Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Малий Любовь Викторовна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович

Томск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. Литературный обзор. Электрохимические методы получения CdSe.
Механизм электрохимического осаждения CdSe 11
1.1 Применение и методы получения CdSe11
1.2 Термодинамика электроосаждения CdSe 14
1.3 Кинетика электроосаждения CdSe 18
1.4 Методики электрохимического осаждения CdSe
1.5 Импульсное электрохимическое осаждение полупроводников
1.6 Воздействие короткими высоковольтными импульсами
Глава 2. Теоретическая часть
2.1 Термодинамический расчет совместного электрохимического осаждения
кадмия и селена 40
2.2 Моделирование нестационарных диффузионных катодных процессов при
высоковольтном импульсном осаждении CdSe 46
2.2.1 Физико-химические процессы, происходящие в приэлектродном слое
раствора при воздействии катодными высоковольтными импульсами.
Формирование барьерного слоя 46
2.2.2 Нестационарная диффузия. Концентрационное распределение 48
2.2.3 Электрическое сопротивление пограничного слоя
2.2.4 Распределение плотности тока
2.2.5 Мгновенная электрическая мощность и локализация потоков энергии . 57
Глава 3. Методы синтеза и исследований
3.1 Методы электрохимического синтеза CdSe 61
3.1.1 Методика исследования электрохимического поведения Cd^{2+} и H ₂ SeO ₃ .61
3.1.2 Методика электрохимического синтеза CdSe в области равновесного
потенциала осаждения61
3.1.3 Методика электрохимического синтеза CdSe при
высокоэнергетическом импульсном воздействии

3.1.4 Методика синтеза TiO ₂ микроплазменным оксидированием
3.2 Методы исследования полученных материалов
3.2.1 Растровая электронная микроскопия
3.2.2 Рентгеноспектральный микроанализ 64
3.2.3 Рентгенофазовый анализ 64
3.2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния
3.2.5 Спектроскопия в УФ-видимой области
Глава 4. Электрохимический синтез CdSe в стационарных условиях
4.1 Исследование механизма осаждения CdSe 68
4.1.1 Электрохимические свойства Cd ²⁺ и H ₂ SeO ₃ в растворе 68
4.1.2 Лимитирующая стадия71
4.2 Потенциостатическое осаждение CdSe73
4.3 Свойства CdSe, полученного электроосаждением в потенциостатических
условиях74
4.3.1 Свойства CdSe, осажденного на Си подложке
4.3.2 Свойства CdSe, осажденного на Ті подложке
Глава 5. Электрохимический синтез CdSe в нестационарных
высокоэнергетических условиях78
5.1 Особенности высоковольтного импульсного электроосаждения бинарных
полупроводниковых соединений78
5.2 Выбор экспериментальных условий высоковольтного импульсного
осаждения CdSe 80
5.3 Исследование состава, структуры, морфологии и оптических свойств
осадка CdSe, полученного высоковольтным импульсным осаждением
5.4 Влияние паузы импульса высоковольтного напряжения
5.5 Влияние соотношения Cd:Se в исходном электролите
5.6 Влияние длительности импульса высоковольтного напряжения
5.7 Высоковольтное импульсное осаждение CdSe в порах TiO_2
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 105
Список использованной литературы 107

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность выбранной темы исследования обусловлена необходимостью разработки новых подходов к целенаправленному синтезу бинарных соединений и твердых растворов для создания функциональных материалов для различного применения.

Селенид кадмия (CdSe) является важным представителем бинарных полупроводников типа A^{II}B^{VI} и находит широкое применение в солнечных элементах и устройствах оптоэлектроники, благодаря фотоэлектрохимическим и фотовольтаическим свойствам, а также высокой светочувствительности в видимом диапазоне света.

В последнее время успешно разрабатываются электрохимические методы синтеза сложных веществ и сплавов путем совместного осаждения ИХ компонентов из растворов. Электрохимическое осаждение выгодно отличается от дорогостоящих методов синтеза из газовой фазы своей доступностью, простотой и широкими возможностями для получения функциональных материалов. Однако в результате падения плотности электрического тока в процессе электролиза электроосаждение полупроводниковых соединений происходит С низкой скоростью. При этом длительное время электролиза не позволяет обеспечить постоянство условий электрохимического осаждения. Сложная взаимосвязь параметров электрохимического осаждения приводит к смещению равновесного потенциала осаждения с возможным изменением механизма реакции в процессе синтеза, что негативно сказывается на качестве осадка. Для улучшения качества проводят при повышенной температуре или подвергают осадка синтез полученный осадок дополнительной обработке, что увеличивает энергозатраты и число стадий подготовки функциональных материалов.

Использование импульсного электрохимического осаждения позволяет получать осадки с улучшенными морфологическими и структурными свойствами за счет увеличения плотности тока, однако для осаждения сплавов и бинарных соединений оно практически не используется, поскольку до настоящего времени

мало изучено. Воздействие короткими $(10^{-4}-10^{-5} c)$ высоковольтными $(10^2 B)$ импульсами поляризующего напряжения на границу раздела фаз электрод – раствор создает нестационарные высокоэнергетические условия, которые позволяют значительно увеличить скорость осаждения и получать качественные осадки веществ при обычных внешних условиях без дополнительной обработки. В условиях высоковольтного импульсного воздействия термодинамические и электрохимические равновесные потенциалы становятся неприменимыми для описания протекающих электрохимических процессов. В этой связи для разработки метода важной задачей является описание процессов массопереноса в приэлектродном пространстве, поскольку ОНИ определяют протекающий электрический ток и, следовательно, скорость осаждения вещества.

Степень разработанности темы исследования. Возможности получения бинарных полупроводниковых соединений, в т.ч. CdSe, электрохимическим соосаждением компонентов исследуются последние несколько десятилетий и изложены в большом количестве источников. Тем не менее, в настоящее время получают развитие новые подходы электрохимическому синтезу К полупроводниковых веществ. Предложенные В литературе методы электрохимического осаждения CdSe касаются процессов, происходящих в области равновесного потенциала осаждения и при относительно длинных (до нескольких секунд) импульсах напряжения или тока в случае импульсного режима. В последние годы для получения новых материалов получает распространение высоковольтного импульсного воздействия метод на электрохимическую систему электродов в растворе. Такое воздействие широко известно для проведения анодных процессов – микродугового оксидирования металлов и сплавов. В то же время воздействие высоковольтными импульсами при катодном осаждении веществ и сплавов в растворах электролитов является новой, малоизученной и неразработанной областью электрохимии. Также, мало литературы, касающейся теоретического описания процессов массопереноса в подобных условиях.

Таким образом, исследования в области физико-химических процессов при высоковольтном импульсном воздействии являются перспективными с точки зрения разработки нового метода высокоэнергетического синтеза полупроводниковых соединений для создания функциональных материалов. Для разработки импульсного высоковольтного метода катодного осаждения CdSe в данной работе предложен подход к теоретическому описанию происходящих в растворе на поверхности электрода физико-химических процессов и изучено влияние параметров высоковольтного импульсного осаждения на структурные и оптические свойства получаемых осадков CdSe.

Целью данной работы является разработка комплексного подхода к описанию нестационарных физико-химических процессов в приэлектродном слое и синтез CdSe высоковольтным импульсным методом.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определить возможные реакции и физико-химические процессы при потенциостатическом и импульсном высоковольтном осаждении бинарных полупроводниковых соединений на примере CdSe в условиях стационарной и нестационарной диффузии.

2. Разработать математические модели, описывающие потоки компонентов и энергетическое распределение в приэлектродном слое электролита в нестационарных условиях при импульсном высоковольтном синтезе бинарных полупроводниковых соединений.

3. Изучить влияние электрохимических параметров осаждения на свойства получаемых материалов и выбрать условия потенциостатического и импульсного высоковольтного синтеза CdSe на металлических подложках (Ti, Cu).

4. Провести синтез CdSe высоковольтным импульсным методом и изучить структурные и оптические свойства.

5. Провести осаждение наночастиц CdSe на Ti электрод, покрытый слоем макропористого TiO₂, импульсным высоковольтным методом для получения гетерогенного материла TiO₂/CdSe.

Научная новизна исследования:

Впервые разработан комплексный подход к описанию электрохимических процессов, происходящих в приэлектродном слое раствора при катодном осаждении бинарного полупроводникового соединения в условиях нестационарной диффузии под действием импульсного высоковольтного напряжения при помощи математических моделей на основании решения диффузионного уравнения.

Впервые проведен синтез нанокристаллического стехиометрического CdSe высоковольтным импульсным осаждением из водных растворов серной кислоты на подложки из меди, титана и титана, покрытого слоем макропористого диоксида титана, при обычных внешних условиях. Установлено, что увеличение длительности импульса напряжения приводит к увеличению ширины запрещенной зоны CdSe. Определены условия, при которых стехиометрия осадка бинарного соединения определяется молярным соотношением осаждаемых компонентов в исходном растворе электролита.

значимость диссертационной работы Теоретическая заключается В разработке математического подхода для описания процессов массопереноса, происходящих условиях нестационарной диффузии при импульсном В высоковольтном синтезе бинарных полупроводниковых соединений из раствора, позволяющего рассчитать энергетические потоки И границы зоны электрохимической реакции на границе катод – раствор в зависимости от концентрации исходных веществ и длительности импульса.

Практическая значимость диссертационной работы заключается В разработке способа электрохимического действием осаждения под высоковольтных импульсов для целенаправленного синтеза низкоразмерных структур на основе бинарных полупроводниковых соединений для создания функциональных материалов. Показана возможность применения метода для высоковольтного синтеза микро- и наночастиц CdSe на металлических подложках, а также на металлических подложках, покрытых пористыми оксидированными слоями. Предложенный метод отличается высокой скоростью осаждения равномерных по составу И строению осадков бинарных соединений С

улучшенными морфологическими и структурными свойствами. Использование импульсного высоковольтного метода осаждения позволяет решить важные практические проблемы электрохимического синтеза полупроводников: 1) значительно снизить время осаждения; 2) на порядок уменьшить концентрацию используемых растворов; 3) упростить контроль стехиометрии осаждаемого бинарного соединения.

Для Методология И методы исследования. описания процессов массопереноса в условиях высоковольтного синтеза в работе используется концентрационного математическое моделирование распределения В приэлектродном слое, основанное на решении уравнения нестационарной диффузии. Для синтеза образцов CdSe используется метод электрохимического соосаждения иона металла и компонента – неметалла на металлическую подложку – электрод в растворе электролита. В работе используются два метода электроосаждения: потенциостатическое и импульсное высоковольтное. Методы исследования получаемых осадков CdSe включают: исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии, исследование фазового состава и установление параметров решетки и размера зерна рентгенофазовым анализом, исследование локального химического состава для определения стехиометрии бинарного соединения энергодисперсионным анализом, исследование оптических свойств и определение ширины запрещенной зоны методом оптической спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Нестационарные физико-химические процессы в приэлектродном слое, протекающие при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe.

2. Математические модели нестационарной диффузии в приэлектродном слое при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe.

3. Способ и условия высоковольтного импульсного синтеза CdSe (потенциал осаждения, длительность импульса напряжения и паузы, время осаждения) на подложках Cu, Ti и TiO₂.

4. Влияние длительности и частоты импульса напряжения на свойства осадков CdSe.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, проведении термодинамических расчетов и математического моделирования, выборе методик и проведения синтеза образцов CdSe потенциостатическим и импульсным высоковольтным осаждением, проведении исследований электрохимическими и спектроскопическими методами, участии в постановке цели и задач, обсуждении результатов исследований и формулировании выводов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается тем, что они основаны на фундаментальных представлениях химической науки, теоретических расчетах и комплексе современных взаимодополняющих физико-химических методов исследований, использованием современной аппаратуры для измерений и математических методов моделирования.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях, таких как 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Лиссабон, Португалия, 2012); «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, Россия, 2012); Международная молодежная конференция «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (Новосибирск, Россия, 2012); IX, X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2012, 2013); 14th European Conference on Solid State Chemistry (Бордо, Франция, 2013); XVII Euroanalysis (Варшава, Польша, 2013); V Всероссийская конференция по наноматериалам (Звенигород, Россия, 2013).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ (1 статья в иностранном журнале и 1 статья в журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 2 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science, 9 материалов конференций и тезисов докладов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы из 134 наименований. Объем диссертации составляет 120 страниц, включая 29 рисунков, 9 таблиц. Глава 1. Литературный обзор. Электрохимические методы получения CdSe. Механизм электрохимического осаждения CdSe

1.1 Применение и методы получения CdSe

Электрохимия полупроводников интенсивно и успешно развивалась в течение 70-х–80-х годов XX века. Превращение фотоэлектрохимической энергии при помощи полупроводниковых электродов привлекало внимание с точки зрения преобразования солнечной энергии возможности химическую В ИЛИ электрическую энергию. Этот интерес ослаб из-за недостаточной производительности и стабильности полупроводниковых электродов, однако в последние годы фотоэлектрохимия полупроводников снова обращает на себя внимание исследователей [1].

Халькогениды металлов являются $A^{II}B^{VI}$ полупроводниками и одними из лучших фотопроводников, поэтому представляют интерес с точки зрения использования в оптоэлектронике в качестве материала для создания светодиодов, полупроводниковых лазеров и фотодетекторов, а также занимают важное место в области создания низкоразмерных твердых фаз, [2, 3].

Селенид кадмия (CdSe) является полупроводником *n*-типа с малой величиной ширины запрещенной зоны (1,74 **B**) высокой И светочувствительностью В видимом диапазоне света, что делает его для использования солнечной энергии [2-6]. перспективным материалом Например, тонкие пленки CdSe эффективнее поглощают видимое излучение по c Благодаря фотоэлектрохимическим сравнению кремнием. своим И фотовольтаическим свойствам CdSe интересен для использования В оптоэлектронных И фотовольтаических устройствах, таких как фотоэлектрохимические ячейки, фотодетекторы, солнечные элементы, тонкопленочные транзисторы, фотопроводники, а также для применения в качестве фотокатализатора или материала для создания фотокаталитических систем [3–7] для фотоэлектрохимического разрушения воды и органических

веществ и получения водорода. Активированный наночастицами CdSe широко используется в качестве люминофоров [8]. Особого внимания заслуживают твердые растворы полупроводников II–VI, например $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$ [9], $(CdSe)_x(CdTe)_{1-x}$ [10], $(CdSe)_x(ZnSe)_{1-x}$ [11] и др., свойства которых изменяются в широких диапазонах в зависимости от соотношения составляющих их соединений. Тонкие пленки $Cd_xZn_{1-x}Se$ представляют интерес для разработки фотоэлементов, сверхрешеток и люминофоров [12, 13]; твердый раствор CdSe_xTe_{1-x} широко изучен для фотоэлектрохимического применения.

Широкое применение таких материалов обусловливает необходимость разработки новых методов синтеза полупроводниковых веществ с заданными свойствами. За последние десятилетия CdSe широко изучался и имеется большое количество литературы [6, 14], касающейся методов синтеза и механизма образования CdSe. Однако в настоящее время развитие методов и методик получения функциональных материалов на основе селенидов металлов продолжает оставаться важной темой исследований.

В современных технологиях неорганические материалы, в т. ч. CdSe, часто используются в форме тонких пленок. Газофазные методы получения тонких пленок, такие как вакуумное испарение [15–19], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [6], молекулярно-лучевая эпитаксия [6, 20], синтез ионным пучком [21], импульсное лазерное напыление [6, 22, 23], связаны с большими затратами энергии, а также наличием газообразных отходов. Однако их преимущество заключается в точном управлении роста пленок и возможности получения чистого материала.

Более доступными являются методы синтеза в растворе, например химическое осаждение [6, 14, 15, 24–31], гидротермические методы [6, 32], спрейпиролиз [33, 34], фотохимический синтез [6, 35–37], электрохимическое осаждение [5, 6, 38–40]. Эти методы играют важную роль благодаря своей доступности, возможности осаждения на поверхности большой площади, простоте технологии (использование низких температур и атмосферного давления) и оборудования, низкой стоимости. Использование воды в качестве

растворителя позволяет существенно снизить стоимость процесса получения материалов и уменьшить негативное воздействие на экологию [3].

Несмотря на преимущества указанных методов, электрохимическое осаждение является одним из наиболее эффективных и недорогих способов получения полупроводников. Этот метод хорошо известен для осаждения в промышленном масштабе металлов и сплавов для самого различного применения: от нанесения металлических покрытий на большие поверхности до электронной промышленности [39, 41]. Преимуществами электрохимических методов осаждения являются: простота оборудования и техники исполнения, возможность получения осадков на большой поверхности различной формы, получение осадков высокой чистоты с хорошей адгезией к подложке, контроль степени окисления всех компонентов электролита, высокая скорость осаждения, наличие дополнительных параметров эксперимента и возможность точного контроля процесса осаждения. Контроль толщины, морфологии, состава и других свойств получаемого осадка осуществляется выбором рабочего электрода, состава электролита, потенциала осаждения, времени осаждения.

Возможности электрохимического осаждения полупроводниковых материалов (сплавов, бинарных и тройных соединений), включая CdSe, подтверждены многочисленными публикациями, например [3, 38–40]. Однако более сложный характер электроосаждения многокомпонентных соединений металлов с неметаллами по сравнению с осаждением чистых металлов и сплавов привел к тому, что электрохимические методы не играют существенной роли в разработке материалов [3, 39]. Трудность огромного числа ЭТИХ В электроосаждении CdSe связана с возможным значительным изменением распределения заряда по поверхности рабочего электрода после образования первых слоев вызванного относительно высоким осадка, удельным сопротивлением халькогенидов металлов, что приводит к изменению состава и морфологии, а также подавлению процесса роста пленки [3].

Методом электрохимического осаждения из раствора бинарные полупроводники, в т.ч. селениды металлов, получают в общем случае

совместным восстановлением иона металла и компонента – источника селена при более положительном потенциале, чем равновесный потенциал восстановления металла [3, 5, 14, 38–44], и при значительном избытке иона металла, как правило, в 5-100 раз [43]. Обычно электрохимическое осаждение полупроводников, условий независимо OT пропускания электрического тока через электрохимическую ячейку (статического, динамического или импульсного), проводят в области потенциалов, близкой к равновесному потенциалу осаждения соединения [45–47]. Впервые об электрохимическом осаждении CdSe было сообщено 1968 г. [48], В И 3a последующие десятилетия процесс электроосаждения CdSe при низких потенциалах интенсивно изучался и широко освящался в литературе практически во всех аспектах [3, 40, 44, 49–53].

Селенид кадмия существует в виде двух полиморфных модификаций: кристаллической решеткой кубической структуры с типа сфалерита И термодинамически более устойчивой гексагональной кристаллической структуры типа вюрцита. Переход от кубической модификации в гексагональную происходит при 409 °C [4]. Обычно получаемые осадки CdSe являются поликристаллическими и имеют кубическую или гексагональную структуру с размером кристаллита от 10 до 100 нм и часто содержат примесь элементарного Se⁰ или Cd⁰ [3]. Осадки, электрохимически осажденные из раствора при обычных внешних условиях, как правило, характеризуются низкой степенью кристалличности. Для улучшения кристалличности осаждение также проводят в нагретом от 40 до 80 °C растворе.

Для фотоэлектрохимического применения CdSe электрохимически осаждают в виде тонких пленок [45–47, 51, 54–73], различных наноструктур [52, 60, 49, 73– 81], квантовых точек и наностержней на подложках TiO₂ [70, 75, 82–88], Al₂O₃ [52, 81, 89, 90] и др.

1.2 Термодинамика электроосаждения CdSe

Термодинамика электрохимического осаждения соединений дает представление о природе процесса осаждения и позволяет предсказывать

стабильность и возможные механизмы разрушения соединения в зависимости от состава раствора, потенциала и кислотности среды. Механизм электрохимического осаждения CdSe с термодинамической точки зрения подробно рассмотрен и обсужден в работах [38, 44, 55, 96, 97].

Для описания процесса электроосаждения бинарных полупроводниковых соединений в водном растворе предложено несколько механизмов, большинство из которых основаны на принципе соосаждения компонентов соединения, вызывающего саморегулируемый рост осадка [44], поэтому электрохимическое осаждение селенидов металлов можно рассматривать как осаждение сплава металла И компонента-селенида. Отличительные особенности электрохимического осаждения бинарных полупроводниковых соединений по сравнению С осаждением металлических сплавов исходят ИЗ природы большой неметаллического компонента, а именно разности стандартных электродных потенциалов компонентов соединения (в случае CdSe стандартные электродные потенциалы (1) и (2) [44]), полупроводниковых свойств осаждаемого материала и меняющейся во время осаждения природы осадка [1, 3].

$$E^{\circ}(Cd^{2+}/Cd_{adc}) = -0.4 B \text{ (отн. н. в. э.)}$$
 (1)

$$E^{\circ}(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}_{anc.}) = 0,740 \text{ B} (\text{отн. н. в. э.})$$
 (2)

Примечание - «отн. н. в. э.» - относительно нормального водородного электрода

При электроосаждении химического соединения или твердого раствора важную роль играют равновесные потенциалы компонентов соединения или твердого раствора, стабильность осаждаемого вещества и концентрации (активности) ионов в растворе [38]. Теоретическое описание электрохимического равновесия селенидов металлов в растворе с помощью зависимостей потенциал – pH (диаграмм Пурбе), включающих как химическую, так и электрохимическую термодинамику рассматриваемого процесса, подробно показано в работах [44, 91, 92]. Когда в растворе присутствуют два компонента, с точки зрения электрохимии один из них будет электроположительным по отношению к другому, второй, соответственно, – электроотрицательным [42, 93]. Равновесные электрохимические потенциалы E компонентов A и B бинарного соединения $A_x B_y$ рассчитываются по уравнению Нернста [41]:

$$E_{\rm A} = E_{\rm A}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{\rm A} xm}{a_{\rm A}}$$
(3a)

$$E_{\rm B} = E_{\rm B}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\rm B} yn}{a_{\rm B}},\tag{36}$$

где *Е*^о – стандартный электродный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж·(моль·К)⁻¹;

T – температура;

m и *n* – число электронов, участвующих в процессе осаждения компонентов А и В соответственно;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

а – активность компонента.

Условием одновременного катодного осаждения двух ионов разного сорта является уравнение:

$$E_{\rm A} + \eta^m = E_{\rm B} + \eta^n, \tag{4}$$

где *η* – смещение потенциала осаждения компонента при формировании бинарного соединения.

