

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА И СУЛЬФИДА ОЛОВА ИЗ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

В настоящее время отмечается повышенный интерес к использованию пленок SnS в качестве фоточувствительных элементов различных устройств благодаря низкой токсичности и невысокой стоимости материала. Бинарные соединения олова и серы, Sn_xS_y , представляют новый класс электронных материалов, которые изучались в течение нескольких десятилетий. Известно, что в условиях окружающей среды существуют три соединения: $\alpha\text{-SnS}$, SnS_2 и Sn_2S_3 , все из которых являются полупроводниковыми материалами. Особый интерес представляет $\alpha\text{-SnS}$, который имеет слоистую орторомбическую структуру.

Согласно анализу статей базы Web of Science, наиболее широко для получения SnS исследуются различные варианты методов химического и электрохимического осаждения (около 54 % статей), а также метод распылительного пиролиза (порядка 15 % статей), что связано с их простотой [1].

Электрохимическое осаждение – это недорогой, легко масштабируемый метод осаждения, который имеет хороший контроль и работает при атмосферном давлении. В качестве материала подложки обычно используют оксид индия, легированный оловом (ITO) или оксид олова, легированный фтором (FTO). Можно использовать разные режимы осаждения, в том числе, импульсный или стационарный, гальваностатический или потенциостатические режимы [2, 3].

На данном этапе исследования универсальная и достоверная методика электроосаждения стехиометрического моносulfида олова отсутствует. Целью работы было изучение возможности электрохимического получения фоточувствительных тонких пленок sulfида олова из тиосульфатных растворов.

Катодное электрохимическое осаждение проводилось на поверхности медных электродов из раствора $0,03 \text{ M SnCl}_2 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии различных добавок и при разных pH в стационарных потенциостатическом и гальваностатическом и импульсном потенциостатическом режимах. Исследование кинетики катодного процесса проводили методом циклической

вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ-50-Pro. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве анода использовался платиновый электрод.

Наилучшие по внешнему виду пленки были получены при использовании в качестве добавки 0,06 М CH_3COONa в кислой среде (рН 1,5-1,6). Они представляли собой черные матовые однородные пленки со слабым блеском, что характерно для моносulfида олова. Электроосаждение велось в импульсном потенциостатическом режиме при потенциале $-0,6$ В (хсэ): время импульса 15 с, время паузы 5 с, длительность осаждения 60 мин. Однако электролит был крайне нестабилен. Сразу после приготовления электролит был белый, мутный и непрозрачный, присутствовал запах уксуса. Через некоторое время выпадал мелкокристаллический белый осадок, наблюдалось интенсивное разложение тиосульфат-иона, электролит становился желтый, иногда отмечался запах сероводорода. Выход по току получаемых пленок был очень мал, так что весовым методом не удавалось зафиксировать увеличения массы образцов. Кроме того, результаты плохо воспроизводились, иногда пленки вообще не получались.

При использовании в качестве добавки 0,2 М цитрата натрия (Na_3Cit) в нейтральной среде (рН 5,8-6,1) на поверхности электрода получался черный порошок с высоким выходом по току. По результатам элементного и рентгенофазового анализ полученного порошка установлено, что он в основном представляет собой металлическое олово с примесью sulfида олова. Выход по току порошка даже в расчете на металлическое олово (табл. 1) значительно превышал 100 %, что указывает на химический механизм осаждения порошка олова с вероятным участием цитрат-ионов в качестве восстановителя.

Таблица 1 – Выход по току и условия электроосаждения порошков из раствора $0,03$ М SnCl_2 + $0,1$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + $0,2$ М Na_3Cit .

рН	потенциал осаждения, мВ	время импульса, с	время паузы, с	число циклов	время осаждения, мин	выход по току, %
5,82	-780	20	5	144	48	244
5,96	-740	20	5	84	28	780
6,04	-740	20	5	96	32	325
6,04	-740	20	5	96	32	163
6,04	-780	20	5	144	48	228
6,08	-780	20	5	144	48	341
6,11	-780	20	5	96	32	325

Были проведены исследования влияния pH в цитратном электролите на вид вольтамперограмм. Подкисление осуществлялось концентрированной HCl. На рис. 1, а представлены фрагменты катодных участков ЦВА полученных на 3-ем цикле при разных pH. Пик восстановления олова с увеличением pH от 3 до 5 смещается в катодную область, а при pH 2 отсутствует. При pH 2 электролит становится мутным непрозрачным, что связано с разложением тиосульфата в кислой среде с образованием коллоидной серы. При увеличении pH на 1, потенциал пика восстановления смещается в катодную область в среднем на 52 мВ, что может указывать на то что порядок реакции по ионам водорода равен 2.

