

Электрохимическое осаждение сульфида цинка из электролита на основе Na_2SO_3

И. В. Демиденко*, В. М. Ишимов

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
г. Тирасполь, MD-3300, Молдова *e-mail: demidenko.vanya@list.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020

После доработки 04.03.2021

Принята к публикации 05.03.2021

Рассмотрены особенности электрохимического выращивания сульфида цинка из водного электролита на основе сульфита натрия и сульфата цинка. Определены условия электрохимического получения пленок ZnS. Показано, что величина потенциала, при котором образуется слой ZnS, ограничена достижением критического тока, обусловленного диффузионными ограничениями электрохимического процесса восстановления сульфит-иона. Отмечено, что получаемые пленки содержат избыток серы, удаление которой и получение стехиометрического состава достигаются термообработкой. Предложен механизм реакций, в результате протекания которых происходит образование сульфида цинка.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, полупроводниковая пленка, сульфид цинка

УДК 544.6.018.47. -039.6

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.20>

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид цинка является распространенным и востребованным полупроводниковым материалом. В последние годы проводятся активные исследования в области диагностики онкологических заболеваний, в рамках которых наноразмерные частицы на базе системы CdSe/ZnS применяются в качестве флуоресцирующих маркеров [1]. Сульфид цинка используют как базовое сырье для синтеза люминофоров [2], в качестве компонента гетероструктур, датчиков, светодиодов, просветляющих покрытий в солнечных преобразователях энергии [3, 4] и других оптоэлектронных приборах [5, 6]. Основными методами синтеза тонких слоев ZnS являются: нанесение на горячую подложку методом пиролиза [7, 8], химическое осаждение из водного раствора [9, 10, 11, 12], молекулярная эпитаксия [13].

В настоящей работе рассмотрены особенности электрохимического осаждения сульфида цинка из сульфитного электролита. Применение такой технологии позволяет проводить синтез пленок при сравнительно невысоких температурах, что создает условия для понижения степени дефектообразования в получаемом материале. Данный метод отличается простотой технологического процесса и не требует дорогостоящего вакуумного оборудования. Среди положительных характеристик рассматриваемого метода можно отметить практически полное отсутствие токсических выделений, характерных для таких методов, как нанесение на горячую подложку и химическое осаждение из раствора.

Ранее применительно к электрохимическому осаждению пленок CdS использовался

электролит на основе сульфита натрия [14]. В настоящей работе также использовали Na_2SO_3 для осаждения ZnS.

Цель данной работы – определение условий электрохимического осаждения ZnS стехиометрического состава и установление возможного механизма реакций, в ходе которых происходит образование сульфида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследования использованы SnO_2 катоды (слой оксида олова на стеклянных подложках), поверхностное сопротивление которых составляло 100 Ом/см^2 . Перед применением подложки выдерживали в растворе хромовой смеси в течение 24 часов с последующей промывкой в токе дистиллированной воды. О готовности подложки к дальнейшей работе судили по равномерному смачиванию поверхности водой. При необходимости процедуру повторяли. После очистки подложек на проводящем слое SnO_2 формировался электрический контакт с помощью пасты Kontaktol и герметичного провода. Точка нанесения контакта и вся неиспользуемая поверхность покрывались защитной маской. Таким образом, электрический контакт с электролитом осуществлялся только через слой SnO_2 (рис. 1, вставка а).

Для приготовления электролита применяли подкисленную бидистиллированную воду, которую с целью удаления остаточных ионов металлов подвергали предварительной электрохимической очистке в потенциостатическом режиме при потенциале катода $E = -0,5 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. О чистоте воды судили по изменению катодной плотности тока. В качестве вспомогательного

электрода применяли графитовый стержень марки Х.Ч., отделенный от рабочего объема мембраной.

