

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДА МЕДИ (I)

А. И. Сикорский

Белорусский государственный университет, Минск;

mr.a.i.sikorski@gmail.com;

науч. рук. – Н. С. Магонь, ассист.

В работе исследуются тонкие плёнки оксида меди (I), полученные методом электрохимического осаждения из щелочно-тарtratного электролита, с добавлением различных анионов солей Cu^{2+} , при повышенной температуре и различных потенциале и заряде осаждения. На основании данных, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектров пропускания, комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции, установлен оптимальный потенциал осаждения, который составил 300 мВ относительно медного электрода сравнения.

Ключевые слова: оксид меди (I), электрохимическое осаждение, тарtrat.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид меди (I) является перспективным и активно изучаемым материалом, который уже нашёл применение в различных областях науки и техники: в качестве компонента антикоррозионных и влагостойких покрытий, фильтров для очистки воды и солнечных элементов [1-3]. Главными преимуществами Cu_2O являются невысокая стоимость производства и низкая токсичность входящих в него химических элементов.

Наиболее простым и доступным способом получения Cu_2O является метод электрохимического осаждения. Однако используемые на сегодняшний день электролиты характеризуются низкой стабильностью при длительном хранении и повышенных температурах [4].

Таким образом, основной целью работы являлось усовершенствование метода электрохимического осаждения тонких плёнок оксида меди (I) из щелочно-тарtratного электролита. Для этого коллабораторами с кафедры электрохимии БГУ были разработаны улучшенные щелочно-тарtratные электролиты, на основе различных солей меди: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 . Полученные электролиты характеризовались стабильностью при высоких температурах (до 90 °C) и длительном хранении (несколько месяцев). Это позволило сократить время синтеза плёнок толщиной 1 мкм с нескольких часов до получаса за счет повышения температуры электролита, а также уменьшить себестоимость синтеза за счёт повторного использования раствора. Тем

не менее, при электрохимическом осаждении Cu_2O возможно формирование других фаз, таких как CuO и Cu . Поэтому основной задачей являлось экспериментальное определение оптимальных значений потенциала и заряда осаждения оксида меди (I), а также влияния анионов солей Cu^{2+} на фазовый состав, морфологию поверхности и оптические свойства данных пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида меди (I) были получены методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме на ИТО подложки размером 0,8 x 1,2 см при температуре 60 °C с использованием медного электрода сравнения. В качестве электролита использовался водный раствор соли Cu^{2+} и тартрата натрия с $\text{pH} \geq 9$. В ходе эксперимента изменялись значения потенциала осаждения (300, 400, 500 мВ), а также величина осаждаемого заряда (556, 1113, 2225 мКл), которая определяла толщину плёнок. Полученные пленки Cu_2O исследовались с помощью методов рентгеноструктурного анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), спектральной фотометрии (спектров пропускания), комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а-в представлены SEM поверхности образцов, полученные в присутствии SO_4^{2-} при зарядах осаждения 2225 мКл (1I), 1116 мКл (2I), 553 мКл (3I) соответственно, и постоянном потенциале 500 мВ. Для всех образцов наблюдается равномерное покрытие подложки слоем с типичной структурой Cu_2O , а также образование полусфер на ее поверхности (рис. 1з). Оцененная по спектрам пропускания ширина запрещённой зоны полученных пленок (рис. 1д) составила 2.2, 2.3 и 2.5 эВ. Спектры КРС (рис. 1е) поверхности плёнок свободных от полусфер соответствуют Cu_2O , а в области полусфер наблюдается ФЛ характерная для Cu (рис. 1ж). Таким образом, при любом заряде осаждения на поверхности образцов образуются полусферы, содержащие Cu . Поэтому следующим этапом работы было определение потенциала осаждения, при котором на поверхности пленки не будут формироваться медные полусферы.

На рис. 2а-в представлены SEM поверхности образцов, полученных при потенциалах осаждения 400 мВ (1U), 500 мВ (2U) и 300 мВ (3U) соответственно в присутствии SO_4^{2-} . По полученным фотографиями видно, что оптимальный потенциал осаждения Cu_2O , при котором не

образуются медные полусферы, составил 300 мВ. Оцененная по спектрам пропускания (рис.2д) ширина запрещённой зоны полученных пленок составила 2.1, 2.4 и 2.5 эВ. Спектры КРС (рис.2е) поверхности плёнки свободной от полусфер соответствуют Cu_2O и наблюдается характерная длинноволновая ФЛ, обусловленная кислородными вакансиями (рис.2ж). В области полусфер наблюдается ФЛ характерная для Cu.

