

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ SE/PBSE НАНОКОМПОЗИТОВ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Д. К. Иванов

В работе изучалось влияние объемного допирования аморфного Se кластерами и наночастицами PbSe на его оптические и фотоэлектродохимические свойства.

Катодное осаждение пленок аморфного Se в потенциостатических условиях из кислых водных растворов, содержащих SeO_2 , характеризуется резким спадом тока во времени, что связано с тем, что формирующаяся пленка селена имеет низкую проводимость p -типа и запирает протекание катодного тока. Толщина осаждаемых пленок в этих условиях не превышала 10 нм.

Введение в электролит катионов Pb^{2+} устраняет эффекты, связанные с запирающим катодного тока, и позволяет получать пленки толщиной до нескольких микрон. Осаждение пленок осуществлялось при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал пары $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$. В этих условиях селен осаждается с перенапряжением в режиме предельного диффузионного тока, а свинец соосаждается за счет процесса UPD на Se.

В зависимости от состава электролита и режима осаждения содержание свинца в осаждаемых пленках варьировалось в интервале от 1 до 30 ат.%. Увеличение концентрации Pb(II) в растворе, а также смещение потенциала осаждения в область более отрицательных значений вызывает увеличение содержания свинца в пленках.

Рентгенографическое исследование показало, что при содержании свинца в пленках менее 5 ат.% они являются рентгеноаморфными. При большей концентрации свинца в пленках на рентгенограммах появляются рефлексы, отвечающие PbSe. Эти рефлексы сильно уширены, что свидетельствует о высокой дисперсности селенида свинца. Размер кристаллитов PbSe, оцененный по уширению рефлексов, составляет 2–4 нм.

На рис. 1а представлены спектры оптического поглощения пленок аморфного селена и пленок, допированных 1 и 3 ат.% свинца.

Спектры Se имеют широкую область экспоненциального роста коэффициента поглощения α в диапазоне энергий фотона от 1,7 до 2,2 эВ, так называемый край Урбаха, который характерен для аморфных полупроводников. Введение свинца в пленку приводит к существенному росту поглощения в длинноволновой области спектра, где аморфный селен поглощает незначительно. Кроме того, наблюдается

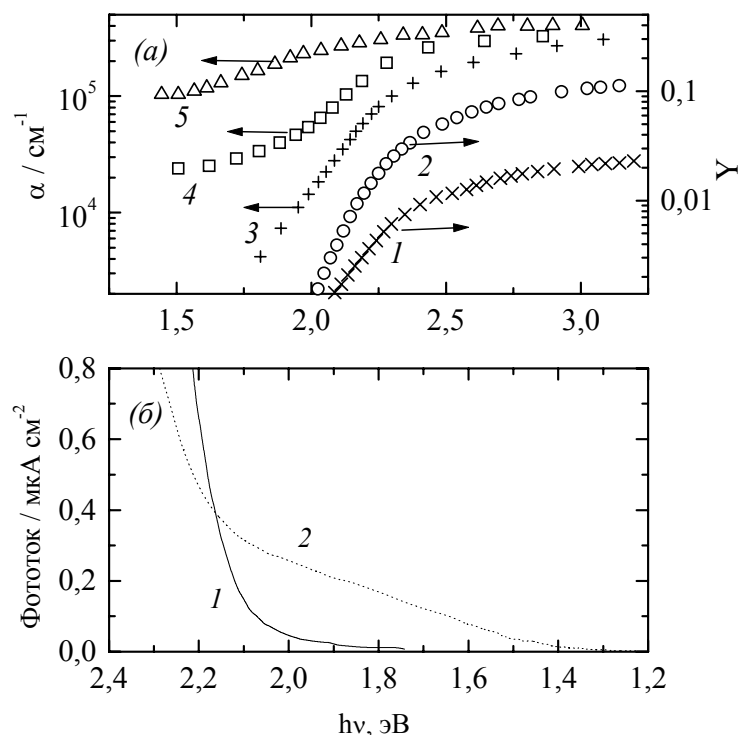


Рис. 1 (а). Спектры фототока аморфного Se (1) и Se, допированного свинцом в количестве 1 ат. % (2) в растворе 0,1 М HNO_3 (-0,2 В отн. $\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{нас}}$). Оптические спектры селена (3) и Se, допированного свинцом в количестве 1 ат. % (4) и 3 ат. % (5).
(б) Длинноволновая часть спектров фототока Se (1) и Se, допированного свинцом (1 ат. %) (2)

некоторый сдвиг урбаховского края ($\sim$ на 0,1 эВ) в длинноволновую область. Такое измерение оптических свойств пленок при легировании свинцом может быть обусловлено рядом факторов. При малых уровнях допирования примесные атомы могут приводить к росту плотности локализованных состояний на хвостах краев зон Se, расширению этих хвостов в запрещенную зону и соответственно к сдвигу оптического края в сторону меньших значений энергии. При высоких уровнях допирования существенный вклад в длинноволновое поглощение могут вносить также наноразмерные частицы PbSe, формирующиеся в Se матрице.

