

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК CdTe ИЗ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2,2'-ДИПИРИДИЛ

© М.Б.Дергачева, В.Н.Стацюк, Л.А.Фогель

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского
НАН Республики Казахстан, Алма-Ата

Поступило в Редакцию 14 июня 2006 г.

Разработан состав хлоридно-аммиачного электролита с добавками 2,2'-дипиридила для получения осадков CdTe на стеклоуглеродном электроде с размером частиц 3–5 нм. Методом вольтамперометрии изучено совместное электровосстановление ионов Cd(II) и Te(IV).

Существующие в настоящее время способы получения полупроводниковых соединений с размером зерен 2.5–25 нм трудоемки и содержат большое количество операций. К таким методам относятся пиролиз органических реагентов, распыление дисперсий на нагретые подложки, методы химического осаждения из коллоидов с интенсивным перемешиванием и последующим использованием стабилизатора [1–6]. Недостатки этих методов заключаются в сложности процесса, в трудности достижения узкой области разброса размера частиц, необходимости проведения дополнительных операций для предотвращения последующей агрегации.

В данной работе предложен электрохимический способ получения полупроводникового соединения CdTe с размером зерен 3–5 нм. Преимущества электрохимического метода заключаются в возможности регулирования процесса синтеза путем изменения электрохимических параметров, в простоте аппаратного оформления, использовании реакций комплексообразования с гетероциклическими аминами для стабилизации ультрадисперсных агрегатов, что позволяет получить стабильные коллоидные металлические системы.

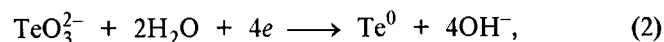
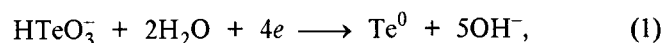
Наряду с широким использованием кислых электролитов с pH 0–2 для электрохимического осаждения пленок CdTe [7–10] ранее выполнены исследования, в которых показана возможность применения аммиачно-хлоридных буферных электролитов [11–13], что позволило улучшить свойства получаемых пленок за счет уменьшения соосаждения элементного теллура вместе с соединением CdTe, увеличить скорость электроосаждения и предотвратить протекание коррозионных процессов.

В настоящей работе исследовано электроосаждение пленок CdTe из аммиачно-хлоридных буферных электролитов с добавками 2,2'-дипиридила. Изучено влияние размера зерен пленок на световые вольтамперные характеристики полупроводникового соединения CdTe.

Экспериментальная часть

Исследование электрохимических процессов, протекающих на стеклоуглеродном электроде при осаждении полупроводникового соединения CdTe, проводили с использованием метода вольтамперометрии, состав и свойства получаемых осадков исследовали с помощью физических методов (РФА, электронная микроскопия, электронно-зондовый анализ и оптические вольт-амперные характеристики, полученные на характеристикографе-Z при рассеянном освещении). В качестве электролита использовали аммиачно-хлоридные буферные растворы с pH 8.4 и 9.2, ионной силой $\mu=2$, высокой буферной емкостью $\pi=0.4$, практически исключаящие изменение pH в приэлектродном слое в случае разряда как молекулярного кислорода, так и анионов Te(IV) (TeO_3^{2-} и HTeO_3^-). Вольтамперметрические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, изготовленной из стекла пирекс, с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов использовали стеклоуглеродный электрод с видимой поверхностью 0.07 см^2 . Вспомогательным электродом служил платиновый электрод с видимой поверхностью 1.5 см^2 . Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе хлорида калия. Вольтамперметрические исследования проводили с помощью потенциостата ПИ-50.1.1 с регистрацией кривых $I-E$ на двухкоординатном самописце ПДА-1.

На катодной вольт-амперной кривой, полученной в растворе, содержащем $3.8 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ Te(IV) (рис. 1, а), наблюдается область предельного тока, обусловленная восстановлением Te(IV) до Te^0 с максимумом тока при потенциале $E_m = -0.6 \text{ В}$ [уравнения (1), (2)], а также пик катодного тока при потенциале $E_n = -0.9 \text{ В}$, связанный с дальнейшим восстановлением элементного теллура до теллурида [уравнение (3)]:



