

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 (415)

**ҚАҢТАР – АҚПАҢ 2016 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2016 г.
JANUARY – FEBRUARY 2016**

**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 **Мангашян 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. Башов**; 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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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. Burkhitbayev**, 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 2224-5286

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, 2016

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 415 (2016), 5 – 12

**DEVELOPMENT OF A NEW TWO-STAGE METHOD
OF ELECTRODEPOSITION OF TIN SELENIDE
ON A MOLYBDENUM SUBSTRATE****M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, A. E. Nurtazina, G. M. Khussurova, V. I. Yaskevich**

D. V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m_dergacheva@mail.ru; u_kazhm@mail.ru; aizhana_689@mail.ru; gulnur_k@bk.ru

Key words: electrodeposition, voltammetric method, tin selenide.

Abstract. The electrochemical behavior of selenium (IV) and tin (II) ions on the Mo electrode were obtained using solution of 0.2 M sodium citrate, pH=6-8. It was shown the influence of Se (IV) concentration on the cathode current between potentials $-0,6 \div -1,0$ V. The reduction Sn (II) ions in those solutions was carried out at potentials $-0,95$ - $-1,0$ V. Sn (II) ions are strong reduction behavior and reduce the Se (IV) to amorphous state Se (0) in solution's volume. The new two-step method of electrochemical deposition of tin selenide thin films on the molybdenum substrate was developed, which consist of tin film deposition on molybdenum and followed by selenium reduction on tin from other electrolyte.

It was fabricated tin selenide samples on molybdenum with area 1.5cm^2 . The deposited samples were annealed for best crystallization of tin selenide films. The composition of deposits was closed to SnSe stoichiometric.

It was realized the characterization of deposits by methods of scanning electronic microscopy, X-ray diffraction. Tin selenide deposit was developed evenly on the surface of substrate. Type of conductivity determined as p-type.

УДК 541.13+ 621.383

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ДВУХСТАДИЙНОГО
МЕТОДА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕЛЕНИДА ОЛОВА
НА МОЛИБДЕНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ****М. Б. Дергачева, К. А. Уразов, А. Е. Нуртазина, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич**

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

Ключевые слова: электроосаждение, метод вольтамперометрии, селенид олова.

Аннотация. Было исследовано электрохимическое поведение ионов селена (IV) и олова (II) на молибденовом электроде из раствора цитрата натрия pH=6-8. Установлена зависимость катодного тока в интервале потенциалов $-0,6$ $-1,0$ В от концентрации ионов селена (IV). Восстановление ионов олова (II) в этих растворах происходит с пиком тока при потенциалах $-0,95$ $-1,0$ В. Олово (II) проявляет сильные восстановительные свойства и восстанавливает ионы селена (IV) до аморфного Se (0) в объеме раствора. Для электрохимического осаждения тонких пленок селенида олова на молибденовом электроде разработан новый двухстадийный метод, который заключается в осаждении тонкой пленки олова на молибденовой подложке и в последующем восстановлении селена на олове из другого электролита.

Получены образцы осадков селенида олова на молибдене с площадью 1.5 см^2 . Для лучшей кристаллизации пленок селенида олова выполнена термообработка свежесажженных образцов. Состав осадков близок к стехиометрическому SnSe.

Выполнена характеристика полученных осадков методом сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Показано, что осадок селенида олова равномерно распределен по поверхности подложки. Определен p-тип проводимости.

Подобно сере, селен образует с оловом селениды различного состава. Известны селениды двух типов для элементов IVa группы – MeSe и MeSe_2 . Моноселениды олова имеют ромбическую решетку [1].

Соединения селена находят широкое применение в полупроводниковой промышленности и электротехнике при изготовлении полупроводниковых термоэлементов, фотоэлементов и других устройств автоматизации, радиоэлектроники, телемеханики [2]. В тонкопленочных фотоэлементах слои селенид содержащих сплавов наносят на стекло, покрытое слоем молибдена, которое служит обратным контактом [3].

