РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОСАЖДЕНИИ АТОМНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ НА ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ

Е. Н. Анискевич, Н. В. Малащёнок

ВВЕДЕНИЕ

Подпотенциальное осаждение атомов металлов на инородную подложку (*underpotential deposition – upd*) протекает при потенциалах, превышающих равновесный потенциал образования массивной фазы металла $E(Me^{z+}/Me)$ и характеризуется формированием суб- или монослоя. Поверхностно-лимитированный характер процесса *upd* лежит в основе синтеза тонких пленок и наноструктур полупроводников [1], может применяться для определения реальной (электрохимически активной) площади поверхности электродов [2], в электрокатализе и др.

Изучение *upd* на наночастицах металлов показало влияние размера частиц на потенциал осаждения адатомов и степень заполнения поверхности [3]. Помимо этого, процесс *upd* позволяет контролировать рост определенных кристаллографических граней при получении наночастиц металлов [4]. По этой причине интерес представляет выявление закономерностей влияния размера частиц на подпотенциальное осаждение.

В настоящее время изучен ряд систем, в которых осаждение проводилось на наночастицы металлов. Вместе с тем, размерные эффекты в *upd* не изучались на наночастицах халькогенидов металлов. Целью данной работы является изучение процесса *upd* на электродах, сформированных из наночастиц CdS, CdSe, PbSe.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ PBSE, CDSE, CDS ЭЛЕКТРОДОВ

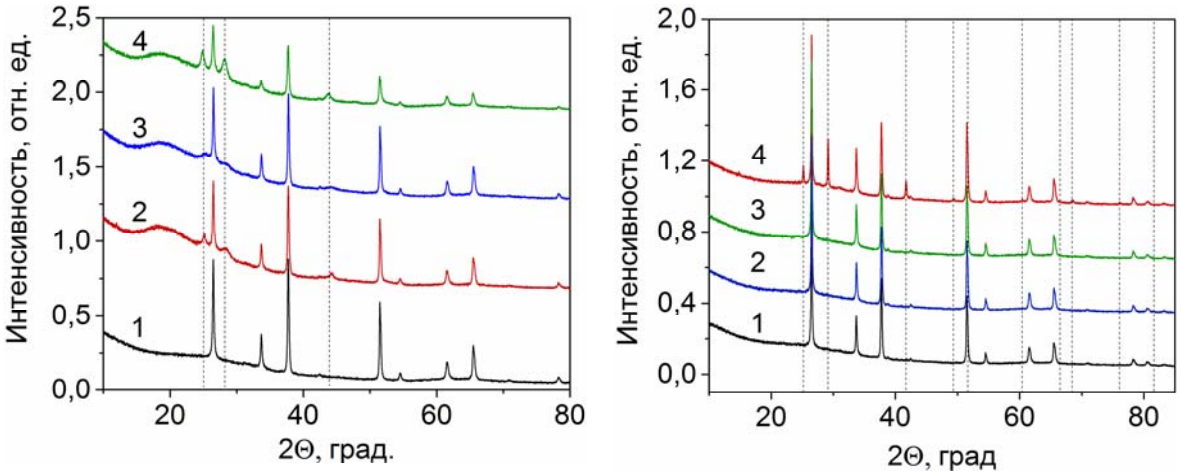
Нанокристалличские CdS, CdSe, PbSe электроды получали методом химического осаждения из раствора на FTO-стекла. Перед использованием FTO-стекла очищали нагреванием до кипения в смеси (1:1 по объему) 30 % H_2O_2 и 25 % NH_3. Состав растворов осаждения указан в таблице 1. Размер кристаллитов в пленках халькогенидов варьировали, контролируя температуру осаждения (PbSe и CdSe) или путем последующего прогрева в инертной атмосфере (CdS). Температура осаждения CdSe составляла 3, 30, 80 °C. Температура осаждения PbSe составляла 21, 43, и 66 °C. CdS осаждали при 75 °C, последующий прогрев проводили в атмосфере Ar при 320 и 450 °C.