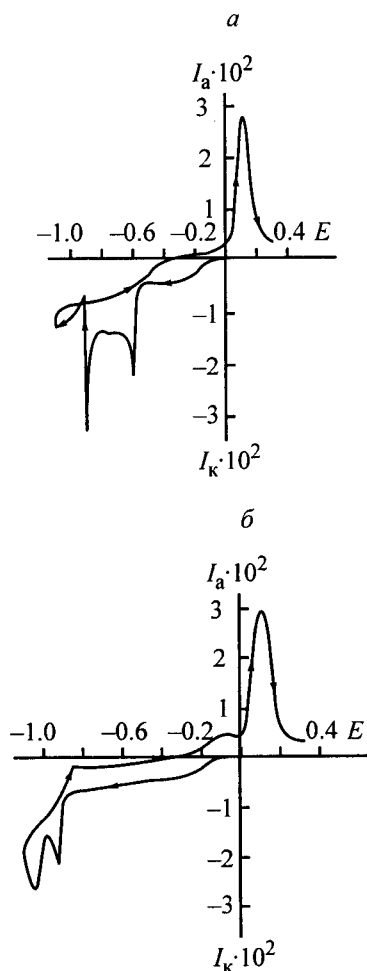


Рис. 1. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном электролите (рН 8,4, $\pi=0,4$, $\mu=2$).

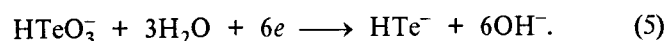
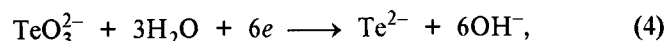
а) $c_{\text{Te(IV)}} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, б) $c_{\text{Te(IV)}} = c_{\text{Cd(II)}} = 3,8 \times 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$.

I – ток (мА), E – потенциал (В); то же для рис. 2.



Наряду с молекулами воды в качестве доноров протонов могут выступать молекулы аммония NH_4^+ . При изменении направления развертки потенциала в анодной области происходит окисление элементарного теллура до Te(IV) ($E_{\text{н}}=0,09$ В).

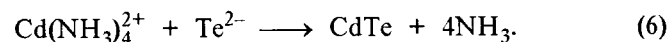
Введение ионов Cd(II) в исследуемый электролит приводит к резкому смещению потенциала электровосстановления ионов Te(IV) в сторону отрицательных значений $\Delta E \geq 300$ мВ (рис. 1, б), что отвечает электровосстановлению анионов TeO_3^{2-} и HTeO_3^- по реакциям



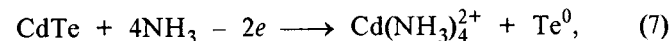
Наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением протодонорной способности приэлектродного слоя

из-за адсорбции аммиачных комплексов кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, которые в отличие от катионов NH_4^+ не обладают протодонорной способностью. Это затрудняет электрохимические реакции с участием анионов TeO_3^{2-} , которые осуществляются только при наличии доноров протонов вблизи электрода.

Взаимодействие комплексных катионов кадмия с теллурид-ионами приводит к образованию CdTe в приэлектродном слое по реакции



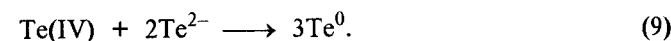
Установлено, что полученное электролизом соединение CdTe обладает электрохимической активностью и последовательно окисляется. На анодных вольт-амперных кривых при обратной развертке потенциала наблюдаются два максимума анодного тока при $-0,1$ и $+0,13$ В (рис. 1, б). Анодному максимуму при $E_1 = -0,1$ В отвечает реакция



при $E_2 = +0,13$ В – реакция



Выполнен анализ изменения соотношения токов анодных максимумов, которые определяются вкладом CdTe и Te(0) , образующихся на поверхности электрода при изменении концентрации ионов кадмия в электролите, и возможным протеканием реакции



На основе анализа потенциодинамических кривых окисления электроосажденных пленок CdTe в хлоридно-аммиачных буферных электролитах в зависимости от концентрации компонентов были выбраны оптимальные условия электроосаждения этого соединения.

Для стабилизации размера кристаллов CdTe и создания условий образования коллоидных растворов в приэлектродном пространстве в работе использовали добавки в электролит 2,2'-дипиридила, обладающего высокой адсорбционной способностью и образующего термодинамически устойчивые комплексы с разным составом внутренней и внешней координационных сфер. Установлено влияние добавок 2,2'-дипиридила на электровосстановление ионов Te(IV) и Cd(II) на стеклоуглеродном электроде при различных рН. На рис. 2 показано влияние 2,2'-дипиридила на формирование CdTe в аммиачно-хлоридном буферном электролите с рН 9,2.

