

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

1 (409)

**ҚАҢТАР – АҚПАН 2015 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2015 г.
JANUARY – FEBRUARY 2015**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-526X

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 76 – 84

**APPLICATION OF CHRONOAMPEROMETRY METHOD
TO DETERMINE THE MECHANISM OF NUCLEATION AND
GROWTH OF POLYCRYSTALLINE Se FILMS
ON GLASSY CARBONE ELECTRODE**

M. B. Dergacheva, X. A. Leontyeva, N. N. Gudeleva, G. M. Khussurova, K. A. Urazov

D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m_dergacheva@mail.ru; mayeva.kseniya@gmail.com; natali.gudeleva@mail.ru;
gulnur_k@bk.ru; u_kazhm@mail.ru

Key words: chronoamperometry method, nucleation, selenium.

Abstract. The mechanism of nucleation and growth of polycrystalline Se films on glassy carbon electrode at photoelectrochemical deposition was studied using the chronoamperometry method. During the investigation, the diffusion coefficients of selenium at different potentials in electrolytes, based on sulfuric acid, were determined. The diffusion coefficients vary from $1,2 \cdot 10^{-8}$ to $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at changing of the electrodeposition potential from -0.4V to -0.7V (Ag/AgCl). The spatial growth of Se crystals as a 3D type from the first seconds of photoelectrodeposition in sulfuric acid electrolytes by instantaneous mechanism of nucleation was established. SEM analysis showed the formation of selenium structure with a possible formation of nanowires. The obtained results contribute to the prediction of the creation of thin film selenium-containing semiconductors with nanostructure for a new generation of thin-film solar cells.

УДК 541.13

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА НУКЛЕАЦИИ И
РОСТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Se
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Н. Н. Гуделева, Г. М. Хусурова, К. А. Уразов

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: метод хроноамперометрии, нуклеация, селен.

Аннотация. С применением метода хроноамперометрии проведено изучение механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном электроде при фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии селена при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты. Коэффициенты диффузии изменяются от $1,2 \cdot 10^{-8}$ до $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ при изменении потенциала электроосаждения от -0,4 до -0,7В (Ag/AgCl). Установлен пространственный рост кристаллов селена, как 3D тип с первых секунд фотоэлектроосаждения в сернокислых электролитах по механизму мгновенной нуклеации. Анализ с использованием электронной микроскопии показал образование структуры селена с возможностью образования нанопроволок. Полученные результаты вносят вклад в прогнозирование создания тонких пленок селен-содержащих полупроводников с наноструктурой для нового поколения тонкопленочных фотоэлементов.

Введение. Селен обладает оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g = 1,83$ эВ), с прямым оптическим переходом и высоким коэффициентом абсорбции, что обеспечивает возможность его использования в качестве перспективного материала при изготовлении различных тонкопленочных двух-, трех- и четырех-компонентных соединений, таких как CdSe, Cu₂Se, ZnInSe₄, CuInSe₂, CuInGaSe₂, имеющих высокую эффективность и низкую стоимость. Физические и оптоэлектронные свойства селена позволяют его широкое применение при изготовлении бытовой электроники, полевых транзисторов, светодиодов, биологических сенсоров, лазеров, микроэлектронных приборов, термоэлектрических охлаждающих материалов; детекторов жесткого рентгеновского, γ - и ИК-излучения; оптических, интерференционных и поляризационных узкозонных фильтров; в качестве материала для выпрямителей и как покрытие для абсорбции фотонов. Кроме того, селен используется для изготовления фотопреобразователей, фотопроводников, фотовольтаических солнечных элементов, электродов в фотоэлектрических ячейках [1-3].

Имеется ряд работ, посвященных изучению электроосаждения тонких пленок селена на различных подложках, однако методы фотоэлектрохимического осаждения полупроводников остаются малоисследованными [4-10], невелико и число работ, посвященных определению механизма и роста полупроводниковых соединений [11-14].

Анализ литературы свидетельствует, что важнейшую роль в процессах восстановления Se(IV) из водных электролитов играет природа электрода или проводящей подложки, на которой он восстанавливается.