Согласно литературным данным процесс осаждения тонкопленочного селенида олова изучен недостаточно. Большую роль в образовании селенидов олова могут играть двухвалентные отрицательно заряженные ионы селена, которые являются сильными восстановителями. При окислении, они переходят в элементарное состояние, а при дальнейшем протекании процесса окисления образуют соединения четырехвалентного селена [4-7]. С другой стороны, ионы $\text{Sn}(\text{II})$ также являются сильными восстановителями и способны восстанавливать $\text{Se}(\text{IV})$ до элементарного состояния. Для получения соединений олова с селеном обычно используют следующие методы: химическое осаждение [8,9], твердотельные реакции [10], сольво-термальный метод [11], эпитаксию молекулярного пучка [12], вакуумное выпаривание [13], импульсное лазерное [14,15] и электрохимическое осаждения [16,17].

Энгелькен и соавторы описали процесс электроосаждения тонких пленок SnSe из кислых ($\text{pH}=3,0$) водных растворов SnCl_2 и SeO_2 методом катодного восстановления [18]. В результате получены нестехиометрические, обогащенные селеном плотные пленки. Было установлено, что ширина запрещенной зоны для них составляет 0,85 - 0,95 эВ, с повышением соотношения Se/Sn она сдвигается примерно до 1,30 эВ. Сделано предположение, что повышенное значение ширины запрещенной зоны обусловлено наличием кислорода в термически обработанных пленках. Электроосажденные пленки подвергали термической обработке с целью улучшения кристаллизации.

Целью данной работы было разработать метод электроосаждения селенида олова из водных электролитов цитрата натрия, содержащих ионы олова (II) и селена (IV) при pH , близких к нейтральным на молибденовом электроде и получить пленки, имеющие состав близкий к стехиометрическому. Определить характеристики пленок, определяющие их полупроводниковые свойства.

Экспериментальная часть

Исследование электрохимического поведения ионов $\text{Se}(\text{IV})$ проводили с помощью вольтамперометрического метода с линейной разверткой потенциала со скоростью развертки 20 мВ/с в трех электродной ячейке с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill ACM с компьютерной обработкой данных. Для регулирования и контроля температуры процесса был использован термостат LOIP-LT100. Для вольтамперометрических исследований в качестве рабочего электрода был использован молибденовый электрод $S=0,0785 \text{ см}^2$ и вспомогательный платиновый электрод $S = 1,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия.

Электроосаждение селенида олова выполняли на молибденовых электродах, площадью 1,0 и 1,5 см^2 в две стадии. В первой -осаждали олово из раствора 0,2М $\text{NaCit}+$ 0,1М HCit , во второй осаждали селен из раствора 0,1М сульфосалициловой кислоты $\text{pH}=1,3$ на Mo -пластину, покрытую оловом. Для приготовления растворов использовали соли SnSO_4 (ч.д.а) и NaHSeO_3 (ч.д.а). Электроосаждение выполняли при постоянном потенциале и контролируемой температуре. pH измеряли с помощью иономера Consort C931.

Полученные после электроосаждения образцы промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, затем производили отжиг при температуре 300°C, используя муфельную печь типа ЧОЛ-1,6.2,5. Спектры РФА были записаны с помощью прибора ДРОН-4 с Fe -излучением. С помощью сканирующего микроскопа JSM 6610 с рентгеновской приставкой были исследованы элементный состав и морфология поверхности осажденных пленок.

Результаты и их обсуждение

Методом вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение ионов селена (IV) при различных концентрациях из раствора 0,2М цитрата натрия при pH=7,55-8,16. На катодной части кривой (рисунок 1) наблюдается волна восстановления Se (IV) с предельным током (кривые 1-4) в области потенциалов от -0,65В до -1В. Данная область соответствует протеканию реакции (1). При высоких концентрациях селена наблюдается пик восстановления, указывающий на протекание поверхностной реакции с участием металлического селена. На выбранном электроде вероятно протекание реакций (2) и (3). На поверхности электрода наблюдалось образование красно-коричневого плотно прилегающего осадка. В области потенциалов $E = -1,1 \div -1,3В$ начинается выделение водорода.