В аммиачно-хлоридных буферных электролитах добавки 2,2'-дипиридила сдвигают волну восстано-

ления, соответствующую реакции (1), и максимум на предельном токе этой волны, отвечающий уравнению (2), в область отрицательных потенциалов (рис. 2). В этом случае 2,2'-дипиридил действует как органическое поверхностно-активное вещество, вытесняющее с поверхности молекулы воды. Это приводит к уменьшению количества доноров протонов на поверхности электрода. Анионы Te(IV) не участвуют в процессах комплексообразования с 2,2'-дипиридилем.

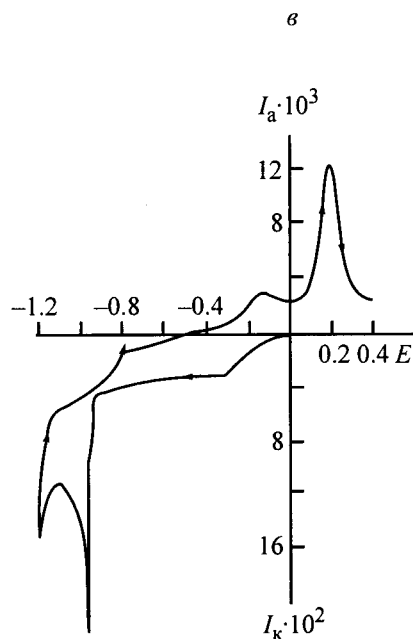
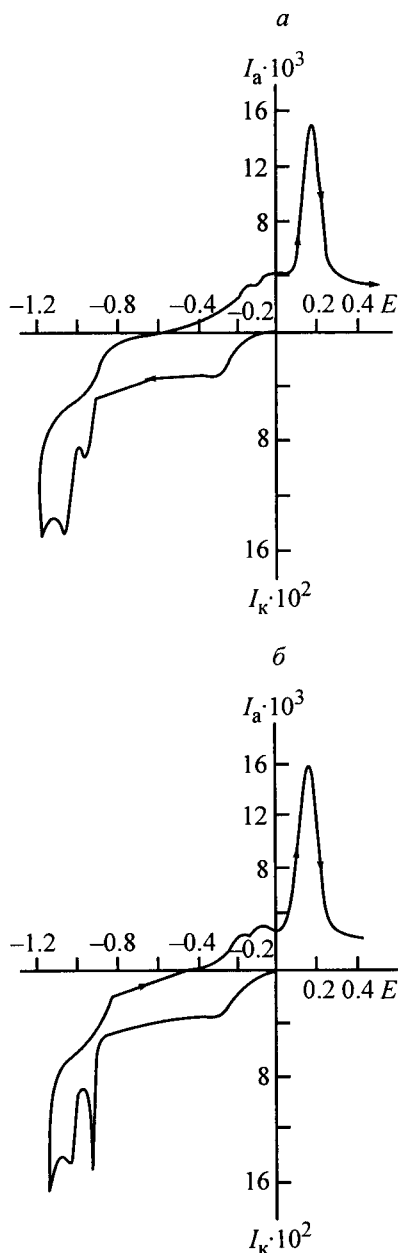


Рис. 2. (Продолжение).

В то же время 2,2'-дипиридил влияет на процессы электровосстановления Cd(II) как лиганд, входящий во внутреннюю координационную сферу ионов Cd(II). По мере увеличения содержания 2,2'-дипиридила происходит образование внешнесферных комплексов $[Cd(dipy)_3]TeO_3$. Электровосстановление анионов Te(IV) из этих комплексов на стеклоуглеродном электроде ускоряется из-за уменьшения отрицательного заряда на этом анионе. Это приводит к сближению потенциалов электровосстановления анионов Te(IV) и ионов Cd(II). Следует учитывать увеличение концентрации ионов Cd^{2+} и Te(IV) из-за адсорбции внешнесферных комплексов, что обосновывает увеличение тока. Таким образом, изменяя содержание 2,2'-дипиридила при совместном электровосстановлении Te(IV) и Cd(II), можно создать условия, которые позволяют регулировать концентрацию Te(IV) и Cd(II) в приэлектродном пространстве и на поверхности электрода для получения CdTe с заданными количественными и качественными характеристиками.

