

УДК 541.13

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, Н.Н. ГУДЕЛЕВА,
Н.В. ПЕНЬКОВА, Г.М. ХУСУРОВА, В.А. МАЛАХОВ

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ CdTe НА CdS-ЭЛЕКТРОДЕ

Методом хроноамперометрии изучена кинетика процесса нуклеации и роста кристаллов CdTe на поверхности CdS-электрода. Проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими моделями. Установлено, что нуклеация и рост CdTe на поверхности CdS описывается закономерностями двумерного 2D роста с мгновенной нуклеацией, осложненной последующей диффузией.

Изучение имеющих важное фундаментальное и прикладное значение процессов электрохимической нуклеации полупроводниковых соединений на инородных подложках является актуальным на современном этапе развития электрохимии, когда модифицирование поверхности электродов наноразмерными объектами (монослои, островковые пленки, квантовые точки и проводники) стало одним из приоритетных направлений развития нанотехнологий [1].

Важным методом получения новейших тонкопленочных преобразователей солнечной энергии, создаваемых на основе фоточувствительных полупроводниковых соединений, является способ электрохимической кристаллизации. Электрохимические процессы получения тонких пленок солнечных материалов позволяют с большой точностью контролировать состояние поверхности, вводить необходимые добавки или устранять дефекты, формировать пленки на электродах большой площади и сложной геометрической конфигурации, существенно удешевить процесс производства, сделать его более технологичным и экологически чистым.

При создании гетероструктурного фотоэлемента pCdTe/nCdS для преобразования солнечного излучения в электрическую энергию широко используются гетеропереходы металл/полупроводник/металл, включающие CdTe, тонкий слой которого можно получить с помощью катодной реакции, общего вида:



Электрохимическое осаждение CdTe дает возможность в широких пределах регулировать стехиометрический состав осадка путем изменения условий его осаждения. В методе электро-

осаждения используется недорогое оборудование, он достаточно экологичен и позволяет формировать пленки на электродах не только большой площади, но и сложной геометрической конфигурации.

Одним из параметров, позволяющих существенно изменять электрофизические и оптические свойства CdTe, является потенциал катодного осаждения.

Известно, что число активных центров в значительной мере определяет форму начального участка транзиентной кривой (увеличение тока во времени в результате роста зародышей и их активной поверхности при кинетическом контроле) и области максимума (момент перекрывания полусферических диффузационных зон или зон омического падения напряжения, образующихся вокруг растущих поверхностей)[2-4]. Дальнейшая форма транзиентных кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса.

На механизм нуклеации и роста CdTe при электроосаждении оказывают влияние природа подложки, величина потенциала электрода в процессе электрохимической кристаллизации (металлические подложки) и время проведения процесса.

Сведения о механизме нуклеации и роста CdTe на поверхности входящего в состав солнечных элементов pCdTe/nCdS сульфидкадмивого электрода отсутствуют.

Ранее нами изучены условия электроосаждения CdTe на поверхности CdS-электрода[5]. Сочетание вольт-амперометрического, потенциостатического методов и данных рентгенофазового анализа позволили выбрать состав электролита и потенциал электроосаждения CdTe на поверхности CdS-электрода. В данной работе осо-

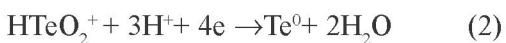
бое внимание уделено вопросам кинетики нуклеации осадков теллурида кадмия, изученной хроноамперометрическим методом при постоянном потенциале с построением транзиентных кривых.

Экспериментальная часть

Исследован процесс электрокристаллизации CdTe на поверхности CdS с использованием метода снятия потенциостатических транзиентных I,t-кривых.

