Дергачева М.Б., Жаңабаева Ә.Қ., Пузикова Д.С., Уразов К.А.
Дергачева М.Б., Жанабаева А.К., Пузикова Д.С., Уразов К.А.

Фотоэлектрохимиялық түрлендіргішке арналған кадмий селениді

**Селенид кадмия
для фотоэлектрохимического
преобразователя**

Дергачева М.Б., Жанабаева Ә.Қ., Пузикова Д.С., Уразов К.А.

Дергачева М.Б., Жанабаева А.К., Пузикова Д.С., Уразов К.А.

**Фотоэлектрохимиялық түрлендіргішке
арналған кадмий селениді**

**Селенид кадмия
для фотоэлектрохимического преобразователя**

Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия
институтымен ұсынылған

Представлена Институтом топлива, катализа и электрохимии
им. Д.В.Сокольского

Алматы, 2017

УДК 544.6
ББК 24.57

Д63
Д63

Рецензент ҚР ҰҒА академигі

Башев А.Б.

Дергачева М.Б.

Фотоэлектрохимиялық түрлендіргішке арналған кадмий селениді – Селенид кадмия для фотоэлектрохимического преобразователя.

М.Б. Дергачева, Ә.Қ. Жаңабаева., Д.С. Пузикова, К.А. Уразов

Алматы: «Technology of Imaging», 2017 – 150. – қазақша, орысша.

Жарықты электр энергиясына фотоэлектрохимиялық түрлендірудің проблемалары қарастырылған. Жарықты түрлендіру үшін фотоэлектрохимиялық ұяшықтарда кадмий селениді негізіндегі жұқа қабатты фотоанодтарды қолданудың эффективтілігі көрсетілген. Қайта жаңартылатын энергетика үшін түрлендірудің мұндай әдістерін қолдану маңызды болып табылады. Кадмий селенидін алудың әр түрлі әдістері сипатталған, соның ішінде электрохимиялық жолмен әр түрлі табақшаларда кадмий селениді жұқа қабатын алу әдісіне ерекше назар аударылған.

Баламалы энергетика проблемаларымен айналысатын зерттеушілер мен техникалық мамандықтағы студенттерге арналған.

Освещены проблемы фотоэлектрохимического преобразования света в электрическую энергию. Показано, что тонкопленочные фотоаноды на основе селенида кадмия эффективны для использования в фотоэлектрохимических ячейках для преобразования света. Использование таких методов преобразования имеет важное значение для возобновляемой энергетики. Описаны различные методы получения селенида кадмия, особое внимание уделено методу электроосаждения тонких пленок селенида кадмия на различных подложках.

Для исследователей и студентов технических специальностей, занимающихся проблемами альтернативной энергетики.

ISBN 978-601-06-4446-5

1 БӨЛІМ

КІРІСПЕ	13
1 ТАРАУ Жартылай өткізгіш материалдар мен электродтардың жалпы қасиеттері	15
1.1 CdSe жартылай өткізгішінің қасиеттері	15
1.2 Жұқа қабатты кадмий селенидін алудың белгілі тәсілдері	22
1.3 Кадмий селенидін электротұндыру	27
1.4 Фотоэлектрохимиялық ұяшықтың жұмыс істеу принципі	33
1.5 Жұмыстың мақсатын негіздеу	38
2 ТАРАУ Зерттеудің эксперименттік әдістері	40
2.1 Тұрақты потенциалда электротұндыру әдісі	40
2.2 Электролиттерді дайындау	40
2.3 Табақшаларды дайындау	40
2.4 Жұқа қабаттардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу әдістері	41
2.4.1 Электронды микроскоп әдісі	41
2.4.2 Рентгенофазалық анализ	41
2.4.3 Фотоэлектрохимиялық әдіс	41
2.5 Өткізгіштік типін анықтау	42
3 ТАРАУ Нәтижелер және оларды талдау	42
3.1 CdSe жұқа қабаттын электрохимиялық әдіспен тұндыруды зерттеп дайындау	42
3.1.1 Электротұндырылған CdSe қабатының құрамына электролиттегі компоненттердің концентрациясының әсері	43
3.1.2 CdSe электротұндыру процессіне қатты электродтардың табиғатының әсері	43
3.1.2.1 Ti электродтарында CdSe тұндыру	46
3.1.2.2 Шыны көміртек электродтарында CdSe тұндыру	47
3.1.2.3 Өткізгіш шыны (FTO) электродтарында CdSe тұндыру	49
3.1.2.4 Mo электродтарында CdSe тұндыру	50
3.1.2.5 TiO ₂ электродында CdSe тұндыру	51
3.1.3 CdSe электротұндыру үрдісіне жарықтандырудың әсері	54
3.1.4 Әр түрлі потенциалда және жарықтандыруда CdSe электротұндырылу тоғының уақытқа тәуелділігін анықтау	56
3.2 CdSe/TiO ₂ электротұндырылған қабаттардың құрылымын, құрамын және фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу	57
3.2.1 CdSe жұқа қабаттарының рентген фазалық анализі	58
3.2.2 Электротұндырылған қабаттар үшін көк түсті диодпен фотоэлектрохимиялық өлшеу	59
3.2.3 Фотоэлектрохимиялық тәсілмен CdSe өткізгіштік типін анықтау	60

3.3	Оптимальды қасиеттерге ие болатын CdSe жұқа қабаттарын өндіру технологиясы үшін ұсыныс	61
4	ТАРАУ Беттік активті заттар қатысында CdSe жұқа қабатын электротүндыру	63
	ҚОРЫТЫНДЫ	74

2 БӨЛІМ

ВВЕДЕНИЕ	76
----------	----

ГЛАВА 5 Свойства полупроводникового материала CdSe и методы его получения.	78
---	----

5.1	Свойства полупроводника CdSe	78
5.2	Известные способы получения тонких пленок селенида кадмия	84
5.3	Электроосаждение селенида кадмия	91
5.4	Принцип действия фотоэлектрохимической ячейки	97
5.5	Обоснование цели работы	102

ГЛАВА 6 Методика эксперимента	103
--------------------------------------	-----

6.1	Метод электроосаждения при постоянном потенциале	103
6.2	Приготовление электролитов	103
6.3	Подготовка подложек	103
6.4	Методы исследования структурных и оптических свойств тонких пленок	104
6.4.1	Метод электронной микроскопии	104
6.4.2	Рентгенофазовый анализ	104
6.4.3	Фотоэлектрохимический метод	104
6.5	Определение типа проводимости	105

ГЛАВА 7 Разработка электрохимического метода осаждения тонких пленок CdSe	105
--	-----

7.1	Влияние концентраций компонентов на состав электроосажденных пленок CdSe	105
7.2	Влияние природы твердых электродов на процесс электроосаждения CdSe	106
7.2.1	Осаждение CdSe на электродах из Ti	109
7.2.2	Осаждение CdSe на электродах из стеклоуглерода	110
7.2.3	Осаждение CdSe на проводящем стекле (FTO)	111
7.2.4	Осаждение CdSe на электродах из Mo	112
7.2.5	Осаждение CdSe на TiO ₂	113
7.3	Влияние освещения на электроосаждение CdSe	116

7.3.1	Определение зависимости тока электроосаждения CdSe от времени для различных потенциалов и освещения	118
7.4	Исследование состава и фотоэлектрохимических свойств электроосажденных пленок CdSe на TiO ₂	120
7.4.1	Рентгенофазовый анализ тонких пленок CdSe	120
7.4.2	Исследование фотоэлектрохимических свойств электроосажденных пленок CdSe на Ti/TiO ₂	121
7.4.3	Определение типа проводимости CdSe фотоэлектрохимическим способом	123
7.5	Рекомендации для технологии производства тонких пленок CdSe с оптимальными характеристиками	124
ГЛАВА 8 Электроосаждение тонких пленок CdSe в присутствии поверхностно-активных веществ		126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		139
ПРИЛОЖЕНИЕ А Список работ авторов		147

ТҮЙІН

Монография 2 бөлім, 8 тарау, 150 бет, 30 кесте, 50 сурет, 125 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 2 бет қосымшадан тұрады.

Түйін сөздер: қайта жаңаратын энергия, фотоэлектрхимиялық ұяшық, кадмий селениді, жартылай өткізгіштер, молибден, титан, шыны көміртек, FTO/шыны электродтары

Зерттеудің мақсаты: Фотоэлектрхимияны қолдана отырып, қайта жаңаратын энергетика үшін жұқа қабатты CdSe жартылай өткізгіштерін өндіру тәсілдерін жасап шығару.

Міндеттері:

1. CdSe қабатын алу үшін электролиттердің оптимальды құрамын жасап шығару.

2. Әртүрлі қатты электродтарда CdSe электротұндыруды зерттеу.

3. Электротұндыруға жарықтандырудың әсерін зерттеу.

4. CdSe жұқа қабатының құрамын зерттеу.

5. Фотоэлектрхимиялық өлшеулерді орындау.

Қолданылған әдістер: Табиғаты әртүрлі (титан, шыныкөміртек, (FTO/шыны), модифицирленген нанотүтікшелермен TiO_2) табақшаларға потенциостатикалық тұндыру әдісі, құрамның энергодисперсионды анализімен электронды микроскопта сканерлеу әдісі (JSM6610) (JEOL, Жапония), фотоэлектрхимия әдісі (PEC әдісі монохроматикалық жарықтандырумен $\lambda = 530$ нм)

Нәтижелері мен қолданылуы. Бұл зерттеулер стехиометриясы берілген және нанокұрылымы берілген CdSe жартылай өткізгіш қосылысын жасап шығарудың жаңа арзан әдісін өңдеп шығаруға бағытталған. Стехиометриялық құрамға кадмий селениді жұқа қабаттарын алу үшін электролиттердің концентрациясы анықталды. Алдын ала оксидті қабат алудан тұратын диоксидті титанда кадмий селениді жұқа қабатын электротұндыру үшін жүргізілген зерттеулердің негізінде оптимальды параметрлері анықталды. Натрий лигносульфанатын электролитке қосу (FTO/шыныда) тұндырылатын CdSe фотосезімтал қабатының қасиетіне оң әсері көрсетілді. Жүргізілген фотоэлектрхимиялық өлшеулер негізінде оптимальды жағдайда тұндырылған CdSe қабаттары, стандартты күкірт қышқылды электролитте алынған үлгілерге қарағанда 2 есе жоғары фотоактивтілікті көрсететіндігі анықталды. CdSe қабатын тұндырудың жасап шығарылған жаңа әдісі, фотоэлектрхимиялық активтілігі жоғары және өткізгіштік типін реттей алатын біртегіс нанокристалды қабаттар алуға мүмкіндік береді, ол өз кезегінде регенеративті типті фотоэлектрхимиялық түрленгіштерде қолдану үшін клешекті болып табылады.

РЕФЕРАТ

Монография состоит из 2 разделов, 8 глав, 150 страниц, 30 таблиц, 50 рисунков, 2 страницы приложения, 125 использованных литературных источников.

Ключевые слова: селенид кадмия, возобновляемая энергия, фотоэлектрохимическая ячейка, молибденовые, титановые, стеклоуглеродные, FTO/SnO₂ электроды

Цель исследований: Разработка способов производства тонких пленок полупроводников CdSe для возобновляемой энергетики с использованием фотоэлектрохимии.

Задачи:

1. Разработать оптимальные составы электролитов для получения пленок CdSe.
2. Исследовать электроосаждение CdSe на различных твердых электродах.
3. Исследовать влияние освещения на электроосаждение CdSe
4. Исследовать свойства тонких пленок CdSe
5. Выполнить фотоэлектрохимические измерения.

Использованные методы: метод потенциостатического электроосаждения на подложки различной природы (титан, стеклоуглерод, молибден, (FTO/стекло), Ti/TiO₂); метод сканирующей электронной микроскопии (JSM6610) (JEOL, Япония) с энергодисперсионным анализом состава, метод атомной электронной микроскопии (JSM5200)(JEOL, Япония), метод РФА (ДРОН-4-07), Рамановская спектроскопия, метод фотоэлектрохимии (метод ПЕС с монохроматическим светом $\lambda = 530$ нм и полихроматическим освещением)

Полученные результаты и практическое использование. Исследования направлены на разработку нового дешевого метода изготовления полупроводникового соединения CdSe с заданной стехиометрией и наноструктурой. Определена концентрация электролитов для получения тонких пленок селенида кадмия со стехиометрическим составом. На основании проведенных исследований определены оптимальные параметры для электроосаждения тонких пленок селенида кадмия на диоксиде титана, которые включают предварительное получение окисного слоя. Показано положительное влияние добавок в электролит лигносульфаната натрия на свойства осаждаемых фоточувствительных пленок CdSe на (FTO/стекло). На основании фотоэлектрических измерений установлено, что пленки CdSe, осажденные при оптимальных условиях показывают фотоактивность в 2 раза более высокую, чем образцы, полученные в стандартном серноокислом электролите. Разработанная новая методика осаждения пленок CdSe позволяет получать равномерные нанокристаллические пленки с высокой фотоэлектрохимической активностью и регулируемым типом проводимости, которые перспективны для использования в фотоэлектрохимических преобразователях регенеративного типа.

SUMMARY

The monograph consists of 2 sections, 8 chapters, 150 pages, 30 tables, 50 figures, 2 page of the application, 125 literary sources.

Keywords: cadmium selenide, renewable energy, photoelectrochemical cell, molybdenum, titanium, glassy carbon, FTO / SnO₂ electrodes

Aim of investigation: To develop methods for the production of thin films of CdSe semiconductors for renewable energy using photoelectrochemistry.

Tasks:

1. Develop optimal electrolyte compositions for the production of CdSe films.
2. Investigate the electrodeposition of CdSe on various solid electrodes.
3. Investigate the influence of lighting on electrodeposition.
4. Investigate the properties of thin CdSe films
5. Perform photoelectrochemical measurements.

The methods used: the method of potentiostatic electrodeposition DC on substrates with various nature (titanium, glassy carbon, molybdenum, (FTO / glass), Ti / TiO₂), Scanning Electron Microscopy (JSM6610) (JEOL, Japan) with energy-dispersive composition analysis, method of Atomic Electron Microscopy (JSM5200) (JEOL, Japan), XRD method (DRON-4-07), Raman spectroscopy, photoelectrochemistry method (PEC method with monochromatic light $\lambda = 530$ nm and polychromatic illumination)

Obtained results and practical application. The research is aimed at the development of a new low-cost method for fabricating a CdSe semiconductor compound with a given stoichiometry and a nanostructure. The concentration of electrolytes for obtaining thin films of cadmium selenide with a stoichiometric composition was determined. Based on the studies, optimal parameters for the electrodeposition of thin films of cadmium selenide on titanium dioxide, which include the preliminary preparation of the oxide layer, are measured. The positive effect of additives in the electrolyte of sodium lignosulfonate on the properties of the deposited photosensitive CdSe films on (FTO/glass) is shown. On the basis of photoelectric measurements, it is established that CdSe films deposited under optimal conditions show a photoactivity 2 times higher than those obtained in the standard sulfate electrolyte. The developed new method of deposition of CdSe films makes it possible to obtain uniform nanocrystalline films with high photoelectrochemical activity and a controlled conductivity type, which are promising for use in photoelectrochemical converters of the regenerative type.

Анықтамалар

Тыйым салынған аймақ – идеальды кристалды электрондарға ие болмайтын энергия мәнінің аймағы. Бұл диапазонды тыйым салынған аймақтың ені деп атайды және ол сандық түрде электрон-вольтпен өрнектеледі.

Жартылай өткізгіштер – өзінің меншікті өткізгіштігіне байланысты өткізгіштер мен диэлектриктердің арасынан орын алатын материалдар, және өткізгіштерден ерекшелігі меншікті өткізгіштігінің қоспалардың концентрациясына, температура мен әр түрлі жарық әсеріне тәуелді. Жартылай өткізгіштердің басты қасиеті оның электрөткізгіштігі температура артқанда және жартылай өткізгіш қатты жарықтанғанда артады.

Фотоэлектрхимиялық ұяшық – жарық сәулеленуінің (көзге көрінетін жарықты қосқанда) электр энергиясына айналдыруға арналған күн батареяларының түрлері.

Электронды микроскоп – бұл жарық микроскоптың көріну шегінен тыс орналасқан және өлшемдері 1 микроннан аз болатын (1 мк-нан 1–5 Å дейін) құрылымды зерттеу әдісі.

Элементтік анализ – заттардың, материалдардың және басқада объектілердің элементтік құрамын сапалық және сандық анықтау. Элементтік анализ заттың қандай атомдардан (элементтерден) тұрады деген сұраққа жауап бере алады.

Электротүндыру – бұл батыру әдісімен электр тоғының көмегімен табақшаларда қалыңдығын бақылай алатын жұқа жабындыларды (электро жабындыларды) алу процессі.

Определения

Запрещённая зона – область значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном (бездефектном) кристалле. Этот диапазон называют **шириной запрещённой зоны** и обычно численно выражают в электрон-вольтах.

Полупроводники – материалы, по своей удельной проводимости занимающие промежуточное место между проводниками и диэлектриками, и отличающиеся от проводников сильной зависимостью удельной проводимости от концентрации примесей, температуры и воздействия различных видов излучения. Основным свойством полупроводников является увеличение электрической проводимости с ростом температуры.

Фотоэлектрохимические ячейки – разновидность солнечных батарей – предназначены для преобразования светового излучения (включая видимый свет) в электрическую энергию. Состоят из полупроводникового фотоанода и металлического катода, погруженных в электролит. Принцип действия основан на явлении внутреннего фотоэффекта.

Электронная микроскопия – это метод исследования структур, находящихся вне пределов видимости светового микроскопа и имеющих размеры менее одного микрона (от 1 мк до 1–5 Å).

Элементный анализ – *качественное* обнаружение и *количественное* определение содержания элементов и элементного состава веществ, материалов и различных объектов. Это могут быть жидкости, твёрдые материалы, газы и воздух. Элементный анализ позволяет ответить на вопрос – из каких атомов (элементов) состоит анализируемое вещество.

Электроосаждение – это процесс получения на деталях тонких, регулируемых по толщине покрытий (электропокрытий) методом погружения с приложением электрического тока.

Қысқартылған сөздермен белгілер

CdSe – кадмий селениді
СУ – шыны көміртек
FTO – қалайы оксидімен қапталған шыны
Ti – титан
TiO₂ – титан диоксиді
Mo – молибден
I – ток, мА
U – кернеу, В
E – потенциал, В
η – эффективтілік, %
T – температура, К
τ – уақыт, мин
λ – толқын ұзындығы
M – моль/литр
E_g – тыйым салынған аймақ, эВ
hν – жарық кванты
E_{тотығу} – тотығу потенциалы, В
E_{тұндыру} – тұндыру потенциалы, В
C – ертінді көлеміндегі концентрациясы, моль/л
S – электродтың ауданы, см²
V – потенциал жазбасының жылдамдығы, мВ/с
QDSSCs – кванттық нүктелермен әсерленген күн элементтері
PEC – фотоэлектрохимиялық ұяшық
NTs – стехиометриялық нанотүтікшелер
П.Ә.К – пайдалы әсер коэффициенті, %
ФЭ – фотоэлемент
ФЛ – фотолюминесценция
Э. Қ. К – электр қозғалтқыш күш

Обозначения и сокращения

CdSe – селенид кадмия
CY – стеклоуглеродный электрод
FTO – фторированный оксид олова (пленка)
Ti – титан
TiO₂ – диоксид титана
I – ток, мА
U – напряжение, В
E – потенциал, В
 η – эффективность, %
T – температура, К
 τ – время, мин
 λ – длина волны
M – моль/литр
E_g – ширина запрещенной зоны, эВ
h ν – квант света
E_{ок} – потенциал окисления, В
E_{ос} – потенциал осаждения, В
C – концентрация в объеме раствора, моль/л
S – площадь электрода, см²
V – скорость развертки потенциала, мВ/с
QDSSCs – солнечные элементы, сенсibilизированные квантовыми точками
PEC – фотоэлектрохимическая ячейка
NTs – стехиометрические нанотрубки
К.П.Д. – коэффициент полезного действия, %
ФЭ – фотоэлемент
ФЛ – фотолюминесценция
Э.Д.С – электродвижущая сила

1 БӨЛІМ КІРІСПЕ

Тақырыптың және зерттеудің өзектілігі: Соңғы уақытта жартылай өткізгіш қосылыстарын электротұндыру арқылы жұқа қабатты материалдарды алуға үлкен қызығушылық бөлінуде. Солардың ішіндегі перспективті қосылыс – күн энергиясын электр энергиясына түрлендіретін қондырғыларда қолдануға арналған кадмий селениді. Кадмий селениді фоторезисторлардың, жарық диодтарының және люминесцентті материалдардың өндірісінде қолданылады [1].

Кадмий селениді күн сәулесінің түрленуі үшін оптимальды болатын тыйым салынған аймақтың еніне 1,74 эВ-қа ие. Кадмий селенидінің кең ауқымды техникалық қолданудың мәні көрінетін диапазонда (0,4–0,7 мкм) фотоқабылдағышпен жарық диодын жасауға негізделген.

Электрохимиялық тұндыру кадмий селениді қабаттарын алу үшін перспективті әдіс. Бұл әдіс қабаттың қалыңдығын бақылауға, тұнбаның стехиометриялық құрамын және қасиетін реттеуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ, электрохимиялық әдіс бастапқы арнайы тазаланбаған материалда да жартылай өткізгіштердің және металдардың өте таза қабаттарын алатын мүмкіндігі бар. Бұл электрохимиялық қалыптасуы процесімен қатар олардың электрохимиялық тазаруы жүреді. Электрохимиялық әдіс әртүрлі өлшемдегі және формадағы табақшаларда жұмыс істеуге жағдай туғызады. Жоғары температуралық әдіспен алу кезінде байқалатын әртүрлі компоненттердің жартылай өткізгіштік гетероауысу өзара диффузиялануы ықтималдылығын көп қабатты жартылай өткізгіштік құрылымды электрохимиялық тұндыруда төмен температураны қолдану азайтуды қамтамсыз етеді.

Қолданылатын жартылай өткізгіштер жоғары фотосезімталдықты көрсететіндіктен маңызды тапсырма электрохимиялық процесті жрықтандыруы кезінде бетінде болатын электрод-жартылай өткізгіш/электролит бөлінулерді зерттеу болып табылады. Заманауи электрохимия, физикалық химия және жартылай өткізгіштердің бетінің физикасының іргелі және қолданбалы тапсырмаларын шешу қажеттілігімен байланысты зарядтың жартылай өткізгіш – электролит бөліктерінің шекарасында фотоынталандырылған ауысу процестері қызығушылықты арттырып келеді. Осы тапсырмалардың ішінде ең маңыздысы жартылай өткізгіш бетінің қалыптасу фотоэлектрохимиялық әдістерінің дамуы және олардың сипаттамаларын бақылау болып табылады. Мұндай зерттеулерсіз берілген құрылысымен сипаттамалары бар көп компонентті жүйені қамтитын жаңа материалдарды ойлап табу мүмкін емес.

Күн сәулесінің электр энергияға түрленуі үшін фотоэлектрохимиялық ұяшықта фотоанод ретінде CdSe қолданыла алады. CdSe поликристалдық жұқа қабат түрінде, сонымен қатар жаңа буын материалы кванттық нүкте түрінде қолдануға болады.

Кванттық нүктелермен сенсублизирленген (QDSSCs) күн ұяшықтарында кең аймақты оксидтер (TiO_2 , ZnO , SnO_2 және т.б.) негізіндегі гетероқұрылымды және спектральды сенсублизаторлардың кванттық

нүктелерін қамтитын композициялы фотоанодтар қолданылады. QDSSCs елеулі мөлшері әдебиетте [2, 3] TiO_2 сияқты оксид бетіне тұндырылған CdSe қолданылады. Бұл кадмий селенидінің энергетикалық диаграммада өткізгіштік аймағы титан диоксидінің өткізгіштік аймағына қарағанда жоғары ораналасуы фотоэлектрондардың қатты денелі гетерошекарасының эффективті өтуіне, яғни фотозарядтың кеңістіктік бөлінуіне ықпал ететіндігімен байланысты. Титан диоксиді фотоэлектрон рөлін атқарады, ал оң зарядтар (фотокемтіктер) ерітіндідегі тотықсыздандырғыштарды тотықтырады. Қайтымды процесс өтіп жатқан жерде тотыққан форма қарама – қарсы электродқа диффузиялайды. Нәтижесінде ертіндінің құрамы өзгермейді [4].

Жасалған жұқа қабатты кадмий селенидінің өндіру әдісі және өндірістік технологиялық сызба – нұсқасы фотоэлектрхимиялық ұяшық үшін және күн энергиясын электр энергияға түрленуі үшін болашақта қолданылуы мүмкін.

Әдіснамалар мен зерттеу әдістерін таңдау: Негізгі зерттеу әдісі әр түрлі табакшаларда жұқа қабатты кадмий селенидін тұндыру үшін электрохимиялық технологияны қолдануға негізделген. Алынған кадмий селенидінің тұнбасының құрамын анықтау мақсатында электронды микроскоп JSM6610 приставкасы көмегімен энергодисперсионды анализ әдісімен зерттелді. Қабаттың құрылымын рентгенофазалық анализ көмегімен зерттедік. Беттің морфологиясы электронды микроскоп көмегімен анықтадық. Алынған материалдың фотокасиетін фотоэлектрхимия әдісімен анықтадық.

Зерттеудің мақсаты – Фотоэлектрхимияны қолдана отырып қайта жаңартылатын энергетика үшін CdSe жұқа қабатты жартылай өткізгіштерді өндірудің тәсілдерін жасап шығару.

Осы мақсатқа жету үшін келесідей **міндеттер** қойылды:

1. CdSe қабатын алу үшін электролиттердің оптимальды құрамын жасап шығару.
2. Әртүрлі электродтарда кадмий селенді электротұндыруды зертеу.
3. Электротұндыруға жарықтандырудың әсері.
4. CdSe жұқа қабатының қасиеттерін анықтау және фотоэлектрхимиялық зерттеу.

1 ТАРАУ

Жартылай өткізгіш материалдар мен электродтардың жалпы қасиеттері

Жартылай өткізгіштер өткізгіштер мен диэлектриктердің арасынан орын алатын материалдар. Жартылай өткізгіш материалдардың меншікті өткізгіштігі құрамына және температура, жарық сияқты сыртқы әсерлерге тәуелді. Жартылай өткізгіштер толық өткізгіш аймағымен валенттік аймақ арасында орналасқан өткізгіштің тыйым салынған аймағының болуымен сипатталады. Жартылай өткізгіштердің басты қасиеті — оның электрөткізгіштігі температура төмендегенде түседі.

1.1 CdSe жартылай өткізгішінің қасиеттері

Кадмий селениді II-IV топтағы жартылай өткізгіштер материалдары арасында танымал болып табылады. Кадмий селениді жұқа қабат кезінде тура зоналы жартылай өткізгіш болғандықтан оптоэлектроникада кеңінен қолданылады. Жарық диодтары, күн батереялары, фотодетекторлар, лазерлер, газды қабылдағыштар, жұқа қабатты транзисторлар және гамма-детекторлар сияқты қымбат емес қондырғыларда қолданылатын жартылай өткізгіш материалдары ішіндегі маңызды класы болып табылады.

CdSe жұқа қабаты бөлме температурасында тура тыйым салынған аймаққа 1,74 эВ-қа ие, ол өз кезегінде оның, күн батереялары, жарық диодтары, фотодетекторлар және оптоэлектрониканың басқа қондырғыларында қолдануға мүмкіндік жасайды. CdSe II-VI типті басқа материалдарға қарағанда жарыққа жоғары сезімталдығына байланысты жоғарыда айтылып өткен қондырғыларды жасауда қолданылуы тиімді болып табылады [5].

Кристалдық тип. CdSe екі полиаморфты модификациясы болады: кубтық және гексагональды. Кубтық модификацияға сфалерит құрылымы тән, ал гексагональды модификация үшін вюрцит құрылымы тән [5, 6]. CdSe көптеген үлгілерінде вюрциттің гексогональдық құрылымына және сфалериттің кубтық құрылымына (мырыш алдамшысы) кристалданады.

Қыздырылған табақшаларда вакуумдық буландыру арқылы алынған CdSe жұқа қабатымен CdSe эпитаксиальды қабаттарының сфалериттің гексагональды немесе вюрциттің кубтық фазасынан тұратыны анықталған [7].

CdSe монокристалдары дайындау шарттарына байланысты $\bar{F}43m$ кеңістіктік тобы бар сфалерит (кубтық мырыш алдамшысы) түрде немесе $P3mc$ кеңістіктік тобы бар вюрцит түрінде кристалданады [8–10]. Сфалерит тұрақты төмен температуралы фаза және кубтықтан гексогональдыққа ауысуы $T_c = 95 \pm 5^\circ C$ [11]. Осы нәтижелермен қатар авторлар [12] гексагональды және кубтық құрылым арасындағы оң энергияның айырмашылығын есептеген. Энергияның атомға айырмашылығы бар болғаны бірнеше мэВ-ты құрады. Вюрцит тәріздес құрылым бөлме температурасында ғана сақталады. 1- кестеде кубтық және гексагональды фаза кристалдарының параметрлері берілген.

Кесте 1.1 – CdSe әр түрлі құрылымы үшін кристалдың параметрлері.

Кристалдық құрылым	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Кубтық	6,077	6,077	6,077
Гексагональды	4,299	4,299	7,010

1.1-ші суреттегідей екі вюрцит және сфалерит құрылымы гексагональдық осьпен суреттелсе, онда олар геометриялық тұрғыда байланысады [8–10]. Сфалериттің гексагональдық ұяшықта құру барысында гексагональды ось [001], ал кубтық – [111] болады. Гексагональды осьтер $c_h = \sqrt{3}a$ және $a_h = (1/\sqrt{2})a_c$ түрде байланысады. Бұл екі форма үштік осьтің бойынан қаптау кезінде ерекшеленеді, онда сфалеритте fcc (яғни ABC) типке, ал вюрцитте hcp (яғни AB) типке жатады [13].

Физикалық қасиеттері. CdSe монокристалдарының меншікті тығыздығы 5,816 г/см³ және балку температурасы 1541 К құрайды. Осы кристалдардың қаттылығы шамамен 4 МΩ құрайды, ал олардың жылу өткізгіштігі 3,49 Вт м⁻¹ К⁻¹ құрайды [14].

Өткізгіштік типі. CdSe монокристалдарының легирлеусіз өткізгіштігі n-типке ие болады және олардың өткізгіштіктері 10⁻⁷–10¹ (Ω·см)⁻¹ диапазонында болады. CdSe монокристалдарының Холлдық қозғалғыштығы 325–1050 (см²/V·с) аралығында өлшенді [14, 15]. Қалыңдығы 2 мм болатын CdSe монокристалдары толқын ұзындықтары 0,53–15 мкм аралығында болатын жарықты өткізеді. Олардың 900 нм түсетін жарық үшін сыну көрсеткіші 2,55 болады. Селеннің фотоэлектрлік қасиеттері оны фотоэлементтерді дайындауда, өлшегіш құралдарда, фототелеграфия, теледидарда, сигнализацияда қолдануға мүмкіндік береді.

n-CdSe монокристалдарда квазитұйықталған көлемде сәулелендірудің 85 мВт/см² қарқындылығында 0,61 В және 0,56 В тең болатын бос жүріс кернеуіне ие болған, қысқа тұйықталу токтың тығыздығы -0,75 мА/см² және 1,89 мА/см² болатын газ тасымалдағыш тұндыру әдісімен n-CdSe и n-CdSe – p-ZnTe негізіндегі күн фотоэлементтері жасалынған [16].

Тұнбаны қондырғаннан кейін қараңғыдағы меншікті кедергісі 10⁸ ÷ 10⁹ Ом·см құрайтын [17] жұмыстағы ертіндіден тұндырылған CdSe жұқа қабаттары алынды.

1.1 сурет – Вюрцит (сол жақтағы) және сфалерит (оң жақтағы) құрылымы. Se атомдары үлкен ақ дөңгелектермен және Cd атомдары кішкентай кара дөңгелектермен көрсетілген. Сфалериттің кубтық бағыты $[111]$, ал гексагональдің кубтық бағыты $[001]$

Жұқа қабаттардың қасиеттері. Қатты табақшада жұқа қабат түрінде атомдармен құралған кезде қатты материалды жұқа қабат деп атайды. Бөлек атомдардың, молекулалардың немесе иондық бөлшектердің құрамын физикалық процестермен және электрохимиялық реакция көмегімен бақылауға болады. Жұқа қабаттарды тұндырудың көптеген әдістері жасалынды. Вакуумдық буландыру, тозаңдану, молекулярлы сәуле эпитаксиясы әдістері мен химиялық тұндыру әдісі негізінде жұқа қабаттарды алу үшін қолданылады. Көлемді материалмен оның жұқа қабат түріндегі формасы арасындағы айырмашылық олардың қалыңдығында болады. Олардың айырмашылығының себебі көлемге байланысты үлкен бетінде және өсу процесінен болатын физикалық құрылымында. Оптикалық интерференция, изоляциялық қабат арқылы электронды туннельдеу кезіндегі жоғары меншікті кедергімен және төмен температуралы коэффициент жұқа қабаты нәтижесінен болады. Жұқа қабаттың жұқалағына және оның көлеміне беттің жоғары қатынасы және ерекше микроқұрылымдар жұту, диффузия және каталитикалық активтілік сияқты құбылыстарға әсер етуі мүмкін [18]. Бірақ тек қана қабат қалыңдығы жұқа қабатқа арнайы және ерекшелінетін қасиеттермен қамтамасыз етпейді. Мысалы, табақшаға материалды тікелей жағылатын қабаттар, өзінің қалыңдығына қарамастан қалың қабаттар деп аталады. Қалың қабаттар жұқа қабаттарға қарағанда басқа қасиеттерге ие.

Жұқа қабаттарды алудың заманауи технологиясы көп өнім дайындау үшін әдістер күрделі тізбекке айналып кеткен. Жоғары интегралды схеманы қолдану аймағына қабылдағыштар және кондырғылар; оптикалық қабаттар

және қондырғылар; сонымен қатар қорғайтын және декоративті қаптамалар кіреді.

Бірдей материалдардың поликристалдық жұқа қабатының өткізгіштігінің мәнінен монокристалдық жұқа қабатының өткізгіштік мәні ерекшеленуі мүмкін. Поликристалдық жұқа қабатпен монокристалдық жұқа қабат арасындағы ерекшелік құрылымдық және беттік эффектілермен, тасымалдағыштар шекаралық ауысулармен қақтығысуы нәтижесінен түйін ішіндегі шекара бөліктерінде және кеңістік заряд аймағында тасымалдағыштардың тығыздығының өзгерісі туындауынан тасымалдағыштардың қозғалғыштығы төмендейді [19].

1.2 сурет – Сыртқы өрістегі n-типті поликристалды жартылай өткізгіштің аймақтық энергетикалық диаграммасы

Монокристалдық жартылай өткізгіштердегідей поликристалды жартылай өткізгіштерде де валенттік аймақпен өткізгіштік аймағы бар. Кеңістікті заряд аймағында түйіндер арасында осы жолақтар иіледі және ток тасымалдағыштары үшін барьер тудырады. 1.2 – суретте сыртқы электр өрісте n-типті поликристалды жартылай өткізгіштегі аймақтық энергия жайлы көрініс береді. Жалпы түрде, поликристалдық жұқа қабат арқылы өткізгіштің үш типті механизмдері ток өткізгіштікпен қамтамасыз етеді. Жоғары температурадан төмен температураға дейінгі ток өткізгіштікті термоэлектронды эмиссия, туннельді және секіру механизмдерін қамтамасыз етеді.

Фотоөткізгіштік. Фотоөткізгіштік құбылысын негізгі үш шамамен сипаттауға болады: жарыққа сезімталдылық, спектральды дыбыс, және

реакция жылдамдығы [20]. Материалдың фотосезімталдығы фототок санымен немесе фототоктың қараңғы токқа қатынасымен анықталады. Реакция жылдамдығы қойылған қараңғы токпен берілген фототок арасында материалдың қаншалықты жылдам ауысып отыратынын анықтауға мүмкіндік береді. Токтың ауысу процесін бақылау тұзақтардың тығыздығын зерттеу үшін маңызды ақпараттар береді. Қозу болатын толқын ұзындығына фотоөткізгіштіктің қатынасы элементтің спектральды сезімталдығы деп аталады.

Фотоөткізгіштік фотондардың жұтылуынан болғандықтан оптикалық спектр жұтылуымен α және сәулелену энергиясымен және $h\nu$ және фотоөткізгіштің спекторы $\Delta\sigma$ және $h\nu$ арасында тығыз корреляция болады. Фотоөткізгіштік жоғары жұтылу аймағында беттік өмір сүру уақытын бақыланған кезде көлемдік бөліктегі заряд тасымалдарғыштардың өмір сүру уақыты төмен адсорбция аумағында басым болады, онда фотондар материалдарға енуі мүмкін. Жартылай өткізгіш материалдың тасымалдағыштардың тығыздығы және тасымалдағыштардың қозғалғыштығы жарықтандыру кезінде өзгеруі мүмкін.

Жартылай өткізгіштің қараңғыдағы өткізгіштігі мынадай теңдеумен анықталады.

$$\sigma = ne\mu_n \quad (1.1)$$

және жарықтандыру кезінде $\Delta\sigma$ шамаға өседі.

$$\sigma + \Delta\sigma = q(n_0 + \Delta n)(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (1.2)$$

Жеңіл болу үшін тек тасымалдағыштың бір түрі қарастырылған.

$$\Delta n = G\tau_n \quad (1.3)$$

мұнда G фотокозудың жылдамдығы

τ_n – электрондардың бос өмір сүру уақыты.

Бірнеше механизмдер тасымалдағыштардың қозғалғыштығының өзгеруіне алып келеді. Бұл механизмдерге:

- Тасымалдағыштар шашырауы және жарықтандыру кезінде өзгерісі болатын зарядталған қоспалардың тығыздығы және қимасы.

