На правах рукописи

Малий Любовь Викторовна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Мамаев Анатолий Иванович

Официальные оппоненты:

Руднев Владимир Сергеевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория плазменно-электролитических процессов, заведующий лабораторией

Басалаев Юрий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», кафедра теоретической физики, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится 24 декабря 2018 г. в 16 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, ауд. 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/MaliyLV24122018.html

Автореферат разослан « _____ » ноября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент — Кузнецова Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность выбранной темы исследования обусловлена необходимостью разработки новых подходов к целенаправленному синтезу бинарных соединений и твердых растворов для создания функциональных материалов для различного применения.

Селенид кадмия (CdSe) является важным представителем бинарных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ и находит широкое применение в солнечных элементах и устройствах оптоэлектроники, благодаря фотоэлектрохимическим и фотовольтаическим свойствам, а также высокой светочувствительности в видимом диапазоне света.

В последнее время успешно разрабатываются электрохимические методы синтеза сложных веществ и сплавов путем совместного осаждения их компонентов из растворов. Электрохимическое осаждение выгодно отличается от дорогостоящих методов синтеза из газовой фазы своей доступностью, простотой и широкими возможностями для получения функциональных материалов. Однако в результате падения плотности электрического тока в процессе электролиза электроосаждение полупроводниковых соединений происходит с низкой скоростью. При этом длительное время электролиза не позволяет обеспечить постоянство условий электрохимического осаждения. Сложная взаимосвязь параметров электрохимического осаждения приводит к смещению равновесного потенциала осаждения с возможным изменением механизма реакции в процессе синтеза, что негативно сказывается на качестве осадка. Для улучшения качества осадка синтез проводят при повышенной температуре или подвергают полученный осадок дополнительной обработке, что увеличивает энергозатраты и число стадий подготовки функциональных материалов.

Использование импульсного электрохимического осаждения позволяет получать осадки с улучшенными морфологическими и структурными свойствами за счет увеличения плотности тока, однако для осаждения сплавов и бинарных соединений оно практически не используется, поскольку до настоящего времени мало изучено. Воздействие короткими (10^{-4}–10^{-5} с) высоковольтными (10^{2} В) импульсами поляризующего напряжения на границу раздела фаз электрод – раствор создает нестационарные высокоэнергетические условия, которые позволяют значительно увеличить скорость осаждения и получать качественные осадки веществ при обычных внешних условиях без дополнительной обработки. В условиях высоковольтного импульсного воздействия термодинамические и электрохимические равновесные потенциалы становятся неприменимыми для описания протекающих электрохимических процессов. В этой связи для разработки метода важной задачей является описание процессов массопереноса в приэлектродном пространстве, поскольку они определяют протекающий электрический ток и, следовательно, скорость осаждения вещества.

Степень разработанности темы исследования. Возможности получения бинарных полупроводниковых соединений, в т. ч. CdSe, электрохимическим соосаждением компонентов исследуются последние несколько десятилетий и изложены в большом количестве источников. Тем не менее, в настоящее время получают развитие новые подходы к электрохимическому синтезу полупроводниковых веществ. Предложенные в литературе методы электрохимического осаждения CdSe касаются процессов, происходящих в области равновесного потенциала осаждения и при относительно длинных (до нескольких секунд) импульсах напряжения или тока в случае импульсного режима. В последние годы для получения новых материалов получает распространение метод высоковольтного импульсного воздействия на электрохимическую систему электродов в растворе. Такое воздействие широко известно для проведения анодных процессов – микродугового оксидирования металлов и сплавов. В то же время воздействие высоковольтными импульсами при катодном осаждении веществ и сплавов в растворах электролитов является новой, малоизученной и неразработанной областью электрохимии. Также, мало литературы, касающейся теоретического описания процессов массопереноса в подобных условиях.

Таким образом, исследования в области физико-химических процессов при высоковольтном импульсном воздействии являются перспективными с точки зрения разработки нового метода высокоэнергетического синтеза полупроводниковых соединений для создания функциональных материалов. Для разработки импульсного высоковольтного метода катодного осаждения CdSe в данной работе предложен подход к теоретическому описанию происходящих в растворе на поверхности электрода физико-химических процессов и изучено влияние параметров высоковольтного импульсного осаждения на структурные и оптические свойства получаемых осадков CdSe.

Целью данной работы является разработка комплексного подхода к описанию нестационарных физико-химических процессов в приэлектродном слое и синтез CdSe высоковольтным импульсным методом.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить возможные реакции и физико-химические процессы при потенциостатическом и импульсном высоковольтном осаждении бинарных полупроводниковых соединений на примере CdSe в условиях стационарной и нестационарной диффузии.

2. Разработать математические модели, описывающие потоки компонентов и энергетическое распределение в приэлектродном слое электролита в нестационарных условиях при импульсном высоковольтном синтезе бинарных полупроводниковых соединений.

3. Изучить влияние электрохимических параметров осаждения на свойства получаемых материалов и выбрать условия потенциостатического и импульсного высоковольтного синтеза CdSe на металлических подложках (Ti, Cu).

4. Провести синтез CdSe высоковольтным импульсным методом и изучить структурные и оптические свойства.

5. Провести осаждение наночастиц CdSe на Ti электрод, покрытый слоем макропористого TiO_2, импульсным высоковольтным методом для получения гетерогенного материла TiO_2/CdSe.

Научная новизна исследования. Впервые разработан комплексный подход к описанию электрохимических процессов, происходящих в приэлектродном слое раствора при катодном осаждении бинарного полупроводникового соединения в условиях нестационарной диффузии под действием импульсного высоковольтного напряжения при помощи математических моделей на основании решения диффузионного уравнения.

Впервые проведен синтез нанокристаллического стехиометрического CdSe высоковольтным импульсным осаждением из водных растворов серной кислоты на подложки из меди, титана и титана, покрытого слоем макропористого диоксида титана, при обычных внешних условиях. Установлено, что увеличение длительности импульса напряжения приводит к увеличению ширины запрещенной зоны CdSe. Определены условия, при которых стехиометрия осадка бинарного соединения определяется молярным соотношением осаждаемых компонентов в исходном растворе электролита.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в разработке математического подхода для описания процессов массопереноса, происходящих в условиях нестационарной диффузии при импульсном высоковольтном синтезе бинарных полупроводниковых соединений из раствора, позволяющего рассчитать энергетические потоки и границы зоны электрохимической реакции на границе катод – раствор в зависимости от концентрации исходных веществ и длительности импульса.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке способа электрохимического осаждения под действием высоковольтных импульсов для целенаправленного синтеза низкоразмерных структур на основе бинарных полупроводниковых соединений для создания функциональных материалов. Показана возможность применения метода для высоковольтного синтеза микро- и наночастиц CdSe на металлических подложках, а также на металлических подложках, покрытых пористыми оксидированными слоями. Предложенный метод отличается высокой скоростью осаждения равномерных по составу и строению осадков бинарных соединений с улучшенными морфологическими и структурными свойствами. Использование импульсного высоковольтного метода осаждения позволяет решить важные практические проблемы электрохимического синтеза полупроводников: 1) значительно снизить время осаждения; 2) на порядок уменьшить концентрацию используемых растворов; 3) упростить контроль стехиометрии осаждаемого бинарного соединения.