Совместное электрохимическое осаждение двух компонентов происходит с деполяризацией более электроотрицательного компонента, который будет восстанавливаться при более положительном потенциале, чем его равновесный. В случае Cd и Se, Cd является электроотрицательным, Se – электроположительным элементом. За счет образования химических связей между компонентами и вклада энергии Гиббса (5) образуемого твердого раствора или соединения происходит анодный сдвиг равновесного потенциала осаждения (6):

$$Cd^{2+} + Se + 2\bar{e} = CdSe, \Delta G_{f}^{\circ}(CdSe) = -141,5 \ \kappa \ Дж \cdot \text{моль}^{-1} [94]$$
 (5)

$$E = -\frac{\Delta G_f^{\circ}}{xmF}.$$
(6)

Таким образом, совместное осаждение металлического и неметаллического компонентов начинается при более положительном потенциале по сравнению с равновесным потенциалом восстановления чистого металла на величину $-\Delta G_f^{\circ}/2F = 0.7$ В.

Величина смещения равновесного потенциала осаждения определяет стехиометрию получаемого осадка, поскольку зависит от состава осаждаемого сплава или вещества. Поэтому для получения осадка бинарного соединения стехиометрического состава необходимо строго контролировать поляризующее напряжение. Однако на практике это трудноосуществимо, поскольку за время осаждения, как правило, происходят небольшие отклонения как приложенного потенциала, так и потенциала осаждения.

В основе описания механизма и разработки методик совместного электроосаждения стехиометрических бинарных соединений и сплавов лежит работа Крёгера [95], в которой данный процесс детально рассматривается с термодинамической точки зрения на основании представлений о квазихимическом равновесии (quasi-chemical equilibrium) и применении к нему уравнения Нернста. Ha основании представлений осажление бинарного этих соединения характеризует квазиравновесный потенциал, который определяется следующими факторами: равновесными потенциалами соосаждаемых компонентов, образованием связей при формировании сплава или соединения, концентрацией (активностями) ионов на границе катод – электролит и относительной величиной токов обмена компонентов в осадке.

Согласно классификации Крёгера CdSe относится к первому классу (Class 1) соединений. лля которых разность равновесных потенциалов восстановления больше смещения потенциала осаждения при образовании соединения, и потенциалопределяющими частицами являются частицы более электроотрицательного компонента, т. е. ионы Cd²⁺. Таким образом, при совместном присутствии двух компонентов – металла М и неметалла Х – существует область потенциалов, где происходит образование стехиометричного бинарного соединения МХ. При оптимальных условиях в осадке отсутствует избыток металлического Cd, поскольку не достигается потенциал восстановления Cd^{2+}/Cd^{0} , и избыток селена, поскольку, когда поток компонента селена достаточно мал, он вступает в реакцию только с Cd^{2+} . Большой избыток Cd^{2+} -ионов также способствует образованию CdSe, ускоряя реакцию (5).

В гетерогенных реакциях процессы доставки компонентов к границе раздела играют роль в установлении скорости осаждения [3, 41, 42]. Концентрационные изменения в прикатодной области оказывают влияние на плотность тока, равномерность покрытия, толщину, морфологию и другие свойства осадка. В связи с этим важно обеспечить подходящие условия массопереноса для регулируемого роста осадка заданной стехиометрии. Для этого необходимо выбрать условия для обеспечения подходящей концентрационной и кристаллизационной поляризации, т. е. для существенного вклада медленных стадий: диффузии и поверхностных реакций.

1.3 Кинетика электроосаждения CdSe

Влияние массопереноса. Модель диффузионного слоя при электрохимическом осаждении

Электрохимическое осаждение вещества в растворах электролитов – сложный гетерогенный процесс, идущий на границе раздела электрод – электролит и включающий в себя четыре стадии: диффузия компонентов к поверхности электрода, химическая реакция, электрохимическая реакция

(перенос заряда) и кристаллизация. Соответственно, возможны четыре вида контроля скорости и перенапряжения всего электрохимического процесса. Кинетика процесса электроосаждения рассматривает процессы переноса электрона, влияние адсорбированных частиц, а также процессы кристаллизации и роста пленки, поэтому она играет важную роль при выборе оптимальных условий синтеза вещества.

Механизм электрохимической реакции зависит от области потенциалов. При отклонении потенциала от равновесного происходит увеличение тока: при небольших поляризующих перенапряжениях по линейному закону (рисунок 1 [41], участок 1), затем по экспоненциальному (участок 2). Далее, при большем увеличении потенциала, значение тока не становится бесконечным, а достигает предельного значения (участок 4), поскольку становится зависимым от скорости массопереноса частиц к границе раздела фаз электрод – раствор.

В отличие от металлов и металлических сплавов осаждение полупроводниковых соединений имеет особенности, обусловленные наличием запрещенной зоны И типом электронного перехода. В этой связи катодное осаждение полупроводника *п*-типа более благоприятно, поскольку включает перенос электрона (уравнение (5)). Также имеет значение омический контакт осаждаемого полупроводника с металлической подложкой.



 1 – линейная; 2 – экспоненциальная; 3 – смешанный механизм; 4 – область предельной плотности тока Рисунок 1 – Области зависимости плотность тока – перенапряжение

Единственной стадией, на которую непосредственно оказывает влияние потенциал электрода, является перенос заряда через двойной электрический слой.

Однако перенапряжение электрохимической реакции в чистом виде наблюдается только в том случае, если перенос заряда является медленной стадией и при этом другие стадии таковыми не являются [41].

Константа скорости химической реакции (в растворе или на поверхности электрода) не зависит от потенциала электрода, однако химические реакции могут вносить вклад в суммарное перенапряжение реакции, уменьшая ток.

Массоперенос компонентов к поверхности электрода осуществляется диффузией, миграцией и конвекцией. За время электролиза происходит уменьшение концентрации реагирующего компонента в приэлектродном слое за счет ограниченной скорости подвода вещества из объема раствора, в связи с этим возникает градиент концентрации, который со временем распространяется в глубину раствора (рисунок 2 [41, 42]). Возникающие концентрационные изменения в приэлектродном слое играют важную роль в электрохимических процессах, т. к. оказывает непосредственное влияние на локальную плотность тока, т. е. на скорость реакции и массу получаемого осадка, поскольку вызывает увеличение сопротивления и приводит к возникновению на поверхности катода барьерного слоя с высоким падением напряжения.

В этом нестационарном процессе электролиза концентрация реагирующего компонента является функцией расстояния и времени. Скорость реакции на поверхности электрода определяется потоком ионов к поверхности электрода согласно первому закону Фика [41, 42, 98, 99]:



Рисунок 2 – Диффузионный слой

$$J = -zFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0},\tag{7}$$

где *J* – плотность тока;

z – число электронов;

D – коэффициент диффузии;

 $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$ – производная концентрации *с* по расстоянию *x* на поверхности электрода *x* = 0.

Точное описание функции c = f(x,t) и оценка градиента $(\delta c/\delta t)_{x} = 0$ представляет собой сложную задачу, поэтому для описания концентрационных изменений в диффузионном слое применяются приближения и упрощения [41]. В соответствии с моделью диффузионного слоя Нернста скорость реакции определяется выражением:

$$i = zFD \frac{c_0 - c_{\chi = 0}}{\delta},\tag{8}$$

где *c*₀ – начальная концентрация;

 δ – толщина диффузионного слоя.

Градиент концентрации изменяется во времени и достигает максимального значения, когда все вещество на поверхности электрода полностью прореагирует, т. е. $c_{x = 0} = 0$. Постоянное значение градиента концентрации соответствует стационарной диффузии и предельному диффузионному току:

$$i_{\text{пред.}} = zFD \, \frac{c_0}{\delta} \,. \tag{9}$$

В этом случае скорость всего процесса будет контролироваться скоростью доставки реагирующего компонента к электроду.

Конвективный перенос связан с перемещением вещества вместе с потоком жидкости. Перемешивание раствора является трудноконтролируемым фактором, поскольку толщина диффузионного слоя различна в разных точках электрода, и негативно сказывается на равномерности осаждения. Для получения качественного равномерного осадка необходимо исключить влияние перемешивания раствора, т. е. вклада конвективной диффузии в процесс переноса вещества в приэлектродном слое.

Механизм образования CdSe

Наиболее ранними и хорошо изученными работами по электрохимическому осаждению бинарных полупроводников являются работы по электроосаждению CdSe и CdTe. Для изучения электрохимических свойств, механизма осаждения, влияния потенциала осаждения на плотность тока, структуру и морфологию осадка широко применяется метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) [50–52, 54, 67, 72, 89, 96]. Обширный обзор катодных реакций, их потенциалы и идентификация пиков на ЦВА-кривых на различных электродах в растворах, содержащих частицы Cd^{2+} и H₂SeO₃ (SeO₃²⁻), приведен в работе [53].

Осаждение бинарного соединения CdSe на катоде может быть описано общей реакцией, включающей шестиэлектронный перенос:

$$Cd^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} \rightarrow CdSe + 3H_2O$$
(10)

Предельный ток осаждения CdSe соответствует области диффузии H₂SeO₃ к поверхности рабочего электрода (горизонтальный участок на катодной кривой) и подпотенциального (т. е. при недостижении равновесного потенциала восстановления) осаждения кадмия.

В литературе нет единого мнения о механизме восстановления Se(IV) [3]. На основании вольтамперометрических исследований полагают, что восстановление Se(IV) происходит по двухступенчатой схеме Se(+IV) \rightarrow Se(0) \rightarrow Se(-II) по реакциям (11–14) через четырехэлектронное восстановление до Se(0) (11) и далее до Se(-II) (13) при более отрицательных потенциалах. Таким образом, предложены два основных механизма электроосаждения MSe (I и II):

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Se_{adc.} + 3H_2O$$
 $E^\circ = 0,740 B$ (отн. н. в. э.) [43] (11)

I:
$$\mathbf{Se} + \mathbf{M}^{2+} + 2\bar{\mathbf{e}} \to \mathbf{MSe}$$
 (12)

II: 1)
$$\mathbf{Se} + 2\mathbf{H}^+ + 2\bar{\mathbf{e}} \rightarrow \mathbf{H}_2\mathbf{Se}$$
 (13)

2)
$$H_2Se + M^{2+} \rightarrow MSe + 2H^+$$
 (14)

Примечание – здесь и далее в уравнениях реакций полужирным шрифтом указаны вещества в твердом состоянии

Однако некоторые авторы полагают, что наряду с четырехэлектронным имеет место конкурирующая реакция прямого шестиэлектронного восстановления Se(IV) (15) при более положительных потенциалах и реакция $H_2Se\ c\ Cd^{2+}$ на поверхности катода (14), индуцирующая восстановление Cd^{2+} при более положительном потенциале за счет образования CdSe [38]:

III: 1)
$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow H_2Se + 3H_2O_E^\circ = 0,360 \text{ B} (OTH. H. B. 3.) [43]$$
 (15)
2) $H_2Se + M^{2+} \rightarrow MSe + 2H^+$ (14)

В работе [44] на примере ZnSe авторы предлагают смешанный механизм образования MSe в зависимости от области электродного потенциала. При потенциалах E > -600 мB (отн. н. к. э. – относительно насыщенного каломельного электрода) реализуется механизм I по реакциям (11) и (12), а в более отрицательной области при E > -870 мB (отн. н. к. э.) – механизм II по реакциям (15) и (14). При этом в области потенциалов отрицательнее –800 мB начинается восстановление водорода из воды:

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
(16)

Увеличение при этом плотности тока и образование пузырьков газа на поверхности катода негативно отражается на морфологии осадка. Осадки CdSe получаются рыхлыми, со слабой адгезией к подложке, могут содержать фазу элементарного Cd⁰ (на рентгенограмме наряду с фазой CdSe появляется пик

металлического Cd [51]). Для получения более равномерных, плотных и гладких осадков осаждение проводят при менее отрицательных катодных потенциалах.

Поскольку для синтеза берется большой избыток ионов металла, электрохимическое осаждение CdSe обычно характеризуется диффузионным контролем находящейся в недостатке H_2SeO_3 к поверхности катода: величина предельного диффузионного тока прямо пропорциональна концентрации компонента селена в растворе и не зависит от концентрации Cd²⁺.

При этом экспериментальные данные указывают также на частичный вклад медленной поверхностной стадии, практически не зависящей от приложенного потенциала и связанной с адсорбцией, поверхностной диффузией и внедрением атомов в узлы кристаллической решетки растущего осадка. Считается, что избыток ионов Cd²⁺ на границе раздела фаз вносит вклад в скорость определяющую наряду с диффузией, обуславливая стадию медленные поверхностные процессы роста кристалла. Медленная группировка в твердой фазе при электролизе в условиях диффузионного контроля ионов селена приводит к формированию поликристаллической стехиометричной пленки CdSe [3]. В реальных процессах стадия зародышеобразования не является самой медленной, и скорость электроосаждения зависит от диффузии ионов к поверхности электрода, скорости разряда ионов, поверхностной диффузией разрядившегося иона или стадией встраивания адиона в кристаллическую решетку [98].

Электрохимическое осаждение халькогенидов металлов обычно проводят на металлические подложки (Ni, Pt, Au, Ag, Cu, Ti, сталь), а также на стекло, [3]. покрытое оксидом ИЛИ индия-олово (ITO) Преимущество олова использования меди в качестве подложки заключается в более высоком перенапряжении выделения водорода по сравнению с другими металлами, например золотом, что повышает эффективность электролиза и устраняет негативное влияние на морфологию осадка. Также скорость осаждения на меди выше, чем на золоте [50]. Осаждение на меди характеризуется лучшей адгезией осаждаемых пленок селенидов металлов за счет формирования промежуточного слоя Cu₂Se:

$$2Cu + H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Cu_2Se\downarrow + 3H_2O$$
(17)

При этом гетерогенный слой Cu₂Se впоследствии может иметь значение в фотоэлектрохимических процессах с использованием получаемых материалов. Медь в качестве подложки инициирует и способствует осаждению селенидов металлов – осаждение может происходить без приложения напряжения, например, при повышенной температуре электролита.

Использование титана в качестве подложки осложнено необходимостью подготовки его поверхности перед осаждением химическим травлением для удаления поверхностного оксидного слоя и связанной с этим проблемой воспроизведения поверхности. Однако по литературным данным осадки CdSe, полученные на Ti, показывают лучшие результаты в фотоэлектрохимических исследованиях по сравнению с образцами, полученными на Ni подложке.

Поверхностные состояния нанокристаллов могут оказывать влияние на оптические свойства электронных дефектов, вследствие И дырочных выступающих в качестве центров захвата и низкой энергии экситонного перехода. Высокое отношение площади поверхности к объему нанокристаллов обусловливает значительное влияние состояний поверхностных центров захвата зарядов на оптические и электронные свойства получаемого вещества. В работе [100] показано, что в некоторых случаях микрокристаллические и пористые CdSe лучшие фотоэлектрохимической осалки показывали результаты эффективности, чем крупнокристаллические. Авторы связывают это с особым переносом зарядов в полученных наноструктурированных материалах. На морфологию поверхности и фотокаталитическую активность кроме состава электролита и стехиометрии также влияют температура электролита, потенциал и время осаждения, подложка и последующая обработка (обжиг, травление).

В работе [15] изучалось влияние оптического поглощения тонкой пленкой СdSe в зависимости от ее толщины. С увеличением толщины пленки от 50 до 450 нм происходило увеличение поглощения оптической плотности и сужения «хвоста» кривой поглощения. Показано, что квантово-размерный эффект за счет

«захвата» носителей заряда наноразмерными пленками и наличие натяжения из-за оборванных на границе раздела связей способствуют красному смещению оптического поглощения.

*Образование элементарного Se*⁰

На практике, при электроосаждении в условиях постоянного напряжения скорость роста пленки со временем уменьшается вместе с падением катодного тока до нуля из-за увеличения толщины слоя концентрационного изменения и уменьшения градиента концентрации. Наряду с низкой скоростью осаждения электрохимический синтез бинарных соединений осложнен побочными реакциями и одновременным формированием элементарных фаз одного из компонентов. В случае CdSe склонность к накоплению в осадке имеет селен из-за достаточно большого количества участвующих в реакции электронов и наличия промежуточных состояний многоступенчатого процесса осаждения.

Образовавшийся в результате последовательного восстановления H_2SeO_3 по реакциям (11), (13), (15) при более отрицательных потенциалах $H_2Se_{(aкв.)}$, кроме основной реакции (14), в кислой среде также может быстро реагировать по химической реакции конпропорционирования с H_2SeO_3 (18) с образованием коллоидных частиц Se⁰ вблизи поверхности электрода. Также, H_2SeO_3 может окислять селен из фазы CdSe (19).

$$H_2 SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Se + 3H_2O$$
(11)

II:
$$\mathbf{Se} + 2\mathbf{H}^+ + 2\bar{\mathbf{e}} \to \mathbf{H}_2\mathbf{Se}$$
 (13)

III:
$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow H_2Se + 3H_2O$$

 $H_2Se + H_2SeO_3 \rightarrow 3Se + 3H_2O - химическая реакция вблизи$ (18) поверхности электрода

(15)

$$2CdSe + H_2SeO_3 + 4H^+ \rightarrow 2Cd^{2+} + 3Se + 3H_2O$$
⁽¹⁹⁾

Формируемая вместе с бинарным соединением аморфная фаза Se⁰ оказывает пассивирующее действие на поверхность электрода, значительно уменьшая ток и препятствуя дальнейшему росту осадка селенида металла [51, 101, 102]. Также, по

мнению многих авторов, наличие аморфного селена существенно снижает фотолюминесцентные свойства CdSe, поэтому образование Se⁰ рассматривается как нежелательная побочная реакция при синтезе CdSe.

Как видно из уравнений реакций (18) и (19), реакцию образования свободного селена и растворения CdSe можно подавить за счет уменьшения концентрации H₂SeO₃. Образующиеся Se и H₂Se реагируют с избытком кадмия с образованием CdSe вследствие большой отрицательной энергии Гиббса образования ΔG_f° (CdSe). Обеднение приэлектродного слоя H₂SeO₃ препятствует дальнейшему образованию элементарного Se⁰ [52].

Преимущественное осаждение селена не может быть объяснено различной скоростью доставки Cd^{2+} и H_2SeO_3 к поверхности катода, т. к. их коэффициенты диффузии очень близки: $(5,6-8,0)\cdot10^{-6}$ см²·c⁻¹ и $5,6\cdot10^{-6}$ см²·c⁻¹ соответственно, в то время как для получения стехиометричного осадка необходим минимум пятикратный избыток ионов Cd^{2+} [53]. Считается, что основным параметром, влияющим на стехиометрию электроосаждаемых пленок, является состав электролита. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии сложной взаимосвязи параметров – потенциала осаждения CdSe и концентрации компонентов – на стехиометрию осадка CdSe [50].

Механизм реакции, объясняющий необходимость избытка ионов Cd²⁺ для получения стехиометричного осадка, предложен в работе [97]:

$$3\mathrm{Cd}^{2+} + 6\mathrm{e}^{-} \to 3\mathrm{Cd} \tag{20}$$

$$3\mathbf{Cd} + \mathbf{SeO}_3^{2-} + 6\mathbf{H}^+ \rightarrow \mathbf{CdSe} + 3\mathbf{H}_2\mathbf{O} + 2\mathbf{Cd}^{2+}$$
(21)

Механизм включает реакцию восстановления кадмия с последующей химической реакцией окисления селенит-ионом, для которой требуется три катиона Cd^{2+} на один SeO_3^{2-} -анион.

Также для подавления реакции (18) используют соединения селена в более низкой степени окисления, например селеносульфат-ион в водном щелочном

растворе, поскольку ионы $SeSO_3^{2-}$ не окисляют Se^{2-} , а возможно образующийся элементарный селен будет растворяться в присутствии избытка, образуя селеносульфат.

Предложенные механизмы формирования селенидов металлов в щелочной среде отличаются стадией электрохимической реакции, которой может быть восстановление селеносульфат-иона (22), вызывающее осаждение металла (23), или электрохимическое восстановление свободных ионов металла (24) и последующая реакция с адсорбированными на поверхности катода SeSO₃^{2–}-ионами (25) [3, 25]:

$$SeSO_3^{2-} + 2\bar{e} \to Se^{2-} + SO_3^{2-}$$
 (22)

$$M^{2+} + Se^{2-} \to MSe \tag{23}$$

$$M^{2+} + \bar{e} \to M \tag{24}$$

$$M^{2+} + [SeSO_3^{2-}]_{adc.} \rightleftharpoons MSe + SO_3^{2-}$$
(25)

В щелочной среде образование MSe по суммарной реакции (26) также идет по химической реакции (23) через образование активного HSe⁻-иона (27), являющегося источником Se²⁻ (28):

$$Cd(EDTA)_n^{2+} + SeSO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow CdSe + nEDTA + SO_4^{2-} + H_2O$$
(26)

 $SeSO_3^{2-} + OH^- \rightleftharpoons HSe^- + SO_4^{2-}$ (27)

$$HSe^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons Se^{2-} + H_2O \tag{28}$$

$$Cd^{2+} + Se^{2-} \to CdSe \tag{23}$$

Образование осадка происходит при превышении произведения растворимости CdSe. Избыток комплексообразователя (этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), нитрилоацетата и др.) используют для контроля концентрации свободных ионов металла и предотвращения протекания побочных реакций образования осадка гидроксида металла, сульфитов и сульфатов. Проведение электроосаждения в неводных апротонных электролитах также позволяет избегать побочных реакций, связанных с образованием водорода и промежуточных соединений халькогенид-иона. Электроосаждением из неводных электролитов успешно получены многие бинарные сульфиды и CdSe [56, 58, 63, 64, 81]. Однако осаждение в данных условиях осложнено возможным образованием металлической фазы, вызванным высокими парциальными токами восстановления иона металла. Для улучшения стехиометрии используют импульсную подачу тока или напряжения.

Обработка электрохимически осажденного CdSe

Ключевую роль в получении качественных осадков играют условия осаждения, при которых достигаются оптимальные свойства пленки. Поскольку процесс электрохимического синтеза CdSe в водном растворе при обычных условиях осложнен образованием элементарных фаз компонентов и низким качеством осадка, для получения качественного осадка требуется синтез при повышенной температуре и/или последующая обработка образца. Для удаления избытка какого-либо компонента, чаще фазы аморфного селена, и улучшения кристалличности полученные в результате осаждения осадки отжигают при температуре 350-400 °C, при этом происходит фазовый переход CdSe в более устойчивую гексагональную модификацию. Таким образом, процесс приготовления функционального материала включает две взаимосвязанные стадии: электроосаждение исходного слоя и его последующий обжиг или тепловая обработка. В этой связи, существенной задачей является сокращение числа стадий подготовки функциональных материалов путем придания желаемых свойств на этапе синтеза.

Учет вклада энергии Гиббса образования соединения дает возможность сокращения числа стадий получения качественных материалов за счет выбора оптимальных условий осаждения и отсутствия необходимости дополнительной обработки. Это позволяет не только снизить стоимость получения материала, но и проводить синтез с использованием нестойких веществ в качестве подложки, а

также органических веществ, не устойчивых к действию высоких температур, для увеличения функциональности материалов [39].