- Поликристалдық материалдарда барьердің биіктігін және біріккен аймақтың енін фотокоздыру қысқартады.

- Тасымалдағыштар әр түрлі қозғалғыштықпен қозуы мүмкін.

Сонымен қатар, өмір сүру уақыты қозу жылдамдығына тәуелді болуынан қосымша қиындықтар туады. Егер τ_n өзгерісуі G^{-1} , онда $\Delta\sigma$ өзгерісі G^γ болады. Қозу жылдамдығының артуымен өмір сүру уақыты артуына $\gamma > 1$ сәйкес келеді. Бұл құбылыс супрасызықты фотоөткізгіштік деп аталады.

Фотоөткізгіштің фотокозу жылдамдығына тәуелділігімен өлшеу арқылы γ шамасы анықталады, және фотоөткізгіш процесі үшін сәйкес келетін модельді анықтау үшін қолданылады.

Оптикалық қасиеттері. Поликристалды жұқа қабаттың оптикалық қасиетін зерттеу оптикалық тыйым салынған аймақтың ені және сыну индексі есептеулеріне негіздеген. Поликристалды қабат тек қана түйін шекараларымен бөлінген көлемді идеал материалдан ғана тұрмайды, сонымен қатар, керексіз коспалардың дефектілерінен, стехиомериядан ауытқуымен, нүктелік дефектілерден тұрады. Оптикалық қасиеттер электрлік қасиеттерге қарағанда мұндай дефектілерге сезімталдығы төмендеу болып келеді [21].

Жартылай өткізгіш материалдың оптикалық тыйым салынған аймақтың ені материалдың жұтылу спекторынан анықталуы мүмкін. Электрондардың козуы үшін және валенттік аймақтан өткізгіш аймағына ауысуы үшін жеткілікті энергияға фотондар ие болғанда жұту коэффициентінің жылдам өсуі бақыланды. Аймақтан аймаққа ауысуы немесе экситонды ауысулар іргелі жұтылу деп аталады [22].

Кристалдық жартылай өткізгіштің іргесінде негізі екі типті тура және жанама ауысулар болады (1.3 сурет). Электрон және фотон өзара байланысумен екі тип байланысады, козудың нәтижесінде электрондардың валенттік аймақтан өткізгіштік аймағына ауысуы жүзеге асады. Егер электрон екі аймақта да бір толқынды векторға ие болса, онда ауысу тура деп аталады. Бірақ электрон бір уақытта әр түрлі аймақта бірдей импульске ие бола алмайды. Мұндай жағдайда электрон ауысуға қажетті импульс үшін фононмен байланысы болу керек және ауысу жанама деп аталады.

Тура ауысуда, егер барлық ауысулар рұқсат етілген болса, онда P_t ауысу фотон энергиясына тәуелді болмайды және жұтылу коэффициенті келісідей спектральды тәуелділікке ие болады;

$$\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1.4)$$

мұнда $A*$ функциясы жойылған кемтіктермен электронды масса болып табылады.

Кейбір материалдарда кванттық заңдылық $k = 0$ кездегі тура ауысуларға тыйым салады, бірақ оларға $k \neq 0$ кезде рұқсат береді. Сондықтан ауысулардың ықтималдылығы сызықтық түрде $(h\nu - E_g)$ бастап өседі, және жұтылу коэффициенті келесі теңдеумен беріледі:

$$\alpha(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (1.5)$$

1.3 сурет – Тура (а) және жанама (ә) ауысулар

Энергия мен импульстың өзгеруі болатындықтан жанама ауысулар үшін екі сатылы процесс қажет. Фотон өте аз импульске ие болғандықтан оның фононмен байланысуы керек. Импульске қажетті өзгерістерді бере алатын фонондар ғана қолданылады. Ондай фонондарға: бойлық және бұрыштық акустикалық фонондар жатады. Фонондардың E_p энергиямен ауысуы кезінде жұтылады немесе шығарылады. Әр жағдай үшін жұтылу коэффициенттері мынадай теңдеулермен анықталады сәйкесінше:

$$h\nu > E_g - E_p \text{ үшін } a_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT} - 1\right)} \quad (1.6)$$

$$h\nu > E_g + E_p \text{ үшін } a_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (1.7)$$

Екі процесте $h\nu > E_g + E_p$ кезінде мүмкін болатын болғандықтан жұтылу коэффициенті келісідей түрде жазылады:

$$\alpha(h\nu) = a_a(h\nu) + a_e(h\nu) \text{ үшін } h\nu > E_g + E_p \quad (1.8)$$

Қосымша жұтылу спекторында қосымша эффектiлер бақылануы мүмкін. Бұл эффектiлер өзінің тобына акцепторлі өткізгішті, донордың – валентті аймағын, және де акцептор-донорлы ауысуларды қосады, барлығы жұтылудың энергияның төмен жағында болады.

1.2 Жұқа қабатты кадмий селенидін алудың белгілі тәсілдері

CdSe қосылысының көлемді үлгілерін, монокристалдарын немесе қалың қаптамаларын алу үшін көптеген алу әдістері бар.

Жарықтың түрленуі жартылай өткізгіштердің жұқа қабатында, қалыңдығы 2-5 мкм, болатындығы теориялық және практикалық дәлелденуіне байланысты соңғы он жылда CdSe жұқа қабатын алу және оларды дайындау технологиясы дамып келеді [7].

Берілген әдеби шолуда CdSe жұқа қабатын алудың белгілі тәсілдері сипатталған.

Кадмий селениді жұқа қабатын әртүрлі химиялық және физика-химиялық әдістермен алады.

CdSe монокристаллдарын тасымалдаушы химиялық реакция жолымен жоғары температурада алынуы мүмкін екені белгілі [23]. Булану аймағында температура 1000°C, ал кристалдану аймағында 500 °C; тасымалдағыш заттың, йодтың 5 мг/см³ құрайды. Осы реакциялардың нәтижесінде вюрцит типіндегі гексагональды инелер түзіледі.

Өткізгіш шыны табақшаларында жұқа қабатты кадмий селенидін тұндырылған. РФА, СЭМ, UV-vis-NIR спектроскопия рефлекстермен/адсорбционды спектроскопия және ТЕР әдістерімен қабат үлгілермен сипатталады. Күйдірілген қабат үлгілері кубтық кристалдық құрылымымен кристалдық табиғатты көрсетеді. Қабат үлгілері тік өткізгіштік типін көрсетті, тыйым салынған ені шамамен 1,7 эВ болды. Қабат үлгісінің электрөткізгіштігі шамамен 10⁻⁶ (Ω·cm)⁻¹ құрады. Термо э.к.к. өлшеу өткізгіштіктің n-типін көрсетті [24].

Вакуумдық булану. CdSe жұқа қабаттары легирленген Си табақшаның әр түрлі температурасында вакуумдық булану әдісімен өсірілген. Рентген сәулелі дифракция анализі жақсырақ бағдар ретінде гексагональды құрылымды (002) көрсетеді. Қабаттың түйірінің өлшемін тұндыру температурасын өзгерту арқылы құбылып отырды. Түйірдің өлшемін азайту тыйым салынған аймақтың енінің сызықты емес 2,05-тен 2,22 эВ-қа дейін өзгеруіне алып келеді. Фотолюминесценция (ФЛ) және температура және түйір өлшемінің өзгеруімен спектральды эффектін өзгеруі зерртелді. ФЛ спекторларында 1,725 эВ-та эмиссия аймағының жақын бөлігі байқалды, экситонның шығарылуын бағалау 2,132 эВ-ты құрады, бұл өз кезегінде төмен температурада нанокристаллиттердің түзілуімен түсіндіріледі. Қабаттағы түйірлердің өлшеміне тәуелді ұстап тұру кезінде кванттық эффект байқалды [25].

Зерртеушілер [26] шыны табақшаларына вакуумдық буландыру арқылы қондырылған поликристалдық CdSe жұқа қабаттары үшін табақшаның қалыңдығын және температураның өзгеруіне байланысты оптикалық констатының өзгеруін терең қарастырды. Шыны және слюда бетіне қондырылған қабаттар үшін оптикалық тыйым салынған аймақтың еніне табақша табиғатының өзгерісін зерттеді. Слюда бетіне тұндырылған CdSe табақшасы үшін екі тік ауысулар біріншісі шамамен 1,67 эВ-та және екіншісі 1,99 эВ-та байқалды.

Авторлар [27] электрөткізгіштіктің өлшеу нәтижелеріне және Холл эффектiсiне сүйене отырып, 100-ден 80 °C-қа дейiнгi температура диапазонында вакуумдық буландырумен (табақшаның және буландырғыштың температура мәні, тұндыру жылдамдығын бақылай отырып) алынған CdSe қабаттарында 0 °C-тан жоғары температурада өткізгіштік энергияның ионизациясы 0,186 эВ болатын донорлы дәрежесі бар электрондорға негізделеді деген қорытындыға келді. 0 °C-тан төмен температурада араласқан аймақтағы өткізгіштік тән.

Вакуумдық буландыру арқылы CdSe жұқа қабаттарын тұндырдық, бастапқы материал ретінде лабораториялық синтезделген CdSe ұнтағы қолданылды. Табақшаның температурасы 30–200 °C диапазонында өзгерді.

Рентгендік дифракция зерттеулері жазықтықтық бағытта (002) бағытталған. СЭМ зерттеулері табақша температурасының жоғарлауымен түйір өлшемдері 1,9-дан 3,9 км-ге дейін өзгертіндігін көрсетті. Фотоөңдеуден кейін, 60 мВт/см² жарықтандыру кезінде энергия түзілуінің эффективтілігі 7,0% тең. Кванттық эффект 0,6 шыңы 720 нм толқын үшін алынған. Алдын ала зерттеулер ауданы (25 см²) үлкен қабаттарда П.Ә.К 5,9% болады [28].

Иондық қабаттың біртіндеп адсорбциялану әдісі (SILAR). Ғалымдар [29] бөлме температурасында және қоршаған ортаның орташа қысымында шыны табақшада CdSe жұқа қабатын дайындау үшін көп стадиялы иондық қабаттың біртіндеп адсорбциялану әдісін және екі компоненттің қабат арасындағы химиялық реакция (SILAR әдісі) қолданған. Олар сыну көрсеткішімен тыйым салынған энергетикалық аймақтың арасындағы тәуелділікті зерттеген. Сонымен қатар, олар қабат қалыңдығының CdSe жұқа қабатының құрылымына, морфологиясына, оптикалық және электрлік қасиеттеріне әсерін зерттеген.

Лазерлік абляция әдісі. Авторлар [30] лазерлік абляция әдісімен CdSe жұқа қабатын индиймен легирлеудің олардың құрылымына және оптикалық қасиетіне әсерін байқады. Сонымен қатар индий концентрациясының артуымен жұту спектрында тыйым салынған аймақтың және аймақтың соңының тарылуын бақылапты. Батыру әдісімен шыны табақша бетіне қондырылған кадмий селениді жұқа табақшаларының құрылымына, оптикалық, микроскоптық, электрлік қасиетіне ауа атмосферасында күйдірудің әсерін авторлар [31] анықтады. Осы қабаттардың оптикалық қасиеттері 1,82–1,55 эВ кезінде аймақтың тік ауысулары байқалады.

Буландыру және бірлесіп буландыру. Зерттеушілер [32, 33] CdSe қабатын буландыру арқылы және бірлесіп буландыру арқылы Cd және Se алды. Екі жағдайда да жүйені жүйені 10⁻⁶ торр қысымға дейін сығу арқылы тантал немесе вольфрам қайықшаға материалды салды. Сонымен бірге, қалыңдығы 0,5–2 мм CdSe жұқа қабатын таза (99,9%) титан табақшаларында немесе қорғасын оксидімен қапталған шыныда тұндырды. Күн сәулесінің конверсиясының эффективтілігі 5% құрады [32].

Спрей пиролиз. Ғалымдар [33] кадмий халькогенидін ыстық табақшаға тиомочевина сулы ертіндісімен кадмий тұзын тозандату әдісімен алған. Сол әдісті басқа ғалымдар [34–36] кадмий селениді жұқа қабатын алу үшін

бейімдеген. Мысалы, поликристалдық CdSe жұқа қабатын алу үшін CdCl_2 және N, N – диметил – селен – мочеви́на сулы ертіндісін ыстық өткізгіш шыныға немесе алтын қабатына (320 °C-та ұсталған) [34] немесе титан табақшасы бетіне (235 °C-та) [35, 36] тозаңдату әдісімен алынған. Гидролиз нәтижесінде гидроселенид иондары (HSe) алынды. Бұл иондар қыздырылған табақшада кадмий иондарымен қосылып CdSe түзеді. Электрохимиялық ұяшықта күн сәулесінің түрленуінің эффективтілігі 5,2% [35], және 6,4%-ға [37] тең.

Авторлар натрий селенсульфатын селеннің көзі ретінде қолдану арқылы тозаңдату пиролиз әдісімен кеуекті CdSe қабатын дайындаған. Тұнбаның меншікті бетімен кеуектілігі натрий сульфатын жанама өнім ретінде еріту арқылы арттырылған. Олар сонымен қатар p-CdSe фотоанод және сенсбилизатор ретінде рөл атқаратындығын көрсеткен.

Зерттеушілер [39] CdSe жұқа қабатын әр түрлі температурада қыздырылған шыны табақшасында тозаңдату және пиролиз арқылы дайындаған. Сапасы жақсы қабат алу үшін Cd және Se прекурсорлары бар сулы ертінділер қолданылған. Жақсы құрылымымен, композициялық құрамымен, оптикалық және электрлік қасиеттерімен стехиометриялыққа жуық қабаттарды табақшаның температурасы 300 °C-та ала алуымыз мүмкін. РФА анализі бойынша зерттеулер қабаттардың гексагональды кристалдық құрылымымен поликристалдық сипаттамасы табақшаның температурасына тәуелді емес екендігін көрсетті. Электронды сканирлеуші микроскоп әдісі бойынша зерттеулер түйіндердің өлшемі 100 мм-ден аздау қабаттың біркелкі тұнғандығын көрсетті.

Суспензияны дайындау және қондыру. Авторлар [5] суспензияны алу үшін кадмий селенидін сәйкес келетін флюстеуші заттың (ZnCl_2) ұнтағымен қоспасын суда ұсақталған. Бояу титан табақшасында 650–670 °C температурада, 40 минут аралығында, аргон атмосферасында қақтаумен жүргізілген. Күн сәулесінің эффективтілігінің конверсиясы 8%-ға дейін жеткізілген. Басқа авторлар [37] осы қоспаға ионогенді емес жуғыш заттар қосқан және әр түрлі табақшалар қатарын (титан, хром, молибден, қалайы оксиді, графит, шыны тәріздес көміртекті) зерттеген. Олар қабатты ұзақ жоғары температурада қақтағанда бетінің қабыршықтанатынын анықтаған және 400–500 °C-та ауада 30–60 минут ішінде термиялық өңдеу жүргізген. Күн энергиясының түрленуінің жоғарырақ эффективтілігі хром табақшасында 6,3% құрады.

Электрофоретикалық тұндыру. Ғалымдар [40] суспензияны пропиленкарбонаттағы CdSe ұнтақтан ультрадыбыстық вибрациялауды қолдану арқылы дайындаған, және жартылай өткізгіш бөлшектерін қарсы платина электродымен табақша арасына тұрақты ток бере отырып, шыны/қалайы оксиді пластинасына тұндырған. $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ электролиттағы PEC үшін түрлендірудің 2% эффективтілігі байқалды.

Химиялық тұндыру әдісі (CVD). Зерттеушілер [41] $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2-}$ комплекс түріндегі кадмий ионымен селенид ионы арасындағы реакцияны қолданған. Жұқа қабаттың қалыптасуы CdSe тұнбасының түзілуімен қатар жүреді. Селен

прекурсорымен кадмий катиондары үшін аммиак болып табылатын комплекс түзуші агент тепе-теңдікте тұратын иондардың баяу генерациясы кезінде тұндыру бақыланды. Қабат титанда және тот баспайтын болат бетінде тұндырылды. Полисульфид/сульфидті тотығу-тотықсыздандыру жұбы ретінде қолданғанда, түрлендірудің эффективтілігі 6,8% жетті.

Авторлар [42] химиялық тұндырылған CdSe жұқа қабатының құрылымын оптикалық және электрлік қасиеттерін зерттеді. Рентген сәулелері дифракциясы көмегімен жасалған анализ қабат үлгісінің кубтық құрылымда кристалданатынын және күн сәулесінің түрленуі үшін оптимальды болып табылатын энергияның оптикалық тыйым салынған аймағының ені 1,7 эВ-қа ие.

Зерттеушілер [43] шыны табақшасына химиялық тұндыру әдісімен қондырылған кадмий селениді жұқа қабаттарының құрылымына, оптикалық және электрлік қасиеттеріне азот атмосферасында күйдірудің әсерін зерттеді. Олар жаңа тұндырылған CdSe жұқа қабаттары нанокристаллдық кубтық фазада оптикалық тыйым салынған аймақтың 1,93 эВ енімен өсетінін байқады.

Ғалымдар шыны табақшасында, бөлме температурасында кадмий селенидін химиялық тұндыру әдісімен алды және сулы негіздік ертіндісі ортасында, бөлме температурасында тұндырылған CdSe жұқа қабаттарының кубтық фазада нонокристаллдық өлшемдерімен, тыйым салынған аймақтың ені 2,3 эВ және меншікті электрлік кедергісі 106 Ом·см ретімен өсетінін көрсетеді. Термиялық күйдіру кристаллиттердің өсінуіне алып келеді және мета тұрақты нанокристалды кубтық (мырыш алдамшысы типті) фазадан тұрақты поликристалды гексагональды (вюрцит) фазасына өзгертетін қайта кристалдану процесіне мүмкіндік туғызады. Ауа атмосферасында күйдіру кристаллитердің өлшемін 45 Å-ден 180 Å-ге дейін артады, бұл өз кезегінде меншікті электрлік кедергінің азаюына алып келеді.

Авторлар [42] селеннің көзі ретінде улы емес натрий селенсульфаты ертіндісін қолдана отырып, кадмий селениді жұқа қабатын алудың химиялық тұндырудың әдістемесін жасап шығарды. Табақшаның температурасы 300-ден 500 °C диапазонында құбылтылып отырды. Рентген дифракциясы (РФА) нәтижелері гексагональ құрылымды бір фазалы CdSe тұнбасының бар екендігін көрсетті. Тұндырылған қабаттың табақшаның температурасына тәуелділікте 10–120 мОм·см диапазонында меншікті кедергісі орнатылды. Тыйым салынған аймақтың ені 1,65 эВ оптикалық жұтылудан және спектральды сигналды өлшеу нәтижиелерінен алынды.

Ғалымдар [46] химиялық тұндыру әдісімен CdSe жұқа қабатын шыны табақшасында алды. Олар CdSe жұқа қабатын тұндыру үшін Cd^{2+} және Se^{2-} иондарының көзі ретінде кадмий хлоридін және натрий селенсульфатын қолданды. CdSe жұқа қабатын синтездегенде малейн қышқылы комплекс түзуші агент ретінде қолданылды. Рентген сәулелі дифракция анализі қабаттардың кубтық құрылымды екенін көрсетті. Энергияның 1,7 эВ тыйым салынған оптикалық ені орнатылды.

Түйіршіктерді қақтау. Авторлар [47], басқа зерттеушілер [48], CdSe ұнтақтарын түйіршеке дейін тығыздап, кейін сол түйіршектерді 540 °C [42]

немесе 1000 °C [47] температурада ауа температурасында қақтады. Полисульфидті тотығу-тоықсыздану жүйеде түрленудің эффективтілігі 5,1% [47] құрайды. Басқа әдістерге қарағанда бұл әдісті кең масштабты қолдану тиімсіз.

Термиялық буландыру. Бұл зерттеулерде легирленбеген және легирленген CdSe жұқа қабатты жартылай өткізгіштер суық шыны табақшада термиялық буландыру арқылы алынды. Қабаттың құрылымы және электрлік қасиеттері X-ray, ЭСМ әдістерімен электрөткізгіштікпен және Холл өлшемдерінің температураға тәуелділіктері өлшенді. Рентген құрылымды (X-ray) анализ (002) бағыттағы жазықтықты көрсетті. X-ray, СЭМ анализ нәтижелері қоспа қосқанда түйіршік өлшемдерінің 26-дан 29 нм дейін үлкейетіндігін көрсетілді. Легирлеу кезінде өткізгіштің өлшемдері төрт қатарға өсетіндігі байқалды. Тыйым салынған аймақтың енінің энергиясы фотоөткізгіштік өлшеулерінің нәтижесімен есептеледі және жұтылған спектр нәтижесімен салыстырылады [49]. CdSe жұқа қабаттары тазаланған шыны табақшаларында тиісті жағдайда термиялық буландыру әдісімен тұндырылды. Буландыру кезінде қысым 10^{-5} торр. дәрежесінде болды. Кристалдық құрылымы және тордың параметрлері РФА әдісімен анықталды. Қабаттың вюртцит құрылымы бар поликристалды екендігі белгілі болды. Бұл қабаттардың оптикалық тыйым салынған аймағы және фонон энергиясы UV-vis-NIR спектроскопта 200–3200 нм диапазонында анықталды. Оптикалық қасиеті тыйым салынған аймақтың ені 1,72 эВ-ке тең екендігі дәлелденді. Фонон энергиясының мәні CdSe қосылысында 4 мЭВ-тан 22 мЭВ-қа дейін өзгереді. Жұту және шағылу параметрлерінің өзгеруі бірдей тенденцияда, бірақ жұтудың шамасы шағылу қарағанда артығырақ [50].

Батыру әдісі. Кадмий селен жұқа қабаттары батыру әдісімен тұндырылды. Кадмий сульфаты және натрий селенсульфаты иондардың, яғни, сәйкесінше Cd^{2+} және Se^{2-} , көзі ретінде қолданылды. Үш хлорлы сірке қышқылы комплекс түзуші агент ретінде қолданылды. CdSe жұқа қабатын тұндыру үшін концентрация, рН сияқты препаративті параметрлері оңтайландырылды. CdSe жұқа қабаттары айнадай шағыласатын және қызыл түсті болды. Қабаттар құрылымдық, оптикалық, морфологиясы және электрлік қасиеттері бойынша сипатталды. Электронды-микроскоптық шыны табақшасында түсірілген кескіндері CdSe жұқа қабатының тегіс, біркелкі жабынды екені анықталды. Оптикалық анализ CdSe қабатының 2,10 эВ оптикалық энергияны көрсетті. Бөлме температурасындағы электрөткізгіштігі $10^{-7} (\Omega \cdot \text{см})^{-1}$ ие болды [51].

Авторлар [46] поликристалдық кадмий селен жұқа қабатын алу үшін батыру әдісін қолданған. Прекурсор – ерітінді құрамында кадмий сульфаты, натрий селенсульфаты және комплекс түзуші агент ретінде малейн қышқылы бар. Тұндырылған қабаттарға әр түрлі зерттеу әдістері жүргізілген. Тұндырылған үлгінің кристалдық фазасы вюртциттің гексагональды құрылымына сәйкес келді. Құрамның зерттеулері Cd:Se қатынасы 1:1-ге жақын, тыйым салынған аймақтың тік оптикалық энергиясы 1,90 эВ-қа тең екендігі анықталды.

Өлшемдері $\sim 3\text{--}4$ нм болатын CdSe нанокристалдары ыстық инъекция әдісімен синтезделді. Синтезделген CdSe нанобөлшектерінің морфологиясына және оптоэлектрондық қасиеттеріне ауада немесе N_2 атмосферасында жылы күйдіру әсер ететіндігі байқалды. CdSe нанобөлшектері 350°C -та ауада күйдіру фазаның нанокристалды кубтық сфалериттен (мырыштық сфалерит, $\beta\text{-CdSe}$) энергия ($\text{Cd } 3d_{5/2}$ шыңында) байланысымен гексагональды (вюрцит, $\alpha\text{-CdSe}$) құрылымға түрленуі тыйым салынған аймақтың ені $0,70$ эВ-қа өзгеруімен жүреді. Ауа атмосферасында күйдірілген және азот атмосферасында күйдірілген CdSe нанобөлшектерінің арасында морфологиясы және оптоэлектрондық қасиеттері бойынша айырмашылықтары орнатылды. Ауа атмосферасында немесе N_2 -атмосферада 250 және 350°C -та күйдіруден кейін фотолюминесцентті эмиссия қарқындылығы артты, сәйкесінше, CdSe нанокристалдарының кристалдануы жақсарады және беттік сипаттамалары баяулайды.

Ұзындығы ~ 700 нм болатын стехиометриялық CdSe (NTs) нанотүтікшелер анодты алюминий оксидті мембранада бір сатылы электрохимиялық әдіспен алынған. Циклді вольтамперметрия әдісі кеуекті анодты алюминий оксидін электрод ретінде және Cd^{2+} пен SeO_2 иондары бар электрохимиялық ваннаны қолданылды. Раман спектроскопы нанокұрылымды CdSe шыңдарын көрсеткенде, дайындалған (NTs) РФА анализінде CdSe кубтық құрылымына идентифирленді. CdSe NTs қалыптасуы барысында компоненттердің стехиометриялық қатынасы EDX анализ көмегімен жасалды және анализ нәтижесі Cd:Se орташа атомдық пайызы ~ 0.93 құрады. Фотоэлектрохимиялық өлшеулер CdSe NTs тік тыйым салынған енімен $1,75$ эВ-қа жарыққа сезімталды материал екендігі және n-типті өткізгіштікті көрсетті [53].

Зерттеушілер [54] pH-тың және табақшаның химиялық құрамына әсерін, оптикалық қасиеттерін және кристалдануын анықтаған. Осы зерттеушілер нанокристалды кадмий селен жұқа қабатын титан және қалайы және индий оксидімен қапталған шыны бетіне, CdSO_4 және pH $2,5$ H_2SeO_3 электролитінде, 298°K температурада электродинамикалық тұндыру әдісін қолданды. Эксперименттік нәтижелер түйіннің ең аз өлшемімен тегіс, біртекті CdSe беті алынды және pH $2,5$ электролитті гальваникалық тұндыру үшін жарықтың максималды жұтылуы болды.

1.3 Кадмий селенидін электротұндыру

Авторлар [55] электрохимиялық әдіспен синтезделген CdSe жұқа қабатының микроқұрылымына және оптикалық қасиеттеріне электролиттің pH-ның әсерін зерттеді. Тыйым салынған аймақтың ені электролиздік ваннадағы pH-қа тәуелділікпен $1,87$ эВ-тан $2,04$ эВ-қа дейінгі диапазонда өзгереді. PL спектрі PL пик жағдайында көк түсті ығысуды көрсетеді және pH $2,70$ тұндырылған қабатта қарқындылықтың төмендеуі байқалады.

Ғалымдар [56] CdSe жұқа қабатын алуды оңтайландыру үшін қабаттардың электрохимиялық атомдық эпикасия (EC-ALE) әдісін қолдануға болатынын айтқан. Рентген дифракциялық әдіспен қабаттың құрылымы

мырыш алдамшысы (111) бағытта болған. Қабаттың қалыңдығы эллипсометрия көмегімен 70 нм құрайтынын анықтаған.

Зерттеушілер [57] кадмий сульфидін жұқа қабатын дайындау үшін анодты электротұндыруды қолданды: анод ретінде кадмий өзегі және қарсы электрод (катод) ретінде платиналы немесе көміртекті өзек қолдана отырып, құрамында S^{2-} бар сілтілі элетролиыи электролизге ұшыратты.

Кадмий сульфидінің жұқа қабаты анодта түзіледі.

Жоғарыдағы зерттеуге ұқсас түрде [47] жұмыста құрамында (КОН ертіндісін H_2Se қышқылымен күйдіру арқылы алған) 1М K_2Se /1М КОН бар элетролитті қолдана отырып, поликристалдық $CdSe$ жұқа қабатын дайындаған.

Алайда, мұндай жартылай өткізгіш қабатының өсуі қабат арасынан иондарды тасымалдау қиын болғандықтан шектеулі болды. Кадмий селенидінің [47] жұмыста көрсетілген анодтық түзілуінің эффективтілігі төмен болды, бар болғаны 0,6%-ды құрады. Мұның себебі, кадмий селениді қабатының қалыңдығы шектеулі болғандықтан жұқа қабат түзеді, ал тым жұқа қабат түскен жарықты жұта алмайды. Керісінше, электрондар электрод/ерітінді беті арқылы тасымалдағандықтан катодтық тұндыру қабат қалыңдығын шектемейді. Электролитте кадмий және селен қосылыстарының иондары (мысалы, күшті қышқылда SeO_2 еруі нәтижесін түзілетін селенді қышқыл) бар, ол иондар катодта тотықсызданып, табақшада жартылай өткізгіштікті тұндырады.

Дегенмен, электролиз Cd және Se элементтік тұнуына алып келуі мүмкін, мұндай жағдайды болдырмау керек. Элементтік реакция (жақшада стандартты электродты потенциал көрсетілген):

Ғалымдар [58] $CdSO_4$ және H_3CO_4 қышқылданған SeO_2 ертінділерін электролиздеу арқылы платина және мыс электродтарында $CdSe$ жұқа қабатын дайындадық. Олар қабаттардың жартылай өткізгіштік қасиетке ($Cd:Se$ қатынасына байланысты n немесе p типке) ие екендігін анықтады.

Авторлар [59] $CdSe$ поликристалдық қабатын фотоэлектрохимиялық ұяшықта зерттеді. Олар полисульфидті тотығу – тотықсыздану жұптарын пайдаланды. Кейін басқа авторлар [60] $CdSe$ немесе Cd (Se , Te) қабаттарын электролитке беттік активті реагент тритон X-100 қосып, сонымен қатар, алынған қабатты термиялық өңдеуге (күйдіруге) ұшыратып, алдыңғы әдіске ұқсас әдіспен алды. Күн энергиясының түрленуінің эффективті мәні 4%, ал

бірнеше электродтармен шамамен 5%-ға жеткен. Беттік құрылым мен ұяшық эффективділігі арасында тура корреляция анықталмады.

Зерттеушілер [61] селенді қышқылдың (20) реакция бойынша айналған дисктік электродта (RDE) және сақинасы бар айналатын электродта (RRDE) электрохимиялық әдіспен тотықсызданған. Олар (13) реакциядан басталатын екі сатылы реакцияны ұсынды

содан кейін диспропорционирленеді:

Cd^{2+} ионы бар болғанда CdSe қабаты (құрамында Se элементі болуы мүмкін) катодта тұнады:

Авторлар CdSe жұқа қабатын – 600 мВ потенциалында 30 минут аралығында әр түрлі титан, алтын және көміртек табақшаларында 1 М H_2SO_4 ертіндісі құрамындығы 0,1 М CdSO_4 ертіндіні қолдана отырып тұндырды. Токты 5–10 мА/см² ұстап тұру үшін H_2SeO_3 концентрациясы өзгертіледі. H_2SeO_3 , >5 мМ жоғары концентрациясы үшін (15) реакция, селеннің тұнуы болатын (14) реакциямен таласа алмайды. Себебі (14) реакцияда изолициялайтын Se қабатының түзілуі әрі қарай қабатта селеннің тұнуы болмайды және қабаттың жартылай өткізгіштік қасиетіне деструктивті түрде әсер етеді. Осындай ерекшеліктері үшін, әсіресе, пленкадағы артық селен булану үшін күйдірудің маңызды фактор екенін көрсетеді.

Егер селеннің қатар тұнуы, яғни диспропорциялану реакциясынан (14) құтылу мүмкін болғанда, булану сатысы керек болмайтын еді. Диспропорциялану реакциясынан құтылу үшін [62] жұмыста селенсульфитті SeSO_3^{2-} (селенсульфит қышқалмен + IV тотығу дәрежесімен салытырғанда мұнда селеннің тотығу дәрежесі – II) қолданған. Төмендегі реакция бойынша сілтілік ортада (pH = 10) селеннің еруі арқылы селенсульфит дайындалады:

Cd^{2+} ионымен реакцияға түсетін селенидтің бос иондары электрохимиялық жолмен түзіледі

RDE зерттеулерінен (9) реакция үшін стандартты тотықтырғыш потенциалы – 1 В деп бағалануы мүмкін, бұл Cd^{2+}/Cd үшін E° қарағанда әлдеқайда төмен (-0,64 В SCE). Егер бос Cd^{2+} концентрациясы төмен болмаса, онда элементтік Cd түзіле алады, мысалы, кадмий – ЭДТА комплексі көмегімен алуға болады.

Алтын, кадмий немесе титанға қондырылған қабаттар арасында нақты айырмақшылықтар анықталмаған. Әдеттегідей, титанды қолданбас бұрын оның бетін ацетонмен майсыздандырылған және 5% HF өңделген. Қабаттар 5 mM Na_2SeSO_3 , 0,1 M Na_2SeSO_3 , 0,2 M CdSO_4 және 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4^{+}$ (1:1) буфердегі 0,2 M ЭДТА ертінділерінен алынған. Қабаттың қалыңдығы 1,5–1,2 μm болу үшін электролизді $E = -1,1$ -ден $-1,2$ В-қа дейін болды және 1–4 сағат аралығында жүргізілді.

Электродтарды ұяшықта 1 M Na_2S_2 / 1 M NaOH/0,07 M Se ертіндісі және көміртекті қарсы электрод көмегімен зерттеді. Титан бетіне қондырылған кейбір электродтарды 600 °C-та 10 минут аралығында аргон атмосферасында күйдірген. Бұл электродтар ешқандайда өнімділігін жақсарғанын көрсетпейді, артық селен бар қабаттан еш айырмашылығы жоқ.

Авторлар [63] CdSe титан немесе никель бетіне қондырған. Тұндырылмас бұрын табақшаларды спиртпен майсыздандырып және өңдеу арқылы дайындаған. Электролиз ваннасына HCl, CdCl_2 және SeO_2 , (концентрациясы көрсетілмеген) сулы ертінділерін құйылған. Катод және қарсы электрод (көміртекті электрод) арасындағы потенциал токты және SeO_2 концентрациясын өзгерту арқылы реттеліп отырылды. Тұндырудан кейін кейбір электродтар 2 сағат аралығында 460 °C-та әр түрлі атмосферада (азот, аргон және ауа) күйдірілген. Күйдіру қысқа тұйықталу тогын және бос жүріс кернеуін жақсартады, ал фотоэлектрохимиялық ұяшық эффективтілігі 0,55%-дан 3,1%-ға көтеріледі. Сонымен қатар, спектральды сигналдың қозғаласын алып келеді, ол өз кезегінде материалдың аморфты фазадан кристалды фазаға ауысын түсіндіреді. Күйдірудің атмосферасын таңдау ұяшықтың өнімділігіне әсер етпейді. Ұяшықта оттектен бос, құрамында 1 M S, 0,5M Na_2S және 1M NaOH бар электролитті қолданған. Электродтарды қолданбас бұрын 4:1 HCl/ HNO_3 қышқыл қоспасымен 10 секундтай өңдеп, содан соң дистилденген сумен жуып, қайтадан 10% KCN ертіндісімен 30 секундтай өңдеп, соңында дисстиленген сумен шайған. Бұл өңдеу процедурасы қысқа тұйықталу тогын және ашық тізбек кернеуін арттыруға мүмкіндік жасады, алайда толтыру коэффициентін азайтты, соның нәтижесінде ұяшықтың эффективтілігінің аздаған жақсаруы алынды.

Фотоэлектрохимиялық ұяшықтың эффективтілігіне электротұндыру потенциалы мен CdSe тұнбасын күйдірудің әсерін ғалымдар [64] зерттеді. Титан табақшалары қолданылмас бұрын жұқа егеуқұм қағазымен өңделген және ультрадыбыстық ваннада дихлорметанмен, ацетонмен және изопропил спиртімен майсыздандырылған. Электротұндыру ваннасында 0,1 M CdCl_2 , 0,5 M HCl және 1 mM SeO_2 ертінділері болды. Потенциостатикалық электротұндыруды бақылауды қарсы электрод ретінде графит пластинасы қолданылған үш электродты ұяшықта жүргізілді. Тұндырудан кейін

кабаттарды дисстиленденген сумен шайып, кептіріп, ауада 430 °C-та күйдірді. Одан соң электродтарды сұйытылған патша сұйықтығы ертіндісімен бірнеше секунд өңдеген. Тұндырудың оптимальды потенциалы -0,465 В-та орындалды. СоS қарсы электрод ретінде қолданған полисульфидтердің су жүйесінде ұяшықтың эффективтілігі 4,25% құрады. Сонымен қатар қышқылдармен 2 секундтан артық өңдеу ұяшықтың өнімділігіне әсер етпейтіндігі анықталды.

CdSe электротұндыру [65] ғалымдармен зерттелді. Ti табақшаларын жуып, майсыздандырып, 50% HF өңдеген, 240 егеуқұм қағазымен тегістеген, соңында таза сумен жуылды. Электротұндыру гальваностатикалық режимде 6 мА/см² ток тығыздығында 0,03 М SeO₂, 0,1 М CdSO₄ және 0,5 М H₂SO₄ ертінділерінен тұратын электролитте жүргізген. Анод ретінде көміртекті электрод қолданылды. Тұндырудан кейін CdSe қабаттарын 750 °C-та 40 минут аргон атмосферасында және 5 минут ауада күйдірген. Электродты қолданбас бұрын HCl:HNO₃:H₂O = 3:1:12 ертіндісімен өңдеген, 10% KCN және деионизерленген суда жуылған. Қарама-қарсы торлы Ni электродында полисульфид ертіндісінде П.Ә.К 4,5–5,5% аралығында болды.