Найдены оптимальные концентрации 2,2'-дипиридила в хлоридно-аммиачном буферном растворе с pH 8.4, обеспечивающие наилучшие условия для формирования осадков CdTe на стеклоуглеродном электроде, при которых электроосажденный CdTe практически не имеет включений фазы элементарного теллура. Спектры РФА для пленок, полученных из этих растворов, содержат только рефлексы CdTe, кристаллы которого имеют правильную кубическую структуру (рис. 3).

Установлено влияние pH буферного раствора в интервале pH 8.4-10.0 при постоянной буферной емкости $\pi=0.4$ и $\mu=2.0$. В аммиачно-хлоридном буфер-

Рис. 2. Вольт-амперные кривые совместного разряда-окисления ионов Te(IV) и Cd(II) на стеклоуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном электролите с pH 9.2 при различных концентрациях 2,2'-дипиридила.

$$c_{Cd(II)} = c_{Te(IV)} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$c_{dipy} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{): } a - 1.8 \cdot 10^{-4}, \text{ } b - 3.6 \cdot 10^{-4}, \text{ } v - 1 \cdot 10^{-3}.$$

Световые вольт-амперные характеристики осадков, полученных из аммиачно-хлоридных электролитов при различных рН

Величина рН	$c_{\text{дипу}}, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	Размер зерен, нм	Ток короткого замыкания, мкА
8.4	$2.9\cdot 10^{-4}$	5-10	4
	$4.4\cdot 10^{-4}$		5
	$5.4\cdot 10^{-4}$		20
	$1\cdot 10^{-3}$		40
9.2	$2.9\cdot 10^{-4}$	3-8	140
	$1\cdot 10^{-3}$	3-5	700

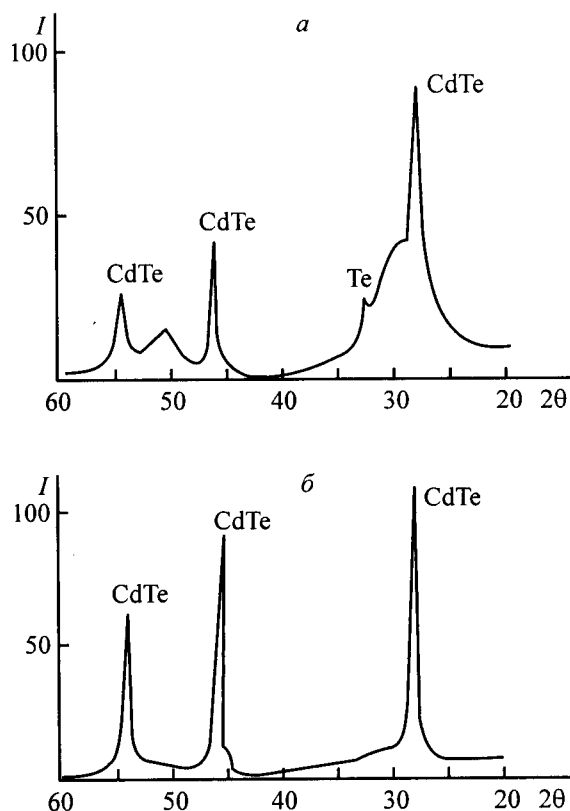


Рис. 3. Рентгеновские спектры пленок CdTe, полученные из аммиачно-хлоридного буферного электролита с рН 8.4 на стеклоуглеродном электроде.

I – интенсивность (%), 2θ – угол Брэгга (град).

Концентрация 2,2'-дипиридила (моль·л⁻¹): а – 0, б – $2.9\cdot 10^{-4}$.

ном электролите с рН 9.2 электроосаждения CdTe при $E = -1.1$ В не происходит. Однако при добавлении 2,2'-дипиридила наблюдается образование пленки CdTe, которая является рентгеноаморфной. Электронно-зондовым анализом подтвержден ее стехиометрический состав, в котором не содержится посторонние примеси Te(0) (рис. 4).

