УДК 541.138:539.216

Е.А. СТРЕЛЬЦОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Thermodynamic and kinetic aspects of chalcogenide semiconductors electrosynthesis (by the example of PbSe and PbTe) and new line of investigation of the lead chalcogenides nanostructures electrodeposited onto wide-bandgap oxide (TiO_2) have been considered.

Метод электрохимического осаждения (ЭО) широко известен благодаря гальванотехнике – нанесению покрытий в виде металлов и их сплавов (гальваностегия) и изготовлению металлических копий (гальванопластика). Эти процессы впервые осуществил еще в середине XIX в. российский ученый Б. Якоби. Интенсивное исследование закономерностей электрохимического формирования полупроводниковых покрытий (в значительной степени на основе соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$) следует отнести к концу 1970-х и началу 1980-х гг. Это было связано как с развитием солнечной энергетики, базирующейся на использовании тонких слоев полупроводниковой природы, так и с различными практическими приложениями полупроводниковых халькогенидов в микро- и оптоэлектронике.

Для получения пленок халькогенидов обычно применяют различные физические методы: молекулярно-лучевую эпитаксию, технологию «горячей стенки», импульсного лазерного испарения и др. В последние десятилетия наблюдается усиливающийся интерес к развитию электрохимических технологий формирования пленок полупроводниковых халькогенидов. Метод ЭО относительно прост и весьма экономичен: в нем не используется дорогостоящее оборудование (в том числе вакуумные установки), исключаются операции высокотемпературного отжига и литографии. Кроме того, метод весьма экологичен, обладает высокой селективностью, позволяет вести осаждение на электроды-подложки сложной формы и больших размеров. Электроосаждение в потенциостатическом или потенциодинамическом режиме дает возможность получать тонкопленочные структуры полупроводников, а в комплексе с другими электрохимическими методами – проводить мониторинг процесса образования новой фазы, необходимый для корректировки микроструктуры полупроводникового халькогенида.

В научном коллективе, возглавляемом автором данной статьи, большое внимание было уделено электросинтезу селенида (PbSe) и теллурида свинца (PbTe), а также их твердых растворов. Эти полупроводниковые материалы широко применяются в термовольтаических системах (преобразующих ИК-излучение в электрическую энергию), охлаждающих и нагревающих элементах, использующих явления Пельтье и Томпсона. Еще одно перспективное направление связано с созданием различных оптических приборов: ИК-детекторов, работающих при комнатной температуре в интервале длин

волн 2÷4,5 мкм, диодных лазеров с перестраиваемой длиной волны (3÷30 мкМ) и др. Электроосаждение осуществлялось как в виде тонких поликристаллических пленок [1–7], так и в виде различных нано- и гетероструктур [8–11], а также композиционных сверхрешеток [1, 5, 12, 13].

В данной статье на примере PbSe и PbTe рассмотрим термодинамические (выбор потенциалов электросинтеза) и кинетические аспекты электросинтеза бинарных халькогенидов металлов, а также новые направления использования наноструктур этих полупроводников, полученных методом ЭО на поверхности широкозонных оксидов (TiO_2).

Обычно ЭО PbSe и PbTe проводится из кислых водных растворов, содержащих соединения халькогенов(IV) и растворимую соль свинца(II) [1–7]. Один из возможных путей электросинтеза PbSe и PbTe заключается в электрохимическом восстановлении компонентов окисленных форм свинца и халькогенов до простых веществ [1, 5], например:

$$Pb^{2+} + 2e = Pb^0,\ E^0 = -0{,}126\ \text{В}, \quad (1)$$

$$HSeO_3^- + 3H^+ + 4e = Se^0 + 2H_2O,\ E^0 = +0{,}740\ \text{В}, \quad (2)$$

$$HTeO_3^- + 3H^+ + 4e = Te^0 + 2H_2O,\ E^0 = +0{,}529\ \text{В}. \quad (3)$$

Далее следует химическая стадия окисления металла халькогеном:

$$Pb^0 + Se^0(Te^0) = PbSe\ (PbTe). \quad (4)$$

Образование бинарных соединений в соответствии с уравнениями (1) – (4) возможно только в том случае, когда потенциал электрода достигает потенциала образования простых веществ.