Жоғарыдағы айтылған электролитке ұқсас, бірақ SeO₂ (0,1 М) концентрациясы аса жоғары электролит Ti табақшасында тұндыру үшін [66] жұмыста қолданылды. Суыту жылдамдығы әр түрлі үлгілер үшін күйдіруден кейінгі фотосипаттамаларының айырмашылықтары анық көрінеді. Баяу суыту (7 мин⁻¹) элетродттың толтыру факторы FF = 0,68 және эффективтілігі $\eta = 7,49\%$ болды, ал суытудың жоғары жылдамдығында (80⁰ мин⁻¹) $F = 0,29$, $\eta = 0,30\%$ болды. Ешқандай түсініктеме берілмеді.

Элементтік селенді қатар тұндыру кезіндегі (5) және (6) реакция нәтижесіндегі проблемаларды шешу үшін құрамында жоғары концентрациялы цианид иондары бар ертінділер қолдануға болады [67] жұмыста көрсетілгендей:

кезекті химиялық реакциямен аяқталды.

Тұндыру процедурасы алдында 5% HF 15 секунд бойы ертіндімен өңделген, тегістелген, майсыздандырылған және (концентрленген HNO₃) тазаланған Ti табақшасында тотықсыздандыру және тұндыру жүргізілді. Көміртекті өзек қарсы электрод ретінде қолданылды және кадмий селенидін хлор күмісті электродқа байланысты -1,1 В потенциалда 1–3 сағатта 2 мМ KSeCN, 1 М KCN, 0,3 М ЭДТА және 0,3 М CdCl₂ ертінділерінде тұндырды. Атом-адсорбциялы спектрофотометрия әдісімен анализ жасаған қабаттар стехиометриялық құрамды көрсетті, яғни қабат құрамында элементтік Se

немесе Cd жоқ екендігін көрсетті. Алайда, фотоконверсия тиімділігі көп болмды, тек 0,2% құрады, күйдірудің және өндеудің әсері жайлы мәлімет жоқ.

Авторлар [68] электротұндырудың электрохимиялық ваннасында кадмий ионы комплекс түзушісі ретінде нитрилтриацетатты және селенсульфит иондарын пайдаланған. Титан электроды егеуқұм қағазымен тегістеген, сосын хром қышқылында 90 °C-та 3 минуттай өңделген, одан кейін қайтадан 1 M NaOH ертіндісімен 80 °C-та 3 минуттай өңделген, соңында сумен жуылған және кептірілген. Металдық кадмий – анод. Екі электрод арасында тұрақты 0,3В потенциал сақталынып тұрды. Электролизді 1 сағат жүргізу қалыңдығы 1,3–1,6 мм қабат алуды қамтамасыз етті. Қабаттар 30 минуттай 500 °C-та күйдірілді. Күйдірілген бетті алдын ала 1 M NaCN ертіндісіне салып алып және 1 M ZnCl₂ өндегеннен кейін 9M HCl ертіндісімен өңделді. PEC ұяшық 1:1:1 молярлық қатынастағы Na₂S:S:NaOH ертіндісінен тұрды. Қарсы электрод Cu₂S қапталған латунды тордан тұрды. Эффективтілік 5,5%, ал толтыру коэффициенті – 0.4 құрады.

Зерттеушілер [69] алдыңғы жұмыстағы электролиттің электротұндыру потенциалының өзгеруі нәтижелері жүйелі зерттеді. Титан электроды егеуқұм қағазымен тазалынды, 10% HF ертіндісінде өңделген. Электротұндыру ваннасының ертіндісі селеносульфит анионынан, кадмий ионының нитрилтриацетатты күрделі комплексінен тұрады. Электротұндыру потенциостатикалық режимде әр түрлі потенциалда (-950 мВ – -1300 мВ) шыны көміртекті анодпен және салыстырмалы электрод ретінде күміс-хлорлы электродтан тұратын екі бөлікті ұяшықта жүргізілді. Күйдіру ауа атмосферасында екі кезеңде: бірінші 200–300 °C-та 30 минуттай, 500–600 °C-та 5–20 минуттай жүргізілді. Фотоөткізгіштікті өлшемес бұрын 0,1 M HCl, содан кейін 1 M NaCN және 1 M ZnCl₂ ертінділермен өндеген, әр процедурадан кейін сумен шайылды. PEC ұяшығы Cu₂S қапталған латун тордан (катодтан), полисульфид ертіндісінен және CdSe фотоанодынан тұрады. Қабат 0,7-ден 5 мм дейінгі қалыңдығы үшін түрленудің эффективтілігі сәйкесінше 5.4%-дан 7,2%-ға дейін құраған, ал одан аз түрлену қалыңдыққа байланысты болды. Күйдірудің атмосферасы қабатқа үлкен эффект беретіні анықталды, азотта күйдірілген қабаттар ауада күйдірілген қабаттарға қараған эффективтілігі төмен болды (сәйкесінше 2.6% және 7,2%).

Авторлар [70] электротұндыруды бір циклдің орнына үш циклде жүргізген. Кадмий селениді қабатын тегістелген никель катодында 0,3 M CdSO₄, 0,9 mM SeO₂ және 15 mM этилендиаминтетра сірке қышқылынан тұратын электролитте тұндырылған. Циклдер арасында CdSe қабатын 340 °C-та ауада күйдірген, содан кейін кішкене анодты токты қолдана отырып өндеген. Бір циклден тұратын CdSe қабатына қарағанда үш циклден алынған CdSe қабаты үшін күн ұяшығының сипаттамалары толтыру коэффициенті 0,38 ден 0,45-ке және түрлендіру эффективтілігі 3,5% тен 5%-ға жақсарған. Бұл жақсарулардың бір себебі біртіндеп тұндыру кезінде микрокемтіктер болмайды. Көп сатылы процедура беттің морфологиясын жақсартады және түйін өлшемі артады.

Ғалымдар [71] сусыз ортадағы (диэтиленгликоль және пропиленкарбонат) электротұндыруды зерттеді. Кадмий селениді жұқа қабаты алдын ала егеуқұм қағазымен тегістелген және концентрленген NaOH ыстық ертіндісімен 5 минут баяу титан табақшасында тұндырылған. Диэтиленгликольден алынған кабаттар жақсы болды және Cu_2S қарсы электроды бар сулы ертіндісінде фотоұяшықтың эффективтілігі 4,2%-ды құрады. Кадмий селенидін электротұндырудың басқа әдісі [72] жұмыста көрсетілген, онда кадмий және селенің көздері ретінде, сәйкесінше балқытылған $\text{LiCl} - \text{KCl}$; CdCl_2 және Na_2SeO_3 ертінділері пайдаланылды. Электролизді жұмыс электроды ретінде графитпен үш электродты ұяшықты қолдана отырып 450 °C-та потенсиостатикалық режимде жүргізілген. Тұнбалардың фотоэлектрохимиялық сипаттамасы жаман емес сульфид/ полисульфид сулы ертіндісі жүйесінде түрленудің эффективтілігі 6,1% құрады.

Фотоэлектрохимиялық ұяшықта қолдану үшін кадмий селениді жұқа қабатын алудың басқа әдістерінен басым әдіс катодық электротұндыру болып табылады, және бұл әдіс – күн энергиясының түрленуінде кең ауқымды практикалық қолданылуы үшін кеңейтілуі мүмкін болатын әдістердің бірі.

CdSe гальваностатикалық немесе потенциостатикалық жағдайындағы катодтық электротұндырудың көптеген жарияланымдары бар. Олардың эксперименттерінде айырмашылықтар болғанымен, олардың күн энергиясы түрленуінің эффективтілігінде және толтыру коэффициенттерінде айырмашылықтары көп емес.

Электротұндыруды Cd электродын оң полюс ретінде және Cd^{2+} жоғары концентрациясын қолдана отырып өздігінен жүретін темодинамикалық процесс ретінде (яғни гальваникалық ұяшық сияқты) жүргізудің мүмкіндігі [62] жұмыста айтылып өтілген.

1.4 Фотоэлектрохимиялық ұяшықтың жұмыс істеу принципі

Фотоэлектрохимиялық ұяшықтар жарық энергияларын электрлік энергияға түрлендіру үшін қолданылды. Фотоэлектрохимиялық ұяшықтар Шоттки барьері бар жартылай өткізгіш/металл ұяшықтарымен бірдей функцияға ие. Күн энергиясын фотоэлектрохимиялық түрлендірудің жұмыс істеу принципі, зарядтардың генерациясы, зарядтардың бөлінуі және олардың жарықтың әсерінен фаза аралық ауысуы сияқты процестерден тұрады. Ол келесідей жолмен жүзеге асады: n-типті жартылай өткізгіште екі шекараға бөліну болады: біріншісі кеңістіктік заряд қабаты және қалғаны жалпы көлем. Осы шекаралар арасында электр өрісімен кемтіктердің (оң зарядтар) жартылай өткізгіштің бетіне өтуі жүреді, ал электрондар, керісінше, жартылай өткізгіштің көлеміне қарай жылжиды. Мұндай жағдайда, жартылай өткізгіштікті n-типті өткізгіштікке бөле отырып, жарық энергиясының түрленуі үшін жартылай өткізгіштің маңызды функциясы болып табылатын зарядтарды бөлеміз. Электрохимиялық реакцияның өтуі салдарынан жартылай өткізгіш/электролит бөліктерінің бетінде кемтіктер жартылай өткізгіштіктің бетін ұстап тұрады, ал кеңістіктік зарядтың ішкі аймағында концентрацияның градиентінің әсерінен кемтіктердің диффузиясы және рекомбинациясы бірдей

уақытта жүреді. Осылайша, әртүрлі факторлардың әсеріне кемтіктер жартылай өткізгіштің бетіне жайылады, электродтың бетіне жетеді және тотықтырғыш процеске қатысады. Ал электрондар ішкі тізбекте қарама-қарсы электрод бағытында жылжиды және тотықсыздандырғыш процеске қатысады [73–78].

Жартылай өткізгіштіктің электролитпен жанасуы кезінде жарықтың әсерінен фототок пайда болады және мұндай қондырғы фотоэлектрохимиялық ұяшық деп аталынады. Фотоэлектрохимиялық ұяшық фотоактивті жартылай өткізгіштік жұмыс электродынан (n- немесе p-типті) және кез келген металдан (мысалы Pt) немесе басқа жартылай өткізгіштерден жасалған қарама-қарсы электродтан тұрады. Екі электродта тотығу – тотықсыздану жұбы бар электролитке батырылады. «Металл-электролит» бөлігі бетінде потенциалдың төмендеуі түгелдей болады, ал «жартылай өткізгіш-электролит» бөлігі бетінен өтуі кезінде потенциалдың төмендеуі жартылай өткізгіш аймағында да, сонымен қатар, ертінді аймағында жүреді. Жартылай өткізгіш жақтағы заряд жартылай өткізгіштіктің түбіне дейін кеңістіктік заряд аймағын тудыра отырып, жайылады. Егер жартылай өткізгіш-электролит кеңістігі жартылай өткізгіштің тыйым салынған енінен көп энергиямен жарық берсе, онда фотогенирленетін электрондармен/кемтіктер кеңістіктік заряд аймағында бөлініп кетеді және негізгі емес тасымалдағыштар жартылай өткізгіш-электролит бөлігінің шекарасына түседі. Фотогенирленетін негізгі тасымалдағыштар жартылай өткізгіштің басқа бетіне жиналады. Байланыстырғыш сымның көмегімен фотогенирленетін негізгі тасымалдағыштар жүктеме арқылы қарама-қарсы электродқа жылжиды, мұнда бұл тасымалдағыштар тотығу – тотықсыздану электролитімен электрохимиялық әрекеттеседі. Алғашқы фотоэлектрохимиялық эксперимент металл галогенидтерінің тұзы бар электролитке салынған екі платиналы электрод арасындағы фототокты алу арқылы жасалған [79]. Кейін фотосезімталдықтың артуына күміс галогениді эмульсиясына бояғыштарды қоса отырып, толқынның аса ұзындығында жетуге болатыны анықтады [80].

Жартылай өткізгіштіктердің фотоэлектрохимиясына қызығушылық фотоэлектрохимиялық күн элементтерінің сулы типтерінің ашылуымен байланысты [81–83].

Жүргізілген зерттеулер электрондардың тасымалдануы фотоэлектрохимиялық сенсбилизация процесінің механизмінен басым екенін көрсетті. 1.4-суретте (n- немесе p-типті) жартылай өткізгіштен жасалған жұмыс электродынан (WE) және қарама-қарсы электродтан (CE) тұратын фотоэлектрохимиялық ұяшықтың әр түрлі типтері көрсетілген.

1.4а-суретте жартылай өткізгішті тар тыйым салынған аймақта және тотығу – тотықсыздану жұпты қолдануға негізделген электрохимиялық фотовальтикалық ұяшық көрсетілген. Бұл ұяшықта оптикалық энергия электрлік энергияға түрленген кезде тотығу – тотықсыздану электролитінің бос энергиясының ($\Delta G = 0$) өзгерісі болмайды. Жартылай өткізгіштіктен жасалған жұмыс электродында болатын фотоэффект реакциясына қарама-қарсы реакция ретінде қарама-қарсы электродта электрохимиялық реакция

жүреді. Мұндай ұяшықтарды сонымен қатар регенеративті фотоэлектрхимиялық ұяшық деп атайды [58, 73, 84, 85].

Егер фотогенирленетін энергия химиялық энергияға түрленетін болса, онда электролиттің бос энергиясы өзгереді ($\Delta G \neq 0$). Фотосинтезделетін екі тотығу – тотықсыздану жұптары (O/R және O'/R' 1.4 суреттегі а және б) потенциалдардың орналасуына байланысты фотокаталитикалық ұяшыққа ($G > 0$, 1.4а суреті) және фотоэлектрикалық ұяшыққа ($G < 0$, 1.4б суреті) жіктеледі.

Фотокаталитикалық ұяшықта жарық тек реакцияны жылдамдату үшін ғана жүреді.

Фотоэлектрикалық ұяшықта термодинамикаға қарсы бағытта жарықтың әсерінен ұяшықтың реакциясы жүреді.

Электрохимиялық фотогальваникалық элементтермен салыстырғанда, мұндай ұяшықта екі тотығу – тотықсыздану жұптарының араласуын болдырмау үшін анодты және катодты кеңістіктер бөлініп тұруы керек.

Титан диоксидінің (TiO_2) алғашқы жұмыстарында мұндай зерттеулерге сай келетін жартылай өткізгіш TiO_2 болды [86]. 1971 жылдары TiO_2 фотоанодынан және Pt катодынан тұратын электрохимиялық ұяшықта сыртқы ток көзінсіз судың фотоэлектролизін жүргізген [87]. Фотокатализ көмегімен жасалған микросұйық электрохимиялық ұяшықтағы алғашқы TiO_2 микрореакторлары қазіргі уақытта алтын электродты матрицаға орнатылған TiO_2 нанобөлшектер көмегімен микрореакторлар жасаланып отыр [88].

Фотоэлектрхимиялық ұяшық бөліктің фотосезімтал бетін қолданады, солардың біреуі қатты/сұйық ретінде электронды және ионды жартылай өткізгіштер арасында түзіледі. Мұндай қосылыстарды адсорбционды сәулелендірген кезде олардың физикалық және химиялық әрекеттерін ынталандырады, ол өз кезегінде қажет қондырғыларды құрастыру үшін пайдаланылуы мүмкін. Электрохимиялық сызба-нұсқа бейорганикалық жартылай өткізгіштіктердегі PEC әдісі көмегімен процесті сипаттай алуы мүмкін. Классикалық фотоэлектрхимиялық ұяшықтарда жартылай өткізгіш/сұйықтық қосылысы көптеген тәсілдерге пайдаға асыруға болады. Айырмашылық табиғи активті қосылыста (қатты-қатты немесе қатты-сұйық) болуы мүмкін. Бейорганикалық фотоэлектрхимияда кездесетін фотокаталитикалық және корпускулярлы жүйелердің бөлек мысалдарымен принциптері ерекшеленуі мүмкін.

1.4 сурет – Жартылай өткізгіштен (n- немесе p-типті) жасалған жұмыс электроды (WE) және қарсы электроды (CE) бар фотоэлектрохимиялық ұяшықтың әртүрлі типтері

Фотоэлектрoхимиялық ұяшықты жарықтың көптеген әсерлері үшін қолданады. Процестер жарықты ынталандыратын, жарыққа берік, жарықты сақтап тұратын болуы мүмкін. Қайтымды редокс жүйеде жарықтанатын ұяшық ион типті өткізгіштікті көрсетеді және электрондардың сыртқы тізбекке тасымалдануы кезінде электродтар арасын орташаландырады, фотовальтикалық қондырғы ретінде жұмыс істеуі мүмкін. Жарықтың әсерінен редокс жүйесі катодта тотығады және қарсы электродта тотықсызданады (регенирленеді), осылайша, химиялық қайтымды әдіспен ұяшық тұрақты түрде жарық энергиясын электр энергиясына түрлендіруі мүмкін. PEC әдісі тотықсызданатын күн ұяшығы ретінде қолданылуы мүмкін. Сонымен қатар бұл әдіс PEC ұяшығының бөлек жартысында 2 түрлі реакция жүргізген кезде химиялық энергияны тура сақтауы үшін қолданылуы мүмкін. Бұл ұяшықтағы энергияның мөлшері 2 өнімдегі айырмашылықтармен анықталады.

Фототок түзілгендегі кванттық шығу жарықтың инфрақызылға жақын кезінде және көрінетін аймақтағы кезіндегі толқын ұзындықтары үшін бірдей, және толықтай күн сәулеленуі кезінде кейбір қондырғыларда энергия түрленуінің эффективтілігі 15%-ға жетуі мүмкін. Екінші жағынан, электролитті контактілерді зерттеу жұқа қабаттардың кристалдарын және құрылымын сипаттау үшін бірегей мүмкіндіктерді ұсынады. Мөлдір электролиттегі контактілер фототокты және сыйымдылық спектроскопын өлшеу үшін немесе материалдар жайлы ғылымына құнды ақпараттарды қамтамасыз ететін электролиттің электрошағылту коэффициентін өлшеу үшін қолданыла алады.

Өкінішке орай, фотоэлектрoхимиялық қайта жаңаратын және синтетикалық күн ұяшықтары практикалық қолданылмайды деп айтуға болады, және қазіргі уақытта қатты дамымаған. Нақты айтқанда, фотовольтаиканың зерттеулерінің 90% кристалдық кремнийі бар классикалық күн ұяшықтарына бағытталған және 7,8% беріктігі әлсіз аморфты кремний ұяшықтарынан тұратын жұқа қабатты күн ұяшықтары және холькогенидті материалды қолдану арқылы жасалған ұяшықтар, ол ұяшықтар сирек кездесетін және улы кадмий, теллур және галий сияқты элементтерден тұрады [89].

Алайда, тек 1990 жылдарыдан бастап электрохимия дамып, электрохимиядағы жетістіктер зерттеудің жаңа аймақтарын ашты, мысалы – бұл түрлі-түсті синтез және күн детоксикациясы [90, 91].

Фотоэффектіні зерттеу 1839 жылы Беккерельдің күн жарықтандыруының металл электродтарына эффектісінен басталды. Беккерель электрохимиялық ұяшықтағы күмістің галлидімен қапталған платина электродын жарықтандырған кезде фотовольтаикалық эффектіні анықтады және соның арқасында фотоэлектрoхимияның бастамасын бастады. Кейінірек, 50 жылдары p-n ауысулармен транзистор эффектісін ашылуы жартылай өткізгіш электродтарының тыйым салынған енінен асып түсетін энергиясы бар жарықпен жарықтандырылған жартылай өткізгіштер үшін PEC әдісінде фотоэффектіні байқауға болатынын түсінуге алып келді. Мұндай жұмыстарды

транзисторды ойлап тапқан Браттан Гарретпен бірге жасады [92] және жарықтандырылған жартылай өткізгіш қосылыстарының физикасының басталуына ықпал етті [93].

Гришер жартылай өткізгіш/ сұйықтық қосылысы үшін нақты жұмыстың моделін құра отырып және беттің қабатына PEC ұяшықтың беріктігінің критикалық тәуелділігін көрсетіп жартылай өткізгіш фотоэлектрхимиясы аймағындағы іргелі жұмыстарды жасады [94]. Жартылай өткізгіштердің электрхимиясы Мямлин және Плесков, Геришер және басқа да авторлармен жете зерттелген [95–103].

Металдардың халькогенидтері. Бұл қосылыстар фотоэлектрхимияның түрлі салаларында маңызды рөл атқарады. Металдардың халькогенидтері технологиялық маңыздылығы осы саланың тарихи дамуында көрінеді. Металдардың халькогенидтері ішінде күн сәулесінің түрленуі үшін химиялық тұрақтылығының арқасында кадмий халькогениді CdX ($X = S, Se, Te$) [104] фотоэлектрхимиялық көзқарасы бойынша ең тиімдісі болып табылады.

Қазіргі уақытта металдардың халькогенидтері қосылыстарын алу технологиясын жасауға көп көңіл бөлінуде. Металдардың халькогенидтері қосылыстарының ерекшеліктері олардың пайдалы жартылай өткізгіштік, фото- және люминесцентті қасиеттерге ие, ол өз кезегінде күн батареяларының өндірісінің кең ауқымды қолданысын мүмкін етеді [105–107].

Болашағы зор жартылай өткізгіштердің қосылысы кадмий селениді болып табылады.

Жоғарыда айтылып өткен, кадмий селенидін алудың жоғары температуралы, вакуумды және көп сатылы процесті әдістері қолданылады.

Алайда, ең перспективті әдіс кадмий селенидін электрхимиялық тұндыру болып табылады. Кадмий селенидін электротұндыру қарапайымдылығымен және технологиялық құнының арзандығымен ерекшелінеді. Бұл әдіс жұқа қабатты алудың кең ауқымды өндірісінде қолдануға болады.

1.5 Жұмыстың мақсатын негіздеу

Әдеби шолу материалдарын сараптау әртүрлі авторлардың фотоэлектрхимиялық ұяшықта фотоанод ретінде жұмыс істей алатын фотосезімтал жұқа қабаттарды электротұндырудың әртүрлі тәсілдерін қолданғандығын көрсетеді.

Стехиометриялық құрамға жету үшін электролиттегі кадмий және селен иондарының концентрациясының қатынасын таңдаудың жалпы тәсілдері жасалмаған. Көптеген авторлар $Cd:Se = 1:1$ қатынасына жетуге тырыспайды, ал кейбіреулері тіпті тұнбаның құрамын анықтамайды. Электротұндырудан кейінгі жасалатын термоөңдеу сатысының әсері әртүрлі жұмыстарда әрқалай бағаланған. Алайда, мұндай сатының болуы технологияны едәуір қиындатады.

Сондықтан, осы жұмыста электрхимияны қоладана отырып, технологиялық процесті жасап шығару мақсатында қарапайым әдіспен фотоактивті, нанокұрылымды $CdSe$ алудың мақсаттары қойылды.

Кадмий селенидін келесідей электродтарда электротұндыру жұмыстары белгілі: платина, алтын, кадмий, тот баспайтын болат, кремний. Алайда, титан

және шыны көміртек сияқты электродтар зерттелмеген десе де болады. Сондықтан бұл жұмыста зерттеулерді шыны көміртекпен титан табақшаларында жүргіздік.

Кадмий селениді қабатына жарықтандырудың әсерін анықтау және кадмий селенидін титан диоксидінде тұндырудың оптимальды шарттарын анықтау орындалды.

Берілген жұмыстың мақсаты фотоэлектрохимиялық түрлендіргіштер үшін кадмий селенидін дайындаудың технологиясын жасап шығару және зерттеу болып табылады.

2 ТАРАУ

Зерттеудің эксперименттік әдістері

2.1 Тұрақты потенциалда электротұндыру әдісі

Сулы ертінділерде, электродтарда жүретін электрохимиялық зерттеуді тұрақты потенциалда электротұндыру әдісі арқылы жүргіздік. Жұқа қабаттардың физика-химиялық қасиеттері сканирлеуші электронды микроскоп, рентген фазалық анализ көмегімен анықталды.

Кадмий селенидін электротұндыру әр түрлі электродтарда, $E = -0,7$ В тұрақты потенциалында, катодты және анодты кеңістіктерге бөлінген термостатталған кварцты ұяшықта потенциостаттық әдіспен орындалған.

Электрохимиялық зерттеу потенциостат-гальваностат ПИ-50-1.1 және программатор ПР 8 көмегімен жасалды. Электролитті араластыру ММ 2А магнитті араластырғышпен жүргізілді. Экспериментті галогенді лампамен жарықтандыру арқылы, кәдімгі лабораториялық жағдайда (шашыраңқы жарықтандыруда) және қараңғыда жүргіздік. Жарықтандырудың көзі ретінде қуаттылығы 50 ваттық, диаметрі 51 мм Philips, brilliant line Pro фирмасының галогенді лампа қолданылды.

2.2 Электролиттерді дайындау

$0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ $\text{pH} = 2,2$ болатын ертіндіні дайындау үшін күкірт қышқылының H_2SO_4 ($C = 0,1 \text{ н}$) 2 фиксналын екі литрлі колбада 1 литр дистилденген суда еріту қажет, оның үстіне 127,8 г Na_2SO_4 салып ерітіп, дистилденген суды 2 литрге дейін құямыз.

200 мл дистилденген суда 3,02 г NaHSeO_3 еріту арқылы жасалған $0,1 \text{ M NaHSeO}_3$ селен ионының көзі ретінде қолданылды.

200 мл дистилденген суда 52 г CdSO_4 еріту арқылы алынған 1 M CdSO_4 кадмий ионының көзі ретінде қолданылды.

Жұмыс электролитін дайындау үшін үш электродты ұяшыққа бірінші 100 мл фондық электролитті құямыз, ал селен және кадмий ертінділерін әртүрлі концентрацияларға байланысты құйдық.

Ұнтақтардың салмақтарын Sartorius LA 310S таразысының көмегімен өлшедік. Ертінділерді дайындау үшін дистилденген су қолданылды. Ертіндінің pH шамасын Consort C931 pH -метрі көмегімен жүзеге асырылды.

2.3 Табақшаларды дайындау

Кадмий селенидін электротұндыру молибден, титан, шыны көміртек және өткізгіш шыны электродтарында жүргізілді. Табақшалардың ауданы 2 см^2 құрайды. Өткізгіш электродты этил спиртімен тазалап дистилденген сумен шайдық. Шыны көміртек, молибден, және титан табақшаларын егеуқұм қағазын қолдану арқылы механикалық жолмен өңдедік, ал шыны көміртек, молибден, және титан табақшаларын егеуқұм қағазымен тазалағаннан кейін электродтың бетін этил спиртімен тазалап дистилденген сумен шайдық. Электродтың беті таза және тегіс болуы қажет.

2.4 Жұқа қабаттардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу әдістері

Қатты дененің морфологиясын зерттеу үшін сәуле түсіруші және сканирлеуші электронды микроскоп, сканирлеуші туннель және атом-куштік микроскоп, сонымен қатар, рентген сәулелерін жұтылу кезінде генирленетін, фотоэлектрондардың дифракциялануына негізделген аморфты заттардағы жақын және орташа ретті зерттейтін әдістер.

Элементтік анализ және қабаттың бетінің морфологиясын сипаттау JSM 6610 сканирлеуші микроскопты қолданылып жасалды. Беттің микрофотографиясын бірнеше үлкейтулерде алдық. Компоненттердің құрамын дәлдігі $\pm 0,5\%$ болатын атомдық %-да анықтадық.

2.4.1 Электронды микроскоп әдісі

Берілген жұмыста кадмий селенидін әртүрлі электродтарда электротұндыруы жүргізілді. Тәжірибелер сериясы селен (IV) ионының әртүрлі концентрациясында ($C_{Se} = 8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) және кадмий (II) ($C_{Cd} = 8,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ионының тұрақты концентрациясында жүргізілді. Алынған қабаттар әртүрлі типті жарықтандырулардың тұнбаның морфологиясымен құрамына әсерін анықтау мақсатында электронды микроскопты қолдану арқылы зерттелді.

Кадмий селенидінің компоненттерінің элементтік құрам анализі және қабат бетінің микрофотографиясы микроанализ жасайтын мүмкіндігі бар «JSM6610 LV» JEOL (Жапония) фирмасының электронды сканирлеуші микрокопы көмегімен орындалды.

2.4.2 Рентгенофазалық анализ

Қабаттың кристалдық құрылымы және жазықтық индекстері рентген фазалық анализ әдісімен анықталды. Рентген фазалық анализ Bruker D8 Advance (Cu K_{α} сәулелену) дифрактометрмен, Fe сәулеленумен ДРОН-4 құрылғысы көмегімен орындалды.

2.4.3 Фотоэлектрхимиялық әдісі

Фотоэлектрхимиялық зерттеулерді жүргізу үшін $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ ертіндімен толтырылған, жарықтың бұрамалануын болдырмайтын жазық қырлары бар арнайы кварцты кювета-ұяшық қолданылды. Қарсы электрод ретінде пластикалық қабы бар платина электроды, салыстырмалы электрод –арнайы көпірі бар күміс- хлор электрод болды. Көпірді қолданудың негізгі себебі концентрленген калий хлоридін қолданған кезде туындайтын диффузионды потенциалды бақылау мүмкіндігі болып табылады. Зерттеулерді жүргізу үшін Р8 потенциостаты қолданылды.

2.5 Өткізгіштік типін анықтау

Схема (1.5 суреттегі) бойынша арнайы қондырғыда термозонд көмегімен өткізгіштік типін анықтадық.

- 1 – Суық зонд. 2 – Ыстық зонд. 3 – Жартылай өткізгіштік.
4 – Қыздырғыш. 5 – Амперметр

1.5 сурет – p-n ауысу жағдайын анықтауға арналған термозонд

3 ТАРАУ

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

3.1 CdSe жұқа қабатты электрохимиялық әдіспен тұндыруды зерттеп дайындау

Кадмий селенидін электротұндыру үш электродты термостатталған кварцты ұяшықта, молибден, титан, шыны көміртек және өткізгіш шыныда жүргізілді. Экпериментті бастар алдында электродтарды, сонымен қатар үш электродты ұяшыққа құйылатын электролитке ертіндіні дайындадық. Потенциостатта уақытты және қажетті потенциалды орнаттық. Эксперимент барысында журналға ток және процесс бойынша жалпы байқағандары жазылып отырады. Экперимент аяқталғаннан соң алынған қабат дистилденген сумен жуылады, кептіріледі және салмағы өлшенеді.

3.1.1 Электротұндырылған CdSe қабатының құрамына электролиттегі компоненттердің концентрациясының әсері

Электрохимиялық зерттеу ПИ-50-1.1 потенциостатында және ПР 8 программаторда орындалды. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан калий хлорид ертіндісінде хлор күмісті (Ag/AgCl), қолданылды. Көмекші электрод ретінде платиналы спираль қолданылды. Фондық электролит ретінде, $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ қолданылды. Эксперимент бөлме температурасында, электролитті магнитті араластырғышпен араластыру арқылы жүргізілді. Тәжірибелер селен (IV) ионының әртүрлі концентрациясында ($C_{\text{Se}} = 8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) және кадмий (II) ($C_{\text{Cd}} = 8,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ионының тұрақты концентрациясында жүргізілді. Алынған жұқа қабаттарды дистилденген сумен шайып және ауамен қараңғыда кептірдім. Элементтік құрамымен бетінің микрофотографиясын зерттеу үшін анализдер жасалды.

Элементтік құрам анализінің нәтижесі селеннің концентрациясы $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ кезінде тұнба құрамында Se кадмийға Cd қарағанда көптеу болды. Сондықтан, ертіндідегі селеннің концентрациясын Se(IV) $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ -ден $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ дейін азайтылды. Соның нәтижесінде қабаттағы селеннің әртүрлі концентрациясы стехиометрияға жақындады. Бұл өз кезегінде селеннің концентрациясын $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ дейін азайтуға мүмкіндік берді.

Кесте 1.2 – Шыны көміртеkte $E = -0,7 \text{ В}$ $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 20, 30 минут аралықтарында, селеннің әртүрлі концентрациясында электротұндырылған CdSe.

Табақша	Потенциал, уақыт	Құрамындағы Cd және Se ат%	Электролиттің құрамы	Қабат қалыңдығы
1	-0,7 В, 20 мин.	Cd – 46,38 Se – 53,62	Күкірт қышқылды эл-т $8,30 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd(II)}$ $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ M Se(IV)}$	1,6 мкм
2	-0,7 В, 20 мин.	Cd – 47,93 Se – 52,07	Күкірт қышқылды эл-т $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd(II)}$ $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Se(IV)}$	1,4 мкм
5	-0,7 В 30 мин	Cd – 47,67 Se – 52,33	Күкірт қышқылды эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ M Cd(II)}$ $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M Se(IV)}$	2 мкм

Алынған нәтижелерді салыстыра келе электролиттің құрамын реттей отырып, тұнбадағы элементің санын азайтып немесе көбейте алуға болатынын және кадмий иондары селен иондарына қарағанда 20 рет көп болуы керек екендігін түйіндедік.

3.1.2 CdSe элетротұндыру процессіне қатты электродтардың табиғатының әсері

Кадмий селенидін элетротұндыру бетінің ауданы $1,5 \text{ см}^2$ болатын (FTO/шыны, молибден, титан, шыны көміртек) электродтарында орындалды. Кадмий селенидін элетротұндыру катодты және анодты кеңістіктермен бөлінген үш электродты термостатталған кварцты ұяшықта потенциостатикалық әдіспен жүргізілді.

Кадмий селенидін элетротұндыру эксперименттерінің алғашқы сериясы өткізгіш шыныда (FTO/шыны) жарықтандырусыз (шашыраңқы жарықтандыруда) тұндырудың бірдей жағдайында жасалды. Кадмий сульфатының концентрациясы $8,30 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ және селенді натрийдың концентрациясы $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ құрады. $-0,7 \text{ В}$ потенциалында элетротұндырылғанан кейін қабаттың элементтік құрамы және микрофотографиясы зерттелді. Қабаттың құрамын қабат бетіндегі әртүрлі үш нүкте үшін анықтадық.

Кесте 1.3 – Әр түрлі электродтарда $E = -0,7 \text{ В}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, шашыраңқы жарықтандыруда жаңа тұндырылған CdSe қабаттарының элементтік құрамы

Табақша	Уақыт, мин	Құрамындағы Cd және Se ат%	Электролиттің құрамы	Қабат қалыңдығы
СУ-1	20	Cd – 46,38 Se – 53,62	Күкірт қышқылды эл-т $8,30 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	1,6 мкм
FTO-1	40	Cd – 46,22 Se – 53,78	Күкірт қышқылды эл-т $8,30 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $8,30 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	0,35 мкм
СУ – 2	30	Cd – 50,81 Se – 49,19	Күкірт қышқылды эл-т $8 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $6 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	2,5 мкм
Мо – 2	30	Cd – 48,72 Se – 51,28	Күкірт қышқылды эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	0,65 мкм
Ti- 3	30	Cd – 53,53 Se – 46,47	Күкірт қышқылды эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	0,8 мкм

Үлгінің ортасында және шеттерінде орналасқан нүктелер үшін анализ нәтижелері, сонымен қатар орташа мәндер 3 кестеде көрсетілген. Нәтижелер салмақтық пайызбен алынған, содан соң өңделген және атомдық пайызға есептелген.

1.3-ші кестеден селенді натрийдың концентрациясы $8,30 \cdot 10^{-3}$ М кезінде масса бойынша тұнба құрамында кадмийдің көптеу екені анықталды. Алайда, атомдық пайызбен есептеу алынған тұнбаның құрамы стехиометриялық болып табылмайды ($\text{Cd:Se} = 50:50$).

Құрамдағы селенді кадмийге қарағанда селен шамамен 5–7 ат% артық болды. Сондықтан келесі эксперименттерде электролиттердегі селеннің концентрациясын $6,0 \cdot 10^{-3}$ М дейін азайттық. Бұл эксперименттерде жұмыс электроды ретінде шыны көміртек электроды қолданылды.

Анализ нәтижесінен мұндай шарттарда -0,7 В потенциалда 30 минут аралығында шашыраңқы жарықтандыру жағдайында селеннің кадмий қатынасы стехиометриялыққа жақындайды. Қабат қалыңдығы мұндай жағдайда максималды және 2,5 мкм құрайды.

1.4-ші кестеден -0,7 В потенциалында 30 минут аралығында шашыраңқы жарықтандыруда шыны көміртек, молибден және титан электродтарында кадмий селенидін электротұндыру нәтижелері келтірілген. 1.4-ші кестеден шыны көміртек және молибден электродтарында селеннің концентрациясын азайтсақта, CdSe қосылысының стехиометриялық құрамына қатынасында селеннің құрамда көп екендігі байқалады. Бұл бізге кадмий иондарының электролитте артық мөлшері болған кезде де электролитте селеннің тотықсыздануы және электродқа тұнуы басымырақ болатыны көрсетеді. Сонымен қатар, дәл сондай шарттармен титанда тұндырылған тұнбада кадмий селенге қарағанда көбірек болады. Тұндырылған CdSe қабатының қалыңдығы әртүрлі электродтарда екі есеге дейін ерекшеленеді. Ең жоғары қабаттың қалыңдығы шыны көміртеkte белгіленген.

Кесте 1.4 – Әр түрлі электродтарда $E = -0,7$ В $t = 25$ °С, 30 минут шашыраңқы жарықтандыруда жаңа тұндырылған CdSe қабаттарының элементтік құрамы

Электрод-табақша	Электролиттің құрамы	Құрамындағы Cd және Se ат%	Қабат қалыңдығы, мкм
СУ	Күкірт қышқылды эл-т $8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	Cd – 48,67 Se – 51,33	2,0
Mo		Cd – 48,72 Se – 51,28	0,65
Ti		Cd – 53,53 Se – 46,47	0,8

Бұл қабаттардың бетінің микрофотографиясы біркелкі қабат шыны көміртек электродында алынғанын көрсетеді. Молибден электродында беттің бос, сынықтар және домалақ түзілімдердің түзілегені байқалады. Титан электродында ірі дөңгелек, ал кей жағдайда ине тәріздес түзілімдер пайда болған. Шыны көміртекте анықталған бөлшектердің өлшемі 100-200 нм құрайды.

