

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**

3 (417)

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.
МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.
MAY – JUNE 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 **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. Бешов**; 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 2, Number 416 (2016), 87 – 93

**ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM SELENIDE
ON THE DIFFERENT ELECTRODES****A.K. Zhanabaeva, D.S. Puzikova, V.I. Yaskevich,
M.B. Dergacheva, N.N. Gudeleva, G.M. Khussurova**D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E: mail: m_dergacheva@mail.ru

Key words: electrochemical deposition, thin films, cadmium selenide, the molybdenum, titanium, a glassy carbon, FTO/ glass.

Abstract: The electrodeposition of the cadmium selenide thin films on the molybdenum, titanium, a glassy carbon, FTO/glass electrodes at different types of lighting was investigated. It is found that the change of concentration of Se (IV) in sulfuric acid electrolyte at a constant concentration of Cd (II) leads to a change in the content of elements in the composition of the deposited film. Change of concentration of Se(IV) ions from $8.30 \cdot 10^{-3} \text{M}$ to $6.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ in initial solution approximates the composition of a film to the stoichiometric composition. It was found that for producing of composition of the electrodeposited films of CdSe, as close as possible to the stoichiometric composition, the contents of cadmium (II) ions in the electrolyte should be many times exceeded the content of selenium ions (IV). The ratio of concentration of ions of Se (IV):Cd (II) = 1:20 was reached. In the experiments, additional lighting of glassy carbon electrode by means of 50 W halogen lamps was used. Carrying out of electrolysis under diffuse light and darkness allows to obtain films with smaller content of Se, in comparison with the samples deposited with halogen lamp illumination, which also approximates composition of the film to the stoichiometric composition. In the case when the electrode is illuminated by means of the halogen lamp the cadmium selenide deposition with excess of selenium 8-10 at% are obtained.

At additional illumination reaction of reduction of selenium(IV) to selenide ions is activated and the possibility of selenium deposition by chemical reaction of ions Se (IV) with selenide ions is increased. The result of the elemental analysis of the films deposited under identical conditions has shown that the best films on composition are obtained on the glassy carbon electrodes.

The microphotographs of the surface demonstrate that by using of the glassy carbon electrode as a working electrode a more uniform film is obtained.

The photoelectric properties of the films of cadmium sulfide on the glassy carbon electrode are studied. The films of composition of Cd=48.67, Se=51.33 with thickness 2.0 and more microns and conductivity of p-type are obtained.

УДК 541.13+621.383

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ
НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ****А.К. Жанабаева, Д.С. Пузикова Д.С., В.И. Яскевич,
М.Б. Дергачева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова**

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

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, тонкие пленки, селенида кадмия, полупроводники, молибденовые, титановые, стеклоуглеродные, FTO/стекло.

Аннотация. Исследовано электроосаждение селенида кадмия на молибденовые, титановые, стеклоуглеродные, FTO/стекло электроды при различных типах освещения. Установлено, что изменение

концентрации Se(IV) в серноокислом электролите при постоянной концентрации Cd(II) приводит к изменению содержания элементов в составе осажденной пленки. Уменьшение концентрации селена от $8.30 \cdot 10^{-3} \text{M}$ до $6.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV) в исходном растворе приближает состав пленки к стехиометрическому. Установлено, что для получения состава электроосажденных пленок CdSe, максимально приближенных к стехиометрическому составу, содержание ионов кадмия(II) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Достигнуто соотношение концентраций ионов Se(IV) : Cd(II) = 1:20. В экспериментах использовано дополнительное освещение стеклоуглеродного электрода с помощью 50 W галогенной лампы.

Проведение электролиза при рассеянном освещении и в темноте позволяет получить пленки с меньшим содержанием Se, по сравнению с образцами, осажденными при освещении галогенной лампой, что также приближает состав пленки к стехиометрическому. В том случае, когда электрод освещали с помощью галогеновой лампы получились осадки селенида кадмия с избытком селена 8-10 ат%. При дополнительном освещении активируется реакция восстановления селена до селенид ионов и увеличивается возможность осаждения селена за счет химической реакции ионов Se(IV) с селенид-ионами.