Методология и методы исследования. Для описания процессов массопереноса в условиях высоковольтного синтеза в работе используется

математическое моделирование концентрационного распределения в приэлектродном слое, основанное на решении уравнения нестационарной диффузии. Для синтеза образцов CdSe используется метод электрохимического соосаждения иона металла и компонента – неметалла на металлическую подложку – электрод в растворе электролита. В работе используются два метода электроосаждения: потенциостатическое и импульсное высоковольтное. Методы исследования получаемых осадков CdSe включают: исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии, исследование фазового состава и установление параметров решетки и размера зерна рентгенофазовым анализом, исследование локального химического состава для определения стехиометрии бинарного соединения энергодисперсионным анализом, исследование оптических свойств и определение ширины запрещенной зоны методом оптической спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Нестационарные физико-химические процессы в приэлектродном слое, протекающие при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe.
2. Математические модели нестационарной диффузии в приэлектродном слое при высоковольтном импульсном синтезе бинарного соединения CdSe.
3. Способ и условия высоковольтного импульсного синтеза CdSe (потенциал осаждения, длительность импульса напряжения и паузы, время осаждения) на подложках Cu, Ti и TiO_2.
4. Влияние длительности и частоты импульса напряжения на свойства осадков CdSe.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, проведении термодинамических расчетов и математического моделирования, выборе методик и проведения синтеза образцов CdSe потенциостатическим и импульсным высоковольтным осаждением, проведении исследований электрохимическими и спектроскопическими методами, участии в постановке цели и задач, обсуждении результатов исследований и формулировании выводов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается тем, что они основаны на фундаментальных представлениях химической науки, теоретических расчетах и комплексе современных взаимодополняющих физико-химических методов исследований, использованием современной аппаратуры для измерений и математических методов моделирования.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях, таких как 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Лиссабон, Португалия, 2012); «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, Россия, 2012); Международная молодежная конференция «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (Новосибирск, Россия, 2012); IX, X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия

и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2012, 2013); 14th European Conference on Solid State Chemistry (Бордо, Франция, 2013); XVII Euroanalysis (Варшава, Польша, 2013); V Всероссийская конференция по наноматериалам (Звенигород, Россия, 2013).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ (1 статья в иностранном журнале и 1 статья в журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 2 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science, 9 материалов конференций и тезисов докладов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы из 134 наименований. Объем диссертации составляет 120 страниц, включая 29 рисунков, 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная и практическая новизна, а также значимость работы, изложены защищаемые положения.

В первой главе проведен анализ современного состояния исследований в области разработки методик и изучения механизма электрохимического синтеза CdSe из раствора. Приведены механизмы образования CdSe в различных условиях и данные о влиянии некоторых параметров эксперимента на структурные и оптические свойства получаемых образцов. Показана перспективность разработки метода электрохимического осаждения веществ под воздействием коротких импульсов высокого напряжения.

Во второй главе представлена теоретическая часть работы.

Для разработки метода высокоэнергетического электрохимического синтеза бинарного соединения CdSe теоретически рассмотрены физико-химические процессы, протекающие в приэлектродном слое при потенциостатическом и высоковольтном импульсном осаждении CdSe в кислой среде.

Термодинамика электрохимического синтеза CdSe

Электрохимическое осаждение CdSe в водном растворе в кислой среде может быть описано следующей общей реакцией:

$$Cd^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} \rightarrow CdSe + 3H_2O$$

С термодинамической точки зрения электрохимическое соосаждение кадмия и селена в растворе возможно за счет вклада энергии Гиббса образования ΔG бинарного соединения CdSe; при этом происходит смещение равновесного потенциала осаждения, и осаждение CdSe происходит при более положительном потенциале, чем равновесный потенциал восстановления Cd^{2+}/Cd^0.

В табл. 1 приведены уравнения равновесных потенциалов E для возможных реакций разрушения/образования CdSe в водном растворе в отсутствие каких-либо

окислителей, восстановителей и комплексообразующих добавок, рассчитанные по уравнению Нернста для определенной концентрации растворимых частиц:

$$E = E^{\circ}_{\text{равн.}} + \frac{0{,}059}{z} lg \frac{[\text{Ox}]^{a}}{[\text{Red}]^{b}}, \qquad E^{\circ}_{\text{равн.}} = -\frac{\Delta G_{\text{р-ции}}}{zF},$$

где z – число электронов, участвующих в процессе осаждения; F – постоянная Фарадея; $\Delta G^{\circ}_{\text{р-ции}}$ – изменение стандартной энергии Гиббса электрохимической реакции; [Ox], [Red] – равновесные концентрации окисленных и восстановленных форм соответственно; a, b – коэффициенты перед соответствующими окисленными и восстановленными формами частиц в уравнении реакции.

Таблица 1 – Стандартные электродные потенциалы реакций в системе Cd – Se – H_2O при 25 ºС

№	pH	Потенциалопределяющая реакция	Уравнение
1	0÷2,9	$Cd^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 3H_2O$	$E = 0{,}46 + 0{,}01\,\text{lg}[Cd^{2+}] - 0{,}04\text{pH}$
2	2,9÷8,4	$Cd^{2+} + HSeO_3^- + 5H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 3H_2O$	$E = 0{,}45 + 0{,}01\,\text{lg}[Cd^{2+}] + 0{,}01\text{lg}[HSeO_3^-] - 0{,}05\text{pH}$
3	7,0÷8,4	$Cd(OH)_2 + HSeO_3^- + 7H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 5H_2O$	$E = 0{,}65 + 0{,}01\text{lg}[HSeO_3^-] - 0{,}07\text{pH}$
4	8,4÷14	$Cd(OH)_2 + SeO_3^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = CdSe + 5H_2O$	$E = 0{,}66 + 0{,}01\text{lg}[SeO_3^{2-}] - 0{,}08\text{pH}$
5	0÷4	$CdSe + 2H^+ + 2\bar{e} = Cd + H_2Se$	$E = -0{,}85 - 0{,}06\text{pH}$
6	4 ÷14	$CdSe + H^+ + 2\bar{e} = Cd + HSe^-$	$E = -0{,}82 - 0{,}03\,\text{lg}[HSe^-] - 0{,}03\text{pH}$
7	–	$Cd^{2+} + Se + 2\bar{e} = CdSe$	$E = 0{,}33 + 0{,}03\text{lg}[Cd^{2+}]$

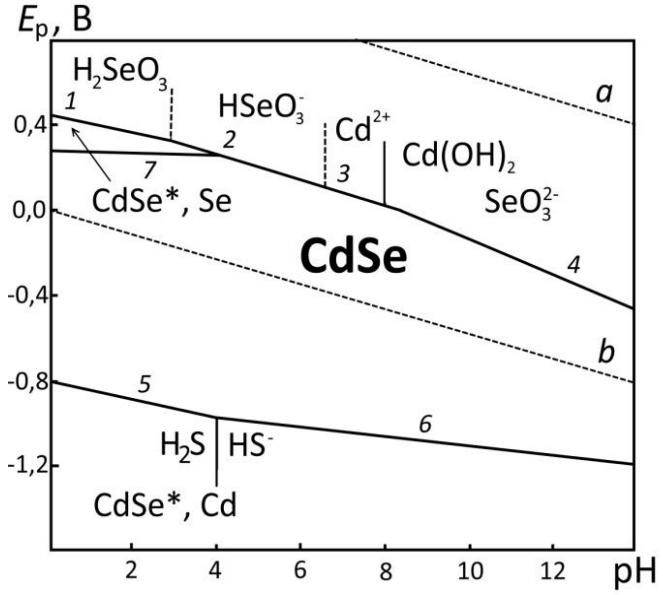


Рисунок 1 – Диаграмма $E_р$ – pH термодинамического равновесия в системе CdSe – H_2O. Концентрация растворимых частиц равна 0,03 М; область внутри линий a и b – область стабильного существования H_2O

Графическое изображение зависимости равновесного потенциала от pH водного раствора (рис. 1) показывает, что CdSe термодинамически устойчив во всем диапазоне значений pH (внутри области, ограниченной линиями 2, 3, 4, 5, 6 и 7), однако в узком диапазоне потенциалов. Термодинамический расчет объясняет образование элементарного селена, что часто происходит при синтезе CdSe из раствора различными методами. Полученные данные позволили выбрать предварительные условия для получения чистого осадка CdSe.

Физико-химические процессы, происходящие на границе электрода при воздействии короткими высоковольтными импульсами

Концентрационные изменения, происходящие в прикатодной области, оказывают влияние на локальную плотность тока, которая, в свою очередь,

определяет скорость осаждения, равномерность роста, толщину, морфологию и другие свойства осадка.