Одновременное присутствие в электролите отрицательно и положительно заряженных ионов селена сопровождается химической реакцией (4) с выделением элементарного аморфного селена красного цвета.

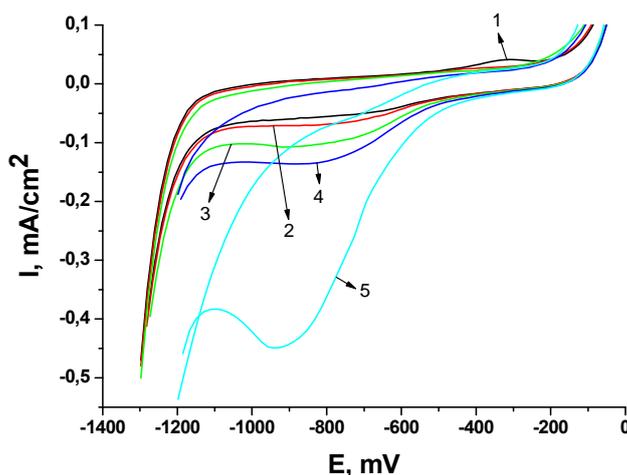


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые ионов Se (IV) на молибденовом электроде из раствора 0,2М цитрата натрия с увеличением концентрации ионов селена (IV): 1 – 0,0005; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,05 М; pH = 7,55-8,16

По мере увеличения концентрации ионов селена (IV) на два порядка наблюдается увеличение тока восстановления в 5 раз. Отмечен сдвиг потенциала восстановления Se (IV) в сторону отрицательных значений, что, вероятней всего, объясняется протеканием процесса комплексообразования с цитратом натрия.

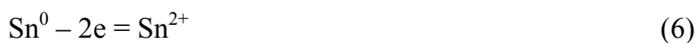
На анодной части кривой токов окисления не наблюдается, так как область исследования ограничена потенциалами окисления молибденового электрода (+0,25В), известно, что окисление селена происходит при потенциале $E=+1,2В$ [19].

Исследование электрохимического поведения ионов олова(II) было выполнено в растворе электролита 0,2М Na_3Cit , содержащего $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}М \text{SnSO}_4$, pH = 5,36 - 7,84.

Рисунок 2 а,б показывает, что на катодной части кривой наблюдается один пик восстановления при потенциале $E = -1000 мВ$, соответствующий реакции (5) осаждения элементарного олова на электроде:



При высоких концентрациях олова в электролите и сдвиге потенциала в отрицательную сторону (рисунок 2, б), пик восстановления сопровождается дополнительным плечом тока восстановления Sn (II). При обратной развертке пикам окисления соответствуют различные потенциалы. При малых концентрациях ионов олова (II) на анодной части кривой наблюдается один пик окисления при $E = -950$ мВ, что свидетельствует о протекании реакции (6), второй пик окисления при $E = -498$ мВ соответствует реакции (7) (рисунок 2, а):



С повышением концентрации максимум первого пика окисления сдвигается в область более положительных потенциалов до $E = -650$ мВ, а второго – до $E = -450$ мВ, обратимость процесса нарушается (рисунок 2, б). На электрохимическое поведение Sn (II) при высоких концентрациях влияют процессы образования цитратных комплексов олова (II). Известны комплексы состава $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})\text{Cit}]$, SnCit^{2-} , SnH_2Cit . Согласно ионной диаграмме в выбранных электролитах ($\text{pH} = 6-8$) преобладают ионы SnCit^{2-} (рисунок 3) [20].