В растворах, содержащих только индивидуальные компоненты (свинец, селен, теллур), в случае катодной поляризации рабочего электрода при $E < E_{Se(IV)/Se(0)}$ осаждается селен (интервал потенциалов *A* на рис. 1 *а*), при $E < E_{Te(IV)/Te(0)}$ – теллур (интервал потенциалов *B* на рис. 1 *а*), при $E < E_{Pb^{2+}/Pb^0}$ – свинец. Соответствующие катодные поляризационные кривые изображены в виде полярографических волн, что связано с диффузионным лимитированием процессов при достаточно небольших (около 50 мВ) катодных перенапряжениях.

При совместном осаждении свинца и халькогена вид поляризационой кривой может быть представлен двояким образом (рис. 1 *б*, *в*). Если процессы осаждения металла и халькогена протекают параллельно и независимо, то результирующая кривая является итогом аддитивного вклада каждого из процессов (сплошные линии на рис. 1 *б*, *в*). Однако такой случай практически не реализуется при совместном осаждении Se(Te) и Pb (также таких металлов, как Cd, Zn, Sn, In, Bi, Ag, Cu [1, 5]). Это связано с тем, что на селен и теллур металлы осаждаются с недонапряжением [14–22], т. е. при $E < E_{Pb^{2+}/Pb^0}$ (underpotential deposition – UPD). В результате этого на катодной поляризационной кривой регистрируется дополнительная волна катодного тока (пунктирные линии на рис. 1 *б*, *в*). Интервал потенциалов UPD свинца на селен и теллур отличается приблизительно на 100 мВ (отрезки *C* и *D* на рис. 1). Это позволяет изменять состав осаждаемых пленок и получать сверхрешеточные структуры при периодическом варьировании уровня катодной поляризации [2, 13].

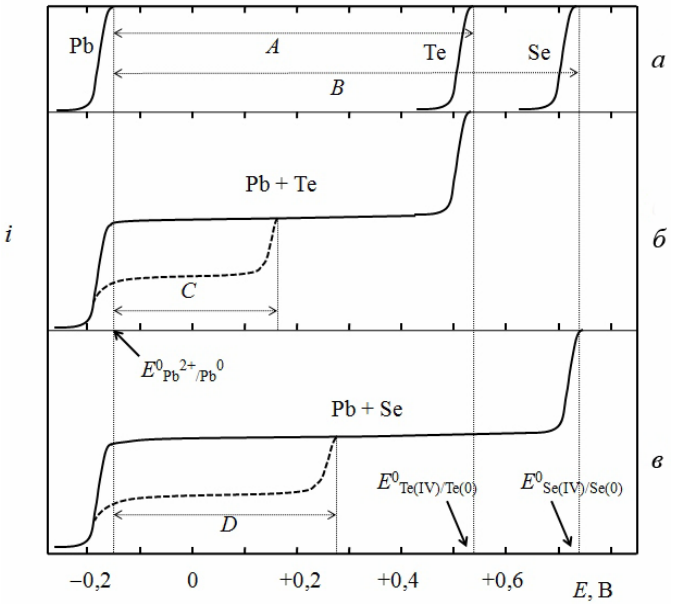

Рис. 1. Поляризационные кривые индивидуального (*а*) и совместного (*б*, *в*) катодного соосаждения свинца, селена и теллура из водных электролитов.
Стрелками указаны стандартные редокс-потенциалы для процессов образования простых веществ. Потенциалы приведены относительно н. в. э.

Как известно, UPD металлов на поверхность инородных электродов, в том числе и халькогенсодержащих, характеризуется поверхностным лимитированием процесса – образованием монослоев, субмонослоев, адатомов (3D-зародыши при этом не образуются) [14–22]. Это связано с формированием прочных связей металл – Se(Te), энергия которых превышает связи металл – металл (другими словами, UPD металла на халькоген происходит, если соответствующие халькогениды характеризуются отрицательными величинами $\Delta_f G^0$).

