

УДК 541.138:539.216

С. М. РАБЧИНСКИЙ, Г. А. РАГОЙША,
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ**КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАДМИЯ
НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО *p*-Se:
СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕМНОВОГО
И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССОВ****ВВЕДЕНИЕ**

Электроосаждение кадмия и селена широко используется при электрохимическом синтезе селенида кадмия CdSe [1—13]. Этот полупроводник представляет значительный интерес в качестве активного элемента фотовольтаических устройств [1—6, 14]. Обычно катодное соосаждение кадмия и селена проводится из водных растворов, содержащих в качестве прекурсоров растворимые соли кадмия (сульфат, хлорид, нитрат и др.), селенистую кислоту (H_2SeO_3), селениты (Na_2SeO_3), либо селеносульфат (Na_2SeSO_3). Следует отметить, что соосаждение кадмия с селеном может происходить как в режиме перенапряжения [1—9], так и в режиме недонапряжения [10] (подпотенциально-го осаждения; *underpotential deposition* — *UPD*). Последний процесс, т. е. *UPD* кадмия на селен широко используется в методе электрохимической атомной эпитаксии [15—21], в котором попеременное осаждение атомных слоев элементов (селена и кадмия) происходит из различных электролитов.

Считается, что *UPD* происходит на поверхность любого селен-содержащего электрода (CdSe, ZnSe, PbSe и др.) за счет формирования прочных связей Cd-Se и отрицательной величины энергии Гиббса образования этого соединения ($\Delta_f G_{298}^0 \text{ CdSe}_t = -143 \text{ кДж/моль}$ [22]).

Несмотря на широкое использование процессов катодного соосаждения кадмия и селена, для электросинтеза CdSe механизм и кинетика процесса катодной электронуклеации кадмия на массивный селен не изучались. В то же время известно, что Se относится к широкозонным полупроводникам (для тригонального селена $E_g = 1,9 \text{ эВ}$, а для моноклинного $E_g = 2,48 \text{ эВ}$ при 5 К [23]) с дырочным типом проводимости. Поэтому при катодной поляризации *p*-Se-электрода в водных растворах электролитов в полупроводнике происходит образование области пространственного заряда (ОПЗ) [24, 25], которая препятствует протеканию темновых процессов, в том числе и восстановлению катионов металлов. В частности, нами было показано, что при катодном восстановлении катионов Pb^{2+} на *p*-Se темновой процесс формирования атомных слоев металла не происходит и данный процесс стимулируется только за счет генерации фотоэлектронов [25].

Поэтому цель данной работы заключалась в изучении закономерностей темнового и фотоэлектрохимического осаждения Cd на поверхность *p*-Se.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки поликристаллического тригонального Se толщиной 1 мкм электрохимически осаждали на Au-катоде из электролита состава: 1 моль/дм³ SeO₂ + 9 моль/ дм³ H₂SO₄. Осаждение проводили при 90 °С и плотности катодного тока 1 мА/см². Au фольгу перед электрохимическими экспериментами предварительно прокаливали на воздухе при 600 °С (1 ч), затем погружали на 15 мин в концентрированную H₂SO₄ ($w = 96\%$) и промывали бидистиллятом. После этого проводили процедуру электрохимической очистки поверхности: потенциал электрода циклировали в области, ограниченной потенциалами выделения молекулярных кислорода и водорода, до получения стабильных циклических вольтамперограмм.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с Pt-вспомогательным электродом и Cl⁻[AgCl, Ag электродом сравнения. Последний был отделен от рабочего раствора солевым мостиком и соединен через капилляр Лuggина. В рабочее пространство электрохимической ячейки барботировали аргон для удаления молекулярного кислорода, а также выделяющегося в фотоэлектрохимических процессах селеноводорода.