1.4 Методики электрохимического осаждения CdSe

Механизм электрохимического осаждения бинарного соединения зависит от конкретных условий эксперимента, т. к. определяется природой осаждаемых веществ, электролита, комплексообразователей и подложки, pH раствора, потенциалом и толщиной пленки. С другой стороны, состав раствора и поверхностные свойства подложки оказывают влияние на смещение равновесного потенциала осаждения. Поэтому выбор оптимальных условий получения качественного стехиометричного осадка CdSe представляет собой комплексную задачу.

В литературе имеются обзоры методов электрохимического синтеза CdSe, включающие статический режим осаждения (потенциостатический, гальваностатический), потенциодинамический режим, последовательное осаждение слоев элементов тонкой пленки методом ЦВА, импульсный, а также при одновременном воздействии различных полей.

Осаждение CdSe часто проводят в кислой среде при высоком молярном соотношении компонентов $[Cd^{2+}]:[H_2SeO_3]$ в исходном растворе. В качестве источника ионов Cd²⁺ используют различные его соли, чаще всего CdSO₄, источника селена – соединения SeO₂, H₂SeO₃, Na₂SeSO₃ и др. [1, 3]. В качестве фонового электролита обычно используют разбавленный раствор кислоты с тем же анионом, что и соль кадмия.

Метод электрохимического осаждения CdSe из кислого раствора, содержащего CdSO₄ и SeO₃, на Ті подложку впервые был описан в работе [2]. Электрохимическое осаждение CdSe селенитных растворах в кислой среде описано в работах и обзорах [1, 5, 38–41, 45, 47, 50, 54, 55, 57, 59–61, 65, 66, 68, 69, 71–73, 77, 78, 85, 86, 89, 90, 103–111].

В щелочной среде [25, 112] используют селеносульфат- и селеноцианатионы (SeSO₃²⁻, SeCN⁻) и комплексы Cd²⁺ с ЭДТА, NH₃ или нитрилоацетатом. В работе [112] подробно рассмотрена термодинамика осаждения CdSe в щелочной среде из раствора, содержащего NH₃, (NH₃)SO₃, селеносульфат-ионы и комплекс кадмия с ЭДТА на подложки Pt, Au, Ti, Si и C, обсуждена модель нуклеации и кинетики роста осадка.

В неводных средах [56, 58, 63, 64, 81] в качестве исходных реагентов для осаждения используют элементарный селен, селенид трибутилфосфина и SeO₂ в этиленгликоле, диэтиленгликоле или пропиленкарбонате и растворы ацетата кадмия и ЭДТА. В качестве растворителей используют также диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФ).

Показано влияние добавок органических веществ на потенциостатическое осаждение CdSe. Добавки органических поверхностно-активных веществ в раствор осаждения вносят вклад в морфологию поверхности осадка CdSe, чем оказывают значительное влияние на фотоэлектрохимическую эффективность получаемого материала [109]. Производные мононатриевой соли *L*-глутаминовой кислоты и хлорида холина во время осаждения встраиваются в структуру CdSe, приводя к формированию гибридной полупроводниковой системы [61]. Эти производные могут формировать дефекты в осадке CdSe, по-разному влияя на фотопроводность. Показано положительное влияние глутамата натрия на эффективность полученного CdSe в процессе преобразования солнечной энергии. Лаурилсульфат натрия увеличивает перенапряжение осаждения CdSe, т. е. замедляет процесс его осаждения [67]. Глюконат натрия не оказывает существенного влияния на процесс осаждения.

Проблему образования избытка элементарного селена в процессе электроосаждения CdSe из селенитного раствора в кислой среде предложено устранять путем последовательного нанесения слоев CdSe разверткой потенциала между заданными значениями, с числом циклов, соответствующим заданному времени осаждения [30, 53, 70]. Концентрация SeO₂ выбирается таким образом,

чтобы предельный диффузионный ток восстановления H₂SeO₃ соответствовал определенной скорости осаждения CdSe. При достижении потенциала -0,80 В (отн. н. к. э.) происходит активное осаждение избытка металлического кадмия, который затем легко растворяется при развертке потенциала в анодную сторону. Образовавшийся CdSe при этом не растворяется, поскольку термодинамически и кинетически достаточно стабилен. Термодинамической стабильностью также объясняется предположение о том, что осаждаемый свободный селен реагирует с избытком кадмия с образованием CdSe, препятствуя таким образом накоплению свободной фазы элемента в пленке. В результате за один цикл осаждается стехиометричный монослой CdSe. При повторении циклов осаждения CdSe послойно выстраивается на поверхности электрода. Полученный осадок имеет близкий стехиометрическому Se:Cd = 1.03.очень к состав Хроноамперометрические измерения показали, что во время осаждения величина тока остается практически постоянной.

Изучалось влияние числа циклов осаждения на оптические, электрофизические и фотоэлектрохимические свойства тонких пленок CdSe [46]. Оптимальными свойствами обладали образцы, полученные при циклической развертке потенциала от 0 до -1,0 В со скоростью 500 мВ·с⁻¹ за 200–250 циклов на стеклянной подложке, покрытой оксидом олова, допированным фтором (FTO).

Метод ЦВА также используется для получения стехиометричных наностержней CdSe на металлических подложках, покрытых слоем анодированного алюминия [52] и титана [87, 88]. Структура нанотрубок способствует распространению кинетическому разделению И фотогенерированных Меньшее CdSe зарядов. количество осажденного способствует более эффективному переносу электронов в TiO_2 , несмотря на менее интенсивное поглощение света по сравнению с образцами С бо́льшим количеством осажденного CdSe [87].

Для уменьшения пористости осадка CdSe из-за избытка аморфного селена, который пассивирует поверхность электрода, и для увеличения размера зерен в работе [103] предложена методика синтеза путем последовательного проведения

электроосаждения, обжига и подрастворения осадка *in situ* наложением небольшого анодного потенциала перед очередным циклом катодного осаждения.

В работе [71] предложена методика двухстадийного осаждения CdSe на Ni подложку методом ионного наслаивания (SILAR, Successive Ionic Layer Adsorbtion and Reaction – последовательная адсорбция ионов по слоям и реакция). Сначала гальваностатически осаждают кадмий, который затем высушивают в потоке аргона. Полученную подложку погружают в раствор SeO₂ (pH 2), затем отжигают полученную тонкую пленку CdSe. Полученная пленка CdSe проявляет фотоэлектрохимическую активность.

1.5 Импульсное электрохимическое осаждение полупроводников

Использование импульсной подачи поляризующего напряжения позволяет решать проблемы традиционного электроосаждения полупроводников, связанные с низкой скоростью осаждения. Главным преимуществом импульсного режима электролиза является наличие дополнительных независимых параметров эксперимента – длительности и частоты импульса, – позволяющих управлять условиями массопереноса и кристаллизации при неизменном составе раствора осаждения [113]. Импульсный режим электрохимического осаждения способствует получению более качественных осадков без трещин и тонких пленок с мелкозернистой микроструктурой и малой пористостью, желаемой толщины и фазового состава, с улучшенными морфологическими и структурными свойствами и рабочими характеристиками [114–116].

Импульсные методы осаждения успешно применяются для гальваностатического нанесения металлических покрытий, отличающиеся низкой пористостью, равномерностью по составу и толщине, чистотой осадка и хорошей адгезией к материалу подложки. Также, при осаждении в импульсном режиме минимизируется краевой эффект [117]. Однако импульсное электроосаждение сплавов и бинарных соединений представляет более сложную задачу и остается недостаточно изученным [3]. В литературе имеется немного работ, посвященных применению импульсного электрохимического осаждения для синтеза полупроводниковых веществ и соединений, например бинарных полупроводников [114, 116], в частности CdSe [68, 105, 117–119,] и ZnSe [113, 120].

При импульсном электроосаждении на электрод накладывается импульс напряжения или пропускается импульс тока заданной длительности. Импульсный ток можно рассматривать как прерываемый постоянный ток электроосаждения. За счет сокращения времени воздействия в импульсном режиме происходит увеличение и поддерживание на высоком уровне плотности тока И, следовательно, скорости осаждения. Это позволяет сократить время осаждения полупроводника более В бинарного чем два раза ПО сравнению С потенциостатическим осаждением [113]. Основными параметрами импульсного режима электроосаждения являются длительность и частота импульса, которые влияют на морфологические свойства, размер зерен, кристаллическую структуру, толщину и стехиометрию осадков бинарных полупроводников II-VI, III-V и [114], определяя, конечном счете, функциональные свойства других В получаемого материала.

Длительность импульса напряжения или тока оказывает влияние на массоперенос в приэлектродном пространстве через влияние на предельную плотность тока: с увеличением длительности импульса предельная плотность тока уменьшается. На практике используют коэффициент заполнения от 5 до 50 %, длительность импульса – порядка от микро- до миллисекунд. При коэффициенте заполнения более 30–50 % импульсный режим осаждения приближается к условиям осаждения на непрерывном токе [114].

Изменение коэффициента заполнения влияет на размер зерен и массу осадка, а значит на ширину и интенсивность дифракционного пика. Уменьшение коэффициента заполнения импульса, как правило, приводит к уменьшению интенсивности дифракционного пика и размера кристаллита, что показано во многих работах, например [117]. Однако такая зависимость имеет предел, когда на осаждение начинают оказывать влияние процессы, происходящие во время паузы между импульсами.

Однако при определенных условиях наблюдается положительное влияние уменьшения коэффициента заполнения импульса тока. В работе [105] проводили импульсное электрохимическое осаждение CdSe из неводного раствора с пятикратным избытком ионов Cd²⁺ при длительности импульса тока 1 с и паузы от 1 до 15 с при нагревании до 100 °C. С уменьшением коэффициента заполнения наблюдалось увеличение интенсивности основного рентгеновского пика CdSe (002), что авторы связывают с положительным влиянием увеличения паузы между импульсами на нуклеацию и кристаллизацию осадка, т. к. с увеличением паузы у частиц достаточно времени для «высаживания» в центрах зародышеобразования до того, как за время следующего импульса поверхности катода достигнут новые частицы.

Зa счет прерывания тока И восстановления равновесия y поверхности электрода толщина «пульсирующего» слоя, В котором изменение концентрации, происходит значительно меньше диффузионного слоя при непрерывном токе и зависит от длительности импульса (рисунок 3 [114]). При периодическом выключении напряжения происходит разрядка приэлектродного слоя, ЧТО облегчает доставку ионов из глубины раствора к поверхности электрода. Также, при таком воздействии изменяются процессы адсорбции/десорбции на границе электрод – электролит во время паузы,



Рисунок 3 – Схематичное изображение диффузионного слоя при пропускании пульсирующего тока через раствор электролита

что дает возможность осуществлять контроль структуры получаемых осадков.

Высокие значения плотности тока при импульсном осаждении обеспечивают большую численность адатомов на поверхности электрода по сравнению с условиями при потенцио- или гальваностатическом осаждении. Большое число адатомов И высокие перенапряжения на поверхности способствуют увеличению скорости зародышеобразования и появлению новых центров нуклеации и роста кристаллитов, следовательно, получению равномерной мелкозернистой структуры осадка. Кристаллиты малых размеров могут быть получены при увеличении плотности тока осаждения. Добиться улучшения кристалличности можно также меняя полярность импульса за время паузы [105]. Для получения плотного недендритного осадка плотность тока не должна достигать предельного значения, поэтому импульс должен быть достаточно коротким. При импульсном воздействии возможно получение однородных осадков и при предельном токе, если «пульсирующий» диффузионный слой очень мал.

Выбор условий импульсного осаждения требует тщательного планирования эксперимента и проведения предварительных исследований, т. к. он осложнен учетом взаимосвязи многих параметров: электрических, гидродинамических, геометрических, а также состава электролита [114]. Поскольку импульсный режим влияет на лимитирующую стадию электроосаждения, для предсказания состава осадка (стехиометрии) кинетическая модель импульсного электрохимического процесса усложняется по сравнению с процессами, происходящими в стационарных условиях.

Для компьютерного моделирования электрохимического осаждения CdTe при импульсной подаче тока на вращающийся дисковый электрод авторы [121, 122] кроме термодинамики процесса учитывали конвективную диффузию частиц в электролите, а также использовали уравнение Батлера – Фольмера для стадии разряда. Рассчитанные с использованием представленной модели нестационарные зависимости ток – потенциал, профили концентраций ионов и состав осадка хорошо согласовывались с экспериментальными данными.
При импульсном режиме осаждения получаемый осадок CdSe чаще всего имеет метастабильную кубическую кристаллическую структуру с преимущественным ростом вдоль грани (111) [68]. Также, тонкие пленки CdSe, полученные при импульсном изменении тока, проявляют более высокую фотоэлектрохимическую эффективность по сравнению с пленками, полученными на постоянном токе.

В работе [117] импульсное электроосаждение CdSe с длительностью импульса 1 с проводили в растворе, содержащем 50–500-кратный избыток Cd²⁺ по сравнению с концентрацией SeO₂. Во всех случаях осадки получались с избытком кадмия, в отличие от потенциостатического осаждения, когда при осаждении из раствора с бо́льшим содержанием ионов Cd²⁺ в осадках присутствует избыток селена. Полученные образцы проявляли фотоэлектрохимическую активность только после обжига. Образцы, полученные на Ti, показали лучшие результаты в исследованиях фотоэлектрохимической эффективности по сравнению с осадками на подложках Мо, Au и нержавеющей стали.

При осаждении наностержней CdSe в порах анодированного Al_2O_3 в ДМСО переменный ток применяли для преодоления диэлектрического барьерного слоя на границе Al/Al_2O_3 , препятствующего течению постоянного тока [81]. Несмотря на то, что осаждение проводили при нагревании до 180 °C, осадок получался аморфным, поэтому был необходим последующий обжиг для улучшения кристалличности. Исследование фотолюминесценции указало на полидисперсную структуру полученных осадков и высокую концентрацию дефектов. После обжига наблюдалось тушение фотолюминесценции, что авторы связывают с увеличением размера зерна и уменьшением влияния квантово-размерных эффектов.

1.6 Воздействие короткими высоковольтными импульсами

Высокое напряжение и импульсные условия электролиза перспективно использовать для получения новых материалов и придания им новых свойств [123]. Использование коротких (10⁻⁵–10⁻³ с) высоковольтных (10² В) импульсов

создает новые условия для электрохимического синтеза благодаря большой энергии, возникающей в тонком слое раствора у поверхности электрода в течение короткого промежутка времени. Такие высокоэнергетические условия позволяют решить проблемы электрохимического осаждения полупроводников в области небольших перенапряжений поляризующего потенциала, а именно значительно увеличить скорость осаждения, упростить контроль состава получаемого осадка (стехиометричность), получать качественные осадки при обычных внешних условиях без проведения последующей обработки. Варьирование условий осаждения дает возможность точного управления составом бинарного соединения, а строгий контроль толщины осаждаемого слоя делает возможным получение равномерных по составу и толщине пленок на поверхности сложной формы [123, 124].

Способ импульсного высоковольтного воздействия на электрод в растворе электролита разработан А. И. Мамаевым в 1994 г. [125]. Воздействие импульсным током большой плотности находит возрастающее применение и широко известно, например, для реализации процессов микродугового оксидирования металлов и сплавов, т. е. для анодных электрохимических реакций. Однако возможности применения высоковольтного импульсного воздействия для катодных процессов в литературе практически не описаны. Импульсные катодные токи большой применение для легирования, упрочнения плотности находят сталей и стерилизации медицинских инструментов [123]. Механизмы окислительновосстановительных гетерогенных реакций и катодные процессы осаждения веществ и твердых растворов под действием высоких поляризующих напряжений и больших плотностей тока остаются пока неисследованной и неразработанной областью электрохимии. Также, имеется ограниченное количество источников, касающихся теоретического описания процессов массопереноса в подобных условиях [126].

Воздействие высоковольтными импульсами на электродную систему создает нестационарные условия и открывает новые возможности для электрохимического синтеза многокомпонентных веществ. В этих условиях

38

потоки веществ отличаются от потоков в области равновесного потенциала реакции при непрерывном токе и не могут быть описаны стационарной диффузионной кинетикой, поэтому теоретическое описание электрохимических процессов при высоковольтном импульсном напряжении является ключевой задачей разработки нового метода высокоэнергетического синтеза веществ и твердых растворов.

Для изучения электрохимических процессов, протекающих в высокоэнергетических условиях, и оценки физико-химических параметров может быть применено математическое моделирование [114, 123, 124, 127] – процесс нахождения подходящего описания реального объекта или системы с некоторой степенью точности [41]. При этом компьютерное моделирование помогает визуализировать решение поставленной задачи. За последние годы для описания электрохимических импульсных методов широко применяются и продолжают развиваться методы численного моделирования, в которых используются общие подходы к решению электрохимических задач, касающихся механизма реакции и геометрии электрода [41, 115].

Анализ литературных данных показал, что потенциостатическое осаждение является перспективным методом получения халькогенидов металлов, однако изсложной взаимосвязи параметров существует проблема нахождения 3a оптимальных условий для синтеза качественных осадков. Таким образом, разработка нового метода синтеза бинарных полупроводниковых соединений при высоковольтном импульсном воздействии направлена на решение проблем, связанных с низкой скоростью осаждения и низким качеством получаемых осадков, вызванных отклонением потенциала осаждения при изменении условий осаждения и изменением механизма реакции при изменении поляризующего напряжения. При ключевой частью разработки ЭТОМ метода высокоэнергетического синтеза бинарных соединений является математическое моделирование нестационарных гетерогенных физико-химических процессов при катодном осаждении.

Глава 2. Теоретическая часть

Для разработки метода высокоэнергетического электрохимического синтеза бинарного соединения CdSe теоретически рассмотрены физико-химические процессы, протекающие в приэлектродном слое электролита при потенциостатическом и высоковольтном импульсном осаждении CdSe в водном растворе в кислой среде.

2.1 Термодинамический расчет совместного электрохимического осаждения кадмия и селена

Для выбора предварительных условий электрохимическое осаждение CdSe в водном растворе рассмотрено с термодинамической точки зрения. Проведен расчет изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ и стандартных равновесных потенциалов $E_{pabh.}^{\circ}$ потенциалопределяющих реакций образования CdSe по уравнению Нернста (29) [93] на основании данных для индивидуальных веществ Cd и Se и возможных электрохимических реакций с участием CdSe в водном растворе в зависимости от потенциала и кислотности среды [128].

$$E = E_{\text{равн.}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b},$$
(29)

где *E* – равновесный потенциал электрохимической реакции образования бинарного соединения;

E[°]_{равн.} – стандартный равновесный потенциал электрохимической реакции образования бинарного соединения, определяемый выражением:

$$E_{\text{равн.}}^{\circ} = -\frac{\Delta G_{\text{р-ции}}}{zF},\tag{30}$$

где $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ – изменение стандартной энергии Гиббса электрохимической реакции;

[Ox], [Red] – равновесные концентрации окисленных и восстановленных форм соответственно;

a, *b* – коэффициенты перед соответствующими частицами Ох и Red в уравнениях реакций.

В отличие от уравнений Нернста (3а) и (3б), записанных для компонентов бинарного соединения – индивидуальных веществ, уравнение (29) выражает равновесный потенциал их совместного восстановления с образованием бинарного соединения CdSe. В уравнение (29) входит величина стандартного равновесного потенциала электрохимической реакции образования бинарного соединения (30), выражение для которой похоже на выражение для анодного сдвига при образовании бинарного соединения (6). Однако стандартный равновесный потенциал $E_{\text{равн.}}^{\circ}$ рассчитывается для <u>ряда</u> возможных в растворе реакций образования соединения в зависимости от потенциала и рН раствора, каждая из которых характеризуется $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ образования (разложения) бинарного соединения CdSe, а не стандартной энергией Гиббса образования $\Delta G_f^{\circ}(\text{CdSe})$ бинарного соединения из простых веществ, как в уравнении (6). Проведенный образом термодинамический расчет дает более полную таким картину протекающих в растворе реакций и их вклад в равновесный потенциал осаждения бинарного соединения CdSe.

Селен проявляет электрохимическую активность в состояниях Se²⁻ и Se⁴⁺, которым в зависимости от pH и потенциала раствора соответствуют соединения H₂Se, HSe⁻, Se²⁻, SeO₃²⁻, HSeO₃⁻ и H₂SeO₃. Кадмий может присутствовать в растворе в формах Cd⁰, Cd²⁺ и Cd(OH)₂. Термодинамические данные для расчета $\Delta G_{p-ции}^{\circ}$ потенциал определяющих реакций приведены в таблице 1 [94, 129].

Частица	$\Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{f}}^{^{\mathrm{o}}}$	Частица	$\Delta m{G}_{m{f}}^{\circ}$		
Cd ²⁺	-77,655	SeO ₃ ²⁻	-507,519		
Cd(OH) ₂	-439,32	HSeO ₃	-512,54		
H ₂ Se	23,012	H_2SeO_3	-507,52		
HSe ⁻	17,572	H ₂ O	-237,245		
CdSe	-141,5	H^+	0		

Таблица 1 – Энергия Гиббса образования для частиц в водном растворе

Расчет термодинамических параметров потенциалопределяющих реакций проводился для системы CdSe – H_2O , в которой отсутствуют какие-либо окислители, восстановители и комплексообразующие добавки, для определенных концентраций растворимых частиц. Рассчитанные значения стандартных равновесных электродных потенциалов $E_{\text{равн.}}^{\circ}$ осаждения CdSe и уравнения равновесных электродных потенциалов E для возможных потенциалопределяющих реакций в системе CdSe – H_2O приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Стандартные равновесные электродные потенциалы реакций в системе Cd – Se – H_2O при 25 °C

№	рН	Потенциал определяющая реакция	∆ <i>G</i> ° _{р−ции} , кДж•моль ⁻¹	Е ° _{равн.} , эВ
1	0÷2,9	$Cd^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 3H_2O$	-268,05	0,46
2	2,9÷8,4	$Cd^{2+} + HSeO_3^- + 5H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 3H_2O$	-262,72	0,45
3	7,0÷8,4	$Cd(OH)_2 + HSeO_3^- + 7H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 5H_2O$	-375,87	0,65
4	8,4÷14	$Cd(OH)_2 + SeO_3^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 5H_2O$	-380,89	0,66
5	0÷4	$CdSe + 2H^+ + 2\bar{e} = Cd + H_2Se$	164,51	-0,85
6	4 ÷14	$CdSe + H^+ + 2\bar{e} = Cd + HSe^-$	159,07	-0,82
7	—	$Cd^{2+} + Se + 2\bar{e} = CdSe$	-63,84	0,33

N⁰	рН	Уравнение
1	0÷2,9	$E = 0.46 + 0.01 \log[Cd^{2+}] - 0.04 \text{pH}$
2	2,9÷8,4	$E = 0.45 + 0.01 \log[Cd^{2+}] + 0.01 \log[HSeO_3^{-}] - 0.05 pH$
3	7,0÷8,4	$E = 0.65 + 0.01 \log[\text{HSeO}_3^-] - 0.07 \text{pH}$
4	8,4÷14	$E = 0,66 + 0,01 \log[SeO_3^{2-}] - 0,08 pH$
5	0÷4	E = -0,85 - 0,06pH
6	4 ÷14	$E = -0.82 - 0.03 \text{lg}[\text{HSe}^-] - 0.03 \text{pH}$
7	_	$E = 0.33 + 0.03 \log [Cd^{2+}]$

Таблица 3 – Равновесные электродные потенциалы реакций в системе Cd – Se – H₂O при 25 °C

Как видно из уравнений в таблице 3, равновесные электродные потенциалы рассмотренных реакций линейно зависят от pH раствора, а также от концентрации растворимых частиц, которая входит в константу *b* линейного уравнения y = kx + b. На рисунке 4 представлена зависимость равновесного электродного потенциала осаждения CdSe от pH среды в диапазоне pH от 0 до 14.

