

Е. А. СТРЕЛЬЦОВ

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АДАТОМНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ НА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс формирования адатомных слоев на инородных подложках при потенциалах положительнее равновесного потенциала осаждаемого металла (underpotential deposition – UPD) является объектом исследования уже около 40 лет. Формирование слоя адатомов металла (монослоя) является стадией, предшествующей нуклеации и росту зародышей новой фазы. Поэтому изучение кинетики и механизма UPD, а также свойств адатомных слоев имеет большое фундаментальное значение. Наряду с теоретическими аспектами изучение процессов UPD весьма актуально и в практическом плане. Было обнаружено, что покрытие монослоями адатомов поверхности электродов приводит к увеличению их электрокаталитической активности и селективности [1, 2]. Явление UPD адатомов может быть использовано для детектирования ионов в растворе (например, галогенид ионов [3]) и электрохимического мониторинга состояния поверхности электрода [3–7]. До настоящего времени основное количество работ по UPD адатомов посвящено исследованию систем металлический электрод – адатомы инородного металла. В литературе описано более пятидесяти систем такого типа. В то же время процессам UPD адатомов на поверхности полупроводников (в частности, селена и теллура) уделялось существенно меньше внимания [8]. Изучение процессов UPD на Te и Se представляет значительный интерес в связи с получением дополнительной информации о механизме электроосаждения халькогенидов металлов и их твердых растворов [9–11]. Проведенные в нашем коллективе исследования показали, что процесс UPD металлов может быть использован для электро синтеза PbSe, CdSe, PbTe [9, 12, 13], а также их твердых растворов [14, 15], получения текстурированных [16–18], монослойных [19–22] пленок данных халькогенидов, а также пленок, обладающих сверхрешеточной структурой [14, 23–25].

Формирование адатомов металлов на поверхности халькогенов может осуществляться не только электрохимически, но и химически – за счет поляризации проводящей подложки с помощью редокс-пар. В работах [26, 27] впервые показана возможность реализации процесса UPD Bi на Te при реакции химического осаждения из водного раствора, содержащего редокс-систему Ti(IV)/Ti(III).

Адаомные слои металлов могут быть сформированы на поверхности полупроводников *p*-типа фотоэлектрохимически. В частности, было установлено, что на поверхности *p*-селена возможен фотоиндуцированный процесс UPD свинца [28]. Выбор системы свинец–селен для изучения ФЭХ процессов UPD был обусловлен, с одной стороны, тем обстоятельством, что на атомах селена, входящих в структуру селенида металла, возможен темновой процесс UPD адатомов свинца  $Pb_{ad}$  [9, 12]. С другой стороны, селен является широкозонным ( $E_g = 1,9$  эВ) полупроводником *p*-типа проводимости, для которого характерна высокая ФЭХ активность, позволяющая использовать фотоэлектроны зоны проводимости для восстановительных процессов.

В данной работе будут рассмотрены закономерности темнового процесса UPD свинца на поверхности узкозонных полупроводников (PbTe, PbSe) и фотоиндуцированного процесса UPD свинца на поверхности широкозонного  $\gamma$ -Se. Будет проведено также аннотационное рассмотрение других систем халькогенидных полупроводник – адатомы металла.

В качестве объектов исследования использовались поликристаллические пленки Se, Te, PbSe, PbTe, CdSe, полученные катодным осаждением из водных электролитов. Методики получения пленок и особенности электрохимического эксперимента описаны в работах [12–27].

### 1. ТЕМНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ UPD МЕТАЛЛОВ (Pb, Bi, In, Sn, Cd, Zn, Cu) НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК PbTe И PbSe

Селенид и теллурид свинца относятся к узкозонным полупроводникам (соответственно  $E_g(PbSe) = 0,29$  эВ и  $E_g(PbTe) = 0,32$  эВ) и характеризуются отсутствием заметной фотоэлектрохимической активности. Поскольку в условиях внешней поляризации в данных полупроводниках не наблюдается запаривания анодных и катодных процессов, закономерности процессов UPD металлов на PbTe и PbSe не осложнены наличием падения потенциала в области пространственного заряда (ОПЗ). Исследования, проведенные в

рамках данной работы, показали, что на PbTe и PbSe возможен процесс UPD для целого ряда металлов: Pb, Bi, In, Sn, Cd, Zn, Cu. Рассмотрим более подробно систему  $Pb^{2+}$ –PbSe.