Процесс UPD свинца на халькогены протекает на массивных Te-электродах, адатомах, субмонослоях и монослоях селена и теллура, а также поверхностных атомах селена и теллура, образующих структуру селенидов и теллуридов. Рассмотрим более подробно процесс UPD свинца на селенсодержащие электроды. На рис. 2 *а* представлен процесс катодного осаждения свинца на PbSe.

Образование фазового осадка свинца происходит при $E < -0{,}4$ В. Пик анодного тока *B* отвечает окислению Pb^0 при анодном скане потенциала. Процессу UPD свинца соответствует пик *C* (см. рис. 2 *а*). Очевидно, что осаждение адатомов свинца Pb_{ad} происходит при потенциалах приблизительно на 400 мВ более положительных, чем потенциал начала формирования 3D-зародышей. Образование связей адатомов свинца с селеном приводит к тому, что их анодное окисление требует дополнительных затрат энергии. На поляризационной кривой это проявляется в смещении пика *A* относительно пика *C* (т. е. система в значительной степени необратима).

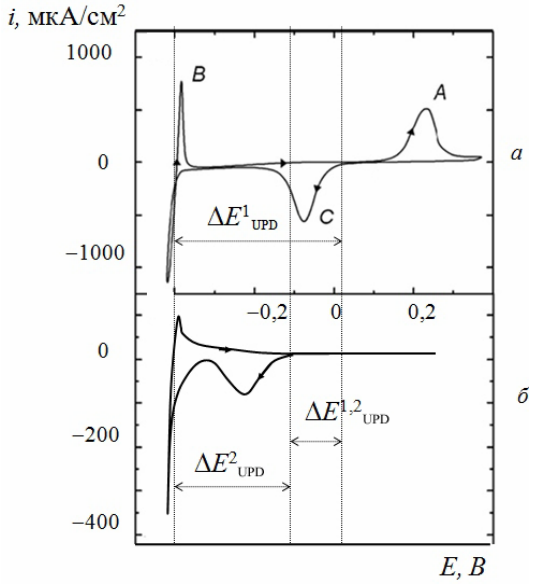

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для Au/PbSe (*а*) и Ti/TiO_2/PbSe-электродов (*б*) в растворе состава 50 мМ $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3. На золото осаждена пленка PbSe толщиной 1 мкм. На поверхность Ti/TiO_2-электрода электрохимически осажден PbSe в количестве 0,25 мкмоль/см². Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Потенциалы приведены относительно н. х. с. э.

Для электросинтеза PbSe и PbTe нами было предложено сочетать процесс UPD адатомов Pb и процесс осаждения Se(Te) в условиях перенапряжения (области потенциалов *C* и *D* на рис. 1). Общая суммарная схема электросинтеза халькогенидов в этом случае также описывается уравнениями (1) – (4). В работах [1–7] было показано, что образуются хорошо закристаллизованные пленки халькогенидов, состоящие из хаотически ориентированных кристаллитов с размерами 40÷80 нм. Преимущество использования процесса 2D зародышеобразования свинца по сравнению с 3D зародышеобразованием состоит в том, что при этом практически исключается появление фазы металла, которая к тому же менее реакционноспособна по сравнению с адатомами. Подход, использующий явление электрохимической адсорбции адатомов металла на халькогенах, можно рассматривать как электрохимический аналог осаждения атомных слоев элементов в вакууме (atomic layer deposition), например, в методе молекулярно-лучевой эпитаксии.

Обязательным условием получения однофазной системы (халькогенида без примеси халькогенов) является жесткий контроль скорости осаждения Se(Te). Это достигается использованием малых концентраций (0,1÷1 ммоль/дм³) окисленных форм халькогена, поскольку процесс их соосаждения протекает в диффузионном режиме. Еще одно обязательное условие – использование небольших величин (единицы милливольт) недонапряжения (т. е. приближение потенциала электрода к нернстовскому значению). Это связано с тем, что только вблизи E_{Pb^{2+}/Pb^0} степень заполнения поверхностных атомов халькогена адатомами свинца $\theta \to 1$, что обеспечивает стехиометрию бинарного соединения. При больших недонапряжениях (и соответственно при $\theta < 1$) происходит образование двухфазной системы халькогенида и халькогена.