1.6 сурет – $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, әртүрлі электродтарда тұндырылған CdSe бірдей үлкейтілген микрофотографиясы ($\times 3000$)

3.1.2.1 Ті электродтарында CdSe тұндыру

Титан электродында кадмий селенидін $E = -0,7$ В $t = 25$ °С, 30 минут аралығында электрохимиялық тұндырылған. Электролиттердің концентрациясы $C_{Cd} = 8,5 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{Se} = 6,0 \cdot 10^{-3}$ М тұрды. Алынған қабаттардың біркелкі қабат таңдалып, элементтік құрам және беттің микрофотографиясы анализіне берілді.

Кесте 1.5 – Титанда $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 30 минутта тұндырылған CdSe қабатының элементтік құрамы және микрофотографиясы.

Атомдық % барлық нәтижелер									
Спектр	C	O	Na	Si	S	Ti	Se	Cd	Барлығы
1	1,1	28,2	7,1	0,1	4,1	9,7	19,2	30,6	100,0
2	0,9	29,9	7,8	0,1	3,9	4,2	19,6	33,5	100,0
3	1,0	28,4	7,6	0,1	4,2	10,8	18,7	29,2	100,0
Орташа	1,0	28,9	7,5	0,1	4,0	8,3	19,2	31,1	100,0

1.5-ші кестенің жалғасы

Атомдық % барлық нәтижелер			
Спектр	Se	Cd
1	46,9	53,1	
2	45,4	54,6	
3	47,1	52,9	
Орташа	46,5	53,5	

1.5-ші кестеде кадмий және селеннің 14:1 концентрацияларының қатынасында қабаттың элементтік құрамы кадмийдің селенге қарағанда артығырақ екенін көруге болады. Қабаттың микрофотографиясы ұзындығы 1,9 мкм және ені 0,47 мкм ине тәріздес форманың және диаметрі 1,4 мкм дөңгелек форманың бар екендігі байқалады.

3.1.2.2 Шыны көміртектен электродтарында CdSe тұндыру

Шыны көміртектен кадмий селенидін электротұндыру әртүрлі жарықтандыруда электролиттердің 1 М CdSO_4 және 0,1 М NaHSeO_3 әртүрлі қатынасында, әртүрлі жарықтандыруда жүргізілді. Алдымен электротұндыру кадмий сульфатының $8.30 \cdot 10^{-2}$ М және селенисті натрийдың $8.30 \cdot 10^{-3}$ М концентрацияларында жүргізілді. Одан кейін селенді натрийдың концентрациясын $8.30 \cdot 10^{-2}$ М-ден $6.0 \cdot 10^{-3}$ М-ге дейін азайттық. Стехиометриялық құрамға жету үшін селенисті натрийдың концентрациясын $6.0 \cdot 10^{-3}$ М-ден $4.3 \cdot 10^{-3}$ М-ге дейін азайттық. Тұндыру шарты $E = -0,7$ В, 20 минут аралығында болды. Алынған қабаттарды элементтік құрам және беттің микрофотографиясына берілді.

Кесте 1.6 – Шыны көміртекте $E = -0,7$ В $t = 25$ °С, 20, 30 минут, селеннің әртүрлі концентрациясында жаңа тұндырылған CdSe қабаты.

Табақша	Уақыт, мин	Құрамындағы Cd және Se ат%	Электролиттің құрамы
СУ – 1	20	Cd – 46,38 Se – 53,62	Күкірт қышқылды эл-т $8.30 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)
СУ – 2	20	Cd – 47,93 Se – 52,07	Күкірт қышқылды эл-т $8.5 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6.0 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)
СУ– 5	30	Cd – 47,67 Se – 52,33	Күкірт қышқылды эл-т $8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)

Анализ нәтижелері селен ионының концентрациясын азайту тұнбаның құрамына және микрофотографиясына әсер етеді.

Беттің микрофотографиясы селен ионының $4,3 \cdot 10^{-3}$ М концентрациясында тегіс қабат алатынымызды айқындап тұр.

1.7 сурет – Жаңа тұндырылған қабаттың микрофотографиясы:
а) СУ-1, б) СУ-2, в) СУ-5

Шыны көміртектегі CdSe қаптамасының фотоэлектрлік қасиеттерін токтың шамасын 50 Вт галогенді лампамен жарықтандыруда берілген потенциалда өлшеу арқылы зерттелген. Жарықтандыру CdSe қаптамасы жағынан жүргізілді. Поляризация $E = -800$ мВ потенциалдан жүзеге асты.

1.7-ші суретте шыны көміртек электродында CdSe қабатын полихромотикалық жарықтандыру арқылы түсірілген фотополяризациялық қисықтары көрсетілген. Теріс потенциалды қойғанда катод токтары тіркеледі, ол өзкезегінде CdSe/CU үлгісінің р-типті өткізгіштігін көрсетеді

1.8 сурет – Күкірт қышқылды электролитте -0,6 В 30 минут ішінде тұндырылған CdSe қабатының фотополяризациялық қисығы.
Ерітінді: 0,3 М Na₂SO₃.

3.1.2.3 Өткізгіш шыны (FTO) электродтарында CdSe тұндыру

Кадмий селенидін өткізгіш шыныда, яғни қалайы оксидімен қапталған шыныда (FTO) -0,7 В потенциалда шашыраңқы жарықтандыруда 40 минут аралығында жасалды. Электролиттің құрмында селен ионының Se(IV) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М және кадмий ионы Cd(II) $8.30 \cdot 10^{-2}$ М болды. Алынған қабаттың сканирлеуші электронды микроскоп анализіне берілді.

1.7-ші кестеден электролиттен түсуі мүмкін тұнбада күкірт қоспаларының бар екендігін көруге болады. Кремний, кальций және оттек – бұл 1,2 мкм қалыңдықтағы шыны табақшаны құраушылар. Қабат құрамының жалпы массасында кадмийдің көп мөлшері анықталады.

Кесте 1.7 – FTO/шынысында $E = -0,7$ В, $\tau = 40$ минутта, шашыраңқы жарықтандыруда жаңа тұндырылған CdSe қабатының элементтік құрамы

Атомдық % барлық нәтижелер								Атомдық % барлық нәтижелер		
Спектр	O	Si	S	Ca	Se	Cd	Барлығы	Спектр	Se	Cd
1	3,4	0,1	0,7	0,5	41,2	54,0	100,0	1	52,2	47,8
2	2,6	0,1	0,7	0,6	44,4	51,4	100,0	2	55,2	44,7
3	3,1	0,1	0,7	0,6	42,8	52,4	100,0	3	53,8	46,1
Орташа	3,0	0,1	0,7	0,6	42,8	52,6	100,0	Орташа	53,7	46,2

3.1.2.4 Мо электродтарында CdSe тұндыру

Кадмий селенидін молибденді электродқа электрохимиялық тұндыруды -0,6 В потенциалында, 20 минут аралығында шашыраңқы жарықтандыруда жүргізілді. Кадмий және селен иондарының қатынасы 14:1 құрады. Эксперимент нәтижесінде, тығыз қоңыр түсті жұқа қабат алынды. Қабаттың микрофотографиясы және элементтік құрамы жасалды.

Элементтік құрам анализінің нәтижесі қабат құрамында селеннің көбірек екендігін көрсетеді және қабат бетінің микрофотографиясы дөңгелек сфераалардың түзілгенін және тұнбаның біртекті емес екендігін байқауға болады.

Кесте 1.8 – Молибденде $E = -0,6$ В, $t = 25$ °С, 20 минутта тұндырылған қабаттың элементтік құрамы және микрофотографиясы

Атомдық % барлық нәтижелер			Қабат бетінің микрофотографиясы
Спектр	Se	Cd	
1	57,23	42,77	
2	56,30	43,70	
3	60,01	39,99	
Орташа	57,85	42,15

Келесі экспериментте, яғни кадмий селенидін молибденді электротұндыруда потенциалды -0,7 В және тұндыру уақытын ұзартылып және электролиттегі селен ионының концентрациясын азайтылды. Алынған жұқа қабаттар сканирлеуші электронды микроскоп әдісімен зерттелді.

Кесте 1.9 – Мо электродында $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 40 минутта тұндырылған қабаттың элементтік құрамы және микрофотографиясы

Атомдық % барлық нәтижелер			Қабат бетінің микрофотографиясы
Спектр	Se	Cd	
1	50,53	49,47	
2	52,10	47,90	
3	51,21	48,79	
Орташа	51,28	48,72

Қабаттың элементтік құрам анализі селен иондарының концентрациясын азайту стехиометриялық құрамға жақындайтындығын дәлелейді. Қабат бетінің микрофотографиясында сынықтармен ірі сфераның түзілгенін байқауға болады.

3.1.2.5 TiO₂ электродында CdSe тұндыру

CdSe электрохимиялық тұндыру -0,7 В тұрақты потенциалында орындалды.

Титан электродтары келесідей түрде жүргізілді: алдымен табақша беті Міггор 2000 маркасының абразивті қағазымен механикалық тазалауға ұшыраттық, одан кейін дистилденген сумен шайылды. Содан соң 0,5 М күкірт қышқылында оңпотенциалды және 25 °С температурада электролиз жолымен TiO₂ қабатын алдық, бұл қабат бетіне CdSe қабатын электротұндырдық. Титан табақшаларын дайындаудың шарттары (титан пластиналарының тотығуы) 6-шы кестеде берілген.

Кесте 1.10 – Титан табақшаларын электрохимиялық дайындаудың шарттары (тотығу)

№ оксидті қабат түзілгеннен кейінгі табақшалар	Оксидті қабат алудың шарттары	
	E, В	t, минут
TiO ₂ -1	+0,4	10
TiO ₂ -2	+0,5	10
TiO ₂ -3	+0,1	20
TiO ₂ -4	+0,5	20
TiO ₂ -5	+0,1	10
TiO ₂ -6	+0,4	20

Титанның жоғары оң (+0,5 В) потенциалында 20 минутта тотығу кезінде оның бетінде өткізбейтін қабат құралады, ол өз кезегінде титанның электролитпен жанасуын бұзады және тотықсыздану токтары төмендейді.

Жоғарыда көрсетілген титандарда тұндырылған CdSe қабаттарының үлгілері сканирлеуші электронды микроскоп көмегімен зерттелген, құрамның элементтік анализі және кадмий селениді тұнбасының бетінің микрофотографиялары салыстырылған.

Элементтік анализ нәтижелері және EDAX спекторлары 11-ші кестеде берілген.

1.11-ші кестеде берілген мағлұматтарға сүйене отырып, барлық үлгілердегі CdSe элементтік құрамы стехиометриялыққа жақын құрам

алынған. Алайда, TiO_2 -4 және TiO_2 -6 үлгілердің тұнбасының құрамында кадмийдің артуы байқалады. Сондықтан бұл үлгілер өте жоғары қараңғы ток көрсетеді.

Кесте 1.11 – TiO_2 табақшаларында жаңа тұндырылған CdSe қабаттарының құрамы және EDAX спекторлары

№ табақшалар	Құрамындағы элементтер (ат%)		EDAX спектрлар
	Cd	Se	
TiO_2 -1	49,7	50,3
TiO_2 -2	48,6	51,4
TiO_2 -3	49,5	50,5
TiO_2 -4	58,1	41,9

1.11-ші кестенің жалғасы

$\text{TiO}_2\text{-5}$	50,7	49,3
$\text{TiO}_2\text{-6}$	57,6	42,4

Осы алынған қабаттардың электронды сканирлеуші микроскоп көмегімен микрофотографиялары алынды және қабат бетінің морфологиясы зерттелді.

1.9 сурет – CdSe келісідей табақшаларға тұндырылған қабаттың микрофотографиясы: а) $\text{TiO}_2\text{-1}$; ә) $\text{TiO}_2\text{-2}$; б) $\text{TiO}_2\text{-3}$; в) $\text{TiO}_2\text{-4}$; г) $\text{TiO}_2\text{-5}$; д) $\text{TiO}_2\text{-6}$

1.9-шы сурете а, ә $\text{TiO}_2\text{-1}$ және $\text{TiO}_2\text{-2}$ басқа үлгілірмен салыстырғанда тығыз кадмий селениді қабаты алынған.

Басқа үлгілер жұқа қабатты көрсетіп тұр. Барлық CdSe қабаттар біртекті өлшемі 50 нм-ден 300 нм-ге дейін болатын шар тәрізді түзілімдерден тұрады. TiO₂-2 үлгісінде тұндырылған CdSe тұнбасы біртектірек болып келеді. Өлшемі 1 микроннан асатын жеке шар тәрізді түзілімдер қаптаманың тұтастығын бұзады.

TiO₂-4 және TiO₂-6 табақшаларда біртектігі бұзылған және бөлшектері шар тәрізді CdSe қалың қабаттары белгіленген. Бұл үлгілердің табақшалары жоғары оң потенциалда және уақыттың ұзақтығымен анодты өңдеу арқылы жасалған.

3.1.3 CdSe электротұндыру үрдісіне жарықтандырудың әсері

Зерттеуге қажетті электротұндырылған қабаттардың алу үшін шыны кедергісі 1,4–2,0 Ом және бетінің ауданы 1,0–1,5 см² болатын шыны көміртекті пластиналар қолданылды. Эксперименттер бөлме температурасында, электролитті магнитті араластырғышпен араластыру арқылы жасалған. Қосымша жарықтандыру қуаттылығы 50 ваттық, диаметрі 51 мм Philips, brilliant line Pro фирмасының галогенді лампа көмегімен жүзеге асты. Электротұндыру -0,7 В тұрақты потенциалда жүргізілді. Эксперимент U2 термостатымен реттелген 25 °С температурада 30 минутқа созылды.

Фондық электролит ертіндісіне кадмий және селен иондарының қатынысы тұрақты және (Cd:Se = 14:1) тең болатындай етіп кадмий кадмия (1 М CdSO₄) және селен (0,1 М NaHSeO₃) тұздарын қосқан. CdSe тұнбасының үлгісі іртүрлі жарықтандыруда 30 минут аралығында жүргізілген.

12-ші кестеде көрсетілген анализ нәтижелерінен, шашыраңқы жарықтандыру жағдайында алынған тұнбаның құрамы стехиометриялыққа жақын екендігін байқауға болады. Мұнда тұнба құрамында селен кадмийға қарағанда аздау. Сонымен қатар қабаттың қалыңдығы 2,5 мкм құрады және бұл басқа жағдайларда алынған қабаттарда қарағанда көптеу болып саналады.

Қараңғыда тұндыру құрамда селені көптеу қабат алуға мүмкіндік берді. Ал галогенді лампамен көмегімен жарықтандырғанда құрамда селеннің 8-10 ат.%. артығырақ кадмий селениді қабаты алынды.

Ұзақ жарықтандыру кезінде селеннің селенид иондарға дейін тотықсыздануы реакциясы белсендірек болады және селен иондарының селенид иондарының химиялық реакциясының арқасында селеннің тұнуы жоғарлауы дәлел болады.

Кесте 1.12 – Шыны көміртекте $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, тұндыру уақыты 30 минут. әртүрлі жарықтандыруда тұндырылған CdSe қабатының элементтік құрамы

Табақша	Потенциал, уақыт	Құрамындағы Cd және Se ат%	Электролиттің құрамы	Қабат қалыңдығы	Жарықтандыру
СУ – 2	-0,7 В 30 мин	Cd – 50,81 Se – 49,19	Күкірт қышқылды эл-т, $pH = 2,2$ $8 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	2,5 мкм	Шашыраңқы
СУ – 3	-0,7 В 30 мин	Cd – 43,66 Se – 56,34	Күкірт қышқылды эл-т, $pH = 2,2$ $8 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	1,0 мкм	Галогенді лампамен
СУ – 4	-0,7 В 30 мин	Cd – 48,13 Se – 51,87	Күкірт қышқылды эл-т, $pH = 2,2$ $8 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	1,2 мкм	Қараңғыда

12-ші кестедегі көрсетілген қабаттардың 1.9 суретте бірдей (x3000) үлкейтілген микрофотографиялары келтірілген.

а) қараңғыда

ә) шашыраңқы

б) галогенді лампамен

1.10 сурет – Әртүрлі жарықтандыруда $E = -0,7$ В тұндырылған CdSe қабаттары

Электронды микроскоп анализ нәтижелері қараңғыда алаынған қабат біртекті (1.10а сурет) екенін дәлелдейді. 1.10ә және 1.10б микрофотографияларында кадмий селенидінің ұсақ бөліктері дөңгелектерге ие, олар ірі шарларға топтанады, жарықтандыру кезінде өлшемдері өседі.

3.1.4 Әр түрлі потенциалда және жарықтандыруда CdSe электротұндыру тоғының уақытқа тәуелділігін анықтау

Кадмий селенидінің -0,6 В және -0,7 В тұндыру потенциалдарында және барлық тұндыру уақытындағы электротұндыру тоғының өзгеруі эксперименттік түрде зерттелді.

Кесте 1.13 – $E = -0,7$ В потенциалында әр түрлі табақшалар үшін ток тығыздығының уақыт бойынша өзгерісі

Үлгі	Мо-2	Мо-3	Мо-5,	Ti-1	Ti-2	Ti-3	Cy-4	Cy-5
Уақыт, t, c	Ток тығыздығы, $i, mA/dm^2$							
0.5	-393.9	-233.3	-167.8	-144.4	-310.0	-200.0	-80.8	-130.8
1	-250.0	-226.7	-230.8	-88.9	-250.0	-275.0	-141.4	-200.0
2	-219.7	-200.0	-223.8	-144.4	-250.0	-266.7	-222.2	-200.0
3	-189.4	-180.0	-209.8	-155.6	-230.0	-250.0	-232.3	-184.6
4	-174.2	-173.3	-202.8	-144.4	-220.0	-241.7	-212.1	-169.2
5	-166.7	-166.7	-181.8	-133.3	-200.0	-216.7	-181.8	-161.5
6	-159.1	-160.0	-167.8	-122.2	-180.0	-200.0	-171.7	-146.2
7	-159.1	-153.3	-160.8	-111.1	-170.0	-191.7	-161.6	-115.4
8	-151.5	-153.3	-146.9	-100.0	-160.0	-175.0	-151.5	-130.8
9	-151.5	-153.3	-139.9	-100.0	-150.0	-166.7	-141.4	-123.1
10	-151.5	-153.3	-132.9	-88.9	-140.0	-158.3	-131.3	-115.4
300	-60.6	-33.3	-76.9	-22.2	-80.0	-50.0	-40.4	-38.5

1.13-ші кестенің жалғасы

600	-68.2	-33.3	-90.9	-22.2	-90.0	-58.3	-70.7	-76.9
900	-75.8	-40.0	-91.0	-33.3	-110.0	-75.0	-80.80	-76.9
1200	-75.8	-46.7	-90.9	-44.4	-110.0	-83.3	-91.0	-76.9
1500	-75.8	-46.7	-90.9	-44.4	-120.0	-83.3	-80.8	-76.9
1800	-75.8	-53.3	-83.9	-44.4	-120.0	-83.3	-80.8	-76.9

Графикке i тоқтың t уақыт бойынша тәуелділігі $-0,6$ және $-0,7$ В жазылған және бастапқы потенциалдық қисықтары тұрғызылды.

1.11 сурет – $E = -0,6$ В және $-0,7$ В потенциалдары үшін ток тығыздығының уақытқа тәуелділігі

1.11 суреттен бастапқы электротұндыру секундтарында тоқтың максималды шамаға жетегін жылдам өсуі болады, ал одан кейін ақырындап түсе бастайды.

3.2 CdSe/TiO₂ электротұндырылған қабаттардың құрылымын, құрамын және фотоэлектрхимиялық қасиеттерін зерттеу

Фотоэлектрхимиялық зерттеулерге арнайы кювета-ұяшық, күміс-хлорлы салыстырмалы электрод және қарсы электрод түрінде платина электроды қолданылды. Зерттеулер жүргізу үшін PS-Pack программасымен P8 потенциостаты пайдаланылды. Алдымен PS-Pack программасы көмегімен әр қабат үшін бату потенциалы $E_{\text{погр}}$ анықталды, одан соң 5 мВ/с жазбаның жылдамдығында 400 мВ-тан -400 мВ дейінгі аралықта потенциал жазбасы

жасалды. Жарықтандыру кезіндегі фототокты анықтау кезіндегі жарықтандырғыш ретінде толқын ұзындығы 465 нм болатын және кювета-ұяшық арасындағы қашықтықтығы 10 см² құрайтын көк түсті жарық диод қолданылды.

1.12 сурет – Көк түсті жарық диодпен жарықтандыру кезіндегі фототокты анықтауға арналған қондырғы

3.2.1 CdSe жұқа қабаттарының рентгенофазалық анализі

TiO₂ бетіне электротұндырылған кадмий селенидінің жұқа қабатының рентген фазалық анализі жасалды және жазықтық индекстері анықталды. Зерттеуді ДРОН-4-07 қондырғысында жүргізілді.

Титан және алынған кадмий селениді жұқа қабатының кристалдық табиғатын дәлелдейтін CdSe/TiO₂ қабаттарының РФА диаграммасы 1.13 суретте көрсетілген. CdSe и Ti қабаттарынан болатын кубтық құрылымына дифракцияның интенсивті шыңдары сәйкес келеді.

1.13 сурет – TiO_2 электротұндырылған CdSe қабатының РФА диаграммасы

Алдын ала алынған TiO_2 диаграммада көрінбеуі қабаттың аз қалыңдығы және оксидті қабатының алғаннан кейін күйдірудің жүргізілмегендігіне байланысты болуы мүмкін.

3.2.2 Электротұндырылған қабаттар үшін көк түсті диодпен фотоэлектрохимиялық өлшеу

Фотоэлектрохимиялық өлшеулер (толқын ұзындығы 465 нм) көк түсті жарық диодпен 1 М Na_2SO_3 ертіндісінде жүргізілді. Жарық көзімен электрод арасындағы қашықтық 10 см (қарқындылығы $4,5 \text{ мВт/см}^2$) құрады.

1.14 сурет – фотоэлектрохимиялық өлшеулер нәтижелері: а) фототоктың электродты потенциалға тәуелділігі; ә) фотопотенциалды өлшеу

Фотопотенциалды өлшеудің (1.14ә сурет) нәтижелерінен фототоктың жарық/қараңғы режимінде потенциалдың өзгеруімен оң шамаға қарай артуын көруге болады. Фототокпен қараңғы ток арасындағы айырмашылық айтарлықтай үлкен. TiO_2 -2; TiO_2 -5 табақшаларындағы үлгілері үшін максималды фототок алынды. Екінші жағынан TiO_2 -4 және TiO_2 -6 үлгілері үшін жарықтандыру кезіндегі токпен қараңғыдағы ток арасындағы айырмашылық минималды болды. Бұл үлгілер құрамында үлкен қараңғы ток тудыратын кадмийдің көп болуына байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл үлгілер беттеріндегі кадмийдің көп мөлшері болатын болжамды дәлелдейтін теріс бату потенциалын көрсетті.

3.2.3 Фотоэлектрохимиялық тәсілмен CdSe өткізгіштік типін анықтау

Кадмий селениді қабаттарының өткізгіштік типінің зерттеулері барлық үлгілердің n-типті өткізгіштікке ие балатынын көрсетті. Біртекті және стехиометриялыққа жақын құрамға ие болатын үлгі ретінде CdSe/TiO_2 -5 үлгісіне ерекше назар аударылды. CdSe/TiO_2 -5 үлгісінің фотоэлектрохимиялық өлшеулерінің нәтижесінде жоғары фототок және ең кіші бату потенциалы бекітілді. Бұл үлгі үшін тотығу процесі +0,1 В потенциалда 10 минут арлығында жүргізілді. Қаптаманың жұқа оксидті қабаты алынды, ол өз кезегінде титанның электролитпен жақсы жанасуын қамтамасыз етеді.

1.15 суретте максималды фототок 100 мкА/см^2 , ал фотопотенциал 50 мВ жететінін көрсетеді. Осы мәліметтер бойынша 0,6% кванттық шығуды құрады.

Өз кезегінде, егер элементтік анализ нәтижесіне оралатын болсақ, онда CdSe/TiO_2 -5 табақшасында қабаттың құрамы стехиометриялыққа жақындау Cd – 50,7%, Se – 49,3% құрамда болғанын айта кету керек.

1.15 сурет – CdSe/TiO_2 -5 үлгісі үшін фототоктың электродты потенциалға тәуелділігі

Осылайша, алынған мәліметтер CdSe/TiO₂-5 үлгісін тұндыру және дайындау (титан пластиналарын алдын ала тотығуы) шарттарын оптимальды деп қабылдауға мүмкіндік береді.

3.3 CdSe жұқа қабатарын оптимальды сипаттамаларымен өндіру технологиясы үшін ұсыныс

4. ТАРАУ Беттік активті заттар қатысында CdSe жұқа қабатын электротұндыру

Бұл бөлімде кадмий селеннің жоғары адсорбциялық коэффициентіне және оптималды тыйым салынған аймағына негізделген фотовольтаикалық материал ретіндегі маңыздылығы көрсетілген.

Күкірт қышқылды электролиттен, өткізгіш кабат ретінде фтормен легирленген қалайы оксидінің жұқа қабаты қондырылған [FTO/шыны] электроды табақшасында наноқұрылымды кадмий селен қабаттарын электротұндыру жүргізілді. Натрий лигносульфанатын электролитке қосу тұндырылатын фотосезімтал CdSe қабаттарының қасиетіне оң әсер ететіндігі көрсетілді. Температураны жоғарлату тұндыру жылдамдығына және алынатын CdSe тұнбасының құрылымына оң әсері дәлелденді. Электротұндыру процесінің келесі оптималды параметрлері анықталды: 50 °C температура, -0,7 В (Ag/AgCl) тұрақты потенциалды ұстап тұру, 20 минут аралығында тұндыру.

Жоғарыда көрсетілгендей II-VI топтағы жартылай өткізгіш бөлшектерін синтездеу екі он жылдықта орасан дамудан өтті. Соның ішінде кадмий селениді (CdSe) көптеген зерттеулердің басты тақырыбы болды [6, 108]. Кадмий селенидінің фотовольтаикалық материал ретінде маңыздылығы эффективті адсорбцияны және күн сәулесінің түрленуін қамтамасыз ететін оның жоғары адсорбциялық коэффициентіне және оптималды тыйым салынған аймағына (1,7 эВ) негізделген. Бұл жартылай өткізгіш фотовольтаикалық қондырғының активті элементі ретінде айтарлықтай қызығушылық тудырады [108]. CdSe күн энергиясының түрленуі және оптоэлектронды құрылғыларды жасау үшін келешекті жартылай өткізгіш түрінде қолданылуы мүмкін.

Жартылай өткізгіш нонокристалдың аса белгілі сипатамасы бөлшектердің өлшемін бақылау арқылы оның оптикалық және электронды қасиеттерін баптай алу болып табылады. Егер жартылай өткізгіш өлшемі азайса, ал оның бетінің ауданы көлемке қатынысы арса, онда материалдың оптикалық және электронды қасиеттері беттің құрылымына қатты тәуелділікке ие болады [61]. Потенциалы белгіленген электрохимиялық тұндыру әдісі беттің жағдайымен және оны оптимизациялауды бақылауға мүмкіндік жасайды [41, 63–68, 106, 109–117]. Электротұндыру – бірқатар артықшылықтарға ие, қарапайым және көп энергетикалық шығынды талап етпейтін әдіс. Электрохимиялық ұяшықта өтіп жатқан зарядтарды жоғары дәлдікпен өлшейтіндіктен электрохимиялық процесс жартылай өткізгіштердің өткізгіш типі, легирлену дәрежесі, тыйым салынған аймақ ені сияқты және т.б. сипаттамаларын реттеуде өте маңызды болып табылатын қабаттың қалыңдығын және стехиометриялық құрамын бақылауда жоғары дәйектілікті қамтамасыз етеді. Электрохимиялық әдіс бастапқы заттарды қолданған кезде де арнайы тазалау жүргізбей-ақ металдар мен жартылай өткізгіштердің тазалығы жоғары дәрежедегі қабаттарын алатын мүмкіншілігі бар. Бұл өз кезегінде қабаттардың электрохимиялық түзілуі процесімен қатар олардың электрохимиялық тазалануы жүруімен байланысты. Электрохимиялық әдіс

әр түрлі формадағы және өлшемдегі табақшаларда қабаттарды тұндыруға мүмкіндік береді.

Кадмий және селенді электротұндыру кадмий селенидінің электрохимиялық сиентезі кезінде кеңінен қолданылады [41, 63–68, 106, 109–115]. Көптеген зерттеулер кадмий сленидінің жұқа қабат [41, 61, 63, 108, 118–120], 2D құрылым [119, 120], сым, таяқша [120] және нүктеден [121] тұратын нанокұрылым түріндегі кадмий селенидінің электрохимиялық синтезіне негзделген. Фотоэлектрохимиялық ұяшықтағы CdSe анодтарының табиғатына нанокұрылымның мүмкін болатын әсерінен оның электрохимиялық тұндыру процесіне қызығушылық туады. Кадмий селениді жұқа қабаттарын алудың арзан және эффективті, әсіресе, бетінде нанокұрылым бар тәсілдерді жасап шығару өзекті міндет болып табылады.

Негізінде кадмий және селенді катодтық бірлесіп тұндыру прекурсор ретінде құрамында кадмийдың еритін тұздары (сульфат, хлорид, нитрат), селенисті қышқыл (H_2SeO_3), селениттер (Na_2SeO_3), немесе селенсульфат (Na_2SeSO_3) бар сулы ерітінділерден жүргізіледі [6, 23, 38, 122–124].

Бұл жұмыста тұндырылатын қабаттың сапасын (адгезиясы мен біртектілігін) жақсарту үшін органикалық қоспа ретінде натрий лигносульфаты қолданылады.

Лигносульфанат анионды беттік активті зат (БАЗ) болып табылады және сульфат түзуші лигнинді қамтиды. Бұл көптеген минералды заттардың қоспасы бар лигносульфанат қышқылдарының әртүрлі тұздарының қоспасы [125].

Натрий лигносульфанатын қолдана отырып, FTO/шыны табақшасында жақсы адгезиясы бар нанокұрылымды қабаттар алу үшін CdSe электротұндырудың жаңа тәсілдері осы жұмыста ұсынылған.

Камий селенидінің жұқа қабатының электротұндырылуы анод және катод кеңістіктерімен бөлінген герметикалық ыдыс болып табылатын үш электродты термостатталған ұяшықты қолдана отырып, потенциостатталған режимде жүргізілді. Катод рөлін фтормен легирленген қалайы оксидінің жұқа қабатымен 2 см^2 ауданында қапталған FTO/шыны атқарды. Қарсы электрод ретінде ауданы платиналы спираль қолданылды. Жұмыс электродының потенциалы KCl қаныққан ерітіндісіндегі Ag/AgCl қатынасында өлшенді. Электротұндыру құрамында Cd:Se = 45:1 қатынасындағы кадмий және селен тұздары бар, натрий лигносульфанатының концентрациясы 9 г/л құрайтын күкірт қышқылды электролитте жасадық. Экспериментті термостатпен реттелген $25\text{ }^\circ\text{C}$ немесе $50\text{ }^\circ\text{C}$ температурада жүргіздік.

Электротұндырудан кейін барлық үлгілер СЭМ көмегімен зерттеілді. Ол үшін «JSM 6610 LV» микроанализ жасайтын мүмкіндігі бар JEOL (Жапония) фимасының сканирлеуші электронды микроскопы қолданылды. Барлық жартылай өткізгіш жабындылар ДРОН-4 (Fe-сәулелену) аппарат көмегімен рентген дифракциялық (РФА) әдіспен зерттелді.

1.16 сурет – ACM Instrument (UK) фирмасының GillAC потенциостатымен вольт-амперометрия әдісімен зерттеулер жүргізуге арналған қондырғы

1.17 сурет – Зерттеулер үшін кварцты ұяшық

Беттің морфологиясын зерттеу үшін атом күштік микроскопты JSPM-5200 (JEOL) қолдандық.

Алынған үлгілерді комбинациялық шашырату спектроскопия әдісімен және Раман спекторларын жазу үшін кең ауқымды (150/500, 600/600, 1800/500 торлары; 473, 532 және 633 нм лазерлері) зерттеуге арналған комбинациялық шашыратудың зондтық және конфокалды автоматталған сканирлеуші микроскопты қамтитын Solver Spectrum комбинерленген жүйені қолдандық.

1.18 сурет – «Gamry» фирмасының Interface 1000 потенциостатымен өлшеулер жүйесі

Барлық алынған үлгілер үшін фототоктар түсірілді және өткізгіштік типі анықталды. Фотоэлектрлік қасиеттерін зерттеуді $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ ертінсінде қуаттылығы 50 Вт полихроматикалық жарықпен жарықтандырауда және қараңғыда Interface 1000 қондырғысында жүргіздік.

1.19-шы суретте үш түрлі жағдайда FTO/шыныда CdSe қабаттарының элемент бойынша бөлінуінің энергетикалық спекторының және электронды микроскоптың нәтижелері: 25°C температурада, күкірт қышқылды электролитте (1.19a сурет), осы электролитке натрий лигносульфанатын 9 г/л концентрацияда 25°C температурада (1.19ә сурет), 9 г/л концентрацияда натрий лигносульфанатын электролитке қосқанда 50°C температурада (1.19б сурет) көрсетілген. Үлгілердің бетінің микрофотографиясы 50°C температурада натрий лигносульфатының қатынасында алынған қабаттар біртекті, түйін арасындағы шекаралар анық байқалады, бөлшектердің формасы біркелкі және түйін өлшемдері 100-400 нм құрайды.

а

ә

б

1.19 сурет – Элетротұндырылған CdSe қабаттарының EDAX диаграммасы және бетінің SEM микрофотографиясы: а) лигносульфонатсыз, 25 °C-та; ә) натрий лигносульфонатының қатысында, 25 °C-та; б) натрий лигносульфонатының қатысында, 50 °C-та

Кесте 1.14 – Күкірт қышқылды электролиттен 20 минут уақыт аралығында элетротұндырылған CdSe қабатының элементтік құрамы.

Электролитте орг.қоспаның (Na лигносульфонатының) болуы		Жоқ	9 г/л	9 г/л
Тұндыру температурасы		25 °C	25 °C	50°C
Құрамы	Cd	43,6	37,9	50,4
	Se	56,4	62,1	49,6

Элементтік анализ негізінде (кесте 1.14) БА3 ретінде натрий лигносульфанатын электролитке қосу және температураны 50 °С-қа дейін жоғарлату стехиометриялық құрамға жақындау құрамдағы қабат алуға мүмкіндік береді деген қорытынды жасалды. Тұндыру уақыты барлық эксперименттер үшін бірдей 20 минутты құрады. Тек 50 °С температурада электролитке натрий лигносульфанатын қосқан жағдайда стехиометриялық құрамға жақындайды. Электролитке натрий лигносульфанатын қосып 25 °С температурада, сонымен қатар органикалық қоспаны қоспаған жағдайда стехиометриялық құрамнан ауытқу, сәйкесінше, $\pm 12,14$ ат% және $\pm 6,43$ ат% құрады.

Эксперименттік мәліметтер, сонымен қатар сканерлеуші электронды микроскоп нәтижелері заттың кристалдық құрылымын нақты анықтай алмайды. Сондықтан ДРОН-4-07 құрылғысында рентген фазалық анализ жасалды және жазықтық индекстері анықталды.

1.20-шы суретте әртүрлі жағдайда тұндырылған, алынған қабаттардың кристалдық құрылымын дәлдейтін CdSe қабаттарының РФА диаграммасы суреттелген. Әлбетте, дифракцияның интенсивті шыңдары CdSe қабатынан болады, кубтық құрылымға сәйкес келеді. SnO₂/шыны қапталған табақшадан SnO₂ шыңдары дифрактограммда 0,5–4 мкм қалыңдықта пайда болады.

Осылайша, РФА нәтижелері CdSe қабаты натрий лигносульфанатын электролитке қосқанда, ертіндінің температурасы 25 және 50 °С-та жақсы түзілетінін көрсетеді. РФА шыңдары, сондай-ақ қабаттардың поликристалдық табиғатын, көбіне жазықтықты бойлай (111) бағытталған кубтық құрылымға ие екенін көрсетеді.

РФА нәтижелерінен d-интервалдардың бақыланатын мәндері, JCPDS кестелерде көрсетілген стандартты мәндерге сәйкес келді (1.20-шы сурет).

Тұнбаның фазалық құрамын дәлелдеу үшін электротұндырылған CdSe/FTO шыны үлгілері комбинационды шашырату спектроскопиясымен (20-шы сурет) зерттелді.

1.20 сурет – Электротұндырылған CdSe қабаттарының РФА диаграммасы:
а) лигносульфонатсыз, 25 °C-та; ә) натрий лигносульфонатының қатысында, 25 °C-та; б) натрий лигносульфонатының қатысында, 50 °C-та

1.21 сурет – CdSe жұқа қабатының Раман спекторлары:
а) лигносульфонатсыз, 25 °C-та; ә) натрий лигносульфонатының қатысында, 25 °C-та; б) натрий лигносульфонатының қатысында, 50 °C-та тұндырылған

Раман спекторларының негізінде 200 см^{-1} шыңы CdSe құрылымы LO тербелу негізгі тербелмелі (бойлық) үлгілге сәйкес келеді. 1600 см^{-1} аумағындағы кең ауқымды шың аморфты көміртекке сәйкес келеді.

Осы мәліметтер бойынша барлық үш үлгінің құрылымы CdSe фазасына үйлесетіні анықталды.

Натрий лигносульфанатын қолдана отырып $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -та тұндырылған CdSe үлгісінде спектордың жоғарғы жиілік аймағында әлсіз люминесценция бақалатыны көрсетілген.