Полученная диаграмма E_p – pH показывает области стабильности и возможный механизм разрушения CdSe в водном растворе. Из диаграммы видно, что электродный потенциал соединения находится между электродными потенциалами восстановления составляющих его компонентов. Это означает, что осаждение селенида металла происходит при более отрицательном потенциале, чем потенциал осаждения селена, а область стабильного существования соединения находится в области более положительных потенциалов, чем область стабильного существования

Селенид кадмия термодинамически устойчив в области, ограниченной линиями 3, 4, 5, 6 и 7 на диаграмме (рисунок 4). Расположение области существования CdSe указывает на стабильность вещества во всем диапазоне значений pH, однако потенциал осаждения CdSe без разложения воды находится в очень узком диапазоне значений потенциала.



Рисунок 4 – Диаграмма E_p – pH термодинамического равновесия в системе CdSe – H₂O; концентрация растворимых частиц равна 0,03 М; номер линии соответствует номеру уравнений в таблицах 2 и 3; область, ограниченная пунктирными линиями *a* и *b*, является областью стабильного существования воды

Поведение вещества в растворе определяется природой его стабильных продуктов окисления. Ион Cd²⁺ растворим в водных растворах, поэтому в области 1 - 2 - 3его существования (линия происходит коррозия материала полупроводника. Гидроксид Cd(OH)₂ (линия 4) нерастворим в воде и образует пленку, которая пассивирует оксидную поверхность полупроводников, препятствуя дальнейшей коррозии.

Под возможным механизмом разрушения многокомпонентного соединения понимается его электрорастворение с выделением электроотрицательного или

электроположительного компонента [93]. На диаграмме в области, ограниченной линиями 1, 2 и 7, происходит селективное разрушение CdSe с образованием Se^0 элементарного на поверхности стехиометрии И нарушением Селективное приповерхностного кристаллического слоя. удаление электроотрицательных Cd В процессе атомов металла раствор В электрорастворения CdSe приводит к уменьшению отношения Cd/Se и накоплению вакантных мест атомов Cd в приповерхностном слое. Перемещение вакантных мест атомов Cd приводит к образованию в приповерхностном слое дефектов, за счет которых происходит перестройка антиструктурных кристаллической решетки в приповерхностном слое с образованием двумерной структуры CdSe* и высаживанием Se⁰ на поверхности вещества. Таким образом, поверхностные реакции с участием CdSe в водном растворе при pH < 4 приводят к изменению стехиометрического состава промежуточного приповерхностного слоя CdSe и формированию поверхностного фазового слоя элементарного селена: CdSe/CdSe*/Se⁰. Ниже линий 5 и 6 CdSe разрушается с образованием металлической фазы Cd^0 и H₂Se при pH < 4 или фазы Cd^0 и HSe⁻-иона при pH > 4.8.

Как видно из диаграммы, получение соединения CdSe стехиометрического состава и исключение нежелательного образования элементарного селена в процессе формирования твердой фазы требует тщательного контроля состава раствора и потенциала осаждения. С другой стороны, поскольку селен сам является полупроводником р-типа, получение низкоразмерных полупроводниковых структур со сформированным дефектным поверхностным с избытком селена CdSe/CdSe*/Se, обладающих свойствами слоем гетероперехода, также может представлять интерес. В катодной области во всем диапазоне pH возможно получение структур CdSe/CdSe*/Cd, тогда при осаждении полупроводника на металлический материал образуется структура металл полупроводник – металл, которая представляет интерес благодаря способности к вентильному эффекту.

Дефектные структуры в приповерхностном слое CdSe могут быть получены как в процессе синтеза при формировании пленки, так и при последующей обработке полупроводника, например, электрохимической (анодной или катодной) обработкой или химическим травлением. Контроль состава и строения дефектного слоя в процессе селективного растворения CdSe позволит получать низкоразмерные структуры на поверхности полупроводника.

Таким образом, термодинамический расчет и построенная диаграмма потенциал – pH объясняют образование осадков и пленок смешанного состава при осаждении CdSe в водном растворе при pH < 4. Полученные данные позволили установить область стабильного существования CdSe в водном растворе и сделать предварительный выбор условий pH среды и область потенциалов для осаждения чистых осадков CdSe.

2.2 Моделирование нестационарных диффузионных катодных процессов при высоковольтном импульсном осаждении CdSe

2.2.1 Физико-химические процессы, происходящие в приэлектродном слое раствора при воздействии катодными высоковольтными импульсами. Формирование барьерного слоя

Ключевую роль в электрохимическом процессе играет граница раздела фаз электрод – электролит, т. к. стадия собственно электрохимической реакции (перенос электронов) происходит с участием поверхности электрода. Строение границы раздела определяется концентрационными изменениями, возникающими в приэлектродном пространстве в результате электрохимической реакции. Воздействие на границу раздела фаз катод – электролит *короткими* импульсами *высокого* напряжения в процессе электролиза изменяет механизм осаждения бинарного полупроводника и вызывает протекание электрического тока большой плотности, что приводит к возникновению новых эффектов [123, 125]. Высокое напряжение обеспечивает диффузионный контроль электрохимической реакции в результате увеличения скорости переноса электронов (быстрой стадии электрохимической реакции) и медленной диффузии реагирующих частиц из глубины раствора к поверхности электрода. Резкое уменьшение числа носителей заряда у поверхности катода приводит к формированию барьерного слоя – приэлектродного слоя с пониженной электропроводностью и большим падением напряжения.

Малое время высоковольтного воздействия порядка 100–1000 мкс и установление концентрационных изменений в более тонком приэлектродном слое, чем диффузионный слой Нернста, способствует увеличению удельной энергии барьерного слоя, сосредоточенной в единице объема. При увеличении сопротивления приэлектродного слоя может произойти электрический пробой, или микроплазменный разряд, если электрическая плотность приэлектродного слоя меньше напряженности поля, создаваемой источником питания.

Таким образом, наложение коротких высоковольтных импульсов на электродную систему в процессе электролиза приводит к высокоэнергетическому воздействию на границу раздела фаз катод – электролит. Изменение длительности импульса также позволяет осуществлять контроль установившихся В приэлектродном пространстве диффузионных потоков за счет влияния на толщину барьерного слоя. За короткое время высоковольтного воздействия диффузионный ток не достигает своего предельного значения, поэтому электрохимические процессы при высоковольтном импульсном напряжении являются нестационарными, и потоки веществ в этих условиях отличаются от потоков при постоянном потенциале ИЛИ токе В условиях небольших поляризующих перенапряжений. Для описания таких неравновесных процессов термодинамические и электрохимические равновесные потенциалы становятся неприменимы.

В настоящей работе для изучения и описания нестационарных физикохимических процессов при совместном катодном осаждении кадмия и селена с

47

образованием CdSe под действием импульсного высокого напряжения, а также для выбора условий высоковольтного электрохимического синтеза CdSe проводится математическое моделирование диффузионных потоков в приэлектродном слое на основании уравнения нестационарной диффузии.

Задачей моделирования является решение уравнения нестационарной диффузии и нахождение выражения, описывающего концентрационные изменения компонентов в приэлектродном слое в зависимости от длительности высоковольтного воздействия при осаждении бинарного соединения CdSe, а также оценка толщины формируемого высокоэнергетического барьерного слоя и оценка влияния конвективной диффузии на процессы переноса вещества в данных условиях. Полученные решения описывают процессы переноса компонентов бинарного соединения CdSe и потоков энергии в приэлектродном слое за время наложения импульса потенциала.

Для построения трехмерных диаграмм в работе используется программный продукт Wolfram Mathematica 8.0.

2.2.2 Нестационарная диффузия. Концентрационное распределение

При наложении высоковольтных импульсов на катод, погруженный в раствор электролита, содержащий растворимую соль кадмия и селенистую кислоту, на границе раздела фаз начинает протекать электрохимическая реакция образования твердой фазы CdSe.

Известно, что при катодной поляризации H_2SeO_3 может восстанавливаться до форм Se⁰ и H₂Se по уравнениям (11), (13) и (15), которые реагируют с ионами Cd²⁺ с образованием CdSe по уравнениям (12) и (14). В данной работе для моделирования рассматривается общий подход к описанию нестационарного состояния высоковольтных импульсных процессов на примере суммарного уравнения реакции образования CdSe (10).

48

$$Cd^{2+} + H_2 SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} \rightarrow CdSe + 3H_2O$$
(10)

$$H_2 SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Se_{anc.} + 3H_2O$$
(11)

$$\mathbf{Se} + \mathbf{Cd}^{2+} + 2\bar{\mathbf{e}} \rightarrow \mathbf{CdSe}$$
 (12)

$$\mathbf{Se} + 2\mathbf{H}^{+} + 2\bar{\mathbf{e}} \to \mathbf{H}_2 \mathbf{Se}$$
(13)

$$H_2Se + Cd^{2+} \rightarrow CdSe + 2H^+$$
(14)

$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow H_2Se + 3H_2O$$
(15)

Для построения математической модели процессы катодного восстановления составляющих CdSe компонентов в настоящей работе рассматриваются раздельно.

Возникающий в результате электрохимической реакции (10) градиент концентрации в приэлектродном слое обеспечивает диффузионный поток частиц Cd²⁺ и H₂SeO₃ к поверхности электрода согласно первому закону Фика [41, 99]:

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right),\tag{31}$$

где *J* – плотность потока вещества.

Этот диффузионный поток определяет плотность тока, электрическое сопротивление и выделяющуюся электрическую энергию в процессе воздействия на систему высоковольтными импульсами, поэтому уравнение распределения частиц Cd^{2+} и H_2SeO_3 в приэлектродном слое под действием высоковольтного потенциала является основой для описания нестационарных процессов. Для моделирования нестационарных диффузионных потоков в приэлектродном слое необходимо определить вклад всех видов переноса вещества в процессе электрохимического осаждения при высоковольтном импульсном воздействии.

В случае электрохимической реакции диффузия всегда имеет место, поскольку происходит пространственное изменение концентрации, в то время как миграция и конвекция могут отсутствовать или быть минимальными. В условиях высокого напряжения скорость процесса осаждения ограничена доставкой реагирующих частиц, т. е. концентрационной поляризацией и предельным диффузионным током. На величину предельного тока в этом случае начинает влиять перемешивание за счет возникновения конвективной диффузии частиц.

Для того чтобы учесть конвективный перенос достаточно рассмотреть влияние гидродинамических условий на толщину диффузионного слоя. При естественной конвекции толщина диффузионного слоя δ составляет 0,03–0,05 см [99] и зависит от плотности и вязкости раствора, а также от электрохимических параметров процесса и геометрии электрода. При перемешивании раствора происходит значительное уменьшение толщины диффузионного слоя до 0,001 см и менее. Для исключения влияния перемешивания на скорость осаждения и концентрационные равномерность роста осадка изменения исходных компонентов в процессе электрохимической реакции должны происходить внутри слоя толщиной менее 0,03 см, что достигается за счет использования малой длительности высоковольтного воздействия до 1000 мкс и последующей паузы, во время которой происходит восстановление концентрационного равновесия в приэлектродном слое. В этих условиях конвекция не влияет на доставку вещества, и диффузионный ток не зависит от перемешивания раствора.

Под действием напряжения диффузионные высокого потоки В приэлектродном слое и скорости катодных реакций кадмия И селена выравниваются. Этому также способствуют малая длительность импульса, благодаря которой значительно уменьшается толщина диффузионного слоя по сравнению с постоянным воздействием и последующее восстановление равновесия BO время паузы. Выравнивание концентрационного потоков компонентов приводит к тому, что диффузионный контроль реакции совместного осаждения кадмия и селена определяется медленной доставкой к поверхности электрода сразу обоих компонентов, в отличие от потенциостатического осаждения В области равновесного потенциала осаждения CdSe. когда электроосаждение, как правило, лимитируется диффузией только H₂SeO₃.

Таким образом, процесс электрохимического осаждения CdSe в условиях высоковольтного импульсного воздействия контролируются диффузионно-

миграционной кинетикой. Миграционная доставка компонентов, в свою очередь, учитывается при использовании в расчетах эффективного коэффициента диффузии *D*, равного 10^{-5} см²·c⁻¹, поскольку осаждение проводится в индифферентном фоновом электролите – растворе H₂SO₄.

Для расчета диффузионных потоков в нестационарных условиях необходимо найти концентрационное распределение c(x, t) реагирующих частиц в приэлектродном слое, которое является решением диффузионного уравнения второго закона Фика [41, 99]:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2},\tag{32}$$

где c(x,t) — концентрационное распределение компонентов по толщине диффузионного слоя *x* в течение времени воздействия приложенного напряжения *t*.

Для решения уравнения второго закона Фика (32) необходимо установить начальные и граничные условия функции c = f(x,t) с учетом лимитирующей стадии диффузии при высоковольтной импульсной поляризации катода.

В начальный момент времени при выключенном напряжении концентрация частиц на поверхности электрода (x = 0, t = 0) равна объемной концентрации частиц в растворе C_0 . При наложении высоковольтного катодного потенциала в результате быстрой электрохимической реакции поверхностная концентрация частиц (x = 0, t = t) равна нулю. Поскольку реакция протекает на границе раздела фаз, концентрационные изменения имеют место в приэлектродном слое, а на удаленном расстоянии ($x = \infty, t = t$) концентрация не меняется и остается равной объемной концентрации частиц C_0 . Таким образом, начальные и граничные условия для решения уравнения диффузии в нестационарных условиях следующие:

$$c(0, t) = 0$$

 $c(\infty, t) = C_0$
 $c(0, 0) = C_0$
(33)

Решением диффузионного уравнения (32) с заданными начальными и граничными условиями (33) является уравнение [127]:

$$c(x, t) = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{34}$$

где erf(x) - функция ошибок Гаусса.

Графическое изображение решения диффузионного уравнения Фика (34) для нестационарных условий катодного осаждения CdSe (рисунок 5) показывает, как меняется концентрация реагирующих частиц в приэлектродном пространстве и как формируется барьерный слой при наложении высокого напряжения в течение времени до 1000 мкс при разных коэффициентах диффузии. Согласно граничным условиям, концентрация компонента уменьшается до нуля при приближении к поверхности электрода (x = 0) и увеличении времени воздействия. Плавное увеличение толщины градиентного слоя связано с увеличением времени воздействия Из высокого напряжения, т. е. длительности импульса. концентрационных распределений (рисунок 5а, б) видно, что при эффективном $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$, диффузии, равном за коэффициенте время высоковольтного воздействия до 500 мкс происходит резкое изменение концентрации компонентов и образование барьерного слоя на поверхности электрода толщиной порядка 0,0001 см. За время воздействия до 1000 мкс концентрационные изменения 5 мкм от происходят на расстоянии около поверхности электрода И, следовательно, не выходят за границу гидродинамического слоя.

В таблице 4 представлены расчетные данные по толщине слоя концентрационных изменений, соответствующей расстоянию от поверхности катода, на котором концентрация компонента равна объемной концентрации в растворе, в зависимости от времени высоковольтной поляризации.



Рисунок 5 – Концентрационное распределение Cd^{2+} или H₂SeO₃ в приэлектродном слое раствора за время до 50 (а) и 1000 (б–г) мкс при эффективном коэффициенте диффузии $D = 10^{-5}$ (а, б), 10^{-4} (в) и 10^{-6} (г) см²·с⁻¹; начальная концентрация $C_0 = 0,003$ М

Таблица 4 – Рассчитанная толщина диффузионного слоя при высоковольтном импульсном воздействии в зависимости от длительности импульса; $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1}$

Длительность импульса, мкс	1	50	100	200	500	1000
Диффузионный слой, мкм	0,13	0,8	1,5	2	3	5

Таким образом, теоретический расчет подтверждает, что при высоковольтном импульсном осаждении CdSe концентрационные изменения компонентов Cd²⁺ и H₂SeO₃ происходят в тонком приэлектродном слое, что

53

исключает вклад конвективной диффузии в процессы массопереноса и влияние гидродинамических условий на величину плотности тока осаждения CdSe.

Концентрационное распределение имеет один и тот же вид для Cd^{2+} или H_2SeO_3 в случае равных условий: начальных концентраций C_0 и коэффициентов диффузии *D*. В действительности коэффициенты диффузии частиц Cd^{2+} и H_2SeO_3 в высоковольтных условиях могут отличаться. Моделирование позволяет учитывать большое число параметров, которые могут оказывать влияние на процесс электрохимического осаждения CdSe. Изучение влияния коэффициента диффузии особенно важно, т. к. не всегда удается определить его значение для определенных форм частиц в определенных системах или в тех случаях, когда точно не известна форма, в которой частицы присутствуют в растворе. Как видно из рисунка 5, изменение коэффициента диффузии на один порядок приводит к значительному изменению концентрационного распределения и строения межфазной границы электрод – раствор.

Модель концентрационного распределения H_2SeO_3 в приэлектродном слое при высоковольтном воздействии может быть усложнена и дополнена, если учитывать диссоциацию молекул H_2SeO_3 в растворе.

2.2.3 Электрическое сопротивление пограничного слоя

Концентрационные изменения в приэлектродном слое в результате реакции осаждения CdSe под действием высокого напряжения приводят к формированию барьерного слоя с высоким сопротивлением и сильным падением напряжения, который должны преодолеть частицы – компоненты соединения из глубины раствора на пути к катоду. Сопротивление, создаваемое заряженными частицами (ионами Cd²⁺) в приэлектродном слое под действием высокого напряжения, обратно пропорционально концентрации частиц и определяется выражением (в единицах Ом⋅см):

$$R = \frac{10^3}{C_0 \lambda \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)},\tag{35}$$

где λ – подвижность ионов Cd²⁺;

 10^{-3} – множитель для выражения концентрации в единицах моль см⁻³.

2.2.4 Распределение плотности тока

Распределение локальной плотности электрического тока в приэлектродном слое характеризует скорость электрохимической реакции и влияет на структурные свойства осадка, а также на массу и толщину пленки осадка.

Вклад в электрический ток вносят заряженные частицы. При осаждении селенидов металлов в водных растворах в кислой среде в качестве источника металла обычно используют растворимую соль этого металла, а в качестве источника селена – селенистую кислоту H₂SeO₃ или оксид селена SeO₂, образующий молекулу H₂SeO₃ при растворении в воде. Полагаем, что плотность тока и сопротивление в приэлектродном слое обусловлены только ионами Cd²⁺, в то время как слабая селенистая кислота присутствует в растворе в виде недиссоциированной молекулы H₂SeO₃, чему способствует кислая среда pH < 2 [128] и высокий катодный потенциал, при котором отрицательно заряженные ионы, например HSeO₃⁻ и SeO₃²⁻, не могут разряжаться на катоде.

Скорость реакции на поверхности И установившееся электрода распределение плотности тока ионов Cd²⁺ в приэлектродном слое определяется диффузионным потоком ионов Cd^{2+} и описывается первым законом Фика (7). Для определения потока частиц необходимо уравнение концентрационного распределения частиц (34) продифференцировать по x, т. е. взять производную $\frac{\partial}{\partial x}c(x, t)$, и решение подставить в уравнение (7). Для получения выражения для плотности тока в единицах [A·cm⁻²], необходимо полученное выражение для потока Cd^{2+} умножить на величину заряда *zF*:

$$J = -zFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -10^{-3} \sqrt{\frac{D}{\pi t} zFC_0 e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}.$$
(36)

Как видно из уравнения (36), плотность тока прямо пропорционально зависит ОТ концентрации заряженных частиц и сложную имеет зависимость OT коэффициента диффузии, длительности импульса и расстояния от электрода. Выражение содержит емкостную фарадеевскую И составляющие: $I_{\rm f}$ ~ $t^{-1/2}$ и $I_{\rm c}$ ~ e^{-kt} соответственно.

Графическое решение (36)(рисунок 6) уравнения показывает влияние градиента концентрации В приэлектродном слое на локальную плотность тока ионов Cd²⁺ под действием высокого напряжения. Максимальное значение плотности тока достигается вблизи поверхности электрода в соответствии С максимальным





градиентом концентрации в результате высокой скорости переноса электрона в высоковольтных условиях. Как и градиент концентрации, ток уменьшается со временем и при отдалении от поверхности катода.

Высокие плотности тока сокращают время заряжения и разряжения двойного электрического слоя. При этом при очень высоких плотностях тока

нарушается равномерность распределения тока в приэлектродном слое, в связи с этим ухудшается равномерность покрытия, независимо от формы налагаемого импульса [114]. Поэтому становится важным сокращение толщины диффузионного слоя, что достигается использованием коротких импульсов напряжения.

2.2.5 Мгновенная электрическая мощность и локализация потоков энергии

процесса Важной характеристикой электролиза высоковольтных В импульсных условиях является энергетика процесса. Потоки энергии также определяются концентрационными изменениями в приэлектродном слое и могут быть оценены через мгновенную электрическую мощность. Мгновенная электрическая мощность характеризует энергию на границе электрод – раствор и зоны электрохимической реакции. Энергия диффузионных протяженность поверхности потоков, возникающих на электрода В течение каждого высоковольтного импульса, оценена при помощи расчета плотности тока и сопротивления.

Распределение удельной мгновенной электрической мощности P в единицах [Дж·c⁻¹·см⁻³] в объеме приэлектродного слоя в нестационарных условиях определяется следующим выражением:

$$P = J^{2}R = \left(-10^{-3}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}zFC_{0}e^{-\frac{x^{2}}{4Dt}}\right)^{2} \times \frac{10^{3}}{\lambda C_{0}\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}$$

$$= \frac{10^{-3}C_{0}D\left(zFe^{-\frac{x^{2}}{4Dt}}\right)^{2}}{\lambda \pi \mathrm{terf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)}.$$
(37)

Из (37) уравнения видно, ЧТО экспериментальными параметрами, выделяющейся влияющими на величину энергии, являются исходная концентрация ионов Cd²⁺ и длительность импульса. Уравнение показывает влияние концентрационных изменений в приэлектродной области на морфологию получаемого осадка через вклад в энергетическое состояние поверхности электрода, которое играет ключевую роль в процессах кристаллизации твердой фазы.