Результат элементного анализа пленок, осажденных при одинаковых условиях, показал, что лучшие по составу пленки получены на стеклоуглеродных электродах. Микрофотографии поверхности свидетельствуют, что при использовании стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего получается более однородная пленка.

Изучены фотоэлектрические свойства полученных пленок селенида кадмия на стеклоуглеродном электроде. Получены пленки состава Cd=48,67, Se=51,33 с толщиной 2 и более микрон и р-типом проводимости.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий получения соединений халькогенидов металлов. Особенностью халькогенидных соединений металлов является то, что они обладают полезными полупроводниковыми, фото- и люминесцентными свойствами, которые делают возможным их широкое применение в производстве солнечных батарей [1-3].

Одним из многообещающих полупроводниковых соединений является селенид кадмия.

Селенид кадмия обладает шириной запрещенной зоны 1,74 эВ, которая является оптимальной для преобразования солнечного излучения. Техническое применение широкозонного селенида кадмия заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4—0,7 мкм)[4].

До сегодняшнего времени для получения селенида кадмия используются многие методы, такие как высокотемпературные, вакуумные и многостадийные процессы [5-13].

Однако наиболее перспективным является электрохимическое осаждение селенида кадмия. Электроосаждение селенида кадмия отличается простотой и низкой стоимостью технологического обеспечения. Этот метод может быть использован при производстве тонких пленок на больших площадях.

В последние годы многие исследования сосредоточены на электрохимических синтезах селенида кадмия в виде тонких пленок [3,14,15], 2Д структур [16], наноструктур, включающих проволоки [17, 18], палочки [19] и точки [20]. Возможное влияние наноструктур на поведение CdSe анодов в фотоэлектрических ячейках обуславливает интерес к исследованию процесса его электрохимического осаждения и к особенностям нуклеации и роста осадков полупроводников в процессе электроосаждения при освещении.

Известны работы по электроосаждению CdSe на следующих электродах: платина, золото, кадмий, нержавеющая сталь, кремний. Однако такие электродные материалы как титан и стеклоуглерод (СУ) практически не исследованы.

Целью данной работы является проведение электроосаждения тонких пленок CdSe на различных электродах. Определение влияния освещения на состав пленок и определение оптимальных условий осаждения.

Методы исследования

Электроосаждение селенида кадмия выполняли на электродах (FTO/стекло, молибден, титан, стеклоуглерод) с площадью поверхности $1,5 \text{cm}^2$. Электроосаждение селенида кадмия проводилось в трехэлектродной термостатированной кварцевой ячейке с отдельными катодными и анодными пространствами потенциостатическим методом.

Электрохимические исследования выполнены с помощью прибора потенциостат ПИ-50-1.1 и программатора ПР 8. В качестве электрода сравнения использовался (Ag/AgCl) в насыщенном растворе хлорида калия. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль. Фоновым электролитом служил раствор $0,45\text{MNa}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$. Эксперименты выполнены при комнатной температуре с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Дополнительное освещение осуществляли с помощью галогенной лампы мощностью 50 W. Серии опытов проводили при различных концентрациях ионов селена(IV) ($C_{\text{Se}}=8,30\cdot 10^{-3}\text{M}$; $6,0\cdot 10^{-3}\text{M}$; $4,3\cdot 10^{-3}\text{M}$) и постоянной концентрации ионов кадмия(II) ($C_{\text{Cd}}=8,30\cdot 10^{-2}\text{M}$). Полученные пленки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в темноте. Подложки с полученными пленками анализировали с целью определения элементного состава и определения морфологии поверхности.