Пленки CdTe формировали в широком интервале потенциалов от $-0,5 \div -0,8$ В (AgCl/Ag) на CdS-электроде, нанесенном на подложки SnO_2 /стекло, имеющих два размера, с площадью видимой поверхности $2,5 \text{ см}^2$ и $33,5 \text{ см}^2$. Электроосаждение CdTe проводили из сернокислых водных растворов, содержащих значительный избыток (в 1000 раз) катионных форм Cd(II), по отношению к соединениям Te(IV) с величинами pH = 1,6 и pH = 1,5 (в случае добавок 2,2-дипиридила). Электролит содержал $0,5\text{M}$ CdSO_4 , $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ K_2TeO_3 и $0,06\text{M}$ H_2SO_4 . Методика электроосаждения CdTe аналогична используемой в работе [5]. Рабочий CdS-электрод готовили методом химического осаждения на стеклянные пластинки покрытые прозрачным проводящим слоем SnO_2 при 90°C из водного раствора состава: $0,14\text{M}$ CdSO_4 , $1,43\text{M}$ NH_4OH и $0,14\text{M}$ NH_2CSNH_2 [6]. Полученные тонкие пленки CdS имели проводимость p-типа. В ходе эксперимента проводилась регистрация как циклических вольтамперных кривых, так и потенциостатических транзиентных I,t-кривых.

Экспериментальными исследованиями установлено, что если до начала процесса электроосаждения электрод находится в исследуемом электролите от 60 до 300 сек, то поверхность сульфидкадмийового электрода желтого цвета покрывается тонкой пленкой черно-коричневого цвета, связанной с началом осаждения на поверхности электрода элементарного теллура по реакции (2). Имеются данные о прочной адсорбции HTeO^{2+} на поверхности различных электродов [3].



С целью выбора условий изучения электрокристаллизации CdTe был снят ряд вольтамперных кривых на электродах CdS/ SnO_2 /стекло. Сканирование потенциала проводили в области катодных значений со скоростью 5 мВ/с. Прямые

катодные сканы снимали без выдерживания электрода в электролите от 0 В до конечных потенциалов $-0,9$ В \div $1,0$ В, после чего снимали обратные анодные сканы до $E = 0$ В.

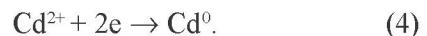
Результаты и обсуждение

Циклические вольт-амперные кривые аналогичны для всех исследованных подложек (рис. 1). В процессе электросаждения Cd^{2+} реагирует с Te, электрокристаллизованным по реакции (2), при этом образование монослоя Te на поверхности подложки не является необходимым, нуклеации Te достаточно для начала процесса образования CdTe [2]:



При сканировании в катодную область, на кривой наблюдаются две волны восстановления (рис. 1). Первая волна начинается при потенциале $E = -0,3$ В и имеет максимальный ток при $E = -0,42$ В. Она соответствует восстановлению теллура(IV) до Te(0) по реакции(2).

Наблюдаемый на катодном скане вольтамперной кривой второй ток восстановления начинается при потенциале $E = -0,6$ В и соответствует восстановлению Cd(II) по реакции:



Кадмий восстанавливается на теллуре с недонапряжением в области потенциалов от $-0,3$ до $-0,6$ В с образованием соединения CdTe.

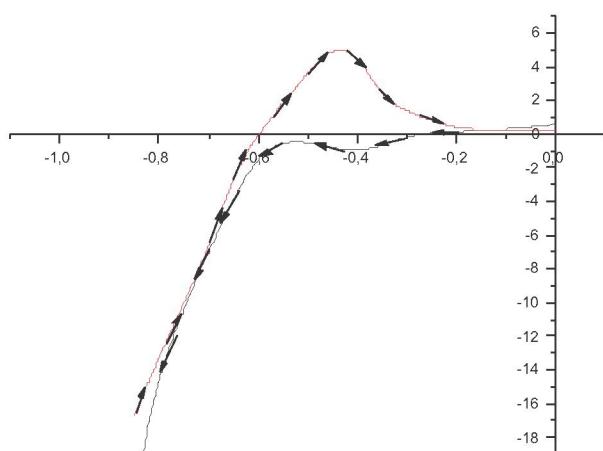
Восстановление элементного кадмия начинается только при отрицательных значениях потенциала при $E < E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{2+} = -0,66$ В а окисление в интервале потенциалов от $-0,73$ В до $+0,40$ В, что отвечает максимуму при потенциале равном $-0,45$ В на анодной ветви вольтамперной кривой, получаемой при обратном сканировании.,



Сдвиг потенциала окисления в положительную сторону по сравнению с ожидаемым потенциалом окисления свободного кадмия ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{2+} = -0,66$ В) свидетельствует о влиянии процесса хемосорбции на поверхности CdS.