Например, начальные стадии электроосаждения селена на стеклянных подложках, покрытых проводящим слоем SnO₂, в растворе 0,5M NaHSeO₃ + 0,1M LiCl+HCL pH=2, изучены [11] с применением циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Показано, что при низких перенапряжениях (до -0,35В (н.к.э.)), восстановление Se(IV) происходит по четырех-электронному механизму до Se(0), при этом наблюдается 2D рост и мгновенная нуклеация. При высоких перенапряжениях (от -0,4В), имеет место восстановление Se(IV) по шести-электронному механизму до Se(-II), образование пленки Se происходит посредством реакции между Se(IV) и Se(-II), и сопровождается 3D ростом и прогрессивной нуклеацией.

Влияние освещения на электрохимическое восстановление ионов Se (IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислом электролите с использованием вольтамперометрического метода ранее изучено в работе [4]. Показано, что при освещении электрода величины пиков токов восстановления селена(IV) и окисления селена, осажденного на электроде, увеличиваются. По мере смещения потенциала электрода в область отрицательных значений, начиная с величин E меньших, чем 250мВ ($Ag|AgCl$), происходит рост катодного тока пропорционально увеличению концентрации иона Se (IV). Дополнительное освещение позволяет осуществить электроосаждение более равномерных и плотных осадков селена, чем в темноте или при рассеянном освещении. Электроосаждение при оптимальном потенциале -0,6В с использованием освещения электрода дает возможность получения качественных осадков селена толщиной 0,5-1,2 микрон.

Известны данные [12] по определению эффективных коэффициентов диффузии в щелочных растворах с pH 9,4÷9,6, содержащих водные аммиачные растворы сульфата селена и ЭДТА комплекс ионов кадмия в предположении, что диффундирующей частицей является селено-сульфат. Показано, что эффективный коэффициент диффузии возрастает с ростом отрицательного потенциала золотого электрода от $D=1,5 \cdot 10^{-10}$ см²с⁻¹ для $E=-0,6$ В до $5 \cdot 10^{-10}$ см²с⁻¹ для $E=-0,8$ В(н.к.э.).

Авторами работы [5] был осуществлен синтез наночастиц In₂Se₃ при использовании освещаемого Se электрода при катодной поляризации в растворах, содержащих соли индия.

Для получения поликристаллических пленок селена хорошего качества важно понимание механизма нуклеации и роста в ходе их электроосаждения. Исследование этого процесса с помощью электрохимических методов имеет преимущество перед другими методами, а изменение величины задаваемого потенциала дает возможность управления процессами.

При электроосаждении конкуренция между ростом и нуклеацией определяет неоднородность осадка. В случае более высокой скорости нуклеации в ходе осаждения происходит образование мелких зерен кристаллов осадка.

Целью настоящего исследования явилось применение метода хроноамперометрии для определения механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном

электроде при их фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии ионов селена(IV) при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты.

Экспериментальная часть

Электрохимические и фотоэлектрохимические эксперименты, включающие вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения, были выполнены с использованием кварцевой трехэлектродной ячейки с разделенными анодным и катодным пространствами, снабженной оптическим окном. Ячейка термостатирована. Стеклоуглеродный дисковый электрод ($S=0,07\text{см}^2$) использовали для снятия вольтамперограмм, а стеклоуглеродный электрод с геометрической поверхностью $1,0-1,8\text{см}^2$ в качестве рабочего электрода для осаждения и исследования поликристаллических пленок селена. Противозлектродом служила спираль из платиновой проволоки площадью $1,5\text{ см}^2$. Электродные потенциалы были измерены относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (нас. KCl), все потенциалы отнесены к этому электроду сравнения. Перед каждым опытом, рабочий электрод полировали порошком Al_2O_3 , промывали деионизированной водой и затем высушивали на воздухе. Для приготовления растворов были использованы Na_2SO_4 , H_2SO_4 и NaHSeO_3 квалификации ч.д.а. Растворы были приготовлены с использованием деионизированной воды.