Вольтамперограммы получали с использованием потенциостатов Gamry G300 и ПИ-50-1, стационарные спектры импеданса — с использованием виртуального спектрометра EIS300 на основе потенциостата Gamry G300, а потенциодинамические спектры импеданса — на разработанном авторами спектрометре PDEIS со встроенным анализатором частотных характеристик [26—28]. Метод ПДЭИС (потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия) позволил охарактеризовать одновременно отклики на постоянном и переменном токе, причем для составляющей отклика на переменном токе получены и проанализированы зависимости одновременно от частоты тока и потенциала электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамическая кривая для Se-электрода в темноте в сульфатном кислом электролите представлена на рис. 1 (кривая 1). Селеновый электрод является идеально поляризуемым в широком интервале потенциалов от +0,8 до -0,6 В. Катодный ток при $E < -0,6$ В связан с протеканием двух параллельных реакций: образованием молекулярного водорода и восстановлением селена до селеноводорода [24, 25, 29]. При $E > +0,8$ В происходит анодное растворение селена [25, 29]. Таким образом, указанный интервал потенциалов идеальной поляризуемости электрода соответствует одновременно области коррозионной устойчивости селена в данном электролите.

Ранее нами было показано, что потенциал плоских зон поликристаллического *p*-Se в кислых водных электролитах составляет $E_{fb} = +0,38$ В [25]. Фотоэлектрохимическое поведение халькогена отвечает классическому поведению полупроводников с дырочным типом проводимости — облучение светом из области собственного поглощения приводит к генерации катодного фототока, регистрируемого при $E < E_{fb}$ (рис. 1, кривая 2). Этот фототок связан с разделением фотозарядов электрическим полем в области пространственного заряда (ОПЗ) и участием фотоэлектронов зоны проводимости в восстановительном процессе (фотовосстановление катионов гидроксония и селена).

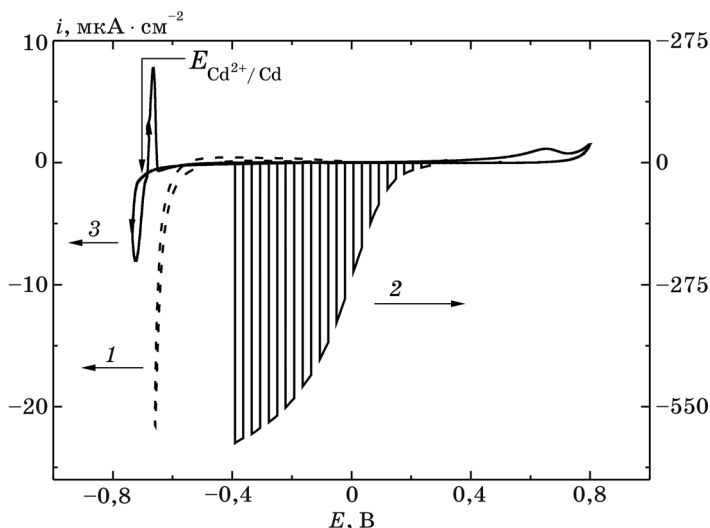


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые для Se-электрода в растворах:
1, 2 — 0,05 М H_2SO_4 + 1 М Na_2SO_4 ;
3 — 0,05 М CdSO_4 + 0,05 М H_2SO_4 + 1 М Na_2SO_4 .
Кривые 1, 3 записаны в темноте, а кривая 2 — при прерывистом освещении электрода белым светом

Добавление в фоновый электролит катионов Cd^{2+} приводит к резкому подавлению темного катодного тока при $E < -0,6$ В (рис. 1, кривые 1, 3), т. е. происходит ингибирование реакций выделения водорода и образования H_2Se . Процесс осаждения фазы металла происходит при несколько более отрицательных потенциалах: $E < -0,7$ В. По-видимому, катионы кадмия адсорбируются на активных центрах поверхности селена, повышая перенапряжение процессов образования газовой фазы. Известно, что кадмий относится к группе металлов с высоким перенапряжением выделения водорода [30].

Анализ циклических вольтамперограмм показывает, что на поверхности *p*-Se при $E > E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ образование атомных слоев кадмия (UPD) не происходит. Причина этого явления, по-видимому, связана с полупроводниковыми свойствами *p*-Se — образованием ОПЗ на границе с электролитом. В то же время процесс формирования 3D зародышей Cd происходит при незначительном перенапряжении (десятки милливольт). Образующиеся зародыши металла эффективно окисляются в анодном скане потенциала — об этом свидетельствует резкий пик анодного тока вблизи $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ (рис. 1, кривая 3). Выход по току в темновой реакции $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}^0$ близок к 100 %, о чем свидетельствует практически полное совпадение зарядов в катодном и анодном цикле. Эффективный обмен зарядами между частицами Cd и объемом Se указывает на то, что на твердотельной гетерогранице энергетический барьер для электронов либо отсутствует, либо не препятствует их туннелированию. Поскольку осаждение металла происходит при потенциалах, значительно отрицательнее потенциала плоских зон селена (на 1,1 В), то в условиях такой значительной катодной поляризации и локализации скачка потенциала в ОПЗ в селене воз-