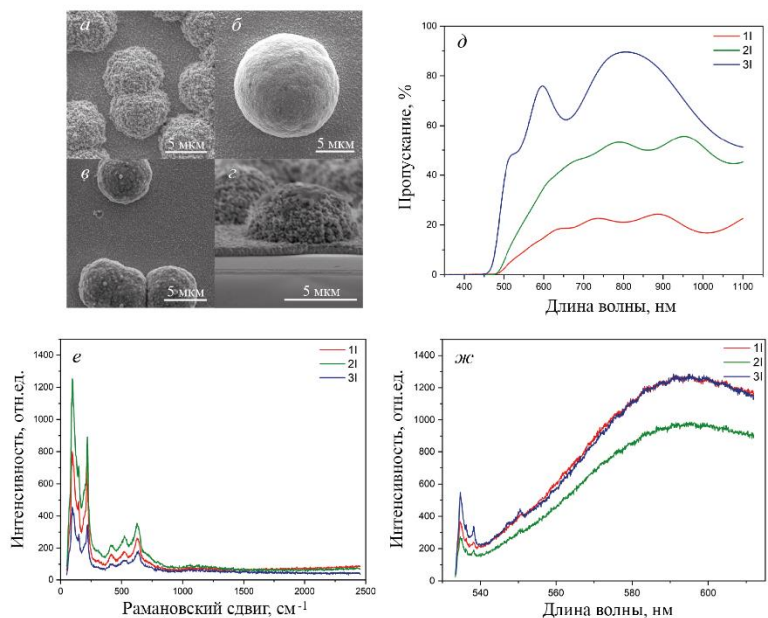


Рис 1. а-в) SEM поверхности и г) скола образцов 1I, 2I, 3I соответственно; д) спектры пропускания, е) спектры КРС и ж) спектры ФЛ на «полусферах».

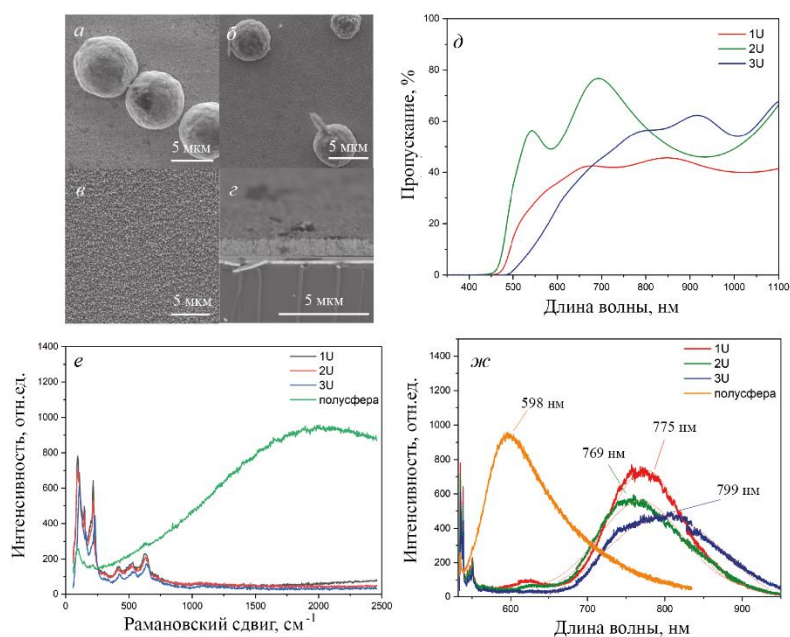


Рис 2. а-в) SEM поверхности и г) скола образцов 1U, 2U, 3U соответственно; д) спектры пропускания, е) спектры КРС и ж) спектры ФЛ.

На рис. 3 представлены данные исследования пленок Cu_2O , полученных из нитратного и хлоридного электролитов при потенциале 300 мВ. Использование ионов NO_3^- слабо влияет на морфологию пленок, в то время как добавление Cl^- приводит к образованию крупных кристаллов (рис. 3а-г). Низкое пропускание пленок (рис. 3д), осажденных из раствора с ионами Cl^- , вероятно связано с их морфологией, а отсутствие ярко выраженного края полосы собственного поглощения делает невозможным оценить ширину запрещенной зоны образцов. Спектры КРС обоих образцов соответствуют Cu_2O , однако для «хлоридных» пленок наблюдаются пики ФЛ соответствующие Cu (рис. 3е). Также стоит отметить, что для «нитратных» пленок интенсивность ФЛ, обусловленная кислородными вакансиями, выше, чем для хлоридных.