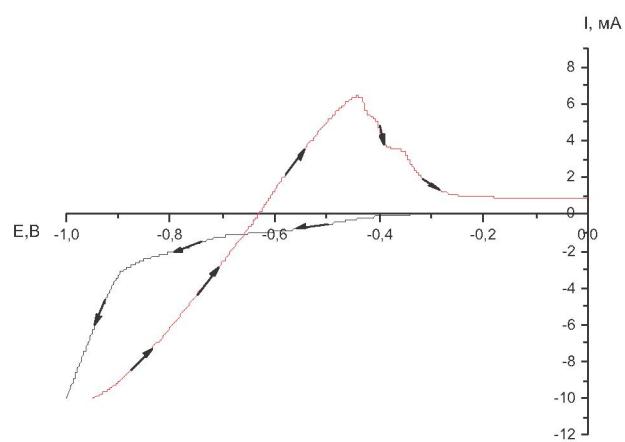
Снятие циклических вольт-амперных кривых электроосаждения CdTe на CdS- электроде позволило выбрать потенциал электроосаждения теллурида кадмия в потенциостатических условиях равный $-0,60 \pm 0,05$ В.

Электроосаждение пленок CdTe на CdS-электрод было выполнено также в присутствии по-



Электролит - 0,5M CdSO₄, 5·10⁻⁴M K₂TeO₃,
0,06M H₂SO₄ (pH = 1,6), V = 5mB/c,
площадь подложки S = 2,5 см²

Рис. 1. Циклическая ВА-кривая восстановления CdTe на CdS-электроде



Электролит - 0,5M CdSO₄, 5·10⁻⁴M K₂TeO₃,
2·10⁻²M dipy, 0,06M H₂SO₄ (pH=1,5),
V = 5mB/c, S = 2,5 см²

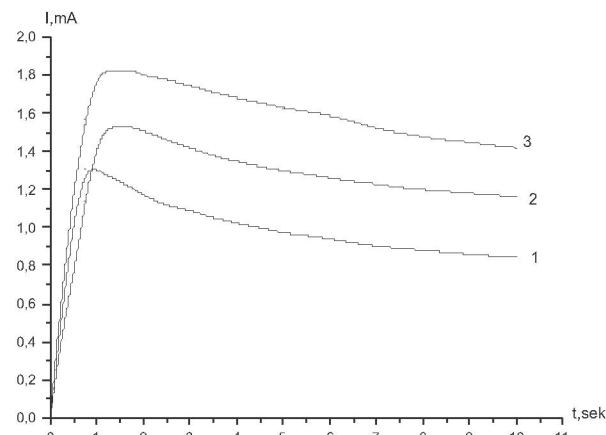
Рис. 2. Циклическая ВА-кривая восстановления CdTe на CdS электроде

верхностно-активного вещества dipy, способного образовывать комплексы Cd (dipy)²⁺ и Te (dipy)⁴⁺. Использование комплексных электролитов для электроосаждения металлов позволяет целенаправленно изменять практически все стадии электрохимических реакций – стадию мас-сопереноса и собственно электрохимическую стадию переноса электрона. Был снят ряд циклических вольтамперных кривых совместного восстановления–окисления кадмия и теллура на CdS-электроде в присутствии dipy. Установлено, что начало второй волны, соответствующей восстановлению Cd(II) смещается в область катодных значений на 0,1В (рис. 2).