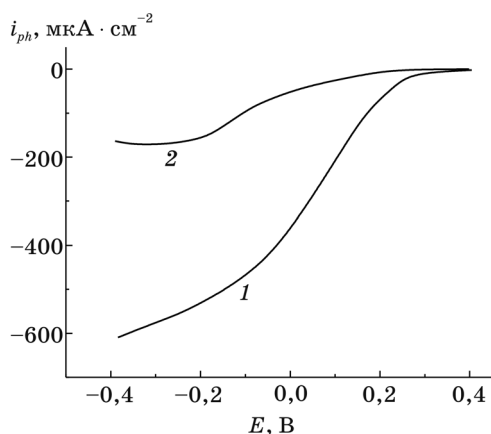


Рис. 2. Потенциодинамические кривые катодного фототока Se-электрода в растворах, содержащих и не содержащих Cd^{2+} :
1 — $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$;
2 — $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

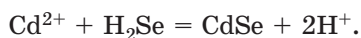
можно инверсия проводимости. Это позволяет электронам валентной зоны акцептироваться адсорбированными катионами кадмия. Не исключено также, что формирующиеся частицы металла приводят к перераспределению потенциала на твердотельной гетерогранице (селен/Cd) и в слое Гельмгольца.

Введение в раствор катионов кадмия приводит к резкому уменьшению катодного фототока, по сравнению с фоновым электролитом (рис. 2). Катодный фототок, а также величина импеданса Se-электрода в присутствии катионов Cd^{2+} сильно нестационарны (рис. 3). Нестационарность катодного фотопроцесса связана с поверхностно-лимитированным фотоиндуцированным формированием атомного слоя кадмия на поверхности селена.

Формирование атомного слоя кадмия регистрируется в виде пика A_1 при потенциале 350 мВ на вольтамперограммах, полученных при анодном сканировании потенциала (рис. 4). Положение этого пика на шкале потенциала и его величина не зависят от освещения электрода, поскольку окисление происходит в условиях плоских зон селена. Максимальный заряд, соответствующий пику A_1 не превышает 360 мкКл/см^2 , что соответствует формированию атомного слоя кадмия.

Атомный слой Cd, сформированный при фотоэлектрохимическом осаждении металла, характеризуется довольно высокой химической устойчивостью. Об этом свидетельствуют следующие данные. При выключении электродной поляризации и длительном выдерживании (в течение суток) электрода с атомным слоем кадмия в условиях разомкнутой цепи величина анодного заряда, соответствующего пику A_1 , уменьшается лишь на 10 % (рис. 4, а, кривая 4). Следует также отметить некоторое смещение максимума в сторону больших значений потенциала, свидетельствующее об усилении взаимодействия атомного слоя с полупроводниковой подложкой.

При увеличении времени катодного фотовосстановления ионов кадмия и уменьшении потенциала электрода наряду с пиком A_1 на анодной вольтамперограмме регистрируется пик A_2 . Потенциал пика A_2 превышает на 200 мВ потенциал пика A_1 . Катодный процесс, порождающий второй анодный пик не имеет характера поверхностно-лимитированной реакции. Ранее [29] нами было показано, что на поверхности селена в кислых водных растворах происходит фотоэлектрохимическое образование селеноводорода (за счет фотокоррозии селена), который взаимодействует с катионами кадмия с образованием частиц CdSe:



Именно эти частицы, осажденные на поверхность селена, окисляются при анодном скане потенциала (пик A_2). Величина заряда, соответствующего