Элементный анализ пленок на содержание компонентов и микрофотографии поверхности выполнены с помощью электронного сканирующего микроскопа с возможностями микроанализа «JSM 6610 LV» фирмы JEOL(Япония).

Результаты и их обсуждения

Первая серия экспериментов была выполнена по электроосаждению селенида кадмия на проводящем стекле (FTO/стекло) при одинаковых условиях осаждения без дополнительного освещения (рассеянное освещение). Концентрация сульфата кадмия составляла $8,30\cdot 10^{-2}\text{M}$ и селенистого натрия $8,30\cdot 10^{-3}\text{M}$. Исследовали элементный состав и микрофотографии пленок после электроосаждения в течение 40 минут. Состав пленки определяли для трех различных точек на поверхности. В таблице 1 приведены результаты анализа для точек расположенных в центре и по краям образца, а также усредненные значения. Результаты полученные в весовых процентах, затем обрабатывались и пересчитывались на атомные проценты.

Таблица 1 – Элементный состав свежесозданной пленки CdSe на FTO при $E=-0,7\text{В}$ $t = 25^\circ\text{C}$, 40 минут, при рассеянном освещении

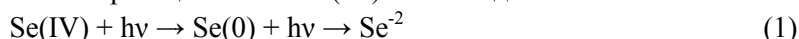
| Все результаты в весовых % | | | | | | | | Все результаты в атомных % | | |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|----------------------------|------|------|
| Спектр | O | Si | S | Ca | Se | Cd | Итог | Спектр | Se | Cd |
| 1 | 3,4 | 0,1 | 0,7 | 0,5 | 41,2 | 54,0 | 100,0 | 1 | 52,2 | 47,8 |
| 2 | 2,6 | 0,1 | 0,7 | 0,6 | 44,4 | 51,4 | 100,0 | 2 | 55,2 | 44,7 |
| 3 | 3,1 | 0,1 | 0,7 | 0,6 | 42,8 | 52,4 | 100,0 | 3 | 53,8 | 46,1 |
| Среднее | 3,0 | 0,1 | 0,7 | 0,6 | 42,8 | 52,6 | 100,0 | Среднее | 53,7 | 46,2 |

Из таблицы 1 видно, что в составе осадков имеются небольшие количества примесей серы которые могут попасть из электролита. Кремний кальций и кислород – это составляющие стеклянной подложки при толщине пленки 1,2 мкм. По массе в составе пленки определяется больше кадмия. Однако пересчет на атомные проценты показывает, что состав полученных осадков не точно отвечает стехиометрическому составу CdSe. Содержание селена примерно на 5-7 ат% больше, чем кадмия. Поэтому в следующих экспериментах уменьшили концентрацию селена Se(IV) в электролите до $6,0\cdot 10^{-3}\text{M}$ и использовали различные условия освещения электрода. В этих экспериментах использовали в качестве рабочего стеклоуглеродный электрод.

Таблица 2 – Элементный состав свежесозданных пленок CdSe на стеклоуглеродном электроде при различном освещении. $E=-0,7\text{В}$, $t = 25^\circ\text{C}$, время осаждения 30 минут

| Подложка | Потенциал, время | Содержание Cd и Se ат% | Состав электролита | Толщина пленки | Освещение |
|----------|------------------|--------------------------|--|----------------|---------------------|
| СУ – 4 | -0,7В 30 мин | Cd – 48,13 Se – 51,87 | Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$ | 1,2 мкм | В темноте |
| СУ – 2 | -0,7В 30 мин | Cd – 50,81 Se – 49,19 | Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$ | 2,5 мкм | Рассеянное |
| СУ – 3 | -0,7В 30 мин | Cd – 43,66 Se – 56,34 | Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$ | 1,0 мкм | С галогенной лампой |

Из результатов анализа, приведенных в таблице 2, видно, что при рассеянном освещении в выбранных условиях получено наиболее близкое к стехиометрическому соотношение содержания кадмия и селена. Причем содержание селена несколько меньше, чем кадмия. При этом толщина пленки составляла 2.5 мкм и была больше, чем полученная в других условиях освещения. Осаждение в темноте позволило получить пленку с небольшим избытком селена. В том случае, когда электрод освещали с помощью галогенной лампы получились осадки селенида кадмия с избытком селена 8-10 ат%. Это подтверждает, что при дополнительном освещении активируется реакция восстановления селена до селенид ионов по уравнению (1) и увеличивается возможность осаждения селена за счет химической реакции ионов Se(IV) с селенид-ионами.

