

ISSN 2518-1467 (Online),
ISSN 1991-3494 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Ш Ы С Ы

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА
PUBLISHED SINCE 1944

3

АЛМАТЫ
АЛМАТЫ
ALMATY

2018

MAY
МАЙ
МАМЫР

NAS RK is pleased to announce that Bulletin of NAS RK scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of Bulletin of NAS RK in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential multidiscipline content to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабаршысы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабаршысының Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді мультидисциплинарлы контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Вестник НАН РК» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Вестника НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному мультидисциплинарному контенту для нашего сообщества.

Б а с р е д а к т о р ы

х. г. д., проф., ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Абиев Р.Ш. проф. (Ресей)
Абишев М.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймұқанов Д.А. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Байпақов К.М. проф., академик (Қазақстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Қазақстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Қазақстан)
Велихов Е.П. проф., РҒА академигі (Ресей)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Әзірбайжан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Қалимолдаев М.Н. проф., академик (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лупашку Ф. проф., корр.-мүшесі (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалықов Ж.У. проф., академик (Қазақстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Полещук О.Х. проф. (Ресей)
Поняев А.И. проф. (Ресей)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Қазақстан)
Таткеева Г.Г. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Умбетаев И. проф., академик (Қазақстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., РҒА корр.-мүшесі (Ресей)
Якубова М.М. проф., академик (Тәжікстан)

«Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Хабаршысы».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы»РҚБ (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде
01.06.2006 ж. берілген №5551-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 2000 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2018

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р

д. х. н., проф. академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Абиев Р.Ш. проф. (Россия)
Абишев М.Е. проф., член-корр. (Казахстан)
Аврамов К.В. проф. (Украина)
Аппель Юрген проф. (Германия)
Баймуканов Д.А. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Байпаков К.М. проф., академик (Казахстан)
Байтулин И.О. проф., академик (Казахстан)
Банас Иозеф проф. (Польша)
Берсимбаев Р.И. проф., академик (Казахстан)
Велихов Е.П. проф., академик РАН (Россия)
Гашимзаде Ф. проф., академик (Азербайджан)
Гончарук В.В. проф., академик (Украина)
Давлетов А.Е. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джрбашян Р.Т. проф., академик (Армения)
Калимолдаев М.Н. академик (Казахстан), зам. гл. ред.
Лаверов Н.П. проф., академик РАН (Россия)
Лунашку Ф. проф., чл.-корр. (Молдова)
Мохд Хасан Селамат проф. (Малайзия)
Мырхалыков Ж.У. проф., академик (Казахстан)
Новак Изабелла проф. (Польша)
Огарь Н.П. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Полещук О.Х. проф. (Россия)
Поняев А.И. проф. (Россия)
Сагиян А.С. проф., академик (Армения)
Сатубалдин С.С. проф., академик (Казахстан)
Таткеева Г.Г. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Умбетаев И. проф., академик (Казахстан)
Хрипунов Г.С. проф. (Украина)
Юлдашбаев Ю.А. проф., член-корр. РАН (Россия)
Якубова М.М. проф., академик (Таджикистан)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан».

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

Собственник: РОО «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 №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

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

E d i t o r i n c h i e f

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK

M. Zh. Zhurinov

E d i t o r i a l b o a r d:

Abiyev R.Sh. prof. (Russia)
Abishev M.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Avramov K.V. prof. (Ukraine)
Appel Jurgen, prof. (Germany)
Baimukanov D.A. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Baipakov K.M. prof., academician (Kazakhstan)
Baitullin I.O. prof., academician (Kazakhstan)
Joseph Banas, prof. (Poland)
Bersimbayev R.I. prof., academician (Kazakhstan)
Velikhov Ye.P. prof., academician of RAS (Russia)
Gashimzade F. prof., academician (Azerbaijan)
Goncharuk V.V. prof., academician (Ukraine)
Davletov A.Ye. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Dzhrbashian R.T. prof., academician (Armenia)
Kalimoldayev M.N. prof., academician (Kazakhstan), deputy editor in chief
Lavrov N.P. prof., academician of RAS (Russia)
Lupashku F. prof., corr. member. (Moldova)
Mohd Hassan Selamat, prof. (Malaysia)
Myrkhalykov Zh.U. prof., academician (Kazakhstan)
Nowak Isabella, prof. (Poland)
Ogar N.P. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Poleshchuk O.Kh. prof. (Russia)
Ponyaev A.I. prof. (Russia)
Sagiyani A.S. prof., academician (Armenia)
Satubaldin S.S. prof., academician (Kazakhstan)
Tatkeyeva G.G. prof., corr. member. (Kazakhstan)
Umbetayev I. prof., academician (Kazakhstan)
Khripunov G.S. prof. (Ukraine)
Yuldashbayev Y.A., prof. corresponding member of RAS (Russia)
Yakubova M.M. prof., academician (Tadjikistan)

Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

ISSN 2518-1467 (Online),

ISSN 1991-3494 (Print)

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 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2018

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

M. B. Dergacheva, A. K. Zhanabaeva, V. I. Yaskevich

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: a.k.zhanabaeva@mail.ru

THE ELECTRODEPOSITION OF GALLIUM SELENIDE

Abstract. The electrochemical deposition of gallium selenide on a glassy carbon electrode from sulphate electrolytes at a constant potential was carried out. The cyclic voltammetric curves of the glassy carbon electrode in two different electrolytes were studied: sulfuric acid and citrate buffer solution containing gallium and selenium ions. The influence of change in the concentration of gallium ions and the deposition potential on the composition of the resulting precipitate is studied. Increasing of the gallium ions concentration from $6 \cdot 10^{-3}$ M to $1 \cdot 10^{-1}$ M at a constant concentration of selenium ions $2 \cdot 10^{-3}$ M in the electrolyte leads to an increase in the gallium content in the deposit composition. It is established that in order to obtain the stoichiometric composition of the film, the content of gallium (III) ions in the electrolyte must be many times higher than the content of selenium (IV) ions. The results of elemental analysis of the precipitate confirmed that a film of gallium selenide with a content of 26.7 at% gallium was obtained at a ratio of the concentration of gallium ions and selenium of 50: 1 in the sulphate electrolyte at a potential of -0.8 V. Investigation of the morphology of the surface showed that a uniform coating of the surface of the glassy carbon electrode is achieved at potentials of -0.8 and -0.9 V. X-ray phase analysis confirmed the presence of the Ga_2Se_3 phase in the resulting films.

