

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, Л.А. КОМАШКО

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Cu₂Se, CuInSe₂ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Рассмотрено влияние гетероциклических аминов 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина на электродные реакции формирования соединений Cu₂Se и CuInSe₂ на стеклоуглеродном электроде из раствора 2M NH₄Cl.

В последнее время значительное внимание уделяется получению полупроводниковых пленок с наноразмерной структурой, физико-химические свойства которых сильно зависят от размера кристаллов [1,2]. Если размер полупроводниковых кристаллов становится сравнимым с длиной волны де Броиля (25-250 Å), то поверхностная струк-

тура изменяет электронные свойства кристаллов, а энергия электрона становится квантованной. Для получения полупроводниковых пленок с заданным размером кристаллов наиболее продуктивным является электрохимический метод. Преимущества этого метода по сравнению с другими физико-химическими методами получа-

ния наноразмерных полупроводниковых пленок заключаются не только в том, что этот метод является малозатратным, экологически целесообразным и технологически оправданным, но и в том, что процессом можно целенаправленно управлять путем изменения параметров электроиза.

Ранее нами разработаны условия электрохимического получения тонкопленочного полупроводникового соединения CdTe из растворов, содержащих гетероциклический амин 2,2'-диридинил, на поверхности стеклоуглеродного электрода [3,4]. Использование этого поверхностноактивного соединения обеспечивает равномерное покрытие CdTe без агрегации частиц и хорошую адгезию с поверхностью стеклоуглеродного электрода. После прокаливания полученных пленок при температуре 400°C ароматическое соединение 2,2'-диридинил легко удаляется без температурной деструкции. Размер кристаллов CdTe в этом случае составил 30-50Е.

Гетероциклические амины обладают уникальной способностью стабилизировать низшие

валентные состояния, специфически адсорбируясь на поверхности электрода и образовывать термодинамически устойчивые комплексные соединения с ионами металлов. Для установления влияния гетероциклических аминов 2,2'-диридинила и 1,10-фенантролина на формирование тонкопленочных полупроводниковых соединений Cu₂Se и CuInSe₂ необходимо иметь сведения о влиянии этих аминов на катодные и анодные реакции ионов меди (I), (II), индия (III) и селена(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика проведения настоящего электрохимического исследования описана в работе, выполненной ранее [5]. На рис.1 (а,б) приведены катодные и катодно-анодные вольтамперные кривые для меди на стеклоуглеродном электроде в растворе 2M NH₄Cl при разных концентрациях 2,2'-диридинила.

Согласно рис.1 (кривые 2-5) с ростом концентрации 2,2'-диридинила предельный ток первой волны (A), отвечающий электровосстановлению