Соответственно потенциал электроосаждения теллурида кадмия в потенциостатических условиях в присутствии dipy расположен в области более отрицательных значений.

Для выяснения закономерностей нуклеации были построены транзиентные кривые в координатах «Ток электроосаждения- время».. Экспериментальные исследования изменения тока электроосаждения проведены как в течение первых секунд осаждения, так и в течение всего времени накопления осадка.

С целью выявления механизма нуклеации/рост полупроводникового соединения CdTe на поверхности CdS- электрода были сняты начальные потенциостатические транзиентные I,t переходы при различных потенциалах электроосаждения (рис. 3). В первые секунды электроосажде-



Электролит - 0,5M CdSO₄, 5·10⁻⁴M K₂TeO₃, 2·10⁻²M dipy,
0,06M H₂SO₄ (pH=1,5), S = 2,5cm²

Потенциал электроосаждения: 1 – E=-0,55B, m 56,
2 – E=-0,6B, m 57, 3 – E=-0,7B, m 43

Рис. 3. Транзиентные кривые для различных потенциалов электроосаждения CdTe в присутствии дипиридила.

дения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины, а затем падает. Минимальный ток, включающий заряжение двойного слоя, отсутствует.

Увеличение тока во времени свидетельствует о зарождении и росте некоторого числа кристаллов, медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при данном потенциале, связано с процессами диффузии ионов к электроду. Форма транзиентных кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса.

Эта зависимость соответствует уравнению [3]:

$$I = \text{const } t^n. \quad (6)$$

Константа в этом уравнении имеет некоторое различие для разных моделей нуклеации. Величина n позволяет определять тип нуклеации роста.

Для теоретического расчета модель механизма мгновенной нуклеации допускает, что на всех активных центрах образуются новые фазы нуклеационных центров. Высота пиков транзиентного тока характеризует величину активной поверхности. Вначале происходит двуразмерная нуклеация, а затем последующий рост трехразмерных кристаллов. При увеличении покрытия поверхности электрода адатомами скорость нуклеации уменьшается.

Интегрирование I_t -кривых в течение первых 10сек потенциостатической поляризации электрода дает возможность сравнить кинетику начальных стадий осаждения при различных условиях. Резкий максимум потенциостатического транзиента тока обусловлен различными процессами. Установление величины специфического потенциала и заряд двойного слоя происходят в пределах нескольких микросекунд. Кроме того, происходит накапливание адатомов. В зависимости от величины катодного перенапряжения на поверхности электрода центры нуклеации формируются с разными скоростями, и их растущий ток определяется катодным перенапряжением, активной электродной поверхностью и величиной потока электроактивных ионов к границе раздела электрод/электролит и центр нуклеации/раствор. Появление металлической фазы и объединенных мест для продуктов восстановления Cd^{2+} иона вызывает уменьшение в концентрации свободных адатомов Cd_{ad} на поверхности электрода и ионов Cd^{2+} в приэлектродном слое раствора.

Для выявления возможности электрокристаллизации теллурида кадмия на сульфидкадмииевом электроде согласно механизмам 2D или 3D были нами были изучены модели возможных механизмов и построены зависимости $I/I_{max} - t/t_{max}$ (рис. 4-5) и $(I/I_{max})^2 - (t/t_{max})$. Учет литературных данных по механизмам нуклеации и процесса электрокристаллизации CdTe на подложках разной природы [2-4, 7], дает возможность определить механизм нуклеации и роста теллурида кадмия на поверхности CdS -электрода.

Согласно [3], для модели 2D-роста с мгновенной нуклеацией величина n равна единице, const представляет собой выражение: $K = 2nF\pi(M/\rho)hN_0k^2$; в случае модели 2D роста с прогрессивной нуклеацией величина n равна двум, $K = nF\pi(M/\rho)hN_0k^2$, где N_0 – число начально растущих ядер на поверхности подложки, $n=1$, k – константа скорости для процесса нуклеация/рост (моль см⁻²сек⁻¹), h – высота центра роста, M – молярная масса, ρ – плотность.

