

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ CdSe-ФОТОАНОДОВ

© М. Б. Дергачева¹, Д. С. Пузикова^{1,2}, Г. М. Хусурова¹

¹ Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

² Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы

E-mail: m_dergacheva@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 октября 2018 г.

После доработки 20 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Тонкие пленки CdSe были получены путем электроосаждения при постоянном потенциале на проводящие подложки стекло/FTO из сернокислых электролитов (рН 2.2), содержащих сульфат кадмия, селенит натрия и добавки лигносульфоната натрия как поверхностно-активного вещества. Приготовленные пленки охарактеризованы с помощью методов РФА, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии, спектрофотометрии и фотоэлектрохимических измерений для изучения их структуры, состава, морфологии поверхности, электрических и оптических свойств. Установлено влияние лигносульфоната натрия на улучшение электрофизических свойств электроосажденных CdSe-фотоанодов. Работа фотоанода CdSe/FTO/стекло проверена в электрохимической ячейке с электролитом, содержащим редокс-пару $Fe^{2+/3+}$, с различными источниками освещения.

Ключевые слова: селенид кадмия; фотоанод; фотоэлектрохимический преобразователь

DOI: 10.1134/S0044461819060112

Важность селенида кадмия как фотовольтаического материала обусловлена его высоким коэффициентом абсорбции и оптимальной шириной запрещенной зоны (1.7 эВ), способствующими эффективной абсорбции и преобразованию солнечного излучения. Этот полупроводник представляет значительный интерес в качестве активного элемента фотовольтаических устройств и может быть использован как перспективный материал для преобразования солнечной энергии, создания оптоэлектронных приборов [1, 2]. Электроосаждение кадмия и селена широко используется при электрохимическом синтезе селенида кадмия [2–13]. Многие исследования сосредоточены на электрохимическом синтезе селенида кадмия в виде тонких пленок на твердых подложках [1, 3, 4, 14–18], 2D-структур [19], наноструктур [19–23] и характеристики свойств полученных покрытий. Чаще всего катодное соосаждение кадмия и селена проводится из водных растворов, содержащих в качестве прекурсоров растворимые соли кадмия (сульфат, хлорид, нитрат), селенистую кислоту (H_2SeO_3), селениты (Na_2SeO_3) либо селеносульфат (Na_2SeSO_3) [6–8,

10, 11, 14]. Основными требованиями к пленочному CdSe-фотоаноду являются высокая поглощающая способность в достаточно большом диапазоне солнечного спектра, высокая адгезия к материалу подложки и сохранение достаточной стабильности во времени в соответствующих электролитах.

Применение поверхностно-активных веществ для улучшения свойств осадков CdSe до сих пор мало изучено. Авторами [20] установлено, что органические ионы солей (L-глутамат-анион и катион холина) являются потенциальными абсорберами на поверхности CdSe-осадков и способствуют появлению кристаллических дефектов, что приводит к изменению электрических свойств конечных продуктов. Это может влиять на увеличение эффективности преобразования солнечного излучения.

В данной работе исследовано влияние поверхностно-активного анионного вещества лигносульфоната натрия на свойства электроосажденных CdSe-фотоанодов, в частности на адгезию, однородность поверхности осаждаемых пленок, фототок. Для исследования полупроводника CdSe в качестве фотоа-

нода *n*-типа в фотоэлектрохимической ячейке выбрана редокс-система пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, стандартный потенциал которой составляет +0.36 В (н.в.э.).

Экспериментальная часть

Электроосаждение тонких пленок селенида кадмия проводили в потенциостатическом режиме с использованием трехэлектродной термостатированной кварцевой ячейки, представляющей собой герметичный сосуд с разделенными анодным и катодным пространствами. Катодом служили стеклянные пластины, покрытые слоем фторированного оксида олова [Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) Glass, Sigma-Aldrich, далее FTO/стекло]. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую спираль с площадью поверхности порядка 1.5 см². Электроосаждение вели в сернистом электролите (рН 2.2), содержащем соли кадмия и селена в соотношении ионов Cd:Se = 45:1. В качестве поверхностно-активной добавки в электролит использовали лигносульфонат натрия (9 г·л⁻¹) [6, 7]. Электроосаждение проводили при постоянном потенциале -0.7 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. Поддерживали температуру электролита 50 ± 1°C, регулируя ее с помощью термостата LOIP. Характеризация электроосажденных пленок осуществлялась методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с проведением энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) [микроскоп JSM-6610 LV (JEOL, Japan)], XRD (ДРОН-4 с Co-источником), рамановской спектроскопии (Solver Spectrum, NT-MDT, Russia), атомной силовой микроскопии (JSPM-5200, JEOL, Japan). Для регистрации спектров пропускания и фотометрических измерений использовали спектрофотометр СФ-256 УВИ.