Таблица 1

Состав растворов химического осаждения

	Концентрация веществ для осаждения, моль/л		
Вещество	**CdS**	**CdSe**	**PbSe**
$CdSO_4$	-	0,08	-
$Cd(NO_3)_2$	0,03	-	-
$Pb(CH_3COO)_2$	-	-	0,06
Na_2SeSO_3	-	0,08	0,05
$CS(NH_2)_2$	0,08	-	-
KOH	-	до pH 10	0,08
нитрилтриацетат	-	0,16	-
цитрат натрия	0,12	-	0,16
NH_3	0.15	-	-

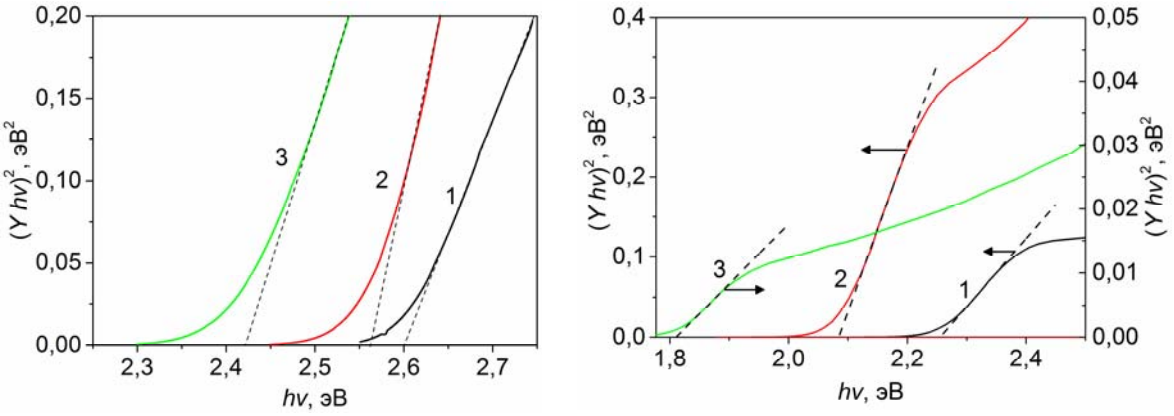
Для установления состава полученных пленок PbSe и CdS использовали рентгенофазовый анализ (РФА) (рис. 1). Из РФА было установлено, что CdS осаждается в структурном типе вюрцита. Структура полученного PbSe соответствует типу NaCl. Отсутствие рефлексов PbSe на рентгенограммах для двух образцов (кривые 2-3, рис. 1(б)) является следствием малой толщины пленки.



(а) (б)

Рис. 1. Рентгенограммы пленок CdS *(а)* и PbSe *(б)*:
CdS: 1 – FTO, 2 – осажденный при 75° C, 3 – прогретый в Ar при 320°C, 4 – прогретый в Ar при 450°C; штриховые линии соответствуют рефлексам CdS;
PbSe: 1 – FTO, 2 – осажденный при 21 °C, 3 – осажденный при 43 °C, 4 – осажденный при 66 °C; штриховые линии соответствуют рефлексам PbSe

На рисунке 2 представлены спектральные зависимости квантового выхода фототока для CdS и CdSe, линеаризованные в координатах для прямых оптических переходов $(Y\,h\nu)^2 - h\nu$.



(а) (б)

Рис. 2. Зависимость $(Y{\cdot}h\nu)^2$ от энергии кванта излучения:
(а) 1 – свежеосажденный CdS, 2 – CdS, прогретый при 320 °C, 3 – CdS, прогретый при 450 °C;
(б) 1 – CdSe, осажденный при 3 °C, 2 – CdSe, осажденный при 30 °C, 3 – CdSe, осажденный при 80 °C

Из рисунка 2 ясно видно, что край поглощения пленок селенида кадмия и сульфида кадмия сдвигается в длинноволновую область при увеличении температуры осаждения и температуры прогрева. Указанный сдвиг обусловлен изменением размера частиц, который регулируется температурой – более высокая температура соответствует росту более крупных кристаллитов.

Таким образом, варьируя температуру осаждения или прогрева, получили пленки с различным размером кристаллитов (таблица 2).