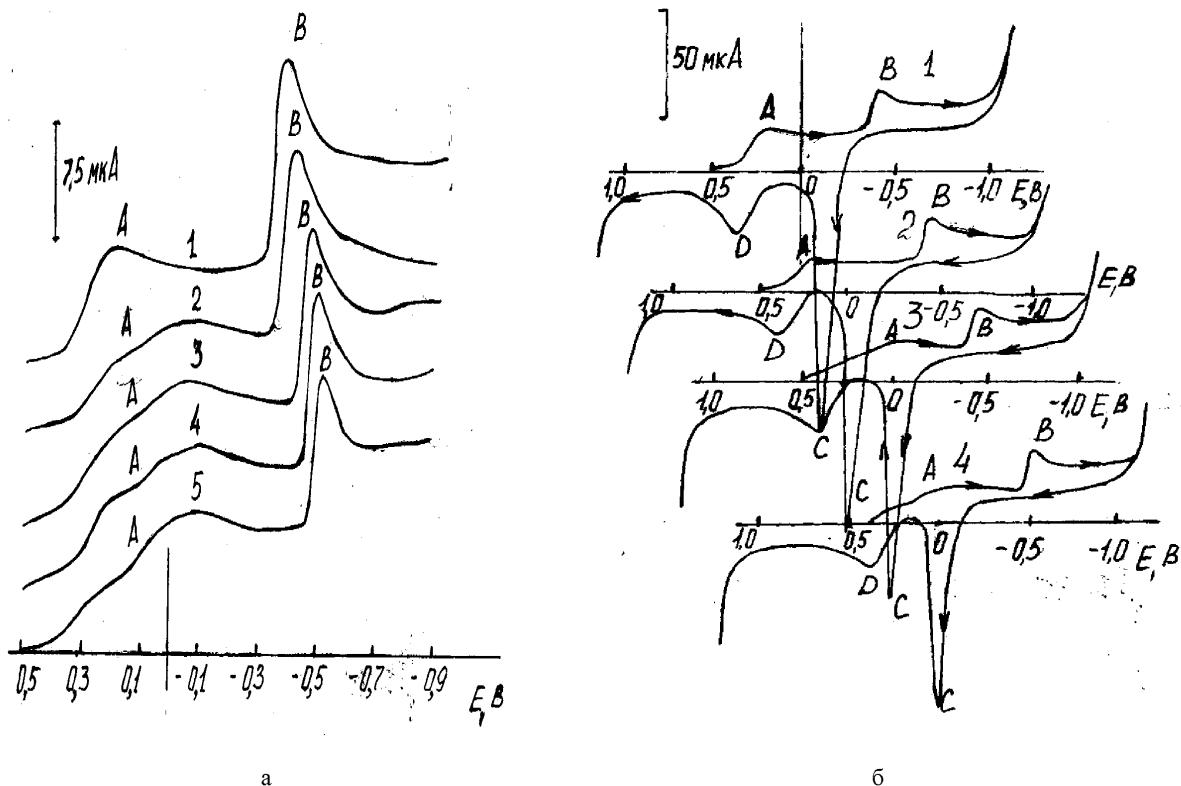


Рис. 1а. Катодные вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе 2M NH₄Cl + 4·10⁻³ M Cu(II) при разных концентрациях 2,2'-диридинила (M): 1- 0; 2 - 2·10⁻⁴; 3 - 6·10⁻⁴; 4 - 8·10⁻⁴; 5 - 2·10⁻³

Рис. 1б. Катодные и анодные вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе 2M NH₄Cl + 4·10⁻³ M Cu(II) при разных концентрациях 2,2'-диридинила (M): 1- 0; 2 - 2·10⁻⁴; 3 - 6·10⁻⁴; 4 - 1,2·10⁻³

комплексов хлорида меди (II) до меди (I) претерпевает изменение из-за появления небольшой волны. Наблюдаемые изменения могут быть вызваны адсорбцией смешанных хлоридно-дипиридильных комплексов меди (II), обладающих высокой поверхностной активностью. Между тем, потенциал основной волны (A) в присутствии $2,2'$ -дипиридила изменяется незначительно, в отличие от волны (B), соответствующей электровосстановлению хлоридных комплексов Cu(I) до Cu(0). При увеличении концентрации $2,2'$ -дипиридила волна (B) смещается в область более отрицательных потенциалов, что обусловлено образованием смешанных хлоридно-дипиридильных комплексов с одной или двумя молекулами $2,2'$ -дипиридила в координационной сфере Cu(I), о чем свидетельствует величина $dE/d\lg C_{dipy} \approx 90 \div 100$ мВ. Величина тока волны (B) в интервале концентраций $2,2'$ -дипиридила от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М уменьшается, что может быть вызвано уменьшением коэффициентов диффузии при вхождении во внутреннюю координационную сферу Cu(I) $2,2'$ -дипиридила.

Сходные эффекты имеют место и на катодных кривых (рис. 1б). Однако при небольших концентрациях $2,2'$ -дипиридила ($C_{dipy} \leq 2 \cdot 10^{-4}$ М) анодный максимум (C) смещается в область более положительных потенциалов, что может быть связано с образованием комплексов меди(I), облегчающих протекание анодных процессов. При $C_{dipy} > 10^{-3}$ М наблюдается противоположный эффект. Потенциал максимума (D) с увеличением концентрации $2,2'$ -дипиридила практически не изменяется. В этих же условиях величина тока максимумов (C) и (D) незначительно уменьшается.