Графическое изображение распределения энергетических потоков в приэлектродном слое, возникающих под действием короткого импульса высокого различном напряжения на расстоянии ОТ поверхности катода, показано на рисунке 7. Как 7, видно ИЗ рисунка мгновенная мощность достигает своего максимума на поверхности электрода В начальный момент времени



Рисунок 7 – Распределение мгновенной мощности, вызванной потоком ионов Cd²⁺, на расстоянии от 1,0 нм до 1,0 мкм от поверхности электрода за время воздействия от 0,5 до 1000 мкс; C₀ = 0,003 M

воздействия, резко снижается при отдалении от электрода вглубь раствора и более плавно – с увеличением длительности импульса.

Численное интегрирование уравнения (37) на определенном расстоянии x от поверхности электрода в пределах длительности импульса от t = 0 до $t = t_1$, отнесенное к количеству осажденного за это время вещества, дает значение выделяющейся за каждый импульс энергии *E* при образовании CdSe:

$$E = \frac{\int_{0}^{t_{1}} P dt}{\int_{0}^{t_{1}} J dt} F z.$$
 (38)

В таблице 5 приведены рассчитанные значения выделяющейся энергии при электроосаждении CdSe на различном расстоянии от поверхности катода в зависимости от длительности импульса напряжения.

Таблица 5 – Энергия, выделяющаяся при электроосаждении CdSe на различном расстоянии от поверхности катода в зависимости от длительности импульса напряжения

Энергия, Дж·моль ⁻¹		Длительность импульса							
		1 мкс	10 мкс	50 мкс	200 мкс	500 мкс	1000 мкс		
	1 нм	$3,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	$3,4.10^{10}$	$3,4\cdot 10^{10}$		
Расстояние от	10 нм	3,3·10 ⁹	$3,4.10^{9}$	$3,4.10^{9}$	$3,4.10^{9}$	$3,4.10^{9}$	$3,4.10^{9}$		
поверхности катода	100 нм	$3,3 \cdot 10^{7}$	$2,4 \cdot 10^8$	$3,0.10^{8}$	$3,2.10^{8}$	$3,3 \cdot 10^{8}$	$3,4.10^{8}$		
	1 мкм	8,0·10 ⁻¹⁰¹	$1,4.10^{-3}$	$3,4.10^{5}$	9,6·10 ⁶	$1,9.10^{7}$	$2,4.10^{7}$		

Как видно из таблицы 5, при приближении к поверхности электрода энергия увеличивается в значительной степени. Таким образом, кратковременное высоковольтное воздействие вызывает образование высокоэнергетических потоков на межфазной границе катод – раствор. Выделяющуюся электрическую энергию в тонком приэлектродном слое раствора, не превышающем 1 мкм за 1000 мкс высоковольтного воздействия, можно рассматривать как *локализацию* энергетических потоков на поверхности электрода, где происходит образование соединения.

Оценена граница зоны образования соединения CdSe сравнением выделяющейся в процессе синтеза энергии (38) на определенном расстоянии от поверхности электрода за один импульс, отнесенной к 1 молю вещества, с энергией связи Cd–Se, равной 310-340 кДж моль⁻¹ [94]. Это расстояние может рассматриваться как граница зоны образования CdSe. В таблице 6 приведены расстояния от поверхности катода, на которых выделяется энергия, близкая по значению энергии связи Cd–Se. Как видно из расчета, величины энергии, выделяющейся в приэлектродном слое за время импульса до 1000 мкс, достаточно для формирования ocaдка CdSe.

Таблица 6 – Рассчитанное расстояние от катода, на котором выделяющаяся энергия примерно равна энергии связи Cd–Se

Длительность импульса, мкс	1	10	50	200	500	1000
Расстояние от катода, мкм	0,166	0,48	1	1,86	2,8	3

Рассчитанные модели нестационарной диффузии и построенные трехмерные графики зависимостей (рисунки 5–7) показывают, что при осаждении бинарного полупроводникового соединения CdSe под воздействием импульсного высокого напряжения с длительностью импульса до 1000 мкс концентрационные изменения происходят в тонком приэлектродном слое до 5 мкм, в результате чего формируется высокоэнергетический барьерный слой.

Высокое напряжение способствует быстрому переносу электрона, т. е. высокой скорости электрохимической реакции, и вследствие этого диффузионному контролю, а малая длительность импульса напряжения – установлению большого градиента концентраций в тонком неперемешиваемом слое на границе раздела фаз электрод – электролит и формированию высокоэнергетического барьерного слоя.

Таким образом, благодаря локализации потоков большой энергии в нанометровом приэлектродном слое воздействие короткими высоковольтными импульсами в процессе осаждения бинарного соединения создает особые условия массопереноса.

Глава 3. Методы синтеза и исследований

3.1 Методы электрохимического синтеза CdSe

3.1.1 Методика исследования электрохимического поведения Cd²⁺ и H₂SeO₃

Метод ЦВА с линейной разверткой потенциала является удобным и информативным методом изучения электрохимических свойств веществ в растворе, кинетики электрохимических процессов и определения диапазона потенциалов осаждения.

Вольтамперометрические исследования проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке с Cu и Ti рабочими электродами, углеродным вспомогательным электродом и хлоридсеребрянным электродом (х. с. э.) сравнения, заполненным 1 M KCl (Ag/AgCl_(1 M KCl)), на потенциостате-гальваностате IPC-Pro («НПФ «Вольта», Россия). Вольтамперометрические кривые CdSO₄ и H₂SeO₃ снимали в водном растворе фонового электролита – 0,1 M H₂SO₄. Циклические вольтамперные кривые (ЦВА-кривые) ток – потенциал были получены в режиме контролирования потенциала разверткой от стационарного потенциала (0,0 ± 50 мВ) в катодную область до –900 мВ и обратно со скоростью развертки от 5 до 100 мВ/с. Область рабочих потенциалов ограничивается началом восстановления водорода из воды в катодной области отрицательнее –700 В и началом растворения материала подложки в анодной области: положительнее 0,0 В для Cu и Ti.

3.1.2 Методика электрохимического синтеза CdSe в области равновесного потенциала осаждения

Для электрохимического осаждения тонких пленок селенидов металлов в стационарном режиме использовался потенциостат-гальваностат IPC-Pro с программным обеспечением IPC-Pro MF. Электролиз проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке с углеродным вспомогательным электродом и хлоридсеребрянным электродом сравнения (Ag/AgCl_(1 M KCl)) в потенциостатическом режиме при различных потенциалах осаждения из диапазона от -350 до -750 мВ на Cu или Ti подложку в течение времени от 1 до 7 ч. Раствор осаждения содержал фоновый электролит 0,1 М H₂SO₄ и 0,03 М $CdSO_4 + 0,0003 M H_2SeO_3$. Для удаления поверхностного оксидного слоя медную подложку непосредственно перед экспериментом подвергали анодному окислению при 1,0 В в растворе фонового электролита в течение 30-60 с или химическому травлению смесью концентрированных кислот HNO₃ + H₃PO₄ + СН₃СООН в соотношении 1:1:1 [50]; титановый рабочий электрод перед осаждением обрабатывали разбавленной 1:4 плавиковой кислотой. За процессом осаждения следили по кривой ток – время. Полученные образцы ополаскивали бидистиллированной водой или изопропиловым спиртом, высушивали на воздухе и использовали для последующих исследований.

3.1.3 Методика электрохимического синтеза CdSe при высокоэнергетическом импульсном воздействии

импульсное воздействие Высокоэнергетическое осуществлялось при помощи источника импульсного высокого напряжения [125] (ООО «Сибспарк», Россия) с длительностью импульса напряжения от 1 до 1000 мкс и частотой 2, 30, 50 и 100 Гц. Электрохимическое осаждение тонких пленок селенидов металлов проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке со вспомогательным электродом из нержавеющей стали марки 12X18H10T в растворе, содержащем от 0,01 до 0,1 М H₂SO₄ (pH 1-2); от 0,0003 до 0,03 М CdSO₄ и от 0,0003 до 0,03 М H₂SeO₃, на подложки (рабочие электроды) Си, Ті и ТіO₂. В качестве электрохимической ячейки использовался керамический стакан объемом 400 мл с закрепленными на внутренней стороне стенки ободками из нержавеющей стали. Осаждение проводили при потенциалах осаждения от -100 до -300 В в течение времени осаждения от нескольких секунд до 600 мин (в зависимости от используемой частоты напряжения). Напряжение на рабочем электроде

фиксировалось при помощи вольтметра, входящего в конструкцию источника импульсов напряжения.

Перед осаждением рабочие электроды обезжиривали ацетоном. Осаждение на Си и Ті проводили как с предварительным химическим травлением поверхности, так и без него. В случае травления титан обрабатывали 10%-м раствором HF, медь – смесью концентрированных кислот HNO₃ + H₃PO₄ + CH₃COOH в соотношении 1:1:1. Полученные образцы ополаскивали бидистиллированной водой или изопропиловым спиртом, высушивали на воздухе и использовали для последующих исследований.

3.1.4 Методика синтеза TiO₂ микроплазменным оксидированием

Титановый электрод с нанесенным слоем макропористого TiO_2 получали микроплазменным оксидированием [125] Ті пластины. Методика разработана и описана в [130]. Микроплазменное оксидирование проводили при комнатной температуре в двухэлектродной электрохимической ячейке со вспомогательным электродом из нержавеющей стали (как в 3.1.3) в боратно-фосфатном буферном растворе при потенциале 300 В и длительности импульса от 100 до 300 мкс в течение 1-2 мин без предварительного травления поверхности Ті электрода. Полученный электрод Ti/TiO₂ тщательно промывали бидистиллированной водой, высушивали на воздухе и использовали далее для осаждения CdSe.

3.2 Методы исследования полученных материалов

Обзор методов исследования наноматериалов приведен в [131].

3.2.1 Растровая электронная микроскопия

Морфология поверхности полученных образцов изучалась при помощи растрового электронного микроскопа-микроанализатора TM-3000 (Hitachi,

Япония), ускоряющее напряжение 15 кВ, увеличение до 5 000 и микроскопа Vega3 SBH (Tescan, Чехия), ускоряющее напряжение до 30 кВ, увеличение до 20 000. Анализ проводился без предварительной подготовки образца.

Изображение в растровой электронной микроскопии создается благодаря вторичной эмиссии электронов, излучаемых поверхностью, на которую падает непрерывно перемещающийся поток первичных электронов.

3.2.2 Рентгеноспектральный микроанализ

Локальный элементный анализ образцов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) путем сравнения интенсивностей поглощения соответствующих элементов при пиков помощи приставки энергодисперсионного микроанализатора QUANTAX 70 (Bruker, CША) к растровому микроскопу Hitachi TM-3000. Анализ показывает распределение элементов по поверхности образца в выбранной области и количественный состав в выбранной точке.

3.2.3 Рентгенофазовый анализ

CdSe Фазовый состав образцов исследовали рентгеновском на (Rigaku, Япония) с Си-Ка излучением. Запись дифрактометре MiniFlex дифрактограмм велась в диапазоне углов 20 от 20 до 60° со скоростью 2°/мин. максимумов Сравнение полученных дифракционных проводилось ПО стандартным картам JCPDS №№ 01-077-7287 (кубическая), 01-075-5679 и 00-008-0459 (гексагональная). Дифракционные углы $2\theta = 23.9^{\circ}$; 25.4°; 27.1°; 35.6°; 42.6°; 46,3° и 50,2°, соответствующие *hkl* граням (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (112), относятся к гексагональной кристаллической структуре вюрцита, углы $2\theta = 25,8^{\circ}, 42,6^{\circ}$ и 50,2° соответствуют граням (111), (220) и (311) кубической структуры сфалерита.

Средний размер кристаллита для наиболее интенсивного дифракционного максимума рассчитывается по формуле Шеррера:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta'},\tag{39}$$

где *D* – размер кристаллита;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

 β – ширина дифракционного пика на полувысоте (FWHM);

 θ – дифракционный угол.

Параметры решетки кубической фазы рассчитываются по уравнению:

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}},$$
(40)

где d – межплоскостное расстояние;

h, k и l – индексы Миллера.

Постоянная решетки для кубической кристаллической структуры $a_0 = 0,608$ нм [4].

Параметры решетки гексагональной фазы рассчитываются по уравнению:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}.$$
(41)

Постоянные решетки для гексагональной кристаллической структуры равны: $a_0 = b_0 = 0,430$ нм, $c_0 = 0,702$ нм [4].

3.2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является инструментом для исследования состава и строения веществ.

Исследования проводили на рамановском конфокальном микроскопе inVia (Renishaw, Великобритания) с полупроводниковым лазером с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 785$ нм, емкостью 100 мВт. Запись спектра проводилась в диапазоне частот 50–500 см⁻¹.

Характеристиками спектра являются частота, на которой образец испускает излучение, выраженная в волновых числах, и интенсивность излучения, выраженная в единицах излучательной способности. Моды, соответствующие характеристическим колебаниям LO и 2LO связей Cd–Se–Cd в CdSe наблюдаются при 207 и 416 см⁻¹ соответственно [30, 54, 70, 28, 132–134].

3.2.5 Спектроскопия в УФ-видимой области

Исследование оптических свойств позволяет установить область поглощения изучаемых материалов, определить тип электронного перехода и рассчитать ширину запрещенной зоны полупроводникового вещества.

Спектры диффузного отражения полученных образцов записывали в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм на спектрофотометре Cary 100SCAN (Varian, CША) относительно базовой линии спектра отражения подложки. При помощи программного обеспечения спектр отражения автоматически пересчитывался в спектр поглощения по формуле:

$$A = \frac{(1-R)^2}{2R},$$
 (42)

где A и R – оптическое поглощение и отражение соответственно.

По данным спектров оптического поглощения образцов CdSe определяли природу электронных переходов по уравнению (43) и величину ширины запрещенной зоны *E*₃ – по краю оптического поглощения материала.

$$\alpha hv = A(hv - E_3)^n, \tag{43}$$

где *α* – коэффициент поглощения;

hv – энергия фотона;

*E*₃ – оптическая ширина запрещенной зоны;

А – постоянная, зависящая от вероятности перехода;

n – постоянная, зависящая от типа перехода; принимает значения 1/2, 2, 3/2 и 3 в случае разрешенного прямого, разрешенного непрямого, запрещенного прямого и запрещенного непрямого переходов соответственно. Линейный участок зависимости $(\alpha hv)^2 - hv$ указывает на прямой разрешенный электронный переход. Экстраполяция линейного участка зависимости $(\alpha hv)^2 - hv$ на ось абсцисс дает величину энергии запрещенной зоны полупроводника.

Коэффициент поглощения α , ширина запрещенной зоны E_3 и энергия фотона *hv* связаны между собой уравнением:

$$\alpha = \frac{A(hv - E_3)^n}{hv}.$$
(44)

Глава 4. Электрохимический синтез CdSe в стационарных условиях

В стационарных условиях электрохимическое осаждение CdSe проводилось при постоянном потенциале на пластины из меди и титана в водном растворе H_2SO_4 , содержащем Cd²⁺ и H_2SeO_3 . Условия осаждения оптимизированы на основании проведенного термодинамического расчета электрохимических реакций образования CdSe и изучения электрохимического поведения Cd²⁺ и H_2SeO_3 в растворе фонового электролита H_2SO_4 на Cu и Ti электродах.

4.1 Исследование механизма осаждения CdSe

4.1.1 Электрохимические свойства Cd²⁺ и H₂SeO₃ в растворе

Для выбора потенциала осаждения CdSe методом ЦВА изучены электрохимические свойства Cd^{2+} и H_2SeO_3 на Cu и Ti электродах в растворе H_2SO_4 при pH < 2.

На ЦВА-кривой, полученной на Сu электроде в растворе H_2SO_4 , содержащем ионы Cd^{2+} , в области –700 мВ (отн. х. с. э.) наблюдается пик восстановления ионов Cd^{2+} до металлического кадмия (24) (рисунок 8а). Поверхность электрода при этом покрывается металлической пленкой серого цвета. На ЦВА-кривой катодная волна восстановления кадмия накладывается на волну восстановления воды до водорода по реакции (16). На обратном ходе кривой наблюдается анодный пик окисления осажденного кадмия.

На ЦВА-кривой H₂SeO₃ (рисунок 8б) пик восстановления по реакции (11) наблюдается в области –50 мВ. При потенциале пика на поверхности электрода осаждается рыхлый слой селена серого (на меди) или красного (на титане) цвета.

$$Cd^{2+} + e^{-} \rightarrow Cd \tag{24}$$

 $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (16)

 $H_2 SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow Se + 3H_2O$ (11)



Рисунок 8 – ЦВА 0,013 M Cd²⁺ в 0,1 M H₂SO₄ на Си электроде, скорость развертки потенциала 50 мВ/с (а) и ЦВА 0,0003 M H₂SeO₄ в 0,1 M H₂SO₄ на Си электроде, скорость развертки потенциала 5 мВ/с (б)

При совместном присутствии иона металла и H₂SeO₃ характер ЦВА-кривой меняется (рисунок 9).



Рисунок 9 – ЦВА 0,01 M Cd^{2+} и 0,0001 M H_2SeO_3 в 0,1 M H_2SO_4 на Cu электроде; скорость развертки потенциала 25 мВ/с

69

Образовавшиеся в приэлектродном пространстве в результате реакции восстановления (11) атомы селена адсорбируются на поверхности электрода. При увеличении катодного потенциала в области –400 мВ начинает увеличиваться катодный ток, что связано с подпотенциальным восстановлением ионов Cd^{2+} на поверхности электрода в присутствии H_2SeO_3 , вызванным образованием соединения CdSe с большой отрицательной энергией Гиббса образования. Таким образом, формируется новая фаза CdSe по реакции (12).

$$\mathbf{Se} + \mathbf{Cd}^{2+} + 2\bar{\mathbf{e}} \to \mathbf{CdSe}$$
(12)

На катодной кривой новому соединению соответствует пик между потенциалами восстановления селена и кадмия. С увеличением числа циклов развертки потенциала наблюдается смещение катодного пика образования CdSe в область более положительных потенциалов, что указывает на меньшее перенапряжение образования фазы на ранее сформированном слое CdSe по сравнению с чистой подложкой.

Поскольку в растворе осаждения концентрация H_2SeO_3 очень мала и присутствует большой избыток ионов Cd^{2+} , пик восстановления H_2SeO_3 мал или может не регистрироваться на ЦВА-кривой. Отсутствие пика восстановления H_2SeO_3 в области –(50–100) мВ также может быть вызвано перенапряжением восстановления H_2SeO_3 в присутствии Cd^{2+} .

При развертке потенциала далее в катодную область наблюдается область диффузионного тока – линейный участок, на котором ток не зависит от приложенного потенциала. Эта область потенциалов соответствует осаждению стехиометрического CdSe по реакции (12) в условиях лимитирующей стадии диффузии H₂SeO₃ к поверхности катода.

В области более отрицательных потенциалов (менее –700 мВ) происходит увеличение катодного тока, вызванное наложением нескольких процессов: восстановление селена до состояния (–II) (13), восстановление металлического Cd⁰ (24) и восстановление водорода из воды (16). Гистерезис на обратном ходе

кривой в области потенциалов –730 В говорит о том, что восстановление ионов Cd²⁺ протекает легче на поверхности кадмиевого электрода, чем на поверхности медного.

$$\mathbf{Se} + 2\mathbf{H}^+ + 2\bar{\mathbf{e}} \to \mathbf{H}_2\mathbf{Se}$$
 (13)

На обратном ходе ЦВА-кривой при –230 мВ появляется анодной пик растворения CdSe, связанный с катодным пиком образования CdSe. В зависимости от условий осаждения, в первую очередь от свойств подложки и скорости развертки потенциала, форма катодного и анодного пиков может быть как симметричной, так и несимметричной. Наличие двойных пиков или «горбов» указывает на сложное и многостадийное протекание реакции образования и анодного растворения CdSe.

Таким образом, образование CdSe начинается при потенциале около –300 мВ. До этого значения потенциала, примерно от –50 до –250 В, идет восстановление и осаждение только селена из H₂SeO₃. В начале диапазона потенциалов совместного осаждения компонентов осаждение CdSe происходит с низкой скоростью, с увеличением катодного потенциала увеличивается скорость осаждения и улучшается стехиометрия осадка. При катодном потенциале отрицательнее –700 мВ происходит осаждение с металлического кадмия с большой скоростью. В этой же области потенциалов начинается восстановление водорода из воды.

Полученные результаты исследования электрохимических свойств Cd²⁺ и H₂SeO₃ в растворе методом ЦВА согласуются с проведенными термодинамическими расчетами и литературными данными.

4.1.2 Лимитирующая стадия

Для определения лимитирующей стадии электрохимической реакции необходимо установить характер зависимости тока пика *I*_p CdSe от скорости

катодной развертки потенциала *v*. Согласно уравнению Рэндлса – Шевчика [42], линейная зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки указывает на диффузионный контроль электрохимической реакции.

Исследование зависимости $I_p - v$ проводилось на Си электроде в растворе, содержащем 0,1 М H₂SO₄, 0,1 М CdSO₄ и 0,3 мМ H₂SeO₃, при скоростях развертки потенциала 10, 20, 80, 150 и 300 мВ·с⁻¹. Значения токов пика CdSe представлены в таблице 7, зависимость $I_p - \sqrt{v}$ представлена на рисунке 10.

v, мВ·с⁻¹ *I*_р, мА \sqrt{v} 10 0,881 3,16 5,00 25 1,635 80 3,118 8,94 150 4,49 12,25 300 6,128 17,32





Рисунок 10 – Зависимость I_p CdSe от скорости развертки потенциала на Cu электроде

Исследование влияния скорости развертки потенциала на положение пика и величины тока пика CdSe показало, что образование фазы CdSe происходит при диффузионном контроле.
4.2 Потенциостатическое осаждение CdSe

Потенциал осаждения CdSe выбран из области потенциалов, заключенной между катодными пиками восстановления селена и кадмия на Cu и Ti электродах на соответствующих ЦВА-кривых и соответствующей предельному диффузионному току H₂SeO₃ к поверхности электрода: от –350 до –650 мВ для Cu электрода и от –450 до –550 мВ для Ti электрода.

При более положительном потенциале индуцированное подпотенциальное осаждение кадмия протекает с малой скоростью и конкурирует с осаждением элементарного селена. Смещение потенциала осаждения далее в катодную область сначала приводит к формированию фазы металлического Cd⁰ наряду с образованием CdSe, затем к осаждению только кадмия. При потенциале отрицательнее –700 мВ на меди и на титане происходит интенсивное восстановление водорода из воды и образование пузырьков газа, приводящее к неравномерному осаждению и уменьшению выхода по току. Для уменьшения влияния образования водорода и других процессов, вызывающих увеличение плотности тока, на морфологию осадка потенциал осаждения выбран из менее отрицательной катодной области в условиях меньшей плотности тока.