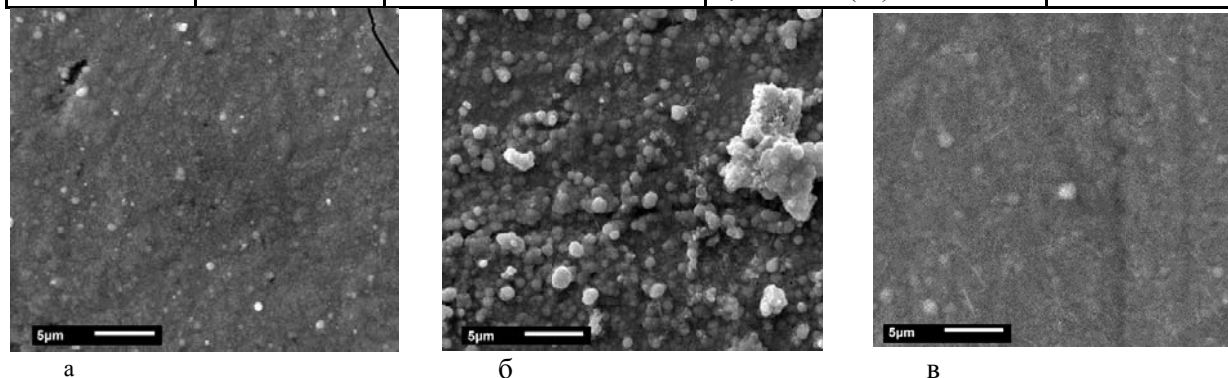


Сопоставление результатов электроосаждения селенида кадмия на различных электродах (стеклоуглерод, молибден, титан) провели в условиях рассеянного освещения, при температуре 25°C. Концентрация ионов селена (IV) в электролите, была уменьшена до $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ и соотношение концентраций кадмия к селену в электролите составило Cd:Se= 20:1.

В таблице 3 сопоставлены результаты электроосаждения селенида кадмия на стеклоуглеродный, молибденовый и титановый электроды при потенциале -0,7В в течение 30 минут при рассеянном освещении и уменьшенной концентрации ионов селена в электролите. Из таблицы 3 видно, что на стеклоуглеродном и молибденовом электроде осаждается повышенное содержание селена относительно стехиометрии соединения CdSe, несмотря на то, что концентрация ионов селена была уменьшена в полтора раза, по сравнению с условиями осаждения по таблице 2. Это свидетельствует о том, что даже при таком большом избытке ионов кадмия в электролите реализуются условия преимущественного восстановления и осаждения селена на электроде. В то же время отмечено, что на титановом электроде осаждается больше кадмия, чем селена при тех же условиях осаждения. Толщина осадившейся пленки CdSe отличается больше чем в два раза для различных электродов. Наибольшая толщина отмечена для стеклоуглеродного электрода.