Допирование селена свинцом оказывает заметное влияние также и на спектры действия полученных пленок. На рис. 1а, б представлены спектральные зависимости квантового выхода катодного фототока (Y) нелегированных и легированных свинцом Se пленочных электродов,

полученные в 0,1 М растворе HNO_3 . Следует отметить, что длинноволновой край спектров фототока заметно смещен в область больших энергий по сравнению с оптическими спектрами. Аналогичный эффект наблюдался ранее при сопоставлении спектров фотопроводимости и спектров поглощения напыленных пленок Se и был связан в ряде работ с экситонным поглощением на длинноволновом крае, не вносящем вклад в спектры действия [1]. Легирование Se свинцом приводит к существенному снижению квантового выхода фототока в широкой области длин волн вплоть до 550 нм, в то же время в длинноволновой области ($\lambda > 600$ нм) на допированных пленках появляется выраженный хвост фототока вплоть до 1000 нм, отсутствующий на селене. Это связано с тем, что образование химических связей Pb-Se сопровождается формированием спектра поверхностных электронных состояний, которые локализованы вблизи потолка валентной зоны и способны к активному электронному обмену с этой зоной. Допирование селена свинцом может приводить к образованию высокой плотности таких внутризонных состояний по всему объему пленки, приводящих к резкому увеличению рекомбинационных потерь и соответственно к снижению фототока. Расширение спектральной чувствительности Pb-допированного Se электрода при $\lambda > 600$ нм может быть связано с электронными переходами с этих электронных состояний в зону проводимости селена.

Появлением внутризонных электронных состояний, эффективно обменивающихся зарядами с v -зоной селена, можно также объяснить резкое увеличение эффективности темновых катодных и анодных процессов на Se(Pb) электродах по сравнению с Se электродами. Так, темновой катодный ток, связанный с восстановлением H^+ ионов и катодным восстановлением селена до H_2Se , на Se(Pb) электроде в растворе HNO_3 начинается при более положительных значениях потенциала ($-0,2$ В), чем на Se ($-0,3$ В) (рис. 2а). При анодном скане потенциала на Se(Pb)-электроде наблюдается анодный ток окисления H_2Se , который отсутствует на Se-электроде. Резко возрастает также эффективность катодного процессов на Se(Pb)-электродах и в растворах, содержащих различные редокс-пары, например редокс-систему $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 2б).

Таким образом, использование процессов UPD свинца на Se в процессе их совместного осаждения позволяет получать нанокомпозитные пленки на основе селена, по объему которого при высоком содержании свинца (> 5 ат.%) распределены наноразмерные частицы PbSe.

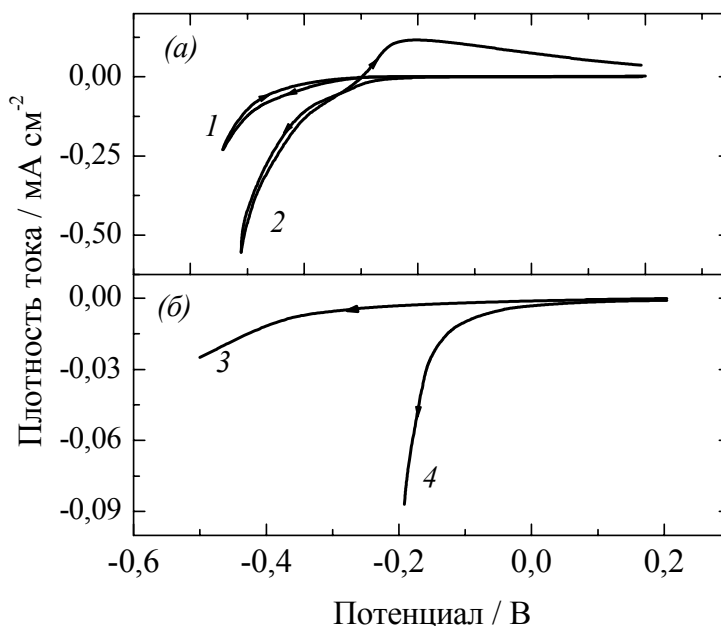


Рис.2. Поляризационные кривые Se (1, 3) и Se, допированного свинцом (1 ат. %) (2, 4). Состав электролитов: (а) 0,1 М HNO_3 ; (б) 0,02 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Скорость развертки потенциала – 0,02 В/с

Допирование селена свинцом приводит к появлению дополнительных электронных состояний в запрещенной зоне селена, которые существенно увеличивают эффективность зарядового транспорта в объеме селена и на границе с электролитом за счет обмена зарядами с ν -зоной селена через эти электронные состояния.

Литература

1. Mott N.F., Davis E. A. Electron processes in non-crystalline materials / Clarendon Press. Oxford, 1979. 435 p.

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-1,3-БУТАДИЕНОВ ИЗ 2-АЛКИЛАЛЛИЛБРОМИДОВ

М. В. Квач

Недавно обнаружено, что при действии *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде на сульфонаты 1-замещенных циклопропанолов **1a-d** наряду с целевыми алкилиденциклопропанами **2a, b** в качестве побочных продуктов образовывались 2-алкил-1,3-бутадиены **3a, b**, углеродный скелет которых содержал на одну метиленовую группу больше, чем у исходных сульфонатов (схема 1).