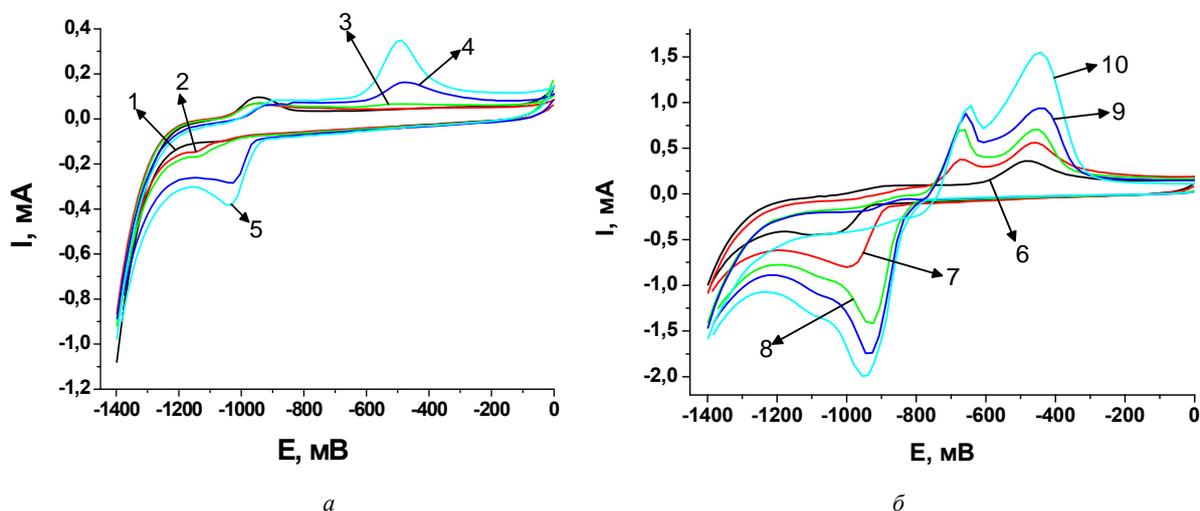


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые ионов Sn (II), на молибденовом электроде на фоне 0,2М цитрата натрия с увеличением концентрации ионов Sn (II): (а) 1 – 0,001; 2 – 0,002; 3 – 0,003; 4 – 0,005; 5 – 0,007. (б) 6 – 0,01; 7 – 0,02; 8 – 0,03; 9 – 0,04; 10 – 0,05M; $\text{pH} = 5,36-7,84$

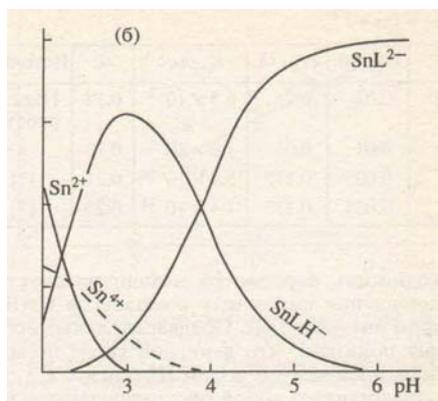


Рисунок 3 – Ионная диаграмма олова при различных pH. L = Cit [14]

Одновременное присутствие ионов олова (II) и селена (IV) в цитратном электролите сопровождается химической реакцией (8).



Вследствие этого введение соли серноокислого олова в цитратный раствор селена при pH близких к нейтральным вызывало немедленное образование мелкой взвеси аморфного осадка оранжевого цвета.

Поэтому для получения электроосажденных пленок селенида олова на Mo-подложке был разработан двух ступенчатый метод электроосаждения.

Первая стадия заключается в осаждении олова на молибденовую подложку в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -1,0$ В из 0,2М цитрата натрия, подкисленного лимонной кислотой (pH = 4,84) содержащего 0,01М ионов олова (II) (таблица). Процесс ведется при комнатной температуре в течение 5 минут. Тонкий осажденный осадок олова имел светло-серую окраску и хорошую адгезию к подложке.

Вторая стадия заключается в осаждении селена (IV) на подложку с ранее осажденным оловом и проводится в растворе 0,1М сульфосалициловой кислоты, содержащей 0,01М селенит – ионов (IV) (pH = 1,3) при постоянном потенциале $E = -0,7$ В. Осаждение производится при температуре 70°C в течение 10 минут. Был получен черный плотный осадок, не отслаивающийся при промывании водой. В обеих стадиях наблюдается незначительное выделение водорода.