Аналогичные кривые были получены из растворов, содержащих 1,10-фенантролин (рис. 2).

Эти кривые во многом напоминают катодные и анодные вольтамперные кривые, представленные на рис. 1б, однако в присутствии 1,10-фенантролина волна (B) смещается в область более отрицательных потенциалов, чем в растворах, содержащих $2,2'$ -дипиридил. Это может быть вызвано тем, что фенантролиновые комплексы меди(II) обладают более высокой термодинамической устойчивостью. Так ступенчатые константы устойчивости для дипиридильных комплексов $2,2'$ -дипиридила для $\lg K_{1Cu(dipy)^{2+}} = 8,47$ М⁻¹,

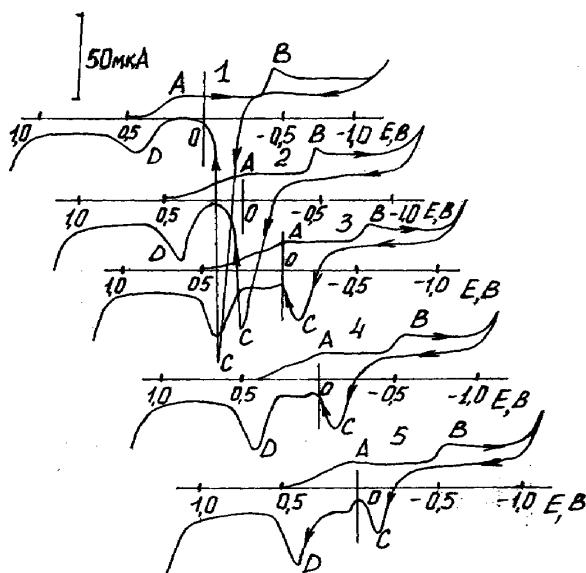


Рис.2. Катодные и анодные вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М NH₄Cl + 4·10⁻³ М Cu(II) при разных концентрациях 1,10-фенантролина (M): 1- 0; 2 - 10⁻⁴; 3 - 3·10⁻⁴; 4 - 7·10⁻⁴; 5 - 1,2·10⁻³

$\lg K_{2Cu(dipy)_2^{2+}} = 5,58$ М⁻¹; $\lg K_{3Cu(dipy)_3^{3+}} = 3,51$ М⁻¹. Суммарная константа для Cu(dipy)₂⁺ $\lg b_2 = 14,2$ М⁻² [6]. Тогда как для фенантролиновых комплексов эти величины равны: $\lg K_{1Cuphen^2} = 9,25$ М⁻¹; $\lg K_{2Cu(phen)_2^{2+}} = 6,75$ М⁻¹; $\lg K_{3Cu(phen)_3^{3+}} = 5,35$ М⁻¹ [6].

На анодных кривых максимум (C) (рис.2) в присутствии 1,10-фенантролина $C_{phen} = 10^{-4}$ М (кривая 2) смещается в область более положительных потенциалов с уменьшением величины тока. Однако дальнейшее увеличение C_{phen} (кривые 3,5) приводит к смещению потенциала максимума (C) в область более отрицательных значений, достигая потенциала этого максимума в отсутствии 1,10-фенантролина (рис.2, кривая 1). При изменении концентрации 1,10-фенантролина от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$ (рис.2, кривые 3,5) анодный максимум (C) становится более пологим, величина его тока систематически уменьшается.

В присутствии 1,10-фенантролина ($C_{phen} = 10^{-4}$ М) величина тока максимума (D) увеличивается (рис.2, кривая 2), а при более высоких концентрациях (рис.2, кривые 3-5) величина его тока достигает постоянного значения. Следует отметить, что потенциал максимума (D) не зависит от концентрации 1,10-фенантролина.