Keywords: gallium selenide, electrodeposition, voltamperometry.

УДК 541.13

М. Б. Дергачева, А. К. Жанабаева, В. И. Яскевич

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

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

Аннотация. Проведено электрохимическое осаждение селенида галлия на стеклоуглеродном электроде из сернокислых электролитов при постоянном потенциале. Исследованы циклические вольтамперные кривые стеклоуглеродного электрода в двух различных электролитах: сернокислом и цитратном буферном растворе, содержащих ионы галлия и селена. Исследовано влияние изменения концентрации ионов галлия и потенциала осаждения на состав получаемого осадка. Увеличение концентрации ионов галлия от $6 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М при постоянной концентрации ионов селена $2 \cdot 10^{-3}$ М в электролите приводит к увеличению содержания галлия в составе осадка. Установлено, что для получения стехиометрического состава пленки содержание ионов галлия (III) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Результаты элементного анализа осадка подтвердили, что при соотношении концентраций ионов галлия и селена 50:1 в сернокислом электролите, при потенциале -0,8В получили пленку селенида галлия с содержанием 26,7 ат% галлия. Исследование морфологии поверхности показало, что однородное покрытие поверхности стеклоуглеродного электрода достигается при потенциалах -0,8 и -0,9 В. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие фазы Ga_2Se_3 в полученных пленках.

Ключевые слова: селенид галлия, электроосаждение, вольтамперметрия.

Введение. Полупроводниковые соединения III-VI группы привлекают большое внимание исследователей благодаря подходящим структурным и оптическим свойствам для применения в фотоэлектронных преобразователях [1]. К этой группе относятся моноселенид галлия GaSe , который имеет гексагональную структуру с оптической шириной запрещенной зоны 2,1 эВ, и

содержит слои Se-Ga-Ga-Se и диселенид галлия Ga_2Se_3 , который имеет кубическую структуру с шириной запрещенной зоны 1,8-2,6 эВ [2, 3] и кристаллизуется в α -и β -структурных модификациях. В структуре Ga_2Se_3 одна треть катионных центров свободна, поэтому структура соединения является дефектной. В свою очередь дефектные соединения используются в оптоэлектронных устройствах для пассивации гетерогенных соединений, для переключения памяти светоизлучающих диодов [4], в сочетании с подложкой GaP [5]. Существует множество методов получения селенида галлия. К таким методам относится химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [6], химический перенос пара в вакууме [7], паровая эпитаксия [8], гетеровалентная реакция обмена V-VI [9], термическое испарение [10], молекулярно-пучковая эпитаксия [11, 12]. Самый известный метод Стокбаргер-Бриджмена [13] получения монокристаллов селенида галлия Ga_2Se_3 представляет собой синтез при направленной кристаллизации, когда в специальной печи протягивается кварцевая ампула с материалом и нагревается до 1473 К с последующим медленным снижением температуры. Этот метод требует высокой чистоты материалов, высокого вакуума и температуры. Тонкие пленки Ga_2Se_3 могут быть получены золь-гель методом при температуре образования кристаллов [14]. По сравнению с выше-описанными, метод электроосаждения из водных растворов для получения тонких пленок на проводящих подложках обладает рядом преимуществ и относится к недорогим методам, позволяя контролировать толщину, морфологию и состав пленки в процессе осаждения [15-17].

В настоящей работе рассмотрены условия электроосаждения селенида галлия на стеклоуглеродном электроде при постоянном потенциале.

Методы исследования. Вольтамперные измерения на дисковом стеклоуглеродном электроде с поверхностью $0,07 \text{ см}^2$ и электроосаждение селенида галлия на плоских стеклоуглеродных пластинах, площадью $1,0 \text{ см}^2$, выполнялись в трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейке с использованием хлорсеребряного электрода сравнения и платинового противоэлектрода. Перед экспериментом электроды обрабатывали тонкой абразивной бумагой 2000, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. В качестве фоновых электролитов использовали сернокислый электролит с $\text{pH}=2,2$ ($0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$) и цитратный буферный электролит с $\text{pH}=2,92$. Последний готовили из 39,3 мл 0,1М цитрата натрия и 60,7 мл 0,1н HCl. Использовали растворы солей галлия и селена марки (ч.д.а) 0,1М $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1М NaHSeO_3 и 1М GaCl_3 . В исследованных электролитах изменяли концентрацию ионов галлия от $6 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-1}$ М и поддерживали постоянную концентрацию ионов селена ($2 \cdot 10^{-3}$ М).

Электроосаждение селенида галлия проводилась при постоянном потенциале, который поддерживался с помощью потенциостата GillAC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5 и при температуре 70°C, которая поддерживалась с помощью термостата LOIP, перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММЗМ. После осаждения пленки промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Элементный анализ на содержание компонентов и микрофотографии поверхности пленок селенида галлия были получены с помощью электронного сканирующего микроскопа с возможностями микроанализа «JSM6610 LV» фирмы JEOL (Япония). Фазовый состав пленок определяли с помощью прибора ДРОН-4/07 с Со-трубкой.