С учетом сказанного важно располагать информацией о величинах недонапряжений ΔE_{UPD} на конкретных электродах и факторах, их определяющих. Проведенные исследования показали, что недонапряжение осаждения атомных слоев металлов на халькогенсодержащие электроды зависит от его природы, например, величина ΔE_{UPD} различна на теллуре и теллуридах [15]. На селене, допированном небольшими количествами свинца (1÷5 ат. %), также наблюдается изменение величины ΔE_{UPD} [8, 9].

Влияют на величину ΔE_{UPD} и полупроводниковые свойства электрода. Так, на частицах PbSe, осажденных на поверхность широкозонного полупроводникового оксида TiO_2, величина ΔE_{UPD} меньше, чем на поверхности пленки PbSe, нанесенной на золото (см. рис. 2). Электродная система TiO_2 – квантоворазмерные частицы PbSe(PbTe) представляет значительный интерес для разработки фотовольтаических преобразователей солнечной энергии *третьего* поколения. Поглощающие видимую часть солнечного спектра квантоворазмерные частицы (КРЧ) выступают в роли спектральных сенсибилизаторов более широкозонных оксидных полупроводников (как правило, TiO_2, ZnO) [23].

В электрохимической системе TiO_2/PbSe/Pb_{ad} происходит стабилизация адатомов металла к процессу окисления – на ЦВА отсутствует соответствующий анодный пик (рис. 2 *б*). Аналогичный эф-

фект наблюдается и при исследовании UPD металлов на халькогенах на поверхности монокристаллического кремния [24].

Нами было установлено, что электрохимически осажденные на поверхность пленок TiO_2 наночастицы PbSe обладают сенсибилизирующим действием – генерируют анодный фототок в видимой части спектра (рис. 3). Природа анодного тока связана с переносом фотоэлектрона из зоны проводимости селенида в оксид и окислением компонентов электролита, например, катионов Ti^{3+} фотодырками (вставка на рис. 3). Широкозонный оксид является эффективным коллектором фотоэлектронов, препятствуя, таким образом, их рекомбинации с фотодырками. Фототок зависит от природы редокс-систем в растворе и подвержен временной деградации, что указывает на частичное участие фотодырок в коррозионном процессе (окислении селенида).

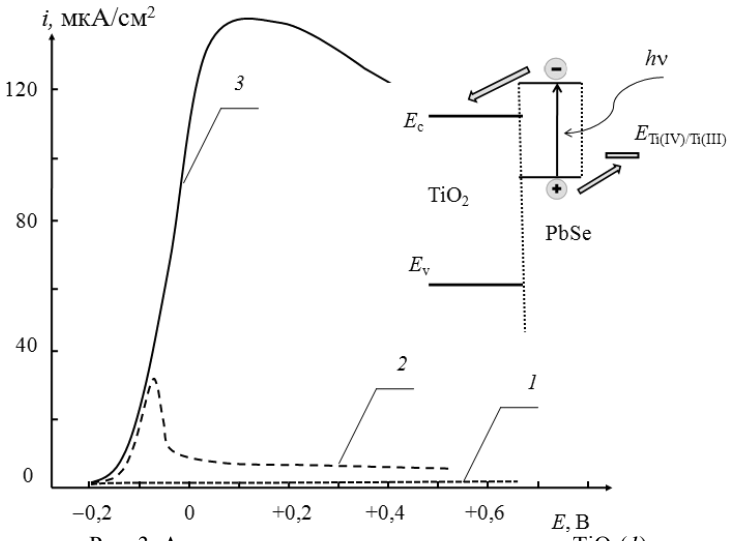

Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для TiO_2(*1*) и $TiO_2/PbSe_{нано}$ (*2*, *3*) в растворах:
1, *2* – 0,1 M NaSCN; *3* – 0,01 M $Ti_2(SO_4)_3$ + 0,1 M Na_2SO_4 (pH 1).
λ = 400–700 нм, J = 100 мВт/см^2; dE/dt = 20 мВ/с.
На вставке приведена энергетическая диаграмма гетероструктуры $TiO_2/PbSe_{нано}$/редокс-система Ti(IV)/Ti(III). Потенциалы приведены относительно н. х. с. э.