Для получения независимой информации о влиянии $2,2'$ -дипиридила и 1,10-фенантролина на

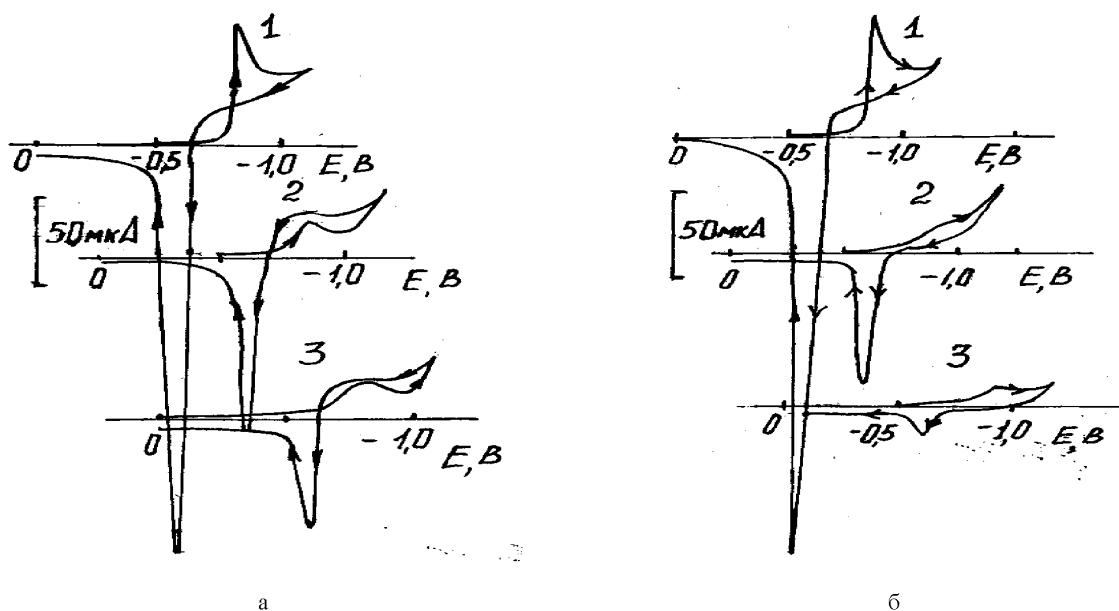


Рис.3. Циклические вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M In(III)}$ при разных концентрациях (а) 2,2'-дипиридида (М): 1- 0; 2 - $2 \cdot 10^{-4}$; 3 - $4 \cdot 10^{-4}$, и (б) 1,10-фенантролина (М): 1- 0; 2 - $2 \cdot 10^{-5}$; 3 - $2 \cdot 10^{-4}$

электродные реакции с участием In(III) на стеклоуглеродном электроде в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl}$ нами сняты катодные и анодные вольтамперные кривые в электролитах с разными концентрациями гетероциклических аминов (рис. 3). Согласно рис.3а с увеличением концентрации 2,2'-дипиридила величина тока волны электровосстановления In(III) с четко выраженным максимумом существенно уменьшается. Аналогичным образом изменяется и ток ионизации In(0) (рис.3, кривые 2,3). Подобный эффект имеет место и в присутствии 1,10-фенантролина, однако при меньшей концентрации (рис.3б, кривые 2,3).

Не останавливаясь подробно на природе катодных и анодных максимумах, наблюдавшихся на вольтамперных кривых, полученных на стеклоуглеродном электроде из растворов $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \cdot 10^{-4} \text{M Cu(II)} + 2 \cdot 10^{-4} \text{M Se(IV)}$, которые обсуждались в работе [7], рассмотрим влияние гетероциклических аминов на формирование селенидов меди. На рис.4 приведены катодные и анодные вольтамперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде из растворов $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M Cu(II)} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M Se(IV)}$ в присутствии 2,2'-дипиридила (рис.4а) и 1,10-фенантролина (рис.4б).