Результаты и обсуждение

Вольтамперные измерения на дисковом стеклоуглеродном электроде. Для определения влияния концентрации компонентов в электролите на процесс электрохимического восстановления ионов были записаны циклические вольтамперные зависимости (ЦВА) стеклоуглеродного электрода в сернокислом электролите и в цитратном буферном растворе. Скорость сканирования потенциала составляла 20 мВ/с в интервале от 0 до -1.0В, и при обратной развертке потенциала от -1.0 до +1.2В. Исследовали электролиты с различной концентрацией ионов галлия ($6 \cdot 10^{-3}$ М, $1,2 \cdot 10^{-2}$ М, $6 \cdot 10^{-2}$ М, $8 \cdot 10^{-2}$ М, $1 \cdot 10^{-1}$ М и $1,2 \cdot 10^{-1}$ М) при постоянной концентрации ионов селена ($2 \cdot 10^{-3}$ М).

На рисунке 1 приведены ЦВА стеклоуглеродного электрода при восстановлении ионов Se(IV) и Ga(III), снятые в сернокислом электролите. Из рисунка видно, что катодный ток возрастает уже при 0В потенциала, что свидетельствует о восстановлении Se(IV), которое начинается при более положительных потенциалах. На врезке рисунка 1 приведена ЦВА восстановления Se(IV) ($2 \cdot 10^{-3}$ М)

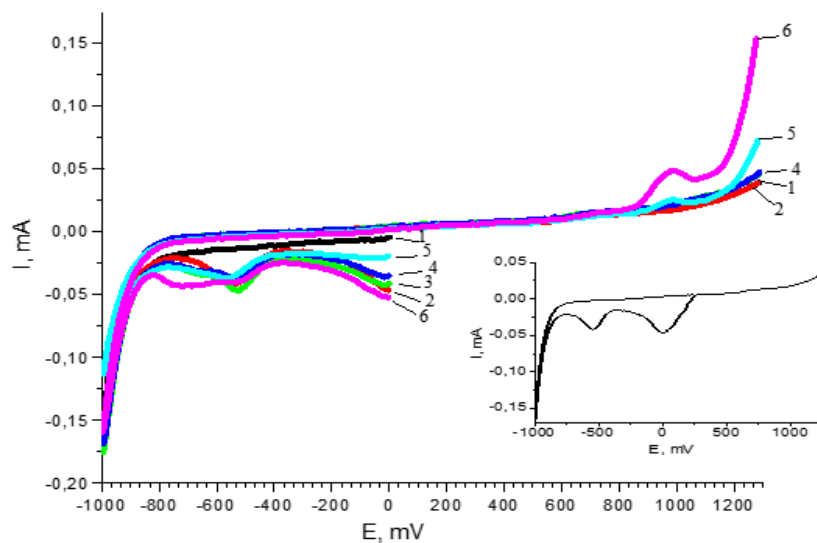


Рисунок 1 – ЦВА стеклоглеродного электрода в сернокислом электролите при различных концентрациях ионов селена и галлия: 1 – фон; 2 – 6 – Se(IV) – $2 \cdot 10^{-3}$ М; Ga(III): 3 – $6 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,2 \cdot 10^{-2}$; 5 – $8 \cdot 10^{-2}$; 6 – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М.
Врезка: Se(IV) – $2 \cdot 10^{-3}$ М

на фоне сернокислого электролита, снятая при катодной развертке потенциала от +0,3 до -1,0 В. Восстановление Se(IV) сопровождается также появлением двух пиков тока при потенциалах около нуля В и при потенциале -0,5 В. Процессы восстановления и стандартные потенциалы описываются уравнениями:



В области потенциалов -0,5В возможно восстановление Se(IV) по уравнениям (2 и 3) с образованием селенид ионов.

Ионы галлия не восстанавливаются на стеклоглеродном электроде в изученном интервале потенциалов (рисунок 2). ЦВА стеклоглеродного электрода в сернокислом электролите демонстрируют отсутствие пиков тока при изменении концентрации ионов галлия от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М.

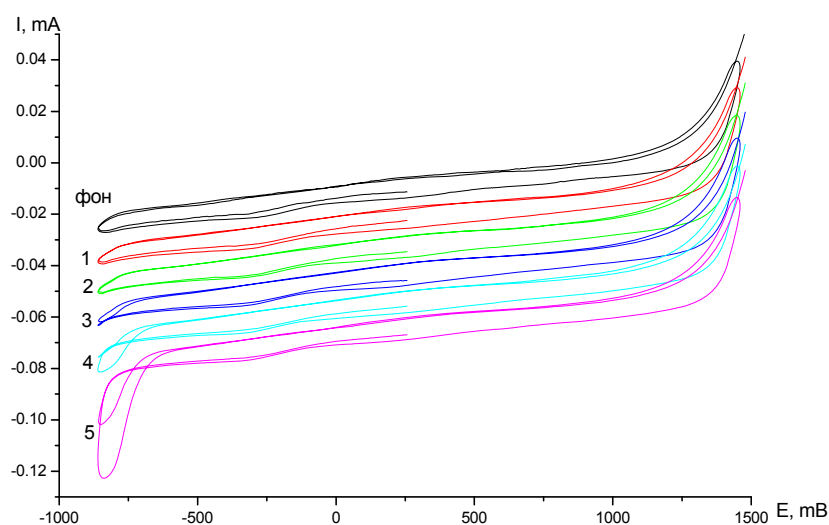
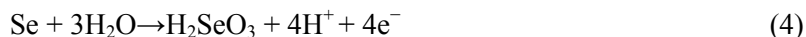


Рисунок 2 – ЦВА стеклоглеродного электрода в сернокислом электролите при различном содержании ионов галлия Ga(III): 1 – $5 \cdot 10^{-4}$; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-2}$ М

При добавлении ионов галлия в электролит (рисунок 1, кривые 3-6) меняется ток первого пика, форма пика тока при $-0,5\text{В}$ становится сглаженной, ток восстановления продолжается до $-0,85\text{В}$ и достигает области восстановления водорода.