Наложение коротких высоковольтных импульсов на электродную систему в процессе электролиза приводит к высокоэнергетическому воздействию на границу раздела фаз катод – электролит. Высокое напряжение обеспечивает диффузионный контроль электрохимической реакции вследствие увеличения скорости переноса электронов и медленной диффузии реагирующих частиц из глубины раствора к поверхности электрода, в результате чего формируется барьерный слой – приэлектродный слой с пониженной электропроводностью и большим падением напряжения. Малая длительность высоковольтного воздействия порядка 100–1000 мкс, вызывающая установление концентрационных изменений внутри диффузионного слоя Нернста, способствует увеличению удельной энергии барьерного слоя, сосредоточенной в единице объема.

За короткое время высоковольтного воздействия диффузионный ток не достигает своего предельного значения, поэтому электрохимические процессы являются нестационарными, и потоки веществ в этих условиях отличаются от потоков при непрерывающемся токе в условиях небольших поляризующих перенапряжений. Для описания таких неравновесных процессов термодинамические и электрохимические равновесные потенциалы становятся неприменимы, поэтому для этой цели в данной работе используется математическое моделирование.

Математическое моделирование физико-химических процессов при высоковольтном импульсном осаждении CdSe

Процессы массопереноса в приэлектродном слое при наложении высоковольтных импульсов теоретически смоделированы на основе решения уравнения нестационарной диффузии:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2},$$

где $c(x, t)$ – концентрационное распределение компонентов в приэлектродном слое x в течение импульса t и D – коэффициент диффузии. Выбор начальных и граничных условий обусловлен высокой скоростью протекания электрохимической реакции под действием высокого напряжения и медленной диффузией компонентов к поверхности катода в тонком слое, что приводит к нулевой поверхностной концентрации:

$$c(0, t) = 0$$
$$c(\infty, t) = C_0$$
$$c(0, 0) = C_0.$$

Распределение концентрации, плотности тока и энергии в приэлектродном слое. Решением уравнения нестационарной диффузии является концентрационное распределение компонентов бинарного соединения в приэлектродном слое во времени:

$$c(x,\ t) = C_0 \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

где erf(x) – функция ошибок Гаусса.

Из графика (рис. 2) видно, что за время длительности импульса до 1000 мкс толщина слоя концентрационных изменений составляет около 5 мкм и не выходит за границу гидродинамического слоя (0,03 см), что исключает вклад конвективной диффузии в процессы массопереноса в приэлектродном слое. Влияние длительности импульса напряжения на толщину слоя концентрационных изменений в приэлектродном слое электролита показано в табл. 2.

Таблица 2 – Рассчитанная толщина диффузионного слоя при высоковольтном импульсном воздействии в зависимости от длительности импульса

Длительность импульса, мкс	1	50	100	200	500	1000
Диффузионный слой, мкм	0,13	0,8	1,5	2	3	5

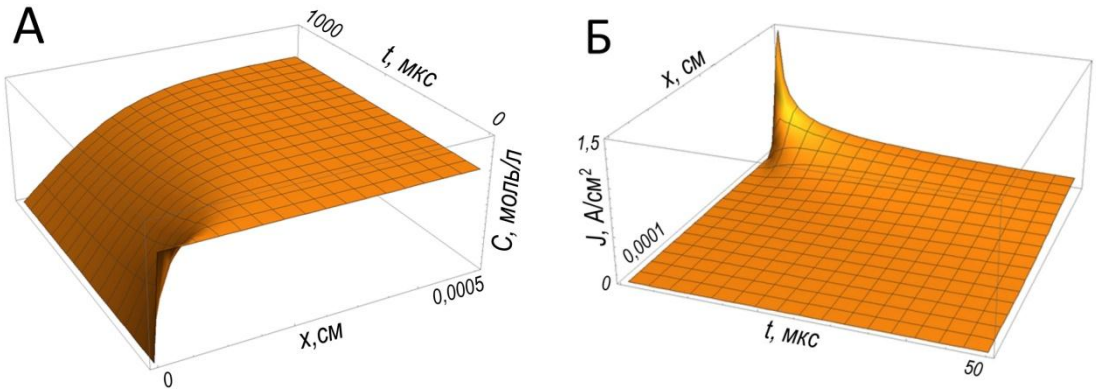


Рисунок 2 – Распределение концентраций Cd^{2+} или H_2SeO_3 (а) и плотности тока (б) в приэлектродном слое за время от 0,5 мкс до 1000 мкс; C_0 = 0,003 М

Таким образом, в процессе высоковольтного импульсного воздействия доставка компонентов к поверхности катода осуществляется диффузией и миграцией. При этом в расчетах миграционная составляющая учитывается использованием эффективного коэффициента диффузии $D = 10^{-5}$ см^2·с$^{-1}$.

Плотность тока в приэлектродном слое определяется потоком заряженных частиц, т. е. ионами Cd^{2+}:

$$J = -10^{-3}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}zFC_0e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

где 10^{-3} – множитель для выражения концентрации в моль·см$^{-3}$. Графическое решение уравнения (рис. 2б) показывает влияние градиента концентрации в приэлектродном слое на локальную плотность тока ионов Cd^{2+} под действием высокого напряжения.

Потоки энергии, устанавливающиеся в приэлектродном слое во время наложения импульса высокого напряжения, а также границу зоны образования CdSe можно оценить, рассчитав мгновенную мощность P по уравнению:

$$P = J^2R = \left(-10^{-3}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}zFC_0e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\right)^2 \times \frac{10^3}{\lambda C_0\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)} = \frac{10^{-3}C_0D\left(zFe^{-\frac{x^2}{4Dt}}\right)^2}{\lambda\pi t\ \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)},$$

где λ – подвижность ионов Cd^{2+}.

Из уравнения видно, что экспериментальными параметрами, влияющими на величину выделяющейся энергии, являются исходная концентрация заряженных частиц и длительность импульса. Таким образом, концентрационные изменения Cd^{2+} в приэлектродной области оказывают влияние на морфологию получаемого осадка через вклад в энергетическое состояние поверхности электрода. Распределение мгновенной мощности по толщине приэлектродного слоя во времени показано на рис. 3.

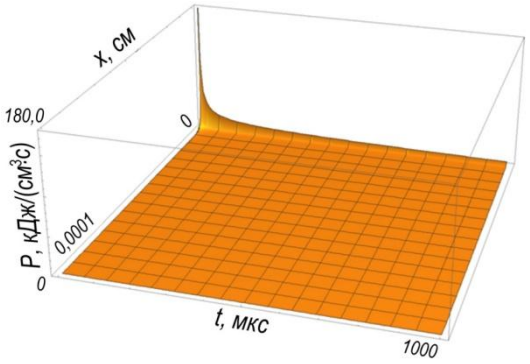


Рисунок 3 – Распределение мгновенной мощности в приэлектродном слое за время от 0,5 мкс до 1000 мкс; C_0 = 0,003 М

Граница зоны образования CdSe оценена сравнением выделяемой за один импульс на определенном расстоянии от поверхности электрода энергии, отнесенной к 1 молю вещества, с энергией связи Cd–Se, равной 310-340 кДж·моль$^{-1}$ [1]:

$$E = \frac{\int_0^{t_1} P dt}{\int_0^{t_1} J dt} Fz$$

В табл. 3 представлены расстояния от катода при различных длительностях импульса, на которых выделяется энергия, близкая по значению энергии связи Cd–Se.

Таблица 3 – Рассчитанные значения границы зоны образования CdSe в зависимости от длительности импульса напряжения

Длительность импульса, мкс	1	10	50	200	500	1000
Расстояние от катода, мкм	0,166	0,48	1,0	1,9	2,8	3,0

В **третьей главе** описана методическая часть работы. Изложены методики электрохимического синтеза CdSe на металлических подложках в растворе H_2SO_4 в стационарных и нестационарных условиях. Осаждение проводили в неперемешиваемом растворе без предварительного удаления кислорода. В стационарных условиях CdSe получали осаждением из раствора, содержащего 0,1 М H_2SO_4, 0,03 М $CdSO_4$ и 0,0003 М H_2SeO_3, при постоянном потенциале –450 мВ (отн. $Ag/AgCl_{(1M\,KCl)}$) на Ti и –(450–550) мВ на Cu в течение 5–7 часов. Осаждение в нестационарных условиях проводили при –100 и –300 В, при частоте напряжения 2, 50 и 100 Гц, при длительности импульса напряжения от 1 до 1000 мкс из раствора, содержащего 0,01 М H_2SO_4, 0,003 М $CdSO_4$ и от 0,0006 до 0,003 М H_2SeO_3, на подложках Ti, Cu и TiO_2. Время синтеза выбиралось таким, чтобы для всех образцов количество электричества, пропускаемое через электрохимическую ячейку, было одинаковым. Перед осаждением Cu подложку подвергали химическому травлению смесью концентрированных кислот HNO_3 + H_3PO_4 + CH_3COOH в соотношении 1:1:1, Ti электрод обрабатывали разбавленной 1:4 плавиковой кислотой.

