

Уразов К.А., Нуртазина А.Е.,
Дергачева М.Б., Матакова Р.Н.

**Электрохимическое
поведение олова(II)
при электроосаждении
сульфида олова
на Мо-электроде**

Исследовано электрохимическое поведение ионов олова(II) при различных концентрациях и скорости развертки потенциала с помощью метода вольтамперометрии на молибденовом электроде. Получены зависимости пиков токов окисления и восстановления от концентрации ионов олова(II) и скорости развертки. Установлен диффузионный характер лимитирующей стадии восстановления. При совместном восстановлении ионов олова(II) и тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) на молибденовом электроде из раствора 0,2М цитрата натрия установлен различный характер вольтамперограмм при развертке потенциала до $E = -1300$ мВ или $E = -1500$ мВ. Показано, что пленки, осажденные при $E = -1300$ мВ, отвечают составу Sn:S=1,02:1. При этом потенциале получены осадки SnS на стекле/SnO₂ в виде нанокристаллических пленок толщиной до 1 мкм.

Ключевые слова: сульфид олова, электроосаждение, тонкая пленка, нанокристаллы.

¹Urazov K.A., ²Nurtazina A.E.,
¹Dergacheva M.B., ²Matakova R.N.

¹D.V. Sokolsky Institute of Organic
Catalysis and Electrochemistry,
Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

**Electrochemical behavior of
tin(II) at the electrodeposition of
tin sulfide on Mo-electrode**

The electrochemical behavior of tin ions (II) at various concentrations on the Mo-electrode and potential scan rate were studied by voltammetric method. Dependences of oxidation and reduction currents from concentrations of tin(II) ions and scan rate were obtained. It was showed the diffusion nature of the limiting stage of reduction. It was determined the different character of voltammograms with a sweep potential to $E = -1300$ mV or -1500 mV for simultaneous reduction of ions Sn(II) and ($S_2O_3^{2-}$) from 0,2M sodium citrate on molybdenum electrode. It was showed that electrodeposited at $E = -1300$ mV films have been composition Sn: S=1,02:1. Nanocrystalline films of SnS with a thickness of 1 μ were obtained by the electrodeposition on glass/SnO₂ for this potential.

Key words: tin sulfide, electrodeposition, thin film, nanocrystals.

¹Уразов К.А., ²Нуртазина А.Е.,
^{1*}Дергачева М.Б.,
²Матакова Р.Н.

¹Д.В. Сокольский атындағы
органикалық катализ және
электрохимия институты,
Алматы қ., Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы қ., Қазақстан

**Мо электродында қалайы
сульфидін электротұндыру
кезіндегі қалайы (II) ионының
электрохимиялық сипаты**

Вольтамперометрлік әдіс көмегімен молибденді электродтарда қалайы (II) иондарының электрохимиялық сипаты әртүрлі концентрацияларда және потенциал берілу жылдамдықтарында зерттелді. Қалайы (II) ионының концентрациясынан және берілу жылдамдықтарынан тәуелді тотығу және тотықсыздану тогы шыңдары алынды. Тотықсыздану лимиттеуші сатысының диффузиялық сипаты анықталынды. 0,2 М натрий цитрат ерітіндісінен молибденді электродта қалайы (II) және тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$) иондарын біріктіре отырып тотықсыздандырығанда потенциалдың берілу кезінде $E = -1300$ мВ немесе $E = -1500$ мВ-қа дейін вольтамперограммалардың әр түрлі сипаты анықталды. $E = -1300$ мВ кезінде тұндырылған үлдірдің құрамы Sn:S=1,02:1 болатыны көрсетілген. Шыны/SnO₂ бетінде және осы потенциал мәнінде 1 мкм қалыңдыққа сәйкес нанокристалдық үлдірдің SnS тұнбасы алынды.

Түйін сөздер: қалайы сульфиді, электротұндыру, жұқа үлдір, нанокристалдар.