Если же механизм электрокристаллизации подчиняется 3D-модели, то величина n равна двум для мгновенной нуклеации и трем для прогрессивной нуклеации, а значения K равны $2nF\pi(M/\rho)^2N_0k^3$ и $2nF\pi(M/\rho)^2AN_0k^3$ соответственно, где A – константа.

Из наших экспериментальных данных и теоретических расчетов следует, что нуклеация и рост CdTe на поверхности CdS является двуразмерным 2D ростом с мгновенной нуклеацией. Восходящий участок $I - t$ транзиентов может быть отнесен к модели мгновенной 2-D нуклеации/роста с $t/t_{max} = 0,5$. В этой модели Cd представляется поглощаемым на периферии расширенных ядер Te. При длительном времени электролиза, ядра перекрываются и появляющийся диффузионный контроль приводит к повышению максимального тока и последующему его падению в зависимости от $t^{1/2}$.

Проведено сопоставление экспериментальных данных и теоретически рассчитанных величин для электроосаждения теллурида кадмия на поверхности сульфидкадмииевой пленки. На рисунке 4 представлены зависимости, полученные для образцов с поверхностью электрода 2,5 см².

Аналогичные результаты по изучению зависимости тока электроосаждения от времени получены для электродов большой поверхности (рис. 5). Экспериментальная зависимость тока электроосаждения соответствует расчетной кривой согласно 2 D модели мгновенной нуклеации.

Вначале, вплоть до $t/t_{max} = 0,5$, экспериментальная кривая соответствует 2D модели мгновенной кристаллизации, далее происходит ее отклонение вследствие диффузионных процессов, которые могут быть обусловлены как уменьшением количества ионов теллура вблизи электродного слоя, так и уменьшением проводимости теллурида кадмия. Скорость нуклеации уменьшается с увеличением заполнения поверхности ad-атомами.

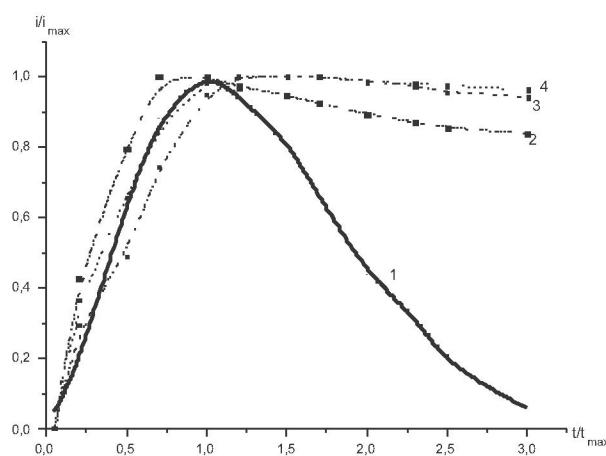


Рис. 4. Транзисторные кривые для электроосаждения CdTe на CdS ($S = 2,5 \text{ cm}^2$)
1 – Расчет по модели мгновенной нуклеации;
2 – $E = -0,55B$; 3 – $E = -0,6B$; 4 – $E = -0,7B$.