а

ә

б

в

1.22 сурет – Электротұндыру арқылы алынған CdSe жұқа қабатының АСМ-де алынған суреті. а) лигносульфонатсыз, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -та; ә) натрий лигносульфонатының қатысында, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -та; б) натрий лигносульфонатының қатысында, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -та; в) натрий лигносульфонатының қатысында, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -та электротұндырылған CdSe жұқа қабатының биіктігі профілі

1.22 (а, ә, б)-ші суретте қабаттардың атом-күштік микроскопта зерттелген нәтижелері берілген. Басқа жағдайларда (1.22а, 1.22ә суретте) алынған жабындылар үлгілері біркелкі емес, ал түйіндердің нақты шекарасы жоқ болса да, құрамында натрий лигносульфонаты бар электролиттен 50 °С-та тұндырылған үлгіде (1.22б – сурет) CdSe қабаттарының беті біркелкі дөңгелеген бөлшектерде тұрады.

СЭМ әдісімен «cross section» режимінде үлгілердің қалыңдығы 680-нен 820 нм-ге дейін құралатын анықталды. Барлық алынған тұнбалардың қалыңдығының айырмашылығы ± 75 нм шамасында өзгереді (1.22в сурет).

Жартылай өткізгіш қосылыс үшін маңызды оптикалық параметр тыйым салынған аймақ енінің шамасы болып табылады. Бұл шаманы электротұндырылған CdSe қабаттары үшін СФ-256 UV (1.23 сурет) спектрометрі көмегімен алынған өткізу спекторлары негізінде анықтадық.

1.23 сурет – $E = -0,7$ В потенциалда, 20 минутта алынған CdSe/FSnO₂/шыны қабатының өткізу спекторы:

- а) лигносульфонатсыз, 25 °С-та; ә) натрий лигносульфонатының қатысында, 25 °С-та; б) натрий лигносульфонатының қатысында, 50 °С-та

1.24-ші суретте жарықтың толқын энергиясына электротұндырылған CdSe/FTO қабат үлгісінің өткізу коэффициентінің тәуелділігі көрсетілген. Зерттеулер нәтижелері тыйым салынған аймақ енінің шамалары 1,92–2,0 эВ аралығында өзгертіндігін көрсетеді, бұл өз кезегінде белгілі әдеби мағлұматтардағы шамалардан асып түседі және алынған қабаттардың қолданылу аймағын кеңейтеді.

1.24 сурет – 50 °C-та электротұндырылған CdSe/FSnO₂/шыны қабат үлгісінің өткізу коэффициентінің жарықтың толқын энергиясына тәуелділігі және тыйым салынған аймақ енін есептеу

CdSe электротұндырылған қабаттардың фотосезімталдылығы 0,3 M Na₂SO₃ ертісінде, толқын ұзындығы 465 нм (5 Вт) көк түсті диодпен және қуаттылығы 50 Вт және 75 Вт галоген лампаны қолдана отырып полихроматикалық жарықпен жарықтандыру арқылы, «жарықтандыру-қараңғы» режимінде фотоэлектрохимиялық әдіспен зерттелді. Барлық эксперименттерде үлгімен жарықтандыру көзінің арасындағы арақашықтық бірдей болды. 1.24-ші суретте 50 °C-та, бетік активтік заттың қатысында электротұндыру арқылы алынған CdSe жұқа қабатының үлгері үшін фототоктар қисықтары берілген. Жарықтандыру кезінде барлық үлгілер үшін анодты фототоктар тіркелетіні көрініп тұр. Потенциалдардың оң мәндері жазбасында фототоктар өседі. Сонымен бірге қараңғыда алынған ток мәнінен жарықтандыруды қосқандағы ток мәні әлдеқайда артығырақ (1.7а-в сурет).

1.25в суретте әр түрлі жарық көздерімен тұрақты режимде жарықтандырылған фототоктар мәні берілген. Жарықтандырудың қуаттылығын арттырғанда және галогенді лампаны қолданғанда фототок шамасы артады.

Полихромат жарығымен жарықтандыру жағдайында тұндырылған CdSe қабаттарын фотоэлектрохимиялық зерттеулері алынған жартылай өткізгіш өткізгіштіктің *n*-типімен сипатталатындығын көрсетті. Фототок мәндерін салыстырғанда, 50 °C-та натрий лигносульфонаты қатысында электротұндырылған нанокристалды қабаттардың фотоэлектрохимиялық активтілігі лигносульфонатты қоспағандығы қабаттарға қарағанда 2 есе жоғары екенін айғақтайды.

а

ä

б

в

1.25 сурет – CdSe фотоаноды үшін ұсынылған потенциалдың фототок тығыздығына тәуелділігі. Үлгі электролитте натрий лигносульфонатының қатысында, 50 °C-та электротұндыру арқылы алынған: а) көк түсті диодпен жарықтандыруда (465 нм, 5 Вт); ә) галоген лампамен жарықтандыруда (50 Вт); б) галоген лампамен жарықтандыруда (75 Вт); в) фототок үш түрлі жарық көзін: 1) 465 нм көк түсті диодты; 2) 50 Вт галоген лампаны; 3) 75 Вт галоген лампаны қолдана отырып тұрақты жарықтандыру режимінде алынған

CdSe қабатын тұндырудың жасап шығарылған әдісі, фотосезімталдылығы жоғары және өткізгіштік типін реттей алатын тұнбалар алуға мүмкіндік береді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күкірт қышқылды электролитте стехиометриялық құрамға максималды жақындаған CdSe қабатын алу үшін кадмий (II) и селен (IV) иондарының оптималды құрамы жасап шығарылды. Оптималды құрам алу үшін электролит құрамындағы кадмий ионы (II) электролит құрамындағы селен ионынан (IV) көп есе артығырақ болуы керек екендігі анықталды. Жұмыста күкірт қышқылды ($\text{pH} = 2,2$) $\text{Cd}:\text{Se} = 20:1$ қатынасындағы электролитті қолдану шыны көміртектегі тұнбадағы элементтерінің құрамы $\text{Cd} = 48,67$, $\text{Se} = 51,33$ ат% болатын тұнба түзуге мүмкіндік берді.

Кадмий селенидінің қасиетін зерттеу барысында, әртүрлі электродтарда кадмий селенидін электротұндыру барысында шыны көміртекті электродта біртекті, кадмийдің селенге қатынасы стехиометриялыққа жақын, қалыңдығы 2 және бір микроннан артық болатын біртекті қабат алуға мүмкіндік береді. Шыны көміртекті электродтағы CdSe жұқа қабатының фотоактивтілігі дәлелденді.

Беттің морфологиясы және сәйкесінше стехиометриялық құрам жұмыс электроды ретінде шыны көміртекті қолданған кезде жақсы нәтиже берді.

Электролиз процессі кеінде тұнбаның сапасына жарықтандырудың әсері зерттелді. Галоген лампамен жарықтандыру селеннің (IV) селенид ионға дейін тотықсыздану реакциясын жылдамдатады, сондықтан да қабат құрамында селеннің артық мөлшері болатыны анықталды. Тұнбаның фотокоррозиясының беттің морфологиясына әсері байқалды.

Күкірт қышқылында титанды тотықтыру арқылы дайындалған Ti/TiO_2 табақшасында CdSe жұқа қабаттарын электротұндыру жүргізілді. Алынған кадмий селениді тұнбасының элементтік құрамы және фотоэлектрохимиялық қасиеттері зерттелген. Титан диоксидін дайындау шарттарының CdSe фотоэлектрохимиялық қасиеттеріне әсері белгіленді. Жүргізілген зерттеулер негізінде кадмий селенидінің жұқа қабатын титан диоксидіне электротұндыру үшін оптималды параметрлерімен қамтамасыз ету үшін окисьті қабат жұқа болу керек екендігі көрсетілген. Мұндай шарттар титанның 0,05 М күкірт қышқылында поляризациясы кезінде орындалады. Окисидті қабат алғанда және оның бетінен кадмий селенидін алу. Айтылған шарттарда стехиометриялық құрамға ие, бату потенциалы төмен және максималды фототок-100 mA/cm^2 көрсететін өткізгіштік типі n болатын кадмий селениді тұнбасы алынаындығы дәлелденген.

Күкірт қышқылды электролиттен, өткізгіш қабат ретінде фтормен легирленген қалайы оксидінің жұқа қабаты қондырылған (FTO/шыны) электроды табақшасында наноқұрылымды кадмий селен қабаттарын электротұндыру жүргізілді. Бұл процесс үшін беттік активті зат ретінде натрий лигносульфанаты қосылған күкірт қышқылды электролит жасап шығарылды. Электротұндыру процесінің оптималды параметрлері анықталды: 50 °C температурада, -0,7 В (Ag/AgCl) тұрақты потенциалында, 20минут аралығында тұндыру.

Алынған қабаттардың құрамы және морфологиясы рентген приставкасы және атом электронды спектроскопиясы (JSPM 5200, JEOL) бар сканирлеуші электронды микроскопия (JSM-6610, JEOL) әдісімен зерттелді. Егер электротұндыру натрий лигносульфаты бар электролитте 50 °C температурада жүргізілсе, онда беттің микрофотографиясында тұтастылықтың жойылмай біртектіліктің жоғарлағаны дәлелденеді, түйін өлшемі 100–400 нм құралады. Элементтік анализ негізінде тұндыралатын қабаттың құрамы стехиометриялық құрамға жетті деген қорытынды жасалды. (Se: Cd = 49,6:50,4).

Раман спекторлары және РФА әдісімен CdSe фазасының кубтық құрылымы түзілетіні айғақталды.

Натрий лигносульфатын электролитке қосу (FTO/шыныда) тұндырылатын CdSe фотосезімтал қабатының қасиетіне оң әсері көрсетілді. Фотоэлектрохимиялық зерттеулер негізінде оптимальды жағдайда тұндырылған қабаттардың фотоэлектрохимиялық активтілігі стандартты күкірт қышқылды электролиттен алынған қабаттарға қарағанда 2 есе жоғары екенін анықталды.

CdSe қабатын тұндырудың жасап шығарылған жаңа әдісі, фотоэлектрохимиялық активтілігі жоғары және өткізгіштік типін реттей алатын тұнбалар алуға мүмкіндік береді, ол өз кезегінде регенеративті типті фотоэлектрохимиялық түрленгіштерде қолдану үшін келешекте маңызы зор болып табылады.

Қолдану бойынша ұсыныстар

Жасап шығарылған әдістер күн сәулесінің электр тоғына түрлендіретін фотоэлектрохимиялық ұяшықтарға арналған фотоанодтарды алу үшін қолданылады. Орындалған өңдеулер жұқа қабатты алу тәсілдерін және жұқа қабатты жартылай өткізгіш материалдарды алу үшін өңделген технологиялық регламенттерін ұсынуға мүмкіндік береді.

РАЗДЕЛ 2

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования: В последнее время большой интерес уделяется получению тонкопленочных материалов путем электроосаждения полупроводниковых соединений. Среди них перспективным является полупроводниковое соединение – селенид кадмия, для использования в приборах преобразования солнечной энергии в электрическую. Селенид кадмия применяется в производстве фоторезисторов, светодиодов и люминесцентных материалов.

Селенид кадмия обладает шириной запрещенной зоны 1,74 эВ, которая является оптимальной для преобразования солнечного излучения. Техническое применение широкозонного селенида кадмия заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4–0,7 мкм) [1].

Электрохимическое осаждение является перспективным методом для получения пленок селенида кадмия. Этот метод позволяет контролировать толщину пленок, регулировать стехиометрический состав и свойства осадка. Электрохимический метод располагает также возможностью получения пленок полупроводников и металлов с высокой степенью чистоты даже при использовании исходных материалов, не подвергавшихся специальной очистке. Это связано с тем, что в процессе электрохимического формирования пленок параллельно происходит процесс их электрохимического рафинирования. Электрохимический метод позволяет вести осаждение на подложки различной формы и размеров. Использование невысоких температур при электрохимическом осаждении многослойных полупроводниковых структур позволяет уменьшить вероятность взаимной диффузии различных компонентов полупроводникового гетероперехода, часто наблюдаемой при высокотемпературных способах получения.

Поскольку используемые полупроводниковые материалы проявляют высокую фоточувствительность, важной задачей оказывается глубокое изучение электрохимических процессов, происходящих на поверхности раздела электрод-полупроводник/электролит при освещении. Процессы фотостимулированного переноса заряда на границе раздела полупроводник – электролит привлекают все большее внимание в связи с необходимостью решения ряда фундаментальных и прикладных задач современной электрохимии, физической химии и физики поверхности полупроводников. Среди этих задач важнейшей является развитие фотоэлектрохимических методов формирования поверхности полупроводников и контроля их характеристик. Без таких исследований невозможно создание новейших материалов, представляющих собой многокомпонентные системы с заданными структурами и свойствами.

CdSe может использоваться в качестве фотоанода в фотоэлектрохимической ячейке для преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Могут быть использованы образцы селенида кадмия

в виде поликристаллических тонких пленок, а также материал нового поколения – CdSe в виде квантовых точек.

Фотоаноды в QDSSCs являются композиционными и представляют собой гетероструктуры на основе широкозонных оксидов (TiO_2 , ZnO , SnO_2 и др.) и квантовых точек спектральных сенситизаторов (CdS , CdSe , CdTe , PbS , Sb_2S_3 и др.). Значительное число QDSSCs, описанных в литературе используют CdSe, осажденный на поверхность такого оксида как TiO_2 [2, 3]. Это связано с тем, что зона проводимости селенида кадмия расположена на энергетической диаграмме выше зоны проводимости диоксида титана, что способствует эффективному переносу фотоэлектронов на твердотельной гетерогранице, а значит и пространственному разделению фотозарядов. Диоксид титана выступает в роли коллектора фотоэлектронов, а положительные заряды (фотодырки) окисляют восстановитель в растворе. Окисленная форма диффундирует к противоэлектроду, где протекает обратный процесс. В результате состав раствора не изменяется [4].

Разработанный метод производства тонкопленочного селенида кадмия и технологическая схема его производства могут быть использованы для приготовления фотоанодов CdSe для фотоэлектрохимических ячеек и преобразования солнечного излучения в электрическую энергию.

Выбор методологии и методики исследования. Основной метод исследования заключается в использовании электрохимических технологий для осаждения тонких пленок селенида кадмия на различных подложках. Полученные осадки селенида кадмия исследовали с целью определения элементного состава методом энергодисперсионного анализа с помощью приставки в электронному микроскопу JSM-6610. Структуру пленок исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Морфологию поверхности определяли с помощью электронной микроскопии. Фотосвойства полученного материала определяли с помощью фотоэлектрохимического метода.

Цель исследований – Разработка способа производства тонких пленок полупроводника CdSe для возобновляемой энергетики с использованием фотоэлектрохимии.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать оптимальные составы электролитов для получения пленок CdSe.
2. Исследовать электроосаждение CdSe на различных твердых электродах.
3. Исследовать влияние освещения на электроосаждение
4. Исследовать свойства тонких пленок CdSe и выполнить фотоэлектрохимические измерения.

ГЛАВА 5 Свойства полупроводникового материала CdSe и методы его получения

Полупроводниками являются материалы, занимающие место по проводимости между металлическими проводниками и изоляторами. Удельная проводимость полупроводниковых материалов зависит от состава и внешних воздействий, таких как температура, освещение, излучение. Полупроводники характеризуются наличием запрещенной зоны проводимости, которая находится между зоной полной проводимости и валентной зоной. Главным свойством полупроводников является падение электропроводности при понижении температуры.

5.1 Свойства полупроводника CdSe

Селенид кадмия является популярным полупроводниковым материалом из группы II-IV. Кадмий селенид (CdSe) в виде тонкой пленки является прямозонным полупроводником, благодаря чему он широко применяется в оптоэлектронике. CdSe относится к важному классу полупроводникового материала, который применяется в недорогих устройствах, таких как светодиоды, солнечные батареи, фотодетекторы, лазеры, газовые датчики, тонкопленочные транзисторы и гамма-детекторы.

CdSe тонкие пленки имеют прямую запрещенную зону 1,7 эВ при комнатной температуре, что делает их перспективными кандидатами для использования в солнечных батареях, светодиодах, фотодетекторах и других оптико-электронных приборах. CdSe является предпочтительным в изготовлении этих устройств благодаря своей высокой светочувствительности по сравнению с другими материалами типа II–VI [5].

Кристаллическая структура CdSe существует в двух полиморфных модификациях: кубической и гексагональной. Структурой кубической модификации является сфалерит, для гексагональной модификации характерна структура вюрцита [5, 6]. В массивных образцах CdSe кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита и кубической структуре сфалерита (цинковой обманки). Вюрцит представляет собой низкотемпературную фазу, которая превращается в сфалерит при температуре 700–800°C.

Установлено, что тонкие пленки CdSe, а также эпитаксиальные пленки CdSe, осаждаемые испарением в вакууме на нагретые стеклянные подложки, состоят из гексагональной фазы сфалерита, но могут при недостатке температуры формировать кубическую структуру вюрцита [7].

В зависимости от условий приготовления, CdSe монокристаллы кристаллизуются либо в виде сфалерита (кубический, цинковая обманка) структура с пространственной группой $F\bar{4}3m$ или как вюрцитные структуры с пространственной группой P_3mc [8–11]. Авторы [12] подсчитали разницу положительной энергии между гексагональной и кубической структурами. Разница в энергии составляет всего несколько мэВ на атом. Когда образцы готовятся при температурах выше T_C вюрцитподобная структура сохраняется при комнатной температуре. В таблице 2.1 приведены параметры кристалла кубической и гексагональной фаз.

Таблица 2.1 – Параметры кристалла (а, б, в) для различных структур CdSe.

Кристаллическая структура	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Кубическая	6,077	6,077	6,077
гексагональная	4,299	4,299	7,010

Когда обе структуры вюрцита и сфалерита изображаются с помощью гексагональных осей, как на рисунке 2.1, становится ясно, что они строго связаны с геометрической точки зрения [8–10]. При построении гексагональной ячейки сфалерита принимается гексагональная ось [001], а для кубической – [111]. Гексагональные оси, связаны с кубическими, как $c_h = \sqrt{3}a$ и $a_h = (1/\sqrt{2}) a_c$. Эти две формы существенно различаются при упаковке вдоль тройной оси, которая относится к типу fcc (т.е. ABC) в сфалерите и hcp (т.е. AB) в вюрцитите [13].

Физические свойства. CdSe монокристаллы имеют удельную плотность 5,816 г/см³ и температуру плавления 1541 К. Твердость этих кристаллов составляет около 4 МПа и их теплопроводность составляет 3,49 Вт м⁻¹К⁻¹ [14].

Тип проводимости. Монокристаллы CdSe обладают n-типом проводимости без легирования и их удельная электропроводность изменяется в диапазоне между 10⁻⁷–10¹ (Ом·см)⁻¹. Холловская подвижность монокристаллов CdSe была определена между 325–1050 (см²/ V·s) [14, 15]. Монокристаллы CdSe с толщиной 2 мм пропускают свет с длиной волны между 0,53–15 мкм. Их показатель преломления 2,55 для падающего света при 900 нм. Фотоэлектрические свойства селенида кадмия позволяют широко использовать его при изготовлении фотоэлементов, в измерительной аппаратуре, фототелеграфии, телевидении, сигнализации.

Солнечные фотоэлементы на основе *n*-CdSe и *n*-CdSe – *p*-ZnTe, создаваемые на монокристаллических подложках из *n*-CdSe методом газотранспортного осаждения в квазизамкнутом объеме, при интенсивности излучения 85 мВт/см² имели напряжение холостого хода, равные соответственно 0,61 В и 0,56 В, и плотности токов короткого замыкания -0,75 мА/см² и 1,89 мА/см² [16].

Пленки CdSe, осаждаемые в работе [17] из раствора, имели темновое удельное сопротивление 10⁸ ÷ 10⁹ Ом·см непосредственно после нанесения осадка.

Рисунок 2.1 – Вюрцитная (слева) и сфалеритная (справа) структуры. Атомы Se представлены большими белыми кружками и атомы Cd-малыми черными кружками. Кубическое $[111]$ направление сфалерита и гексагональное $[001]$

Свойства тонких пленок. Твердый материал называется тонкой пленкой, когда она застроена атомами как тонкий слой на твердой подложке. Состав отдельных атомов, молекул или ионных частиц можно контролировать в процессе осаждения с помощью физических процессов или электрохимических реакций. Для осаждения тонких пленок были разработаны многие методы. Вакуумное испарение, напыление, метод молекулярно-лучевой эпитаксии и химического осаждения в основном используются для выращивания тонких пленок. Различия свойств между объемным материалом и его тонкой формой в виде пленки возникают из-за их толщины. Причиной является большая поверхность по отношению к объему и уникальная физическая структура, которая является прямым следствием процесса роста. Оптическая интерференция, электронное туннелирование через изолирующий слой с высоким удельным сопротивлением и низким температурным коэффициентом сопротивления относятся к типу явлений, возникающих в результате малой толщины. Высокое отношение поверхности к объему тонких пленок из-за их малой толщины и особой микроструктуры может влиять на ряд таких явлений, как поглощение газа, диффузия и каталитическая активность [18]. Но не только толщина обеспечивает тонкие пленки специальными и отличительными свойствами. Например, пленки, полученные путем непосредственного нанесения материала на подложку, независимо от их толщины, называются толстыми пленками. Толстые пленки имеют несколько отличные свойства, чем тонкие пленки.

Современные технологии получения тонких пленок превратились в сложный набор методов, используемых для изготовления многих продуктов. Области применения сверхбольших интегральных (СБИС) схем, датчиков и устройств включают оптические пленки и устройства, а также защитные и декоративные покрытия.

Значения проводимости поликристаллической тонкой пленки может полностью отличаться от значений проводимости монокристалла из того же материала. Различия между поликристаллическими тонкими пленками и монокристаллом связаны со структурными и поверхностными эффектами, снижается подвижность носителей, сталкивающихся с граничными переходами и возникают изменения плотности носителей в области пространственного заряда и на границах раздела внутри зерна. Таким образом, транспортные механизмы в поликристаллических тонких пленках определяются границами зерен, а не самими зернами [19].

Подобно монокристаллическим полупроводникам, поликристаллические полупроводники имеют валентные зоны и зоны проводимости. В области пространственного заряда между зернами эти зоны изгибаются и создают потенциальные барьеры для носителей тока. Рисунок 2.2 дает представление о зонной энергии поликристаллического полупроводника n-типа во внешнем электрическом поле. В общем, три типа механизмов проводимости обеспечивают ток проводимости через поликристаллические тонкие пленки. Термоэлектронная эмиссия, туннельный и прыжковый механизмы доминируют в обеспечении тока проводимости от высокой до самой низкой температурных областей соответственно.

Рисунок 2.2 – Энергетическая зонная диаграмма n-типа поликристаллического полупроводника во внешнем поле

Фотопроводимость. Явление фотопроводимости в полупроводниковом материале можно охарактеризовать тремя основными величинами: светочувствительность, спектральный отклик, и скорость реакции [20]. Фоточувствительность материала определяется количеством фототока или отношением фототока к темновому току. Скорость реакции позволяет установить насколько быстро материал переключается между установившимся темновым состоянием и возникновением фототока. Наблюдение такого переходного процесса позволяет получить важные данные для изучения плотности ловушек. Зависимость фотопроводимости от длины волны возбуждения называется спектральной чувствительностью элемента.

Так как фотопроводимость возникает в результате поглощения фотонов, существует тесная корреляция между коэффициентом оптического поглощения (α) и энергией излучения ($h\nu$) и между спектром фотопроводимости ($\Delta\sigma$) и ($h\nu$). Фотопроводимость контролируется поверхностным временем жизни в высокой области поглощения, в то время как время жизни носителей заряда в объемной части доминирует в области с низкой абсорбцией, где фотоны могут проникать в материал. И плотность носителей, и подвижность носителей полупроводникового материала может изменяться при освещении.

Темновая проводимость полупроводника определяется уравнением

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

и увеличивается при освещении на величину $\Delta\sigma$.

$$\sigma + \Delta\sigma = q(n_0 + \Delta n)(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (2.2)$$

Для простоты рассмотрен только один тип носителя.

$$\Delta n = G\tau_n \quad (2.3)$$

где G скорость фотовозбуждения

τ_n – свободное время жизни электронов.

Несколько механизмов могут привести к изменению в подвижности носителей. Этими механизмами являются:

- Плотность и сечение заряженных примесей, на которых носители рассеиваются и могут изменяться при освещении.
- Фотовозбуждение может уменьшить высоту барьеров и ширину областей обеднения в поликристаллических материалах.
- Носители могут быть возбуждены с различной подвижностью.

Также дополнительная сложность возникает из того факта, что время жизни может зависеть от скорости возбуждения. Если τ_n изменяется как $G^{\gamma-1}$, то $\Delta\sigma$ изменяется как G^{γ} . $\gamma > 1$, что соответствует увеличению времени жизни с

увеличением скорости возбуждения. Это явление называется супралинейной фотопроводимостью.

Величина γ может быть определена путем измерения фотопроводимости в зависимости от скорости фотовозбуждения и используется, чтобы определить подходящую модель для процесса фотопроводимости.

Оптические свойства. Исследование оптических свойств поликристаллических тонких пленок в основном фокусируется на расчетах оптической ширины запрещенной зоны и индекса преломления. Поликристаллическая пленка не только состоит из идеального объемного материала, разделенного границами зерен; но также включает в себя дефекты подобные нежелательным примесям, отклонениям стехиометрии, точечным дефектам. В целом оптические свойства менее чувствительны к наличию этих дефектов, чем электрические свойства [21].

Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводникового материала может быть определена из спектра поглощения материала. Быстрый рост коэффициента поглощения наблюдается, когда поступающие фотоны имеют энергию, достаточную для возбуждения электронов и перехода из валентной зоны в зону проводимости. Переход из зоны в зону или экситонные переходы называются фундаментальным поглощением [22].

В основном два типа оптических переходов могут происходить на краю поглощения кристаллических полупроводников, прямые и непрямые (рисунок 2.3). Оба типа связаны со взаимодействием электрона и фотона, в результате возбуждения осуществляется переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Если электрон имеет один и тот же волновой вектор в обеих зонах переход называется прямым. Но электрон может не иметь в один и тот же момент времени одинакового импульса в различных зонах. В этом случае электрон должен также иметь взаимодействие с фононами для передачи необходимого импульса и переход называется косвенным.

Рисунок 2.3 – Прямые (а) и косвенные (б) переходы

В прямом переходе, если все переходы разрешены, вероятность перехода P_t не зависит от энергии фотонов и коэффициент поглощения имеет следующую спектральную зависимость;

$$\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.4)$$

где A^* функция уничтоженных дырок и электронной массы.

В некоторых материалах, квантовые правила отбора запрещают прямые переходы при $k = 0$, но разрешают их при $k \neq 0$. Следовательно, вероятность перехода возрастает линейно с $(h\nu - E_g)$, и коэффициент поглощения дается уравнением;

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.5)$$

Для косвенного перехода необходим двухступенчатый процесс, поскольку происходит изменение энергии и импульса. Так как фотон имеет очень малый импульс, взаимодействие с фононом необходимо. Использоваться могут только те фононы, которые могут обеспечить необходимое изменение импульса. Это, как правило, продольные и поперечные акустические фононы. При переходе фонон с характерной энергией E_p либо поглощается или испускается. Коэффициенты поглощения для каждого случая определяются уравнениями соответственно:

$$a_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \text{ для } h\nu > E_g - E_p \quad (2.6)$$

$$a_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \text{ для } h\nu > E_g + E_p \quad (2.7)$$

Поскольку оба процесса возможны при $h\nu > E_g + E_p$ коэффициент поглощения должен быть записан в виде

$$\alpha(h\nu) = a_a(h\nu) + a_e(h\nu) \text{ для } h\nu > E_g + E_p \quad (2.8)$$

В дополнение могут наблюдаться примесные эффекты в спектре поглощения. Эти эффекты включают в себя группу акцепторной проводимости, валентной зоны-донора, и, возможно, переходы акцептор-донор, все на низкой стороне энергии края поглощения.

5.2 Известные способы получения тонких пленок селенида кадмия

Существует большое количество методов получения соединения CdSe в виде массивных образцов, монокристаллов или толстых покрытий. Известно, что монокристаллы CdSe могут быть получены при высоких температурах

путем использования транспортных химических реакций [23]. Температура в зоне испарения должна составлять 1000 °С, а в зоне кристаллизации -500 °С; концентрация транспортирующего вещества, йода, составляет 5 мг/см³. В результате этих реакций образуются гексагональные иглы типа вюртцита размером 8*2*8 мм.

Получение тонких пленок CdSe и технологии их приготовления развиваются в последние десятилетия в связи с тем, что теоретически и практически доказана возможность преобразования света в тонких пленках полупроводников, толщиной 2–5 мкм [7].

Тонкие пленки кадмий селен CdSe получают различными химическими и физико-химическими методами.

Тонкие пленки селенида кадмия были осаждены на непроводящие стеклянные подложки [24]. Образцы пленок характеризовались XRD, SEM, спектроскопией UV-vis-NIR рефлексами/абсорбционной спектроскопией и методами ТЕР. Отожженные образцы пленок показали кристаллическую природу с кубической кристаллической структурой. Оптический анализ показал прямой тип проводимости, ширина запрещенной зоны образца пленки была около 1.7 эВ. Электрическая проводимость образца пленки была около $10^{-6} (\Omega \cdot \text{см})^{-1}$. Измерения термо э.д.с. показывают n-тип проводимости

Вакуумное испарение. Тонкие пленки CdSe легированные Си были успешно выращены методом вакуумного испарения при различных температурах подложки. Анализ дифракции рентгеновских лучей показал, что пленки демонстрируют гексагональную структуру с (002) в качестве предпочтительной ориентации. Размер зерен пленок варьировался путем изменения температуры осаждения. Уменьшение размера зерен приводит к изменению ширины запрещенной зоны пленок нелинейно от 2,05 до 2.22 эВ. Изучена фотолюминесценция (ФЛ) и изменение спектрального эффекта с изменением размера зерна и температуры. В спектрах ФЛ наблюдался ближний край зоны эмиссии при 1.725 эВ, оценка выбросов экситона составила 2.132 эВ, что объясняется образованием нанокристаллитов при низкой температуре. Анализ SEM показал, что большой размер зерна наблюдался при осаждении при температуре подложки 100 °С, в то время как пленки, осажденные при низких температурах показали наноразмерные кристаллиты. Наблюдался квантовый эффект удержания в зависимости от размера зерен в пленках [25].

Исследователи [26] подробно изучали изменение оптических констант (N, K) при изменении толщины пленки и температуры подложки для поликристаллических пленок CdSe, нанесенных вакуумным испарением на стеклянные подложки. Влияние природы подложки, на изменение ширины оптической запрещенной зоны исследовали для пленок, нанесенных на стекло и слюду. Два прямых перехода, один около 1,67 эВ и другой около 1,99 эВ наблюдались для пленок CdSe, осажденных на слюде.

Авторы [27], исходя из результатов измерения электропроводности и эффекта Холла в пленках CdSe, полученных вакуумным испарением (при контролируемых значениях температуры подложки и испарителя, скорости

осаждения) в температурном диапазоне от -100 до 80 °С, пришли к заключению, что при температурах выше 0 °С проводимость обусловлена электронами, содержащимися на донорных уровнях, имеющих энергию ионизации 0,186 эВ. Для температур ниже 0 °С характерна проводимость в примесной зоне.

В работе [28] осаждали тонкие пленки CdSe с помощью вакуумного испарения; в качестве исходного материала использовали лабораторный синтезированный порошок CdSe. Температура подложки изменялась в диапазоне 30–200 °С. Исследования рентгеновской дифракции (XRD) показали, преимущественную ориентацию в направлении плоскости (002). Исследования SEM показали увеличение размера зерен от 1,9 до 3,9 мкм с увеличением температуры подложки. Эффективность преобразования энергии оказалась равной 7,0% при освещенности 60 мВт·см⁻² после проведения фототравления. Пик квантовой эффективности 0.6 получен для падающей волны при 720 нм. Предварительные исследования на больших пленках площадью (25 см²) показали К.П.Д 5,9%

Метод последовательной адсорбции ионного слоя (SILAR). Авторы [29] использовали метод многостадийной последовательной адсорбции ионного слоя и химической реакции между слоями обоих компонентов (метод SILAR) для приготовления тонких пленок CdSe на стеклянной подложке при комнатной температуре и нормальном давлении окружающей среды. Они исследовали зависимость между показателем преломления и шириной запрещенной энергетической зоны. Они также исследовали влияние толщины пленки на структурные, морфологические, оптические и электрические свойства тонких пленок CdSe.

Метод лазерной абляции. Авторы [30] изучали влияние легирования индием CdSe тонких пленок методом лазерной абляции на их структурные и оптические свойства. При этом наблюдали сужение ширины запрещенной зоны и зонные хвосты в спектрах поглощения с увеличением концентрации индия. Авторы [31] изучали влияние отжига в воздушной атмосфере на структурные, оптические, микроскопические, электрические свойства тонких пленок селенида кадмия, нанесенных на стеклянную подложку с помощью метода погружения. Оптические свойства этих пленок показали, что наблюдается зона с прямыми переходами при 1,82–1,55 эВ.

Испарение и совместное испарение. Исследователи [32, 33] получали пленки испарением CdSe или совместным испарением Cd и Se. В обоих случаях материалы помещали в танталовые или вольфрамовые лодочки, откачивая систему до остаточного давления 10⁻⁶ торр. При этом тонкие пленки CdSe с толщиной 0,5–2 мм, осаждались на чистые (99,9%) титановые подложки или на стекло, покрытое оксидом олова. Эффективность конверсии солнечного излучения составила 5% [32].

Спрей пиролиз. Исследователи [33] получали халькогениды кадмия методом распыления водного раствора тиомочевины и соли кадмия на горячую подложку. Лю и его соавторы [34–36] приспособили этот метод для получения тонких пленок CdSe. Например, поликристаллические CdSe пленки

получали способом распыления водного раствора CdCl_2 и N, N – диметил – селен – мочевины на нагретую подложку из проводящего стекла или слоя золота (поддерживаемую при 320 °C) [34], или на титановую подложку (при 235 °C) [35, 36]. В результате гидролиза получались гидроселенид ионы (HSe). Эти ионы на нагретой подложке реагируют с ионами кадмия с образованием CdSe. Лю и др. получили эффективность преобразования солнечного излучения в электрохимической ячейке, равную 5,2% [35], и 6,4% [37].

Авторы [38] подготовили пористые слои CdSe методом распылительного пиролиза с использованием селеносульфата натрия в качестве источника селена. Удельная поверхность и пористость осадка были увеличены за счет растворения сульфата натрия в качестве побочного продукта. Они также показали, что p-CdSe может выступать в качестве фотоанода и сенсibilизатора

Исследователи [39] подготовили тонкие пленки селенида кадмия CdSe путем распыления и пиролиза на стеклянных подложках, нагретых при различных температурах. Водные растворы, содержащие, прекурсоры Cd и Se были использованы для получения пленки хорошего качества. Почти стехиометрические пленки с лучшей структурой, композиционным составом, оптическими и электрическими свойствами могут быть получены при температуре подложки 300 °C. XRD исследования показывают, что поликристаллический характер пленок с гексагональной кристаллической структурой сохраняется независимо от температуры подложки. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показывают равномерное осаждение со средним размером зерен менее 100 нм.

Приготовление и нанесение суспензий. Авторы [5] для получения суспензий диспергировали в воде смесь порошка селенида кадмия с подходящим флюсующим веществом (ZnCl_2). Покраска была проведена на титановой подложке со спеканием при температуре 650–670 °C в течение 40 минут в атмосфере аргона. Была достигнута эффективность конверсии солнечного излучения до 8%. Сяо и Ти Тянь [33, 37] добавили к этой смеси неионогенное моющее средство и изучили ряд различных подложек (титан, хром, молибден, оксид олова, графит, стекловидный углерод). Они обнаружили, что пленки отслаиваются при длительном спекании при высоких температурах, и проводили термическую обработку при 400–500 °C в течение 30–60 мин на воздухе. Наибольшая эффективность преобразования солнечной энергии составила 6,3% для подложки из хрома.

Электрофоретическое осаждение. Авторы [40] готовили суспензию из порошка CdSe в пропиленкарбонате с использованием ультразвукового вибрирования, и осаждали полупроводниковые частицы на пластины стекло/оксид олова путем приложения постоянного тока между подложкой и платиновым противоэлектродом. Эффективность преобразования 2% наблюдалась для PEC в $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ электролите.

Химический способ осаждения. Исследователи [41] использовали реакцию между ионами кадмия в виде комплекса $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и ионами селенида. Фармирование тонких пленок протекает одновременно с

осаждением CdSe. Осаждение контролируется медленным генерированием ионов, которые находятся в равновесии с прекурсором селена и комплексообразующим агентом, для катионов кадмия это обычно аммиак. Пленки были выращены на титане и нержавеющей стали. При использовании полисульфид/сульфид окислительно-восстановительной пары, была достигнута эффективность преобразования 6,8%.

Авторы [42] исследовали структурные, оптические и электрические свойства химически осажденной CdSe тонкой пленки. Анализ с помощью дифракции рентгеновских лучей показал, что образцы пленок кристаллизуются в кубической структуре и имеют оптическую ширину запрещенной зоны энергии 1,7 эВ, которая является оптимальной для преобразования солнечного излучения.

Исследователи [43] изучали влияние отжига в атмосфере азота на структуру, оптические и электрические свойства тонких пленок селенида кадмия (CdSe), нанесенных методом химического осаждения на стеклянные подложки. Они обнаружили, что свежееосажденные CdSe тонкие пленки растут в нанокристаллической кубической фазе с оптической шириной запрещенной зоны 1,93 эВ.