**¹Уразов К.А., ²Нуртазина А.Е., ^{1*}Дергачева М.Б.,
²Матакова Р.Н.**

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

*E-mail: m_dergacheva@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОЛОВА(II) ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СУЛЬФИДА ОЛОВА НА Mo-ЭЛЕКТРОДЕ

Введение

Сульфид олова является полупроводниковым соединением IV-VI группы и перспективным материалом для недорогого фотоэлектрического преобразования солнечной энергии, имеет, как правило, n-тип проводимости и ширину запрещенной зоны 2,2 эВ [1]. Исходные элементы Sn и S дешевые, нетоксичные и широко распространены в природе, что повышает интерес к использованию сульфида олова в различных приборах. SnS применяется при изготовлении таких устройств как фотопроводники, фотоэлектрические преобразователи, голографические носители информации, инфракрасные детекторы и др. [2-6].

Тонкие пленки SnS обычно получают с помощью высокотемпературных и многостадийных методов, таких как спрей-пиролиз [6], химическое осаждение из паровой фазы [7], осаждение SILAR [8], испарение с помощью направленного пучка электронов [9].

Метод электроосаждения, как простой и экономичный метод с использованием недорогой технологии, позволяет получать пленки хорошего качества и применяется для приготовления соединений и сплавов олова. Этим методом пленку сульфида олова осаждали на стеклянную проводящую подложку электрохимическим способом из кислого водного раствора, содержащего хлорид (II) олова и тиосульфат ионы [10]. Наиболее часто используют для этих целей кислые электролиты, которые способствуют коррозии металлических электродов и конструкций электролизеров.

Целью данной работы было исследовать электрохимическое поведение ионов олова(II) при совместном восстановлении с ионами тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) на молибденовом электроде и выполнить электрохимическое осаждение сульфида олова

на проводящих стеклянных подложках из нейтральных растворов на основе цитрата натрия. Использование цитрата натрия позволяет избежать гидролиза солей олова за счет комплексообразования и готовить электролиты с высоким исходным содержанием ионов олова.

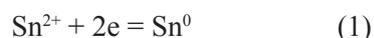
Эксперимент

Исследование электрохимического поведения ионов Sn(II) и $S_2O_3^{2-}$ ионов проводили с помощью вольтамперометрического метода анализа с линейной разверткой потенциала, скорость развертки составляла 20 мВ/с. Электрохимические измерения были выполнены при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill AC с компьютерной обработкой данных. В качестве рабочего электрода был использован молибденовый электрод с площадью поверхности $S=0,0785 \text{ см}^2$ и вспомогательный платиновый электрод $S=1,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения выбран хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия. В качестве фонового электролита был использован раствор 0,2 М цитрата натрия.

Результаты и обсуждение

Исследование электрохимического поведения олова(II) выполняли из электролита 0,2 М Na_3Cit , содержащего $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ М SnSO}_4$, $pH=7,84-5,36$.

Из рисунка 1, а, б видно, что на катодной части кривой при потенциале $E= -1000 \text{ мВ}$ наблюдается один пик восстановления, который соответствует реакции (1) осаждения элементного олова на электроде:



При высоких концентрациях ионов олова в электролите $1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ пик восстановления сопровождается дополнительным плечом тока восстановления Sn(II) при сдвиге потенциала в отрицательную сторону (рисунк 1, б). При обратной развертке потенциала пики окисления располагаются при различных потенциалах. При низких концентрациях ионов олова (II) на анодной части кривой появляется один пик окисления при $E=-950 \text{ мВ}$, что соответствует реакции (2), второй пик окисления при $E=-498 \text{ мВ}$ соответствует реакции (3) (рисунк 1, а):



При более высоких концентрациях максимум первого пика окисления сдвигается в область более положительных потенциалов до $E=-650 \text{ мВ}$, а второго – до $E=-450 \text{ мВ}$, т.е. обратимость процесса нарушается (рисунк 1, б). Не исключено, что на электрохимическое поведение Sn(II) при высоких концентрациях влияют процессы образования цитратных комплексов олова(II) состава $Na_2[Sn(OH)Cit]$, $SnCit^{2-}$, SnH_2Cit .

В ходе эксперимента были записаны циклические вольтамперограммы ионов олова(II), снятые при различных скоростях развертки потенциала для концентрации ионов Sn(II), равной 0,02 М. Из рисунка 2 видно, что при низких скоростях развертки на анодной части кривой вырисовываются два пика окисления, а при более высоких – один. Это объясняется тем, что при низких скоростях развертки появляется возможность регистрировать быстро протекающие процессы. Таким процессом оказывается частичное окисление осадка при потенциале -700 мВ . Сравнение с рисунком 2 показывает, что пик окисления при этом потенциале появляется только при низких скоростях развертки и высоких концентрациях олова в электролите.