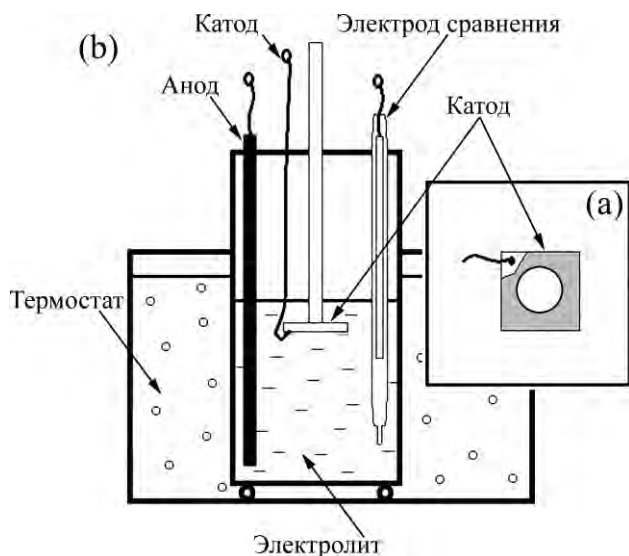


Рис. 1. Схема катодной поверхности (а) и электрохимической ячейки (б).

Электролит приготавливался непосредственно перед осаждением. Независимо друг от друга готовились растворы $ZnSO_4$ и Na_2SO_3 . Далее с целью предотвращения выпадения осадка $Zn(OH)_2$ при смешивании компонентов раствор Na_2SO_3 подкислялся до слабокислой реакции. Затем производилось смешивание растворов $ZnSO_4$ и Na_2SO_3 при постоянном перемешивании. Смесь доводили до расчетной концентрации путем добавления необходимого количества дистиллированной воды. Для приготовления растворов использовались химические реактивы $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Na_2SO_3 \cdot H_2O$ марки Х.Ч. Исследования проводились в диапазоне концентраций компонентов 2–40 мМ. После смешивания растворов pH доводился до задаваемого значения добавлением H_2SO_4 .

Осаждение ZnS проводили в потенциостатическом режиме без перемешивания электролита. Поляризационные характеристики электроосаждения ZnS регистрировали в потенциодинамическом режиме при различных скоростях изменения потенциала в диапазоне 4–40 мВ·сек⁻¹ с использованием прибора с входным сопротивлением 100 МОм.

Температура электролита поддерживалась постоянной на протяжении всего эксперимента с помощью термостата с водяной баней. Исследования проводились в диапазоне температур 20–60°C.

Элементный анализ полученных пленок осуществляли с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) фирмы Xenometrix (Израиль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Семейство поляризационных кривых в исследуемом растворе на SnO_2 катоде представлено на рис. 2. Для них характерно наличие двух участков (а и б), разделенных областью критического тока. В области (а) поверхность катода покрывается белым осадком, характерным для сульфида цинка.

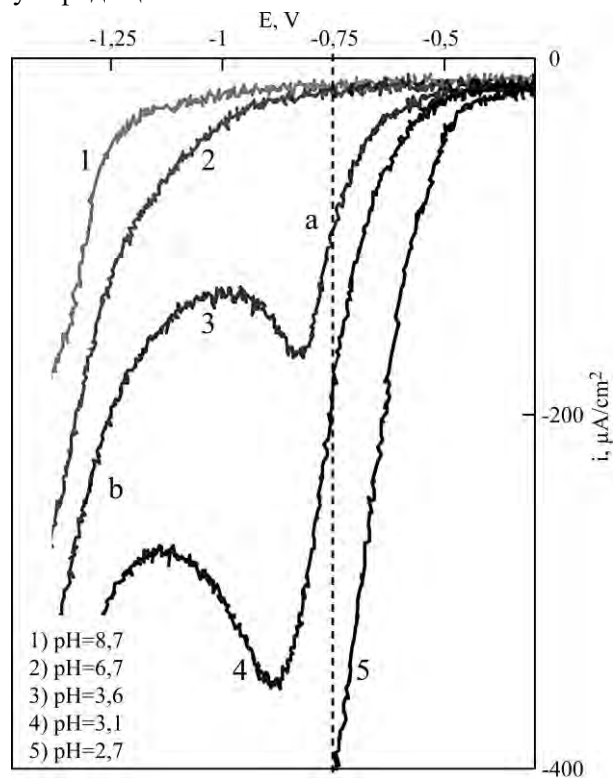
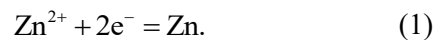


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые, зарегистрированные в электролите состава 20 мМ $ZnSO_4$ и 20 мМ Na_2SO_3 при $T = 25^\circ C$ и различных значениях pH.