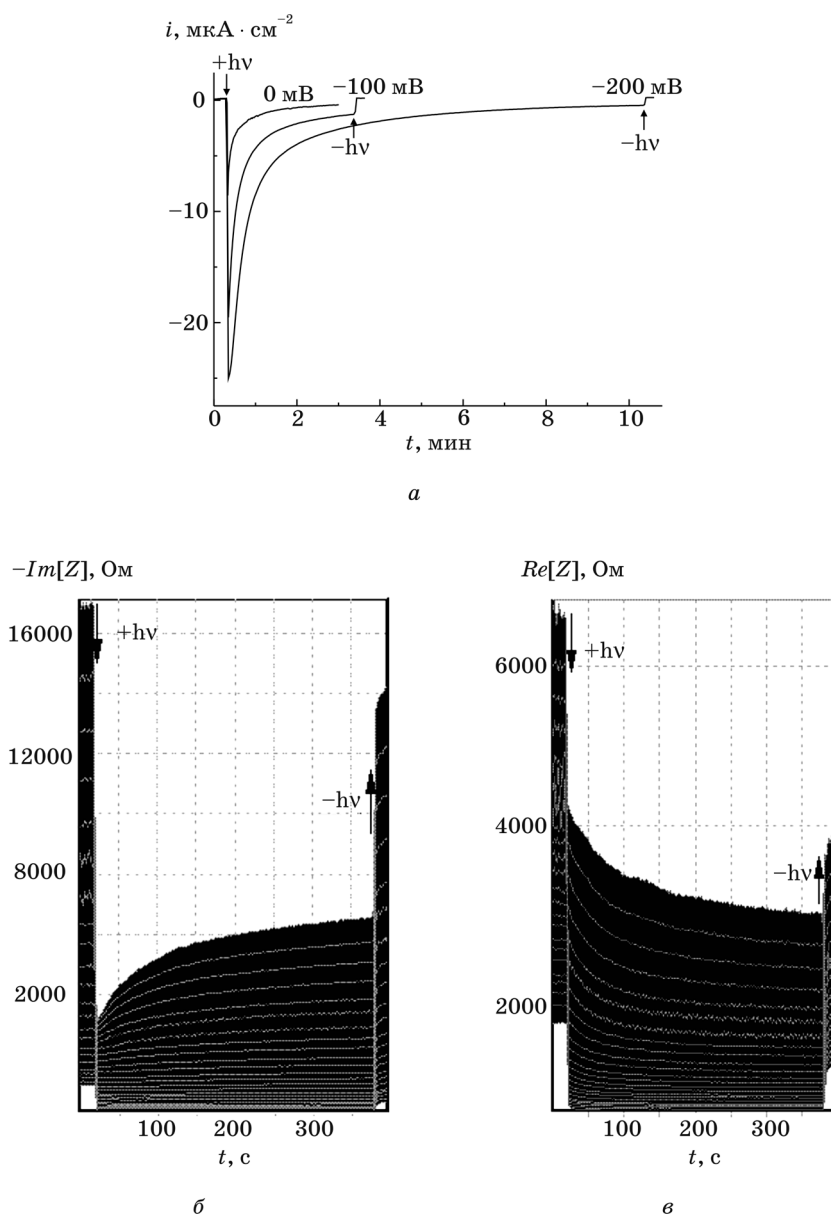


Рис. 3. Изменение тока при включении и выключении освещения на Se электроде в растворе $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при разных значениях потенциала в области фотостимулируемого осаждения атомного слоя Cd (а) и кинетика изменения мнимого $Im[Z]$ (б) и действительного $Re[Z]$ (в) импеданса, измеренного на разных частотах, без освещения и при освещении. Каждая светлая линия на темном фоне соответствует импедансу на определенной частоте (б, в); частоты увеличиваются от 19 Гц до 702 Гц (сверху вниз)