Согласно рис.4а наличие в исследуемом растворе 2,2'-дипиридила приводит к изменениям

на катодных и анодных вольтамперных кривых. (рис.4а, кривые 2,3). Волны меди (А) и (В) испытывают такие же изменения в присутствии 2,2'-дипиридила, что и на рис. 1а,б. Следует отметить уменьшение тока для катодных максимумов (Е) и (К), отвечающих электродным реакциям Se(IV) и его соединениям с медью. В сходных условиях ток максимума (L) на анодных кривых уменьшается, становится более сложным из-за появления небольшого максимума (G).

Более сильное влияние на формирование селенидов меди на поверхности стеклоуглеродного электрода оказывает 1,10-фенантролин. Из кривых, представленных на рис.4б видно, что с увеличением концентрации 1,10-фенантролина катодный максимум (Е) смещается в область более отрицательных потенциалов с уменьшением его тока (рис.4б, кривые 2,3). Анодные кривые в присутствии 2,2'-дипиридила претерпевают существенные изменения. Ширина максимума (L) в присутствии 10^{-4}M (рис.4б, кривая 2) заметно увеличивается, а при более высоких концентрациях (рис.4б, кривая 3) ($C_{\text{phen}} > 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$) вместо максимума (L) на анодных кривых появляются два максимума (F) и (G). Причем, максимум (F) наблюдается при более положительных, а максимум (G) при более отрицательных потенциалах, чем максимум (L). Разность потен-

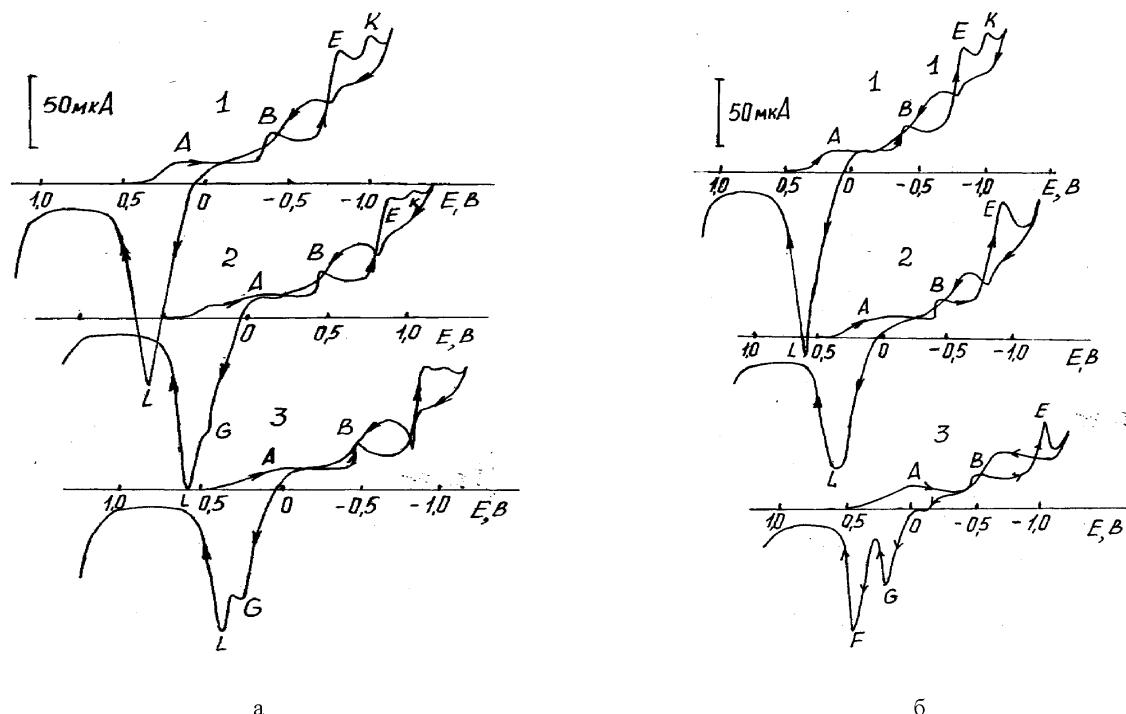
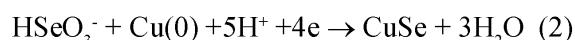
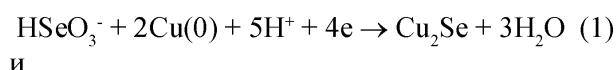