В области потенциалов, соответствующей участку (б), поверхность катода покрывается серым налетом металлического цинка, чему, очевидно, отвечает реакция восстановления цинка до металлического состояния:



Этот факт ограничивает диапазон потенциалов, пригодных для осаждения ZnS , областью (а) на рис. 2.

Из проведенных исследований следует, что на скорость электрохимических процессов влияет величина pH использованного электролита. При $pH > 4$ участок, соответствующий области (а), практически полностью отсутствует. С понижением pH рассматриваемый участок кривой становится более выраженным (скорость реакции возрастает), что служит свидетельством того, что электрохимическое образование сульфида цинка в данном электролите протекает только в кислой среде.

Для определения природы ограничения скорости реакции в области (а) была измерена

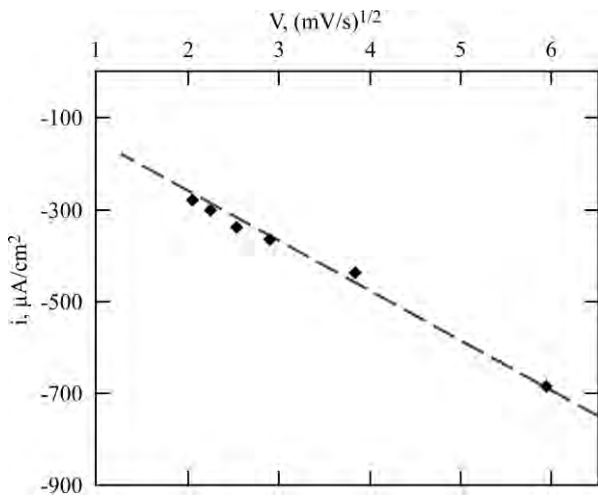


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока от скорости наложения потенциала.

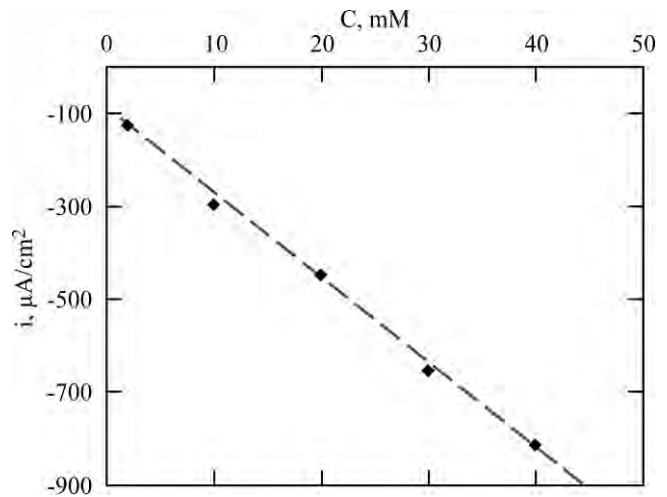


Рис. 4. Зависимость катодной плотности тока от концентрации Na_2SO_3 при 20 mM ZnSO_4 и фиксированном потенциале 0,75 В.