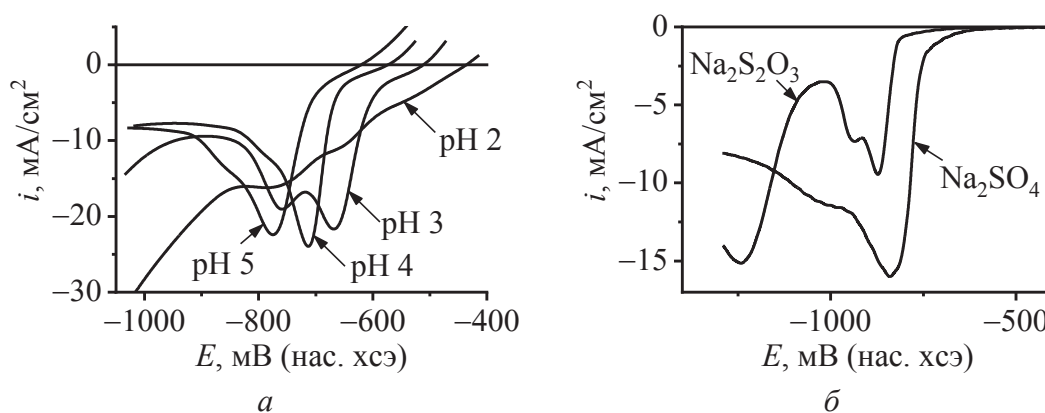


Рис. 1. Фрагменты циклических вольтамперограмм Cu электрода; 100 мВ/с:
 а) 0,03 М SnCl₂ + 0,1 М Na₂S₂O₃ + 0,2 М Na₃Cit при разных pH;
 б) 0,03 М SnCl₂ + 0,1 М Na₂S₂O₃ (Na₂SO₄) + 0,2 М Na₃Cit.

Для оценки влияния тиосульфат-ионов на ход процесса было также изучено изменение ЦВА при замене тиосульфат-ионов на сульфат ионы (рис. 1, б). при использовании тиосульфата натрия токи пика восстановления олова меньше примерно в 2 раза. Можно предположить, в растворе с сульфатом натрия на поверхности осаждается тонкий слой каталитически активного олова и дальнейшие процессы протекают тем быстрее, чем сильнее развивается площадь поверхности олова. При использовании тиосульфата натрия на поверхности может образовываться небольшое количество сульфидов олова, которые могут замедлять дальнейшее протекание реакции восстановления олова.

В результате проведенных исследований можно сделать выводы:

1) из цитратного раствора 0,03 М SnCl₂ + 0,1 М Na₂S₂O₃ + 0,2 М Na₃Cit при pH 5,8-6,1 в импульсном потенциостатическом режиме (-0,8 В импульс - 20 сек., пауза - 5 сек., тэл-за - 30-40 мин) образуются

порошки состоящие преимущественно из металлического олова. При этом выход по току больше 100 %, что указывает на химический механизм восстановления олова предположительно цитратом;

2) наилучшие по внешнему виду пленки были получены из кислых ацетатных электролитов состава 0,03 М SnCl₂ + 0,1 М Na₂S₂O₃ + 0,06 М CH₃COONa в диапазоне рН 1,52-1,63. Они представляли собой черные матовые однородные пленки со слабым блеском, что характерно для моносульфида олова.

3) при изучении влияния рН на цитратный электролит была установлена линейная зависимость, указывающая на то что, при увеличении рН на 1, потенциал начала пика восстановления смещается в катодную область в среднем на 52 мВ, что может указывать на то что порядок реакции по ионам водорода равен 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брилевская, Д. С. Использование современных методов для получения функциональных пленок сульфида олова / Д. С. Брилевская, Н. В. Богомазова // Инновационные материалы и технологии – 2020: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 9-10 января 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 62-65.

2. Burgos, A Pulsed Electrodeposition of Tin Sulfide Thin Films from DimethylSulfoxide Solutions / A. Burgos [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 163, № 9. – P. 562-567.

3. Riveros, G. Electrodeposition of Single Phase SnS Thin Films: Effect of Electrolytic Bath Temperature on the Final Film Properties / G. Riveros [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166, № 2. – P. 44-51.