Отжиг образцов проводили в муфельной печи при 300°C в течение получаса для лучшей кристаллизации пленки.

В таблице приведены условия электроосаждения и результаты элементного анализа пленок селенида олова, выполненные с помощью рентгеновской приставки к электронному микроскопу JSM 6610.

Условия электроосаждения и элементный состав пленки SnSe

Стадия	Фоновый раствор	Содержание элемента	Условия электролиза	Внешний вид пленок	Химический состав покрытия, ат%.
I	0,2М NaCit + 0,1М HCit	Sn (II) - 0,01М	$E = -1,0$ В $t = \text{комн}$ $\tau = 5$ мин	Светло-серый, тонкий	Se – 48,78 Sn – 51,22
II	0,1М сульфосалициловая кислота	Se (IV) - 0,01М	$E = -0,7$ В $t = 70^\circ\text{C}$ $\tau = 10$ мин	Черный, тонкий	

Результаты анализа, выполненного с помощью сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют о содержании олова и селена в полученном образце, близком к эквивалентному и о близости состава полученного покрытия к стехиометрическому составу соединения SnSe.

Был проведен рентгенофазовый анализ тонкой пленки селенида олова (II), электроосажденной на молибденовую подложку. Для определения фазового состава с помощью полученной рентгенограммы (рисунок 4) были определены характерные межплоскостные расстояния. Наиболее ярко выраженные рефлексы SnSe приходятся на $d = 1,73$ и $2,91$.

Морфология поверхности полученных осадков после термической обработки была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5).

Из микрофотографий, полученных методом СЭМ, видно, что осадок селенида олова равномерно распределен по всей поверхности молибденовой подложки. Он состоит из хорошо ограненных кристаллов, минимальный размер которых составляет 50-70 нм.

Результаты измерения типа проводимости электрохимически осажденных пленок селенида олова на молибденовой подложке с помощью фотоэлектрического метода с полихроматическим освещением показали p-тип проводимости. Это означает, что основными носителями заряда в полупроводнике являются дырки.

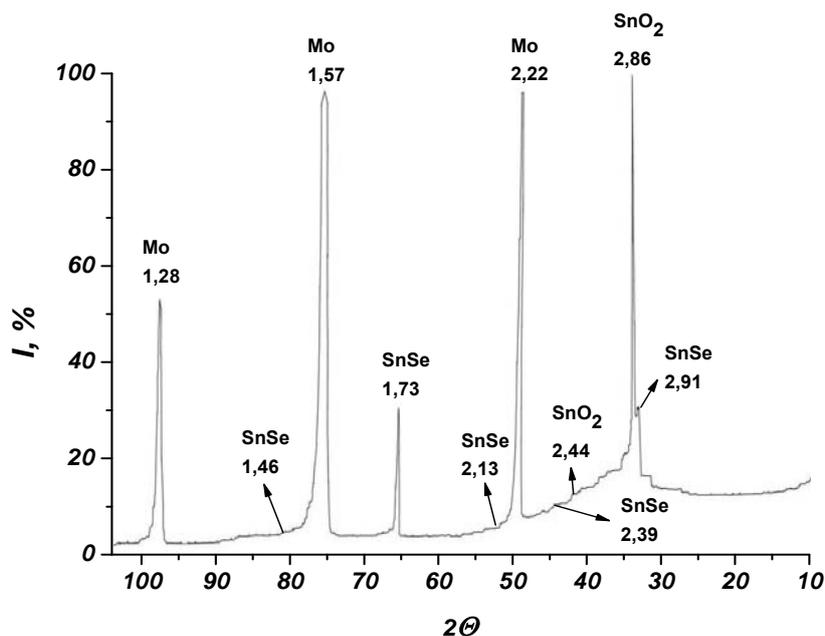


Рисунок 4 – Рентгенограмма селенида олова (II), полученного ступенчатым осаждением на молибденовой подложке