Анализ анодной части ЦВА свидетельствует, что при максимальном содержании галлия в электролите, равном $1 \cdot 10^{-3}\text{М}$ на электроде осаждается максимальное количество селена в составе соединения с галлием. Селен из соединения окисляется при потенциалах, близких к $+1,0\text{В}$.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что образование соединения протекает при потенциалах $-0,8$ и $-0,9\text{В}$ с участием ионов селенида за счет химической реакции положительно заряженных ионов галлия с отрицательно заряженными ионами селена.

ЦВА в цитратном буферном растворе показали, что при совместном присутствии ионов селена и галлия в электролите токи восстановления увеличиваются при увеличении концентрации галлия. При содержании Ga(III) $6 \cdot 10^{-3}$ и $1,2 \cdot 10^{-2}$ профиль кривых совпадает с приведенными на рисунке 1 для сернокислого электролита. При увеличении концентрации галлия (рисунок 3, кр. 3, 4) до $8 \cdot 10^{-2}\text{М}$ токи восстановления при $E = -0,5\text{В}$ увеличиваются, и при $E = -0,85\text{В}$ появляется дополнительный четко выраженный пик тока, который может характеризовать восстановление ионов галлия на стеклоуглеродном электроде, покрытом селеном. Анализ анодной ветви ЦВА также показывает, что на электроде в процессе восстановления формируется осадок соединения селена с галлием, потенциал окисления которого лежит в области потенциала $+1,0\text{В}$ (рисунок 3).

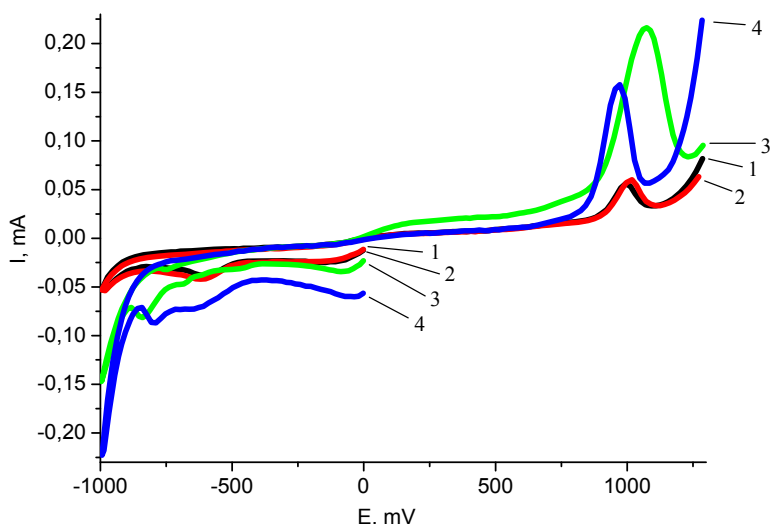


Рисунок 3 – ЦВА стеклоуглеродного электрода в цитратном буферном растворе при постоянной концентрации ионов селена и различных концентрациях галлия.
1–4 – $\text{Se(IV)} = 2 \cdot 10^{-3}\text{М}$; Ga(III) : 1 – $6 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,2 \cdot 10^{-2}$; 5 – $6 \cdot 10^{-2}$; 6 – $8 \cdot 10^{-2}\text{М}$

На основе полученных результатов выбрана область потенциалов $-0,8$ $-0,9\text{В}$ для проведения потенциостатического осаждения соединения галлия с селеном на стеклоуглеродном электроде.

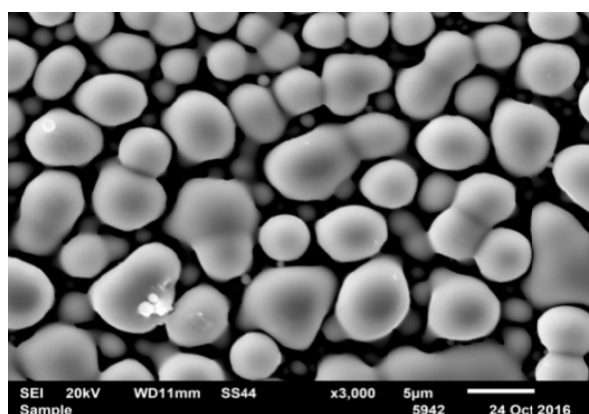
Электроосаждение селенида галлия в сернокислом электролите. Электроосаждение проводили при концентрации ионов галлия $6 \cdot 10^{-3}\text{М}$ и $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ ионов селена, при потенциале $-0,8\text{В}$ и температуре 70°C . Полученную пленку исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа с возможностями микроанализа, который показал $0,03\text{ат\%}$ содержание галлия. В дальнейшем увеличили концентрацию ионов галлия от до $1,2 \cdot 10^{-2}\text{М}$ и выполнили электроосаждение при потенциалах $-0,8$ и $-1,2\text{В}$. Исследованы элементный состав и сделаны микрофотографии поверхности полученных пленок (таблица 1).

Из таблицы 1 видно, что содержание галлия увеличилось в осадке до $\sim 0,5\text{ ат\%}$, сдвиг потенциала восстановления в отрицательную сторону слабо влияет на увеличение содержания галлия.