Фотоэлектрохимические характеристики CdSe/FTO-фотоанода исследовали методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕЯ) по трехэлектродной схеме с электродом сравнения Ag/AgCl (нас. KCl) в электролите 0.3 М Na₂SO₃. С помощью приборов потенциостат-гальваностат Р-8 (фирмы Elins) и потенциостат-гальваностат GillAC (фирмы ACM Instruments) были получены фотополаризационные кривые, характеризующие процессы фотообразования, протекающие в системе, в режиме темнота/освещение.

Освещение осуществляли с помощью монохроматического света (длина волны 530 и 465 нм, $J = 1.2 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) и полихроматического (галогенная лампа 75 Вт, мощность освещения фотоанода 80 мВт·см⁻²).

Фотоэлектрохимическая ячейка представляла собой кварцевый сосуд с плоским окном для прямого освещения фотоанода. Фотоанод [CdSe/FTO/стекло] с рабочей площадью 1 см² освещался с поверхности CdSe, в качестве катода использовали платиновую пластину с площадью поверхности 2 см². Объем электролита 50 мл. Исследования проводили в электролите с редокс-парой $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Обсуждение результатов

Оптимальными условиями для электроосаждения фотоанодов CdSe/FTO/стекло выбрано осаждение при 50°C в течение 20 мин на поверхности FTO/стекло площадью 1.5 см² при перемешивании электролита магнитной мешалкой [6, 7]. Метод позволяет получать плотные покрытия, с хорошей адгезией к подложке и отсутствием трещин напряжения на поверхности, которая обеспечивается добавками в электролит лигносульфоната натрия. Сформированные по такому способу пленки гомогенные и однородные. Размер зерен составляет 100–450 нм. В режиме cross-section методом SEM определена толщина пленок, которая колеблется в пределах 680–820 нм. Разность в толщине покрытия для параллельных экспериментов составляла ±75 нм.

Энергетическая диаграмма, полученная методом EDAX, свидетельствует о наличии в осадке кадмия и селена (рис. 1, а). Пленки достаточно тонкие, поэтому на диаграмме обнаруживается небольшая примесь олова как составная часть подложки.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа пленок CdSe, осажденных на FTO/стекло, показывают соотношение содержания Cd и Se 1:1, или 50.3:49.7 ат% соответственно. Отклонение от стехиометрии для различных точек на поверхности образца составляет до ±0.2 ат%.

При анализе спектров комбинационного рассеяния электроосажденных образцов CdSe/FTO/стекло (рис. 1, б) установлено, что пик при 200 см⁻¹ соответствует основной колебательной (продольной) моде LO колебаний CdSe-структуры. Пик в области ~400 см⁻¹ соответствует второму порядку данной моды 2LO. Широкий пик в области 1600 см⁻¹ соответствует аморфному углероду. Структура полученных осадков отвечает фазе CdSe.

Согласно данным РФА (рис. 2, в) электроосажденные CdSe-пленки являются поликристаллическими по своей природе с кубической структурой и предпочтительной ориентацией вдоль плоскостей (111). Следы SnO₂ соответствуют покрытию подложки и появляются на дифракционных диаграммах, когда