Для электрохимических и фотоэлектрохимических исследований был использован потенциостат–гальваностат GillAC с программным обеспечением ACMInstrumentsVersion 5. Источником полихроматического света служила галогеновая лампа марки Philips, BrilliantlinePro, 50 Вт, диаметром 51 мм.

Результаты и обсуждение

Выбор интервала потенциалов, в котором может происходить электроосаждение поликристаллических пленок Se на стеклоуглеродном электроде, был основан на данных циклической вольтамперометрии (рисунок 1). На типичных циклических вольтамперограммах (первый цикл) для электроосаждения Se из электролита $0,45\text{MNa}_2\text{SO}_4+0,05\text{MH}_2\text{SO}_4$ на стеклоуглеродном электроде в интервале потенциалов от 0 до $-1,0\text{В}$ и при обратной развертке потенциала от $-1,0$ до $1,2\text{В}$, видны хорошо определенные катодные пики (D) и (E) и один анодный пик (F).

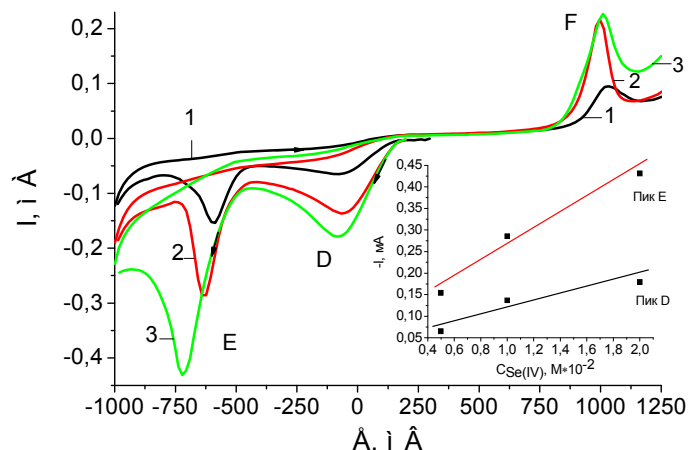
Первый пик(D) восстановления Se(IV) до Se(0) при потенциале ($0\div-80\text{мВ}$) увеличивается с ростом концентрации Se(IV) . Так как в сернокислых растворах при $\text{pH}=1,5-2$ наиболее устойчивыми формами селена (IV) являются молекулы H_2SeO_3 и ионы HSeO_3^- [4], пику D соответствуют реакции 1 и 2:



Накопление элементарного селена на электроде делает возможным его дальнейшее электрохимическое восстановление. При более отрицательных потенциалах наблюдается появление второго пика (E) восстановления селена при ($\text{E}=-550\div-600\text{мВ}$), который может быть связан с процессами образования ионов селенида и выделения селеноводорода по реакции 3:



При обратной развертке потенциала на анодной ветви кривой появляется пик (F) окисления селена при ($\text{E}=+1000\div+1100\text{ мВ}$). Ток пика(E) восстановления Se(IV) при потенциале $\text{E}=-550\div-650\text{мВ}$, согласно рисунку 1 (вставка), растет пропорционально концентрации ионов Se(IV) . Катодный ток(D) в области потенциалов $\text{E}=0\div-400\text{мВ}$ также растет с ростом концентрации ионов Se(IV) и при высоких концентрациях селена выражается в виде пика. Пик(F) окисления на анодной ветви кривой растёт при увеличении концентрации ионов селена в электролите.



Эл-т: 0,45 M Na₂SO₄+0,05 M H₂SO₄
 t = 25°C, v = 20 мВ/с. 1 - 5·10⁻³M NaHSeO₃, 2 - 1·10⁻²M NaHSeO₃, 3 - 2·10⁻²M NaHSeO₃

Рисунок 1 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления Se(IV) в сернокислом электролите, при разных концентрациях Se(IV) при рассеянном освещении

Увеличение концентрации селена(IV) приводит к небольшому смещению положения пика E в катодную область.

Для электроосаждения Se при постоянном потенциале на стеклоуглеродном электроде при применении дополнительного полихроматического освещения были выбраны потенциалы -0,4, -0,5, -0,6 и -0,7В.