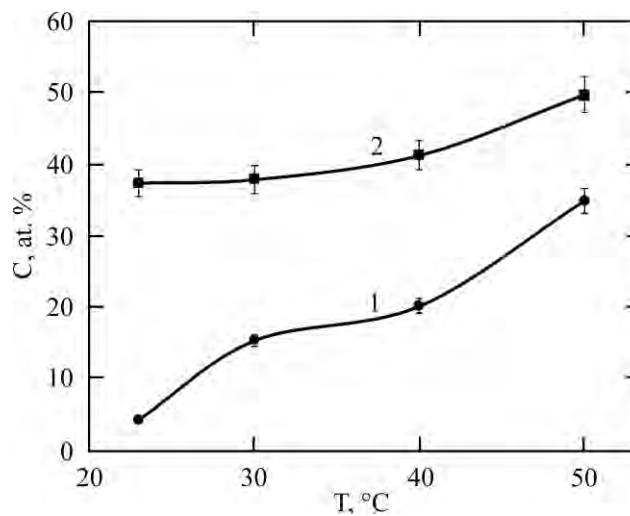


Рис. 5. Зависимость содержания цинка в пленке от температуры электролита: 1 – до отжига; 2 – после отжига в вакууме при температуре 300°C.

зависимость величины критического тока перехода от области (а) к области (б) от скорости наложения потенциала (рис. 3). Наличие линейной зависимости на данном графике свидетельствует о диффузионной природе критического тока.

Подтверждением наличия диффузионных ограничений скорости процесса является линейная зависимость критического тока поляризационной кривой от концентрации сульфата натрия (рис. 4). Очевидно, что лимитирующей стадией процесса перехода от области (рис. 2а) к области (рис. 2б) являются диффузионные ограничения по иону SO_3^{2-} .

Учитывая вышесказанное, электроосаждение проводили при потенциале до критического тока – 0,75 В, pH = 2 и изменении температуры от 25 до 50°C.

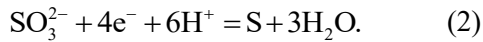
Полученные пленки обладали критически малой толщиной (порядка 100 нм), вследствие чего РФА фиксировал наличие компонентов подложки. В связи с этим при анализе состава

пленок в расчет принимались только атомы цинка и серы, все остальные компоненты не рассматривались. С учетом этого на рис. 5 (кривая 1) представлены результаты исследования состава пленок, полученных при различных температурах электролита. Согласно полученным данным, в составе исследуемых образцов существенной наблюдается избыток серы (в некоторых случаях достигающий 90 ат.%).

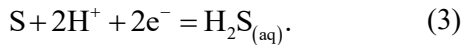
Последующий отжиг пленок в вакууме при температуре 300 °C приводит к испарению несвязанной цинком серы, приближая соотношение компонентов к стехиометрическому (рис. 5, кривая 2).

Описанные выше результаты измерений можно трактовать с использованием модели электрохимического осаждения, ранее описанной для процесса получения CdS из электролита на основе тиосульфата натрия и сульфата кадмия [15]. Авторы описывают предполагаемый механизм реакции образования

сульфида, одна из стадий которого обусловлена образованием атомарной серы вследствие восстановления сульфит-иона – реакция (2):

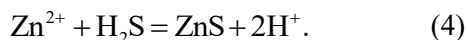


Дальнейшее взаимодействие серы с двумя протонами приводит к образованию молекулы сероводорода – реакция (3):



Если допустить, что реакции (2) и (3) протекают аналогичным образом и в исследуемом нами процессе и тот факт, что критический ток, обусловленный диффузионными ограничениями скорости электрохимического процесса в области (а), определяется концентрацией сульфит-ионов, можно предположить, что участок (а) на графике отвечает за протекание вышеупомянутых реакций (2), (3). В этом случае накопление серы в поверхностном слое должно являться следствием замедленности стадий реакций, следующих после реакции (2).

Очевидно, что за электрохимическими стадиями (2) и (3) следует химическая, в рамках которой присутствующие в электролите ионы Zn^{2+} взаимодействуют с сероводородом, образуя сульфид цинка по уравнению (4):



О наличии электрохимических стадий (2) и (3) свидетельствует тот факт, что образование ZnS протекает только на поверхности катода и только под воздействием электрического потенциала.

Наличие химической стадии подтверждается тем, что ионы цинка не способны восстановиться при потенциалах, ограниченных областью (а) на рис. 2 [16]. Напротив, химическое осаждение сульфида цинка сероводородом из водных растворов его солей – широко известный факт [2, 17, 18].