Таблица 3 - Элементный состав свежесозаженных пленок CdSe при E=-0,7В, t = 25°C, 30 минут, при рассеянном освещении на различных электродах

| Электрод-подложка | Потенциал, время | Содержание Cd и Se ат% | Состав электролита | Толщина пленки |
|-------------------|------------------|--------------------------|--|----------------|
| Стекло-углерод | -0,7В 30 мин | Cd – 48,67 Se – 51,33 | Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV) | 2 мкм |
| Молибден | -0,7В 30 мин | Cd – 48,72 Se – 51,28 | Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV) | 0,65 мкм |
| Титан | -0,7В 30 мин | Cd – 53,53 Se – 46,47 | Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV) | 0,8 мкм |

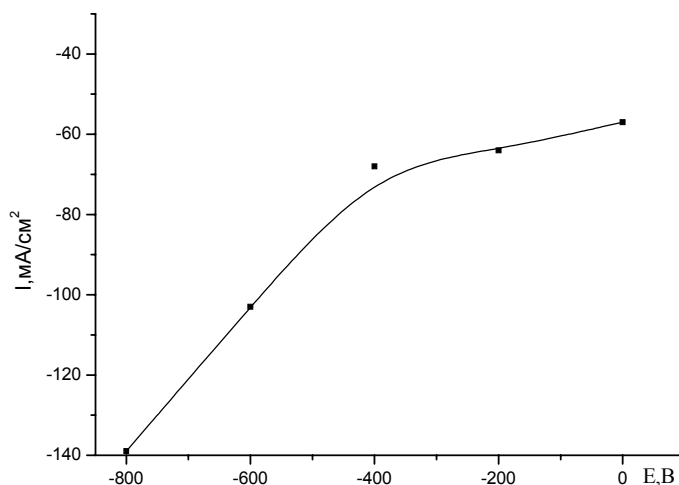


а) на стеклоуглероде б) на молибдене в) на титане

Рисунок 4 - Микрофотографии свежесозаженной пленки CdSe, E=-0,7В, t = 25°C, на различных электродах при одинаковом увеличении ($\times 3000$)

Микрофотографии поверхности этих пленок свидетельствуют, что более однородная пленка получена на стеклоуглеродном электроде. На молибденовом электроде поверхность осадка рыхлая, наблюдаются трещины и глобулярные образования. На титановом электроде также отмечены крупные круглые, а в ряде случаев игольчатые образования. Минимальный размер частиц, определенный на стеклоуглеродном электроде составил 100-200 нм.

Измерение фотоэлектрических свойств для CdSe покрытий на стеклоуглеродных электродах проводили путем измерения величины тока при заданных потенциалах при освещении галогенной лампой мощностью 50Вт (рисунок 5). Освещение проводилось со стороны покрытия CdSe. Поляризация осуществлялась от потенциала $E = -800$ мВ до 0 мВ.



Раствор: $0,3\text{MNa}_2\text{SO}_3$

Рисунок 5 - Фотополяризационная кривая для пленок CdSe, осажденных при -0,6В в течении 30 мин из сернокислого электролита.

На рисунке 5 представлена фотополяризационная кривая, снятая с полихроматическим освещением для пленки CdSe осажденной на СУ электрод. При наложении отрицательных потенциалов фиксируются катодные токи, которые свидетельствуют о р-типе проводимости образца CdSe/СУ.

Выводы

Установлено, что для получения состава электроосажденных пленок CdSe, максимально приближенных к стехиометрическому составу, содержание ионов кадмия(II) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Использованный в работе сернокислый электролит ($\text{pH}=2,2$) с соотношением Cd:Se=20:1 позволил получить содержание элементов в осадке Cd=48,67, Se=51,33 на стеклоуглеродном электроде.

Получены на стеклоуглеродном электроде пленки более однородные, с соотношением кадмия к селену приближенным к стехиометрическому, с толщиной 2 и более микрон и р-типом проводимости. Использование стеклоуглерода в качестве рабочего электрода показало лучшие результаты по сравнению с молибденом и титаном. Подтверждена фотоактивность пленок CdSe на стеклоуглеродном электроде.

Источник финансирования исследований - грант МОН РК ГФ/4-0217

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mathew X., Thompson G. W., Singh V. P., McClure J. C., Velumani S., Mathew N. R., P. J. Development of CdTe Thin Films on Flexible Substrates // A Review Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. №76. P. 293 - 303.
- [2] Shen C, Zhang X, Li H. Effect of pH on the Electrochemical Deposition of Cadmium Selenide Nanocrystal Films // Mater. Sci. Eng. B. 2001. №84. P. 265-270.