Описаны физико-химические методы исследования полученных образцов.

В **четвертой главе** представлены и проанализированы экспериментальные данные, полученные в ходе электрохимического синтеза CdSe в стационарных условиях при потенциостатическом осаждении и в нестационарных условиях при высоковольтном импульсном осаждении, приведены результаты исследования структуры, состава и оптических свойств полученных материалов.

Электрохимический синтез CdSe в стационарных условиях

При совместном присутствии компонентов Cd^{2+} и H_2SeO_3 в растворе H_2SO_4 на циклической вольтамперной (ЦВА) кривой между потенциалами восстановления селена и кадмия появляется новый пик, который относим образованию новой фазы CdSe (рис. 4). На обратном ходе кривой присутствует соответствующий пик анодного растворения новой фазы. На ЦВА-кривой видно, что образование CdSe протекает согласно предложенным в литературе основным двум механизмам в зависимости от области потенциалов: через образование Se^0 и прямое восстановление до Se^{2-} через шестиэлектронный перенос (табл. 4).

Исследование зависимости тока пика CdSe от скорости развертки потенциала (здесь не приведено) показало, что соосаждение компонентов происходит при диффузионном контроле H_2SeO_3; из области диффузионного тока H_2SeO_3 был выбран потенциал для потенциостатического осаждения CdSe. Для получения стехиометрического соединения CdSe осаждение проводили в присутствии 100-кратного избытка ионов Cd^{2+}.

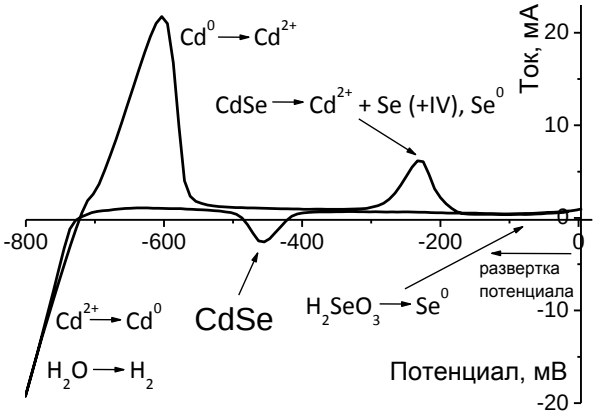


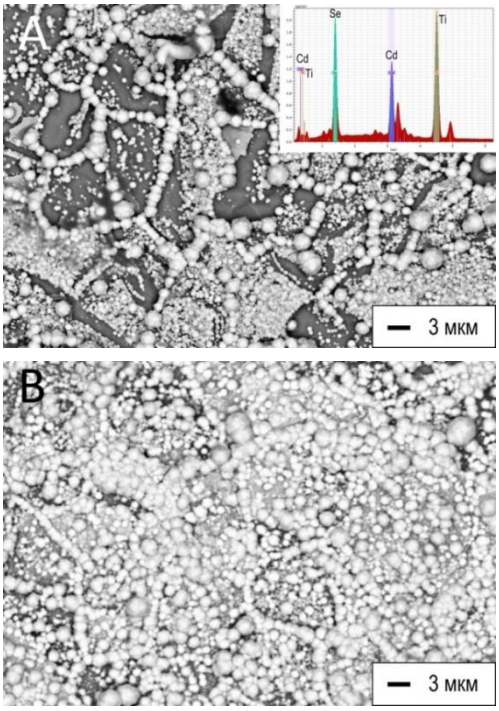
Рисунок 4 – ЦВА 0,01 М Cd^{2+} и 0,0001 М H_2SeO_3 в 0,1 М H_2SO_4 на Cu электроде; v = 25 мВ/с

Электроосаждение бинарного полупроводникового соединения CdSe при постоянном потенциале в области небольших поляризующих перенапряжениях характеризуется низкой скоростью осаждения и прекращением роста осадка вследствие падения тока из-за увеличения толщины слоя концентрационного изменения и уменьшения градиента концентрации.

Таблица 4 – Реакции образования CdSe в зависимости от потенциала (на Ti, Cu)

Общая реакция:
$Cd^{2+} + H_2SeO_3 + 4H^+ + 6\bar{e} \rightarrow CdSe + 3H_2O$
при E > 400 мВ
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow$ **Se** $+ 3H_2O$
Se $+ Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow$ **CdSe**
при E > 650 мВ
$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow H_2Se + 3H_2O$
$H_2Se + Cd^{2+} \rightarrow$ **CdSe** $+ 2H^+$
образование избытка Se:
$H_2Se + H_2SeO_3 \rightarrow 3$**Se** $+ 3H_2O$

Полученный осадок не является сплошным и представляет собой крупные сферические частицы, неравномерно распределенные по поверхности Ti подложки (рис. 5а). Рост кристаллитов происходит, главным образом, вдоль граней химически травленной поверхности Ti.



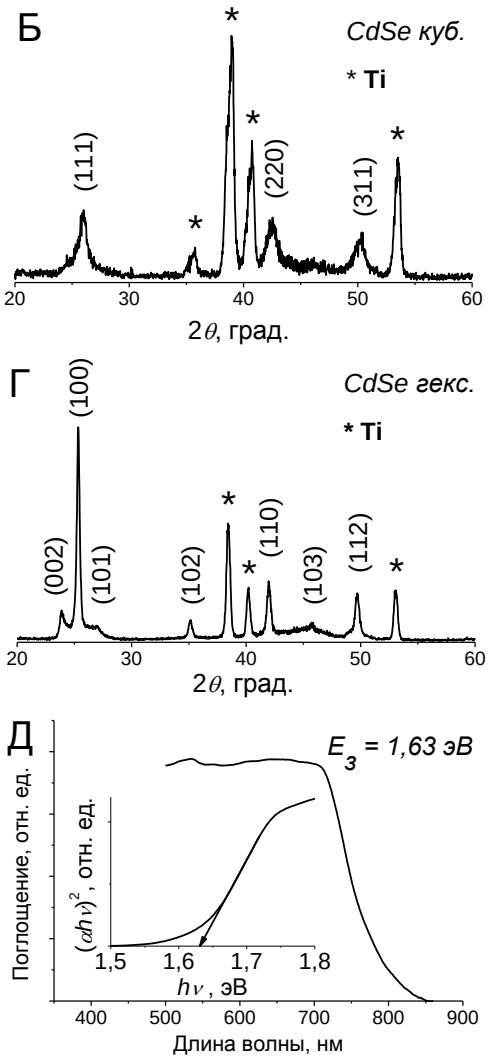


Рисунок 5 – РЭМ-изображения поверхности CdSe, полученного осаждением при E = –450 мВ на Ti: после осаждения (вставка – энергодисперсионный спектр) (а), после обжига (в); ренгенограмма образца после осаждения (б), после обжига (г); спектр поглощения CdSe после обжига (д); состав электролита: 0,1 М H_2SO_4, 0,03 М Cd^{2+}, 0,0003 М H_2SeO_3

Методом рентгенофазового анализа (РФА) подтверждено образование химического соединения CdSe (рис. 5б) в результате совместного осаждения Cd и Se. Осадок является поликристаллическим с кубической решеткой и преимущественным ростом вдоль грани (111). Уширение дифракционных максимумов указывает на малый размер кристаллитов и на возможное наличие аморфной фазы CdSe. Средний размер кристаллита, рассчитанный для грани (111) составляет 10 нм. По данным локального элементного анализа атомное процентное соотношение Cd:Se в осадке близко к стехиометрическому и составляет 52:48. Стехиометрическое соотношение Cd и Se в осадке вместе с отсутствием дифракционных максимумов оксидов указывает на отсутствие значительного влияния кислорода, присутствующего в электролите и воздухе, на состав осадка.