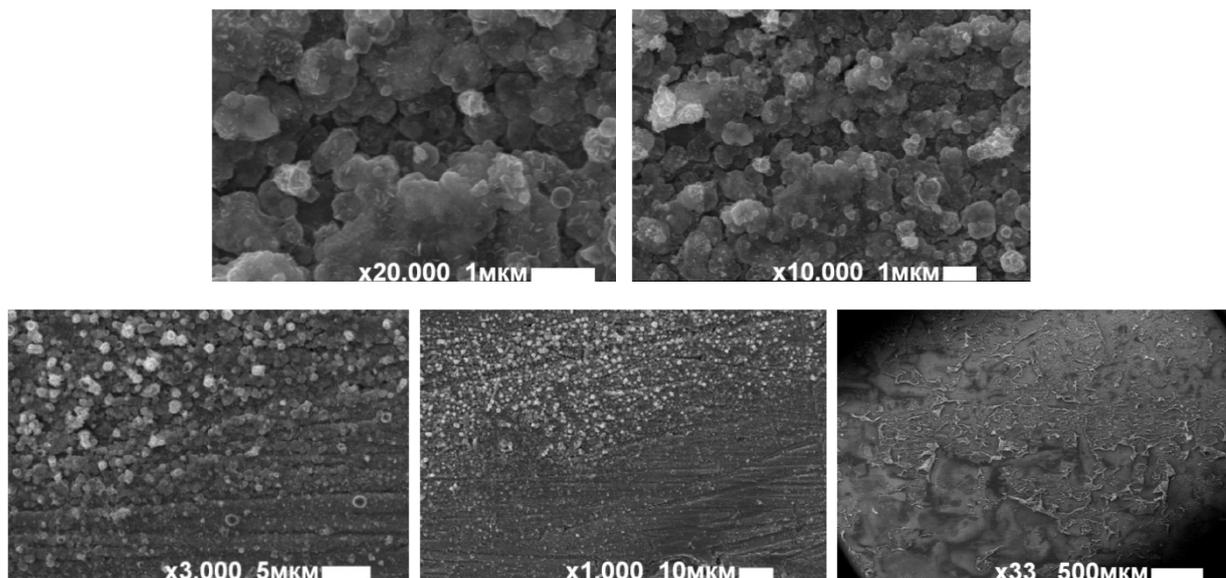


Рисунок 5 – Микрофотографии пленок SnSe, полученных ступенчатым осаждением на молибденовой подложке