- [3] Kutzmutz St, Larng G, Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2001. № 47. P. 955–965. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0)
- [4] Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплав на их основе. -М.:Наука. 1975. – 65с.
- [5] Baban C, Rusu G. I, Prepelita P. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005. V.7. №2. P. 817–821.
- [6] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. - М: Мир, 1986.- 253 с.
- [7] Nitshe R., Bolsterli H. N., Lichtensteiger M. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961. V. 21. P. 199.
- [8] Hosche P., Konak C. Czech. // *J. phys.* 1963. V. 13, № 10. P.145-153.
- [9] Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. -М.:Наука. 1967. – 125с.
- [10] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. Photoelectrochemical solar cells fabricated from porous CdSe and CdS layers. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 5665–5669.
- [11] Elahi M., Ghobadi N. Structural, Optical and Electrical Properties of CdSe Nanocrystalline Films // *Iranian Physical Journal*. 2008. V. 2-1. P. 27-31.
- [12] Bube R.H., Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., Mitchell K.W. Photovoltaic energy conversion with n-CdS-pCdTe heterojunction and other II-VI junctions. // *IEEE Trans. Electron Dev.* 1977. ED-24. P. 487-492.
- [13] Chan D.S.H., Hill A.E. // *Thin Solid Films*. 1976. V. 35. P.337.
- [14] Biernkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits // *Electrochim. Acta*. 2010. № 55. P. 8908–8915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.024>
- [15] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W // *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* 2005. № 13. P. 713.
- [16] Ковалев А.А., Жвавий С.П., Зыков Г.Л. Динамика лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Том. 39. Вып. 11. С. 1345-1349.
- [17] Birkmire R.W., Eser E. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1997. № 27. P. 625.
- [18] Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications // *J. Mater. Sci.* 2010. № 45. P. 6653-6656.
- [19] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. Photoinduced cathodic deposition of CdTe nanoparticles on polycrystalline gold substrate // *Electrochem. Comm.* 2007. №. 9. P. 1293–1297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.037>
- [20] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоуглеродном электроде. VII международная научно-практическая конференция “Актуальные достижения европейской науки”. - Болгария, 17-25 июня 2011 г. С. 6-21.

REFERENCES

- [1] Mathew X., Thompson G. W., Singh V. P., McClure J. C., Velumani S., Mathew N. R., *A Review Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2003**, 76, 293 - 303. (in Eng).
- [2] Shen C., Zhang X., Li H. *Mater. Sci. Eng. B*. **2001**, 84, 265-270. (in Eng).
- [3] Kutzmutz St, Larng G, Heusler K.E. *Electrochimica Acta*. **2001**, 47, 955–965. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0). (in Eng).
- [4] Абрикосов Н.Х. et all. Semiconductor chalcogenides and alloys on their bases. *М.:Наука.* **1975**, p. 65 (in Russ).
- [5] Baban C., Rusu G. I, Prepelita P., *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*. **2005**, 7, 817–821. (in Eng).
- [6] Chopra K., Das C. Thin solid films. *М: Мир*, **1986**, 253 p (in Russ).
- [7] Nitshe R., Bolsterli H. N., Lichtensteiger M. *J. Phys. Chem. Solids*. **1961**, 21, 199. (in Eng).
- [8] Hosche P., Konak C. Czech. *J. phys.* **1963**, 13, 10, 145-153. (in Eng).
- [9] Абрикосов Н.Х. et all. Semiconductor compounds and their synthesis and properties. *М.:Наука.* **1967**, 125p. (in Russ).
- [10] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. *Electrochimica Acta*. **2010**, 55, 5665–5669. (in Eng).
- [11] Elahi M., Ghobadi N. *Iranian Physical Journal*. **2008**, 2-1, 27-31. (in Eng).
- [12] Bube R.H., Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., Mitchell K.W. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1977**, ED-24, 487. (in Eng).
- [13] Chan D.S.H., Hill A.E. *Thin Solid Films*. **1976**, 35, 337. (in Eng).
- [14] Biernkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. *Electrochim. Acta*. **2010**, 55, 908–8915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.024>. (in Eng).
- [15] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* **2005**, 13, 713. (in Eng).
- [16] Kovalev A.A, Jvaviy S.P, Zikov G.L. *Fizika I tehnika poluprovodnikov*. **2005**, 39,11, 1345-1349. (in Russ).
- [17] Birkmire R.W., Eser E. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 625. (in Eng).
- [18] Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 6653-6656. (in Eng).
- [19] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 1293–1297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.037>. (in Eng).