После обжига при температуре 450 ºС происходит переход кубической кристаллической решетки в более устойчивую гексагональную с преимущественным ростом вдоль грани (002) (рис. 5г). Интенсивные узкие дифракционные максимумы указывают на увеличение размера кристаллитов, которое может быть связано с агрегацией более мелких структур в результате обжига. Средний размер кристаллита, рассчитанный для грани (002), составляет 31 нм. Осадок имеет более плотное строение (рис. 5в). Атомное процентное соотношение Cd:Se в полученном осадке также составляет 52:48. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная по краю

собственного оптического поглощения (рис. 5д), полученного образца после обжига составила 1,63 эВ.

Высоковольтный импульсный синтез CdSe

Увеличить и поддерживать ток и, следовательно, скорость осаждения вещества, на высоком уровне позволяет импульсный режим подачи напряжения за счет сокращения времени воздействия. При периодическом выключении напряжения происходит разрядка приэлектродного слоя, что облегчает доставку ионов к поверхности электрода, и увеличение количества центров роста кристаллитов, в результате чего осадки получаются более равномерными.

Исследования морфологии и строения полученных осадков CdSe сначала проводили после 1 ч осаждения при –300 В и частоте 2 Гц (общее время воздействия высокого напряжения 0,36 с) из электролита с молярным соотношением Cd:Se 1:1.

При высокоэнергетическом воздействии электроосаждение на поверхности Ti электрода происходит неравномерно: вдоль границ зерен образуются «островки» осадка разного размера от 15 до 50 мкм в диаметре, состоящие из многочисленных низкоразмерных структур, содержащие кубическую кристаллическую фазу CdSe (рис. 6). Морфология осадка, а также локальный элементный анализ и РФА указывают на низкую степень кристалличности CdSe и на наличие элементарного селена в осадке.

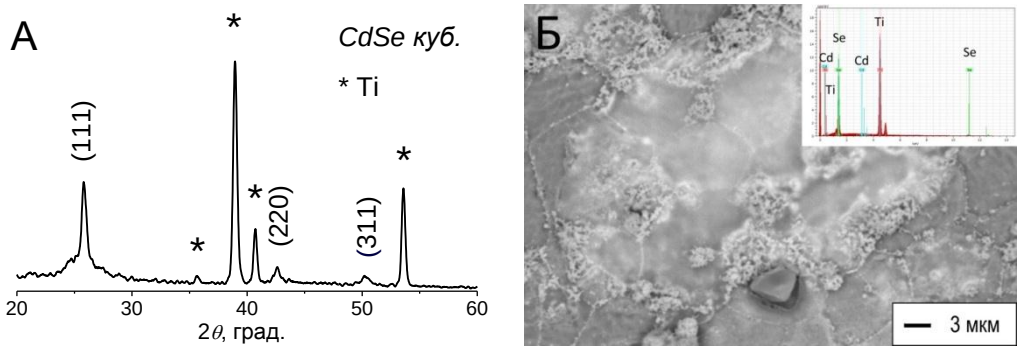


Рисунок 6 – Дифрактограмма (а) и РЭМ поверхности (вставка – энергодисперсионный спектр) (б) образца CdSe, после 1 ч осаждения из раствора Cd:Se 1:1 на Ti при –300 В, 2 Гц, 50 мкс; состав электролита: 0,01 М H_2SO_4, 0,003 М Cd^{2+}, 0,003 М H_2SeO_3

Осадки CdSe, полученные через 7 ч осаждения из растворов с молярным соотношением Cd:Se 1:1 (осадок 1-1) и 5:1 (осадок 5-1), значительно отличаются морфологией поверхности. Осадок 1-1 (рис. 7а) имеет неравномерное строение, не является сплошным, состоит из нерегулярных «островковых» образований с сильно разветвленной дендритной структурой. После обжига, вследствие удаления фазы элементарного селена, соотношение элементов Cd:Se становится близко к 1, а также происходит изменение кубической кристаллической решетки на гексагональную.

Осадок 5-1 представляет собой равномерную непрерывную плотную тонкую пленку с хорошей адгезией к материалу подложки, состоящую из сферических структур размером 400–600 нм с четкими границами (рис. 7б). Мелкозернистая структура осадка указывает на образование множественных центров нуклеации и одностадийный рост кристаллитов. Рост осадка происходит, по-видимому, по механизму 3D роста.

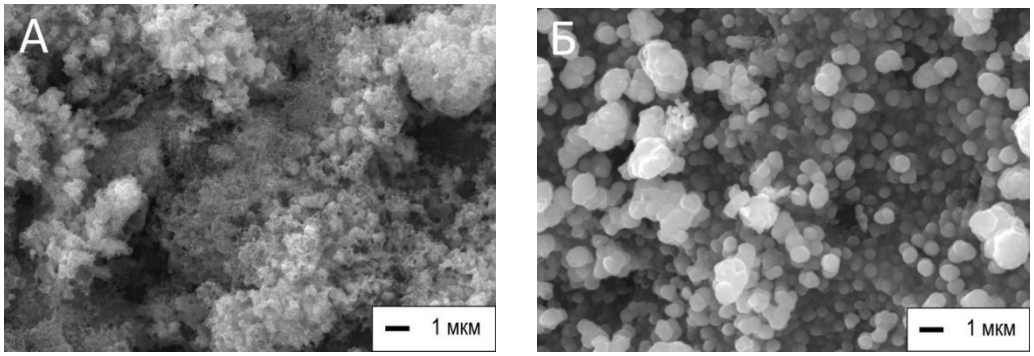


Рисунок 7 – РЭМ-изображения поверхности образцов CdSe после обжига, осажденных на Ti при –300 В, 2 Гц, 50 мкс из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б)

Наличие кристаллической фазы CdSe в осадках доказано методами РФА (рис. 8) и спектроскопии комбинационного рассеяния (здесь не представлено). Средний размер кристаллита, рассчитанный по данным РФА для наиболее интенсивного максимума (110), составляет 23 и 13 нм соответственно для образцов 1-1 и 5-1. Как и в случае осадков, полученных потенциостатическим осаждением, на рентгенограммах отсутствуют рефлексы элементарных фаз и оксидов.

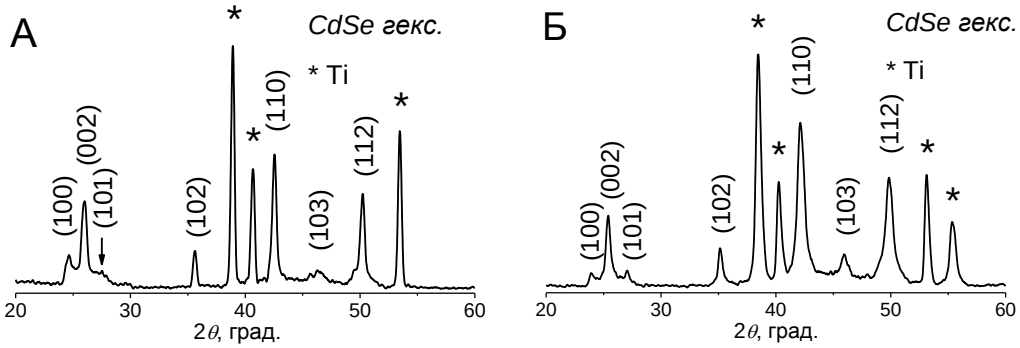


Рисунок 8 – Рентгенограммы образцов CdSe после обжига, осажденных на Ti при –300 В, 2 Гц, 50 мкс из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б)

Край полосы поглощения спектров образцов CdSe 1-1 и 5-1 смещен в длинноволновую область (рис. 9), характер зависимости $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ (вставки на рис. 9) указывает на прямой разрешенный электронный переход в полученных образцах. Рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет 1,64 эВ, что, как и в случае осадков, полученных потенциостатическим осаждением, на 0,1 эВ меньше табличного значения. Это может быть связано с размытием границы энергетической зоны, вызванным дефектной структурой получаемого осадка CdSe.