 $[Cd^{2+}]:[H_2SeO_3]$ соотношение концентраций Молярное В растворе оптимизировано для получения стехиометричных осадков CdSe и составило 100:1. Равное молярное содержание кадмия и селена в растворе, а также избыток ионов Cd^{2+} по сравнению с концентрацией H_2SeO_3 менее чем в 100 раз приводит к преимущественному осаждению элементарного Se⁰. Образование осадка с достаточно высокой скоростью говорит о том, что бинарное соединение CdSe при Cd^{2+} образуется. Значительный практически не избыток ИОНОВ ЭТОМ (более 500-кратный) приводит к значительному снижению скорости осаждения и уменьшению массы осадка.

4.3 Свойства CdSe, полученного электроосаждением в потенциостатических условиях

Состав и строение образцов CdSe, полученных потенциостатическим электроосаждением на Cu и Ti подложках, исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и РСМА.

4.3.1 Свойства CdSe, осажденного на Си подложке

Электронная микрофотография поверхности осадка CdSe, полученного на Cu подложке после 1 ч осаждения, представлена на рисунке 11а. Из-за низкой скорости осаждения за это время образуется очень тонкий слой осадка CdSe. Осадок представляет собой равномерную плотную тонкую пленку, полностью закрывающую подложку, с хорошей адгезией к материалу подложи. Пленка CdSe имеет зернистую структуру с размером зерна около 80–100 нм, состоящую из большого числа более низкоразмерных структур. На микрофотографиях видно, что морфология поверхности осажденного CdSe повторяет морфологию поверхности медной подложки.

По данным РФА, в результате совместного осаждения кадмия и селена происходит образование химического соединения CdSe (рисунок 11б). Осадок CdSe поликристаллическим кубической является С решеткой И преимущественным ростом вдоль грани (220). Средний размер кристаллита, рассчитанный по формуле Шеррера (39) для наиболее интенсивного пика, составляет около 50 нм. Форма дифрактограммы в области углов $2\theta = 20-25^{\circ}$ указывает на наличие аморфной фазы в осадке, при этом в спектре отсутствуют рефлексы фаз индивидуальных веществ и оксидов. По данным локального элементного анализа, атомное процентное содержание Cd:Se составляет от 40:60 до 45:55. Таким образом, при потенциостатическом осаждении на меди вместе с CdSe формируется аморфная фаза элементарного селена.



75

Рисунок 11 – РЭМ-изображение (а) и дифрактограмма (б) CdSe после 1 ч осаждения на Cu

4.3.2 Свойства CdSe, осажденного на Ті подложке

Морфология поверхности осадка CdSe, полученного потенциостатическим электроосаждением на Ti подложке, отличается от морфологии поверхности осадка, полученного на меди. Осадок CdSe на Ti не является сплошным и представляет собой нерегулярные сферические образования размером от 500 нм до 3 мкм, состоящие из более низкоразмерных структур, неравномерно распределенных по поверхности подложки (рисунок 12а). Рост кристаллитов происходит, главным образом, вдоль граней химически травленной поверхности Ti, о чем свидетельствует формирование более крупных сферических частиц осадка.

По данным РФА осадок содержит кубическую кристаллическую фазу CdSe с преимущественным ростом вдоль грани (111) (рисунок 12б). Уширение дифракционных максимумов указывает на малый размер кристаллитов и возможное аморфное строение CdSe. Средний размер кристаллита, рассчитанный для грани (111), составляет 10 нм. По данным локального элементного анализа, соотношение Cd:Se в осадке близко к стехиометрическому и составляет 54:46.

Стехиометрическое соотношение Cd и Se в осадке вместе с отсутствием дифракционных рефлексов оксидов указывает на отсутствие значительного влияния кислорода, присутствующего в электролите, в котором проводился электрохимический синтез, а также в воздухе при высушивании и обжиге.



Рисунок 12 – РЭМ-изображения и дифрактограмма CdSe, полученного потенциостатическим осаждением на Ti: после осаждения (а и б соответственно; на вставке – энергодисперсионный спектр) и после обжига (в и г соответственно)

После отжига при температуре 450 °C осадок имеет более плотное строение (рисунок 12в). Происходит переход кубической кристаллической решетки в более устойчивую гексагональную структуру с преимущественным ростом вдоль грани (002) (рисунок 12г). Узкие интенсивные пики указывают на увеличение размера кристаллитов, которое может быть связано с агрегацией мелких структур в результате отжига. По данным РФА, средний размер кристаллита составляет 31 нм; атомное процентное соотношение компонентов Cd:Se в осадке равно 52:48.

Оптические свойства полученных осадков охарактеризованы с помощью спектров диффузного отражения, пересчитанных в спектры поглощения. Исследование зависимости коэффициента поглощения от длины волны в области края собственного поглощения указывает на прямой электронный переход в полученном полупроводнике CdSe (рисунок 13).

76

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю собственного оптического поглощения полученного образца после отжига, составила 1,63 эВ. Смещение края полосы поглощения в инфракрасную область по сравнению с табличным значением ширины запрещенной монокристаллического зоны для CdSe (1,74 эВ) может быть связано с низкой степенью кристалличности полученного осадка [90].



Рисунок 13 – Спектр поглощения CdSe, полученного потенциостатическим осаждением на Ti

Таким образом, электрохимическое бинарного осаждение полупроводникового соединения CdSe при постоянном потенциале в области равновесного потенциала осаждения характеризуется низкой скоростью осаждения и малой толщиной осадка. Оптимизация условий синтеза позволила получить CdSe с близким к стехиометрическому соотношением компонентов на титановой подложке. Однако длительное время синтеза и прекращение роста пленки обуславливает необходимость разработки новых техник проведения реакции электрохимического соосаждения компонента-металла и компонентанеметалла с образованием бинарного соединения стехиометрического состава.

Глава 5. Электрохимический синтез CdSe в нестационарных высокоэнергетических условиях

5.1 Особенности высоковольтного импульсного электроосаждения бинарных полупроводниковых соединений

Разработка высоковольтного импульсного метода синтеза веществ направлена на увеличение скорости осаждения и улучшение качества осадков бинарных полупроводниковых соединений. Решение этих задач достигается за счет изменения механизма электроосаждения веществ под влиянием основных параметров импульсного высоковольтного осаждения напряжения — И коэффициента заполнения импульса напряжения. Управление функциональными свойствами получаемого материала осуществляется за счет управления состава и строения, поэтому изучение влияния параметров осаждения на структурные свойства осадков является основной задачей разработки нового способа синтеза веществ.

Высокое CdSe напряжение при электрохимическом осаждении обуславливает неравновесные условия протекания электрохимической реакции, в которых уравниваются диффузионные потоки компонентов и исключается влияние отклонения приложенного потенциала в процессе роста осадка при изменении сопротивления материала электрода (подложки) на механизм осаждения и, как следствие, на качество получаемого осадка. При высоком напряжении концентрационные потоки Cd²⁺ и H₂SeO₃ в приэлектродном слое становятся независимыми от природы и равновесного потенциала компонентов, поэтому разность потенциалов В несколько МИЛЛИВОЛЬТ сотен между равновесными потенциалами восстановления кадмия и селена при приложенном напряжении в несколько сотен вольт становится незначительной. Выравнивание диффузионных потоков и скоростей катодных реакций кадмия и селена при напряжении высоком импульсном позволяет управлять стехиометрией получаемого осадка. Таким образом, для осаждения стехиометрического

бинарного соединения CdSe при высоком напряжении не требуется избыток ионов металла, поэтому молярное соотношение компонентов Cd и Se в растворе должно быть примерно 1:1.

Другим важным параметром высоковольтного импульсного синтеза является длительность импульса напряжения. Сокращение времени воздействия напряжения вызывает значительное уменьшение толщины диффузионного слоя, а вместе с этим увеличение градиента концентрации и локальной плотности тока в приэлектродном слое, при этом исключается влияние гидродинамических условий на диффузионный ток, а на границе электрода с раствором выделяется большая энергия. Уменьшение толщины диффузионного слоя и высокая скорость переноса электрона позволяют также уменьшить концентрации исходных растворов, поскольку в процессе осаждения не происходит истощения раствора за пределами гидродинамического слоя. Кроме этого, из-за высокой скорости осаждения высокая концентрация компонентов приводит к бурному протеканию электрохимической реакции. Таким образом, воздействие короткими высоковольтными импульсами значительно увеличивает и поддерживает на высоком уровне скорость электрохимического осаждения полупроводников, что позволяет существенно сократить время синтеза.

При уменьшении длительности электрический импульс большой энергии может вызывать некоторые процессы, которые будут продолжаться в течение последующих импульсов после паузы. Так, под действием приложенного импульса напряжения на поверхности электрода могут высаживаться и закрепляться адатомы Cd и Se, а реагировать с образованием соединения под действием последующих импульсов напряжения. Уменьшение длительности импульса напряжения имеет предел, т. к. при этом происходит увеличение доли емкостного тока, который не вносит вклад в образование осадка.

Пауза между импульсами напряжения, во время которой через систему не пропускается электрический ток и происходит восстановление равновесия в приэлектродном слое электролита, оказывает существенное влияние на процессы кристаллизации и роста осадка. Во время паузы происходит рост осадка, а также

могут протекать химические реакции осаждения, в т. ч. нежелательные. Поэтому длительность паузы оказывает влияние на состав и строение осадка. Время паузы между импульсами напряжения должно быть минимум в три раза больше длительности импульса для восстановления концентрационного равновесия в приэлектродном слое, чтобы каждый импульс не оказывал влияния на последующие импульсы и мог считаться независимым [123]. Однако достаточно продолжительная пауза между импульсами должна приводить к заметному вкладу неэлектрохимических процессов и нарушению выравнивания потоков веществ в приэлектродном слое, следовательно, к нарушению стехиометрии бинарного соединения.

5.2 Выбор экспериментальных условий высоковольтного импульсного осаждения CdSe

Для электрохимического осаждения CdSe высоковольтным импульсным методом разработанная методика потенциостатического осаждения CdSe модифицирована с учетом особенностей высокоэнергетического воздействия на электродную систему. По результатам анализа литературных источников и проведенного математического моделирования выбраны предварительные экспериментальные условия для совместного осаждения кадмия и селена в растворе H_2SO_4 при pH < 2 при наложении коротких высоковольтных катодных импульсов. В качестве подложек выбраны материалы, традиционно используемые для электрохимического осаждения CdSe - Cu, Ti и TiO₂.

Для предотвращения бурного протекания реакции при высоковольтном импульсном синтезе CdSe исходные концентрации соли кадмия, а также фонового электролита, уменьшены на порядок по сравнению с условиями при потенциостатическом осаждении по разработанной методике. Для изучения влияния молярного соотношения компонентов Cd:Se в исходном растворе осаждения на морфологические и структурные свойства получаемого осадка CdSe используются растворы с соотношением Cd:Se от 1:1 до 5:1. Для исследования

80

влияния длительности паузы между импульсами на свойства осадка CdSe осаждение проводится при разной частоте импульса.

Форма налагаемого катодного потенциала от источника высоковольтного напряжения как функция от времени и соответствующая ей форма сигнала тока, используемые при электрохимическом осаждении CdSe, показаны на рисунке 14.





Из рисунка видно, что импульс высоковольтного катодного напряжения, получаемый от источника, имеет форму близкую к правильной прямоугольной с резкими фронтами, т. е. достижение заданного значения потенциала происходит практически мгновенно. Для сброса заданного потенциала до нуля при отключении тока требуется большее время, и задний фронт импульса немного размывается, однако это не сказывается существенным образом на форме импульса в целом.

Несмотря на относительно небольшое уменьшение величины потенциала за время импульса, величина тока при этом остается практически постоянной. Также, форма сигнала тока импульса не изменяется на протяжении всего времени электролиза, т. е. каждый импульс величина тока поддерживается постоянной, обеспечивая стабильную высокую скорость осаждения. Поскольку не наблюдается снижения плотности тока как за время импульса, так и в течение всего времени электроосаждения, хроноамперометрические измерения не

проводились, и о характере поведения тока можно судить по форме импульса, которая представляет собой зависимость ток – время (рисунок 14б).

Выбор длительности импульса напряжения для электрохимического осаждения CdSe обусловлен необходимостью исключения распространения концентрационных изменений за пределами гидродинамического слоя для исключения влияния конвективной диффузии на плотность тока. По данным математического моделирования высоковольтное воздействие вызывает такие концентрационные изменения в приэлектродной области за время до 1000 мкс, поэтому изучение влияния длительности импульса на некоторые свойства электроосаждаемого CdSe проводили при длительности от 1 до 1000 мкс.

Общее время осаждения варьировали в зависимости от частоты и длительности импульса напряжения таким образом, чтобы общее количество электричества, протекающее через электрохимическую систему, было одинаковым для потенциостатического и высоковольтного импульсного осаждения.

Решение уравнения нестационарной диффузии И математическое моделирование концентрационного И энергетического распределения В приэлектродном слое во времени позволяет предположить, что увеличение длительности импульса напряжения должно положительно сказываться на осадка (на равномерности качестве получаемого состава И строения, кристалличности, адгезии к материалу подложки), однако при этом существует верхний предел. при превышении которого проявляется влияние неконтролируемых факторов.

При наложении катодного высоковольтного потенциала осаждение CdSe сопровождается восстановлением воды на катоде с образованием пузырьков водорода на поверхности электрода, которые могут влиять на процессы роста осадка и вносить вклад в перемешивание раствора. Скорость образования водорода зависит от природы и концентрации иона металла в растворе. Механизм образования водорода при импульсном высоковольтном катодном потенциале требует более глубокого изучения и не рассматривается в данной работе.

82

Влияние кислорода, присутствующего в электролите и в воздухе, также требует дальнейшего изучения. Однако протекание окислительных процессов на рабочем электроде, которым является отрицательно заряженный катод, при электросинтезе CdSe маловероятно, однако не могут быть исключены возможные окислительные процессы при вынимании электрода из электролита и при последующем высушивании на воздухе.

5.3 Исследование состава, структуры, морфологии и оптических свойств осадка CdSe, полученного высоковольтным импульсным осаждением

Структурные свойства изучались у образцов CdSe, полученных высоковольтным импульсным осаждением на Ті подложке при напряжении –300 В, частоте 2 Гц и длительности импульса 50 мкс методами РФА, РЭМ и РСМА.

Исследования морфологии и строения осадков CdSe сначала проводилось после 1 ч осаждения (общее время воздействия высоковольтного напряжения 0,36 с) из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1, затем после 7 ч осаждения (общее время воздействия 2,52 с) из растворов с молярным соотношением Cd:Se 1:1 (образец 1-1) и 5:1 (образец 5-1).

Данные РФА (рисунок 15а) показывают, что полученный осадок имеет поликристаллическое строение и содержит фазу химического соединения CdSe, а не физическую смесь простых веществ Cd и Se. Дифракционные пики $2\theta = 25,82^{\circ}$, $42,60^{\circ}$ и 50,20° соответствуют граням (111), (220) и (311) кубической кристаллической структуры CdSe. Преимущественным направлением роста кристаллов является грань (111). Интенсивный дифракционный максимум (111) говорит о хорошей кристалличности осажденного CdSe, хотя небольшое уширение указывает на малый размер зерна или на наличие аморфной фазы CdSe или Se. На рентгенограмме отсутствуют рефлексы индивидуальных простых веществ Cd и Se, а также дифракционные максимумы оксидных соединений, что может косвенно подтверждать отсутствие значительного влияния кислорода в растворе и в воздухе на формирование CdSe. На дифрактограмме также присутствуют сигналы, относящиеся к титановой подложке.

На РЭМ-изображениях поверхности образца, полученного после 1 ч осаждения из раствора 1:1 (рисунок 15б) видно, что при высокоэнергетическом электроосаждении на поверхности электрода неравномерно образуются «островки» осадка разного размера от 15 до 50 мкм в диаметре, состоящие из многочисленных низкоразмерных структур.

На микрофотографии видно, что формирование осадка CdSe происходит вдоль границ зерен Ti подложки, повторяя структуру химически травленной поверхности титана. Такой рост, очевидно, происходит в результате избытка энергии на границах зерен подложки. Рост осадка идет, вероятно, по смешанному послойному-плюс-островковому механизму роста (механизм 3D роста). Рыхлая завитковая («cauliflower-like») структура указывает на возможное аморфное строение осадка CdSe и может быть также связана с избыточным содержанием селена, особенно по краям «островков». Избыточное содержание селена подтверждается локальным элементным анализом, при этом на дифрактограмме (рисунок 15а) отсутствуют рефлексы индивидуальных веществ, однако форма дифрактограммы в области 20–25° указывает на наличие аморфной фазы в осадке.



Рисунок 15 – Дифрактограмма (а) и РЭМ поверхности (вставка – энергодисперсионный спектр) (б) образца CdSe, после 1 ч осаждения из раствора 1:1 на Ті при –300 В, 2 Гц, 50 мкс; состав электролита: 0,01 М H₂SO₄, 0,003 М Cd²⁺, 0,003 М H₂SeO₃

Локальный рентгеноспектральный анализ показал значительный избыток Se в образце: соотношение элементов Cd:Se в осажденном образце равно 1:3,55. Поскольку за малое время воздействия образуется небольшое количество осадка, погрешность количественного определения элементного состава в данном случае велика, однако избыточное содержание элементарного селена подтверждается элементным распределением по поверхности осадка, а также морфологией поверхности CdSe имеющей характерный вид Se-избыточного осадка.

По данным РФА, средний размер кристаллита CdSe, рассчитанный для грани (111), составляет примерно 16 нм. Постоянная кристаллической решетки *а* равна 5,994 Å, что немного меньше табличного значения для объемного кристаллического CdSe (6,05 Å). Небольшое отклонение параметров кристаллической решетки от табличного значения может быть объяснено наличием дефектов в кристаллической структуре свежеосажденного CdSe, вызванных особыми условиями синтеза.

Строение поверхности осадка можно объяснить с точки зрения условий синтеза. Осадки, получаемые импульсными методами электрохимического осаждения, обычно характеризуются высокоразвитой поверхностью, состоящей из компактных образований низкоразмерных сферических структур или дендритов. Использование очень коротких высоковольтных импульсов с последующей относительно длительной паузой определяет механизм роста и структуру осадка. Барьерный слой с большими плотностями тока на поверхности электрода, возникающий В течение каждого импульса из-за высокого перенапряжения, вызывает нуклеацию и рост кристаллов по всей поверхности электрода, приводя к образованию островковых наноструктур или непрерывных нанокристаллических тонких пленок.

Далее были получены осадки CdSe осаждением в течение 7 ч из растворов с молярным соотношением Cd:Se 1:1 и 5:1.

Полученные образцы CdSe заметно отличаются друг от друга по морфологическим свойствам (рисунок 16): образец 1-1 имеет рыхлую структуру, слабое сцепление с подложкой и содержит избыток аморфного селена.

85



Рисунок 16 – РЭМ-изображения поверхности образцов CdSe после обжига, осажденных на Ti при –300 В, 2 Гц, 50 мкс из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б)

Электронная микроскопия показала, что за время электролиза морфология поверхности осадка 1-1 значительно не изменяется по сравнению с морфологией поверхности после 1 ч осаждения: осадок имеет неравномерное строение, не является сплошным, состоит из нерегулярных островковых образований, имеющих сильно разветвленную дендритную (губчатую) структуру. После отжига вследствие удаления фазы элементарного селена соотношение элементов Cd:Se становится близко к 1, а также происходит изменение кубической кристаллической решетки на гексагональную.

Поверхность отожженных образцов, полученных из раствора 1:1, имеет дендритное строение с многочисленными образованиями размером около 20– 40 нм (рисунок 16а). Осадок 5-1 представляет собой равномерную непрерывную плотную тонкую пленку с хорошей адгезией к материалу подложки, состоящую из сферических структур размером 400–600 нм с четкими границами (рисунок 16б). Мелкозернистая структура осадка указывает на образование множественных центров нуклеации и одностадийный рост кристаллитов. Рост осадка происходит также по механизму послойного-плюс-островкового роста.

При обжиге избыток аморфного селена в образце 1-1 испаряется, что приводит к стехиометрическому процентному содержанию элементов в осадке. Локальный элементный анализ образцов показывает, что поверхностные структуры осадка состоят из равномерно распределенных элементов кадмия и селена. Процентное содержание элементов Cd:Se осадков после обжига близко к стехиометрическому и составляет 49:51 для образца 1-1 и 54:46 для образца 5-1.

Фазовый состав осадков установлен методами РФА и спектроскопией КР после обжига (рисунки 17 и 18). Образцы CdSe, осажденные из растворов с разным соотношением Cd:Se. после отжига имеют гексагональную наиболее кристаллическую структуру интенсивным дифракционным С максимумом (110) (рисунок 17). Дифрактограмма образца содержит рефлексы, соответствующие граням кристаллической решетки (100), (002), (101), (102), (110), (103) и (112).

Острые интенсивные дифракционные максимумы указывают на хорошую кристалличность образцов CdSe после обжига. Средний размер кристаллита, рассчитанный для наиболее интенсивного максимума (110), равен 23 нм и 13 нм соответственно для образцов 1-1 и 5-1. Постоянные кристаллической решетки *a* и *c* соответственно равны 4,252 и 6,881 Å для образца 1-1 и 4,297 и 7,017 Å для образца 5-1. Постоянные кристаллической решетки гексагональной структуры CdSe согласуются с табличными значениями соответствующих JCPDS карт: для образца 1-1 – № 01-075-5679 (a = 4,23 Å и c = 6,91 Å) и для образца 5-1 – № 00-008-0459 (a = 4,30 Å и c = 7,02 Å).



Рисунок 17 – Рентгенограмма образцов CdSe после обжига, осажденных на Ті при –300 В, 2 Гц, 50 мкс из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б)



Рисунок 18 – Спектры КР образцов CdSe после обжига, полученных на Ті при –300 В, 2 Гц, 50 мкс из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б)

Результаты исследования спектроскопией КР также подтверждают наличие кристаллической фазы CdSe в полученных осадках. На спектрах (рисунок 18) присутствуют пики 207 и 416 см⁻¹, соответствующие характеристическим колебаниям LO и 2LO связей Cd–Se–Cd в CdSe. Интенсивные узкие пики указывают на высокую степень кристалличности CdSe в полученном осадке.

Исследование оптических свойств CdSe проводилось после обжига по спектрам поглощения в оптическом диапазоне длин волн. Спектры оптического поглощения образцов 1-1 и 5-1 представлены на рисунке 19.



Рисунок 19 – Спектр поглощения и график зависимости (*αhv*)² – *hv* (на вставке) образцов CdSe на Ti подложке, осажденных при –300 В, длительности импульса 50 мкс, частоте 2 Гц из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б), после отжига

Из спектров поглощения видно, что край полосы поглощения образцов 1-1 и 5-1 смещен в длинноволновую область. Характер зависимости $(\alpha hv)^2 - hv$ (43) (вставки на рисунке 19) указывает на прямой разрешенный электронный переход в полученных образцах CdSe, что согласуется с табличными данными. Оптическая ширина запрещенной зоны образцов 1-1 и 5-1 после обжига равна 1,64 эВ, что значительно меньше табличного значения для объемного CdSe (1,74 эВ). Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны указывает на уменьшение поглощаемой материалом световой энергии, что может быть связано с размыванием хвоста края поглощения, обусловленным дефектной структурой кристаллической решетки CdSe.