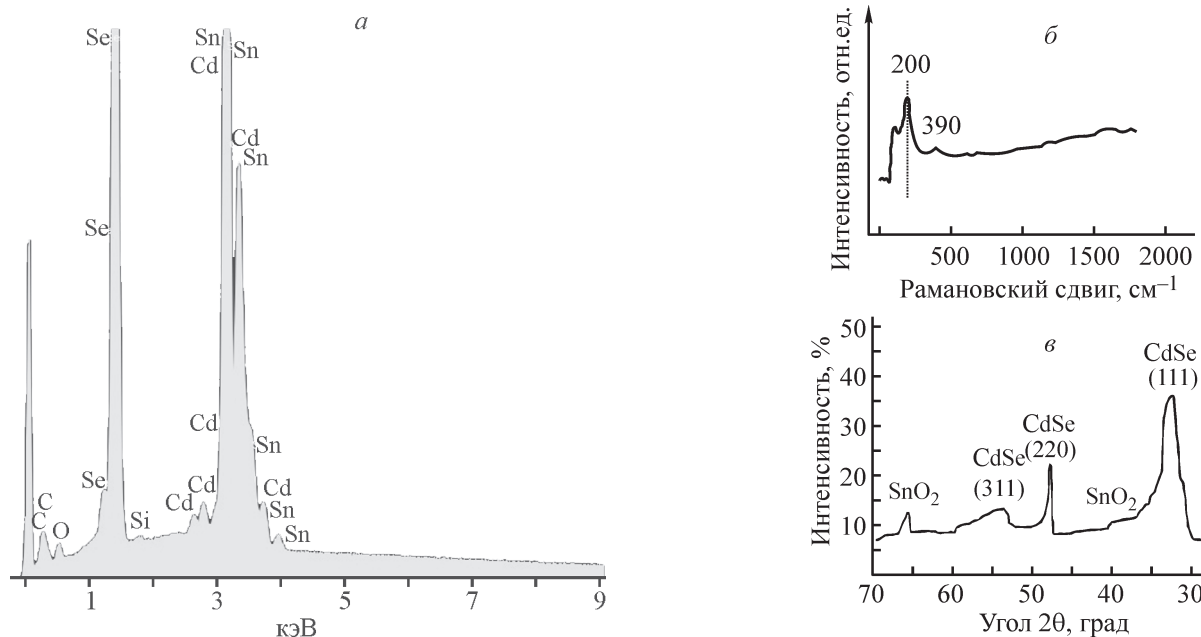


Рис. 1. Диаграмма энергодисперсионного рентгеновского анализа (а), спектр рамановской спектроскопии (б), РФА-спектр тонких пленок CdSe, приготовленных электроосаждением при -0.7 В (Ag/AgCl) в присутствии лигносульфоната натрия (в).

толщина пленок, нанесенных на $\text{FSnO}_2/\text{стекло}$, меньше 1 мкм.

Данные, полученные при исследовании пленок CdSe методами атомно-силовой микроскопии, свидетельствуют о равномерности покрытия и фазовой однородности (рис. 2). При анализе изображений поверхности пленки CdSe, сделанных в режиме «топо» (рис. 2, а), при котором фиксируются изменения положения зонда при прохождении над поверхностью образца, отмечается, что максимальная высота зерен над поверхностью составила 293 нм.

В свою очередь гистограмма плотности распределения высот характеризовалась хорошо выраженным

максимумом, соответствующим области развитой поверхности, и демонстрировала морфологически однородное покрытие с незначительной долей микрошероховатости. Средняя арифметическая шероховатость поверхности имела величину 13.3 нм, средняя квадратичная шероховатость 20.8 нм.

Исследования этого же участка пленки CdSe в режиме «фаза», при котором фиксируются изменения фазы колебаний при прохождении зонда над участками с различным фазовым составом, показали, что фазовый состав пленок однороден и включения иных фаз не наблюдается.