Следует отметить, что в настоящее время системы типа «широкозонный оксид – квантоворазмерный халькогенид» интенсивно исследуются, причем используются преимущественно коллоидные полупроводники [23]. Преимущество электрохимического подхода к формированию гетероструктур указанного типа состоит в том, что для наночастиц халькогенида, сформированных путем электросинтеза, характерен «тесный» контакт с оксидной матрицей (отсутствуют различные адсорбционные слои, характерные для коллоидных частиц). В этом случае можно ожидать высокой скорости зарядового транспорта между КРЧ халькогенидов и TiO_2. Кроме того, электрохимическое зародышеобразование селенидной нанофазы происходит на участках поверхности оксида, выступающих в роли каналов тока катодной реакции.

Изложенное не исчерпывает все направления исследования и использования электрохимически осажденных наноструктур халькогенидов металлов. Перспективы развития представляются многообещающими в связи с рассмотренными принципиальными возможностями контроля стадий зародышеобразования на атомарном уровне.

1. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivanou D.K. // Focus on Surface Science Research / Ed. P. Norris. New York, 2005. P. 1.
2. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S. et al. // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. № 8. P. 869.
3. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ивашкевич Л.С., Ляхов А.С. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 10. С. 1651.
4. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 44. № 15. P. 2645.
5. Стрельцов Е.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 15.
6. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Streltsov E.A. // Electrochemistry Communications. 2007. Vol. 9. № 4. P. 599.
7. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Streltsov E.A. // Electrochimica Acta. 2008. Vol 53. № 15. P. 5051.
8. Ivanov D.K., Osipovich N.P., Poznyak S.K., Streltsov E.A. // Surf. Sci. 2003. Vol. 532-535. P. 1092.
9. Иванов Д.К., Позняк С.К., Осипович Н.П., Стрельцов Е.А. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1217.
10. Streltsov E.A., Poznyak S.K., Osipovich N.P. // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 518. № 2. P. 103.
11. Осипович Н.П., Стрельцов Е.А. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 1. С. 5.
12. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 44. № 2-3. P. 407.
13. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ивашкевич Л.С., Ляхов А.С. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41. № 5. С. 65.
14. Osipovich N.P., Streltsov E.A., Susha A.S. // Electrochem. Commun. 2000. Vol. 2. № 12. P. 822.
15. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S., Osipovich N.P., Streltsov E.A. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 565. P. 227.
16. Bondarenko A.S., Ragoisha G.A., Osipovich N.P., Streltsov E.A. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. № 6. P. 631.

17. Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 487. № 1-2. P. 49.
18. Рабчинский С.М., Багаев С.И., Стрельцов Е.А. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 1.
19. Bondarenko A.S., Ragoisha G.A., Osipovich N.P., Streltsov E.A. // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8. № 6. P. 921.
20. Ragoisha G.A., Bondarenko A.S., Osipovich N.P. et al. // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. № 11. P. 3879.
21. Иванова Ю.А., Иванов Д.К., Стрельцов Е.А. // ТЭХ. 2009. Т. 45. № 1. С. 27.
22. Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. // Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. № 10. P. 3562.
23. Rühle S., Shalom M., Zaban A. // ChemPhysChem. 2010. Vol. 11. P. 2290.
24. Иванова Ю.А., Иванов Д.К., Стрельцов Е.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2009. Т. 45. № 1. С. 27.

Поступила в редакцию 20.06.11.

Евгений Анатольевич Стрельцов – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой электрохимии. Область научных интересов – электрохимический синтез халькогенидных соединений, фотоэлектрохимия полупроводников, электрохимия атомных слоев металлов, электрохимическое материаловедение. Автор 1 монографии, более 100 статей, 4 книг, 8 авторских свидетельств и патентов, типовой программы для вузов по курсу «Неорганическая химия», программы-минимум кандидатского экзамена по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.