Заключение. Проведено исследование электрохимического поведения ионов селена (IV) в электролите на основе 0,2М цитрата натрия при pH = 7,55-8,16 и ионов Sn (II) на молибденовом электроде. Установлено, что при восстановлении селена (IV) на Mo возможно химическое взаимодействие селена с молибденом, приводящее к образованию на поверхности электрода красно-коричневого плотно прилегающего осадка. Олово (II) осаждается на Mo в виде плотной серой пленки, которая в дальнейшем используется как электрод для осаждения селена. В процессе двухстадийного осаждения и дальнейшего отжига олово и селен полностью реагируют с образованием осадка селенида олова содержащего (at%) Se – 48,8 и Sn – 51,2. Разработанный двух-стадийный метода электроосаждения селенида олова позволил получить мелкокристаллический осадок SnSe с p- типом проводимости на поверхности молибденовых пластин, которые могут быть использованы в качестве обратного контакта в составе каскадных тонкопленочных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия т. 4, М., 1995. 617-618 с.
- [2] Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 16-17с.
- [3] Держачева М.Б. Тонкопленочные халькогенидные фотоэлементы. Мировые достижения и казахстанские разработки // Промышленность Казахстана. 2014. №2. 22-27 с.
- [4] Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium. I. The -2 States. // J. Am. Chem. Soc. 1948. № 70. P. 4115–4120.
- [5] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Polarography of selenium (IV). // Anal Chem. 1963. №35. P.1128–1132.
- [6] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Use of highly acid supporting electrolytes in polarography. Observed changes in polarographic waves of selenium (IV) upon standing. // Anal Chem. 1965. № 37. P. 425–427.
- [7] Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenous acid and its use in analysis. // Talanta. 2000. № 51. P. 645–665.
- [8] Zainal Z., Saravanan N., Anuar K., Hussein M.Z., Yunus W.M.M. Solid-State Mater. Adv. Technol. // Mater. Sci. Eng. B. 2004. P. 181.
- [9] Subramanian B., Mahalingam T., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., Chockalingam M. J. Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films // Thin Solid Films. 1999. P. 119.
- [10] Tran Quan D. SnSe thin films synthesized by solid state reactions // Thin Solid Films. 1987. P. 197.
- [11] Xie Y., Su H., Li B., Qian Y. A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature // Mater. Res. Bull. 2000. P. 459.
- [12] Nuriev I.R., Salaev E.Y., Sharifova A.K. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures // Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 3. 1982. p. 91.
- [13] Pathinettam Padiyan D., Marikani A., Murali K.R. Electrical and Photoelectrical Properties of Vacuum Deposited SnSe Thin Films // Cryst. Res. Technol. 2000. P. 949.
- [14] Xue M.Z., Yao J., Cheng S.C., Fu Z.W. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates // J. Electrochem. Soc. 2006. P. 270.
- [15] Teghil R., Santagata A., Marotta V., Orlando S., Pizzella G., Giardini-Guidoni A., Mele A. Characterization of the plasma plume and of thin film epitaxially produced during laser ablation of SnSe // Appl. Surf. Sci. 1995. P. 505.
- [16] Von Hippel A., Bloom M.C. The electroplating of metallic selenium. // J Chem Phys. 1950. № 18. P.1243–1251.
- [17] Graham A.K., Pinkerton H.L., Boyd H.J. Electrodeposition of amorphous selenium. // J. Electrochem Soc. 1959. № 106. P. 651–654.
- [18] Engelken R.D., Berry A.K., Van Doren T.P., Boone J.L., Shahnazary A. Electrodeposition and analysis of tin selenide films // J Electrochem Soc. 1986. P. 581–585
- [19] Dergacheva M.B., Urazov K.A. Electrodeposition Se(IV) and Cu(II) ions on vitreous carbon electrode // Eurasian Chem. Tech. Journal. 2009. V.11. P.7-11.
- [20] Пятницкий И.В. Комплексные соединения металлов с оксикислотами // Успехи химии. 1963. Т. XXXII. вып. 1. 93-115 с.

REFERENCES

- [1] Zefirov N.S., Kulov N.N. Chemical Encyclopedia Vol. 4, Moscow, 1995. p.617-618. (in Russ.)
- [2] Nazarenko I.I., Ermakov A.N. Analytical chemistry of selenium and tellurium. M.: Nauka, 1971. p.16-17. (in Russ.)
- [3] Dergacheva M.B. Thin-film chalcogenide solar cells. World achieve development and Kazakhstan // Industry of Kazakhstan. 2014. №2. p.22-27. (in Russ.)
- [4] Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium. I. The -2 States. J. Am. Chem. Soc. **1948**. № 70. P. 4115–4120. (in Eng.)
- [5] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Polarography of selenium (IV). Anal Chem. **1963**. №35. P.1128–1132. (in Eng.)
- [6] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Use of highly acid supporting electrolytes in polarography. Observed changes in polarographic waves of selenium (IV) upon standing. Anal Chem. **1965**. № 37. P. 425–427. (in Eng.)
- [7] Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenous acid and its use in analysis. Talanta. **2000**. № 51. P. 645–665. (in Eng.)
- [8] Zainal Z., Saravanan N., Anuar K., Hussein M.Z., Yunus W.M.M. Solid-State Mater. Adv. Technol. Mater. Sci. Eng. B. **2004**. P. 181. (in Eng.)
- [9] Subramanian B., Mahalingam T., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., Chockalingam M.J. Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films. Thin Solid Films. **1999**. P. 119. (in Eng.)
- [10] Tran Quan D. SnSe thin films synthesized by solid state reactions. Thin Solid Films. **1987**. P. 197. (in Eng.)
- [11] Xie Y., Su H., Li B., Qian Y. A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature. Mater. Res. Bull. **2000**. P. 459. (in Eng.)
- [12] Nuriev I.R., Salaev E.Y., Sharifova A.K. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures. Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 3. **1982**. p. 91. (in Eng.)
- [13] Pathinettam Padiyan D., Marikani A., Murali K.R. Electrical and Photoelectrical Properties of Vacuum Deposited SnSe Thin Films. Cryst. Res. Technol. **2000**. P. 949. (in Eng.)
- [14] Xue M.Z., Yao J., Cheng S.C., Fu Z.W. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates. J. Electrochem. Soc. **2006**. P. 270. (in Eng.)