Рис.4. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Se(IV)}$ при разных концентрациях (а) $2,2'$ -дипиридида (М): 1- 0; 2 - $5 \cdot 10^{-4}$; 3 - $7 \cdot 10^{-4}$ и (б) 1,10-фенантролина (М): 1- 0; 2 - $3 \cdot 10^{-4}$; 3 - $7,5 \cdot 10^{-4}$

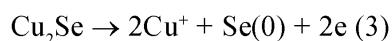
циалов между этими максимумами составляет около $240 \div 250$ мВ.

Уменьшение тока и смещение в область более отрицательных значений потенциала максимума (Е) в присутствии 1,10-фенантролина может быть связано с уменьшением протонодорной способности молекул воды на стеклоуглеродном электроде, покрытом элементной медью. Причиной этого является адсорбция гидрофобных молекул 1,10-фенантролина и его комплексов с ионами меди и, как следствие этого, изменение влияния элементной меди на процесс образования селенидов меди по реакциям:

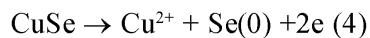


При высокой степени заполнения поверхности стеклоуглеродного электрода элементной медью в начальный момент при протекании реакции (1) может образовываться Cu_2Se , а при недостатке $\text{Cu}(0)$, который становится возможным в присутствии 1,10-фенантролина, протекает реакция (2) с образованием CuSe .

Появлением разных продуктов в результате протекания реакций (1) и (2) в присутствии 1,10-фенантролина можно объяснить появление максимумов (F) и (G). В этой связи можно предположить, что максимуму (G) на анодной кривой отвечает реакция:



а максимуму (F) соответствует реакция:



Ионы Cu(I) и Cu(II) обладают разной способностью к комплексообразованию с 1,10-фенантролином, однако это обстоятельство не является решающим при появлении двух анодных максимумов (F) и (G), тем более, что в отсутствии Se(IV) (рис.2) подобных явлений не наблюдается. Отсюда следует, что основной причиной появления двух анодных максимумов может быть изменение протонодонорной способности приэлектродного слоя при адсорбции гидрофобных молекул 1,10-фенантролина. Сходные эффекты имеют место при образовании CdTe на стеклоуглеродном электроде в присутствии $2,2'$ -дипиридила [8].