Процесс UPD характеризуется наличием катодного пика *C* адсорбции адатомов свинца ( $Pb_{ad}$ ) и анодного пика  $A_1$  их десорбции (рис. 1). Эти пики регистрируются при потенциалах существенно более положительных (на 400–800 мВ), чем потенциалы осаждения и растворения массивного металла. Перекрывающиеся пики  $A_2$  и  $A_3$  отвечают процессу анодного окисления PbSe. Характерной

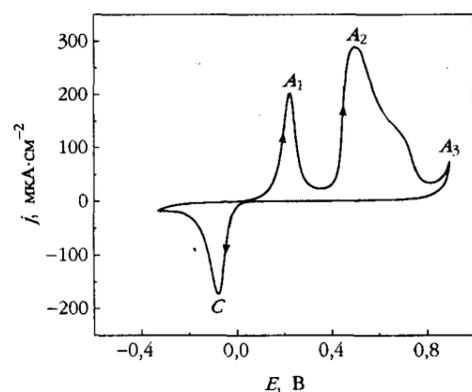


Рис. 1. ЦВА для PbSe-электрода в растворе состава: 0,05 М  $Pb(NO_3)_2$  + 0,1 М  $HNO_3$ . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

особенностью рассматриваемой системы является тот факт, что процессы адсорбции-десорбции адатомов металлов на поверхности теллура протекают необратимо – пик  $A_1$  регистрируется при более положительных потенциалах, чем пик  $C$ . Отмеченная особенность связана с образованием прочных химических связей Pb–Te, что и является движущей силой UPD.

## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Se-ЭЛЕКТРОДОВ

Селеновый электрод в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  является идеально поляризуемым в широком интервале потенциалов – от +0,8 до –0,6 В. Это связано с образованием протяженной ОПЗ, препятствующей переносу зарядов через гетерограницу. Облучение светом из области собственного поглощения приводит к генерации катодного фототока, регистрируемого при  $E < +0,10$  В. Природа катодного фототока связана с образованием молекулярного водорода (за счет восстановления фотоэлектронами катионов гидроксония) и селеноводорода. Образование последнего связано с фотокоррозионными процессами на селеновом электроде. Анализ состава электролита после протекания катодного фототока показал, что  $30 \pm 5\%$  заряда при протекании катодного фототока расходуется на образование  $\text{H}_2\text{Se}$ . Остальная часть катодного заряда расходуется на образование молекулярного водорода.

### 2.1. КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА Se В ТЕМНОВЫХ УСЛОВИЯХ

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на селеновом электроде в растворе, содержащем ионы  $\text{Pb}^{2+}$ . Резкий рост катодного тока при  $E < -0,40$  В связан с процессом образования металлического свинца, осаждение которого на селене происходит с небольшим перенапряжением (около 10 мВ).

Анодному окислению массивного свинца соответствует пик  $B$ . Дальнейшее анодное сканирование потенциала приводит к появлению пика  $A_1$ . Этот пик связан с окислением адатомов свинца ( $\text{Pb}_{ad}$ ), которые не удаляются с поверхности электрода при окислении осадка массивного свинца. Следует отметить, что его положение на шкале потенциалов совпадает с положением пика  $A_1$  для PbSe (см. рис. 1). Многократное цик-

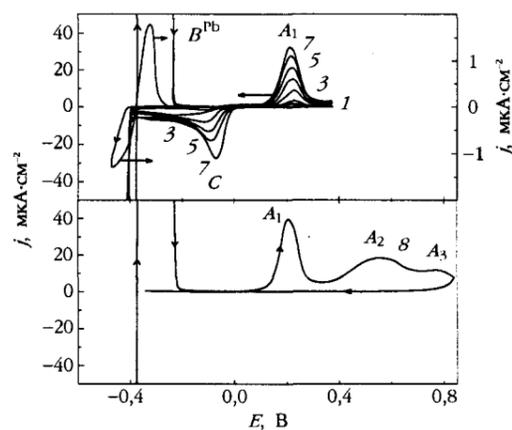


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые для Se-электрода в растворе состава: 0,05 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . Программа поляризации электрода: (1–7) – +0,38 → –0,48 → +0,38 В; 8 – –0,48 → +0,82 → –0,35 В. Цифрами указана последовательность снятия ЦВА. Скорость развертки потенциала 20 В/с