Было показано, что зависимость тока пиков от концентрации ионов олова(II) для катодной и анодной областей прямолинейна (рисунк 3, а), и с увеличением концентрации ионов олова(II) эта сила тока пропорционально возрастает. Ток пика окисления при $E= -498 \div -450 \text{ мВ}$ также растет пропорционально исходной концентрации ионов олова.

На рисунке 3, б показано, что зависимость тока пиков от скорости развертки прямолинейна. С увеличением скорости развертки в катодной части ток пика восстановления возрастает, что позволяет предположить, что электродный процесс протекает в диффузионном режиме, в анодной части ток второго пика при $E= -500 \text{ мВ}$ также увеличивается при увеличении скорости развертки.

Полученные зависимости тока пика восстановления и тока пика окисления от концентрации и скорости развертки могут быть выражены уравнениями прямых с определением коэффициента корреляции для каждой прямой (4-9).

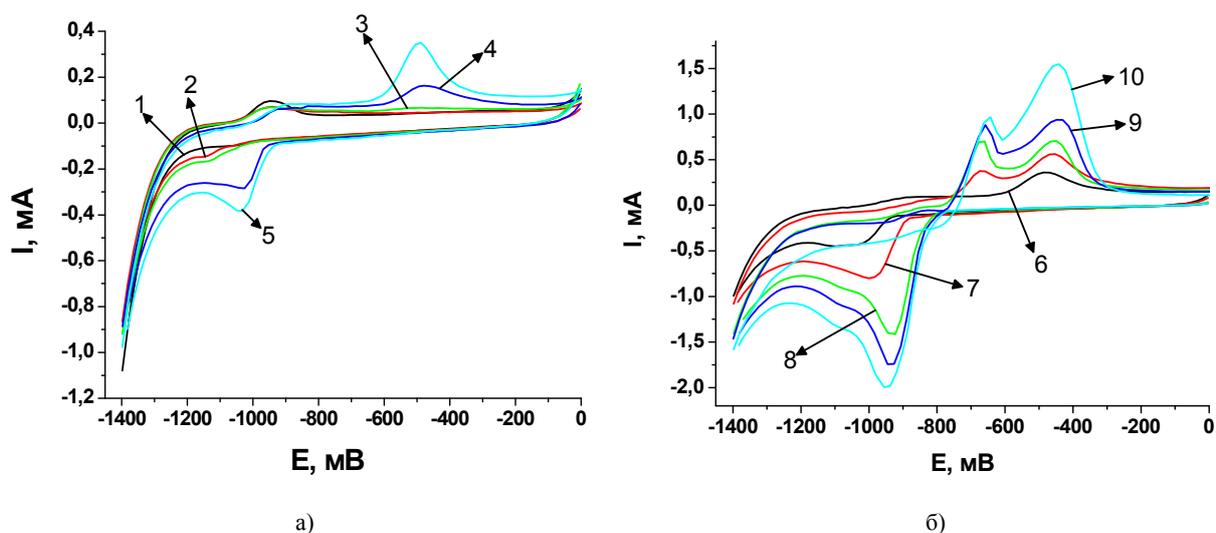


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые ионов Sn(II), снятые на молибденовом электроде на фоне 0,2М цитрата натрия с увеличением концентрации ионов Sn(II):
 1 – 0,001; 2 – 0,002; 3 – 0,003; 4 – 0,005; 5 – 0,007 (а); 6 – 0,01; 7 – 0,02; 8 – 0,03;
 9 – 0,04; 10 – 0,05М (б). pH=7,84-5,36

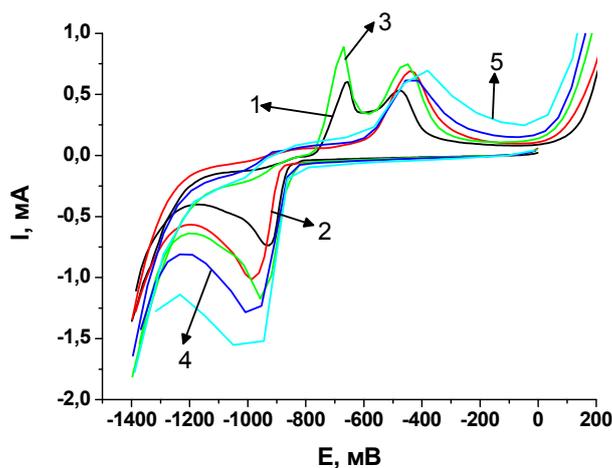


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые ионов 0,02 М Sn(II), снятые на молибденовом электроде на фоне 0,2 М цитрата натрия, снятые при разных скоростях развертки:
 1 – 10 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 30 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с

Для рисунка 3 а:

$$I(\text{mA}) = 0,06 + 40,49 C(\text{M});$$

$$R^2 = 0,99$$

пик восст.