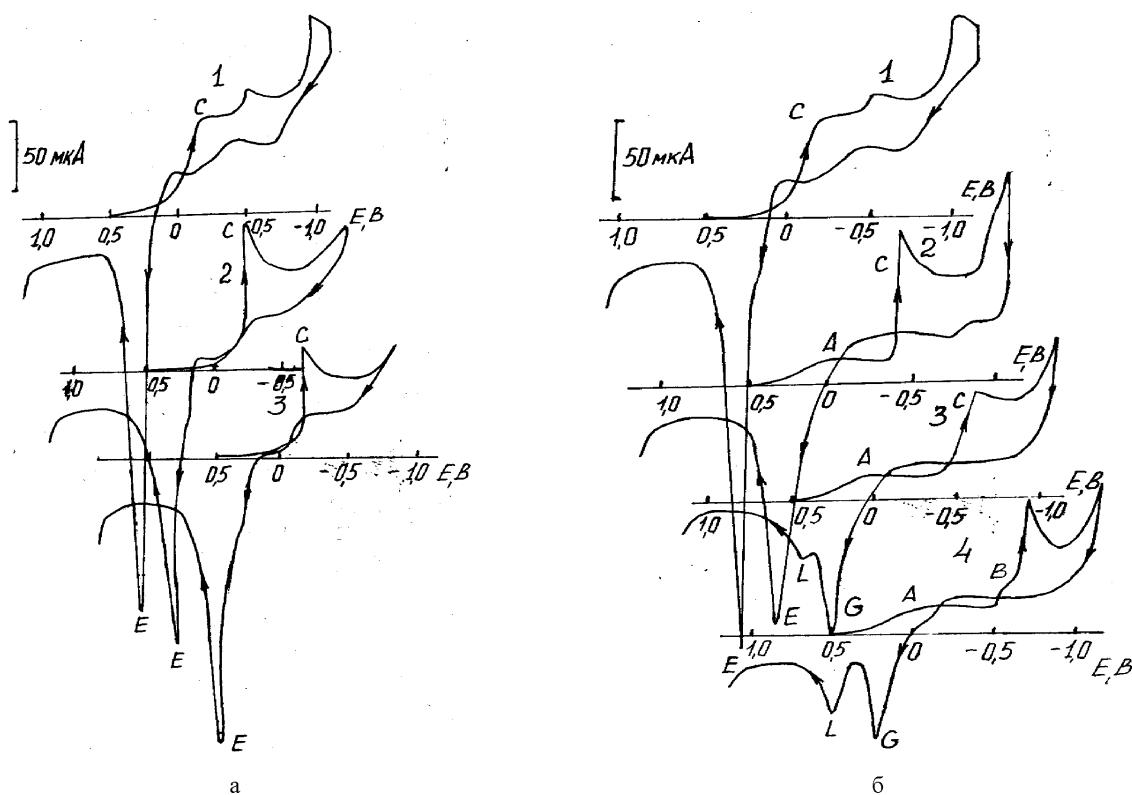


Рис.5. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Se(IV)}$ + $4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{In(III)}$ при разных концентрациях (а) $2,2'$ -дипиридида (М): 1-0; 2 - $4 \cdot 10^{-4}$; 3 - $8 \cdot 10^{-4}$ и (б) 1,10-фенантролина (М): 1-0; 2 - $4 \cdot 10^{-4}$; 3 - $5 \cdot 10^{-4}$; 4 - $1,2 \cdot 10^{-3}$

Для установления влияния используемых гетероциклических аминов на электродные реакции формирования тройного соединения CuInSe_2 на стеклоуглеродном электроде нами получены катодные и анодные вольтамперные кривые в растворах $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)} + 2 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{In(III)} + 2 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Se(IV)}$ в присутствии разных концентраций $2,2'$ -дипиридила (рис.5а) и 1,10-фенантролина (рис.5б).

Из рис.5а следует, что в исследуемом интервале концентраций $2,2'$ -дипиридила от $8 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ М волна (С) восстановления Se(IV) смещается в область более отрицательных потенциалов ($\Delta E \approx 200 \text{mV}$). В этих условиях изменяется форма волны, которая характеризуется четко выраженным максимумом. На анодных кривых с увеличением концентрации $2,2'$ -дипиридила величина тока анодного максимума (Е) ($E = 0,3 \text{ V}$) уменьшается со смещением потенциала в область более отрицательных значений. Из сопоставления вольтамперных кривых, полученных в растворах, содержащих $2,2'$ -дипиридилил (рис.5а) и 1,10-фенантролин (рис.5б) сле-

дует, что 1,10-фенантролин оказывает более сильное влияние на электродные процессы формирования CuInSe_2 . Согласно рис.5б в присутствии 1,10-фенантролина (кривые 2-4) волна (С) электровосстановления Se(IV) настолько смещается в область более отрицательных потенциалов (более 500 мВ), что позволяет наблюдать волну электровосстановления ионов Cu(I) до Cu(0) (рис.5б, кривая 4). В этих же условиях на анодных кривых наблюдаются два максимума (G) и (F). Следует отметить, что величина максимума (G) заметно больше максимума (F), в отличие от аналогичных кривых, представленных на рис.4б, полученных из растворов не содержащих In(III).