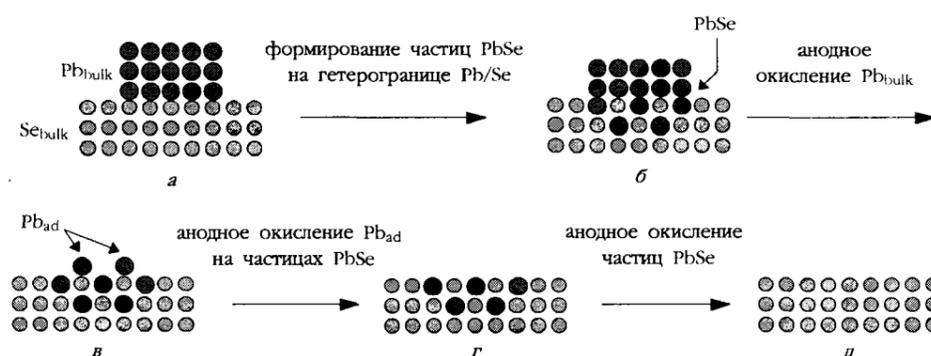
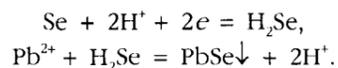


Рис. 3. Образование частиц массивного свинца (а), частиц PbSe (б), анодное окисление массивного свинца (в), адатомов свинца на PbSe (г) и частиц PbSe (д)

лирование потенциала в интервале +0,40–0,55 В изменяет вид ЦВА – постепенно возрастает пик  $A_1$ , а на катодной ветви поляризационной кривой появляется и растет пик  $C$ . Пики  $C$  и  $A_1$  являются взаимосвязанными – пик  $A_1$  регистрируется только после появления пика  $C$ , причем с увеличением времени циклирования указанные пики растут. Если интервал анодного сканирования потенциала увеличить до +0,8 В, то на анодной ветви поляризационной кривой появляется еще два пика –  $A_2$  и  $A_3$ . Как отмечалось выше, пики  $A_2$  и  $A_3$  отвечают процессу анодного окисления PbSe. Следовательно, можно сделать вывод, что при осаждении свинца на селен происходит образование частиц PbSe. Эти частицы образуются на гетерогранице массивный свинец–селен (рис. 3).

Синтез PbSe происходит в результате химического окисления свинца селеном. Оценка величин зарядов анодного окисления частиц PbSe (пики  $A_2$  и  $A_3$ ) указывает на то, что их количество не превышает несколько расчетных монослоев. Хорошее совпадение положения пиков  $A_2$  и  $A_3$  с аналогичными пиками на PbSe-электродах свидетельствует об отсутствии заметного скачка потенциала на гетерогранице Se/PbSe и об эффективном электронном обмене на этой границе. Причиной может быть образование в запрещенной зоне селена спектра поверхностных электронных состояний (ПЭС) за счет образования связей свинец–селен. Увеличение эффективности катодных процессов на поверхности селена наблюдалось нами не только при восстановлении  $Pb^{2+}$ , но и при катодном восстановлении молекулярного кислорода, ионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , а также анодном окислении  $H_2Se$ .

Образование частиц PbSe может также происходить не только на гетерогранице Pb/Se, но и за счет катодного восстановления селена до  $H_2Se$ , который далее реагирует с катионами  $Pb^{2+}$  с образованием осадка селенида:



Таким образом, полученные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о том, что в темновых процессах UPD свинца на Se-электроде решающую роль играют частицы PbSe, образующиеся как в результате химических, так и электрохимических реакций. Частицы PbSe являются центрами локализации

процесса UPD  $Pb_{ad}$ . На немодифицированной поверхности Se вследствие наличия ОПЗ процесс UPD свинца не протекает.

## 2.2. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ Se В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ Pb(II)

При облучении Se-электрода в растворе, содержащем Pb(II), катодный фототок появляется при  $E < +0,4$  В (рис. 4, а), т. е. при более положительных потенциалах, чем в 0,1 М растворе  $HNO_3$ . Если после регистрации данного катодного фототока включить анодный скан потенциала, то на потенциодинамической кривой появится анодный пик тока  $A_1$ , связанный с анодным окислением  $Pb_{ad}$  (рис. 4, а). Максимальный заряд, соответствующий данному пику, составляет  $380 \pm 40$  мкКл/см<sup>2</sup>, что указывает на образование монослоя  $Pb_{ad}$  (реальная поверхность электродов была оценена методом атомно-силовой микроскопии).