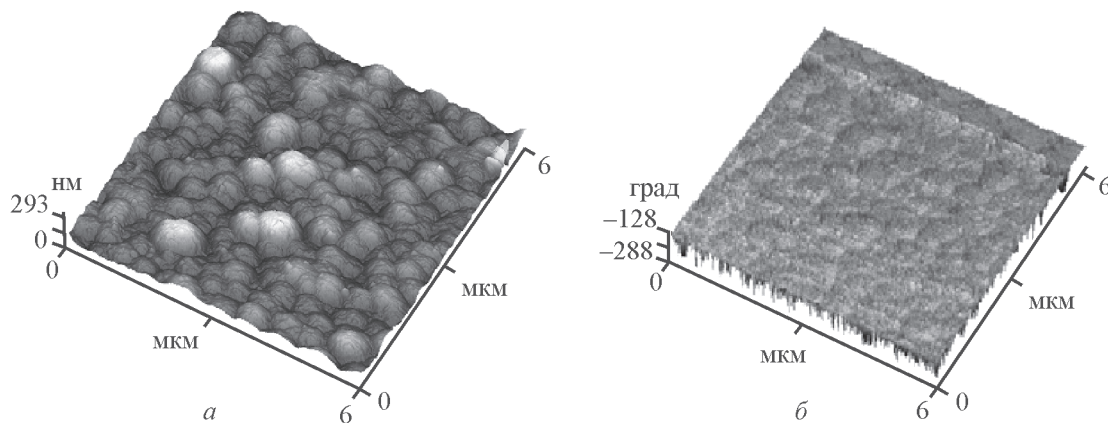


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности тонких пленок CdSe 6×6 мкм: в режиме «топо» (а), в режиме «фаза» (б).

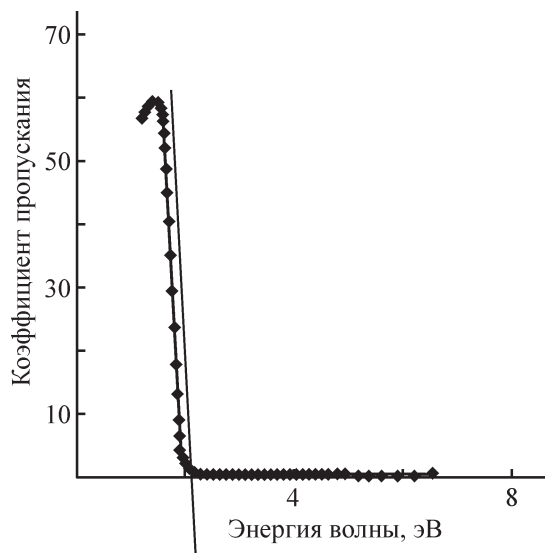


Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания от энергии волны.

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная из данных спектроскопии пропускания и зависимости коэффициента пропускания света от энергии волны, составила 2.05–2.10 эВ (рис. 3).

Фотополяризационные кривые для CdSe-фотоанода получены в электролите 0.3 М Na₂SO₃. Наблюдается анодный тип тока, что подтверждает *n*-тип проводимости электроосажденного CdSe. Плотность тока при прямом освещении ($i^{осв}$) электроосажденной пленки резко возрастает по сравнению с темновыми значениями ($i^{темн}$), а значение фототока ($i^{ph} = i^{осв} - i^{темн}$) увеличивается с ростом электродного потенциала (рис. 4, *a*).

Квантовую эффективность (Y) определяли по формуле

$$Y = \frac{i^{ph} \cdot 1240}{\lambda \omega \cdot 0.92}, \quad (1)$$

где i^{ph} — плотность фототока (мкА·см⁻²); λ — длина волны (нм); ω — мощность источника; 0.92 — коэффициент, учитывающий потери при прохождении света через стенки ячейки.

Максимальная квантовая эффективность преобразования достигнута при прямом освещении фотоанода CdSe/FTO/стекло со стороны пленки при длине волны 365 нм (рис. 4, *b*). По мере роста длины волны эта величина падает почти до нуля при 700 нм. Эффективность преобразования при фронтальном освещении длиной волны 365 нм составляет около 60%.

На рис. 5 сопоставлены значения фототока, полученного методом PEC в электролите 0.3 М Na₂SO₃ при освещении галогеновой лампой и мощности освещения 80 мВт·см⁻² для тонких пленок CdSe, осажденных по вышеописанной методике (рис. 5, кривая 3), результаты авторов [20], которые демонстрируют фототок в тех же условиях для CdSe-пленок, осажденных из электролита с добавками глутамата (кривая 2), и значения фототока для пленок CdSe, осажденных без добавок лигносульфоната натрия в электролит (кривая 1). Для CdSe-пленок, осажденных без добавок в электролит, получены наименьшие значения плотности фототока (~2 мА·см⁻²), тогда как для CdSe /FTO-пленок, полученных при введении добавок лигносульфоната натрия в электролит, значения плотности фототока в 10 раз выше и составили 20 мА·см⁻² (кривая 3). Эти результаты подтверждают гипотезу авторов [20], что ионы органических солей являются потенциальными абсорберами, локализованными на поверхности CdSe-осадка, которые способствуют образованию кристаллических дефектов,