- [15] Teghil R., Santagata A., Marotta V., Orlando S., Pizzella G., Giardini-Guidoni A., Mele A. Characterization of the plasma plume and of thin film epitaxially produced during laser ablation of SnSe. *Appl. Surf. Sci.* **1995**. P. 505. (in Eng.)
- [16] Von Hippel A., Bloom M.C. The electroplating of metallic selenium. *J Chem Phys.* **1950**. № 18. P.1243–1251. (in Eng.)
- [17] Graham A.K., Pinkerton H.L., Boyd H.J. Electrodeposition of amorphous selenium. *J. Electrochem Soc.* **1959**. № 106. P. 651–654. (in Eng.)
- [18] Engelken R.D., Berry A.K., Van Doren T.P., Boone J.L., Shahnazary A. Electrodeposition and analysis of tin selenide films. *J Electrochem Soc.* **1986**. P. 581–585 (in Eng.)
- [19] Dergacheva M.B., Urazov K.A. Electrodeposition Se (IV) and Cu (II) ions on vitreous carbon electrode. *Eurasian Chem.Tech.Journal.* **2009**. V.11.P.7-11. (in Russ.)
- [20] Piatnitski I.V. Complex metal compounds with hydroxy acids // *Russian Chemical.* 1963. Т.НННН. Issue 1. p.93-115. (in Russ.).

ҚАЛАЙЫ СЕЛЕНИДІН МОЛИБДЕН ПОДЛОЖКАСЫНА ЖАҢА ЕКІ САТЫЛЫ ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ ӘДІСІН ЖАСАУ

М. Б. Дергачева, К. А. Уразов, А. Е. Нургазина, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: электрохимиялық тұндыруы, вольтамперометриялық әдісі, қалайы селениді.

Аннотация. Натрий цитраты ерітіндісіндегі селен (IV) және қалайы (II) иондарының электрохимиялық қасиеті молибден электродында зерттелді рН = 6-8. Селен (IV) иондарының концентрациясына байланысты - 0,6÷-1,0 В потенциалдар аралығында катодты тоқтың өсуі анықталды. Бұл ерітінділерде қалайы (II) иондарының тотықсыздануы -0,95 -1,0 В потенциалдар аралығында жүреді. Қалайы (II) күшті тотықсыздандырғыш қасиет көрсетеді және ерітіндідегі селен (IV) иондарын аморфты селенге Se (0) дейін тотықсыздандырады. Қалайы селенид жұқа қабықтарын молибден электродында электрохимиялық тұндыру үшін жаңа екі сатылы әдіс даярланды, алдымен молибден подложкасына қалайы тұндырылып, бетіне басқа электролиттен селен тұнбасы орнатылды.

Қалайы селенид тұнбасы аумағы 1.5 см² молибденде алынды. Қалайы селениді қабықтарының жақсы кристаллдануы үшін тұндырылған тұнбалар термиялық өңдеуден өткізілді. Тұнбалардың құрамы SnSe стехиометриясына жақын.

Сканерлі электронды микроскопия, рентгенофазалық анализ көмегімен алынған тұнбалардың қасиеттері анықталды. Қалайы селенид тұнбасы подложка бетінде бірқалыпты орналасқаны көрсетілді. р-типті өткізгіштігі анықталды.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

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

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 02.02.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,75 п.л. Тираж 300. Заказ 1.