Пленка имеет прочную адгезию с подложкой. Размер частиц на образцах без отжига определен с помощью

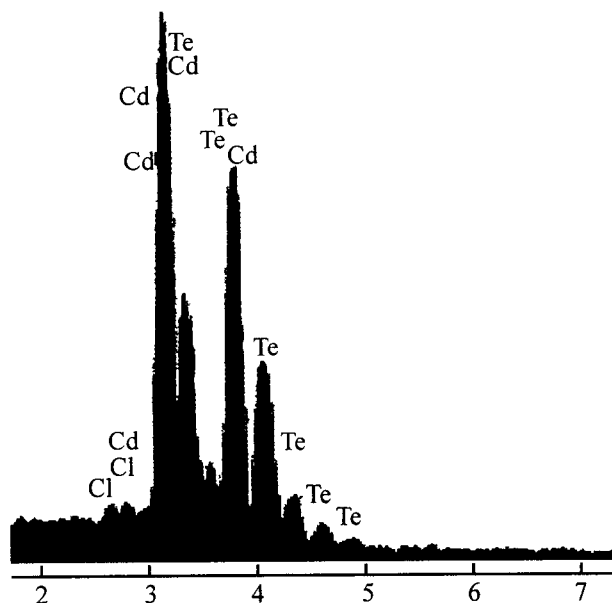


Рис. 4. Энергетический спектр пленки CdTe.

электронного микроскопа и составил 5–10 нм для пленок, полученных из аммиачно-хлоридного буферного электролита с рН 8.4, и 3–5 нм – с рН 9.2. После отжига при температуре 450°C в течение 10 мин пленки CdTe площадью 1 см² были проверены на чувствительность к видимому излучению (см. таблицу).

Все осадки дают характерную вольт-амперную кривую, указывающую на поглощение и преобразование света. Лучшую характеристику показывают образцы, приготовленные из аммиачно-хлоридного буферного электролита с рН 9.2 в присутствии $1\cdot 10^{-3}$ м. 2,2'-дипиридила. Коэффициент заполнения нагрузочной характеристики составил 75%.

Выводы

1. Показано, что уменьшение величины предельного тока и смещение потенциала восстановления ионов Te(IV) на стеклоуглеродном электроде в исследуемых буферных растворах при небольших концентрациях ионов Cd(II) связано с протеканием поверхностных реакций на границе электрод-электролит, которые зависят от концентрации протондоноров NH_4^+ у отрицательно заряженной поверхности электрода.
2. Полученное электролизом соединение CdTe обладает электрохимической активностью и последовательно окисляется до ионов теллура(IV), давая два максимума анодного тока при -0.1 и $+0.13$ В.
3. Определена природа максимумов на анодных вольт-амперных кривых. Показана возможность идентификации продуктов электрохимических реакций при совместном электроосаждении Te(IV) и Cd(II).

4. С увеличением рН исследуемых растворов уменьшается размер зерен CdTe. Наиболее оптимальными электролитами для получения пленок с размером зерен 3–5 нм являются буферные растворы с рН 9.2, $\pi=0.4$ и $\mu=2.0$. Установлено образование кристаллов CdTe состава 1:1 без наличия посторонних примесей и Te^0 .

5. Показано влияние размера частиц на величину тока короткого замыкания световых вольт-амперных характеристик. Уменьшение размера частиц до 3–5 нм приводит к росту тока короткого замыкания до 700 мкА.

Список литературы

- [1] Murray C.B., Norris D.F., Bawendi M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 19. P. 8706–8715.
- [2] Brus L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2555–2560.
- [3] Selvan S.T., Chunliang Li, Ando N., Murase N. // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 434–435.
- [4] Pehnt M., Schulz D.L., Curtis C.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 15. P. 2176–2178.
- [5] Mastai Y., Hodes C. Size // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 2685–2690.
- [6] Von Vindheim J., Cocivera M.M. // J. Electrochem. Soc. Solid-state sci. a. technol. 1987. V. 134. N 2. P. 440–443.
- [7] Panicker M.P.R., Knaster M., Kroger F.A. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 4. P. 566–572.
- [8] Sella K., Boncorps P., Vedel J. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. N 12. P. 2043–2047.
- [9] Engelken R.D., Van Doren T.P. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 12. P. 2910–2919.
- [10] Держачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Пенькова Н.В. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 6. С. 947–952.
- [11] Держачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. // 54th ISE Meeting: Book of Abstr. 2003, San Pedro, Brazil.
- [12] Держачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 2. С. 230–234.
- [13] Держачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. // Kinetics of electrode processes: Abstr. of VIII Int. Frumkin Symp. Moscow, 2005. P. 264.