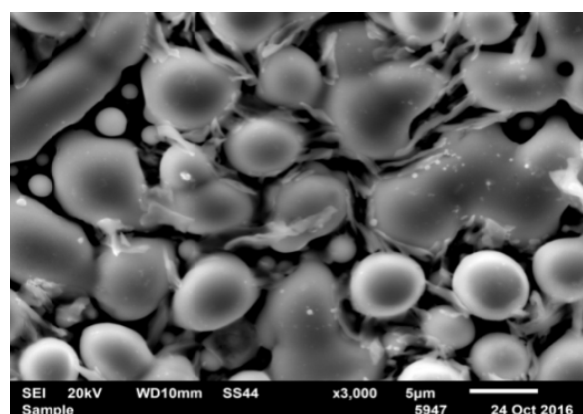
Микрофотография поверхности полученного образца, представленные на рисунке 4а, свидетельствует, что наблюдается образование отдельных, крупных зерен с диаметром $4,2\text{--}3,3\text{ мкм}$.

Таблица 1 – Элементный состав свежесозданной пленки селенида галлия на стеклоуглероде при различных потенциалах

Подложка	Условия электроосаждения	Состав электролита
СУ-93	E=-0,8В T=70°C t = 30 минут	Ga - 0,51% Se - 99,49%
СУ-94	E=-1,2В T=70°C t = 30 минут	Ga - 0,54% Se - 99,41%



а



б

Рисунок 4 – Микрофотография поверхности пленок (при увеличении в 3000 раз):
а – при потенциале -0,8В; б – при потенциале -1,2В

Восстановление при потенциале -1,2 В, когда начинается параллельное восстановление водорода, приводит к нарушению однородности осадка за счет образования нитевидных волокон (рисунок 4б).

В последующих экспериментах увеличивали содержание ионов галлия в электролите, при сохранении постоянной концентрации ионов селена, равной $2 \cdot 10^{-3}$ М. В таблице 2 приведены результаты анализа состава осажденных пленок при потенциалах -0,8В, -0,9В, -1,0В. Лучший результат по содержанию галлия 7,2% показал эксперимент, проведенный при потенциале -0,8В.

Микрофотографии, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о том, что величина зерна полученного осадка зависит от потенциала осаждения и от содержания галлия в осажденной пленке селенида галлия.

В дальнейших экспериментах использовали раствор 1М GaCl_3 в качестве источника ионов галлия, и увеличили их концентрацию в электролите до $1,0 \cdot 10^{-1}$ М при постоянной концентрации ионов селена $2 \cdot 10^{-3}$ М. Электрохимическое осаждение селенида галлия было выполнено при потенциалах -0,8 и -0,9В. Использовали очищенные, отполированные стеклоуглеродные подложки. После электроосаждения получили однородные, плотные пленки красно-коричневого цвета и исследовали их состав и поверхность методом сканирующей электронной микроскопии.

Из таблицы 3 видно, что при потенциале -0,8В в течение 30 минут при концентрации $1,0 \cdot 10^{-1}$ М GaCl_3 и $2 \cdot 10^{-3}$ М NaHSeO_3 на стеклоуглеродном электроде получена пленка с максимальным содержанием галлия (26,7ат%). На рисунке 5 приведены микрофотографии поверхности пленок селенида галлия, осажденных по условиям таблицы 3. Из рисунка видно, что равномерное распределение глобул нарушается скоплениями крупных кристаллов, состоящих из более мелких частиц. На рисунке 5в отмечено появление дендритов в виде цветков, что характерно для осажденных пленок галлия с селеном.

Таблица 2 – Элементный состав свежесажженной пленки селенида галлия на стеклоглереде при различных потенциалах и микрофотографии поверхности.

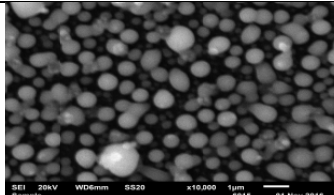
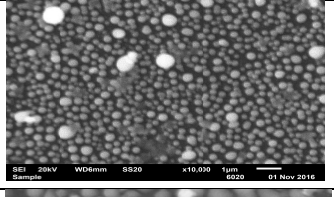
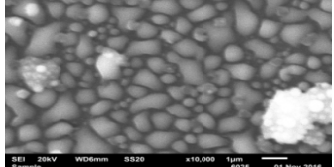
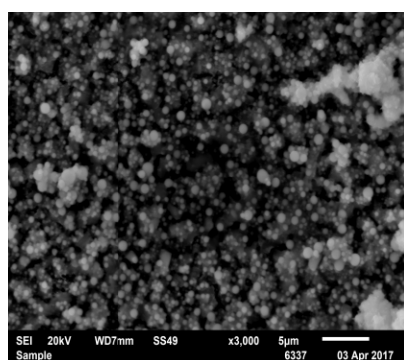
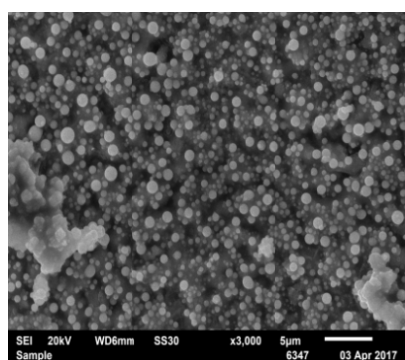
Подложка	Условия электроосаждения	Состав электролита	Содержание в осадке, ат%	Микрофотографии
СУ-95	$E = -1,0\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$ $t = 30\text{минут}$	$6 \cdot 10^{-2}\text{М}$ $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga -6,7; Se -93,3	
СУ-96	$E = -0,9\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$ $t = 30\text{минут}$	$6 \cdot 10^{-2}\text{М}$ $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga -4,5 Se -95,5	
СУ-97	$E = -0,8\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$ $t = 30\text{минут}$	$6 \cdot 10^{-2}\text{М}$ $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga - 7,2 Se - 92,8	