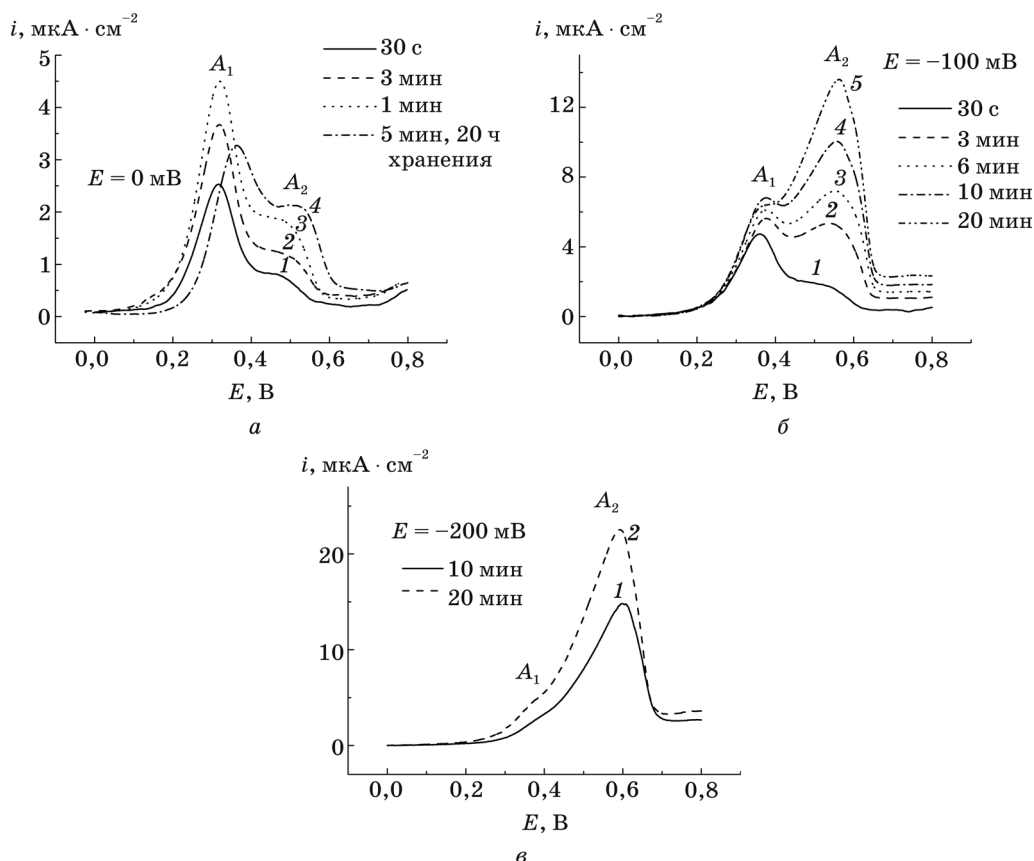


Рис. 4. Анодные потенциодинамические вольтамперограммы продуктов, полученных на Se-электроде в растворе $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при облучении в течение разного времени при потенциалах, мВ: а — 0; б — -100 ; в — -200 . $dE/dt = 1,6 \text{ мВ/с}$

пику A_2 , продолжает увеличиваться после достижения максимального заряда в пике A_1 (рис. 4, б). Увеличению пика A_2 способствует уменьшение потенциала катодного фотопроцесса в области потенциалов, меньших 0 В и больших $E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$. Например, для времени фотоосаждения 10 мин высота пика A_2 равна $1,2 \text{ мкА}$ при $E = 0 \text{ В}$, $5,2 \text{ мкА}$ при $E = -0,1 \text{ В}$, $7,8 \text{ мкА}$ при $E = -0,2 \text{ В}$ (рис. 4, а, б, в). При потенциале электрода $-0,2 \text{ В}$ пик A_2 в ходе фотостимулируемого процесса поглощает ограниченный по величине тока пик A_1 (рис. 4, в).

Разный характер анодных реакций, соответствующих пикам A_1 и A_2 , проявляется и в потенциодинамических спектрах электрохимического импеданса (рис. 5). Пикам A_2 на вольтамперограмме соответствует глубокий минимум на зависимости мнимой части импеданса $Im[Z]$ от потенциала, а зависимость $Re[Z] = f(E)$ демонстрирует еще большую специфичность в области пика A_2 — самому пику соответствует небольшой минимум на низких частотах, а за минимумом следует острый пик. Данный эффект проявляется лишь на частотах