Наблюдаемые изменения на катодных и анодных вольтамперных кривых (рис.5) обусловлены протеканием реакций комплексообразования ионов In(III) с гетероциклическими аминами. Суммарные константы устойчивости ионов индия(III) с $2,2'$ -дипиридилилом и 1,10-фенантролином равны: $\beta_{1,\text{In}(\text{dipy})^{3+}} = 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$; $\beta_{2,\text{In}(\text{dipy})_2^{2+}} = 1,2 \cdot 10^9$

M^{-2} [9]; $\beta_{1Inphen^{3+}} = 5 \cdot 10^5 M^{-1}$; $\beta_{2In(phen)_2^{3+}} = 1,1 \cdot 10^{10} M^{-2}$; $\beta_{3In(phen)_3^{3+}} = 1 \cdot 10^4 M^{-3}$ [10].

Сопоставление суммарных констант для дипиридильных и фенантролиновых комплексов In(III) свидетельствует о том, что ионы In(III) образуют более устойчивые комплексы с 1,10-фенантролином. Наличие гетероциклических аминов приводит к связыванию в комплексы ионов индия (III), которые, как было показано ранее, вызывают ускорение электровосстановления Se(IV) на стеклоуглеродном электроде, покрытом элементной медью. Протекание реакции комплексообразования ионов In(III) с гетероциклическими аминами способствует смещению волн электровосстановления Se(IV) в область более отрицательных потенциалов (рис.5). Однако наиболее важным моментом, вызывающим изменения на кривых (рис.5), следует отнести адсорбцию дипиридильных и фенантролиновых комплексов In(III), которая приводит к резкому уменьшению на поверхности исследуемого электрода протонодоноров.

Столь сильное влияние гетероциклических аминов, адсорбированных на стеклоуглеродном электроде, покрытом элементной медью позволяет сделать вывод, что формирование селенидов меди(I) и (II), а также CuInSe₂ происходит на поверхности электрода. При этом наибольшее влияние 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила становится возможным при протекании поверхностных химических реакций образования CuInSe₂.

Таким образом, использование комплексных электролитов, содержащих разные концентрации 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина позволяет управлять электродными процессами формирования двойных и тройных соединений. Использование электролитов, содержащих ароматичес-

кие органические гетероциклические соединения позволило получить пленки Cu₂Se и CuInSe₂ не содержащие посторонних примесей (органических, неорганических) с хорошей адгезией со стеклоуглеродной подложкой и равномерным размером частиц, равным 80-100 нм для Cu₂Se и ~ 50 нм для CuInSe₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nozic A.J., Williams F. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 397-399.
2. Wang J., Nerron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525-532.
3. Стациук В.Н. Адсорбция и электродные процессы комплексов металлов с гетероциклическими аминами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Алматы, 2005. 45 с.
4. Предп. РК №15424. Электролит для получения CdTe / Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А., Протопопова Г.Д. // БИ. 2005. № 9. 5с.
5. Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А. // Ж. прикл. хим. 2007. Т.80. №1. С.67-71.
6. Hogfeldt E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Inorganic Ligands N.Y. - Oxford: Pergamon Press, 1982. 330 с.
7. Стациук В.Н., Фогель Л.А. // Известия НАН РК (сер. хим.). 2008. №4 . С. 51-53.
8. Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А. // Вестник НАН РК. 2001. №2. С.25-34.
9. Стациук В.Н., Кравцов В.И., Мамбетказиев Е.А. // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 8. С. 1195-1199.
10. Кульба Ф.Я., Макаев Ю.А., Федяев Н.Н. // Ж. неорг. химии. 1972. Т. 12, № 2. С. 361-366.

Резюме

2M NH₄Cl ерітіндісінен алынған шынықеміртегі электродында жүретін Cu₂Se және CuInSe₂ қосылыстарының түзілуінің электродты реакцияларына 2,2'-дипиридиил және 1,10-фенантролин сияқты гетероцикльді аминдердің эсері қарастырылды.

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

Поступила 23.09.2008 г.