Механизм нуклеации и роста может быть определен анализом транзиев тока как функции потенциала из хроноамперометрических измерений [11-15]. Для выяснения закономерностей нуклеации используются кривые в координатах «Ток электроосаждения - время». Экспериментальные исследования изменения тока электроосаждения селена были проведены как в течение первых секунд осаждения, так и в течение всего времени накопления осадка. Зависимости I от t были зарегистрированы при различных потенциалах электроосаждения (рисунок 2). Как видно, в первые доли секунды электроосаждения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины, а затем падает. Форма I-t кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса. Согласно [15], эта зависимость соответствует уравнению:

$$I = \text{const } t^n \quad (4)$$

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

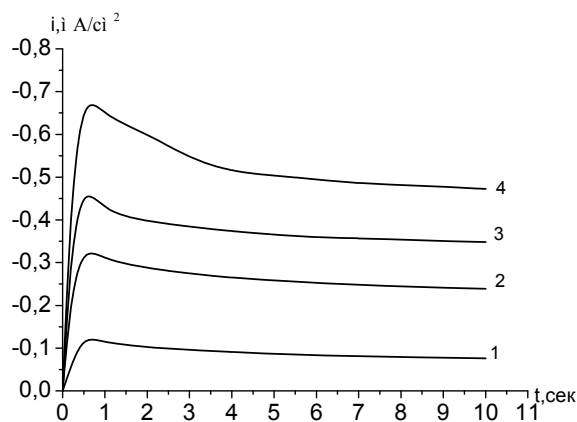


Рисунок 2 – Потенциостатические зависимости I от t при различных потенциалах электроосаждения селена из электролита 0,45M Na₂SO₄, 0,05MH₂SO₄, 2·10⁻³MNaHSeO₃ при использовании полихроматического освещения: 1 - E=-0,4В, 2 - E=-0,5В, 3 - E= -0, 6В, 4 - E= -0,7В

Известно, что число активных центров в значительной мере определяет форму начального участка I-t кривой (увеличение тока во времени в результате роста зародышей и их активной поверхности при кинетическом контроле) и области максимума (момент перекрывания полусферических диффузионных зон или зон омического падения напряжения, образующихся вокруг растущих поверхностей) [11-15]. Дальнейшая форма I,t-кривых зависит от соотношения скоростей разряда ионов и их массопереноса. Установлено, что резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов, а последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии и уменьшением проводимости электрода, покрытого селеном.

Для исследования и описания процессов электрокристаллизации Se, потенциостатические зависимости ток-время (рисунок 2) были проанализированы с применением уравнения Коттрела, для процессов замедленной диффузии:

$$i = zFD \frac{c^0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (5)$$

где z – число электронов, F – число Фарадея, 96500 Кл, D – коэффициент диффузии, t – время, сек.

Принимая во внимание наличие в электролите ионов селенита HSeO_3^- , были оценены коэффициенты диффузии ионов при различных потенциалах. Для обработки экспериментальных результатов использовано модифицированное уравнение Коттрела(6):

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} = mt^{-1/2} + b \quad (6)$$

Постоянные m и b определены из наклона зависимости $i-t^{-1/2}$ как показано на рисунке 3 для потенциала осаждения -0,6В. Величина b представляет собой отрезок, отсеченный на оси i зависимостью $i-t^{-1/2}$. Значение m найдено из тангенса угла наклона зависимости $i-t^{-1/2}$ (рисунок 3).

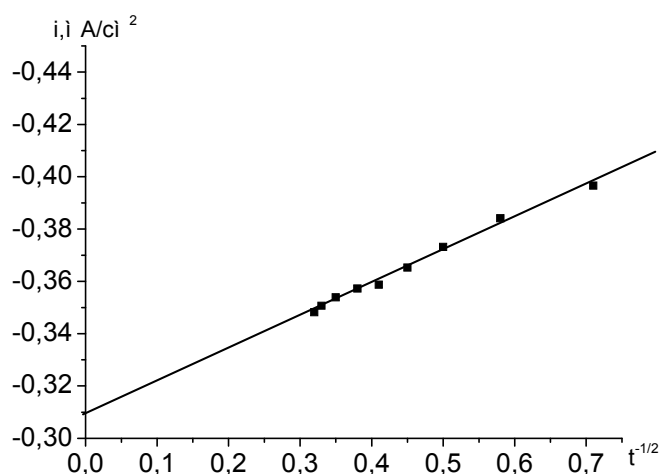


Рисунок 3 – Зависимость плотности тока стеклоглеродного электрода при потенциале электроосаждения селена E = -600мВ при использовании полихроматического освещения