Таблица 3 – Элементный состав свежесажженной пленки селенида галлия на стеклоглереде при потенциалах $E = -0,8\text{В}$, $E = -0,9\text{В}$ в течение 30 минут

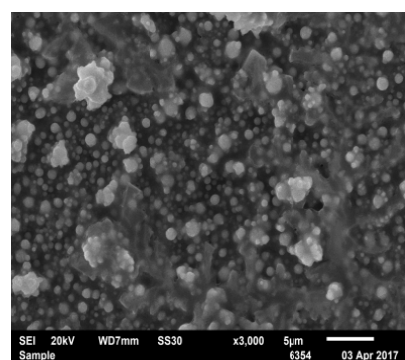
Подложка	Условия электроосаждения	Состав электролита	Содержание компонентов в пленке, ат%
СУ-110	$E = -0,9\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$	$1 \cdot 10^{-1}\text{М}$ GaCl_3 $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga 15,1 Se 84,9
СУ-111	$E = -0,9\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$	$1 \cdot 10^{-1}\text{М}$ GaCl_3 $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga 15,9 Se 84,1
СУ-112	$E = -0,8\text{В}$ $T = 70^\circ\text{C}$	$1 \cdot 10^{-1}\text{М}$ GaCl_3 $2 \cdot 10^{-3}\text{М}$ NaHSeO_3	Ga 26,7 Se 73,3



а



б



в

Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности пленок:

а – $E_{oc} = -0,9\text{В}$ на СУ-110; б – $E_{oc} = -0,9\text{В}$ на СУ-111; в – $E_{oc} = -0,8\text{В}$ на СУ-112

Однородное образование сфер с диаметром от 0,5–1,1 мкм, наиболее характерно для осадков, полученных при электроосаждении при $E_{oc} = -0,9\text{В}$.

На рисунке 6 можно увидеть возрастание содержания галлия в составе пленки Ga_2Se_3 , при концентрации $1 \cdot 10^{-1}\text{М}$ GaCl_3 в фоновом электролите.

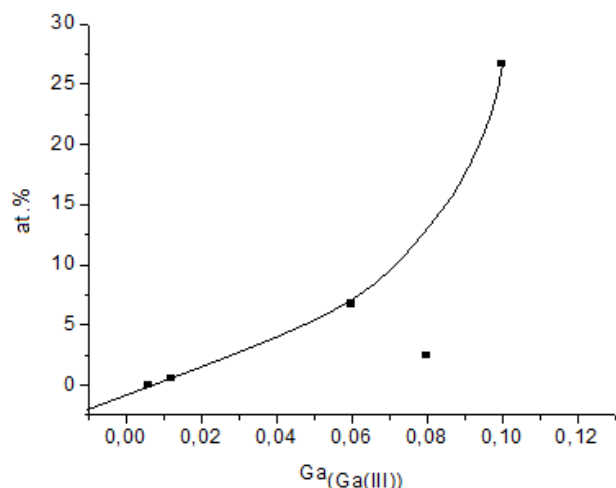


Рисунок 6 – Зависимость содержания галлия в осажденной пленке от концентрации ионов галлия в электролите при постоянном потенциале $-0,8$ и концентрации $\text{Se} = 2 \cdot 10^{-3}$ М

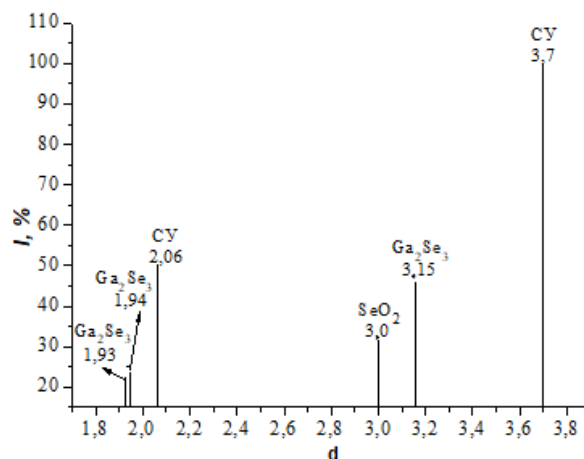


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности от межплоскостного расстояния для образца CY-112

Температурная обработка пленок. Для подтверждения фазового состава и выполнения рентгенофазового анализа осажденные пленки селенида галлия отжигали в муфельной печи в воздушной атмосфере двухступенчатым способом: первый раз отжигали при 200°C 10 минут, а второй раз при 500°C 15 минут. После отжига пленка приобрела серый цвет, адгезия к подложке плотная, поверхность однородная.

Был выполнен рентгенофазовый анализ тонких пленок селенида галлия, электроосажденных на стеклоглеродных пластинах по условиям таблицы 3. На рисунке 7 приведена штрих рентгенограмма, отражающая зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов от межплоскостных расстояний. Видно, что на графике 7 присутствуют рефлексы фазы Ga_2Se_3 , отвечающие межплоскостным расстояниям 1,93; 1,94; 3,15 согласно таблицам ASTM. Отмечено, что интенсивность рефлексов возрастает с ростом содержания галлия в осадке. На рентгенограммах также отмечены сильные рефлексы от подложки стеклоглерода (CY), поскольку полученные пленки не превышают толщину 1,5 мкм. Примесь оксида селена может свидетельствовать об окислении части селена на поверхности в процессе отжига.

Исследование морфологии поверхности пленок после термической обработки было выполнено с помощью оптического микроскопа и атомного силового микроскопа JSPM 5200 (JEOL Japan).