Полученный в результате импульсного высоковольтного осаждения осадок CdSe кубической структуры стабилен во времени, поэтому данный метод синтеза может быть предложен для разработки материалов для фотоэлектрохимического применения, где показана высокая эффективность именно кубической кристаллической структуры CdSe.

5.4 Влияние паузы импульса высоковольтного напряжения

При сравнении структуры и состава образцов CdSe, полученных при частоте импульса 2 Гц в растворах с разным молярным соотношением компонентов очевидно влияние паузы между высоковольтными импульсами на состав и строение осадка бинарного полупроводникового соединения.

Длительные паузы после кратковременного высоковольтного воздействия на электрод приводят к значительному вкладу неэлектрохимических процессов, которые негативно сказываются на строении и стехиометрии осадка бинарного соединения.

Воздействие короткими импульсами высокого напряжения позволяет уравнять потоки обоих компонентов бинарного соединения к поверхности электрода за счет большой скорости переноса электрона и малой толщины «пульсирующего» диффузионного слоя в этих условиях. Однако при уменьшении частоты напряжения увеличивается пауза между импульсами, во время которой происходит осаждение CdSe и Se⁰ по химическим реакциям (14, 18):

$$H_2Se + Cd^{2+} \rightarrow CdSe + 2H^+$$
(14)

$$H_2Se + H_2SeO_3 \rightarrow 3Se + 3H_2O$$
(18)

При этом возникают диффузионные потоки компонентов к поверхности электрода, отличающиеся от нестационарных диффузионных потоков при высокоэнергетическом воздействии. Со временем потоки компонентов Cd и Se начинают отличаться друг ОТ друга, И появляется тенденция к преимущественному осаждению селена, как в случае потенциостатического осаждения. Такое поведение наблюдается при частоте напряжения 2 Гц: для осаждения стехиометричного бинарного соединения CdSe требуется избыток ионов Cd²⁺, однако значительно меньший, чем для потенциостатического осаждения.

При частоте импульса напряжения более 30 Гц паузы между импульсами становятся достаточно короткими для того, чтобы процессы, протекающие без питания, пропускания электрического тока источника вносили ОТ не существенного вклада в состав и строение получаемого осадка. В этом случае процентное атомное содержание компонентов получаемого бинарного соединения определяется их молярным соотношением в исходном электролите.

Результаты PCMA показывают, что для осаждения стехиометрического соединения CdSe в высоковольтных импульсных условиях при частоте напряжения 50 Гц не требуется избыток ионов Cd^{2+} , в отличие от потенциостатического осаждения. Избыток ионов Cd^{2+} в исходном растворе при импульсном высоковольтном осаждении в свою очередь приводит к избытку элементарного кадмия в получаемом осадке.

Таким образом, при достаточной частоте напряжения диффузионные потоки компонентов примерно уравнены как во время импульса, так и во время паузы,

поэтому для получения стехиометричного бинарного соединения исходные компоненты должны быть взяты в эквимолярных количествах.

Для осуществления контроля стехиометрии осадка импульсный высоковольтный синтез CdSe проводили при частоте напряжения 50 Гц и более.

5.5 Влияние соотношения Cd:Se в исходном электролите

Импульсный режим наложения напряжения оказывает влияние на механизм и лимитирующую стадию электрохимических реакций. Диффузионномиграционная кинетика в тонком приэлектродном слое и выравнивание концентрационных потоков ионов Cd^{2+} и молекул H₂SeO₃ дает возможность управления количественного содержания компонентов бинарного соединения CdSe в осадке во время синтеза.

Для исследования влияния молярного соотношения Cd:Se в исходном растворе на элементное содержание Cd и Se в осадке получены образцы CdSe из растворов с различным содержанием H₂SeO₃ на подложках из Ti и Cu при потенциале осаждения –300 B, длительности импульса 500 мкс и частоте напряжения 50 Гц. Элементный состав полученных осадков CdSe установлен методом PCMA: проанализированы данные локального элементного анализа в точке и элементного распределения по поверхности и по линии. Результаты локального элементного анализа полученных образцов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Влияние молярного соотношения [Cd²⁺]:[H₂SeO₃] в исходном растворе на процентное содержание Cd и Se в осадках, полученных на Cu и Ti подложках при длительности импульса 500 мкс

В растворе		В осадке			
[Cd ²⁺]:[H ₂ SeO ₃], M	Cd:Se	Cu		Ti	
		Cd:Se, ат. %	Cd:Se	Cd:Se, ат. %	Cd:Se
0,003 : 0,003	1:1	51:49	1:1	50:50	1:1
0,003 : 0,0012	2,5:1	67:33	2:1	71:29	2,4:1
0,003 : 0,0006	5:1	83:17	4,9:1	—	—

Из таблицы видно, что атомное процентное соотношение элементов Cd:Se в осадке CdSe совпадает с молярным соотношением компонентов в исходном растворе. Рентгенофазовый анализ показывает, что избыточное количество кадмия формируется в виде фазы элементарного кристаллического Cd⁰, при этом на дифрактограмме отсутствуют рефлексы оксидов или других соединений кадмия, кроме CdSe (рисунок 20а).

На РЭМ-изображениях поверхности осадков CdSe (рисунки 206, 20в и 21) видно, что независимо от концентрации исходных веществ увеличение частоты импульса напряжения от 2 до 50 Гц приводит к получению более равномерных плотных мелкозернистых осадков благодаря увеличению числа центров зародышеобразования и роста кристаллитов за большее число импульсов. Осадки формируются в виде непрерывных и структурированных слоев.



Рисунок 20 – Дифрактограмма образца CdSe, осажденного на Ті при –300 В, 50 Гц, 500 мкс из раствора 2,5:1 (а) и РЭМ осадка CdSe, полученного на Ті из раствора 1:1 (б), 2,5:1 (в); на вставках – распределение элементов Cd и Se по линии



В образцах CdSe, полученных как на Ті (рисунок 20), так и на Си наблюдается изменение (рисунок 21), сферической формы частиц стехиометрических 1:1 осадков CdSe на дендритную структуру осадков CdSe с Cd^0 , избытком элементарного что согласуется с литературными данными [51, 57], где так же отмечена дендритная структура осадка CdSe с избытком фазы металлического Cd^0 .

Таким образом, использование частоты напряжения от 30 до 100 Гц позволяет управлять стехиометрией осадка бинарного соединения путем молярного соотношения задания компонентов в исходном электролите. Однако диапазон возможного отклонения от молярного соотношения 1:1 В растворе для получения нестехиометрических осадков ограничен. Осадок CdSe, получаемый раствора 5:1 на Ті ИЗ подложку, обладает очень слабой адгезией к материалу подложки и осыпается с рабочего электрода во время синтеза при интенсивном перемешивании



Рисунок 21 – РЭМ поверхности осадка CdSe, полученного на Cu при –300 B, 50 Гц, 500 мкс из раствора 1:1 (а), 2,5:1 (б) и 5:1 (в); на вставках – количественное распределение элементов Cd и Se по линии

ближайшими слоями раствора, вызываемом образующимися пузырьками водорода. Такой осадок удается получить на медной подложке, поскольку у CdSe лучшее сцепление с медью за счет образования промежуточного слоя CuSe (17).

93

Таким образом, условия электрохимического осаждения, создаваемые высоковольтными импульсами напряжения, позволяют решить проблему выбора оптимальных условий для синтеза стехиометрического бинарного полупроводникового соединения.

5.6 Влияние длительности импульса высоковольтного напряжения

При импульсной подаче напряжения на электрохимическую ячейку появляется дополнительный фактор управления процессом – длительность импульса напряжения, которая оказывает влияние на скорость осаждения и количество осадка через влияние на градиент концентрации и локальную плотность тока в приэлектродном слое. Длительность включения и выключения напряжения также влияет на нуклеацию и рост кристаллитов, т. е. на строение осадка.

По данным РФА, независимо от длительности импульса получаемые осадки CdSe имеют кубическую кристаллическую структуру (рисунок 22). Увеличение длительности импульса приводит к увеличению интенсивности дифракционных максимумов.

Экспериментально показано влияние длительности импульса напряжения на морфологию CdSe. поверхности осалков полученных импульсным высоковольтным осаждением С частотой напряжения 50 и 100 Гц на Ті и Си подложки в растворе при длительности импульса в диапазоне от 1 до 1000 мкс. Все осадки имеют развитую поверхность С



Рисунок 22 – Дифрактограммы осадков CdSe, полученных при разных длительностях импульса на Ti

мелкозернистой структурой и четкими границами зерен (рисунок 23). По

электронным микрофотографиям поверхности видно, что с увеличением длительности импульса осадки становятся более равномерными, компактными, плотными и полностью закрывают подложку, при этом наблюдается улучшение сцепления осадка с подложкой.



Рисунок 23 – РЭМ поверхности образцов CdSe, осажденных на Ті при длительности импульса 1 мкс (а), 10 мкс (б), 50 мкс (в), 200 мкс (г), 500 мкс (д) и 1000 мкс (е); состав электролита: 0,01 М H₂SO₄, 0,003 М Cd²⁺, 0,003 М H₂SeO₃

Формирование CdSe осадка происходит уже при воздействии высоковольтного напряжения с длительностью импульса всего 1 мкс. Это может быть связано, в том числе, с большой подвижностью ионов Cd²⁺, которая позволяет В высокоэнергетических условиях за ЭТО время преодолеть потенциальный барьер и достичь поверхностных центров нуклеации.

При длительности импульса 1, 10 и 50 мкс осадок CdSe не закрывает полностью подложку (рисунок 23а-в), является рыхлым, не обладает достаточной прочностью и легко удаляется с поверхности электрода. При длительности импульса 200 и 500 мкс низкоразмерные структуры CdSe полностью закрывают представляют собой тонкие наноструктурированные подложку и слои (рисунок 23 г-е) вследствие увеличения числа центров и скорости роста кристаллитов. При длительности импульса 1000 мкс осадок CdSe представляет собой тонкую пленку с плотной и компактной структурой. Малая толщина полученной тонкой позволяет получить пленки не качественные микрофотографии поверхности и изучить морфологию осадка. Для увеличения толщины слоя осадка необходимо не только увеличить общее время синтеза, но и обеспечения оптимизировать частоту высоковольтного импульса для достаточного времени для роста кристаллитов во время паузы.

Улучшение структуры и кристалличности осадка CdSe при увеличении длительности импульса высоковольтного напряжения также наблюдается при осаждении на Cu подложку (рисунок 24).



Рисунок 24 – РЭМ поверхности образцов CdSe, осажденных на Cu при 50 (а) и 500 мкс (б)

На рисунках 25 и 26 представлены спектры оптического поглощения осадков CdSe, осажденных на Ti и Cu подложках при разных длительностях импульса высоковольтного напряжения. Из спектров поглощения видно, что осадки, полученные при больших длительностях импульса, обладают бо́льшим поглощением в видимой и инфракрасной областях спектра. Это может быть связано с различными морфологическими свойствами получаемого осадка при разной длительности импульса напряжения – коэффициент поглощения более плотных осадков CdSe, полученных при длительностях импульса от 200 до 1000 мкс значительно больше, чем у «рыхлых» осадков, полученных при 10 и 50 мкс. Эти осадки оптически более темные и имеют искажение в УФ-области оптического спектра поглощения.



Рисунок 25 – Спектры поглощения (на вставках зависимости $(ahv)^2 - hv$) CdSe, полученных при разных длительностях импульса на Ti



Рисунок 26 – Спектры поглощения (на вставке зависимость $(\alpha hv)^2 - hv$) CdSe, полученных при разных длительностях импульса на Cu

Увеличение длительности импульса напряжения от 10 до 500 мкс вызывает смещение края оптического поглощения осадков CdSe, полученных на Ti подложке, в коротковолновую область спектра (т. н., «голубой сдвиг»), что означает увеличение ширины запрещенной зоны. В случае осадков, полученных на Cu подложке, такой зависимости не наблюдается, что может быть связано с отклонением от стехиометрического состава образца CdSe, полученного при длительности импульса 50 мкс.

Все образцы показывают линейную зависимость $(\alpha hv)^2 - hv$ (вставки на рисунках 25 и 26), указывающую на запрещенную зону с прямым электронным переходом, что характерно для кристаллического CdSe. Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны полученных осадков приведены в таблице 9.

Как видно из таблицы 9, с увеличением длительности импульса от 10 до 500 мкс наблюдается увеличение значения ширины запрещенной зоны CdSe, осажденного на Ті подложке, от 1,61 до 1,71 эВ.

Длительность импульса, мкс	Cd:Se	<i>Е</i> ₃ , эВ			
Ti					
10	50:50	1,61			
50	49:51	1,64			
200	50:50	1,67			
500	50:50	1,71			
1000	48:52	1,66			
Cu					
50	44:56	1,64			
500	51:49	1,62			

Таблица 9 – Свойства CdSe, полученных при разных длительностях импульса

Изменение ширины запрещенной зоны низкоразмерных И наноструктурированных материалов обычно связывают с квантово-размерными эффектами вследствие уменьшения размера кристаллита формируемых полупроводниковых частиц. Однако, по данным РФА, полученные образцы CdSe имеют примерно одинаковый размер кристаллита (область когерентного рассеяния, ОКР, для наиболее интенсивного дифракционного максимума) от 8 до 15 нм, при этом не наблюдается зависимости размера кристаллита OT длительности импульса напряжения.

Величина ОКР, рассчитанная по данным РФА, значительно меньше размера частиц осадка по данным РЭМ, что может быть объяснено объединением мелких кристаллитов в более крупные образования в процессе электрохимического осаждения пленки CdSe.

5.7 Высоковольтное импульсное осаждение CdSe в порах TiO_2

Образцы гетероструктур TiO₂/CdSe получены высоковольтным осаждением CdSe на макропористый слой TiO₂ аналогично методике осаждения CdSe на металлические подложки. Макропористый слой TiO₂ предварительно получен микроплазменным оксидированием Ti подложки в буферном электролите.

Для исследования влияния некоторых параметров электроосаждения CdSe на свойства получаемых структур TiO₂/CdSe варьировали время осаждения, длительность и частоту импульса высоковольтного напряжения, а также концентрацию H₂SeO₃ в исходном электролите.

Осаждение при частоте 2 Гц

Морфология поверхности композита TiO₂/CdSe, полученного высоковольтным импульсным осаждением в течение 1 ч при потенциале –100 В, длительности импульса 50 мкс и частоте 2 Гц из раствора серной кислоты с молярным содержанием компонентов Cd:Se 1:1, показана на рисунке 27.

Ha электронных микрофотографиях видно ЧТО, TiO₂ пористая поверхность крупными неравномерно покрыта сферическими структурами (белые пятна) размером до 3 мкм, а также более скоплениями мелких кристаллитов размером ОТ 50 HM. которые локального ПО данным элементного анализа состоят ИЗ равномерно распределенных элементов Cd и Se (рисунок 27б, в, г) с близким к стехиометрическому процентным соотношением.

Рост кристаллитов CdSe происходит на стенках внутри сквозных пор и вдоль трещин TiO₂, т. е. в местах с повышенной скоростью переноса электрона из-за близости



Рисунок 27 – РЭМ-изображения поверхности TiO₂/CdSe, полученного импульсным высоковольтным осаждением в течение 1 ч при –100 В, длительности импульса 50 мкс, частоте 2 Гц из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1 (а, б); элементное распределение Cd (в) и Se (г) по поверхности осадка

чистого металла и достаточной доступностью для реагирующих частиц из раствора.

Данные РФА подтверждают наличие кубической кристаллической фазы CdSe в полученном осадке (рисунок 28а). Уширение дифракционных максимумов свидетельствует о малом размере кристаллитов осадка. Средний размер кристаллита, рассчитанный для грани (111), составил от 2,8 до 7,5 нм, что меньше среднего размера кристаллита CdSe, полученного высоковольтным импульсным осаждением на металлическую подложку и связано, по-видимому, с особенностями морфологии макропористой подложки TiO₂.

В отличие от высоковольтного импульсного осаждения на металлические подложки при малой частоте напряжения, при осаждении на макропористый TiO_2 из раствора с молярным соотношением компонентов Cd:Se 1:1 состав бинарного соединения CdSe близок к стехиометричному. Это, вероятно, также связано с морфологическими свойствами поверхности подложки – наличием макропор, которые вносят вклад в процессы массопереноса во время наложения высокого напряжения и последующей паузы.

Из спектров оптического поглощения (рисунок 28б) полученного композита видно, что модифицирование TiO_2 наночастицами CdSe значительно влияет на оптические свойства, смещая область поглощения TiO_2 из ультрафиолетовой в видимую, соответствующей поглощению CdSe. Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю собственного поглощения, составляет 1,66 эВ.



импульсным высоковольтным осаждением в течение 1 ч при –100 В, длительности импульса 50 мкс, частоте 2 Гц из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1

Осаждение при частоте 50 и 100 Гц

Увеличение частоты высоковольтного импульса приводит к уменьшению размера кристаллитов осадка вследствие увеличения числа центров зародышеобразования за счет увеличения количества импульсов и сокращения времени роста за счет уменьшения паузы между импульсами.

При осаждении при длительности импульса напряжения 50 мкс и частоте напряжения 50 и 100 Гц осадок CdSe представляет собой сферические образования размером от 5 до 10 мкм, состоящие из мелких структур с четкими границами (рисунок 29а). С увеличением длительности импульса осадок состоит из отдельных скоплений низкоразмерных кристаллитов (рисунок 29б). С увеличением частоты импульса и уменьшением паузы уменьшается общее время синтеза, и рост осадка происходит только в глубине пор TiO₂, и на поверхности подложки осадок практически отсутствует (рисунок 29в).

По данным локального элементного анализа, состав полученных осадков близок стехиометрическому: 51:49, 46:54 И 45:55. Отклонение К OT стехиометрического состава осадков CdSe, полученных при 500 мкс, может быть объяснено погрешностью количественного определения элементов методом РСМА из-за малого размера частиц, формируемых при осаждении на пористой подложке. Необходимо отметить, что при пропускании одинакового количества электричества при более длительном синтезе (в зависимости от частоты и длительности импульса высоковольтного напряжения) осаждается большее количество осадка.

При большой частоте импульса напряжения, как и в случае металлической подложки, при осаждении CdSe на макропористый TiO₂ атомное процентное соответствует содержание элементов В осадке молярному соотношению компонентов соединения в растворе: из растворов с эквимолярным содержанием компонентов осадки получаются с соотношением, близким к стехиометрическому, из раствора с молярным соотношением Cd:Se 5:1 атомное процентное содержание элементов равно 83:18.



Рисунок 29 – РЭМ-изображения поверхности TiO₂/CdSe, полученного импульсным высоковольтным осаждением при напряжении –300 В: при частоте импульса 100 Гц, длительности импульса 50 мкс (а), 50 Гц и 500 мкс (б), 100 Гц и 500 мкс (в) из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1 и спектр поглощения (г)

Форма спектра поглощения образцов TiO₂/CdSe, полученных осаждением CdSe при частоте 50 и 100 Гц в области 700 нм (рисунок 29г) свидетельствует о формировании CdSe в виде низкоразмерных структур типа квантовых точек на поверхности и в порах TiO₂. При этом эти образцы рентгеноаморфны, что также подтверждает очень малый размер формируемых частиц CdSe. Оптическая ширина запрещенной зоны полученного образца составила 1,68 эВ. Увеличение ширины запрещенной зоны также связано с уменьшением размера кристаллитов CdSe и объясняется квантово-размерными эффектами («голубой сдвиг»).

Таким образом, показана возможность применения высоковольтного импульсного метода для электрохимического осаждения из раствора полупроводникового соединения CdSe на оксидную подложку для дальнейшего получения функциональных материалов с новыми свойствами.

Макропористый TiO₂, полученный микроплазменным оксидированием, может быть использован в качестве подложки для электрохимического синтеза низкоразмерных структур CdSe, в т. ч. квантовых точек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сформулированы в следующих выводах:

1. Разработан комплексный подход к описанию нестационарных электрохимических процессов, протекающих в приэлектродном слое раствора при катодном осаждении CdSe под воздействием импульсного высоковольтного напряжения, заключающийся в моделировании физико-химических процессов, происходящих в приэлектродном слое, на основании решения нестационарного диффузионного уравнения. Установлено, что реакции осаждения CdSe протекает при диффузионном контроле обоих компонентов Cd и Se; рассчитаны высокоэнергетические потоки компонентов Cd и Se; сформулированы условия для исключения влияния перемешивания на диффузионный ток осаждения CdSe.

2. Рассчитана термодинамическая область стабильности, определены возможные реакции разрушения и диапазон потенциалов осаждения CdSe в водном растворе в зависимости от потенциала и pH среды. Оптимизированы условия и проведен синтез CdSe потенциостатическим осаждением на подложки Cu и Ti.

3. Экспериментально установлено, высокоэнергетического что метод электрохимического синтеза позволяет получать наноструктурированные кристаллические осадки CdSe кубической структуры в водных растворах серной кислоты на металлических и оксидных подложках на примере Cu, Ti и TiO₂ при обычных внешних условиях без дополнительной обработки, а также позволяет значительно сократить время синтеза и концентрации исходных веществ, минимизировать влияние корректировки электролита получения для стехиометрического осадка бинарного соединения.

4. Экспериментально установлено, что увеличение длительности импульса высоковольтного напряжения от 10 до 500 мкс приводит к увеличению ширины запрещенной зоны получаемого CdSe от 1,61 до 1,71 эВ. Установлено, что при частоте импульса более 30 Гц стехиометрия осадка бинарного соединения CdSe

105

определяется молярным соотношением осаждаемых компонентов Cd:Se в исходном растворе.

5. Впервые гетероструктуры TiO₂/CdSe с поглощением в видимой области спектра получены осаждением в высокоэнергетических условиях наночастиц CdSe размером до 10 нм на Ti электрод, покрытый слоем макропористого TiO₂.

Полученные результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод 0 перспективности разрабатываемого высокоэнергетического электрохимического метода получения полупроводниковых соединений и сплавов для создания функциональных материалов. Перспективы дальнейшей разработки более заключаются В глубоком изучении влияния темы параметров высоковольтного импульсного осаждения на процессы кристаллизации и роста CdSe целенаправленного осадков для синтеза материалов с высокой фотокаталитической активностью И заданными оптическими И фотолюминесцентными свойствами.

Список использованной литературы

Kreysa G. Encyclopedia of Applied Electrochemistry / G. Kreysa, K-i. Ota,
 R. F. Savinell (eds.). – N. Y. : Springer Science+Business Media, 2014. – 2169 p.