Исследователи [44] использовали способ химического осаждения для получения тонких пленок селенида кадмия при комнатной температуре на стеклянной подложке и показали, что тонкие пленки CdSe, осажденные в водной щелочной среде при комнатной температуре растут в кубической фазе с нанокристаллическими размерами, шириной запрещенной зоны 2,3 эВ и удельным электрическим сопротивлением порядка 106 $\Omega \cdot \text{см}$. Термический отжиг приводит к увеличению кристаллитов и способствует процессу перекристаллизации, который изменяет метастабильную нанокристаллическую кубическую (типа цинковой обманки) CdSe фазу на стабильную поликристаллическую гексагональную фазу (вюрцит). Отжиг в атмосфере воздуха увеличивает размер кристаллитов от 45A⁰ до 180A⁰, что приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления.

Авторы [42] разработали методику химического осаждения для получения тонких пленок селенида кадмия с использованием нетоксичного селеносульфатного раствора в качестве источника селена. Температура подложки варьировалась в диапазоне от 300 до 500 °C. Данные рентгеновской дифракции (XRD) указывают на наличие однофазного осадка CdSe с гексагональной структурой. Удельное сопротивление осажденных пленок было установлено в диапазоне 10–120 мОм·см в зависимости от температуры подложки. Ширина запрещенной зоны 1,65 эВ была получена из оптического поглощения и измерений спектрального отклика.

Исследователи [46] синтезировали тонкие пленки CdSe химическим способом осаждения на стеклянной подложке. Для осаждения тонких пленок CdSe они использовали хлорид кадмия и селеносульфат натрия в качестве источника ионов Cd²⁺ и Se²⁻. Малеиновая кислота была использована в качестве комплексообразующего агента при синтезе тонких пленок CdSe. Анализ дифракции рентгеновских лучей показал, что образцы пленки

находятся в кубической кристаллической структуре. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны равна 1,7 эВ.

Спекание гранул. Авторы [47], а позже другие исследователи [48], прессовали порошки CdSe (полученный традиционным методом химии) в гранулы, которые спекали в атмосфере воздуха при 540 °C [42] или 1000 °C [47]. Эффективность преобразования в полисульфидной окислительно-восстановительной системе составляет 5,1% [47]. В отличие от других методов, прессование спеченных материалов неэффективно для широкомасштабного применения.

Термическое испарение. В этом исследовании [49], полупроводниковые тонкие пленки нелегированного и легированного CdSe осаждались обычным методом термического испарения на холодных стеклянных подложках. Структурные и электрические свойства пленок были исследованы с помощью X-ray, SEM, температурной зависимости электропроводности и измерений эффекта Холла. Рентгеноструктурный (X-ray) анализ показал преимущественную ориентацию кристаллов в плоскости (002). Измерения X-ray и SEM представили увеличение размера зерна от 26 до 29 нм при использовании добавок. Измерения проводимости показали, что при легировании происходит увеличение проводимости примерно на четыре порядка. Величина запрещенной зоны этих пленок была исследована с помощью спектрального распределения фототока и измерения поглощения. Энергия ширины запрещенной зоны рассчитывалась по результатам измерений фотопроводимости и сравнивалась с результатами, полученными из спектров поглощения [49]. CdSe тонкие пленки осаждались на соответствующим образом очищенных стеклянных подложках методом термического испарения. Давление в процессе испарения поддерживалось на уровне 10^{-5} торр. Кристаллическая структура и параметр решетки этих пленок определялись методом РФА. Было отмечено, что пленки были поликристаллическими, имеющими структуру вюрцита. Оптическая ширина запрещенной зоны и энергия фононов этих пленок были определены с помощью UV-VIS – ИК – спектроскопии в диапазоне длин волн 200-3200 нм. Оптические свойства показывают, что ширина запрещенной зоны была подтверждена и равна 1.72 эВ. Значения энергий фононов изменяются от 4 мэВ до 22 мэВ для CdSe соединения. Параметры поглощения и отражения имеют одинаковую тенденцию к изменению, но величина поглощения в процентах больше, чем отражения [50].

Метод погружения. Тонкие пленки селенида кадмия осаждались с использованием метода погружения. Сульфат кадмия и селеносульфат натрия были использованы в качестве ионных источников Cd^{+2} и Se^{-2} . Трихлоруксусную кислоту использовали в качестве комплексообразующего агента. Препаративные параметры, такие как концентрации, pH, были оптимизированы для проведения осаждения тонких пленок CdSe. Тонкие пленки CdSe были зеркально отражающими и имели красный цвет. Пленки характеризовали с использованием структурных, оптических, морфологических и электрических свойств. Из исследования электронно-

микроскопических снимков, было выявлено, что тонкая пленка CdSe имеет равномерное, однородное покрытие на стеклянной подложке. Оптический анализ показал, что пленка CdSe имеет оптическую энергию 2.10 эВ. Пленка при комнатной температуре имела удельную электропроводность порядка $10^{-7} (\Omega \cdot \text{см})^{-1}$ [51].

Авторы [46] использовали метод погружения для осаждения поликристаллической тонкой пленки селенида кадмия. Раствор-прекурсор содержит сульфат кадмия, селеносульфат натрия с малеиновой кислотой в качестве комплексообразующего агента. Осажденные пленки подвергали различным методам исследования. Кристаллическая фаза осажденного образца соответствовала гексагональной структуре вюрцита. Исследование состава показывает, что соотношение Cd:Se было близко к 1:1, обнаружено, что прямая оптическая энергия запрещенной зоны равна 1,90 эВ.

Нанокристаллы CdSe размером ~3–4 нм синтезировали методом **горячей инъекции** [52]. Обнаружено влияние теплового отжига в воздухе или в атмосфере N_2 на морфологию и оптикоэлектронные свойства синтезируемых наночастиц CdSe. Наночастицы CdSe показали преобразование фазы после отжига в воздухе при 350 °C от нанокристаллического кубического сфалерита (цинковый сфалерит, β -CdSe) в гексагональную (Wurtzite, α -CdSe) структуру с энергией связи (Пик Cd $3d_{5/2}$) с изменением ширины запрещенной зоны на 0.70 эВ. Установлены значительные различия в морфологии и оптикоэлектронных свойствах между наночастицами CdSe, отожженными в воздушной атмосфере и в атмосфере азота. Интенсивность фотолуминесцентной эмиссии увеличилась существенно после отжига в воздухе или N_2 -атмосфере при 250 и 350 °C, соответственно, указывая на улучшение кристалличности и на поверхностные особенности пассивирования CdSe нанокристаллов.

Электрохимическое осаждение. Стехиометрические нанотрубки CdSe (NTs) с длиной ~700 нм были успешно выращены с применением электрохимической методики в анодных мембранах протравленного алюминия. Метод циклической вольтамперометрии был выполнен, с использованием пористого анодного алюминия в качестве электрода и электрохимической ванны, содержащей Cd^{2+} ионы и SeO_2 . Свежеприготовленные NTs были идентифицированы как CdSe с кубической структурой, в то время как Рамановская спектроскопия показывает типичные пики наноструктурированного CdSe. Стехиометрическое соотношение компонентов при формировании CdSe NTs установлено с помощью EDX анализа и соответствовало среднему атомному проценту Cd:Se ~0.93. Фотоэлектрохимические измерения показали, что CdSe NTs являются светочувствительным материалом с прямой шириной запрещенной зоны 1.75 эВ и n-типом поведения полупроводника [53].

Исследователи [54] обсуждали влияние pH и подложки на химический состав пленок, их оптические свойства и кристаллизацию. Эти авторы использовали метод электродинамического осаждения нанокристаллических тонких пленок селенида кадмия (CdSe) на титан и стекло, покрытое оксидами

олова и индия, из электролита, содержащего CdSO_4 и H_2SeO_3 при pH 2,5 и температуре 298 К. Экспериментальные результаты указывают на то, что была получена гладкая, однородная поверхность CdSe с наименьшим размером зерна и максимальным поглощением света из электролита для осаждения гальванических покрытий при pH 2,5.

5.3 Электроосаждение селенида кадмия

Авторы [55] изучали влияние pH электролита на микроструктурные и оптические свойства синтезированных электрохимическим методом тонких пленок CdSe . Ширина запрещенной зоны оказывается в диапазоне от 1,87 до 2,04 эВ в зависимости от pH электролизной ванны. Спектр фотолюминесценции (PL) показывает синий сдвиг в положении пика PL и снижение интенсивности люминесценции для пленки, осажденной при pH 2,70.

Исследователи [56] сообщили об оптимизации программы для осаждения тонкой пленки CdSe с использованием метода электрохимической атомной эпитаксии слоев (EC-ALE). Методом рентгеновской дифракции установили, что пленки имели структуру цинковой обманки с преимущественной ориентацией (111). Толщину пленки определяли с помощью эллипсометрии и обнаружили, что она составляет около 70 нм.

Исследователи [57] для приготовления тонких пленок сульфида кадмия использовали анодное электроосаждение: щелочный электролит, содержащий S^{2-} подвергали электролизу, используя в качестве анода кадмиевый стержень и в качестве противоелектрода (катод) платиновый или угольный стержень. Тонкий слой сульфида кадмия образуется на аноде:

Аналогичным образом в работе [47] готовили поликристаллические пленки CdSe с использованием электролита, содержащего 1М $\text{K}_2\text{Se}/1\text{MKOH}$ (полученный путем барботирования H_2Se в водный раствор KOH).

Однако рост таких полупроводниковых слоев ограничен из-за сложности транспорта ионов через пленку. Эффективность ячейки PEC с анодно-образованным селенидом кадмия, как было показано в [47], была низкой, всего 0,6%. Скорее всего причиной является ограниченность толщины слоя селенида кадмия, который является слишком тонким, чтобы поглощать падающий свет. Напротив, катодное осаждение не ограничивает толщину, так как только электрон транспортируется через поверхность электрод/раствор. Электролит содержит ионы соединений кадмия и селена (например, селенистой кислоты, образованной растворением SeO_2 в сильной кислоте), который восстанавливается на катоде, осажая полупроводниковую пленку на подложке:

Тем не менее, электролиз может приводить к совместному осаждению элементарного Cd и Se, которого необходимо избегать. Элементарные реакции (стандартный электродный потенциал приведен в скобках):

Исследователи [58] готовили тонкие слои CdSe на платиновых или медных катодах путем электролиза раствора CdSO_4 и SeO_2 , подкисленного H_3CO_4 . Они выяснили, что пленки имеют полупроводниковые свойства (n или p типа, в зависимости от соотношения Cd:Se).

Авторы [59] опубликовали первые исследования фотоэлектрохимической ячейки с поликристаллическими пленками CdSe. Они использовали полисульфидную окислительно – восстановительную пару. Позже авторы [60] получили CdSe или Cd (Se, Te) пленки по аналогичной методике, добавляя поверхностно-активный реагент, тритон X-100 в электролит, а также подвергая пленку последующей термической обработке (отжигу). Типичные значения эффективности преобразования солнечной энергии составляли около 4%, с несколькими электродами достигали около 5%. Не обнаружено прямой корреляции между поверхностной структурой и эффективностью ячеек.

Исследователи [61] изучали механизм восстановления селенистой кислоты с помощью электрохимических методов, по реакции (2.13), на вращающемся дисковом электроде (RDE) и вращающемся электроде с кольцом (RRDE). Они предложили двух стадийную реакцию, начиная с реакции.

с последующим диспропорционированием:

В присутствии ионов Cd^{2+} , пленка CdSe (возможно, содержащая элементный Se) осаждается на катоде:

Авторы [61] получили пленки CdSe на различных подложках, включая титан, золото и углерод, с использованием раствора, содержащего 0,1 М CdSO_4 в 1 М H_2SO_4 при потенциале -600 мВ в течение 30 мин. Концентрации H_2SeO_3 были скорректированы для поддержания тока 5–10 мА/см². Для высоких концентраций H_2SeO_3 , >5 мМ, реакция (2.15) не смогла конкурировать с реакцией осаждения селена (реакция (2.14)), которая приводит к образованию изолирующего слоя Se, предупреждает дальнейшее осаждение

и деструктивно воздействует на полупроводниковые свойства пленки. Эти особенности делают отжиг очень важным фактором, особенно для испарения избытка селена из пленки.

Стадия отжига была бы не нужна, если бы совместного осаждения селена, т. е. реакции диспропорционирования (2.14) можно было бы избежать. Для того, чтобы добиться этого в работе [62] использовали селеносульфит, SeSO_3^{2-} (где Se в степени окисления -II, по сравнению с +IV в селенистой кислоте). Селеносульфит легко готовится путем растворения селена в щелочном растворе (pH = 10) по реакции:

Свободные ионы селенида для последующей реакции с Cd^{2+} ионами, образуются электрохимическим путем по реакции:

Из исследований RDE, стандартный восстановительный потенциал для реакции (2.9) может быть оценен в -1,0 В, значительно ниже, чем E° для Cd^{2+}/Cd (-0,64 В отн. нас. кал. эл-да). Элементарный Cd не будет осаждаться, если концентрация свободного Cd^{2+} будет очень низкой, например, с помощью кадмий – ЭДТА комплекса.

Не обнаружено четких различий в поведении пленок, нанесенных на золото, кадмий или титан. Как правило, перед использованием поверхность титана была обезжирена ацетоном и протравлена в 5% HF. Пленки были получены из растворов, состоящих из 5 мМ Na_2SeSO_3 , 0,1 М Na_2SeSO_3 , 0,2 М CdSO_4 и 0,2 М ЭДТА в 1 М $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (1: 1) буфере. Для достижения толщины пленки 1,5–1,2 мк электролиз проводили при $E =$ от -1,1 до -1,2 В/нас.к.э. и использовали время осаждения 1–4 ч.

Электроды исследовали в ячейке с помощью 1 М Na_2S_2 / 1 М NaOH / 0,07 М раствора S и с углеродным противоэлектродом. Некоторые из электродов, нанесенных на титане, отжигали при 600 °С в течение 10 минут в атмосфере аргона. Эти электроды не показывают никакого улучшения в производительности, демонстрируя, что нет отличий в присутствии избытка селена на пленке. Удаление избытка селена в пленке не влияет на фотосвойства поверхности.

Авторы [63] осаждали CdSe на титан или никель. Перед осаждением подложка была подготовлена путем зачистки и простого обезжиривания в спирте. В электролизную ванну был помещен водный раствор HCl, CdCl_2 и SeO_2 , (без указания концентраций). Потенциал между катодом и противоэлектродом (углеродный электрод) регулируется путем изменения тока и концентрации SeO_2 . После осаждения некоторые электроды подвергали отжигу в течение 2 ч при 460 °С в различной атмосфере (азот, аргон и воздух). Отжиг улучшает ток короткого замыкания и напряжение холостого хода, а эффективность фотоэлектрохимической ячейки повышается от 0,5% до 3,1%.

Отжиг также приводит к небольшому сдвигу спектрального отклика, что объясняется переходом аморфной фазы в материале к кристаллической фазе. Выбор атмосферы отжига не влияет на производительность ячеек. В ячейке использовали электролит, свободный от кислорода, и содержащий 1 М S, 0,5 М Na₂S и 1 М NaOH. Перед использованием электроды травили в течение 10 секунд в смеси кислот 4:1 HCl/HNO₃ (по объему), промывали в дистиллированной воде, снова протравливали в течение 30 с в 10% растворе KCN, и наконец, промывали в дистиллированной воде. Эта процедура травления позволила увеличить ток короткого замыкания и напряжение разомкнутой цепи, однако значительно снизился коэффициент заполнения, в результате чего было получено только небольшое улучшение эффективности ячейки.

Влияние потенциала электроосаждения и условий отжига осадков CdSe на эффективность фотоэлектрохимических ячеек изучали исследователи [64]. Титановые подложки непосредственно перед использованием были отшлифованы тонкой наждачной бумагой и обезжирены в ультразвуковой ванне в дихлорметане, ацетоне и изопропиловом спирте. Ванна для электроосаждения содержала 0,1 М CdCl₂, 0,5 М HCl и 1 мМ SeO₂. Тщательный контроль за потенциалом электроосаждения осуществляли в трехэлектродной ячейке с графитовой пластиной в качестве противоиэлектрода. После осаждения пленки промывали в дистиллированной воде, сушили и отжигали на воздухе при 430 °С. Затем электроды протравливали в течение нескольких секунд в разбавленной царской водке (8:1). Оптимальный потенциал осаждения установлен -0,465 В. Эффективность ячейки составляла 4,25% в водной системе полисульфидов, с CoS в качестве противоиэлектрода. Было также установлено, что время травления более 2 с не влияет на производительность ячейки.

Электроосаждение CdSe было изучено авторами [65]. Ti подложки промывали, обезжиривали, протравливали в 50% HF, полировали наждачной бумагой 240 и, наконец, промывали в чистой воде. Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме с плотностью тока 6 мА/см² с электролитом, который содержал 0,03 М SeO₂, 0,1 М CdSO₄ и 0,5 М H₂SO₄. Анодом был углеродный электрод. После осаждения пленку CdSe отжигали при 750 °С в течение 40 минут в атмосфере аргона и в течение 5 минут на воздухе. Перед применением электрод травили в HCl:HNO₃:H₂O = 3: 1: 12, промывали в 10% KCN и в деионизированной воде. В полисульфидном электролите с Ni противоположным сетчатым электродом, типичный КПД был в пределах 4,5–5,5%.

Подобный электролит, но со значительно большей концентрацией SeO₂ (0,1 М) был использован в работе [66] для осаждения на Ti подложку. Сравнение фотохарактеристик после отжига показало резкие различия для образцов с различной скоростью охлаждения. Медленное охлаждение (7° мин⁻¹) привело к фактору заполнения электрода FF = 0.68 и эффективности η = 7.49%, по сравнению с FF = 0.29, η = 0.30% для высокой скорости охлаждения (80° мин⁻¹). Не было предоставлено никаких объяснений.

Проблемы совместного осаждения элементарного селена, в результате реакции (2.5) и (2.6), могут быть устранены с помощью использования раствора, содержащего высокую концентрацию ионов цианида, как показано в работе [67]:

с последующей химической реакцией

Восстановление и осаждение пленок проводили на отполированных, обезжиренных и очищенных (в концентрированной HNO_3) титановых подложках Ti, которые были еще и протравлены в 5% HF в течение 15 сек перед процедурой осаждения. Углеродный стержень использовался в качестве противозэлектрода и осаждение селенида кадмия вели при потенциалах. -1,1 В относительно хлор-серебряного электрода в течение 1-3 ч в растворах 2 мМ KSeCN, 1 М KCN, 0,3 М ЭДТА и 0,3 М CdCl_2 . Пленки были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии и имели стехиометрический состав, т. е. в составе не содержалось элементарного Se или Cd. Однако, эффективность фотоконверсии осажденных пленок была невелика, около 0,2%, и нет данных о влиянии отжига и травления.

Авторы [68] использовали нитрило-три-ацетат в качестве комплексобразователя для ионов кадмия и селеносульфит анион в электрохимической ванне электроосаждения. Титановый электрод был зачищен наждачной бумагой, затем протравлен в хромовой кислоте при 90 °C в течение 3 мин, промыт водой и снова протравлен в 1 М NaOH при температуре 80 °C в течение 5 мин. затем промыт в воде и высушен. Анод – металлический кадмий. Между этими электродами поддерживался постоянный потенциал 0,3 В. Электролиз в течение 1 ч обеспечил получение пленок толщиной 1.3–1.6 мкм. Пленки подвергались отжигу при 500 °C в течение 30 мин. После отжига поверхность протравливали в 9 М HCl, предварительно замочив в 1 М NaCN и обработав 1 М ZnCl_2 . ПЕС ячейка состояла из водного раствора Na_2S / S / NaOH в молярном соотношении 1/1/1. Противозлектрод состоял из латунной сетки с Cu_2S покрытием. Эффективность составила 5,5%, а коэффициент заполнения – 0.4.

Исследователи [69] провели систематическое изучение последствий изменения потенциала электроосаждения в том же электролите. Титановый электрод был зачищен наждачной бумагой, а затем протравлен в 10% растворе HF. Ванна для электроосаждения состояла из растворов, содержащих анионы селеносульфита и сложный комплекс нитрилотриацетатных ионов кадмия. Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме при

различных потенциалах (-950 мВ; -1300 мВ) в ячейке с двумя отсеками, со стеклоуглеродным анодом и хлор-серебряным электродом в качестве электрода сравнения. Отжиг был проведен в атмосфере воздуха в два этапа: сначала при 200-300 °С в течение 30 мин, затем при 500–600 °С в течение 5–20 минут. Перед измерениями фотопроводимости электроды протравливали в 0,1 М HCl, а затем в 1 М NaCN и 1 М ZnCl₂, ополаскивали водой после каждой процедуры. Ячейка PEC состояла из латунной сетки с покрытием из Cu₂S (катод), раствора полисульфида и CdSe фотоанода. Для толщины пленки от 0,7 до 5 мм эффективность преобразования составила от 5,4% до 7,2% и мало зависела от толщины. Было обнаружено, что атмосфера отжига имеет большой эффект: пленки, отожженные в азоте показывали эффективность гораздо ниже, чем отожженные на воздухе (2,6% и 7,2% соответственно).

Авторы [70] проводили электроосаждение с использованием трех циклов вместо одного цикла. Пленки селенида кадмия осаждали на полированный никелевый катод в электролите, содержащем 0,3 М CdSO₄, 0,9 мМ SeO₂ и 15 мМ этилендиаминтетрауксусной кислоты. Между циклами пленку CdSe отжигали на воздухе при 340 °С, а затем протравливали с применением небольшого анодного тока. Характеристики солнечных ячеек для этих пленок показали, что коэффициент заполнения улучшен с 0,38 до 0,45 и эффективность преобразования увеличилась от 3,5% до 5% по сравнению с CdSe, осажденным за один цикл. Авторы считают, что одной из причин этих улучшений является то, что пленки, осажденные с помощью пошагового покрытия не содержат микропор, которые затягиваются при повторных циклах электроосаждения. Многоступенчатая процедура приводит к улучшению морфологии поверхности и увеличению размера зерна.

Авторы [71] изучали электроосаждение в неводных средах (диэтиленгликоль и пропиленкарбонат). Тонкие пленки селенида кадмия были осажжены на титановые подложки, предварительно обработанные полировкой наждачной бумагой и пассивированы в горячем, концентрированном растворе NaOH в течение 5 минут. Пленки, полученные из диэтиленгликоля были лучше и обеспечивали эффективность фотоячейки 4,2% в водном растворе с противозлектродом Cu₂S. Другой подход к электроосаждению селенида кадмия был предпринят в работе [72], где использовали электролиз в расплавленных солях LiCl – KCl; CdCl₂ и Na₂SeO₃ использовались в качестве источника кадмия и селена, соответственно. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме при 450 °С используя трехэлектродную ячейку, с графитом в качестве рабочего электрода. Осадки имеют неплохие фотоэлектрохимические характеристики с эффективностью преобразования 6,1% в системе водного раствора сульфид/ полисульфид.

Существует множество публикаций о катодном электроосаждении CdSe при гальваностатических или потенциостатических условиях. Хотя они значительно отличаются в экспериментальных деталях, различия в эффективности преобразования солнечной энергии и коэффициентов заполнения довольно маленькие.

В работе [62] упомянуто, что есть возможность для проведения электроосаждения, как термодинамически самопроизвольного процесса (т.е. как гальванической ячейки), используя Cd электрод в качестве положительного полюса и довольно высокие концентрации Cd^{2+} .

В выше перечисленных публикациях показано, что катодное электроосаждение превосходит другие методы получения тонких пленок селенида кадмия CdSe для использования в фотоэлектрохимических ячейках. Это один из немногих методов, который может быть расширен для возможного масштабного практического применения преобразования солнечной энергии с помощью фотоэлектрохимии.

5.4 Принцип действия фотоэлектрохимической ячейки

Фотоэлектрохимические ячейки используются для преобразования световой энергии в электрическую. Фотоэлектрохимические ячейки имеют одинаковую функцию с ячейками полупроводник/металл с барьером Шоттки. Принцип действия фотоэлектрохимического преобразователя солнечной энергии включает такие процессы, как генерация зарядов, разделение зарядов и их переход через межфазные границы под действием освещения. Это происходит следующим образом: в полупроводнике n-типа происходит разделение на две границы: первый слой пространственного заряда и остальной общий объем. Между этими границами происходит перенос дырок (положительных зарядов) электрическим полем к поверхности полупроводника, а электроны, напротив, движутся в объем полупроводника. В таком случае, используя полупроводник n-типа проводимости, мы разделяем заряды, что является важной функцией полупроводника для преобразования световой энергии. Вследствие протекания электрохимической реакции на поверхности раздела полупроводник/электролит дырки захватываются на поверхности полупроводника, а на внутренней границе области пространственного заряда происходит одновременно диффузия и рекомбинация дырок под влиянием градиента концентрации. Таким образом, под действием различных факторов дырки распределяются в поверхности полупроводника, достигают поверхности электрода и участвуют в окислительном процессе. Электроны перемещаются по внешней цепи в направлении противозэлектрода и участвуют в восстановительном процессе [73–78].

Фототок генерируется под действием света при контакте полупроводника с электролитом, и такое устройство часто называют фотоэлектрохимическими ячейками. Фотоэлектрохимическая ячейка состоит из фотоактивного полупроводникового рабочего электрода (либо n- или p-типа) и противоположного электрода, изготовленного из любого металла (например, Pt) или других полупроводников. Оба электрода погружены в электролит, содержащий подходящие окислительно-восстановительные пары. На поверхности раздела «металл-электролит» падение потенциала происходит полностью в растворе, тогда как при переходе через поверхность раздела «полупроводник-электролит» падение потенциала происходит и на участке

полупроводника, и также на участке раствора. Заряд на полупроводниковой стороне распространяется в глубь полупроводника, создавая область пространственного заряда. Если пространство полупроводник-электролит освещается светом с энергией большей, чем ширина запрещенной зоны полупроводника, фотогенерируемые электроны/дырки разделяются в области пространственного заряда и неосновные носители поступают на границу раздела полупроводник-электролит. Фотогенерированные основные носители накапливаются на оборотной стороне полупроводника. С помощью соединительного провода фотогенерируемые основные носители перемещаются через нагрузку к противоположному электроду, где эти носители электрохимически взаимодействуют с окислительно-восстановительным электролитом. Первый фотоэлектрохимический эксперимент был осуществлен путем получения фототока между двумя платиновыми электродами, погруженными в электролит, содержащий соли галогенидов металлов [79]. Позже было установлено, что увеличения фоточувствительности можно добиться и при более длинных волнах, добавляя краситель в эмульсию галогенида серебра [80].

Интерес к фотоэлектрохимии полупроводников привел к открытию мокрого типа фотоэлектрохимических солнечных элементов [81–83].

Проведенные исследования показали, что перенос электронов является преобладающим механизмом фотоэлектрохимических процессов сенсибилизации. На рисунке 2.4 приведены различные типы фотоэлектрохимических ячеек с рабочим электродом (WE), изготовленным из полупроводника (n- или p-типа) и противоположным электродом (CE).

Рисунок 2.4 показывает различные типы фотоэлектрохимических ячеек. Когда электрод освещается, реакция окисления будет происходить на поверхности полупроводников n-типа, в то время как реакция восстановления будет происходить на поверхности полупроводников p-типа.

На рисунке 2.4а показана электрохимическая фотовальтическая ячейка, основанная на использовании полупроводника с узкой запрещенной зоной и окислительно-восстановительной пары. В этой ячейке оптическая энергия преобразуется в электрическую энергию без изменения свободной энергии окислительно-восстановительного электролита ($\Delta G = 0$). Электрохимическая реакция происходит на противоположном электроде (CE), как противоположная реакция на реакцию фотоэффекта, который происходит на рабочем полупроводниковом электроде. Такие ячейки также называются регенеративными фотоэлектрохимическими солнечными ячейками [58, 73, 84–85].

Если фотогенерированная энергия преобразуется в химическую энергию, свободная энергия электролита будет изменяться ($\Delta G \neq 0$). В зависимости от взаимного расположения потенциалов двух окислительно-восстановительных пар (O/R и O'/R' на схеме 2.4 б и в), фотосинтезирующие ячейки, содержащие две окислительно-восстановительные пары, могут быть классифицированы как фотокаталитические ячейки ($G > 0$, на рисунке 2.4б) и фотоэлектрические ячейки ($G < 0$, на рисунке 2.4в).

В фотокаталитической ячейке свет служит только для ускорения скорости реакции.

В фотоэлектрической ячейке реакция происходит под действием света в противотермодинамическом направлении.

Рисунок 2.4 – Различные типы фотоэлектрохимических ячеек с рабочим электродом (WE), изготовленным из полупроводника (n- или p-типа) и противоположным электродом (CE).

По сравнению с электрохимическими фотогальваническими элементами, анодные и катодные пространства должны быть отделены, чтобы предотвратить смешивание двух окислительно-восстановительных пар в последних двух типах ячеек.

В первых работах диоксид титана (TiO_2) оказался наиболее подходящим полупроводником для таких исследований [86]. Еще в 1971 году фотоэлектролиз воды провели в электрохимической ячейке с TiO_2 фотоанодом, Pt катодом без внешнего источника тока [87]. Первые микрореакторы с TiO_2 в микрожидкостной электрохимической ячейке при содействии фотокатализа в последнее время разработаны путем создания наночастиц TiO_2 , внедренных в золотую электродную матрицу [88].

Фотоэлектрохимическая ячейка использует fotocувствительные поверхности раздела, одна из них образуется как твердое/ жидкое между электронным и ионным проводниками. Поглощенное (абсорбированное) излучение в этих соединениях стимулирует физические и химические действия, которые могут быть использованы для конструирования полезных устройств. Электрохимические схемы могут описать процессы с помощью метода PEC в неорганических полупроводниках. В классических фотоэлектрохимических ячейках, соединение полупроводник/жидкость утилизируется множеством способов. Различие может быть в активном соединении (твердое-твердое или твердое-жидкое). Отдельные примеры и принципы фотокаталитических и корпускулярных систем, которые случайно встречаются в области неорганической фотоэлектрохимии, могут быть исключением.

Фотоэлектрохимические ячейки используются для многостороннего воздействия света. Процессы могут быть светостимулирующими, светостойкими или светоподдерживающими. Освещаемая ячейка, в которой обратимая редокс система представляет ионный тип проводимости и посредничает между электродами в переносе электронов во внешней цепи, может работать как фотовольтаическое устройство. Под действием освещения редокс система окисляется на одном электроде и восстанавливается (регенерируется) на противоэлектроде, таким образом ячейка может постоянно преобразовывать световую энергию в электрическую, оперируя химически обратимым методом. Метод PEC может быть использован как восстанавливающаяся солнечная ячейка. Кроме того, этот метод может быть использован для прямого сохранения химической энергии при проведении 2-х различных реакций в отдельных половинах ячейки PEC, который в этом случае работает как реактор, продуцирующий несгораемое топливо. Количество энергии, вырабатываемой в этой ячейке определяется различиями энергий в 2х продуктах.

Квантовый выход при образовании фототока может быть одинаковым для длин волн света близких к инфракрасной и видимой областям спектра, и при полном солнечном излучении эффективность преобразования энергии в некоторых устройствах может достигать 15%. С другой стороны, исследование электролитных контактов предлагает массу уникальных возможностей для

характеристики кристаллов и особенно структур тонких пленок. Контакты в прозрачном электролите могут использоваться для измерений фототока и емкостной спектроскопии или для измерений коэффициента электроотражения электролита, которые обеспечивают получение ценных сведений в науке о материалах.

К сожалению, фотоэлектрохимические возобновляемые и синтетические солнечные ячейки почти не встречаются в практическом применении и слабо развиты в настоящее время. Собственно, в области фотовольтаики, 90% исследований сконцентрированы на использовании классических солнечных ячеек с кристаллическим кремнием и 7,8% относятся к тонкопленочным солнечным элементам, которые включают в себя слабо устойчивые аморфные кремниевые ячейки и конечно ячейки, изготовленные с применением халькогенидных материалов, которые часто содержат редкие и токсичные элементы такие как кадмий, теллур и галлий [89].

Однако, достижения в электрохимии открыли новые области для исследования, которые начали свое развитие только с 1990 гг; например – это цветной синтез и солнечная детоксикация [90, 91].

Изучение фотоэффектов в электрохимических системах начато в далеком 1839г в исследованиях Беккереля эффекта солнечного освещения на металлических электродах. Беккерель обнаружил фотовольтаический эффект при освещении платинового электрода, покрытого галлидом серебра в электрохимической ячейке и положил начало фотоэлектрохимии. Много позже, открытие р-п перехода и эффекта транзистора в середине 50х годов привело к пониманию того, что огромного фотоэффекта в методе PEC можно ожидать для полупроводниковых электродов, освещенных светом с энергией, превышающей ширину их запрещенной зоны. Такие работы выполнил Браттан, изобретатель транзистора, который вместе с Гарретом, [92] положил начало физики освещенных полупроводниковых соединений [93].

Фундаментальные работы в этой области выполнил Геришер, который сформулировал модель четкой работы для соединений полупроводник/жидкость и проиллюстрировал критическую зависимость устойчивости PEC ячеек от состояния поверхности [94]. Детальные исследования электрохимии полупроводников были сделаны Мямлиным и Плесковым, Геришером и другими авторами [95–103].

Халькогениды металлов. Эти соединения играют важную роль в различных аспектах фотоэлектрохимии. Научная и технологическая значимость этих соединений хорошо проявляется при рассмотрении исторического развития этой области знаний. Среди халькогенидов металлов с фотоэлектрохимической точки зрения наиболее выгодны халькогениды кадмия CdX ($X = S, Se, Te$) [104] благодаря химической стабильности для преобразования солнечного излучения.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий получения соединений халькогенидов металлов. Особенностью халькогенидных соединений металлов является то, что они обладают полезными полупроводниковыми, фото- и люминесцентными свойствами,

которые делают возможным их широкое применение в производстве солнечных батарей [105–107].

Одним из многообещающих полупроводниковых соединений является селенид кадмия.

Как описано выше, для получения селенида кадмия используются многие методы, такие как высокотемпературные, вакуумные и многостадийные процессы. Однако наиболее перспективным является электрохимическое осаждения селенида кадмия. Электроосаждение селенида кадмия отличается простотой и низкой стоимостью технологического обеспечения. Этот метод может быть использован при производстве тонких пленок на больших площадях.

5.5 Обоснование цели

Анализ литературного материала показывает, что различные авторы используют самые различные способы электроосаждения CdSe с целью получения тонких фоточувствительных пленок, способных работать в качестве фотоанодов в фотоэлектрохимической ячейке.

Не выработаны общие подходы к выбору соотношения концентраций ионов кадмия и селена в электролите для достижения стехиометрического состава. Многие авторы не стремятся достигнуть соотношения Cd:Se = 1:1, а некоторые вообще не определяют состав осадка. Из имеющихся данных четко не определена роль подложки в эффективности работы CdSe фотоанода. Влияние стадии термической обработки после электроосаждения в различных работах оценивается по-разному. Однако наличие такой стадии значительно усложняет технологию.

Поэтому в настоящей работе были поставлены цели получения фотоактивного, наноструктурного материала CdSe по наиболее простой методике с целью разработки технологического процесса с использованием электрохимии.

Известны работы по электроосаждению CdSe на следующих электродах: платина, золото, кадмий, нержавеющая сталь, кремний. Однако такие электродные материалы как стеклоуглерод и окисленный титан мало исследованы. Поэтому в данной работе провели исследования на стеклоуглеродных (CV-) и Ti/TiO₂ электродах.

Определено влияние освещения на состав CdSe пленок и установлены оптимальные условия электроосаждения селенида кадмия на образцах TiO₂. Установлено влияние условий окисления титановых пластин на фотоэлектрохимические свойства осажденных пленок CdSe.

Исследовано влияние добавок поверхностно-активных веществ в электролит осаждения на кристаллические и фотосвойства селенида кадмия.

ГЛАВА 6 Методика эксперимента

6.1 Метод электроосаждения при постоянном потенциале

Исследование электрохимических процессов, протекающих на электроде, из водных растворов проводили с помощью метода электрохимического осаждения при постоянном потенциале. Физико-химические свойства тонких пленок характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа, рентгенофазового анализа.

Электроосаждение селенида кадмия выполняли потенциостатическим методом на различных электродах в термостатированной кварцевой ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами

Электрохимические исследования выполнены с помощью прибора потенциостат ПИ-50-1.1 и программатора ПР 8. Перемешивание электролита производилось магнитной мешалкой ММ 2А. Эксперимент проводили при освещении лампами различной мощности, в обычных лабораторных условиях (рассеянное освещение) и в темноте. Источником освещения служили галогенная лампа фирмы Philips, brilliant line Pro, 50 ватт, диаметром 51 мм и галогенная лампа фирмы Космос 75 ватт, диаметром 51 мм.

6.2 Приготовление электролитов

Для приготовления раствора $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с $\text{pH} = 2,2$ использовали 2 фиксаля серной кислоты H_2SO_4 ($C = 0,1 \text{ н}$), 1 литр дистиллированной воды и в двухлитровой колбе в этот раствор добавляли 127,8 г Na_2SO_4 , доливали дистиллированной водой до метки.

Источниками ионов селена служил раствор $0,1 \text{ M NaHSeO}_3$, который приготовили путем растворения 3,02 г NaHSeO_3 в 200 мл дистиллированной воды.

1 M CdSO_4 служил источниками ионов Cd, готовили его путем растворения 52 г CdSO_4 в 250 мл дистиллированной воды.

Для приготовления рабочего электролита наливали в трехэлектродную ячейку 100 мл фонового электролита, и добавляли расчетное количество растворов селена и кадмия в зависимости от требуемой концентрации.

Взвешивание проводили с помощью весов Sartorius LA 310S. Для приготовления растворов применялась дистиллированная вода. Определение величины pH растворов осуществляли с помощью pH -метра Consort C931.