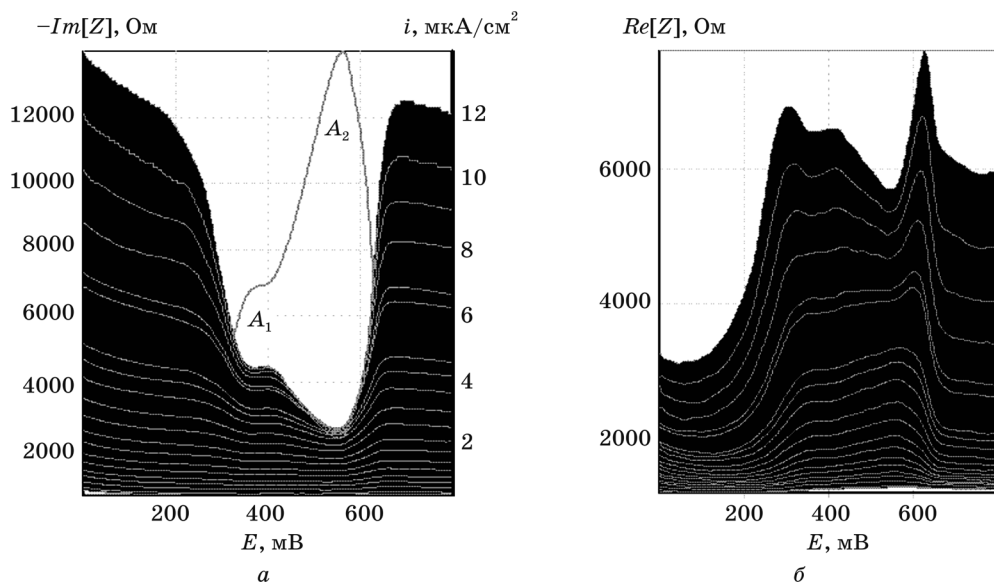


Рис. 5. Спектры ПДЭС продуктов, полученных на Se-электроде в растворе $0,05 \text{ M CdSO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при облучении в течение 20 мин при потенциале -100 мВ :

a — мнимый импеданс $Im[Z]$ и вольтамперограмма; *b* — действительный импеданс $Re[Z]$. Каждая линия в спектре соответствует импедансу на определенной частоте в интервале от 19 Гц до 702 Гц (частоты увеличиваются сверху вниз)

ниже пороговой частоты, природа которой предположительно определяется соотношением расстояния между окисляемыми частицами и глубиной проникновения диффузионного фронта в объем раствора за период колебания зондирующего напряжения. Диффузионные волны, распространяемые от соседних частиц CdSe на высоких частотах, проникают неглубоко в раствор и не взаимодействуют друг с другом, а на низких частотах они проникают глубже и взаимодействуют, вызывая резкое увеличение величины действительной части импеданса в области потенциалов, соответствующей диффузионному режиму анодной реакции (область за пиком анодного тока). Это связано с тем, что для импеданса пространственно ограниченной диффузии характерно сильное преобладание действительной части над мнимой (см. статью Чулкина и Рагойши в данном сборнике). Поэтому при переходе диффузии из пространственно неограниченного режима в режим, характеризующийся пространственными ограничениями, обусловленными взаимодействием диффузионных волн, резко увеличивается действительная часть импеданса. Отсутствие аналогичного острого пика на зависимости $Re[Z]$ от E в области пика тока A_1 очевидно связано с тем, что анодное окисление адатомного слоя генерирует более однородную диффузионную волну, фронт которой в идеальном случае должен быть параллелен поверхности электрода. Отметим, что поверхность электрода не идеально плоская, и некоторое взаимодействие диффузионных волн, распространяемых под разными углами к поверхности, имеет место и в этом случае. Видимо, поэтому рассмотренный выше эффект, наблюдаемый на графике зависимости

$Re[Z] = f(E)$ в области пика тока A_2 , в сильно уменьшенном виде проявляется и в области пика A_1 . Частотно-зависимый характер потенциодинамических кривых импеданса, таким образом, открывает путь для характеристики топологии поверхности электрода и пространственного распределения на нем электроактивного компонента.

ВЫВОДЫ

1. Для поликристаллического p -Se характерно запираание катодного тока при потенциалах, отрицательнее потенциала плоских зон $E_{fb} = +0,38$ В. Тем не менее катодное осаждение кадмия протекает с небольшим перенапряжением (десятки милливольт) при $E < E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$ и связано с эффективным туннелированием электронов из валентной зоны на энергетические уровни, образуемые катионами Cd^{2+} . Формируемая в катодной реакции фаза кадмия окисляется также с небольшим перенапряжением. Дофазовое осаждение кадмия в темновых условиях не происходит, несмотря на склонность кадмия к формированию адатомных слоев на селене.