Таблица 1 – Величины b и m (уравнение 6), полученные из потенциостатических транзитных кривых электроосаждения селена на стеклоглеродном электроде в условиях освещения галогеновой лампой, и рассчитанные на их основании коэффициенты диффузии

Потенциал, В	b	m	Коэффициент диффузии см ² ·сек ⁻¹
-0,4	0,57 10 ⁻¹	0,67·10 ⁻¹	1,2 10 ⁻⁸
-0,5	0,20	0,13	8,0 10 ⁻⁸
-0,6	0,31	0,12	9,6 10 ⁻⁸
-0,7	0,39	0,25	2,9 10 ⁻⁷

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что величины коэффициентов диффузии возрастают с увеличением потенциала электроосаждения.

Известно, что существуют модели мгновенной и прогрессирующей нуклеации с образованием 2D (монослой) или 3D (объемный) покрытия электрода. С целью определения возможных механизмов электрокристаллизации селена на стеклоглеродном электроде были использованы положения, разработанные для соответствующих моделей [11-15] и проанализированы экспериментальные транзистенты тока.

Для теоретического расчета модель механизма мгновенной нуклеации допускает, что на всех активных центрах образуются новые фазы нуклеации. Высота пиков транзистентного тока характеризует величину активной поверхности [15]. При увеличении покрытия поверхности электрода адатомами скорость нуклеации уменьшается.

Регистрация I, t -кривых в течение первых 10 сек поляризации электрода при постоянном потенциале дает возможность сравнить кинетику начальных стадий осаждения при различных условиях. Резкий максимум тока в первые секунды потенциостатического осаждения обусловлен различными процессами. Установление величины специфического потенциала и заряда двойного слоя происходят в пределах нескольких микросекунд. Кроме того, происходит накопление адатомов. В зависимости от величины катодного перенапряжения на поверхности электрода центры нуклеации формируются с разными скоростями, и растущий ток определяется катодным перенапряжением, активной электродной поверхностью и величиной потока электроактивных ионов к границе раздела электрод/электролит и центру нуклеации/раствор. Появление металлической фазы и объединенных мест для продуктов восстановления Se(IV) иона вызывает уменьшение концентрации свободных адатомов Se_{ad} на поверхности электрода и ионов Se^{2-} в приэлектродном слое раствора.

Для описания пространственного роста кристаллов была построена билогарифмическая зависимость плотности тока электроосаждения от времени $\lg I - \lg t$ (рис. 4). По данным [12] такая зависимость должна иметь наклон равный 1, при выполнении условия образования монослоя атомов, что соответствует 2D нуклеации.

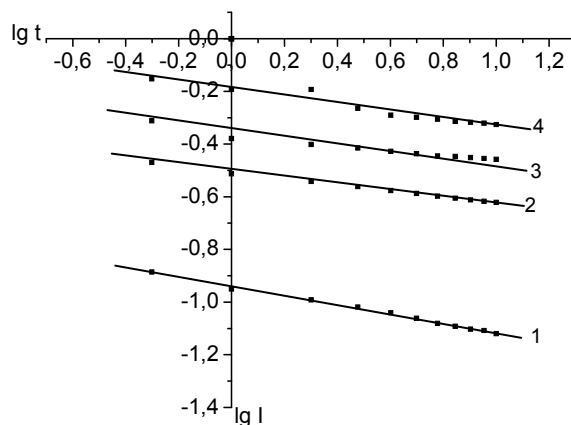


Рисунок 4 – Билогарифмическая зависимость плотности тока от времени при осаждении селена на стеклоглеродном электроде из электролита $0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M NaHSeO}_3$ при различных потенциалах с использованием полихроматического освещения:
1 – $E = -0,4\text{В}$, 2 – $E = -0,5\text{В}$, 3 – $E = -0,6\text{В}$, 4 – $E = -0,7\text{В}$

Из рисунка 4 видно, что наклоны кривых намного меньше единицы, что свидетельствует о возможности роста объемных 3D кристаллов уже в первые секунды электролиза при всех выбранных потенциалах.

