/электролит [17]. Видно, что радиус полукривости на годографах электроосажденных пленок CuSCN уменьшается с ростом потенциала осаждения, показывая, что структура наностержней в тонкой пленке CuSCN, осажденной при -0.4 В, наиболее благоприятна для разделения и миграции генерированных светом зарядов по сравнению с тремя другими CuSCN-пленками, что находится в хорошем согласии с данными измерений фототока.

На основе вышеприведенного обсуждения можно заключить, что самое лучшее фотоэлектрохимическое поведение тонкой пленки CuSCN, осажденной при -0.4 В, можно объяснить ее лучшей кристаллической структурой, более высокой концентрацией носителей заряда, сдвинутым к отрицательным значениям краем валентной зоны (VB-потенциалом), а также более эффективными разделением и миграцией зарядов в полученной структуре наностержней CuSCN.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкие пленки наностержней CuSCN *p*-типа успешно приготовлены на проводящей подложке из допированного фтором оксида олова электрохимическим осаждением при различных потенциалах (-0.1 , -0.2 , -0.3 , -0.4 В). Эти электроосажденные пленки CuSCN имеют кристаллическую структуру ромбоэдрической фазы β -CuSCN; наилучшая кристаллическая структура получается после осаждения при -0.4 В. Морфологическая

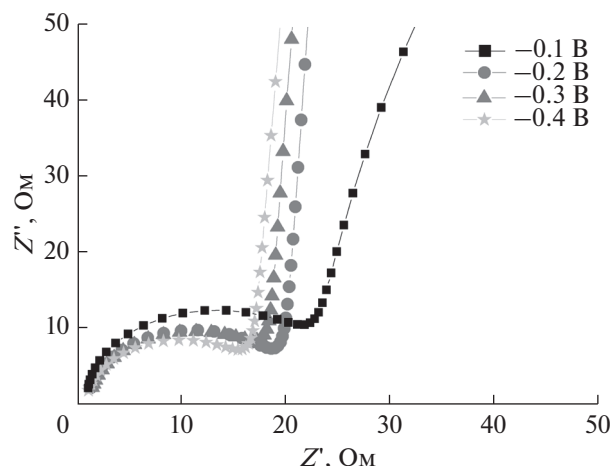


Рис. 6. Годографы импеданса электродов из пленок CuSCN, осажденных при потенциалах -0.1 , -0.2 , -0.3 и -0.4 В.

картина электроосажденных тонких пленок CuSCN – это ансамбли наностержней диаметром 100 – 150 и длиной 800 – 1000 нм, проводимость *p*-типа подтверждается графиками Мотта–Шоттки. По сравнению с тонкой пленкой CuSCN, осажденной при потенциале -0.1 В, три остальные пленки, осажденные при потенциалах -0.2 , -0.3 и -0.4 В, показали гораздо более высокую плотность фототока (в 10 раз выше, чем у CuSCN-пленки, осажденной при -0.1 В). Улучшенное фотоэлектрохимическое поведение пленки CuSCN, осажденной при потенциале -0.4 В, можно объяснить ее лучшей кристаллической структурой, более высокой концентрацией носителей заряда, а также более эффективными разделением и миграцией зарядов по сравнению с пленками, осажденными при потенциалах -0.1 , -0.2 и -0.3 В. Таким образом, в настоящей работе представлена простая стратегия приготовления тонких пленок CuSCN-наностержней путем электрохимического осаждения и управления их фотоэлектрохимическими свойствами посредством контроля потенциала осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук КНР (проект № 51572250), Национального Фонда естественных наук провинции Чжэцзян (проект № LY17E020009), Ведущей лаборатории проектирования и сборки функциональных наноструктур Фуцзяньского института материальных структур (проект № 2013DP173231), Исследовательского центра использования запасов биомассы Чжэцзянского Университета сельского и лесного хозяйства (проект № 2013SWZ02-3) и Ведущей лаборатории химической и биологической обработки фермерской продукции провинции Чжэцзян (проект № 2016KF0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sullivan, I., Zoellner, B., and Maggard, P.A., Copper(I)-Based P-Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 5999.
2. Wang, Z., Nayak, P.K., Caraveo-Frescas, J.A., and Alshareef, H.N., Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 3831.
3. Gertman, R., Harush, A., and Visoly-Fisher, I., Nanostructured Photocathodes for Infrared Photodetectors and Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 1683.
4. Wijeyasinghe, N. and Anthopoulos, T.D., Copper(I) thiocyanate (CuSCN) as a hole-transport material for large-area opto/electronics, *Semicond. Sci. Technol.*, 2015, vol. 30, p. 193.
5. Yaacobi-Gross, N., Treat, N.D., Pattanasattayavong, P., Faber, H., Perumal, A.K., and Stingelin, N., High-Efficiency Organic Photovoltaic Cells Based on the Solution-Processable Hole Transporting Interlayer Copper Thiocyanate (CuSCN) as a Replacement for PEDOT:PSS, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1401529.
6. Gao, X.D., Li, X.M., Yu, W.D., Qiu, J.J., and Gan, X.Y., Room-Temperature Deposition of Nanocrystalline CuSCN Film by the Modified Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method, *Thin Solid Films*, 2008, vol. 517, p. 554.
7. Kumara, G.R.R.A., Konno, A., Senadeera, G.K.R., Jayaweera, P.V.V., De Silva, D.B.R.A., and Tennakone, K., Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, vol. 69, p. 195.
8. Chappaz-Gillot, C., Salazar, R., Berson, S., and Ivanova, V., Room temperature template-free electrodeposition of CuSCN nanowires, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 24, p. 1.
9. Chappaz-Gillot, C., Salazar, R., Berson, S., and Ivanova, V., Insights into CuSCN nanowire electrodeposition on flexible substrates. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 110, p. 375.
10. Gan, X., Liu, K., Du, X., Guo, L., and Liu, H.X., Bath temperature and deposition potential dependences of CuSCN nanorod arrays prepared by electrochemical deposition, *J. Mater. Sci.*, 2015, vol. 50, p. 7866.
11. Tennakone, K. and Kumarasinghe, A.R., Deposition of thin polycrystalline films of cuprous thiocyanate on conducting glass and photoelectrochemical dye-sensitization, *Thin Solid Films*, 1995, vol. 261, p. 307.
12. Wu, W., Jin, Z., Hua, Z., Fu, Y., and Qiu, J., Growth mechanisms of CuSCN films electrodeposited on ITO in EDTA-chelated copper(II) and KSCN aqueous solution, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 2343.
13. Huang, M.C., Wang, T.H., Tseng, Y.T., Wu, C.C., Lin, J.C., and Hsu, W.Y., Influence of annealing on microstructural and photoelectrochemical characteristics of CuSCN thin films via electrochemical process, *J. Alloy Compd.*, 2015, vol. 622, p. 669.
14. Fabregat, S.F., Garcia, B.G., Bisquert, J., Bogdanoff, P., and Zaban, A., Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO₂(F) conducting substrates, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. 293.
15. Morrison, S.R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, New York: Plenum, 1980 (Chapter 4).
16. Upadhyay, S., Sharma, D., Satsangi, V.R., Shrivastav, R., Waghmare, U.V., and Dass, S., Spray pyrolytically deposited Fe-doped Cu₂O thin films for solar hydrogen generation: Experiments & first-principles analysis, *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 160, p. 32.
17. Harrington, D.A. and Driessche, P.V.D., Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 8005.