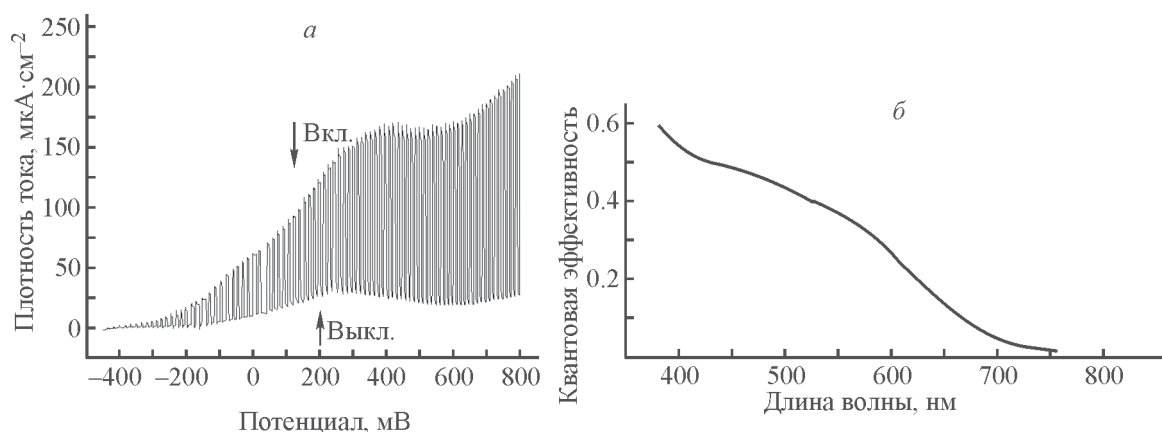


Рис. 4. Фотополяризационная кривая в режиме темнота/освещение при $\lambda = 530$ нм (*a*) и зависимость квантового выхода от длины волны при прямом освещении CdSe-фотоанода (*b*).

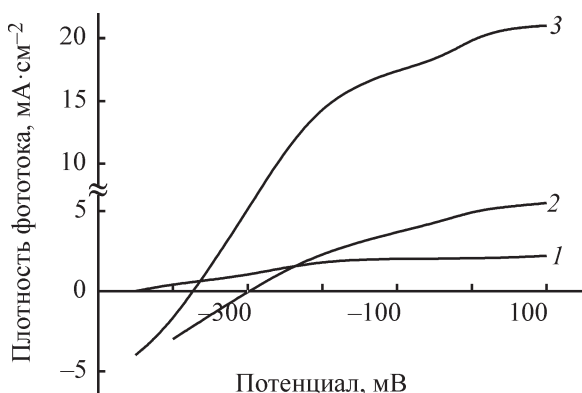


Рис. 5. Зависимость плотности фототока от приложенного потенциала для фотоанода CdSe/FTO/стекло.

Пленки CdSe: 1 — осажденные из электролита без органических добавок, 2 — осажденные в присутствии глутамата натрия [20], 3 — осажденные из электролита с добавками лигносульфоната натрия при 50°C.

улучшающих электрические свойства электроосажденного селенида кадмия. Предполагается формирование гибридной структуры на поверхности при осаждении с органическими добавками. Действие добавления лигносульфоната натрия оказалось более выраженным, чем глутамата натрия.

Электроосажденные с лигносульфонатом натрия пленки CdSe использовали в качестве фотоанода в фотоэлектрохимической ячейке с цифровой регистрацией величины фототока. Величина плотности фототока в ячейке измерялась при различных концентрациях ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.005, 0.01, 0.05 моль·л⁻¹) и различных источниках освещения. С увеличением концентрации ферроцианида железа ток растет независимо от типа освещения (рис. 6). Наиболее высокий выход фототока до 20 мА·см⁻² наблюдался для фотоанода CdSe/FTO/стекло, полученного электроосаждением при 50°C с добавкой в электролит лигносульфоната натрия, при освещении галогеновой лампой (80 мВт·см⁻²). Увеличение фототока с ростом концентрации ферроцианида в электролите связано с увеличением скорости аннигиляции положительных зарядов, генерируемых при освещении и окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} . При этом в электролите накапливается редокс-пара $Fe(CN)_6^{4-/3-}$.