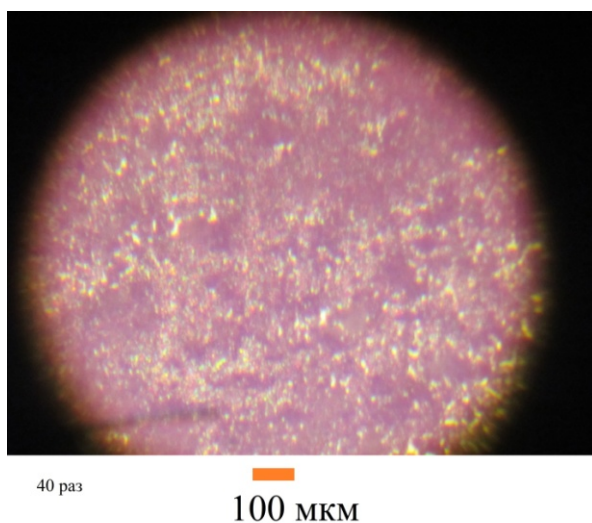


Рисунок 7 – Изображение поверхности пленки селенида галлия (образец CY-112)

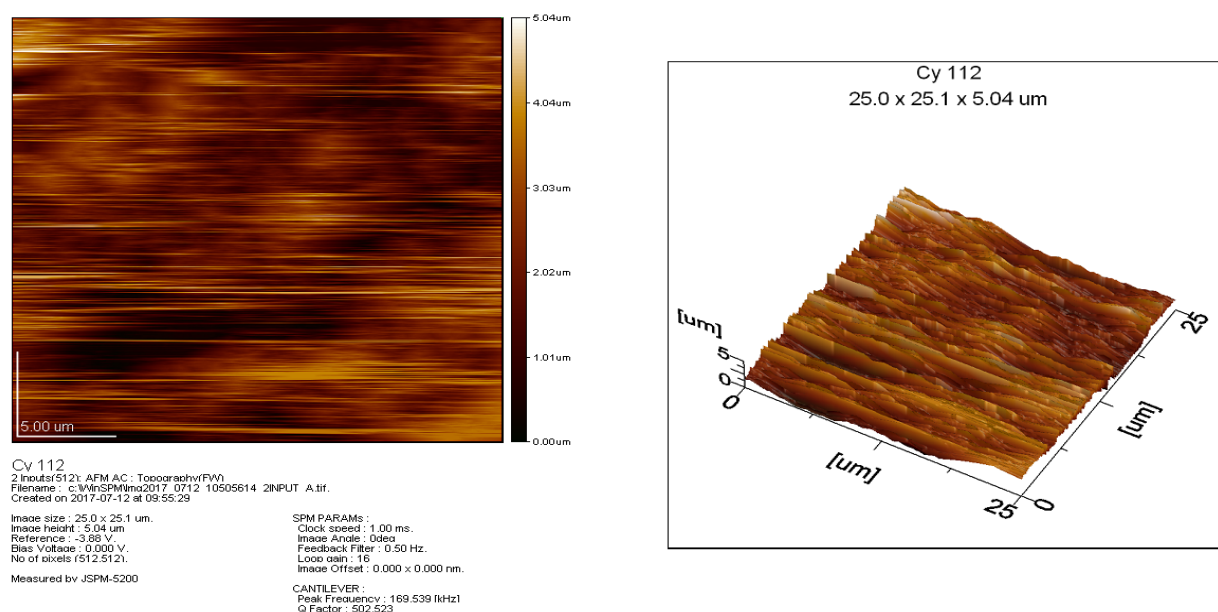


Рисунок 8 – Изображение поверхности образца CY 112, полученное с помощью атомной силовой микроскопии

Изображение, полученное с помощью оптического микроскопа, представляет равномерно покрытую поверхность образца (рисунок 8). Результаты атомной силовой микроскопии (АСМ) свидетельствуют, что высота покрытия достигает 5 мкм после отжига. Поверхность пленки растет в одном направлении и представляет собой на отрезке 25x25 мкм плоскости, растущие параллельно.

Выводы. Выполнено электрохимическое осаждение селенида галлия на стеклоглеродном электроде из сернокислых электролитов при постоянном потенциале. Выбраны оптимальные условия электроосаждения при постоянном потенциале -0,8 В(Ag/AgCl) и соотношении концентраций ионов галлия и селена 50:1 в электролите, температура 70°C. Получены пленки селенида галлия толщиной до 1,5 мкм, с содержанием 26,7 ат% галлия и 73,3 ат% селена. Состав близок к стехиометрическому составу соединения Ga_2Se_3 . Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие фазы Ga_2Se_3 в полученных пленках. Исследование морфологии поверхности показало, что однородное покрытие поверхности стеклоглеродного электрода достигается при потенциалах -0,8 и -0,9 В.

Хоздоговор 21ц-23 с ЦФХМА по теме: «Фундаментальные основы электрохимических процессов при электроосаждении многокомпонентных полупроводников».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hahn H., Klinger W. (1949) The crystal structures of Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 and Ga_2Te_3 // Z. Anorg. Chem. 259 135. DOI:10.1002/zaac.19492590102.
- [2] Peressi M., Baldereschi A. (1998) Structural and electronic properties of Ga_2Se_3 // J. Appl. Phys. 83 3092. DOI: 10.1063/1.367066.
- [3] Chikan V., Kelley D.F. (2002) Synthesis of Highly Luminescent GaSe // Nanoparticles Nano Lett. 2 141. DOI: 10.1021/nl015641m.
- [4] Bekheet A.E. (2008) Ac conductivity and dielectric properties of Ga_2S_3 - Ga_2Se_3 films, Physica B: Condensed Matter 403 (23), 4342-4346. DOI: 10.1016/j.physb.
- [5] Chikan V., Kelley D.F. (2002) Synthesis of highly luminescent GaSe nanoparticles, NanoLett. 2 141-145. DOI: 10.1021/nl015641m.
- [6] Park J.H., Afzaal M., Helliwell M., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J. (2003) Chemical vapor deposition of indium selenide and gallium selenide thin films from mixed alkyl/dialkylselenophosphorylamides // Chem. Mater. 15 (22). P. 4205-4210. DOI: 10.1021/cm0310420.
- [7] Rusu M., Wiesner S., Lindner S., Strub E., Rohrich J., Wurz R., Fritsch W., Bohne W., Schedel-Niedrig T., Lux-Steiner M.C., Giesen C., Heuken M. (2003) Deposition and characterization of Ga_2Se_3 thin films prepared by a novel chemical close-spaced vapour transport technique // J. Phys.: Condensed Matter 15 8185. DOI: 10.1088/0953-8984/15/47/021.