(4)

$$I(\text{mA}) = 0,026 + 26,63C(\text{M});$$

$$R^2 = 0,953$$

пик окисл.

(5)

Для рисунка 3 б:

$$I(\text{mA}) = 0,480 + 0,109V^{1/2}(\text{мВ/с});$$

$$R^2 = 0,946$$

пик восст.

(6)

$$I(\text{mA}) = 0,573 + 0,012 V^{1/2}(\text{мВ/с});$$

$$R^2 = 0,173$$

пик окисл.(E=-500мВ)

(7)

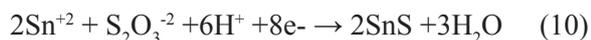
Для рисунка 3 в:

$$E(\text{мВ}) = 37,26 + 0,070 V^{1/2}(\text{мВ/с}); \quad R^2 = 0,986 \quad \text{пик восст.} \quad (8)$$

$$E(\text{мВ}) = -1217 - 0,587 V^{1/2}(\text{мВ/с}); \quad R^2 = 0,887 \quad \text{пик окисл.} \quad (9)$$

Потенциал пика восстановления незначительно растет с ростом скорости развертки, а потенциал второго пика окисления слабо сдвигается в сторону положительных значений (рисунок 3, в). Низкий коэффициент корреляции для уравнения (7) объясняется тем, что процесс окисления может проходить ступенчато.

Совместное восстановление ионов олова(II) и тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) на молибденовом электроде на фоне 0,2М цитрата натрия исследовали вольтамперометрическим методом при различных концентрациях ионов. Общая реакция, протекающая при восстановлении, может быть описана уравнением (10):



Влияние увеличения концентрации тиосульфата на ход вольтамперной кривой при развертке потенциала от 0 до -1300 мВ проявляется слабо. Потенциал пика восстановления остается постоянным и приходится на $E = -1000$ мВ. С увеличением концентрации тиосульфата в растворе увеличивается ток пика окисления $E = -500$ мВ, что указывает на увеличение количества осадка на электроде (рисунок 4, а).

Рассмотрено также влияние концентрации тиосульфата на электрохимическое поведение ионов олова(II) при развертке потенциала от 0 до -1500 мВ (рисунок 4, б).

При развертке потенциала до -1500 мВ начинается интенсивное выделение водорода, ко-

торое отрицательно влияет на качество осадка. Однако ток пика окисления увеличивается, и потенциал пика сдвигается в отрицательную область. Можно предположить, что в области значительных отрицательных потенциалов одновременно с ионами водорода восстанавливаются ионы тиосульфата, и происходит дополнительное образование сульфида олова (рисунок 4, б).

Для проведения процесса потенциостатического осаждения SnS на проводящих стеклянных подложках выбрали условия осаждения при потенциале -1300 мВ. Состав электролита $C(Sn(II)) = 0,01M$, $C(S_2O_3^{2-}) = 0,02M$, на фоне 0,2М цитрата натрия, с постоянным $pH = 6,8$.

Пленки были получены электрохимическим способом осаждения при постоянном потенциале на подложках SnO_2 /стекло площадью $S = 1$ см², при температуре 30 °С, в течение 30 минут при постоянном перемешивании электролита магнитной мешалкой. Подложки из стекла, покрытого проводящим слоем SnO_2 , выбраны для формирования фотоэлемента с обратным контактом SnO_2 . Полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе, затем отжигали в атмосфере воздуха при температуре 350 °С в течение 30 минут для лучшей кристаллизации пленки. Толщина осажденных пленок сульфида олова не превышает 1 мкм. В таблице 1 приведены условия электроосаждения и результаты элементного анализа пленок, выполненного с помощью рентгеновской приставки к электронному микроскопу JSM 6610.