2. Hodes G. Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes / G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen // Nature. – 1976. – Vol. 261. – P. 403–404.

3. Bouroushian M. Electrochemistry of Metal Chalcogenides: Monographs in Electrochemistry / M. Bouroushian. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2010. – 349 p.

4. Kasap S. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / S. Kasap,
P. Capper (eds). – N. Y. : Springer Science+Business Media, Inc., 2006. – 1406 p.

5. Electrochemical synthesis of photoelectrodes and catalysts for use in solar water splitting / D. Kang [et al.] // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115. – P. 12839–12887.

6. Fabrication of transition metal selenides and their applications in energy storage / T. Lu [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – Vol. 332. – P. 75–99.

7. Kubacka A. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications /
A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112,
No. 3. – P. 1555–15614.

8. Корсаков В. Г. Синтез и свойства нанодисперсных полупроводников А²В⁶ и нанолюминофоров. Обзор / В. Г. Корсаков, М. М. Сычев, В. В. Бахметьев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Том 14, № 1. – С. 41– 52.

9. Optical properties of CdSe/ZnTe type II core shell nanostructures / A. Naifar [et al.] // Optik. – 2017. – Vol. 146. – P. 90–97.

10. Synthesis and characterization of CdSe/CdTe heterostructured nano-tetrapods / G. Tian [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 2510–2514.

11. Santhosh T. C. M. Band gap engineering of mixed $Cd_{(1-x)}Zn_{(x)}Se$ thin films / T. C. M. Santhosh, K. V. Bangera, G. K. Shivakumar // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 703. – P. 40–44.

12. Preparation and characterization of semiconducting $Zn_{1-x}Cd_xSe$ thin films / R. Chandramohan [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2004. – Vol. 81. – P. 371–378.

13. Bouroushian M. Electrochemical formation and composition analysis of $Zn_xCd_{1-x}Se$ solid solutions / M. Bouroushian, T. Kosanovic // Journal Solid State Electrochemistry. – 2006. – Vol. 10. – P. 223–229.

14. Metal *c*halcogenide *n*anocrystalline *s*olid *t*hin *f*ilms / S. R. Deo [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2015. – Vol. 44, No. 11. – P. 4098–4127.

15. Yükselici M. H. A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization / M. H. Yükselici, A. Aşıkoğlu Bozkurt, B. Can Ömür // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48. – P. 2442–2449.

16. Abou Sekkina M. M. Novel studies on the temperature-dependence of electric and photovoltaic properties of thin CdSe films for solar cells / M. M. Abou Sekkina, A. Tawfik, M. I. Abd El-Ati // Journal of Thermal Analysis. – 1985. – Vol. 30. – P. 753–759.

17. Effect of thickness on structural, optical, electrical and morphological properties of nanocrystalline CdSe thin films for optoelectronic applications / A. Purohit [et al.] // Optical Materials. – 2015. – Vol. 47. – P. 345–353.

18. Morphological, structural, compositional properties and IR-spectroscopy of CdSe films deposited by close-spaced vacuum sublimation / M. M. Ivashchenko [et al.]
// Vacuum. – 2015. – Vol. 119. – P. 81–87.

19. Characterization of Cu doped CdSe thin films grown by vacuum evaporation /
K. S. Ramaiaha [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 224. – P. 74–82.

20. Growth and annealing of zinc-blende CdSe thin films on GaAs (0 0 1) by molecular beam epitaxy / Qi Yang [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, No. 21. – P. 9038–9043.
21. Influence of stoichiometry deviations on properties of ion-beam synthesized CdSe QDs / I. D. Desnica-Frankovic [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2005. – Vol. 238. – P. 302–305.

22. The study of CdSe thin film prepared by pulsed laser deposition for CdSe/CdTe solar cell / Zh. Bao [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27, No. 7. – P. 7233–7239.

23. Structural and optical characterization of Zn doped CdSe films / G. Perna [et al.] // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 233. – P. 366–372.

24. Electrochemical behavior of chemically synthesized selenium thin film / A. M. Patil [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 469. – P. 257–262.

25. Optical and Structural Properties of Polycrystalline CdSe Deposited on Titanium Substrates / F. Cerdeira [et al.] // Applied Physics A. – 1988. – Vol. 46. – P. 107–112.

26. Effect of different aqueous synthesis parameters on the size of CdSe nanocrystals / H. Etxeberria [et al.] // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47. – P. 7167–7174.

27. Effect of deposition temperature on the structural and optical properties of CdSe QDs thin films deposited by CBD method / F. Laatara [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 78. – P. 83–95.

28. Structural characterization of chemically synthesized CdSe nanoparticles/M. F. Kotkata [et al.] // Physica E. – 2009. – Vol. 41. – P. 640–645.

29. Gopakumar N. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications / N. Gopakumar, P. S. Anjana, P. K. Vidyadharan Pillai // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45. – P. 6653–6656.

30. Chaurea Sh. Self-assembled nanocrystalline CdSe thin films / Sh. Chaurea,
N. B. Chaurea, R. K. Pandey // Physica E. – 2005. – Vo. 28. – P. 439–446.

31. Mane R. S. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films /
R. S. Mane, C. D. Lokhande // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 65. –
P. 1–31.

32. Preparation, conversion, and comparison of the photocatalytic property of Cd(OH)₂, CdO, CdS and CdSe / J. Li [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 1285–1289.

33. Gawali S. A. Structural and optical properties of nanocrystalline CdSe and Al:CdSe thin films for photoelectrochemical application / S. A. Gawali, C. H. Bhosale // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 129. – P. 751–755.

34. Метелева Ю. В. Получение и СВЧ фотопроводимость полупроводниковых пленок CdSe / Ю. В. Метелева, Г. Ф. Новиков // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 10. – С. 1167–1174.

35. Photochemical synthesis and characterization of CdSe nanoparticles / J. Zhu [et al.] // Materials Letters. – 2001. – Vol. 47. – P. 339–343.

36. Photochemical self-assembly synthesis and characterization of CdSe dendrites / H. P. Hou [et al.] // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – P. 3364–3369.

37. Coverage control of CdSe quantum dots in the photodeposition on TiO_2 for the photoelectrochemical solar hydrogen generation / M. Yoshii [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 474. – P. 34–40.

38. Fulop G. F. Electrodeposition of semiconductors / G. F. Fulop, R. M. Taylor // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1985. – Vol. 15. – P. 197–210.

39. Lincot D. Electrodeposition of semiconductors / D. Lincot // Thin Solid Films. - 2005. - Vol. 487. - P. 40-48.

40. Schlesinger M. Modern Electroplating, Fifth Edition / M. Schlesinger,M. Paunovic (eds). – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc. – 2010. – 736 p.

41. Paunovic M. Fundamentals of electrochemical deposition. Second edition /
M. Paunovic, M. Schlesinger. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc. –
2006. – 373 p.

42. Bagotsky V. S. Fundamentals of Electrochemistry, 2nd Edition / V. S. Bagotsky (ed). – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc. – 2005. – 722 p.

43. On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution /

M. Bouroushian [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2000. – Vol. 2. – P. 281–285.

44. Kowalik R. Analysis of the mechanism for electrodeposition of the ZnSe phase on Cu substrate / R. Kowalik, K. Fitzner // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 633. – P. 78–84.

45. Electrochemical deposition of cadmium selenide films and their properties: a review / A. V. Shaikh [et al.] // Journal Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21, No. 9. – P. 2517–2530.

46. Jana A. Periodic voltammetry as a successful technique for synthesizing CdSe semiconductor films for photo-electrochemical application / A. Jana, M. Hazra, J. Datta // Journal Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21, No. 11. – P. 3083–3091.

47. Mahato S. Structural, optical and electrical properties of electrodeposited cadmium selenide thin films for applications in photodetector and photoelectrochemical cell / S. Mahato, A. K. Kar // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 742. – P. 23–29.

48. Patsauskas E. I., Yanitskii I. V., Saudargaite A. I. // 10th Lithuanian conference on electrochemistry : Proceedings. – Vilnius, 1968. – P. 143.

49. Temperature and pH influences on the structural and the emission properties of electrodeposited CdSe nanowires / J. Mallet [et al.] // Journal Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16. – P. 1041–1047.

50. Kowalik R. Electrodeposition of cadmium selenide / R. Kowalik, H. Kazimierczak, P. Żabiński // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – Vol. 50. – P. 43–48.

51. Shen C. M. Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe films / C. M. Shen, X. G. Zhang, H. L. Li // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 240. – P. 34–41.

52. Bocchetta P. One-step electrochemical synthesis and physico-chemical characterization of CdSe nanotubes / P. Bocchetta, M. Santamaria, F. Di Quarto // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 88. – P. 340–346.

53. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits /
K. Bieńkowski [et al.] // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 8908–8915.

54. Olusola O. I. Development of CdSe thin films for application in electronic devices / O. I. Olusola, O. K. Echendu, I. M. Dharmadasa // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – Vol. 26. – P. 1066–1076.

55. Electrosynthesis and characterization of CdSe thin films: Optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique / S. Pawar [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – Vol. 67. – P. 2386–2391.

56. Kokate A.V. Structural, compositional, and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous bath / A.V. Kokate, U. B. Suryavanshi, C. H. Bhosale // Solar Energy. – 2006. – Vol. 80. – P. 156–160.

57. Gudage Y. G. Growth kinetics and photoelectrochemical (PEC) performance of cadmium selenide thin films: pH and substrate effect / Y. G. Gudage, R. Sharma // Current Applied Physics. – 2010. – Vol. 10. – P. 1062–1070.

58. Bhattacharya Ch. Studies on anodic corrosion of the electroplated CdSe in aqueous and non-aqueous media for photoelectrochemical cells and characterization of the electrode/electrolyte interface / Ch. Bhattacharya, J. Datta // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 89. – P. 170–175.

59. Pawar S. M. Influence of pH on electrochemically deposited CdSe thin films /
S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. –
P. 1034–1038.

60. Electrocrystallization of CdSe from aqueous electrolytes: Structural arrangement from thin films to self-assembled nanowires / J. Kois [et al.] // Journal of Crystal Growth. -2011. - Vol. 320. - P. 9-12.

61. Electrodeposition of CdSe photoabsorber thin films in the presence of selected organic additives / S. Hamilakis [et al.] // Materials Letters. – 2015. – Vol. 145. – P. 11–14.

62. Mahato S. The effect of annealing on structural, optical and photosensitive properties of electrodeposited cadmium selenide thin films / S. Mahato, A. K. Kar // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. -2017. -Vol. 2. -P. 165–171.

63. Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared /
R. Henríquez [et al.] // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. 1774–1778.

64. Photoelectrochemical (PEC) studies on CdSe thin films electrodeposited from non-aqueous bath on different substrates / Y. G. Gudage [et al.] // Bulletin of Materials Science. -2007. - Vol. 30, No. 4. - P. 321-327.

65. Structural and electrical properties of annealed CdSe films on Ni substrate /M. D. Athanassopoulou [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 6515–6520.

66. Structural, optical and photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe thin films / S. J. Lade [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – Vol. 9. – P. 477–482.

67. Rashwan S. M. Electrodeposition and characterization of CdSe semiconductor thin films / S. M. Rashwan, S. M. Abd El-Wahab, M. M. Mohamed // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2007. – Vol. 18. – P. 575–585.

68. CdSe Semiconducting Layers Produced by Pulse Electrolysis / C. Mitzithra [et al.] // Semiconductors. – 2012. – Vol. 46, No. 5. – P. 615–618.

69. Electrodeposition of epitaxial CdSe on (111) gallium arsenide / H. Cachet [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 84–87.

70. One-step electrodeposition of CdSe on nanoparticulate titania films and their use as sensitized photoanodes for photoelectrochemical hydrogen production / L.-C. Pop [et al.] // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 252. – P. 157–161.

71. A simple two-step method for preparation of cadmium selenide film on nickel substrate / C. D. Lokhande [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 93. – P. 399–403.

72. Shen Ch. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films / Ch. Shen, X. Zhang, H. Li // Materials Science and Engineering B. – 2001. – Vol. 84. – P. 265–270.

73. Алиев А. Ш. Электроосаждение тонких пленок CdSe из сернокислого электролита / А. Ш. Алиев, М. Н. Мамедов // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2009. – Вып. 1. – С. 115–121.

74. Synthesis and photoelectric characterization of semiconductor CdSe microrod array by a simple electrochemical synthesis method / L. Tian [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 10535–10538.

75. Electrochemical deposition of CdSe-sensitized TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical performance for solar cell application / A. K. Ayal [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27. – P. 5204–5210.

76. Formation of crystalline cadmium selenide nanowires / B. Erenturk [et al.] // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23. – P. 3371–3376.

77. Single-step electrodeposition of polycrystalline CdSe microwire arrays: structural and optical properties / G. Riveros [et al.] // Applied Physics A. – 2008. – Vol. 90. – P. 423–430.

78. Electrochemically synthesised CdSe nanofibers and pearl-chain nanostructures for photovoltaic applications / J. Kois [et al.] // Materials Letters. – 2013.
– Vol. 95. – P. 110–113.

79. Peng Sh. Electrodeposition of CdSe quantum dots and its application to an electrochemiluminescence immunoassay for α -fetoprotein / Sh. Peng, X. Zhang // Microchimica Acta. – 2012. – Vol. 178. – P. 323–330.

80. Zhu H. Visible light-driven CdSe nanotube array photocatalyst / H. Zhu, Qu. Li // Nanoscale Research Letters. – 2013. – Vol. 8. – P. 230–235.

81. Malashchenok N. V. Electrochemical deposition of nanoparticles of PbSe and CdSe in pores of an anodic aluminum oxide from dimethylsulfoxide electrolytes / N. V. Malashchenok, E. A. Strel'tsov, A. I. Kulak // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2012. – Vol. 48, No. 2. – P. 118–121.

82. Morphologically controlled electrodeposition of CdSe on mesoporous TiO_2 film for quantum dot-sensitized solar cells / X. Song [et al.] // Microchimica Acta. – 2013. – Vol. 108. – P. 449–457.

83. Electrodeposition of $TiO_2/CdSe$ heterostructure films and photocatalytic degradation of methylene blue / Ch. Lu [et al.] // Materials Letters. – 2016. – Vol. 185. – P. 342–345.

84. Enhanced visible light photocatalytic activity of TiO_2 nanotube arrays modified with CdSe nanoparticles by electrodeposition method / J. Lv [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 20–28.

85. Kosanovic T. CdSe electrodeposition on anodic, barrier or porous Ti oxides. A sensitization effect / T. Kosanovic, D. Karoussos, M. Bouroushian // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2010. – Vol. 14. – P. 241–248.

86. Liu D. Photoelectrochemical behavior of thin CdSe and coupled $TiO_2/CdSe$ semiconductor films / D. Liu, P.V. Kamat // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97. – P. 10769–10773.

87. Facile preparation and photoelectrochemical properties of CdSe/TiO₂ NTAs/
J. Gan [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47. – P. 580–585.

88. Photosensitization of TiO_2 nanotube arrays with CdSe nanoparticles and their photoelectrochemical performance under visible light / J. Xue [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 97. – P. 10–16.

89. Shen C. DC electrochemical deposition of CdSe nanorods array using porous anodic aluminum oxide template / C. Shen, X. Zhang, H. Li // Materials Science and Engineering A. – 2001. – Vol. 303. – P. 19–23.

90. Synthesis and characterization of cadmium selenide nanostructures on porous aluminum oxide templates by high frequency alternating current electrolysis /
P. R. Sankar [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256. – P. 2097–2103.

91. Thermodynamic analysis on metal selenides electrodeposition / Y. Lai [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 557. – P. 40–46.

92. Chaparro A. M. Thermodynamic analysis of the deposition of zinc oxide and chalcogenides from aqueous solutions / A. M. Chaparro // Chemistry of Materials. – 2005. – Vol. 17. – P. 4118–4124.

93. Мокроусов Г. М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз /
 Г. М. Мокроусов. – Томск: Томский госуниверситет, 1990. – 230 с.

94. Dean J. A. Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition / J. A. Dean. – N. Y. : McGraw-Hill, Inc., 1999. – 1291 p.

95. Kröger F. A. Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary alloys or compounds / F. A. Kröger // Journal of The Electrochemical Society. – 1978. – Vol. 125. – P. 2028–2034.

96. Electrochemical deposition of zinc selenide and cadmium selenide onto porous silicon from aqueous acidic solutions / E. B. Chubenko [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 5981–5987.

97. Tomkiewicz M. T. Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells / M. T. Tomkiewicz, I. Ling, W. S. Parsons // Journal of The Electrochemical Society. – 1982. – Vol. 129. – P. 2016–2022.

98. Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику : учеб. пособие для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий; под ред. А. Н. Фрумкина. – М. : «Высшая школа», 1975. – 416 с.

99. Лукомский Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.

100. Bouroushian M. Electrocrystallization of CdSe upon various substrates.
Structural arrangement and photoelectrochemical performance / M. Bouroushian,
Z. Loizos, N. Spyrellis // Applied Surface Science. - 2000. - Vol. 156. - P. 125–134.

101. Synthesis of Stoichiometric Cadmium Selenide Films via Sequential Monolayer Electrodeposition / A. M. Kressin [et al.] // Chemistry of Materials. – 1991.
– Vol. 3, No. 6. – P. 1015–1023.

102. Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films / G. Riveros [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2001. – Vol. 70. – P. 255–268.

103. Composition, surface morphology and structure of n-CdSe films prepared by repeated cycles of electrodeposition / R. K. Pandey [et al.] // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 3617–3622.

104. The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films / R. Mariappan [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2012. – Vol. 15. – P. 174–180.

105. Murali K. R. Characteristics of nanocrystalline CdSe films / K. R. Murali,
V. Swaminathan, D. C. Trivedi // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2004. –
Vol. 81. – P. 113–118.

106. Structure and properties of CdSe and $CdSe_xTe_{1-x}$ electrolytic deposits on Ni and Ti cathodes: influence of the acidic bath pH / M. Bouroushian [et al.] // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 381. – P. 39–47.

107. Bouroushian M. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems / M. Bouroushian, D. Karoussos, T. Kosanovic // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 1855–1859.

108. Wynands H. Improvements in the structure and adhesion of electrodeposited thin film CdSe / H. Wynands, M. Cocivera // Chemistry of Materials. – 1991. – Vol. 3. – P. 143–149.

109. Influence of surfactants on electrochemical growth of CdSe nanostructures and their photoelectrochemical performance / A. S. Kamble [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21. – P. 2649–2653.

110. Shenouda A. Y. Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe / A. Y. Shenouda, E. Sayed // Ain Shams Engineering Journal. – 2015. – Vol. 6. – P. 341–346.

111. Enhanced photoelectrochemistry and interactions in cadmium selenide– functionalized multiwalled carbon nanotube composite films / M. Deepa [et al.] // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 6731–6742.

112. Kutzmutz St. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes /
St. Kutzmutz, G. Láng, K. E. Heusler // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 47. –
P. 955–965.

113. Bouroushian M. A pulse plating method for the electrosynthesis of ZnSe /
M. Bouroushian, T. Kosanovic, N. Spyrellis // Journal of Applied Electrochemistry. –
2006. – Vol. 36. – P. 821–826.

114. Chandrasekar M. S. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications / M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – P. 3313–3322.

115. Laborda E. Recent advances on the theory of pulse techniques: A mini review / E. Laborda, J. González, Á. Molina // Electrochemistry Communications. – 2014. – Vol. 43. – P. 25–30.

116. Pulse plating of semiconductors for solar cells / E. I. Sokol [et al.] // Sol Energy. – 2014. – Vol. 105. – P. 373–380.

117. Swaminathan V. Characteristics of CdSe films electrodeposited with microprocessor based pulse plating unit / V. Swaminathan, V. Subramanian, K. R. Murali // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 359. – P. 113–117.

118. Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Cadmium Selenide Nanoparticles /
Y. Mastai [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 10047–10052.

119. Saaminathan V. Importance of pulse reversal effect of CdSe thin films for optoelectronic devices / V. Saaminathan, K. R. Murali // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 279. – P. 229–240.

120. Murali K. R. Pulse electrodeposited zinc selenide films and their characteristics / K. R. Murali, S. Dhanapandiyana, C. Manoharana // Chalcogenide Letters. – 2009. – Vol. 6, No. 1. – P. 51–56.

121. Verbrugge M. W. The periodic, electrochemical codeposition of cadmium and tellurium / M. W. Verbrugge, C. W. Tobias // AIChE Journal. – 1987. – Vol. 33. – P. 628–641.

122. Verbrugge M. W. A mathematical model for the periodic electrodeposition of multicomponent alloys / M. W. Verbrugge, C. W. Tobias // Journal of The Electrochemical Society. – 1985. – Vol. 132. – P. 1298–1307.

123. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела

фаз : учеб. пособие / А. И. Мамаев [и др.]. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010. – 359 с.

124. Чубенко А. К. Моделирование параметров энергетических потоков при импульсном пропускании электрического тока через границу раздела фаз металл – раствор электролита / А. К. Чубенко, А. И. Мамаев // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4. – С. 351–355.

125. Пат. № 2083731 Российская Федерация, МПК 6 С25D 11/02. Устройство для микродугового оксидирования металлов и сплавов / Мамаев А. И., Савельев Ю. А., Рамазанова Ж. М.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И. – опубл. 01.04.1994.

126. Nernst–Planck modeling of multicomponent ion transport in a Nafion membrane at high current density / S. Moshtarikhah [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 47. – P. 51–62.

127. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска / З. Галюс; пер. с польск. Б. Я. Каплана. – Москва : Мир, 1974. – 552 с.

128. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions /M. Pourbaix. – N. Y. : Pergamon Press, 1966. – 644 p.

129. База данных Термические Константы Веществ (рабочая версия – 2) Copyright (C) Химический факультет МГУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.url: http://www.chem.msu.ru/. – 28.05.2018.

130. Пат. 2046157 Российская Федерация, МПК6 С25D 11/18. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов / Рамазанова Ж. М., Савельев Ю. А., Мамаев А. И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И. – опубл. 20.10.1995.

131. Rao C. N. R. Characterization of Nanomaterials by Physical Methods /
C. N. R. Rao, K. Biswas // Annual Rev. Anal. Chem. – 2009. – Vol. 2. – P. 435–462.

132. Excimer laser-induced crystallization of CdSe thin films / E. Shaffer [et al.]// Applied Physics A. – 2008. – Vol. 93. – P. 869–874.

133. Raman Spectra of Structures with CdTe-, ZnTe-, and CdSe-Based Quantum Dots and Their Relation to the Fabrication Technology / V. S. Vinogradov [et al.] // Physics of the Solid State – 2008. – Vol. 50, No. 1. – P. 164–167.

134. Resonance Raman spectra of wurtzite and zincblende CdSe nanocrystals /
A. M. Kelley [et al.] // Chemical Physics. – 2013. – Vol. 422. – P. 272–276.