6.3 Подготовка подложек

Электроосаждение селенида кадмия проводилось на подложках молибдена, титана, стеклоуглерода и проводящего стекла. Площадь подложек составляла 2 см^2 . Рабочий электрод очищали с помощью этилового спирта и промывали дистиллированной водой. Стеклоуглеродные, молибденовые и титановые подложки обрабатывали механическим путем с использованием тонкой наждачной бумаги 2000, поверхность электрода очищали этиловым спиртом, затем промывали дистиллированной водой. Поверхность электрода проверяли под оптическим микроскопом.

6.4 Методы исследования структурных и оптических свойств тонких пленок

Существуют различные методы для исследования морфологии поверхности твердого тела, такие как просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия, а также методы исследования ближнего и среднего порядка в аморфных веществах, основанные на дифракции фотоэлектронов, генерируемых при поглощении рентгеновского излучения.

Элементный анализ и характеристику морфологии поверхности пленок выполнили с использованием сканирующего микроскопа JSM 6610. (JEOL) Японии. Микрофотографии поверхности получали с различным увеличением. Состав компонентов определяли в атомных % с точностью $\pm 0,5\%$.

6.4.1 Метод электронной микроскопии

В работе было проведено электроосаждение селенида кадмия на различных электродах. Серию опытов проводили при концентрациях сульфата кадмия $8.7 \cdot 10^{-2}$ М и селенистого натрия $4.3 \cdot 10^{-3}$ М. Подложки с полученными пленками были исследованы с использованием электронной микроскопии с целью выявления влияния различных условий и типов используемого освещения на морфологию и состав полученных осадков.

Элементный анализ пленок на содержание компонентов и микрофотографии поверхности пленок селенида кадмия выполнены с помощью электронного сканирующего микроскопа с возможностями микроанализа «JSM6610 LV» фирмы JEOL (Япония).

6.4.2 Рентгенофазовый анализ

Кристаллическая структура пленок и плоскостные индексы были определены методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью прибора ДРОН-4 с Fe излучением, а также дифрактометра Bruker D8 Advance (Cu K $_{\alpha}$ излучение)

6.4.3 Фотоэлектрохимический метод

Для проведения фотоэлектрохимических измерений использовалась специальная кварцевая ячейка-кювета с плоскими гранями, предотвращающими искажение света, заполненная раствором 1 М Na $_2$ SO $_3$. Противозлектродом служил платиновый электрод с пластиковым чехлом, электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод со специальным мостиком. Основной причиной использования мостика является возможность контролировать диффузионный потенциал, который может возникать при использовании концентрированного раствора хлорида калия в электроде сравнения. Для проведения исследований использовался потенциостат Р-8 (фирма Ellins), Черноголовка. Сначала с помощью программы PS-Pack для каждой пленки был зафиксирован потенциал погружения $E_{\text{погр}}$, затем при развертке потенциала от +400 мВ до -400 мВ (скорость развертки 5,0008 мВ/с)

измерены фототоки при освещении синим светодиодом (длина волны 465 нм) с расстояния 10 см.

6.5 Определение типа проводимости

Тип проводимости определяли с помощью термозонда на специальной установке, собранной по схеме:

1 – Холодный зонд. 2 – Горячий зонд. 3 – Полупроводник.
4 – Нагреватель. 5 – Амперметр

Рисунок 2.5 – термозонд для определения положений p-n переходов

Глава 7 Разработка электрохимического метода осаждения тонких пленок CdSe

7.1 Влияние концентрации компонентов на состав электроосажденных пленок CdSe на стеклоуглеродной подложке

Электрохимические исследования выполнены с помощью прибора потенциостат ПИ-50-1.1 и программатора ПР 8. В качестве электрода сравнения использовался (Ag/AgCl) в насыщенном растворе хлорида калия. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль. Фоновым электролитом служил раствор 0,45 М Na₂SO₄ + 0,05 М H₂SO₄. Эксперименты выполнены при комнатной температуре с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Серии опытов проводили при различных концентрациях ионов селена (IV) ($C_{Se} = 8,30 \cdot 10^{-3}$ М; $6,0 \cdot 10^{-3}$ М; $4,3 \cdot 10^{-3}$ М) и постоянной концентрации ионов кадмия (II) ($C_{Cd} = 8,30 \cdot 10^{-2}$ М). Полученные пленки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в темноте.

Подложки с полученными пленками анализировали с целью определения элементного состава и определения морфологии поверхности.

Результаты анализа элементного состава показали (таблица 2.2), что при концентрации селена $8,30 \cdot 10^{-3}$ М в составе осадка содержание селена (Se) намного больше, чем кадмия (Cd). Поэтому в последующем опыте была уменьшена концентрация селена в электролите до $6,0 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV). В результате получена пленка, в которой отношение кадмия к селену приближается к стехиометрическому. После этого уменьшили концентрацию селена в электролите до $4,3 \cdot 10^{-3}$ М.

Таблица 2.2 – Элементный состав свежееосажденной пленки CdSe на стеклоуглероде при $E_{oc} = -0,7$ В $t = 25$ °С, при различных концентрациях селена.

Подложка, Стекло- углерод	Содержание компонентов в осадке, ат%.		Состав электролита, время осаждения	Толщина пленки
	Cd	Se		
№1	Cd – 46,4	Se – 53,6	Сернокислый эл-т $8,30 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $8,30 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) 20 мин.	1,6 мкм
№2	Cd – 47,9	Se – 52,1	Сернокислый $8,5 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6,0 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) 20 мин.	1,4 мкм
№5	Cd – 47,6	Se – 52,4	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) 30 мин.	2 мкм

Сравнивая полученные результаты можно заключить, что регулируя состав электролита, можно увеличивать или уменьшать количество элементов в осадке, и что количество ионов кадмия в электролите должно быть в 20 и более раз выше, чем ионов селена.

7.2 Влияние природы твердых электродов на процесс электроосаждения CdSe

Электроосаждение селенида кадмия выполняли на электродах (FTO/стекло, молибден, титан, стеклоуглерод) с площадью поверхности $1,5 \text{ см}^2$. Электроосаждение селенида кадмия проводилось в трехэлектродной термостатированной кварцевой ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами потенциостатическим методом.

Первая серия экспериментов была выполнена по электроосаждению селенида кадмия на проводящем стекле (FTO/стекло) при одинаковых условиях осаждения без дополнительного освещения (рассеянное освещение). Концентрация сульфата кадмия составляла $8.30 \cdot 10^{-2}$ М и селенистого натрия $8.30 \cdot 10^{-3}$ М. Исследовали элементный состав и микрофотографии пленок после электроосаждения при потенциале -0,7 В. Состав пленки определяли для трех различных точек на поверхности. В таблице 2.3 приведены результаты анализа для точек, расположенных в центре и по краям образца, а также усредненные значения. Результаты полученные в весовых процентах, затем обрабатывались и пересчитывались на атомные проценты.

Из таблицы 2.3 видно, что состав полученных осадков не точно отвечает стехиометрическому составу (Cd:Se = 50:50). Содержание селена больше примерно на 5-7 ат%, чем кадмия. На стекле, покрытом проводящей пленкой FSnO₂ (FTO), пленка получается очень тонкая даже при увеличенном времени осаждения, что свидетельствует о повышенном сопротивлении проводящего покрытия и маленьких токах осаждения. На Mo- и Ti- электродах также осаждается более тонкая пленка, благодаря наличию окисного слоя на поверхности. Результаты анализа показали, что при рассеянном освещении при осаждении на стеклоуглеродном электроде и постоянном потенциале -0,7 В в течение 30 мин. получается пленка, в которой отношение кадмия к селену приближается к стехиометрическому. Толщина пленки в этих условиях максимальная и составляет 2,5 мкм.

Таблица 2.3 – Элементный состав свежееосажденной пленки CdSe на различных электродах. E = -0,7 В, t = 25 °С, при рассеянном освещении

Подложка	Время, мин	Содержание, ат%	Состав электролита(серно кислый электролит)	Толщина пленки
СУ-1	20	Cd – 46,4 Se – 53,6	$8.30 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	1,60 мкм
FTO-1	40	Cd – 46,2 Se – 53,8	$8.30 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	0,35 мкм
СУ – 2	30	Cd – 50,8 Se – 49,2	8.10^{-2} М Cd(II) 6.10^{-3} М Se(IV)	2,50 мкм
Mo – 2	30	Cd – 48,7 Se – 51,3	$8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	0,65 мкм
Ti- 3	30	Cd – 53,5 Se – 46,5	$8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	0,80 мкм

В таблице 2.4 сопоставлены результаты электроосаждения селенида кадмия на стеклоуглеродный, молибденовый и титановый электроды при потенциале -0,7 В в течение 30 минут при рассеянном освещении и

уменьшенной концентрации ионов селена в электролите. Из таблицы 2.4 видно, что на стеклоуглеродном и молибденовом электроде осаждается повышенное содержание селена относительно стехиометрии соединения CdSe, несмотря на то, что концентрация ионов селена была уменьшена в полтора раза. Это свидетельствует о том, что даже при большом избытке ионов кадмия в электролите реализуются условия преимущественного восстановления и осаждения селена на электроде. В то же время отмечено, что на титановом электроде осаждается больше кадмия (табл. 2.3 и 2.4), чем селена при тех же условиях осаждения. Толщина осажденной пленки CdSe отличается больше чем в два раза для различных электродов. Наибольшая толщина отмечена для стеклоуглеродного электрода.

Таблица 2.4 – Элементный состав свежесоздаваемых пленок CdSe при $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 30 минут, при рассеянном освещении на различных электродах.

Электрод-подложка	Состав электролита	Содержание Cd и Se ат%	Толщина пленки, мкм
СУ	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)	Cd – 48,6 Se – 51,4	2,0
Mo		Cd – 48,7 Se – 51,3	0,65
Ti		Cd – 53,5 Se – 46,5	0,8

Микрофотографии поверхности этих пленок свидетельствуют, что более однородная пленка получена на стеклоуглеродном электроде. На молибденовом электроде поверхность осадка рыхлая, наблюдаются трещины и глобулярные образования. На титановом электроде также отмечены крупные круглые, а в ряде случаев игольчатые образования. Минимальный размер частиц, определенный на стеклоуглеродном электроде составил 100-200 нм.

а) на стеклоуглероде

б) на молибдене

в) на титане

Рисунок 2. 6 – Микрофотографии свежесоздаваемой пленки CdSe, $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, на различных электродах при одинаковом увеличении ($\times 3000$)

7.2.1 Осаждение CdSe на электродах из Ti

Проведено электрохимическое осаждение селенида кадмия на титановом электроде при потенциале -0,7 В в течение 30 минут. Концентрация электролитов составляла $C_{Cd} = 8,5 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{Se} = 6,0 \cdot 10^{-3}$ М. В таблице 2.5 приведена полная таблица элементов, обнаруженных в составе пленки для трех точек измерения на поверхности. Поскольку пленка очень тонкая, в составе определяется титан, как компонент подложки, а также кислород, входящий в состав его оксидного слоя.

Таблица 2.5 – Элементный состав(мас.%) свежесозаженных пленок CdSe при $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 30 минут, при рассеянном освещении на титановом электроде.

Все результаты в массовых %									
Спектр	C	O	Na	Si	S	Ti	Se	Cd	Итог
1	1,1	28,2	7,1	0,1	4,1	9,7	19,2	30,6	100,0
2	0,9	29,9	7,8	0,1	3,9	4,2	19,6	33,5	100,0
3	1,0	28,4	7,6	0,1	4,2	10,8	18,7	29,2	100,0
Среднее	1,0	28,9	7,5	0,1	4,0	8,3	19,2	31,1	100,0

Полученные результаты были обработаны и пересчитаны на ат %

Таблица 2.5а. Элементный состав (ат%) и микрофотография свежесозаженной пленки CdSe при $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 30 минут, при рассеянном освещении на титановом электроде

Все результаты в атомных%			
Спектр	Se	Cd
1	46,9	53,1	
2	45,4	54,6	
3	47,1	52,9	
Среднее	46,5	53,5	

В таблице 2.5а элементный состав пленки при соотношении концентрации кадмия и селена 14:1 в электролите свидетельствует, что содержание кадмия в осадке больше, чем селена. На микрофотографии пленки

наблюдается присутствие игольчатой формы кристаллов с длиной 1,9 мкм и шириной 0,47 мкм. Образования округлой формы имеют диаметр 1,4 мкм.

7.2.2 Осаждение CdSe на электродах из стеклоглереда

Электроосаждение селенида кадмия на стеклоглереде проводили при разных концентрациях в электролите CdSO_4 и NaHSeO_3 и различном освещении. Сначала электроосаждение проводилось при концентрации сульфата кадмия $8.30 \cdot 10^{-2}$ М и селенистого натрия $8.30 \cdot 10^{-3}$ М. Затем уменьшали концентрацию селенистого натрия от $8.30 \cdot 10^{-2}$ М до $6.0 \cdot 10^{-3}$ М. Для достижения стехиометрического состава осадка уменьшили концентрацию селенистого натрия от $6.0 \cdot 10^{-3}$ М до $4,3 \cdot 10^{-3}$ М. Условия осаждения: $E_{\text{ос}} = -0,7$ В, в течение 20 минут.

Таблица 2.6 – Элементный состав свежесозажденной пленки CdSe на стеклоглереде при $E = -0,7$ В $t = 25$ °С, при различных концентрациях селена.

Подложка	Потенциал, время	Содержание CdSe ат%	Состав электролита
СУ –1	-0,7 В, 20 мин.	Cd – 46,4 Se – 53,6	Сернокислый эл-т $8.30 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)
СУ – 2	-0,7 В, 20 мин.	Cd – 47,9 Se – 52,1	Сернокислый эл-т $8.5 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $6.0 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)
СУ– 5	-0,7 В 30 мин	Cd – 47,6 Se – 52,4	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2}$ М Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV)

Результаты анализа показывают, что уменьшение концентрации ионов селена влияет на состав и морфологию поверхности осадка.

Микрофотографии поверхности свидетельствует, что пленка осажденная при концентрации $4,3 \cdot 10^{-3}$ М ионов селена более однородная (рис.2.7).

а б в
Рисунок 2.7 – Микрофотографии свежесозажденной пленки:
а) СУ-1, б) СУ-2, СУ-5

Измерение фотоэлектрических свойств для CdSe покрытий на стеклоуглеродных электродах проводили путем измерения величины тока при заданных потенциалах при освещении галогенной лампой мощностью 50 Вт (рисунок 2.8). Освещение проводилось со стороны покрытия CdSe. Поляризация осуществлялась от потенциала $E = -800$ мВ.

На рисунке 2.8 представлены фотополяризационные кривые, снятые с полихроматическим освещением для CdSe, осажденного на СУ электроды. При наложении отрицательного потенциала фиксируются катодные токи, которые свидетельствуют о р-типе проводимости образца CdSe/CU.

Рисунок 2.8 – Фотополяризационная кривая в растворе 0,3 М Na_2SO_3 для пленок CdSe, осажденных при -0,6 В в течение 30 мин из сернокислого электролита.

7.2.3 Осаждение CdSe на проводящем стекле (FTO)

Выполнено электрохимическое осаждение на проводящем стекле FTO/стекло при рассеянном освещении в течение 40 минут. Концентрация электролитов составляет $8.30 \cdot 10^{-3}$ М ионов селена Se(IV) и $8.30 \cdot 10^{-2}$ М ионов кадмия Cd(II). Из таблицы 2.7 видно, что в составе осадков имеются небольшие количества примеси серы, которые могут попасть из электролита. Кремний, кальций и кислород – это составляющие стеклянной подложки при толщине пленки 1,2 мкм. По массе в составе пленки определяется больше кадмия.

Таблица 2.7 – Элементный состав свежесозажденной пленки CdSe на FTO при E = -0,7 В t = 25 °С, 40 минут, при рассеянном освещении

Все результаты в вес. %								Все результаты в ат. %		
Спектр	O	Si	S	Ca	Se	Cd	Итог	Спектр	Se	Cd
1	3,4	0,1	0,7	0,5	41,2	54,0	100,0	1	52,2	47,8
2	2,6	0,1	0,7	0,6	44,4	51,4	100,0	2	55,2	44,7
3	3,1	0,1	0,7	0,6	42,8	52,4	100,0	3	53,8	46,1
Среднее	3,0	0,1	0,7	0,6	42,8	52,6	100,0	Среднее	53,7	46,2

7.2.4 Осаждение CdSe на электродах из Мо

Проводили электрохимическое осаждение селенида кадмия на молибденовый электрод при потенциале -0,6 В в течение 20 минут. Соотношение ионов селена и кадмия в электролите составляло 14:1. В результате эксперимента была получена плотная тонкая пленка коричневого цвета. Элементный анализ пленки показывает, что в составе пленки больше селена, а на микрофотографии поверхности наблюдаются образования глобулярной формы, и осадок неоднородный.

Таблица 2.8 – Элементный состав и микрофотография свежесозажденной пленки на Мо при E = -0,6 В, t = 25 °С, 20 минут, при рассеянном освещении.

Все результаты в атомных %			Микрофотография поверхности
Спектр	Se	Cd	
1	57,2	42,8	
2	56,3	43,7	
3	60,0	40,0	
Среднее	57,8	42,2

Для увеличения содержания кадмия в составе пленки уменьшили концентрацию ионов селена до $4,3 \cdot 10^{-3}$ М и провели осаждение при потенциале -0,7 В. Выполнен элементный анализ осадка и получены микрофотографии поверхности (табл.2.9).

Таблица 2.9 – Элементный состав и микрофотография свежесажженной пленки на Мо при $E = -0,7$ В, $t = 25$ °С, 40 минут, при концентрации ионов селена $4,3 \cdot 10^{-3}$ М в электролите.

Все результаты в атомных %			Микрофотография поверхности
Спектр	Se	Cd
1	50,53	49,47	
2	52,10	47,90	
3	51,21	48,79	
Среднее	51,28	48,72	

Элементный анализ пленки свидетельствует, что уменьшение концентрации ионов селена до $4,3 \cdot 10^{-3}$ М при содержании ионов кадмия $8,7 \cdot 10^{-2}$ М в электролите приводит к составу, близкому к стехиометрическому. Однако на поверхности осажденной пленки наблюдаются трещины и образование крупных сфер и дендридов.

7.2.5 Осаждение CdSe на Ti/TiO₂

Электрохимическое осаждение CdSe выполнено при постоянном потенциале -0,7 В.

Подготовка титановых электродов проводилась следующим образом: сначала поверхность подвергалась механической очистке с помощью абразивной бумаги марки Mirgor 2000, затем промывалась дистиллированной водой. После этого путем электролиза в 0,5 М серной кислоте при положительных потенциалах и температуре 25 °С получали слой TiO₂, на который впоследствии велось электроосаждение пленок CdSe. Условия подготовки титановых подложек (окисление титановых пластин) приведены в таблице 6.

Таблица 2.10 – Условия электрохимической подготовки (окисления) титановых подложек

№ подложки после формирования оксидного слоя	Условия получения оксидного слоя	
	Е, В	t, минуты
TiO ₂ -1	+0,4	10
TiO ₂ -2	+0,5	10
TiO ₂ -3	+0,1	20

Продолжение таблицы 2.10

TiO ₂ -4	+0,5	20
TiO ₂ -5	+0,1	10
TiO ₂ -6	+0,4	20

Было установлено, что окисление титана (TiO₂-4) при более положительном потенциале (+0,5 В) в течение 20 минут формирует на его поверхности блокирующие пленки, которые нарушают дальнейший контакт титана с электролитом и токи восстановления падают.

Образцы пленок CdSe, осажденных на перечисленных титановых подложках исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа, выполнен элементный анализ состава и сопоставлены микрофотографии поверхности осадков селенида кадмия.

Результаты элементного анализа и EDAX спектры представлены в таблице 2.11.

Из данных таблицы 2.11 следует, что на всех подложках титана получены составы осадков CdSe близкие к стехиометрическим. Однако в случае образцов TiO₂-4 и TiO₂-6 в составе осадка наблюдается увеличенное содержание кадмия. Впоследствии эти образцы продемонстрировали очень высокий темновой ток.

Таблица 2.11 – Состав и EDAX спектры свежесозаженных пленок CdSe, полученных на подложках TiO₂

№ подложки	Содержание элементов, (at%)		EDAX спектр
	Cd	Se	
TiO ₂ -1	49,7	50,3
TiO ₂ -2	48,6	51,4

Продолжение таблицы 2.11

TiO ₂ -3	49,5	50,5
TiO ₂ -4	58,1	41,9
TiO ₂ -5	50,7	49,3
TiO ₂ -6	57,6	42,4

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа.

Рисунок 2.9 – микрофотографии свежесажженной пленки CdSe на подложках: а) TiO₂-1; б) TiO₂-2; в) TiO₂-3; г) TiO₂-4; д) TiO₂-5; е) TiO₂-6

На рисунке 2.9(а,б) видно, что на подложках TiO₂-1 и TiO₂-2 получена более плотная пленка селенида кадмия по сравнению с другими образцами.

Остальные образцы демонстрируют осаждение тонкой пленки. Все покрытия CdSe состоят из глобул, размер которых колеблется от 50 до 300 нм. Осадок CdSe на TiO₂-2 наиболее однородный. Наличие отдельных глобул размером больше 1 микрона нарушает сплошность покрытия. На подложках TiO₂-4 и TiO₂-6 отмечено появление толстых пленок CdSe с нарушением однородности и глобулярного характера частиц. Подложки для этих образцов были сформированы при высоких положительных потенциалах и увеличенном времени анодной обработки

7.3 Влияние освещения на электроосаждение CdSe

Для электроосаждения образцов пленок, необходимых для дальнейших исследований, использовали стеклоглеродные пластины прямоугольной формы с сопротивлением 1,4–2,0 Ом и площадью поверхности 1,0–1,5 см². Эксперименты выполнены при комнатной температуре с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Дополнительное освещение осуществляли с помощью галогеновой лампы мощностью 50 W, диаметром 51 мм фирмы Philips, brilliant line Pro. Электроосаждение проводилось при постоянном потенциале -0,7 В. Эксперимент длился 30 минут при температуре 25 °С, регулируемой термостатом U2.

В раствор сернистого фонового электролита добавляли растворы солей кадмия (1 М CdSO₄) и селена (0,1 М NaHSeO₃), так чтобы соотношение ионов

кадмия к ионам селена оставалось постоянным и равным ($\text{Cd:Se} = 13:1$). Исследовали влияние различных типов освещения на состав и толщину осаждаемой пленки CdSe на стеклоглеродных пластинах. Из результатов анализа, приведенных в таблице 2.12, видно, что при рассеянном освещении в выбранных условиях получено наиболее близкое к стехиометрическому соотношение содержания кадмия и селена. Причем содержание селена несколько меньше, чем кадмия. При этом толщина пленки составляла 2,5 мкм и была больше, чем полученная в других условиях освещения.

Осаждение в темноте позволило получить пленку с небольшим избытком селена. В том случае, когда электрод освещали с помощью галогеновой лампы получились осадки селенида кадмия с избытком селена 8-10 ат.% (табл. 2.12).

Это подтверждает, что при дополнительном освещении активируется реакция восстановления селена до селенид ионов по уравнению (2.1) и увеличивается возможность осаждения селена за счет химической реакции ионов Se(IV) с селенид-ионами.

Таблица 2.12 – Элементный состав свежесоздаваемых пленок CdSe на стеклоглеродном электроде при различном освещении. $E = -0,7 \text{ В}$, $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, время осаждения 30 минут.

Подложка	Потенциал, время	Содержание Cd и Se (ат%)	Состав электролита Сернокислый эл-т, pH=2,2	Толщина пленки	Освещение
СУ – 2	-0,7 В 30 мин	Cd – 50,8 Se – 49,2	$8 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $6 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	2,5 мкм	Рассеянное
СУ – 3	-0,7 В 30 мин	Cd – 43,6 Se – 56,4	$8 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $6 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	1,0 мкм	С галогенной лампой
СУ – 4	-0,7 В 30 мин	Cd – 48,1 Se – 51,9	$8 \cdot 10^{-2} \text{ М Cd(II)}$ $6 \cdot 10^{-3} \text{ М Se(IV)}$	1,2 мкм	В темноте

Микрофотографии поверхности пленок, осажденных по данным таблицы 2.12, приведены на рисунке 2.10 при одинаковом увеличении ($\times 3000$).

а) в темноте

б) рассеянное

в) с галогенной лампой
50W

Рисунок 2.10 – Микрофотографии свежесоздаваемой пленки CdSe при $E = -0,7$ В при различном освещении

Данные электронной микроскопии подтверждают, что пленка, полученная в темноте, более однородная (рисунок 2.10а). На микрофотографиях 2.10б и 2.10в видно, что мельчайшие частички селенида кадмия имеют круглую форму, они группируются в крупные глобулы, размер которых растет при освещении электрода.

7.3.1 Определение зависимости тока электроосаждения CdSe от времени для различных потенциалов и освещения

Экспериментальные исследования изменения плотности тока электроосаждения селенида кадмия при потенциалах $-0,6$ В и $-0,7$ В были проведены в первые секунды осаждения, а затем в течение всего времени осаждения.

Таблица 2.13 – Изменение плотности тока осаждения (мА/дм^2) от времени для различных подложек при потенциале $E = -0,7$ В

Образец	Мо-2	Мо-3	Мо-5,	Ti-1	Ti-2	Ti-3-	Су-4	Су-5-
Время, $\tau, \text{с}$	Плотность тока, $i, \text{мА/дм}^2$							
0.5	-393.9	-233.3	-167.8	-144.4	-310.0	-200.0	-80.8	-130.8
1	-250.0	-226.7	-230.8	-88.9	-250.0	-275.0	-141.4	-200.0
2	-219.7	-200.0	-223.8	-144.4	-250.0	-266.7	-222.2	-200.0
3	-189.4	-180.0	-209.8	-155.6	-230.0	-250.0	-232.3	-184.6

Продолжение таблицы 2.13

4	-174.2	-173.3	-202.8	-144.4	-220.0	-241.7	-212.1	-169.2
5	-166.7	-166.7	-181.8	-133.3	-200.0	-216.7	-181.8	-161.5
6	-159.1	-160.0	-167.8	-122.2	-180.0	-200,0	-171.7	-146.2
7	-159.1	-153.3	-160.8	-111.1	-170.0	-191.7	-161.6	-115.4
8	-151.5	-153.3	-146.9	-100.0	-160.0	-175.0	-151.5	-130.8
9	-151.5	-153.3	-139.9	-100.0	-150.0	-166.7	-141.4	-123.1
10	-151.5	-153.3	-132.9	-88.9	-140.0	-158.3	-131.3	-115.4
300	-60.6	-33.3	-76.9	-22.2	-80.0	-50.0	-40.4	-38.5
600	-68.2	-33.3	-90.9	-22.2	-90.0	-58.3	-70.7	-76.9
900	-75.8	-40.0	-91.0	-33.3	-110.0	-75.0	-80.80	-76.9
1200	-75.8	-46.7	-90.9	-44.4	-110.0	-83.3	-91.0	-76.9
1500	-75.8	-46.7	-90.9	-44.4	-120.0	-83.3	-80.8	-76.9
1800	-75.8	-53.3	-83.9	-44.4	-120.0	-83.3	-80.8	-76.9

Построены хроноамперометрические зависимости плотности тока от времени для различных подложек и потенциалов осаждения, равных -0,6 и -0,7 В (рис.2.11).

Рисунок 2.11 – Зависимость плотности тока осаждения (mA/dm^2) от времени а) для различных подложек при $E = -0,7 \text{ В}$, б) для СУ-подложек при $E = -0,6 \text{ В}$

Как видно из рисунка 2.11, в первые доли секунды электроосаждения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины. Это ток заряжения двойного слоя у электрода. Затем ток постепенно падает, начинается разряд ионов, и дальнейший рост осадка происходит при постоянном токе. Осаждение при потенциале $-0,6 \text{ В}$ характеризуется более низкими токами осаждения (рис 2.11б).

7.4 Исследование фазового состава и фотоэлектрохимических свойств электроосажденных пленок CdSe на TiO_2

7.4.1 Рентгенофазовый анализ тонких пленок CdSe

Был выполнен рентгенофазовый анализ тонких пленок селенида кадмия, электроосажденных на электроды Ti/TiO_2 , и определены плоскостные индексы. Исследование проводили на приборе ДРОН-4-07.

На рисунке 2.12 показаны РФА диаграммы пленок CdSe/TiO_2 , подтверждающие кристаллическую природу полученных тонких пленок селенида кадмия и титана. Интенсивные пики дифракции соответствуют кубической структуре слоя CdSe и отражают также рефлексы Ti-подложки.

Рисунок 2.12 – РФА диаграммы пленок CdSe, электроосажденных на Ti/TiO₂

Предварительно полученный слой TiO₂ не отображается на диаграмме в связи с малой толщиной и отсутствием отжига после получения окисла.

7.4.2 Исследование фотоэлектрохимических свойств электроосажденных пленок CdSe на Ti/TiO₂

Для измерения фотоэлектрохимических свойств использовалась специальная кварцевая ячейка-кювета с плоскими гранями, предотвращающими искажение света, заполненная раствором 1 М Na₂SO₃. Противозлектродом служил платиновый электрод с пластиковым чехлом, электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод со специальным мостиком. Основной причиной использования мостика является возможность контролировать диффузионный потенциал, который может возникать при использовании концентрированного раствора хлорида калия. Для проведения исследований использовался потенциостат P8 (фирма Ellins). Сначала с помощью программы PS-Pack для каждой пленки был зафиксирован потенциал погружения $E_{\text{погр}}$, затем при развертке потенциала от +400 мВ до -400 мВ (скорость развертки 5,0008 мВ/с) измерены фототоки при освещении синим светодиодом (длина волны 465 нм) с расстояния 10 см (интенсивность 4,5 мВт/см²). Результаты показаны на рисунке 2.14.

Рисунок 2.13 – Установка для снятия фототоков при освещении синим светодиодом

Рисунок 2.14 – Результаты фотоэлектрохимических измерений: а) зависимость фототока от электродного потенциала; б) измерение фотопотенциала

На рисунке 2.14(а) приведены результаты измерений в режиме свет/темнота. Из данных измерения фототока видно, что фототок увеличивается с изменением потенциала в сторону положительных значений. Разница между темновым током и фототоком достаточно большая. Максимальный фототок получен для образцов на подложках TiO₂-2; TiO₂-5. С другой стороны для образцов TiO₂-4 и TiO₂-6 разница между током при освещении и темновым минимальная. Это может быть связано с тем, что поверхность образцов

содержит больше кадмия, который создает большие темновые токи. Эти же образцы показали более отрицательный потенциал погружения (рис. 2.14б), что подтверждает предположение об обогащении поверхности кадмием.

7.4.3 Определение типа проводимости CdSe фотоэлектрохимическим способом

Исследование типа проводимости пленок селенида кадмия показало, что все образцы на Ti обладают n-типом проводимости. Особое внимание было уделено образцу CdSe/TiO₂-5, как достаточно однородному и обладающему составом близким к стехиометрическому. В результате фотоэлектрохимических измерений образца CdSe/TiO₂-5 были зафиксированы высокие фототоки и наименьший потенциал погружения. Процесс окисления титановой подложки для этого образца проводился при потенциале +0,1 В в течение 10 минут. Покрытие окисным слоем получилось тонким, что обеспечивало хороший контакт титана с электролитом.

На рисунке 2.15 видно, что максимальный фототок достигает 100 мкА/см², а фотопотенциал равен 50 мВ. Расчитанный по этим данным квантовый выход составляет 0,6%.

В свою очередь, если вернуться к результатам элементного анализа, то стоит отметить, что стехиометрический состав пленки на подложке CdSe/TiO₂-5 наиболее близок к стехиометрическому составу: содержание Cd – 50,7%, Se – 49,3% (табл. 2.11).

Рисунок 2.15 – Зависимость фототока от электродного потенциала для образца CdSe/TiO₂-5

Таким образом, полученные данные позволяют принять условия осаждения и подготовки (предварительное окисление титановой пластины) образца CdSe/TiO₂-5, как оптимальные.

7.5 Схема технологического цикла производства тонких пленок CdSe

ГЛАВА 8

Электроосаждение тонких пленок CdSe в присутствии поверхностно-активных веществ

В данном разделе показана важность электроосаждения селенида кадмия как фотовольтаического материала, обусловленная его высоким коэффициентом абсорбции и оптимальной шириной запрещенной зоны.

Выполнено электроосаждение наноструктурированных пленок селенида кадмия из сернокислого электролита на подложки [стекло/FTO] электроды, на которых в качестве проводящего слоя нанесен допированный фтором тонкий слой оксида олова. Показано положительное влияние добавок в электролит лигносульфаната натрия на свойства осаждаемых фоточувствительных пленок CdSe. Установлено, что повышение температуры положительно влияет на скорость осаждения и структуру получаемых осадков CdSe. Определены следующие оптимальные параметры процесса электроосаждения CdSe: температура 50 °С, поддержание постоянного потенциала -0,7 В (Ag/AgCl), осаждение в течение 20 минут.

Как показано выше, синтез полупроводниковых частиц II–VI группы испытал огромное развитие в последние два десятилетия. Селенид кадмия (CdSe), в том числе, был предметом многих фундаментальных исследований [6, 108]. 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 [108]. CdSe может быть использован, как перспективный полупроводник для преобразования солнечной энергии и создания оптоэлектронных приборов.

Наиболее примечательной характеристикой полупроводникового нанокристаллического материала является возможность настройки его оптических и электронных свойств, путем изменения контролируемого размера частиц. Если размер полупроводниковой частицы уменьшается, а отношение площади ее поверхности к объему увеличивается, то оптические и электронные свойства материала приобретают сильную зависимость от структуры поверхности [61]. Метод электрохимического осаждения с заданным потенциалом позволяет выполнять контроль за состоянием поверхности и ее оптимизацией [41, 63–68, 106, 109–117]. Электроосаждение – простой и не требующий высоких энергетических затрат метод, обладающий рядом достоинств. Вследствие высокой точности измерения заряда, протекающего в электрохимической ячейке, процесс электроосаждения обеспечивает высокую надежность контроля толщины и стехиометрического состава пленок, что весьма важно при регулировании таких характеристик полупроводников, как тип проводимости, степень легирования, ширина запрещенной зоны и др. Электрохимический метод располагает также возможностью получения пленок полупроводников и металлов с высокой степенью чистоты даже при использовании исходных материалов, не

подвергавшихся специальной очистке. Это связано с тем, что в процессе электрохимического формирования пленок параллельно происходит процесс их электрохимического рафинирования. Электрохимический метод позволяет вести осаждение на подложки различной формы и размеров.

Электроосаждение кадмия и селена широко используется при электрохимическом синтезе селенида кадмия CdSe [41, 63–68, 106, 109–115]. Многие исследования сосредоточены на электрохимических синтезах селенида кадмия в виде тонких пленок [41, 61, 63, 108, 118–120], 2D структур [119, 120], наноструктур, включающих проволоки, палочки [120] и точки [121]. Возможное влияние наноструктур на поведение CdSe анодов в фотоэлектрических ячейках обуславливает интерес к исследованию процесса его электрохимического осаждения. Разработка дешевых и эффективных способов получения тонких пленок селенида кадмия, особенно имеющих наноструктуры на поверхности является актуальной задачей.

Обычно 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, 23, 38, 122–124].

В данной работе в качестве органической добавки для улучшения качества (адгезии и однородности) осаждаемых пленок использован лигносульфонат натрия.

Лигносультфонаты являются анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) и представляют собой водорастворимые сульфопроизводные лигнина. Это смесь различных солей (в основном натриевых) лигносульфоновых кислот с обильной примесью минеральных веществ [125].

С использованием лигносульфоната натрия в настоящей работе предложен новый способ электроосаждения CdSe, для получения наноструктурированных пленок с хорошей адгезией на подложке стекло/FTO/.

Электроосаждение тонких пленок селенида кадмия проводили в потенциостатическом режиме с использованием термостатированной кварцевой трехэлектродной ячейки, представляющей собой герметичный сосуд с разделенным анодным и катодным пространствами. Катодом служили FTO/стекло пластины, с нанесенным допированным фтором тонким слоем оксида олова площадью 2 см^2 . В качестве противоелектрода использовали платиновую спираль большой площади. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl. Электроосаждение вели в сернокислом электролите, содержащем соли кадмия и селена в соотношении ионов Cd:Se = 45:1, концентрация лигносульфоната натрия составляла 9 г/л. Эксперимент проводили при температуре раствора 25 °C или 50 °C, регулируемой термостатом.

После электроосаждения все образцы были исследованы при помощи SEM. Для этого был использован электронный сканирующий микроскоп фирмы JEOL (Япония) с возможностями микроанализа «JSM 6610 LV». Все

полупроводниковые покрытия были исследованы методом рентгеновской дифракции (РФА) с помощью аппарата Дрон-4 (Fe-излучение).

Рисунок 2.16 – Установка для проведения исследований методом вольт-амперометрии с потенциостатом GillAC фирмы ACM Instrument (UK)

Рисунок 2.17 – Кварцевая ячейка для исследований

Атомный силовой микроскоп JSPM-5200 (JEOL) использовали для исследования морфологии поверхности. Для исследования полученных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния и записи Рамановских спектров применяли комбинированную систему Solver Spectrum, представляющую собой автоматизированный сканирующий зондовый и конфокальный микроскоп

комбинационного рассеяния, предназначенный для широкого круга исследований (решетки 150/500, 600/600, 1800/500; лазеры 473, 532 и 633 нм).

Рисунок 2. 18 – Измерительная система с потенциостатом Interface 1000 фирмы «Gamry»

Для всех полученных пленок снимались фототоки и определялся тип проводимости. Исследование фотоэлектрических свойств проводили в растворе 0,3 М Na_2SO_3 при освещении полихроматическим светом, мощностью в 50 Вт, и в темноте на установке Interface 1000 (рис.2.18).