Для обоснования модели нуклеации трехразмерного роста (3D) кристаллов селена на поверхности стеклоглеродного электрода были построены зависимости $(i/i_{\text{max}})^2 - (t/t_{\text{max}})$ (рисунок 5). С этой целью, экспериментальные и теоретические транзистенты были стандартизированы по соответствующим максимальным величинам тока (I_{max}) и времени (t_{max}).

Для построения теоретических зависимостей величины теоретического максимума оценили с помощью уравнений (7-10).

Для случая мгновенной нуклеации:

$$t_m = \frac{1,2564}{N_0 \pi K D}, \quad (7)$$

где N_0 – показатель плотности активных мест нуклеации (см^{-2}), t_m – время, при котором величина тока (I_m) максимальна (сек), K – безразмерная константа скорости нуклеации, D – коэффициент диффузии,

$$i I_m = 0,6382 \cdot z F D c (K N_0)^{1/2}, \quad (8)$$

где I_m – максимальный ток ($\text{мА}/\text{см}^2$), z – число обменивающихся электронов, c – объемная концентрация частиц.

Для случая прогрессирующей нуклеации:

$$t_m = \left(\frac{4,6733}{A N_0 \pi K D} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$i I_m = 0,4615 z F D^{3/4} c (K A N_0)^{1/4}, \quad (10)$$

где A – равновесная скорость нуклеации на активное место (с^{-1}).

На рисунке 5 сопоставлены экспериментальные данные для различных потенциалов осаждения селена и результаты теоретических расчетов, проведенных с использованием уравнения Коттрела для мгновенной и прогрессирующей нуклеации. При этом учтено, что уже установлен пространственный рост кристаллов, как 3D тип с первых секунд осаждения.

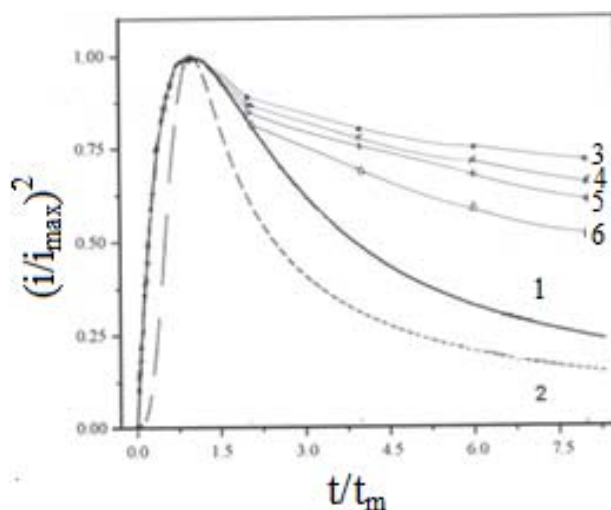


Рисунок 5 – Сопоставление теоретических безразмерных величин, $(i/i_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) для: а) мгновенной (кривая 1) и прогрессирующей (кривая 2) нуклеации с экспериментальными данными потенциостатических зависимостей I от t из рисунка 3: 3 – 0,7В, 4 – 0,6В, 5 – 0,5В и 6 – 0,4В

Анализ рисунка 5 показывает, что в процессе электроосаждения селена на освещенном стеклоглеродном электроде в растворе сернокислого электролита имеет место механизм мгновенной нуклеации, поскольку экспериментальные значения совпадают с теоретически расчетной кривой для этого типа нуклеации до момента начала диффузионных ограничений ($t/t_{\max}) = 1,7$.

Для представления о морфологии электроосажденных пленок селена был проведен их анализ с использованием электронной микроскопии. Из микрофотографий поверхности неоттоженных пленок селена на стеклоглеродном электроде (рисунок 6), видно, что освещение электрода положительно влияет на качество осадков. Микрофотография показывает наличие достаточно равномерное и плотное покрытие осаждаемой пленкой при потенциале $E = -600$ мВ при освещении электрода (рисунок 6,а). Образуется структура селена с возможным образованием нанопроволок.