Таблица 1 – Элементный состав пленок SnS, полученных методом электроосаждения при разных потенциалах

№ образца	Электролит	Потенциал, мВ Ag/AgCl	Элементный состав в атомных %	
			Sn	S
SnS-2	$C(Sn(II)) = 0,005M$ $C(S_2O_3^{2-}) = 0,02M$ $[Sn]/[S] = 0,25$	-1500	27,3	21,03
SnS-3	$C(Sn(II)) = 0,005 M$ $C(S_2O_3^{2-}) = 0,02 M$ $[Sn]/[S] = 0,25$	-1300	18,46	18,1

Как видно из таблицы 1, лучшее стехиометрическое соотношение олова и серы получается при постоянном потенциале осаждения

$E = -1300$ мВ. Все дальнейшие исследования выполнены с осадками, полученными при этом потенциале.

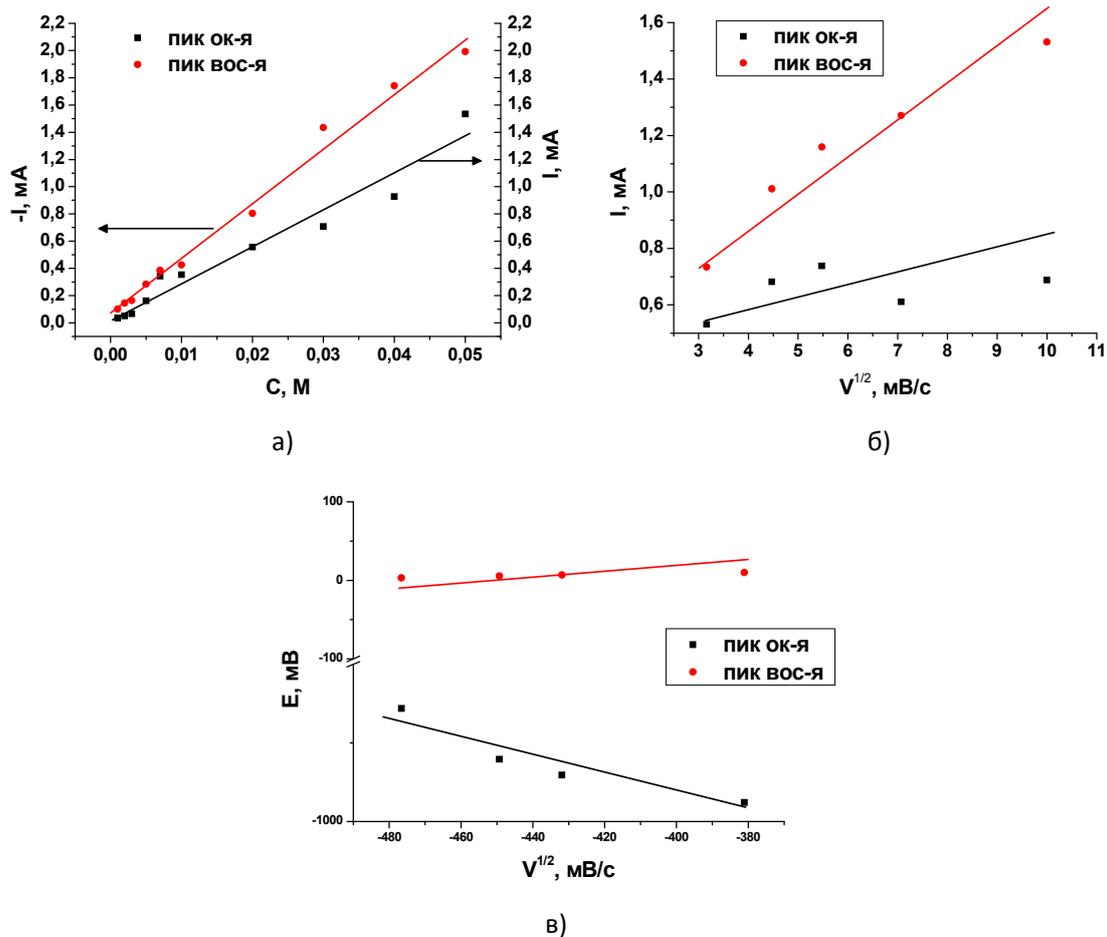


Рисунок 3 – Зависимости тока пика восстановления ($-I$ мА) и тока пика окисления ($+I$ мА) от концентрации ионов олова(II) (а) и корня квадратного скорости развертки потенциала (б); зависимость потенциала пика восстановления и потенциала пика окисления от корня квадратного скорости развертки потенциала (в)