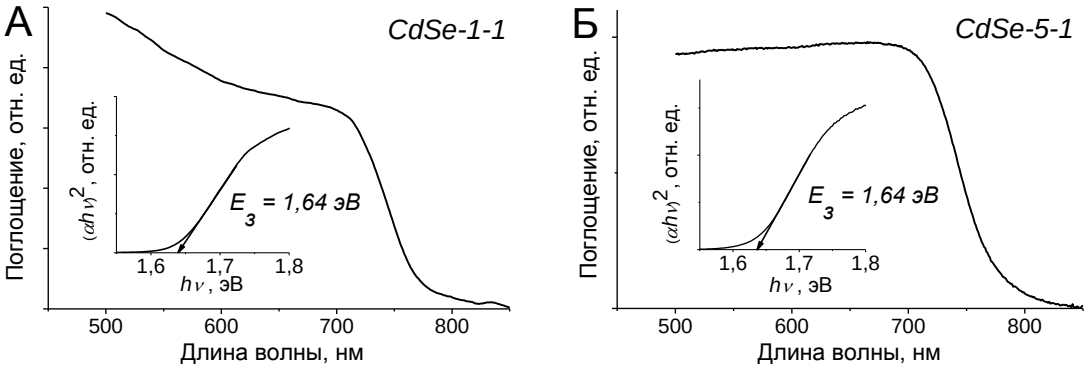


Рисунок 9 – Спектры поглощения и графики зависимости $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ (на вставке) образцов CdSe на Ti подложке, осажденных при −300 В, длительности импульса 50 мкс, частоте 2 Гц из раствора 1:1 (а) и 5:1 (б), после отжига

Исследование состава и строения показало, что длительные паузы после кратковременного высоковольтного воздействия приводят к значительному вкладу неэлектрохимических процессов, которые негативно сказываются на строении и стехиометрии осадка бинарного соединения. Во время паузы может происходить осаждение CdSe и Se по химическим реакциям, при этом возникают стационарные диффузионные потоки компонентов к поверхности электрода, которые со временем начинают отличаться друг от друга, и появляется тенденция к преимущественному осаждению селена, как при потенциостатическом осаждении, что наблюдается при осаждении из раствора 1:1. Тогда для осаждения стехиометрического бинарного соединения CdSe требуется избыток ионов Cd^{2+}, однако значительно меньший (раствор 5:1), чем для потенциостатического осаждения в области равновесного потенциала.

При частоте импульса высоковольтного напряжения более 30 Гц паузы между импульсами становятся достаточно короткими, и потоки компонентов примерно уравнены как во время импульса, так и во время паузы. В этом случае атомное процентное содержание компонентов (стехиометрия) получаемого бинарного соединения определяется их молярным соотношением в исходном электролите. Далее, для контроля стехиометрии осадков CdSe высоковольтный импульсный синтез проводили при частотах напряжения 50 и 100 Гц.

Влияние соотношения Cd:Se в исходном электролите. Диффузионно-миграционная кинетика в тонком приэлектродном слое и уравнивание концентрационных потоков предполагает выравнивание исходных концентраций компонентов для соосаждения элементов в стехиометричном соотношении.

Для исследования влияния молярного соотношения Cd:Se в исходном растворе на элементное содержание Cd и Se в осадке были получены образцы CdSe на подложках из Ti и Cu из растворов с различным содержанием H_2SeO_3. Результаты локального элементного анализа полученных образцов представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Влияние молярного соотношения $[Cd^{2+}]:[H_2SeO_3]$ в исходном растворе на содержание Cd и Se в осадках, полученных на Cu и Ti подложках при длительности импульса 500 мкс

В растворе		В осадке			
$[Cd^{2+}]:[H_2SeO_3]$, М	Cd:Se	Cu		Ti	
		Cd:Se, ат. %	Cd:Se	Cd:Se, ат. %	Cd:Se
0,003 : 0,003	1:1	51:49	1:1	50:50	1:1
0,003 : 0,0012	2,5:1	67:33	2:1	71:29	2,4:1
0,003 : 0,0006	5:1	83:17	4,9:1	–	–

Из таблицы видно, что соотношение элементов в осадке задается молярным соотношением компонентов в исходном растворе. Установленная зависимость упрощает контроль процентного содержания компонентов бинарного соединения в осадке.

В осадках с избытком кадмия (рис. 10, 11) происходит изменение сферической формы частиц на дендритную. На рентгенограмме появляется рефлекс фазы металлического Cd (рис. 10а), при этом отсутствуют дифракционные максимумы оксидов или других соединений кадмия, кроме CdSe.

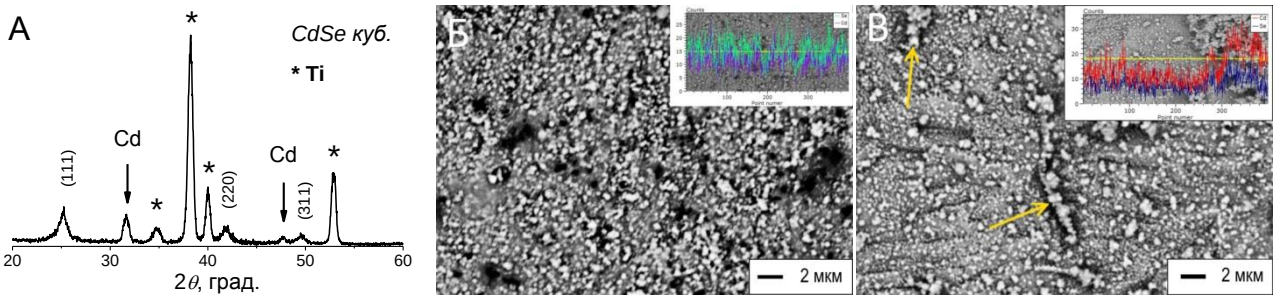


Рисунок 10 – Дифрактограмма образца CdSe, осажденного на Ti при −300 В, 50 Гц, 500 мкс из раствора 2,5:1 (а) и РЭМ осадка CdSe, полученного на Ti из раствора 1:1 (б), 2,5:1 (в); на вставках – количественное распределение элементов Cd и Se по линии

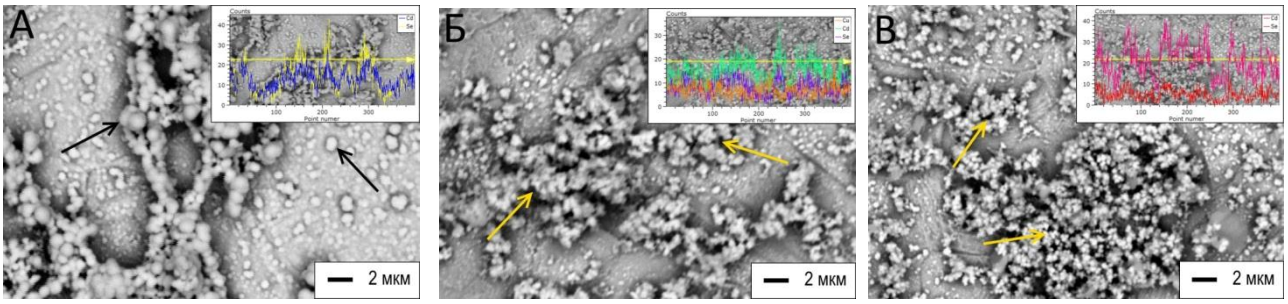


Рисунок 11 – РЭМ поверхности осадка CdSe, полученного на Cu при −300 В, 50 Гц, 500 мкс из раствора 1:1 (а), 2,5:1 (б) и 5:1 (в); на вставках – количественное распределение элементов Cd и Se по линии

Влияние длительности импульса. Длительность импульса напряжения оказывает влияние на скорость осаждения и массу осадка через влияние на градиент концентрации и локальную плотность тока в приэлектродном слое.