Изменение плотности тока со временем для фотоанодов при освещении синим диодом и галогеновой лампой было исследовано в электролите 0.05 М $K_4Fe(CN)_6/0.05$ М $K_3Fe(CN)_6$ в течение 120 мин. Значения плотности тока в таких растворах оставались постоянными или незначительно увеличивались со временем.

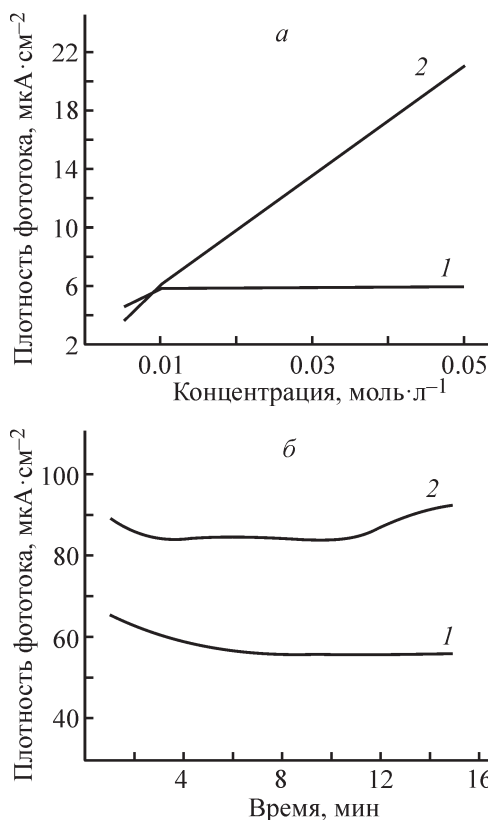


Рис. 6. Зависимость плотности фототока анода CdSe от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ (а) и от времени освещения (б).

а) 1 — CdSe-фотоанод осажден без добавок, 2 — с добавкой лигносульфоната натрия, освещение полихроматическое 80 мВт·см⁻².

б) электролит: 0.05 М $K_4Fe(CN)_6/0.05$ М $K_3Fe(CN)_6$, освещение: 1 — монохроматический свет, 465 нм, 1.2 мВт·см⁻²; 2 — полихроматический свет, 80 мВт·см⁻².

Выводы

Выполнено электроосаждение пленок CdSe на стекло, покрытое проводящей пленкой фторированного оксида олова. Введение добавок лигносульфоната натрия в электролит при электроосаждении обеспечило получение тонких пленок, толщиной 680–820 нм с однородной поверхностью покрытия без трещин и просветов, размер зерна составил 100–450 нм. Достигнут стехиометрический состав осаждаемых пленок (ат%) (Se: Cd = 49.7:50.3).

Электроосажденные пленки соединения CdSe являются поликристаллическими по своей природе с кубической структурой и предпочтительной ориентацией вдоль плоскостей (111), демонстрируют *n*-тип проводимости. Ширина запрещенной зоны по данным спектроскопии пропускания составляет 2.05–2.10 эВ.

При использовании в качестве фотоанода в электрохимической ячейке с электролитом 0.3 М Na₂SO₃ и освещении полихроматическим светом мощностью 80 мВт·см⁻² пленки, осажденные с лигносульфонатом натрия, показали увеличение плотности фототока в 10 раз по сравнению с пленками CdSe, осажденными в аналогичных условиях без добавок лигносульфоната натрия. Это подтверждает предположение, что органические ионы солей, являясь абсорберами на поверхности CdSe-осадков, могут создавать кристаллические дефекты структуры, которые улучшают электрические свойства осажденного CdSe.