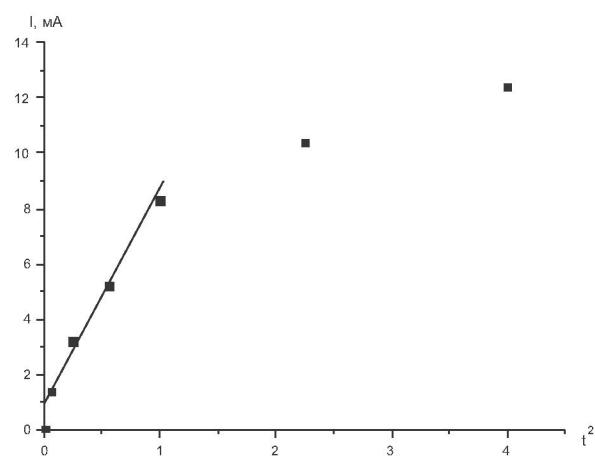
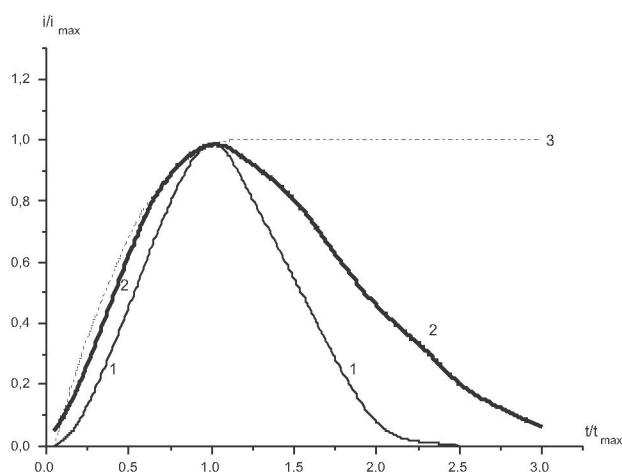


Рис. 6. Биологарифмическая зависимость тока от времени для подложек с различной площадью. 1 – $E = -0,6B$, ($S = 2,5 \text{ cm}^2$), 2 – $E = 0,65B$, ($S = 33,5 \text{ cm}^2$)



1 – модель прогрессивной нуклеации, 2 – модель мгновенной нуклеации, 3 – экспериментальная кривая, $E = -0,65B$
Рис. 5. Транзисторные кривые для электроосаждения CdTe на CdS. ($S = 33,5 \text{ cm}^2$)

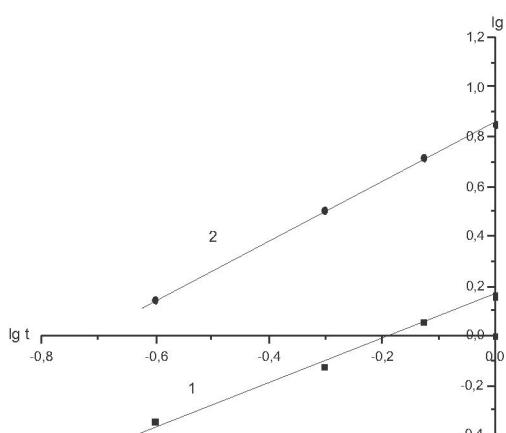


Рис. 7. Зависимость тока электроосаждения от времени t^2

Биологарифмическая зависимость тока электроосаждения от времени $\lg I - \lg t$ (рис. 6) имеет наклон равный 1, что соответствует 2D нуклеации CdTe на поверхности CdS[3].

Для определения лимитирующей стадии процесса электрокристаллизации, информацию о которой дает анализ зависимости тока от времени, были построены зависимости тока от t^2 и $t^{1/2}$. Как известно, ток электроосаждения пропорционален t^2 для условий замедленного разряда, для диффузионного и омического контроля ток пропорционален $t^{1/2}$ [1, 3] На графике $I-t^2$ наблюдается прямая линия, для первых секунд осаждения, соответствующая кинетическому контролю начальной стадии нуклеации CdTe (рис. 7).