При более низких потенциалах ($E = -400\text{ мВ}$), пленки получаются рыхлые, неудовлетворительного качества.

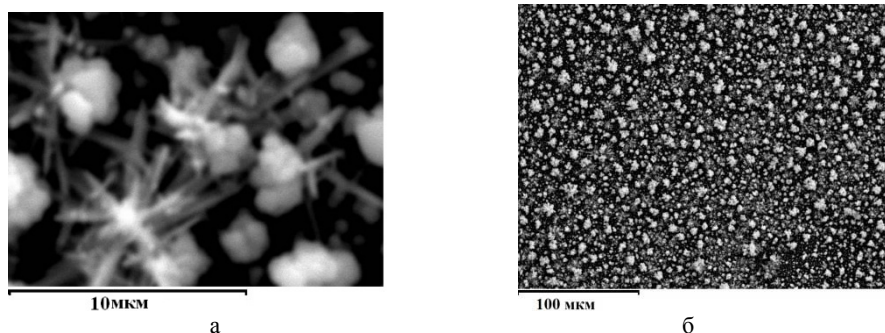


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности свежесоздаваемых пленок селена при освещении на стеклоглеродном электроде при различных увеличениях

Таким образом, с применением метода хроноамперометрии проведено изучение механизма нуклеации и роста поликристаллических пленок Se на стеклоглеродных электродах при их фотоэлектрохимическом осаждении. В процессе исследования определены коэффициенты диффузии ионов селена (IV) при различных потенциалах в электролитах на основе серной кислоты. Установлен пространственный рост кристаллов как 3D тип с первых секунд фотоэлектроосаждения селена в сернокислых электролитах по механизму мгновенной нуклеации. С использованием электронной микроскопии установлено формирование структуры селена с возможным образованием нанопроволок. Полученные результаты вносят вклад в прогнозирование создания тонких пленок селен-содержащих полупроводников с наноструктурой для нового поколения тонкопленочных фотоэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt. // Res. Appl.* – 2005. – Vol. 13. – P. 713.
- [2] Ковалев А.А., Жвавый С.П., Зыков Г.Л. // *Физика и техника полупроводников.* – 2005. – Т. 39, вып. 11. – С. 1345-1349.
- [3] Birkmire R.W., Eser E. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 27. – P. 625.
- [4] Дергачева М.Б., Маева К.А., Гуделева Н.Н., Уразов К.А., Григорьева В.П. // *Изв. НАН РК. Серия химии и технологии.* – 2012. – № 5. – С. 54-61.
- [5] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. // *Electrochem. Comm.* – 2004. – Vol. 6. – P. 1051-1056.
- [6] Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun. J. // *Photochem. and Photobiology A: Chemistry.* – 2006. – Vol. 179. – P. 57-65.
- [7] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. // *Electrochem. Comm.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1293-1297.
- [8] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 3562-3566.
- [9] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. // *Вестник КазНУ им аль-Фараби. Сер. Хим.* – Алматы, 2011. – № 3(63). – С. 101-104.
- [10] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. // *Болгария, 17-25 июня 2011 г.* – С. 6-20.
- [11] Yanqing Lai, Fangyang Liu, Jie Li, Zhian Zhang, Yexiang Liu. J. // *Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 639. – P. 187-192.
- [12] KutzmutzSt., La'ng G., Heusler K.E. // *Electrochimica Acta.* – 2001. – Vol. 47. – P. 955-965.
- [13] Mori E., Rajeshwar R. // *J. Electroanal. Chem.* – 1989. – Vol. 258. – P. 415-429.
- [14] Gomez H., Henriquez R., Schreiber R., Cordova R., Ramirez D., Riveroos R., Dalchielle E.A. // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – P. 1299- 1305.
- [15] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* – М.: Колос С, 2006. – 672 с.