Исходя из предложенной выше модели, наличие свободной серы в исследуемых пленках говорит о различии скоростей реакций (2) и (3). Это можно объяснить существенным различием равновесных потенциалов данных реакций (0,243 В для реакции (2) и –0,08 В для реакции (3) относительно Ag/AgCl , Cl^-) [18].

Контроль скорости описываемых реакций посредством смещения потенциала осаждения в отрицательную сторону ограничен рабочей областью потенциалов и, в частности, реакцией (1), вследствие которой синтезируемая пленка загрязняется включениями металлического цинка даже при избытке серы в получаемом осадке. О чем можно судить по

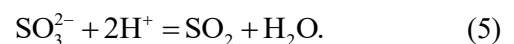
характерному темному цвету пленки и данным РФА. Это свидетельствует о том, что восстановленный до металлического состояния цинк не успевает вступить в реакцию с образованием сульфида, что исключает возможность осаждения слоев ZnS стехиометрического состава при потенциалах, расположенных отрицательнее диффузионного участка поляризации кривой.

Таким образом, необходимым условием получения ZnS стехиометрического состава является контроль потенциала в области до достижения диффузионных ограничений по сульфит-иону. Однако это условие не является достаточным, поскольку может наблюдаться избыток серы в получаемой пленке. Как показано выше, ее удаление достигается последующей температурной обработкой. Очевидно, что получение пленок стехиометрического состава возможно также подбором соотношения концентраций компонентов электролита, что требует дальнейших исследований.

Кроме того, с ростом температуры электролита доля цинка в пленке стремится к стехиометрическому равенству с долей серы (рис. 5, кривая 1). Это может быть обусловлено сближением скоростей реакций (3) и (4) по мере увеличения температуры.

Предложенная модель позволяет объяснить зависимость скоростей электрохимических реакций (2) и (3) от pH, поскольку ионы водорода являются необходимым компонентом в данных реакциях [17].

В то же время стоит принять во внимание тот факт, что понижение уровня водородного показателя или повышение температуры электролита приводит к ускорению темпов распада сульфит-иона [19] вследствие протекания реакции (5), что приводит к деградации электролита и ограничивает продолжительность его применения:



Подробный механизм, приводящий к ограничению продолжительности использования электролита на базе водного раствора сульфита натрия вследствие распада сульфит-иона, был описан авторами в работе [14].

В ходе проводимых исследований было выявлено, что распределение синтезируемого материала по поверхности подложки зависит от способа расположения катода в растворе. При вертикальном расположении катода наблюдается существенная дифференциация толщин пленки в верхней и нижней частях рабочей поверхности. Подобную неоднородность в

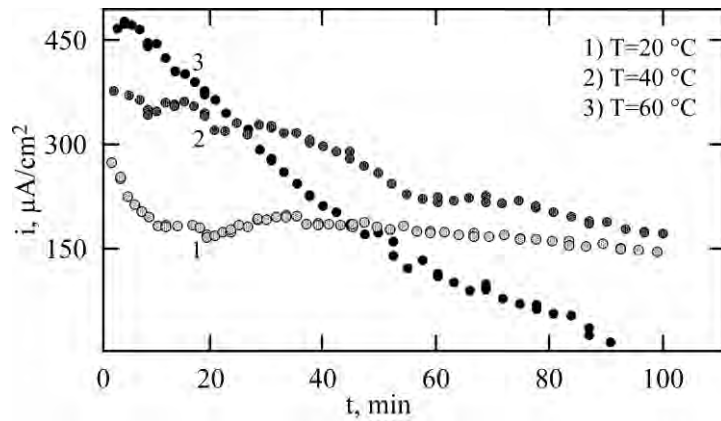


Рис. 6. Зависимость катодной плотности тока от продолжительности процесса осаждения пленки ZnS при различной температуре раствора.