На рисунке 2.19 сопоставлены микрофотографии поверхности и энергетические спектры распределения по элементам (EDAX-диаграммы) для пленок CdSe, осажденных на стекло/ FTO, в трех различных условиях: в сернокислом электролите при 25 °С (рисунок 2.19а), в этом же электролите с добавкой 9 г/л лигносульфоната (рисунок 2.19б) при 25 °С, и в электролите с добавкой 9 г/л лигносульфоната при 50 °С (рисунок 2.19в). Микрофотографии поверхности образцов показывают, что пленки, полученные в присутствии лигносульфоната натрия при 50 °С более однородны, межзеренные границы четко выражены, форма частиц одинакова и размер зерна составляет 100–400 нм. Покрытие равномерное, без перепадов рельефа и нарушений сплошности.

а

б

в

Рисунок 2.19 – EDAX диаграммы и SEM микрофотографии поверхности электроосажденных пленок CdSe. а) без лигносульфоната, 25 ° С; б) в присутствии лигносульфоната натрия, 25 ° С; в) в присутствии лигносульфоната натрия, 50 ° С

Таблица 2.15 – Элементный состав пленок CdSe ат%, электроосажденных из сернокислого электролита в течение 20 минут.

Добавка (лигносульфонат Na) в электролит		нет	9 г/л	9 г/л
Температура осаждения		25 °С	25 °С	50°С
Состав осажденной пленки , ат%	Cd	43,6	37,9	50,4
	Se	56,4	62,1	49,6

На основе элементного анализа (таблица 2.15) сделан вывод, что добавки в электролит лигносульфоната натрия в качестве ПАВ и увеличение температуры осаждения до 50 °С, позволяет достигнуть наиболее близкого стехиометрического состава ($\text{Se}:\text{Cd} = 49,6:50,4$). Время осаждения для всех экспериментов было одинаковым и равным 20 минут. При температуре 25 °С в электролите с лигносульфонатом натрия, а также при отсутствии данной органической добавки отклонение от стехиометрии существенно и составляет $\pm 12,1$ ат% и $\pm 6,4$ ат% соответственно.

Экспериментальные данные, а также результаты сканирующей электронной микроскопии не могут достаточно точно определить фазовый состав и тип кристаллизации осадка. Поэтому был выполнен рентгенофазовый анализ на приборе ДРОН-4-07 и определены плоскостные индексы.

На рисунке 2.20 изображены РФА диаграммы пленок CdSe, осажденных в различных условиях, подтверждающие кристаллическую природу полученных тонких пленок селенида кадмия. Очевидно, что интенсивные пики дифракции, соответствующие кубической структуре, происходят от слоя CdSe. Пики SnO_2 от подложки появляются на дифрактограммах при толщине пленок, нанесенных на $\text{SnO}_2/\text{стекло}$, как правило, 0,5–4 мкм.

Результаты РФА показывают, что слой CdSe лучше всего растет в электролите с добавкой лигносульфоната натрия при температуре раствора 25 и 50 °С. Пики РФА также показывают, что пленки CdSe поликристаллической природы, имеют кубическую структуру с преимущественной ориентацией вдоль плоскостей (111). Наблюдаемые значения d-интервалов (3,4352) из результатов РФА соответствовали стандартным значениям для CdSe, приведенным в таблицах JCPDS (рисунок 2.20).

Для подтверждения фазового состава осадка электроосажденные образцы CdSe/FTO стекло были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 2.21).

Рисунок 2.20 – РФА диаграмма осажденных пленок CdSe а) без лигносульфоната, 25° C; б) в присутствии лигносульфоната натрия, 25 °C; в) в присутствии лигносульфоната натрия, 50 °C

Рисунок 2.21 – Рамановские спектры тонких пленок CdSe. а) без лигносульфоната натрия 25 °C; б) в присутствии лигносульфоната натрия 25 °C; в) в присутствии лигносульфоната натрия, 50 °C

На основании анализа Рамановских спектров установлено, что пик при 200 см^{-1} соответствует основной колебательной (продольной) моде LO колебаний CdSe структуры. Пик в области $\sim 400\text{ см}^{-1}$ соответствует 2LO второму порядку данной моды. Широкий пик в области 1600 см^{-1} соответствует аморфному углероду. На основании этих данных установлено, что структура всех трех образцов отвечает фазе CdSe.

Отмечено, что в случае образца селенида кадмия, осажденного при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием добавки лигносульфоната натрия, наблюдается слабая люминесценция в высокочастотной области спектра.

Рисунок 2.22 – Изображение поверхности, полученное на АСМ для CdSe тонких пленок, электроосажденных: а) без лигносульфоната натрия $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) в присутствии лигносульфоната натрия $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) в присутствии лигносульфоната натрия, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; г) профиль высоты для тонких пленок CdSe, полученных электроосаждением в присутствии лигносульфоната натрия, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 2.22 (а,б,в) представлены результаты исследования пленок на атомно-силовом микроскопе. В случае образца, осажденного из электролита,

содержащего лигносульфонат натрия, при 50 °С (рисунок 21б), поверхность осажденной пленки CdSe состоит из одинаковых округлых частиц, тогда как покрытие образцов, полученных в иных условиях (рисунок 21а, 21в) неравномерно, а зерна не имеют четких границ.

Методом SEM в режиме «cross section» было определено, что толщина образцов составляет от 680 до 820 нм (рисунок 2.22г). Разница в толщине покрытия всех полученных осадков колеблется в пределах ± 75 нм (рисунок 2.2г).

Важным оптическим параметром для характеристики полупроводникового соединения является величина ширины запрещенной зоны. Эту величину для электроосажденных пленок CdSe определяли на основании спектров пропускания, полученных с помощью спектрометра СФ-256 UV (рисунок 2.23).

Рисунок 2.23 – Спектр пропускания пленок CdSe/FSnO₂/стекло, полученных при $E = -0,7$ В, в течение 20 минут: а) без лигносульфоната натрия 25 °С; б) в присутствии лигносульфоната натрия 25 °С; в) в присутствии лигносульфоната натрия, 50 °С

На рисунке 2.24 представлена зависимость коэффициента пропускания электроосажденного образца пленки CdSe/FTO от энергии волны света. Результаты исследований показывают, что величина ширины запрещенной зоны колеблется в пределах 1,9–2,0 эВ, что превышает известные литературные данные и расширяет в дальнейшем сферу применения получаемых пленок.

Рисунок 2.24 – Зависимость коэффициента пропускания от энергии волны света и расчет ширины запрещенной зоны для пленок CdSe/FSnO₂/стекло для образца, осажденного при 50 °С.

Фоточувствительность электроосажденных пленок CdSe была исследована методом фотоэлектрохимии в растворе 0,3 М Na₂SO₃ при освещении синим диодом с длиной волны 465 нм (5 Вт) и полихроматическим светом с использованием галогенных ламп, мощностью 50 Вт и 75 Вт в режиме «освещение-темнота». Расстояние между образцом и источником освещения во всех экспериментах было одинаково. На рисунке 2.25 представлены кривые фототоков для образцов тонких пленок CdSe, полученных электроосаждением при 50 °С, в присутствии поверхностно-активного вещества (лигносульфоната натрия). Видно, что при освещении регистрируются анодные фототоки для всех образцов. Фототоки растут при развертке потенциала в область положительных значений. При этом значения тока при включенном освещении намного превышают значения, полученные в темноте (рисунок 2.25а–в).

На рисунке 2.25 г приведены значения фототоков, снятых в режиме постоянного освещения различными источниками света. При увеличении мощности освещения и использовании галогенной лампы увеличивается величина фототока.

Фотоэлектрохимическое исследование осажденных пленок CdSe в условиях освещения полихроматическим светом показало, что полученный полупроводник характеризуется *n*-типом проводимости. Сопоставление значений фототоков свидетельствует о том, что фотоэлектрохимическая активность, нанокристаллических пленок, электроосажденных при 50 °С в присутствии лигносульфоната оказалась в 2 раза выше, чем осажденных без добавок лигносульфоната.

а

б

в

г

Рисунок 2.25 – Зависимость плотности фототока от прикладываемого потенциала для фотоанода CdSe. Образец получен электроосаждением из электролита в присутствии лигносульфоната, при 50 °С.

а) освещение синим диодом (465 нм, 5 Вт); б) освещение галогенной лампой (50 Вт); в) освещение галогенной лампой (75 Вт); г) фототок получен в режиме постоянного освещения с использованием трех типов источников света:

- 1) освещение синим диодом, 465 нм, 5 Вт; 2) освещение галогенной лампой, 50 Вт; 3) освещение галогенной лампой, 75 Вт

Разработанная методика осаждения пленок CdSe позволяет получать осадки с высокой фоточувствительностью и регулируемым типом проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработано оптимальное соотношение концентраций ионов кадмия (II) и селена (IV) в сернокислом электролите осаждения для получения пленок CdSe, максимально приближенных к стехиометрическому составу. Установлено, что для получения состава, содержание ионов кадмия(II) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Используемый в работе сернокислый электролит ($\text{pH} = 2,2$) с соотношением $\text{Cd: Se} = 20:1$ позволил получить содержание элементов в осадке $\text{Cd} = 48,7$; $\text{Se} = 51,3$ ат% на стеклоуглеродном электроде.

В ходе исследования свойств селенида кадмия, осажденного на различных электродах выявлено, что электроосаждение селенида кадмия на стеклоуглеродном электроде позволяет получить пленки более однородные, с соотношением кадмия к селену приближенным к стехиометрическому, с толщиной 2 и более микрон. Подтверждена фотоактивность пленок CdSe на стеклоуглеродном электроде.

Морфология поверхности и соответствие стехиометрическому составу оказались лучшими при использовании стеклоуглерода в качестве рабочего электрода по сравнению с молибденом и титаном.

Исследовано влияние освещения электрода в процессе электролиза на качество осадка. Показано, что освещение галогеновой лампой ускоряет реакцию восстановления селена (IV) до иона селенида, вследствие которой осаждается избыток селена на поверхности пленки. Заметно влияние фотокоррозии осадка на морфологию поверхности.

Проведено электроосаждение тонких пленок CdSe на подложки Ti/TiO₂, изготовленные путем окисления титановых пластин в серной кислоте. Исследованы элементный состав и фотоэлектрохимические свойства полученных осадков селенида кадмия. Установлено влияние условий подготовки диоксида титана на фотоэлектрохимические свойства пленок CdSe. На основании проведенных исследований показано, что окисный слой должен быть достаточно тонким для обеспечения оптимальных параметров электроосаждения пленок селенида кадмия на диоксиде титана. Такие условия достигаются при поляризации титана в 0,05 М серной кислоте при потенциале +0,1В в течение 10 минут. Доказано, что при данных условиях подготовки титановых подложек получают пленки CdSe, обладающие стехиометрическим составом, с n-типом проводимости, показывающие маленький потенциал погружения и максимальные фототоки -100 мА/см²

Выполнены исследования электроосаждения наноструктурированных тонких пленок селенида кадмия на проводящем стекле, покрытом тонкой пленкой фторированного оксида олова (стекло/FTO). Для этого процесса разработан сернокислый электролит с добавкой лигносульфата натрия, как поверхностно-активного вещества. Определены оптимальные параметры процесса электроосаждения CdSe: температура 50 °С, поддержание постоянного потенциала -0,7 В (Ag/AgCl), осаждение в течение 20 минут.

Состав и морфология поверхности полученных пленок исследованы методом электронной сканирующей микроскопии (JSM-6610, JEOL) с рентгеновской приставкой и атомной электронной спектроскопии (JSPM5200, JEOL). Микрофотографии поверхности подтверждают улучшение однородности покрытия без нарушения сплошности, размер зерна составляет 100–400 нм, если электроосаждение выполнено из электролита в присутствии лигносульфоната натрия при температуре 50 °С. На основе элементного анализа сделан вывод, что достигнут стехиометрический состав осаждаемых пленок. (Se: Cd = 49,6:50,4).

Методом РФА и Рамановской спектроскопии подтверждено образование фазы CdSe кубической структуры.

Показано положительное влияние добавок в электролит лигносульфоната натрия на свойства осаждаемых фоточувствительных пленок CdSe. На основании фотоэлектрических измерений установлено, что пленки CdSe, осажденные при оптимальных условиях показывают фотоактивность в 2 раза более высокую, чем образцы, полученные в стандартном сернокислом электролите.

Разработанная новая методика осаждения пленок CdSe позволяет получать равномерные нанокристаллические пленки с высокой фотоэлектрохимической активностью и регулируемым типом проводимости, которые перспективны для использования в фотоэлектрохимических преобразователях регенеративного типа.

Рекомендации по использованию.

Разработанные методы будут использованы для получения фотоанодов для фотоэлектрохимических ячеек преобразования солнечного излучения в электрический ток. Выполненные разработки позволяют рекомендовать способы получения пленок и разработанные технологические регламенты для получения тонкопленочных полупроводниковых материалов.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Abriksov N.Kh., Batkina V.F. Semiconducting II–VI, IV–VI compounds. New York: Plenum Press, 1969. – 252 p.
2. Chakrapani V., Baker D., Kamat P.V., Understanding the role of the sulfide redox couple (S^{2-}/S_n^{2-}) in quantum dot-sensitized solar cells //J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol.133. – P. 9607–9617.
3. Bang J.H., Kamat P.V., Solar Cells by Design: Photoelectrochemistry of TiO_2 nanorod arrays decorated with CdSe //Adv. Funct. Mater. – 2010. – Vol.20. – P. 1970–1976.
4. Стрельцов Е.А. Электрохимия полупроводников: учеб.пособие. – Минск: БГУ, 2012. – 123 с.
5. Hodes G.; Cahen D.; Manassen J.; David M. Painted, polycrystalline thin-film photoelectrodes for photoelectrochemical solar-cells //Journal of the Electrochemical Society. – 1980. – Vol. 127. – P. 2252–2254.
6. Henríquez R., Badán A., Greza P., Muñoz E., Vera J., Dalchiele E.A., Marotti R.E., Gómez H., Electrodeposition of nanocrystalline CdSe thin films from dimethyl sulfoxide solution: Nucleation and growth mechanism, structural and optical studies //Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 4895–490.
7. Чопра К. Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. – Москва, «Мир», 1986. – С. 5.
8. Parthe E. Crystal chemistry of tetrahedral structures // New York: Gordon and Breach, 1964. – p. 176
9. Devlin S.S. in Physics and chemistry of ii-vi compounds – North-Holland, Amsterdam: edited by Aven M. and Prener J.S, 1967. – p. 551.
10. Siemsen K.J. and Riccius H.D., Preparation and optical properties of evaporated p-hgs films //Phys. Status Solidi, – 1970. – Vol. 37. – P. 445–451.
11. Fedorov V. A., Gaushin and KorkishkoYu N. Ion Exchange in II-VI Crystals: Thermodynamics, Kinetics, and Technology // Phys. Status Solidi A. – 1993. – Vol. 139. P. 9–65.
12. Chin-Yu Yeh, Lu Z.W., Froyen S., and Zunger A. Zinc-blende – wurtzite polytypism in semiconductors //Phys. Rev.B. – 1992. – Vol. 46, №12. – P. 10086–10097.
13. Lehmann A.G., Bionducci M. and Buffa F. Effect of mechanical grinding on the hexagonal structure of CdSe //Phys. Rev. B. – 1998. – 58. – P. 5275–5281.
14. wikipedia.org/wiki/Cadmium_selenide.
15. Tenne R. et al. Transport and optical properties of low-resistivity CdSe //Phys. Rev. – 1990. – Vol. 42, №3. – P. 1763–1772.
16. Bube R.H., Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., Mitchell K.W. Photovoltaic energy conversion with n-CdS-p-CdTe heterojunctions and other II–VI junctions //IEEE Trans. Electron Dev. – 1977. – ED-24. – P. 487–492.
17. Kainthla R.C. //Ph.D. Thesis. – Delhi: Indian institute of technology, 1980. – P. 5–15.
18. Çolakoğlu T. The Growth and characterization pf gase thin films //Ms. Thesis, METU, – Ankara, 2003. – 78 p.

19. Elshabini-Riad A. and Barlow F.D. Thin film technology handbook. – New York: McGraw Hill, 1998. – 640 p.
20. Bube R.H. Photoelectronic properties of semiconductors. – Cambridge: Cambridge University Press, 1992. – 340 p.
21. Kazmerski L.L., «Polycrystalline and amorphous thin film and devices». – New York: Academic Press, 1980. – 304 p.
22. Parlak M., Characterization of InSe thin films // Ph.D Thesis, METU. – Ankara, 1996.
23. Nitshe R., Bolsterli H.N., Lichtensteiger M. Crystal growth by chemical transport reactions-i // J. Phys. Chem. Solids. – 1961. – Vol. 21. P. 199–205.
24. Khomane A.S. Structural, morphological and optical properties of nanocrystalline cadmium selenide thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 506. – P. 849–852.
25. Subbaramaiah K., Su Y.K., Chang S.J., Juang F.S., Ohdaira K., Shiraki Y., Liu H.P., Chen I.G., Bhatnagar A.K. Characterization of Cu doped CdSe thin films grown by vacuum evaporation// J. Crys. Growth. – 2001. – Vol. 224. – P. 74–82.
26. Upal., Samanta D., Ghorai S., Chaudhari A.K. Optical constant of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films // J.Appl.Phys. – 1993. – Vol.74. P. 6368–6374.
27. Chan D.S.H., Hill A.E. Conduction mechanisms in thin vacuum-deposited cadmium selenide films // Thin Solid Films. – 1976. – V. 35. – P.337.
28. Murali K.R.and Srinivasan K. and Trivedi D.C. Vacuum evaporated CdSe thin films and their characteristics //Materials Letters. – 2005. – Vol. 59, №1. P. 15–18.
29. Akaltun Y., YildirimM. A., Ates A. and Yildirim M., The Relationship between refractive index-energy gap and the film thickness effect on the characteristic parameters of CdSe thin films // Optics Communications, – 2011. – Vol. 284. P. 2307–2311.
30. Perna G., Capozzi V., Minafra A., Pallara M. and Ambrico M. Structural and optical characterization of undoped and indium-doped CdS films grown by pulsed laser deposition //Eur. Phys. J. – 2004. – Vol. B32№. P. 339–344.
31. Hankare P.P., Chate P.A., Sathe D.J., Patil A.A. Effect of air annealing on structural, optical microscopic, electrical properties of cadmium selenide thin films //J Mater Sci: Mater Electron, – 2009. – Vol. 20. P. 776–781.
32. Russak M.A., Reichman J., Witzke H., Deb S.K. and Chen S.N. Thin film CdSe photoanodes for electrochemical photovoltaic cells //J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 725–733.
33. Russak M.A. and Reichman J. Photoelectrochemical performance of ZnSe/ CdSe thin film electrodes in aqueous polysulfide electrolyte //J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – P. 542–545.
34. Tsuiki M., Minoura H., Nakamura T.and UenoY. Electrochemical solar cell based on a sprayed CdS film photoanode //J. Appl. Electrochem. – 1978. – Vol. 8. – P. 523–529.
35. Liu C.J. and Wang J.H. Properties of photoelectrochemical cells with a chemically sprayed photoanode //Appl. Phys. Lett. – 1980. – Vol. 36. – P. 852–853.

36. Liu C.J., Olsen J., Saunders D.R. and Wang J.H. Photoactivation of CdSe films for photoelectrochemical cells //J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128. – P 1224–1228.
37. Liu C.J. and Wang J.H. Spray-Pyrolyzed Thin Film CdSe Photoelectrochemical Cells// J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – P. 719–722.
38. Im S.H., Lee Y.H., Seok S.I. Photoelectrochemical solar cells fabricated from porous CdSe and CdS layers //Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 5665–5669.
39. Yadav A.A., Barote M.A., Masumdar E.U., Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol.121, P.53–57.
40. Ueno Y., Minoura H., Nishikawa T. and Tsuiki M. Electrophoretically deposited CdS and CdSe anodes for photoelectrochemical cells //J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130. – P. 43–47.
41. Boudreau R.A. and Rauh D.R. Chemical bath deposition of thin film cadmium selenide for photoelectrochemical cells //J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130. – P. 513–516.
42. Khomane S., Hankare P.P., Structural, optical and electrical characterization of chemically deposited CdSe thin films //Journal of Alloys and compounds. – 2010. – Vol. 489. – P. 605–608.
43. Erat S., Metin H., Ari M. Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films //Material Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 111. – P. 114–120.
44. Kale R.B. and Lokhande C.D. Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 20, – P. 1–9.
45. Elango T., Subramanian V., Murali K.R. Characteristics of Spray-deposited CdSe thin films //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol.123. – P. 8–11.
46. Chate P.A., Hankre P.P., Sathe D.J. Characterization of cadmium selenide films for photovoltaic applications //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 505. – P. 140–143.
47. Miller B., Heller A., Robbins M., Menezes S., Chang and J.J. Thomson K.C. High-efficiency chemically deposited CdSe photoelectrochemical solar cells. //J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 1019.
48. Jackowska K. and Ti Tien H. Electrochemical solar cells with polypyrrole-coated CdSe sintered electrodes //J. Appl. Electrochem. – 1988. – Vol. 18. – P. 357–362.
49. Takanoglu D., Yilmaz K., Ozcan Y., Karabulut O., Structural, electrical and optical properties of thermally evaporated cdse and in-doped cdse thin films // Chalcogenide Letters. – 2015. – Vol. 12, №1, – P. 35–42.
50. Patel K.D., Jani M.S., Pathak V.M., Srivastava R., Deposition of cdse thin films by thermal evaporation and their structural and optical properties //Chalcogenide Letters. – 2009. – Vol. 6, №6. P. 279–286.

51. Chate P.A., and Bhabad V. D., Properties of Cadmium Selenide Thin Films Deposited by Dip Method //International journal of thin films science and technology. – 2016. – Vol. 5, №3. P. 163–167.
52. Umme F., Chinho P. Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of CdSe nanoparticles //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2010. – Vol. 94. – P. 303–309.
53. Bocchetta P., Santamaria M., Di Quarto F. One-step electrochemical synthesis and physico-chemical characterization of CdSe nanotubes //Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 88. – P. 340–346.
54. Shen C., Zhang X., Li H. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films //Material Science and Engineering. – 2001. – Vol. B84. P. 265–270.
55. Y.G. Gudage, N.G. Deshpande, Rampal Sh. Devan R.S., Ma Y.R. and Lee Y.P. Room-temperature gas sensing studies of polyaniline thin films deposited on different substrates //Smart Materials and Structures. – 2009. – Vol 18. – P. 283-291.
56. Miller B., Heller A. Semiconductor Liquid junction solar cells based on anodic sulphide films. //Nature – 1976. – Vol.262. – P. 680.
57. Pacauskas E.I., Yanitskij I.V., Saudargaite A.I. Simultaneous electrodeposition of selenium and cadmium //10th Lithauanian Conference on Electrochemistry – 1969. – Vol. 4. – P. 75–85.
58. Hodes G., Manassen J., Cahen D.Semiconductor Electrodes XIX. An Investigation of S/Se Substitution in Single Crystal CdSe and CdS Photoelectrodes by ElectronSpectroscopy.//Nature. – 1976. – Vol. 261. – P. 403.
59. Hodes G., Manassen J., Neagu S., Cahen D., Mirovsky Y. Effect of deposition time on structural, optical and photoluminescence properties of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ thin films by chemical bath deposition method. //Thin Solid Films. – 1982. – Vol. 90. – P. 433.
60. Skyllas Kazacos M., Miller B. Electrodeposited $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$: Photoelectrochemical solar cells//J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 869.
61. Skyllas Kazacos M., Miller B. Studies in selenous acid reduction and CdSe film deposition.//J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 2378.
62. Miller D.J., Haneman D.Preparation of stable efficient CdSe films for solar PEC cells. //Sol. Energy Mater. – 1981. – Vol.4. – P. 223.
63. Houston G.J., McCann J.F., Haneman D.Optimising the photoelectrochemical performance of electrodeposited CdSe semiconductor electrodes //J. Electroanal. Chem. – 1982. – Vol. 134. – P. 37.
64. Tomkiewicz M., Ling I. and Parsons W.S. Morphology, Properties, and Performance of Electrodeposited n-CdSe in Liquid Junction Solar Cells //J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129. – P.37–47.
65. Murali K.R., Subramanian V., Rangarajan N., Lakshmanan A.S. and Rangarajan S.K. Successively pulse plated cadmium selenide films and their photoelectrochemical behavior //Bull. Electrochem. – 1991. Vol. 17. – P. 230.
66. Skyllas Kazacos M. Electrodeposition of CdSe and CdSe+CdTe thin films from cyanide solutions //J. Electroanal. Chem. – 1983. – Vol. 148. – P. 233–239.

67. Cocivera M., Darkowski A., Love B. Thin Film CdSe Electrodeposited from Selenosulfite Solution //J. Electrochem. Soc. – 1984. – Vol. 131. – P. 2514-2517.
68. Szabo J.P. and Cocivera M. Composition and Performance of Thin Film CdSe Electrodeposited from Selenosulfite Solution //J. Electrochem. – 1986. Soc. – Vol. 133. – P. 1247–1252.
69. Pandey R.K., Kumar S.R., Rooz J.N. and Chandra S. Chandra S.Effect of substrate temperature on the structural properties of spray deposited CdTe thinfilm. //Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 200. – P. 1.
70. Sanders B.W. and Cocivera M. Characterization of Cadmium Selenide Electrodeposited from Diethylene Glycol Solution Containing Tri-n-Butylphosphine Selenide // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134. – P. 1075–1080.
71. Minoura H., Negoro T., Kitakata M., Ueno Y.Mechanism for CdS electrodeposition. //Sol. Energy Mater. – 1985. – Vol.12. – P. 335–340.
72. Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.: Химия, 1990 – 171 с.
73. Fujlshia A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode //Nature. – 1972. – 238. – P. 37–38.
74. Gerischer H., Power generation by photoelectrolysis // In.: Solar power and fuels; Proceedings of the First International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, – London, Canada, 1976. P. 24-28, Inc.: Academic Press. – New York, 1977. P. 77-112. Comments, P. 113–117.
75. Gerischer H., Solar photoelectrolysis with semiconductor electrodes// Topics in applied physics. Berlin, Federal Republic of Germany: Springer. – 1979. – Vol. 31. – P. 115–72.
76. Gerischer H., Semiconductor electrodes and their interaction with light. (Schiavello M., ed.) In book: Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments. – Dordrecht, The Netherlands: Reidel, 1985. – P. 39–106.
77. Memming R. Photoelectrochemical solar energy conversion// Topics in current chemistry. Berlin, Federal Republic of Germany: Springer. – 1988. – Vol. 143. P. 79–112.
78. Becquerel A. E. Memoire sur les Effects d'Electriques Produits Sous l'Influence des Rayons Solaires //Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. – 1839. – Vol. 9. P. 561–567.
79. West W. First hundred years of spectral sensitization. Proc. Vogel. Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng. – 1974. – Vol.18. – P.35–48
80. Gerischer H. and Tributsch H. Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen //Ber. BunsengesPhys. Chem., 72 (1968) p. 437445.
81. Hauffe K., Danzmann HJ., Pusch H., Range J., Volz H. New Experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique. //J. Electrochem. Soc. – 1970. Vol. 117. P. 993–999.
82. Myamlin V.A. and Pleskov Y. V. Electrochemistry of Semiconductors, – New York: Plenum Press, 1967. – 234 p.

83. Ellis A.B., Kaiser S.W., Wrighton M.S. Visible light to electrical energy conversion. Stable cadmium sulfide and cadmium selenide photoelectrodes in aqueous electrolytes // *J. Am Chem. Soc.* – 1976. – Vol. 98. – P. 1635–1637.
84. Ellis A.B., Bolts J.M. and Wrighton M.S. Characterization of n-Type Semiconducting Indium Phosphide Photoelectrodes: Stabilization to Photoanodic Dissolution in Aqueous Solutions of Telluride and Ditelluride Ions // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. Vol. 124. – P. 1603-1607.
85. Miller B., Heller A. Semiconductor Liquid junction solar cells based on anodic sulphide films // *Nature* – 1976. – Vol. 262. – P. 680.
86. Fujishima A. and Honda K. Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – Vol. 44. – P. 1148–1150.
87. Daniel D. and Gutz I. G. R. Microfluidic cell with a TiO₂-modified gold electrode irradiated by an UV-LED for in situ photocatalytic decomposition of organic matter and its potentiality for voltammetric analysis of metal ions // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol. 9. – P. 522–528.
88. Tributsch H Photovoltaic hydrogen generation // *Int J Hydrogen Energy.* – 2008. – Vol. 33. – P. 5911–5930
89. Meissner D., Luther J, Nast M, Norbert Fisch M., Christoffers D., Pfisterer F., Meissner D., Nitsch J. Photoelectrochemical solar energy conversion // *Solar Technology. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley VCH* (Electronic release). – 2002.
90. Grätzel M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy // *Phil Trans R Soc. A.* – 2007. – Vol. 365, – P. 993–1005.
91. Brattain W.H, Garrett G.B Experiments on the interface between Germanium and an Electrolyte // *Bell Syst Tech J.* – 1955., – Vol 34. – P. 129-176
92. Memming R. Solar energy conversion by photoelectrochemical processes // *ElectrochimActa.* – 1980. – Vol. 25. – P. 77–88
93. Gerischer H. Electrochemical photo and solar cells. Principles and some experiments // *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* – 1975. – Vol. 58. – P. 263–274.
94. Boddy P.J. The structure of the semiconductor-electrolyte interface // *J Electroanal Chem.* – 1965. . – Vol. 10. – P. 199–244.
95. Gerischer H. Semiconductor Electrochemistry // *Physical Chemistry* – Academic Press. New York. – 1970.
96. Pleskov Y.V, Gurevich Y.Y. Semiconductor Photoelectrochemistry // *New York, 1986.* – 422 p.
97. Wrighton M.S. Photoelectrochemical conversion of optical energy to electricity and fuels // *Acc Chem Res.* – 1979. – Vol. 12. – P. 303–310.
98. Rajeshwar K, Singh P, Dubow J. Energy conversion in photoelectrochemical systems // *Electrochim Acta.* – 1978. – Vol. 23. – P. 1117–1144.
99. Heller A. Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells // *Acc Chem Res.* – 1981. – Vol. 14. – P. 154–162.

100. Koval C.A, Howard J.N. Electron transfer at semiconductor electrode-liquid electrolyte interfaces //Chem Rev. – 1992. – Vol. 92. P. 411–433.
101. Lewis N.S. Progress in understanding electron-transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces //J Phys Chem B. – 1998. – Vol 102. – P. 4843–4855.
102. Tryk D.A, Fujishima A., Honda K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects //Electrochim Acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 2363–2376.
103. Scrosati B. Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides (MoX₂ and WX₂) //Elsevier. – 1988. – Vol.16. – P. 207–308.
104. Mathew X., Thompson G. W., Singh V. P., McClure J. C., Velumani S., Mathew N. R., P. J. Development of CdTe Thin Films on Flexible Substrates //A Review Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2003. – Vol. 76. – P. 293–303.
105. Shen C., Zhang X., Li H., Effect of pH on the Electrochemical Deposition of Cadmium Selenide Nanocrystal Films // Mater. Sci. Eng. B. – 2001: – Vol. 84. – P. 265–270.
106. Kutzmutz St., La'ng G., Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 47. – P. 955–965.
107. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0)
108. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors //Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 487, № 1-2. – P.40–48.
109. Singh K., Upadhyay D.N. Electrosynthesis and photoelectroactivity of polycrystalline cadmium selenide films //J. Mater. Sci.Lett. – 1986. – Vol.5, № 5. – P. 531–532.
110. Bhardwaj R.C., Jadhav C.M., Taqui Khan M.M. Novel method for the preparation of n-CdSe electrodes for photoelectrochemical cells // Solar cells. – 1985. – V. 13, №3. – P.293–300.
111. Krissin A.N., Doan V.V., Klein J.D. et all. Synthesis of stoichiometric cadmium selenide films via sequential monolayer electrodeposition // Chem. Mater. – 1991. – Vol. 3, №3. – P. 1015–1020.
112. Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. Electrochemical synthesis of semiconducting CdSe thin films //Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 204, №1. – P. 139–149.
113. Myung N., De Tacconi N.R., Rajeshwar K. Electrosynthesis of cadmium selenide films on a selenium-modified gold surface //Electrochemistry Communications. – 1999. – Vol. 1, № 1. P. 42–45.
114. Wei C., Rajeshwar K. Flow electrosyntheses of group II–VI compound semiconductor thin films and composition-modulated superstructures //J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139, № 4. – P. L40–L41.
115. Wei C., Bosc C.S.C., Rajeshwar K. Compositional analysis of electrosynthesized semiconductor thin films by electrochemical quartz crystal microgravimetry: Application to the Cd + Se system //J. Electroanal. Chem. – 1992. – V. 327, №1-2. – P. 331–336.
116. Bie'nkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits Studies of stoichiometry of

electrochemically grown CdSe deposits //Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 8908–8915.

117. Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W Emissions and encapsulation of cadmium in CdTe PV modules during fires //Progr Photovolt.: Res. Appl. – 2005. Vol. 13. – P. 713–723.

118. Ковалев А.А., Жвавый С.П., Зыков Г.Л. Динамика лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – Вып. 11. – С. 1345–1349.

119. Birkmire R.W., Eser E. Polycrystalline thin film solar cells: Present Status and Future Potential //Ann. Rev. Mater. Sci. – 1997. – Vol. 27. – P. 625–653.

120. Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications //J. Mater. Sci. – 2010. Vol. 45. – P. 6653–6656.

121. Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоуглеродном электроде. VII международная научно-практическая конференция «Актуальные достижения европейской науки». – Болгария, 17-25 июня 2011 г. С. 6–21.

122. Baban C., Rusu G.I., Prepelita P. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films // J. Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. – Vol.7. – №2. – P. 817–821.

123. Elahi M., Ghobadi N. Structural, Optical and Electrical Properties of CdSe Nanocrystalline Films // Iranian Phys. Journ. – 2008. – Vol. 1–2. – P. 27–31.

124. Рабчинский С.М., Рагойша Г.А., Стрельцов Е.А. Катодное осаждение кадмия на поверхность поликристаллического *p*-Se: сопоставление темнового и фотоэлектрохимического процессов // Свиридовские чтения. – Вып. 6. Минск: Изд-во БГУ, 2010. – С. 83–91.

125. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. – Москва, 1964. – 855с.

Приложение А

Список опубликованных работ авторов по теме

1. Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Khussurova G.M., Nemkaeva R.R., Mit' K.A. Sodium lignosulphonate as an additive for electrodeposition of CdSe Nanofilms on FTO/glass// MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS 4 (2017) pp. 4572-4581. ISSN: 2214-7853 DOI10.1016
2. Жанабаева А.К., Пузикова Д.С., Яскевич В.И. Морфология поверхности и состав электроосажденных пленок CdSe, определенных с помощью микроскопа JSM6610 LVJEOL// XXVI Российская конференция по электронной микроскопии Т.1. С.66-67 (Зеленоград, г.Москва, Россия, 30 мая-3 июня 2016г)
3. Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Zhanabaeva A.K. Nanostuctured CdSe photoanodes for conversion of solarradiation // (III Международная ежегодная конференция «Промышленные технологии и инжиниринг» (к 70-летию академика В. Бишимбаева) ICITE-2016 С. 163-167 (г. Шымкент, Казахстан, 28–29 октября 2016 г)
4. Жанабаева А.К., Пузикова Д.С., Гуделева Н.Н., Яскевич В.И., Дергачева М.Б., Хусурова Г.М. Электроосаждение селенида кадмия на различных электродах // Известия НАН РК, сер. химия и технология, 2016, №3, С.87–93
5. Пузикова Д.С., Хусурова Г.М., Дергачева М.Б. Рост полупроводниковых пленок CdSe на FTO электродах //Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия, 26–30 сентября 2016 г. – Т. 26, – С.55.
6. Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Яскевич В.И. Электронная микроскопия при исследовании состава и морфологии пленок Se, полученных электроосаждением при различных типах освещения //Тезисы докладов XXVI Российской конференции по электронной микроскопии. – Зеленоград, г. Москва, Россия, 30 мая – 3 июня 2016г. – Т.1. – С. 60–61.
7. Dergacheva M.B., Puzikova D.S., Khussurova G.M., Urazov K.A. Obtaining of CdSe Nanostructured Photoanodes for Photoelectrochemical Converter //4th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2016). – Almaty, Kazakhstan, 11–13 August 2016. – P.53.

8. Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Mit' K.A. The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition //Известия НАНПК, сер.химия и технология. – 2016. – №5. – С. 12–20.
9. Дергачева М.Б., Пузикова Д.С., Яскевич В.И., Мить К.А. Получение наноразмерных пленок CdSe //Труды V Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2016». – Беларусь – Россия – Украина. Минск, 22–25 ноября 2016г.
10. Пузикова Д.С., Хусурова Г.М. Свойства наноразмерных пленок CdSe для преобразования солнечной энергии // X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017». Санкт-Петербург, 4–7 апреля 2017 г. – С. 81.
11. Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Дергачева М.Б. Влияние органических добавок на электроосаждение фотоанода CdSe // XX ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ (с международным участием). Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г. – С. 395.
12. Пузикова Д.С., Хусурова Г.М., Дергачева М.Б. Свойства электроосажденных наноразмерных пленок CdSe // XX ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ (с международным участием). Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г. С. 526–527.

Маргарита Борисовна Дергачева
Жанабаева Әсем Калдыбекқызы
Пузикова Дарья Сергеевна
Уразов Кажмухан Аманкельдиевич

**Фотоэлектрoхимиялық түрлендіргішке
арналған кадмий селениді**

**Селенид кадмия
для фотоэлектрoхимического преобразователя**

Подписано в печать 18.07.2017.

Формат 70x100 ^{1/16}, объем 12,35 усл. печ. л, печать цифровая,
бумага офсетная 80 г., ColorCopy 200 г., тираж 500 экз., заказ №342

Отпечатано в типографии «Technology of Imaging»

г. Алматы, ул. Нурмакова 30, оф. 2.

Тел.: +7 727 250 77 28, zakaz@tech.kz, www.tech.kz

г. Алматы, 2017 г.