Сравнивая отношение интенсивностей пиков в спектрах XRD (рис. 3ж), полученных для исследуемых пленок, можно утверждать, что структура кристаллов «хлоридных» пленок преимущественно октаэдрическая, в то время как «нитратным» и «сульфатным» пленкам соответствует кубический тип кристаллической решетки.

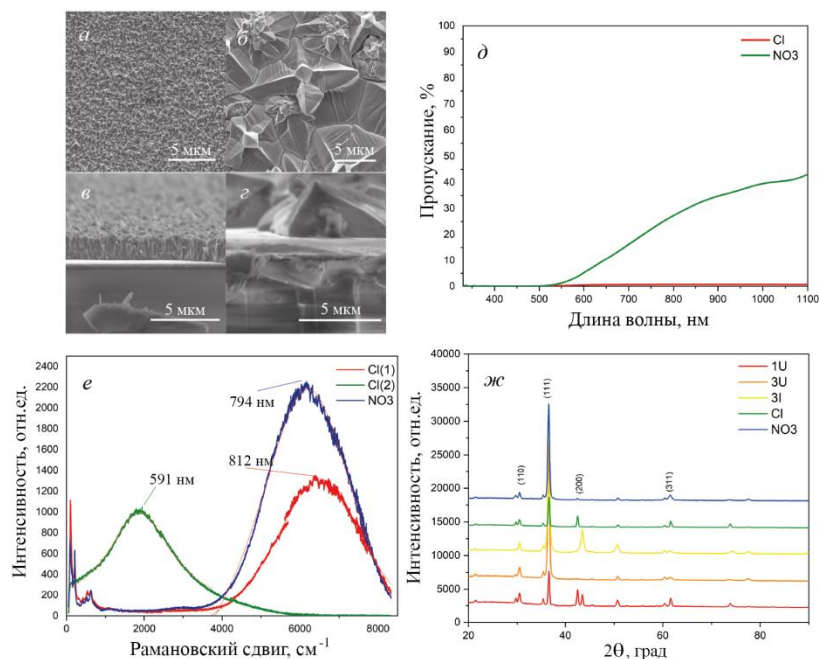


Рис 3. а-б) SEM поверхности и в-г) скола пленок, полученных с добавлением NO_3^- и Cl^- соответственно, и их д) спектры пропускания, е) КРС и ФЛ; а также ж) XRD всех полученных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате серии экспериментов с более чем 15 образцами были определены оптимальные условия электроосаждения тонких (1 мкм) пленок Cu_2O из щелочно-тарtratного электролита улучшенного состава, содержащего сульфат-, нитрат- или хлорид-анионы. Так, для синтеза при температуре электролита 60 °C оптимальный потенциал осаждения Cu_2O на ИТО подложки размером 0,8 x 1,2 см составляет 300 мВ относительно медного электрода сравнения. Заряд осаждения для каждого образца необходимо рассчитывать отдельно, и он зависит от требуемой толщины пленок (Первый закон Фарадея).

Стоит отметить, что изменение химического состава электролита (использование других солей меди) не влияет на его стабильность. Однако данные анионы (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) оказывают значительное влияние на морфологию поверхности и оптические свойства электроосажденных тонких пленок Cu_2O . Так, присутствие хлорид-анионов в растворе электролита приводит к формированию крупных октаэдрических кристаллов Cu_2O размером от 5 до 10 мкм, неравномерно расположенных на поверхности подложки ИТО. Данные плёнки имеют низкий коэффициент пропускания в видимой области, вероятно обусловленный сильным рассеянием света на гранях полученных кристаллов. Присутствие нитрат-анионов приводит к значительному увеличению интенсивности фотолюминесценции, обусловленной наличием кислородных вакансий. Наилучшие структурные и оптические свойства наблюдаются при использовании сульфат-анионов.

Библиографические ссылки

1. Интернет-адрес: nordox.no/industrial-applications/antifouling/.
2. *K.Domagala, C.Jacquin*, Efficiency and stability evaluation of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWCNTs}$ filters for virus removal from water, *Water Research* Volume 179, (2020) 115879.
3. *Samah Boudour, Idris Bouchama*, Optimization of defected $\text{ZnO}/\text{Si}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterostructure solar cell, *Optical Materials* Volume 98 (2019) 109433.
4. *P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly*, Cu_2O : Electrodeposition and Characterization, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3512–3517.