- [8] Wright A.C., Williams J.O., Krost A., Richter W., Zahn D.R.T. (1992) High resolution and conventional transmission electron microscopy of Ga₂Se₃ thin films grown by vapour phase epitaxy // J. Cryst. Growth 121 111. DOI: 10.1063/1.361264.
- [9] Markl A., M. Von der Emde, Nowak C., Richter W., Zahn D.R.T. (1995) Investigation of Se capping of epitaxial Ga₂Se₃ layers // Surf. Sci. 331–333 631. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00356-8.
- [10] Afifi M.A., Bekheet A.E., El-Shair H.T., Zedan I.T. (2003) Determination and analysis of optical constants for Ga₂Se₃ films near absorption edge // Physica B 325 308. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01544-2.
- [11] Ueno K., Tokuchi S., Saiki K., Koma A. (2002) Epitaxial growth of a vacancy-ordered Ga₂Se₃ thin film on a vicinal Si(001) substrate // J. Cryst. Growth 237–239 1610. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02353-3.
- [12] Ueno K., Kawayama M., Dai Z.R., Koma A., Ohuchi F.S. (1999) Growth and characterization of Ga₂Se₃/GaAs(1 0 0) epitaxial thin films // J. Cryst. Growth 207 69. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00359-0.
- [13] Savchenko K.V., Shchennikov V.V. (1994) A phase transition in Ga₂Se₃ under high pressure // Can. J. Phys., 72, 681-682. DOI: 10.1139/P94-088.
- [14] Mutlu, I.H., Zarbaliyev M.Z., Aslan F. (2009) Preparation of Ga₂Se₃ thin films by sol–gel technique // F. J Sol-Gel SciTechnol 50: 271. DOI: 10.1007/s10971-009-1973-7.
- [15] Lincot D. (2005) Electrodeposition of semiconductors // Thin Solid Films 487 40. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.01.032.
- [16] Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. (2000) Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry Electrochim. Acta 45 2559. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00339-X.
- [17] Dharmadasa I.M., Haigh J. (2006). Strengths and advantages of electrodeposition as a semiconductor growth technique for applications in macroelectronic devices // J. Electrochem. DOI: 10.1149/1.2128120.

М. Б. Дергачева, Ә. Қ. Жаңабаева, В. И. Яскевич

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

ГАЛИЙ СЕЛЕНИДІН ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ

Аннотация. Тұрақты потенциалда күкірт қышқылды электролиттен галлий селенидін шыны көміртекті электродта электрохимиялық тұндыру жүргізілді. Шыны көміртекті электродтың циклдік вольтамперлі қисықтары галлий және селен иондары бар екі түрлі электролитте: күкірт қышқылды және цитратты буферлі ертінді де зерттелді. Қабат құрамына галлий ионының концентрациясының өзгерісі мен тұныру потенциалының әсері зерттелді. Галлий ионының концентрациясын $6 \cdot 10^{-3}$ М-ден $1 \cdot 10^{-1}$ М-ге дейін үлкейткенде тұнба құрамында галлийдың максималды құрамына алып келеді, өз кезегінде селен ионының концентрациясы тұрақты $2 \cdot 10^{-3}$ М болып қалады. Стехиометриялыққа құрамдағы қабат алу үшін электролитте галлий ионы (III) селен ионына (IV) қарағанда артығырақ болуы керек. Тұнбаның элементтік анализ нәтижесі күкірт қышқылды электролитте галлий ионының селен ионына қарағанда концентрациясының қатынасы 50:1 болғанда, -0,8В потенциалында құрамында 26,7 ат % галлий бар алынатындығын анықтады. Беттің морфологиясының зерттеулері шыны көміртегі электроды бетінде -0,8 және -0,9 В потенциалдарында біркелкі жабынды түзілетіндігін көрсетті. Рентгенофазалық анализ нәтижесі алынған қабаттарда Ga₂Se₃ фазасының бар екендігін растады.

Түйін сөздер: галлий селениді, электротұндыру, вольтамперметрия.

Сведения об авторах:

Дергачева Маргарита Борисовна – доктор технических наук, профессор, чл-корр. Российской Академии Естествознания, главный научный сотрудник лаборатории электрохимических технологий, Институт топлива, катализа и электрохимии (ИТКЭ), email: m_dergacheva@mail.ru

Жаңабаева Асем Калдыбекқызы – магистр, инженер лаборатории электрохимических технологий, Институт топлива, катализа и электрохимии (ИТКЭ), email: a.k.zhanabaeva@mail.ru

Яскевич Владимир Иванович – специалист с высшим образованием, научный сотрудник лаборатории физических методов исследования, Институт топлива, катализа и электрохимии (ИТКЭ).

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

ISSN 2518-1467 (Online), ISSN 1991-3494 (Print)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

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

Подписано в печать 08.06.2018.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
20,4 п.л. Тираж 500. Заказ 3.