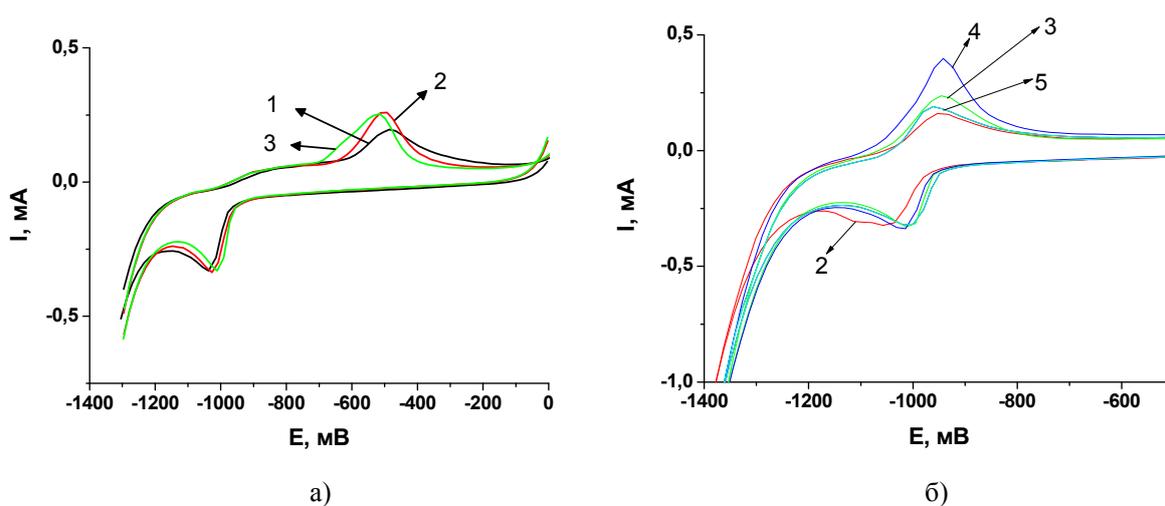


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые совместного восстановления ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $0,02\text{M Sn(II)}$, снятые на молибденовом электроде из раствора $0,2\text{M}$ цитрата натрия при увеличении концентрации тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 1 – $0,01\text{M}$; 2 – $0,02\text{M}$; 3 – $0,03\text{M}$; 4 – $0,05\text{M}$; 5 – $0,1\text{M}$. Развертка потенциала от 0 мВ до -1300 мВ (а) и от 0 мВ до -1500 мВ (б)

На рисунке 5 приведена микрофотография пленки сульфида олова на подложке стекло/SnO₂.

Морфология поверхности пленки свидетельствует, что электроосаждение сульфида олова из цитратных электролитов при выбранном потенциале приводит к получению кристаллов цветочной формы, составленных из нитевидных образований (рисунок 5). Упорядоченность расположения частиц отсутствует. Мелкие частицы имеют размер 60-100 нм, крупные агрегаты достигают 0,5-1 мкм. Толщина нитей не превышает 10-20 нм. Это позволяет характеризовать полученные пленки как наноструктурные образования.

Заключение

Выполнено исследование электрохимического поведения ионов олова(II) при различных концентрациях (от 0,001 до 0,05М) и скорости развертки потенциала (от 10 до 100 мВ/с), с помощью метода вольтамперометрии на молибденовом электроде с использованием 0,2М цитрата натрия в качестве фонового раствора электролита. На основании зависимости силы тока восстановления Sn(II) от скорости развертки можно предположить, что лимитирующей стадией вос-

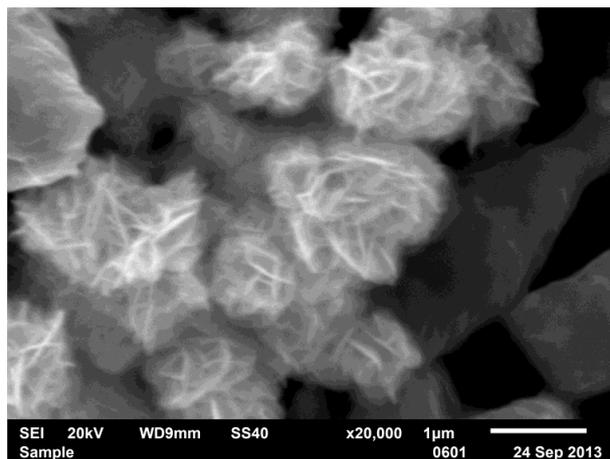


Рисунок 5 – Микрофотография поверхности плёнок SnS

становления является диффузия ионов олова к поверхности электрода.