Рассмотрим механизм фотоиндуцированного процесса UPD свинца на Se. При действии облучения с  $h\nu \geq E_g$  происходит генерация электронно-дырочных пар в Se. Электроны под действием поля ОПЗ дрейфуют к поверхности и восстанавливают катионы  $Pb^{2+}$ . Движущей силой процесса UPD свинца на селене (так же как и в темновом процессе) является образование прочных хемосорбционных связей  $Pb_{ad}$ -Se. Как отмечалось выше, образование этих связей является причиной формирования спектра ПЭС, локализованных вблизи валентной зоны. Образование ПЭС подтверждается данными спектральной зависимости фототока для  $Pb_{ad}$ /Se-электрода – наблюдается увеличение спектральной чувствительности за пределами области собственного поглощения селена. Это связано с иницированием электронных переходов с ПЭС в зону проводимости селена.

Характерной особенностью фотоиндуцированного процесса UPD является нестационарность катодного фототока и его быстрая деградация во времени. Это связано с тем, что количество осаждаемого свинца ограничено монослоем. Постоянная составляющая фототока начинает регистрироваться при  $E < -0,3$  В (рис. 4, а). Этот фототок связан с фотокатодной коррозией селена (образование  $H_2Se$ ) и фотовосстановлением катионов гидроксония. Образующиеся продукты фотокатодной реакции окисляются при анодном скане потенциала в виде пика  $A_0$ . Как отмечалось выше, образование  $H_2Se$  способствует синтезу

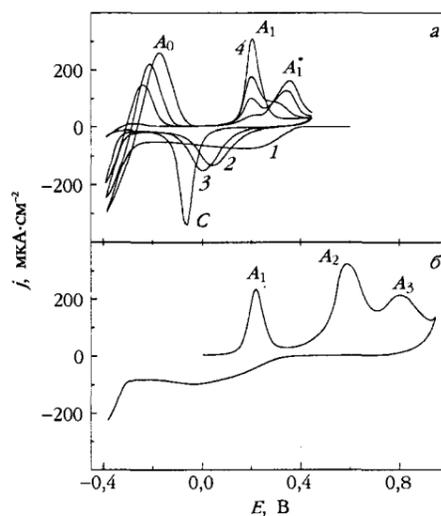


Рис. 4. ЦВА для на Se-электроде при облучении в растворе состава: 0,05 М  $Pb(NO_3)_2$  + 0,1 М  $HNO_3$ ,  $\lambda = 400-700$  нм,  $J = 7,5$  мВт/см<sup>2</sup>. Интервалы поляризации электрода: +0,45 → -0,39 → +0,45 В (а); 0 → +0,90 → -0,39 В (б)

на поверхности Se частиц PbSe. Формирование PbSe приводит к существенному изменению вида кривых ЦВА во времени при циклировании потенциала электрода в интервале  $+0,45 \div -0,40$  В (нижний предел циклирования ограничен началом процесса восстановления массивного свинца, верхний – процессом анодного окисления PbSe). Стабилизированный во времени вид ЦВА для Se-электрода отвечает кривой 4 на рис. 4, а. Основные изменения, которые при этом происходят, заключаются в следующем: со временем уменьшается пик  $A_1^*$  и растет пик  $A_1$ . Это свидетельствует о том, что большая часть поверхности селена покрывается слоем PbSe. Если увеличить анодный предел циклирования до  $+0,85$  В, то на анодной ветви ЦВА в области  $+0,4 \div +0,8$  В регистрируются два пика  $A_2$  и  $A_3$ , которые, как отмечалось выше, связаны с окислением частиц PbSe (рис. 4, б). Удаление частиц PbSe с поверхности Se-электрода приводит к восстановлению вида кривых ЦВА до первоначального.

Сопоставление пика  $A_1^*$  с пиком  $A_1$  указывает на то, что окисление  $Pb_{ad}$  на Se происходит при несколько более положительных потенциалах (около 100 мВ), чем окисление  $Pb_{ad}$  на PbSe. Таким образом, можно сделать вывод, что энергетические состояния  $Pb_{ad}$  осажденного в процессе UPD на PbSe и в фотоиндуцированном процессе UPD на Se существенно различаются – более сильное взаимодействие характерно для адатомов свинца, осажденных фотоэлектрохимически.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Халькогены (Se, Te) и халькогениды металлов при их электрохимической поляризации характеризуются способностью формировать на своей поверхности адатомные слои металлов. UPD сдвиги характеризуются значительной величиной – до 400–800 мВ. Это существенно больше (в 2–3 раза), чем в системах металлических электрод–адатомы инородного металла. Данная особенность, по-видимому, связана с образованием прочных хемосорбционных связей адсорбат–субстрат, приводящих в конечном итоге к формированию халькогенида металла. На узкозонных полупроводниках (PbSe, PbTe) процесс UPD не осложняется падением скачка потенциала в ОПЗ полупроводника. На широкозонных полупроводниках ( $p$ -Se) в условиях образования в полупроводнике ОПЗ, препятствующей темновому обмену зарядами на гетерогранице с электролитом, осаждение адатомных слоев металла возможно за счет восстановления катионов металла фотоэлектронами зоны проводимости. Второй путь реализации процесса UPD на поверхности селена заключается в формировании на поверхности частиц халькогенида (PbSe). Эти частицы, эффективно обмениваясь зарядами с объемом селена, являются центрами локализации процесса UPD в отсутствие облучения.