Полученные нами экспериментальные данные делают возможным предположение, что процесс восстановления происходящий благодаря образованию соединения $\text{Cd}_{\text{ad}}\text{Te}$, приводит к синтезу 2D структур, в которых координационное число как металла, так и халькогена в отношении друг к другу меньше, чем в кристаллах CdTe. Координационная насыщенность Cd_{ad} в 2D структурах достигается благодаря взаимодействию с компонентами электролита, диполями воды. 2D островки Cd_{ad} , образующиеся в потенциостатических условиях, срастаются со временем, и процесс сопровождается диффузией металла на периферию атомов теллура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Колос. 2006, 672 с.
2. Рабчинский С.М., Лисенков А.Д., Стрельцов Е.А. Электрохимическое формирование фоточувствительных пленок CdTe на титановых подложках. // Известия Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2000, N 2. С. 56-61; Рабчинский С.М., Лисенков А.Д., Стрельцов Е.А., Косяченко Л.А. Влияние потенциала электроосаждения на фотоэлектрохимические свойства пленок CdTe. // Известия Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук, 2007, № 3 / Издания академии/Научные журналы. С. 33-37; Рабчинский С.М., Багаев С.И., Стрельцов Е.А. Атомные слои кадмия на Т-электродах. // Электрохимия. 2006. Т. 42, №.8. С. 916-923.
3. Mori E., Rajeshwar R. The kinetics of electrocrystallization of tellurium and cadmium telluride at the glassy carbon surface // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 258, P. 415-429.
4. Gomez H., Henriquez R., Schreiber R., Cordova R., Ramirez D., Riveroos R., Dalchielle E.A. Electrodeposition of CdTe thin films onto n-Si (111): nucleation and growth mechanisms. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50, P. 1299- 1305.
5. Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Пенькова Н.В., Хусурова Г.М., Матакова Р.Н., Григорьева В.П. Электроосаждение CdTe на пленочном CdS электроде. II. Электрохимические процессы при совместном восстановлении ионов Cd(II) и Te(IV).//Изв. НАН РК. Сер. Хим. 2005, № 3. С. 36-45.
6. Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Пенькова Н.В., Чайкин В.В., Малахов В.А., Комашко Л.В., Григорьева В.П.

Метод химического осаждения тонких пленок CdS на подложки SnO₂/стекло при изготовлении тонкопленочных фотодиодов.//Изв. НАН РК. Сер. Хим. 2007, № 3. С. 55-62.

7. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. // J.Electroanal.Chem. 1984. V.177, N 1-2. P.13 -23.

Резюме

CdS-электродының бетінде CdTe-кристалдарының есүі және нуклеация процесстерінің кинетикасы хроноамперометрия әдісі арқылы зерттелді. Эксперименттік мәліметтерді теориялық модельдермен салыстыру жұмыстары жүргізілді. CdS-тың бетінде CdTe-дың есүі және нуклеациясы екіөлшемді 2D-есү заңдылығымен, кейиннен диффузиямен жүретіні анықталды.

Summary

Kinetics of CdTe nucleation and crystal growth on the surface CdS-electrode explored by chronoamperometry method. A comparison experimental data with theoretical models. It is established, that nucleation and growth CdTe at surface CdS described by two size 2D growth with instant nucleation laws, complicated subsequent diffusion.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского
г. Алматы

Поступила 22.09.2010 г.

УДК 541.128:547.313:549.07

А.Б. УТЕЛБАЕВА

ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В работе рассмотрен модифицирующий эффект переходных d-металлов на активность нанесенного рутениевого катализатора при гидрировании ароматических углеводородов.

Современные процессы производства высокооктановых бензинов включают изомеризацию C₄-C₆ углеводородов, каталитический риформинг фракций C₅-C₁₁ и алкилирование изобутана бутиленом. Производство алкилбензинов и изомеризация углеводородов в разветвленные структуры требуют совершенствования технологий производства и основная доля получения высокооктановых моторных топлив приходится на каталитический риформинг. Образуемые ароматические углеводороды при риформинге придают бензинам высокую детонационную стойкость, и ос-

новными компонентами этих бензинов являются бензол, толуол и ксиолы.

Однако, наличие бензола в бензиновой фракции нежелательно, так как он является источником образования канцерогенного вещества бензпирена в выхлопных газах автомобилей. Данное обстоятельство требует экологически безопасных технологических решений снижения бензола в моторных топливах. В этом отношении технически наиболее простым и эффективным решением является избирательное гидрирование бензола в циклогексан, а следовательно вытека-