REFERENCES

- [1] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **2005**, Vol. 13. P. 713. (in Eng.)
- [2] Kovalev A.A., Zhvavyi S.P., Zykov G.L. *Physics and semiconductors technique.* **2005**, Vol. 39, Ed. 11, p. 1345-1349. (in Russ.)

- [3] Birkmire R.W., Eser E. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1997**, Vol. 27. P. 625. (in Eng.)
- [4] Dergacheva M.B., Maeva K.A., Gudeleva N.N., Urazov K.A., Grigor'eva V.P. *News of NAS RK. Ser. chem. and tech.*, **2012**, № 5. P. 54–61. (in Rus.)
- [5] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. *Electrochem. Comm.*, **2004**, Vol. 6, P. 1051–1056. (in Eng)
- [6] Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, DoniaBeydoun. *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, Vol. 179. P. 57–65. (in Eng.)
- [7] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, NoseungMyung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochem. Comm.*, **2007**, Vol. 9. P. 1293–1297. (in Eng)
- [8] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. *Electrochim. Acta.*, **2011**, Vol. 56. P. 3562–3566. (in Eng)
- [9] Dergacheva M.B., Pen'kova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A. *Bulletin of KazNU named after Al-Farabi, Ser. chem.*, Almaty, **2011**, N 3(63), p. 101-104. (in Rus.)
- [10] Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K.A., Maeva K.A. VII intern. Scient.-pract. Conference “Actual success of European science”. Bulgaria, 17-25 June 2011. P. 6-20. (in Rus.)
- [11] Yanqing Lai, Fangyang Liu, Jie Li, Zhian Zhang, Yexiang Liu. *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, Vol. 639. P. 187-192. (in Eng.)
- [12] KutzmutzSt., La'ng G., Heusler K.E. *Electrochimica Acta*, **2001**, Vol. 47. P. 955-965. (in Eng)
- [13] Mori E., Rajeshwar R. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, Vol. 258. P. 415-429. (in Eng.)
- [14] Gomez H., Henriquez R., Schreiber R., Cordova R., Ramirez D., Riveroos R., Dalchielle E.A. *Electrochim. Acta*, **2005**, Vol. 50. P. 1299-1305. (in Eng.)
- [15] Damaskin B.B., Petrij O.A., Cirlina G.A. *Electrochemistry. M.: Kolos C*, **2006**, 672 p.(in Russ).

ШЫНЫ-КӨМІРТЕГІ ЭЛЕКТРОДЫНДА ПОЛИКРИСТАЛЛДЫ Se ҚАБЫҚТАРЫНЫҢ НУКЛЕАЦИЯ МЕХАНИЗМІ МЕН ӨСУІН АНЫҚТАУ ҮШІН ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Н. Н. Гуделева, Г. М. Хусурова, К. А. Уразов

АҚ «Д. В. Сокольского атындағы органикалық катализ және электрохимия институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хроноамперометрия әдісі, нуклеация, селен.

Аннотация. Фотоэлектрохимиялық тундыру кезінде шыны-көміртегі электродында поликристаллды Se қабықтарының нуклеация механизмі мен өсуі хроноамперометрия әдісімен анықталды. Зерттеу барысында күкірт қышқылы негізіндегі электролиттен әртүрлі потенциалдарда селеннің диффузия коэффициенттері анықталды. Электротундыру потенциалының -0,4 бастап -0,7 В (Ag/AgCl) дейін өзгеруіне байланысты диффузия коэффициенттері $1,2 \cdot 10^{-8}$ тен $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ дейін өзгеріп отырады. Күкірт қышқылды электролиттен фотоэлектротундыру барысында бірінші секундынан бастап селен кристаллдарының 3D типі сияқты желде нуклеация механизмі бойынша аумақты өсуі анықталды. Электронды микроскопия анализі көмегімен селен құрылымында наносымдардың құрылу мүмкіндігі көрсетілді. Алынған нәтижелер жұқа қабықты фотоэлементтердің жаңа буыны үшін селен-құрамды жұқа қабықты жартылай өткізгіштерді жасау болжамына үлкен үлес қосады.

Поступила 05.02.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.02.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,0 п.л. Тираж 300. Заказ 1.