2. Установлено, что катодное осаждение кадмия на селен в виде атомного слоя происходит при освещении электрода при потенциалах, превышающих равновесный потенциал системы Cd^{2+}/Cd на 700 мВ. Этот процесс характеризуется сильно затухающей скоростью катодной реакции при постоянном потенциале электрода.

3. Параллельно с поверхностно-лимитированным катодным осаждением атомного слоя кадмия происходит фотовосстановление селена до H_2Se и связывание образующихся молекул H_2Se катионами Cd^{2+} , приводящее к осаждению частиц CdSe на поверхность селена.

4. На основе анализа циклических вольтамперограмм и спектров ПДЭС установлены интервалы потенциалов анодного окисления фазы кадмия, адатомного слоя кадмия и частиц CdSe , что представляет интерес для обоснования методик электросинтеза полупроводникового селенида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazacos M. S., Miller B. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127, № 11. P. 2378—2381.
2. Boudreau R. A., Rauh R. D. // Solar Energy Materials. 1982. Vol. 7, № 3. P. 385—391.
3. Houston G. L., Mc Cann J. F., Heuermann D. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 129, № 1. P. 37—47.
4. Kazacos M. S. // J. Electroanal. Chem. 1983. Vol. 148, № 2. P. 233—239.
5. Cocivera M., Darkowski A., Love B. // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 131, № 11. P. 2514—2517.
6. Tomkiewicz M., Ling P., William S. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 129, № 1. P. 37—47.
7. Singh K., Upadhyay D. N. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. Vol. 5, № 5. P. 531—532.
8. Bhardwaj R. C., Jadhav C. M., Khan M. M. T. // Solar cells. 1985. Vol. 13, № 3. P. 293—300.
9. Kressin A. N., Doan V. V., Klein J. D. et. al. // Chem. Mater. 1991. Vol. 3, № 8. P. 1015—1020.
10. Loizos Z., Spyrellis N., Maurin G. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 204, № 1. P. 139—149.
11. Myung N., De Tacconi N. R., Rajeshwar K. // Electrochemistry Communications. 1999. Vol. 1, № 1. P. 42—45.
12. Wei C., Rajeshwar K. // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139, № 4. P. L40—L41.
13. Wei C., Bosc C. S. C., Rajeshwar K. // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 327, № 1—2. P. 331—336.

14. *Lincot D.* // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 487, № 1—2. P. 40—48.
15. *Loglio F., Innocenti M., D'Acapito F.* et. al. // *J. Electroanal. Chem.*, 2005. Vol. 575, № 1. P. 161—167.
16. *Foresti M. L., Milani S., Loglio F.* et. al. // *Langmuir*. 2005. Vol. 21, № 15. P. 6900—6907.
17. *Loglio F., Innocenti M., Pezzatini G.* et. al. // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 562. P. 117—125.
18. *Mathe M. K., Cox S. M., Flowers B. H.* et. al. // *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 271, № 1. P. 55—64.
19. *Zou S., Weaver M. J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 312, № 2—4. P. 101—107.
20. *Colletti L. P., Flowers B. H., Stickney J. L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 5. P. 1442—1449.
21. *Lister T. E., Stickney J. L., Pnes D. E., Whitten J.* // *Applied surface science*. 1996. Vol. 107, № 1—4. P. 153—160.
22. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 311.
23. Физические величины. Справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. С. 456.
24. *Gissler W.* // *J. Electrochem. Soc.* 1980. Vol. 127, № 8. P. 1713—1716.
25. *Streltsov E. A., Poznyak S. K., Osipovich N. P.* // *J. Electroanal. Chem.* 2002. Vol. 518, № 2. P. 103—114.
26. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // *Solid State Phenom.* 2003. Vol. 90—91. P. 103—108.
27. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A.* // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 565. P. 227—234.
28. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P.* et al. // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, № 11. P. 3879—3888.
29. *Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A.* // *Electrochemistry Communications*. 2004. Vol. 6, № 10. P. 1051—1056.
30. *Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.* Теоретическая электрохимия. 1981. С. 311.