[20] Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K. A., Maeva K.A. *VII international science-practice conference "Actual achievement of europe science"*. Bulgaria, 17-25 june 2011, 6-21. (in Russ).

ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОДТАРДА КАДМИЙ СЕЛЕНДІ ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ

**Ә.Қ. Жаңабаева, Д.С. Пузикова Д.С., В.И. Яскевич,
М.Б. Дергачева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова**

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

Түйін сөздер: электрохимиялық тұндыру, жұқа қабықтар, кадмий селен, жартылай өткізгіштер, молибден, титан, шыны көміртек, FTO шыны.

Аннотация. Молибден, титан, шыны көміртек, FTO шыны жұмыс электродтарында кадмий селенді әртүрлі жарықтандыру типтерінде электротұндыру зерттелді. Күкірт қышқылды электролитте Cd(II) тұрақты концентрациясында Se(IV) концентрациясын өзгерту тұндырылған пленкада құрамындағы элементтердің мөлшерін өзгертетіндігі анықталды. Берілген ертіндідегі селеннің концентрациясын Se(IV) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М-ден $6.0 \cdot 10^{-3}$ М дейін азайту пленканың құрамы стехиометриялыққа жуықтайды. Электротұндырылған CdSe пленкалардың құрамы максималды стехиометриялық құрамға жақын құрамдар алу үшін, электролит құрамындағы кадмий(II) иондары селен (IV) иондарына қарағанда әлдеқайда көп болу керек екендігі анықталды. Кадмий және селен иондарының қатынасы Se(IV) : Cd(II) = 1:20 жеткізілді. Экспериментте 50 W галоген лампаның көмегімен шыны көміртекті қосымша жарықтандыру қолданылды.

Электролизді шашыраңқы жарықтандыруда және қараңғыда жүргізу құрамды стехиометриялыққа жақындататын галогенді лампамен жарықтандырылған үлгілерге қарағанда құрамдағы Se аз пленкалар алуға мүмкіндік туғызады. Бұл жағдайда, яғни электродты галоген лампамен жарықтандырғанда селен 8-10 ат% артық кадмий селен тұнбасы алынды. Қосымша жарықтандыру кезінде селенді селенид-иондарына дейін тотықсыздандыру реакциясы белсендейді және Se(IV) иондарының селенид-иондарымен химиялық реакциясы нәтижесінен селенді тұндыру мүмкіндігі артады.

Бірдей жағдайда тұндырылған пленкалардың элементтік анализ нәтижелері құрамы жақсы пленкалар шыны көміртек электродында алынғанын көрсетті. Беттің микрофотографиясы жұмыс электроды ретінде шыны көміртек электродын қолдану біртегіс пленкалар алуға болатынын көрсетті.

Шыны көміртек электродында алынған кадмий селен пленкаларының фотоэлектрикалық қасиеттері зерттеп танылды. Құрамы Cd=48,67, Se=51,33, қалыңдығы 2 және оданда көп микрон және өткізгіштігі р-тип болатын пленкалар алынды.

Поступила 23.05.2016 г.

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.