Таблица 2

Размеры кристаллитов пленок халькогенидов металлов

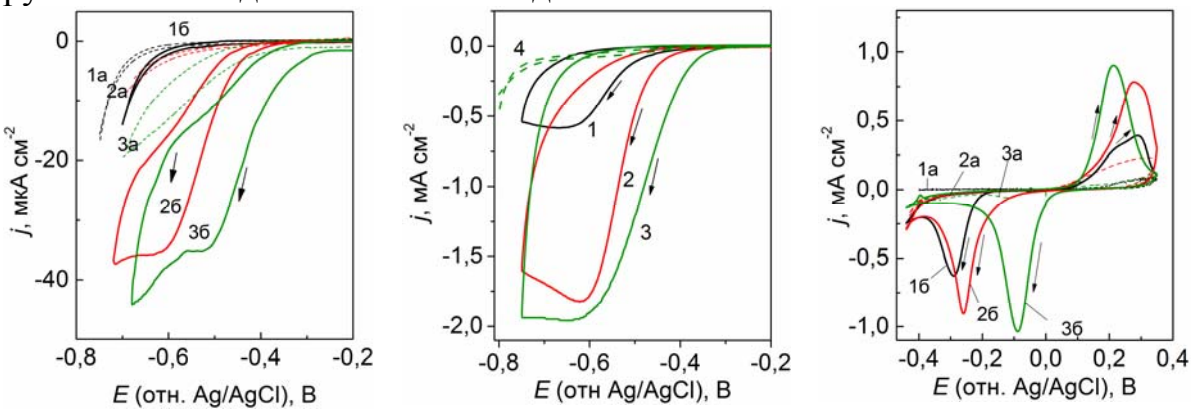
№ образца	**CdS**	**CdSe**	**PbSe**
1	5 нм	3 нм	4 нм
2	6 нм	6 нм	4<d<16 нм
3	Массивный	12 нм	8-16 нм

Размеры частиц CdS и CdSe определяли из спектральных данных по размерной зависимости ширины запрещенной зоны E_g [5]. Размер частиц PbSe соответствует таковому в оригинальной методике получения [6].

ОСАЖДЕНИЕ АДАТОМОВ CD И PB НА CDSE, CDS, PBSE

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) CdS и CdSe в Cd^{2+}–содержащем растворе и PbSe в Pb^{2+}–содержащем растворе и в растворах фоновых электролитов. В растворах, содержащих ионы Cd^{2+} или Pb^{2+} протекает ток при потенциалах выше равновесного потенциала $E(Me^{z+}/Me)$. Данного тока не наблюдается в фоновых электролитах, из чего следует, что данный ток обусловлен процессом *upd*. В случае CdS (Рис 3(а), 1б-3б) и CdSe (Рис 3(б), 1-3) этот процесс

химически необратим, в то время как на PbSe (Рис 3(в), 1б-3б) регистрируется пик анодного окисления адатомов.



(а) (б) (в)

Рис. 3.(а) ЦВА пленочных CdS электродов в 0,1 моль/л Na_2SO_4 + 0,01 моль/л $CdSO_4$
(б) ЦВА пленочных CdSe электродов в 0,1 моль/л Na_2SO_4 + 0,01 моль/л $CdSO_4$
(в) ЦВА пленочных PbSe электродов в 0,1 моль/л KNO_3 + 0,01 моль/л $Pb(NO_3)_2$
Штриховые кривые соответствуют ЦВА в растворах фоновых электролитов (только KNO_3 и Na_2SO_4).
Нумерация электродов соответствует таблице 2.

Потенциал осаждения адатомов металлов на всех исследованных в данной работе халькогенидах зависит от размера частиц: большее значение потенциала соответствует более крупным частицам подложки.

Таким образом, были получены и охарактеризованы нанокристаллические CdS, CdSe и PbSe-электроды с различным размером частиц. Электрохимические измерения показали возможность протекания *upd* на наночастицах халькогенидов металлов с размерной зависимостью потенциала осаждения адатомов. Бóльшие значения потенциала реализуется для бóльших частиц, аналогично *upd* на металлических наночастицах.

Литература

1. *Gregory B.W., Stickney L.L.* Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE) // J. Electroanal. Chem. 1991. Vol. 300, № 1–2. P. 543–561.
2. *Malashchonak M.V. [et al.]* Evaluation of electroactive surface area of CdSe nanoparticles on wide bandgap oxides (TiO_2 , ZnO) by cadmium underpotential deposition / // Electrochem. commun. 2016. Vol. 72. P. 176–180.
3. C*ampbell F.W., Compton, R.G.* Contrasting underpotential depositions of lead and cadmium on silver macroelectrodes and silver nanoparticle electrode arrays // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. Vol. 5. P 407–413.
4. *Personick M.L. [et al.]* Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition // Nano Lett. 2011. Vol. 11, № 8. P. 3394–3398.
5. *Ghows N.* A novel method for the synthesis of CdS nanoparticles without surfactant // Ultrason. Sonochem. 2011. Vol. 18, № 1. P. 269–275.
6. *Gorer, S. Hodes, G.* Quantum size effects in chemically deposited, nanocrystalline lead selenide films // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, № 44. P. 16442–16448.