При совместном восстановлении ионов олова(II) и тиосульфата (S₂O₃²⁻) на молибденовом электроде из раствора 0,2М цитрата натрия выбран оптимальный потенциал восстановления сульфида олова E= -1300 мВ. Пленки, осажденные при E= -1300 мВ, отвечают составу Sn:S=1,02:1. При этом потенциале получены осадки SnS на стекле/SnO₂ в виде нанокристаллических пленок толщиной до 1 мкм.

Список литературы

- 1 Valiukonis G., Guseinova A., Krivaite G., Sileica A. Optical spectra and energy band structure of layer-type AlVbVI compounds // *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. – 1986. – Vol.135. – P.299-307.
- 2 Johnson J.B., Jones H., Latham B.S., Parker J.D., Engelken R., Barber C. Optimization of photo-conductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films // *Semiconductor Science and Technology*. – 1999. – Vol.14. – P.501-507.
- 3 Sharon M., Basavaswaran K., Sathe N.P. Chemically stable and cheaply available chalcogenides for a solar chargeable battery (Saur vidyutkosh-III) – a survey // *Journal of Scientific and Industrial Research*. – 1985. – Vol.44. – P.593-598.
- 4 Ristov M., Sinadinovski G., Mitreski M., Ristova M. Photovoltaic cells based on chemically de-positied p-type SnS // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. – Vol.69. – P.17-24.
- 5 Ortiz A., Alonso J.C., Garcia M., Toriz J. Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Semiconductor Science and Technology*. – 1996. – Vol.11. – P.243-247.
- 6 Koteswara Reddy N., Ramakrishna Reddy K.T., Fisher G., Best R., Dutta P.K. The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis // *Journal of Physics D-Applied Physics*. – 1998. – Vol.32. – P.988-990.
- 7 Hankare P.P., Jadhav A.V., Chate P.A., Rathod K.C., Chavan P.A., Ingole S.A. Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol.463. – P.581-584.
- 8 Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S. Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol.254. – P.6436-6440.
- 9 Tanuevski A., Poelman D. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2003. – Vol.80. – P.297-303.
- 10 Zainal Z., Hussein M.Z., Ghazali A. Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1996. – Vol.40. – P.347-357.

References

- 1 Valiukonis G, Guseinova A, Krivaite G, Sileica A (1990) *Phys Status Solidi B* 135:299-307. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221350130>
- 2 Johnson JB, Jones H, Latham BS, Parker JD, Engelken R, Barber C (1999) *Semicond Sci Tech* 14:501. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/14/6/303>
- 3 Sharon M, Basavaswaran K, Sathe NP (1985) *J Sci Ind Res India* 44:593.
- 4 Ristov M, Sinadinovski G, Mitreski M, Ristova M (2001) *Sol Energ Mat Sol C* 69:17-24. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00355-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00355-X)
- 5 Ortiz A, Alonso JC, Garcia M, Toriz J (1996) *Semicond Sci Tech* 11:243. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/11/2/017>
- 6 Koteswara Reddy N, Ramakrishna Reddy KT, Fisher G, Best R, Dutta PK (1999) *Journal of Physics D: Applied Physics* 32:988. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/32/9/307>
- 7 Hankare PP, Jadhav AV, Chate PA, Rathod KC, Chavan PA, Ingole SA (2008) *J Alloy Compd* 463:581-584. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.065>
- 8 Ghosh B, Das M, Banerjee P, Das S (2008) *Appl Surf Sci* 254:6436-6440. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.008>
- 9 Tanuevski A, Poelman D (2003) *Sol Energ Mat Sol C* 80:297-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2003.06.002>
- 10 Zainal Z, Hussein MZ, Ghazali A (1996) *Sol Energ Mat Sol C* 40:347-357. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00157-3](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248(95)00157-3)