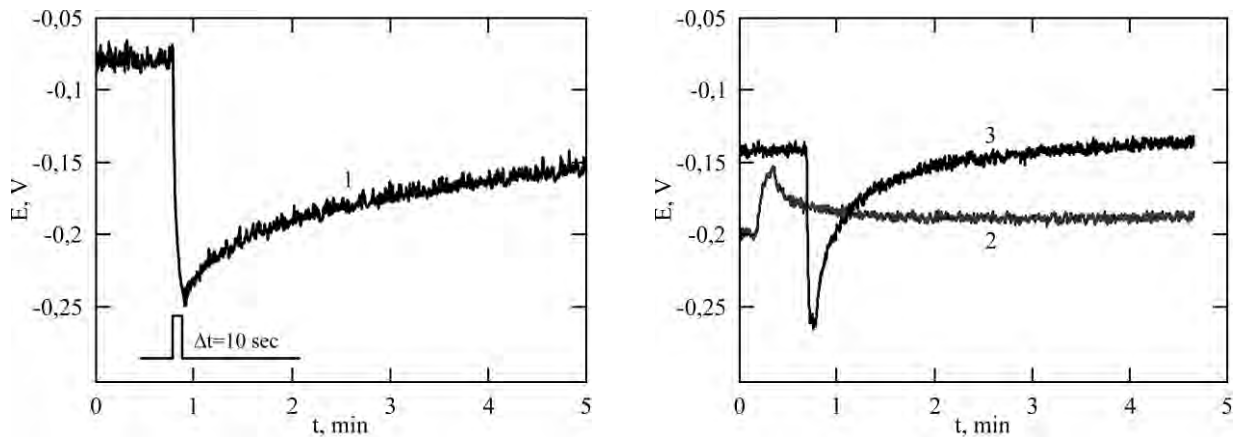


Рис. 7. Реакция потенциала обесточенной цепи при облучении пленки ZnS импульсом света прямоугольной формы. 1, 2 – до отжига; 3 – после отжига в вакууме при температуре 300 °С.

распределении материала можно объяснить конвекционным движением раствора за счет различия плотности активных компонентов у поверхности катода и в верхних слоях электролита [20]. Для предотвращения этого эффекта электрод располагался горизонтально, рабочей поверхностью вниз (рис. 1). Такое расположение катода позволило получить однородные по площади и толщине пленки осаждаемого материала.

Часто при катодном осаждении пленок, например металлов, стремятся ввести перемешивание или использовать вращающийся электрод для управления скоростью реакции. Однако в данном случае неподвижное состояние катода и его горизонтальное расположение рабочей поверхностью вниз является более благоприятным для роста пленок. Это можно объяснить процессом формирования слоя электролита, насыщенного растворенным сероводородом, который выделяется в результате протекания реакции (3). С этой точки зрения оптимальная конфигурация электрохимической ячейки будет та, в которой подложка (электрод) находится в непосредственном контакте с обогащенным сероводородом слоем. При таком расположении катода протекание реакции (3) поддерживает

концентрацию сероводорода у поверхности электрода. Напротив, перемешивание или вертикальное расположение катода препятствует образованию прослойки электролита, насыщенной сероводородом, который, согласно предложенной модели, является необходимым условием для протекания реакции (4).

При регистрации данных, представленных на рис. 2–4, катодная плотность тока измерялась на электроде с исходной поверхностью. Однако, рассматривая динамику катодной плотности тока во времени, необходимо уточнить тот факт, что по мере покрытия рабочей поверхности высокоомным слоем полупроводника катодная плотность тока убывает.

На рис. 6 представлены временные зависимости катодной плотности тока при продолжительном осаждении пленки в потенциостатическом режиме. Значительный спад плотности тока указывает на существенное понижение скорости роста пленки. Время спада плотности тока до минимального значения определяется скоростью покрытия рабочей поверхности новой фазой, то есть обратно пропорциональной скорости роста пленки. Поскольку сопротивление синтезируемого ZnS существенно выше сопротивления подложки, образование

сплошной пленки приводит к практически полному прекращению электрического тока в цепи, а следовательно, электрохимической реакции на поверхности катода. Вследствие чего рост пленки прекращается из-за отсутствия компонентов, необходимых для протекания химической стадии.