Работа полученных фотоанодов [CdSe(ЛСН)/FTO/стекло] проверена в фотоэлектрохимической ячейке с платиновым катодом и электролитом 0.05 М K₄Fe(CN)₆/0.05 М K₃Fe(CN)₆. При освещении со стороны пленки CdSe (80 мВт·см⁻²) ячейка обеспечивает стабильный фоток в течение 2 ч и более. Достигнут ток 90 мкА·см⁻².

Финансирование работы

Исследование получило финансовую поддержку Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект AP05130392 «Повышение энергоэффективности фотоэлектрохимических солнечных элементов с использованием новых полупроводниковых материалов»).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Дергачева Маргарита Борисовна, д.х.н., профессор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8490-1601>

Пузикова Дарья Сергеевна, докторант PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5275-4769>

Хусурова Гулинура Марсовна, магистр, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8700-7472>

Список литературы

- [1] Luther J., Nast M., Fisch N., Christoffers D., Pfisterer F., Meissner D., Nitsch J. // Solar Technology. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley VCH (Electronic release). 2002. P. 235–244.
- [2] Grätzel M. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2007. V. 365. P. 993–1005.
- [3] Gudage Y. G., Deshpande N. G., Sagade A. A., Sharma R. P., Pawar S. M., Bhosale C. H. // Bull. Mater. Sci. 2007. V. 30. P. 321–327.
- [4] Gopakumar N., Anjana P. S., Vidyadharan Pillai P. K. // Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 6653–6656.
- [5] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 5665–5669.
- [6] Дергачева М. Б., Хусурова Г. М., Пузикова С. Д., Немкаева Р. Р., Мумь К. А. // Изв. НАН РК. Сер. Химия и хим. технология. 2016. Т. 5. С. 12–20.
- [7] Dergacheva M. B., Puzikova D. S., Khussurova G. M., Nemkaeva R. R., Mit' K. A. // Materials Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 4572–4581.
- [8] Chowdhury R. I., Islam M. S., Sabeth F., Mustafa G., Farhad S. F. U., Saha D. K., Chowdhury F. A. // Dhaka Univ. J. Sci. 2012. V. 60 (1). P. 137–140.
- [9] Henriquez R., Badán A., Greza P., Muñoz E., Vera J., Dalchiele E. A., Marotti R. E., Gómez H. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 4895–490.
- [10] Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A. // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 565. P. 227–234.
- [11] Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A., Rabchynski S. M. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53 (11). P. 3879–3888.
- [12] Rabchynski S. M., Ivanov D. K., Streltsov E. A. // Electrochem. Commun. 2004. V. 6 (10). P. 1051–1056.
- [13] Сайфутяров Р. Р., Хомяков А. В., Можевитина А. В., Аветисов И. Н. // Успехи химии и хим. технологии. 2014. V. 28 (6). P. 28–30.
- [14] Vishwakarna S. R., Anil Kumar, SantPrasada, Tripathi R. S. N. // Chalcogenide Lett. 2013. V. 10. N 10. P. 393–402.
- [15] Talapin D. V., Rogach A., Muller J. // Nano Lett. 2003. V. 3 (12). P. 1677–1681.
- [16] Muller J., Talapin D. V., Rogach A. // Phys. Rev. 2005. V. 72. P. 2053–2059.
- [17] Becker K., Lupton J., Muller J. // Nature Mater. 2006. V. 5. P. 777–781.
- [18] Il'chuk H., Shapoval P., Kusnez V. // Chem. Solar Cells — Thin-Film Technol. 2011. V. 18. P. 381–404.
- [19] Mahajan S., Meenu R., Dubey R. B., Jagrati M. // Int. J. Latest Res. Sci. Technol. 2013. V. 2. P. 457–459.
- [20] Hamilakis S., Balgis D., Mionakou-Koufoudaki K., Mitzithra C., Kollia C., Loizos Z. // Mater. Lett. 2015. V. 145. P. 11–14.
- [21] Hamilakis S., N. Gallias., Mitzithra C., Kordatos K., Kollia C., Loizos Z. // Mater. Lett. 2015. V. 143. P. 63–65.
- [22] Dzhagan V. M., Valakh M. Ya., Raevskaya A. E., Stroyuk A. L., Kuchmiy S. Ya., Zahn D. R. T // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 1–6.
- [23] Robel I., Kuno M., Kamat P. V. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 4136–4137.