Проведенные в нашем коллективе исследования показали, что аналогичные ФЭХ процессы UPD происходят и при осаждении на селен ряда других металлов, в частности кадмия, цинка, индия. Они так же, как и система Se/ $Pb_{ad}$ , характеризуются существенными UPD сдвигами. При осаждении адатомных слоев металлов происходит модифицирование поверхности Se (за счет формирования спектра ПЭС) и увеличение эффективности электронного обмена на гетерогранице с электролитом.

Фотоиндуцированный UPD металлов наблюдается и на поверхности других полупроводников *p*-типа проводимости, в частности CdTe, ZnTe. Однако на бинарных соединениях типа A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> изучение процессов формирования адатомных слоев осложняется наличием обменных процессов по катиону металла, приводящих к формированию на поверхности тонкослойной гетероструктуры (например, CdTe/PbTe, ZnTe/PbTe).

Обнаруженный эффект фотоиндуцированного UPD может представлять интерес для фотоэлектрохимического синтеза халькогенидов металлов, в том числе и в виде наноразмерных пленок (частиц), локализованных на поверхности инородного полупроводника. Полученные результаты намечают пути формирования адатомных слоев металлов на поверхности малых частиц фотокатализаторов (золи, коллоидные растворы) с целью модифицирования их каталитической активности и увеличения селективности ФЭХ реакций.

Автор выражает благодарность академику В. В. Свиридову за постоянный интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов, а также Н. П. Осиповичу и С. К. Позняку, участвовавшим в проведении экспериментальных исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петрий О. А., Лапа А. С. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. 1987. Т. 24. С. 94–153.
2. Kolb D. M., Przasnysky M., Gerischer H. // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 54, № 1. P. 25–38.
3. Kolb D. M. // Ber. Bunseng. phys. Chem. 1988. V. 92, № 11. P. 1175–1187.
4. Данилов А. И. // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 3. С. 818–833.
5. Scottichini C. L., Reilly C. N. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139, № 2. P. 233–246.
6. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 6. С. 59–63.
7. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Мычко Д. И. и др. // Докл. НАН Беларуси. 1994. Т. 38, № 1. С. 58–62.
8. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П. // Докл. НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 3. С. 58–63.
9. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 1. С. 69–73.
10. Стрельцов Е. А. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию академика Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 181–195.
11. Стрельцов Е. А. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 15–22.
12. Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S. et al. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43, № 8. P. 869–873.
13. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 3. С. 21–24.
14. Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S. // Electrochim. Acta. 1998. V. 44, № 2–3, P. 407–413.
15. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С. и др. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 10. С. 1735–1737.
16. Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S. // Electrochim. Acta. 1999. V. 44, № 15. P. 2645–2652.
17. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 10. С. 1651–1653.
18. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 2. С. 52–55.

19. Осипович Н. П., Стрельцов Е. А. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 1. С. 5–11.
20. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Лабаревич И. И. // Вестн. Белорус. ун-та. 1994. Сер. 2. № 1. С. 25–27.
21. Стрельцов Е. А., Лабаревич И. И., Талапин Д. В. // Докл. НАН Беларуси. 1994. Т. 38, № 5. С. 64–67.
22. Streltsov E. A., Routkevitch D. L., Osipovich N. P. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 94-2. P. 446–447.
23. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 5. С. 65–68.
24. Осипович Н. П., Стрельцов Е. А., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Вестн. Белорус. ун-та. 1997. Сер. 2. № 2. С. 23–26.
25. Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 5. С. 528–533.
26. Osipovich N. P., Streltsov E. A., Susha A. S. // Electrochemistry Communications. 2000. V. 2, № 12. P. 822–826.
27. Осипович Н. П., Стрельцов Е. А., Суша А. С. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 1. С. 68–71.
28. Streltsov E. A., Poznyak S. K., Osipovich N. P. // J. Electroanal. Chem. 2001 (in press).