Экспериментально показано влияние длительности импульса на морфологию поверхности осадков CdSe, полученных высоковольтным импульсным осаждением на Ti и Cu. Независимо от длительности импульса напряжения все осадки имеют развитую поверхность, состоят из зерен с четкими границами (рис. 12, 13). С увеличением длительности импульса осадки становятся более равномерными, компактными, плотными и полностью закрывают подложку, происходит уменьшение размера поверхностных структур вследствие увеличения числа центров зародышеобразования и роста кристаллитов, улучшается сцепление с подложкой. Осадки формируются в виде непрерывных и более структурированных тонких слоев. Осадки имеют кубическую кристаллическую структуру. Увеличение длительности импульса от 10 до 500 мкс вызывает смещение края оптического поглощения в УФ-область (рис. 14), т. е. увеличение ширины запрещенной (табл. 6).

Таблица 6 – Стехиометрия и ширина запрещенной зоны осадков CdSe, полученных импульсным высоковольтным осаждением на Ti в зависимости от длительности импульса напряжения

Длительность импульса, мкс	Cd:Se	$E_з$, эВ
1000	*48:52*	*1,66*
500	50:50	1,71
200	50:50	1,67
50	49:51	1,64
10	50:50	1,61

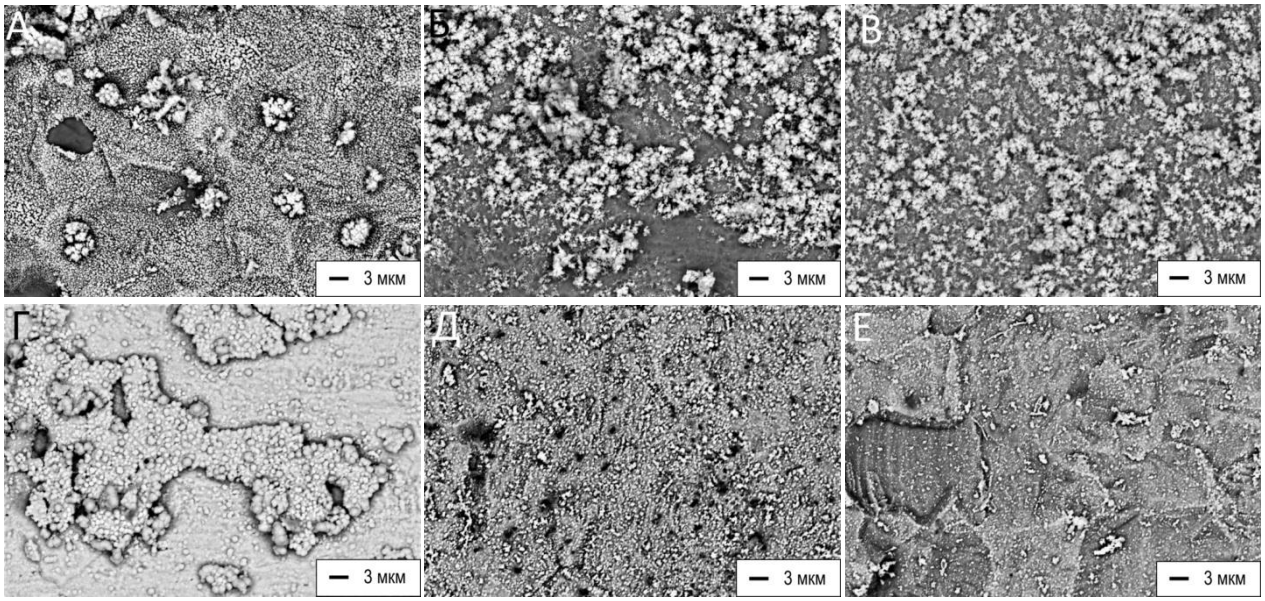


Рисунок 12 – РЭМ поверхности образцов CdSe, осажденных на Ti при длительности импульса 1 мкс (а), 10 мкс (б), 50 мкс (в), 200 мкс (г), 500 мкс (д) и 1000 мкс (е); состав электролита: 0,01 М H_2SO_4, 0,003 М Cd^{2+}, 0,003 М H_2SeO_3

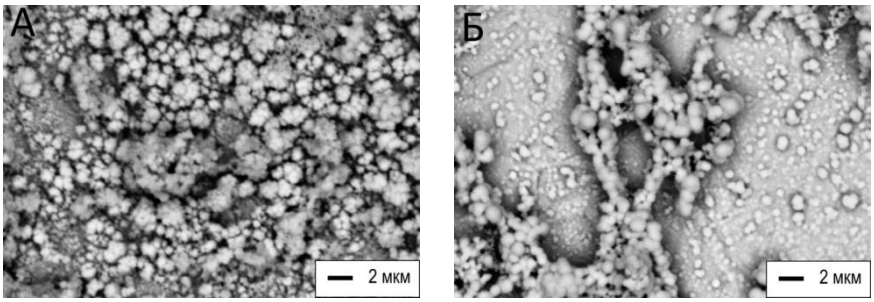


Рисунок 13 – РЭМ поверхности образцов CdSe, осажденных на Cu при 50 (а) и 500 мкс (б)

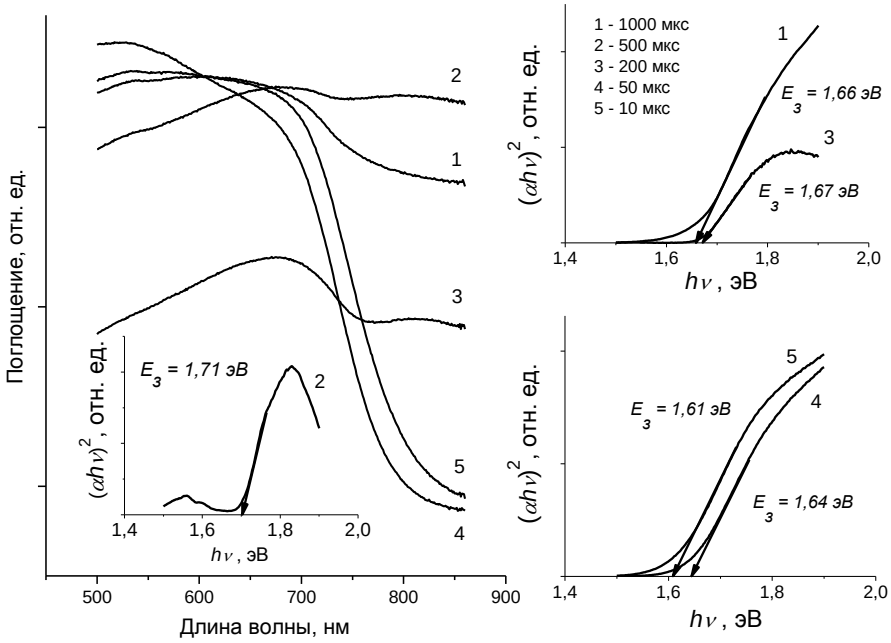


Рисунок 14 – Спектры поглощения (на вставках зависимости $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$) осадков CdSe, полученных при разных длительностях импульса на Ti

Импульсный высоковольтный синтез CdSe в порах TiO_2

Образцы TiO_2/CdSe получены осаждением CdSe из раствора с эквимолярным соотношением Cd:Se при частоте напряжения 2 Гц и длительности импульса 50 мкс на Ti электроде, покрытым слоем макропористого TiO_2, предварительно

сформированным микроплазменным оксидированием Ti подложки. На РЭМ изображениях видно (рис. 15), что пористая поверхность TiO_2 неравномерно покрыта сферическими структурами размером от 50 нм до 3 мкм, которые, по данным локального элементного анализа, состоят из равномерно распределенных элементов Cd и Se, в отличие от осадков, полученных на гладких металлических подложках в этих условиях. Это, вероятно, связано с морфологическими свойствами поверхности подложки TiO_2 – наличием макропор, которые вносят вклад в процессы массопереноса.

Рост осадка происходит внутри пор и на трещинах TiO_2, т. е. в местах с повышенной скоростью переноса электрона вследствие близости чистого металла и достаточной доступности для реагирующих частиц из раствора.