Подобное временное ограничение процесса осаждения благоприятно сказывается на однородности пленки. Поскольку применяемый в качестве катода слой SnO_2 обладает относительно высоким поверхностным сопротивлением (в сравнении с металлическими катодами), протекание электрического тока через него сопровождается падением напряжения по поверхности, величина которого увеличивается по мере отдаления от точки контакта с токоотводом. Это приводит к неоднородности скорости электрохимической реакции на разных участках поверхности катода. Однако участки катода, расположенные ближе к токопроводу, покрываются высокоомным слоем ZnS первыми, после чего темпы электрохимической реакции на этих участках снижаются. В то время как рост пленки на участках, отдаленных от токопровода, продолжается. В совокупности с конвекционным размывом прослойки электролита, насыщенной сероводородом, этот процесс обуславливает выравнивание скорости роста пленки по поверхности и приводит к образованию сплошного слоя.

Полученные изложенным методом пленки ZnS обладают фоточувствительностью в коротковолновой области спектра. На [рис. 7](#) показан всплеск потенциала обесточенной цепи синтезированной пленки под действием импульса лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 405$ нм. Согласно [21], знак фотопотенциала, регистрируемого на контакте полупроводниковой пленки с электролитом, определяется типом проводимости исследуемого материала. В случае полупроводника *n*-типа потенциал отклоняется в отрицательную сторону относительно темнового значения, а в случае *p*-типа проводимости – в положительную. Принимая это во внимание, можно утверждать, что в большинстве случаев синтезируемые пленки обладают *n*-типом проводимости ([рис. 7](#), кривая 1). Однако в некоторых случаях наблюдается противоположная реакция потенциала обесточенной цепи на облучение ([рис. 7](#), кривая 2). Выявляется это у пленок с большим избытком серы, при этом последующий отжиг образцов и выравнивание концентрации цинка и серы приводят к инверсии типа проводимости ([рис. 7](#), кривая 3). Таким образом, можно предположить, что дырочный тип проводимости

у неотожженных образцов ZnS обусловлен вакансиями нестехиометрической серы.

ВЫВОДЫ

1) Определены условия электрохимического получения пленок ZnS при потенциостатическом осаждении из раствора, содержащего сульфат цинка и сульфит натрия.

2) Показано, что величина потенциала, при котором образуется слой ZnS , ограничена достижением критического тока, обусловленного диффузионными ограничениями процесса электроосаждения по сульфит-иону.

3) Показано, что получаемые пленки содержат избыток серы, удаление которой и получение стехиометрического состава достигаются термообработкой.

4) Предложен механизм электроосаждения, основанный на электрохимическом получении сероводорода, химическое взаимодействие которого с ионами цинка приводит к получению пленок ZnS .

5) Особенности процессов, протекающих на поверхности катода, обуславливают существенное влияние конвекционных потоков в растворе на однородность синтезируемого материала, что, в свою очередь, диктует горизонтальное расположение катода при получении пленок.

6) В зависимости от стехиометрического состава пленок возможна инверсия типа проводимости, при котором избыток серы приводит к *p*-типу проводимости.

7) Высокое омическое сопротивление синтезируемых пленок приводит к ограничению их предельной толщины (200–500 нм).

8) Несмотря на то что электролит на базе Na_2SO_3 подвержен деградации, контроль температурного режима и состава раствора позволяет применять его для осаждения полупроводниковых слоев сульфида цинка.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф. А.И. Дикусару за обсуждение результатов исследования, а также Л. Дерменджи за измерения элементного состава покрытий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотевич, И.Г., Стрекаль, Н.Д., Шульга, А.В., Маскевич, С.А., Флуоресцентные наночастицы CdSe/ZnS как нанозонды локального pH в диагностике онкологических заболеваний, *Оптика и спектроскопия*, 2018, т. 124, № 5, с. 605. doi: 10.21883/OS.2018.05.45939.277-17

2. Гурвич, А.М., *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*, М.: Высшая школа, 1971. с. 244.
3. Temel, S., Gökmen, F.Ö., Yaman, E., An Energy Efficient Way to Produce Zinc-Based Semiconductor Thin Films via Chemical Bath Deposition Technique, *J. SDEWES*, 2019, vol. 7, no. 2, p. 253. doi: 10.13044/j.sdewes.d6.0239
4. Goudarzi, A., Aval, G.M., Sahraei, R., Ahmadpoor, H., Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 4953. doi: 10.1016/j.tsf.2007.09.051
5. Vidal, J., De Melo, O., Vigil, O., Lopez, N., Contreras-Puente G., Zelaya-Angel O, Influence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films, *Thin Solid Films*, 2002, № 2, vol. 419, p. 118. doi: 10.1016/S0254-0584(99)00130-3
6. Saib, S., Khan, M.A. and Bouarissa, N., Pressure-dependent Dynamical Properties of Zn-based II–VI Semiconductors, *Phys. B Condens. Matter.*, 2012, vol. 407, no. 17, p. 3570. doi: 10.1016/j.physb.2012.05.027
7. Afifi, H.H., Mahmoud, S.A., Ashour, A., Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1995, vol. 263, p. 248.
8. Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Bougrine, A., et al., Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, *Mater Chem Phys.*, 2001, vol. 68, p. 175. doi: 10.1016/S0254-0584(00)00351-5
9. Cheng, J., Fan, D.B., Wang, H., Liu, B.W., et al., Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films. *Semicond. Sci. Tech.*, 2003, vol. 18, p. 676. doi: 10.1088/0268-1242/18/7/313
10. Poulomi, R., Jyoti, R.O., Suneel, K.S., Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, no. 4, p. 1912. doi: 10.1016/j.tsf.2006.07.035
11. Ben Nasr, T., Kamoun, N., Kanzari, M., Bennaceur, R., Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown, *Thin Solid Films*, 2006, № 1–2, vol. 500, p. 4. doi: 10.1016/j.tsf.2005.11.030
12. Shan, R., Yi, J., Zhong, J., Yang, S, Effect of sulphur pressure on properties of ZnS thin film prepared by chemical bath deposition technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2019, № 14 vol. 30, p. 13230. doi: 10.1007/s10854-019-01686-2
13. Ichino, K., Ueyama, K., Yamamoto, M., Kariya, H., et al., High temperature growth of ZnS and ZnMgS by molecular beam epitaxy under high sulfur beam pressure, *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87. p. 4249. doi: 10.1063/1.373061
14. Demidenko, I.V., Ishimov, V.M., Electrodeposition of Thin Cadmium Sulfi de Films from Na₂SO₃-based Electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 8, p. 1225. doi: 10.1134/S1070427217080055
15. Zarebska, K., Skompska, M., Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution–investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 5731. doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.046
16. *Справочник по электрохимии*. Под А.М. Сухотина, Ленинград: Химия, 1981. 488 с.
17. Кульман, А.Г., *Общая химия*, Издание 3-е, М.: Колос, 1979. 466 с.
18. Цитович, И.К., *Курс аналитической химии*, Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1968. 144 с.
19. Шарло, Г., *Методы аналитической химии*, Пер. с франц. под ред. проф. Ю.Ю. Лурье, М.: Химия, 1965. с. 57.
20. Скорчеллетти, В.В., *Теоретическая электрохимия*, Изд. 2-е, стереотипное, Ленинград: Госхимиздат, 1963. с. 441–446.
21. Гуревич, Ю.Я., Плесков, Ю.В., *Фотоэлектрохимия полупроводников*, М.: Наука, 1983. 312 с.

Summary

The paper considers the features of electrochemical growth of zinc sulfide from an aqueous electrolyte based on sodium sulfite and zinc sulfate. The conditions for the electrochemical production of ZnS films are determined. It is shown that the value of the potential at which a ZnS layer is formed is limited by the achievement of the critical current due to the diffusion limitations of the electrochemical process of reducing the sulfite ion. It is shown that the resulting films contain an excess of sulfur, which is removed, and the stoichiometric composition is obtained by heat treatment. Aed mechanism of reactions resulting in the formation of zinc sulfide is proposed.

Keywords: electrochemical sedimentation, semiconductor film, zinc sulfide