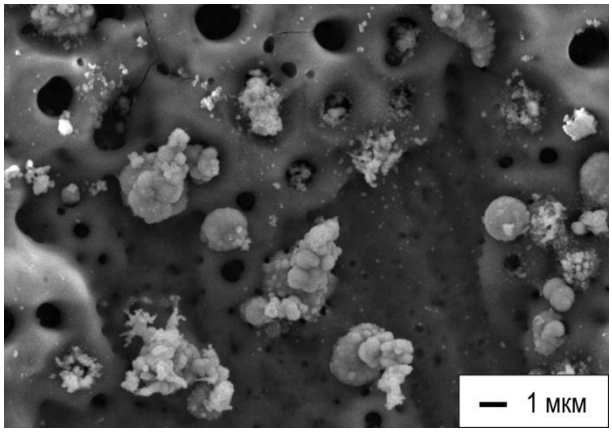


Рисунок 15 – РЭМ-изображения поверхности TiO_2/CdSe, полученного импульсным высоковольтным осаждением в течение 1 ч при –100 В, длительности импульса 50 мкс, частоте 2 Гц из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1

Осадки CdSe, полученные осаждением при частоте 2 Гц, по данным РФА (рис. 16а), содержат кубическую кристаллическую фазу CdSe. Средний размер кристаллита, рассчитанный для грани (111) составляет примерно от 3 до 7,5 нм, что меньше среднего размера кристаллита CdSe, полученного в этих условиях на металлических подложках.

Из спектра поглощения видно (рис. 16б), что модифицирование TiO_2 частицами CdSe значительно влияет на его оптические свойства, смещая область поглощения из ультрафиолетовой в видимую область, соответствующую поглощению CdSe.

При осаждении при частоте импульса 50 и 100 Гц атомное процентное содержание элементов Cd:Se в осадке соответствует молярному соотношению компонентов соединения в растворе, как и в случае осаждения на металлических подложках.

Увеличение частоты импульса напряжения приводит к уменьшению размера кристаллитов осадка вследствие увеличения числа центров зародышеобразования и сокращения времени роста кристаллитов. Форма спектра поглощения образцов TiO_2/CdSe, полученных осаждением CdSe при частоте 50 и 100 Гц, в области 700 нм (рис. 16в) свидетельствует о формировании осадка CdSe на поверхности и в порах TiO_2 возможно в виде низкоразмерных структур типа квантовых точек; при этом полученные образцы TiO_2/CdSe рентгеноаморфны, что также подтверждает очень малый размер формируемых частиц CdSe. Оптическая ширина запрещенной зоны полученных образцов TiO_2/CdSe составляет 1,66–1,68 эВ.

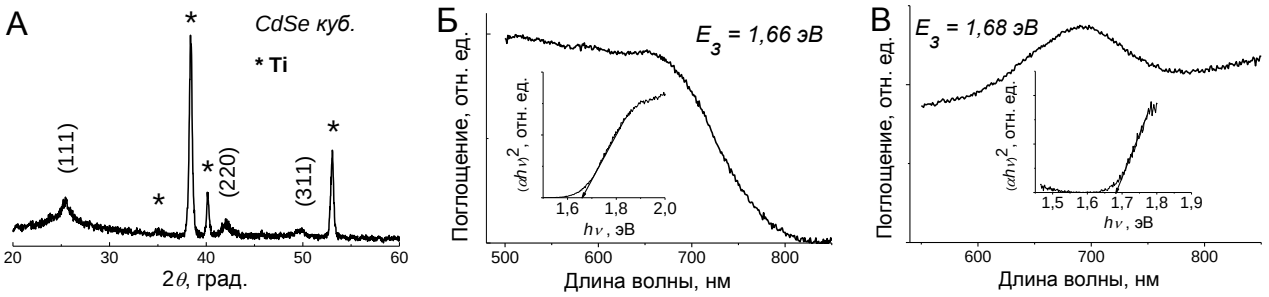


Рисунок 16 – Дифрактограмма (а) и спектр поглощения TiO_2/CdSe, полученного импульсным высоковольтным осаждением при –100 В, 50 мкс, 2 Гц (б) и при –300 В, 500 мкс, 100 Гц (в) из раствора с молярным соотношением Cd:Se 1:1

Основные результаты работы сформулированы в следующих **выводах:**

1. Разработан комплексный подход к описанию нестационарных электрохимических процессов, протекающих в приэлектродном слое раствора при катодном осаждении CdSe под воздействием импульсного высоковольтного напряжения, заключающийся в моделировании физико-химических процессов, происходящих в приэлектродном слое, на основании решения нестационарного диффузионного уравнения. Установлено, что реакции осаждения CdSe протекает при диффузионном контроле обоих компонентов Cd и Se; рассчитаны высокоэнергетические потоки компонентов Cd и Se; сформулированы условия для исключения влияния перемешивания на диффузионный ток осаждения CdSe.

2. Рассчитана термодинамическая область стабильности, определены возможные реакции разрушения и диапазон потенциалов осаждения CdSe в водном растворе в зависимости от потенциала и pH среды. Оптимизированы условия и проведен синтез CdSe потенциостатическим осаждением на подложки Cu и Ti.

3. Экспериментально установлено, что метод высокоэнергетического электрохимического синтеза позволяет получать наноструктурированные кристаллические осадки CdSe кубической структуры в водных растворах серной кислоты на металлических и оксидных подложках на примере Cu, Ti и TiO_2 при обычных внешних условиях без дополнительной обработки, а также позволяет значительно сократить время синтеза и концентрации исходных веществ, минимизировать влияние корректировки электролита для получения стехиометрического осадка бинарного соединения.

4. Экспериментально установлено, что увеличение длительности импульса высоковольтного напряжения от 10 до 500 мкс приводит к увеличению ширины запрещенной зоны получаемого CdSe от 1,61 до 1,71 эВ. Установлено, что при частоте импульса более 30 Гц стехиометрия осадка бинарного соединения CdSe определяется молярным соотношением осаждаемых компонентов Cd:Se в исходном растворе.

5. Впервые гетероструктуры TiO_2/CdSe с поглощением в видимой области спектра получены осаждением в высокоэнергетических условиях наночастиц CdSe размером до 10 нм на Ti электрод, покрытый слоем макропористого TiO_2.

[1] Dean J. A. Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth Edition / J. A. Dean. – N. Y. : McGraw-Hill, Inc., 1999. – 1291 p.

Основное содержание изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Малий Л. В. Структурные и оптические свойства гетероструктур $CdSe/TiO_2$, полученных импульсным высоковольтным методом / Л. В. Малий, А. И. Мамаев, В. А. Мамаева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 10. – С. 135–139.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Maliy L. Structural and optical properties of $CdSe/TiO_2$ heterostructures produced by high-voltage pulse method / L. Maliy, A. Mamaev, V. Mamaeva // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 60, No. 10. – P. 1798–1802. – DOI 10.1007/s11182-018-1284-y

2. Maliy L. Electrochemical high-energy deposition of CdSe nanostructures: modelling, synthesis and characterization / L. Maliy, A. Mamaev, V. Mamaeva // Journal of Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 47, is. 9. – P. 1073–1082. – DOI 10.1007/s10800-017-1106-x

Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science или Scopus:

3. Zarubina O. N. Interfacial Reactions in the System of $MnTe–H_2O$ / O. N. Zarubina, G. M. Mokrousov, L. V. Maliy // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670 : Multifunctional Chemical Materials and Technologies (MCMT-2015) : collection of selected, peer reviewed papers from the International Scientific Conference. Tomsk, Russia. May 21–22, 2015. – P. 113–117. – DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.113

4. Maliy L. Thermodynamic Stability and Interfacial Reactions of CdS, ZnS and $Cd_{1-x}Zn_xS$ in Aqueous Solution / L. Maliy, G. Mokrousov // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 194 : 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (SCTE 2012). Lisbon, Portugal, March 31 – April 05, 2012. – Lisbon, 2012. – P. 175–178. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.194.175

Публикации в прочих научных изданиях:

5. Maliy L. Surface Nanostructuring of Electrodeposited Metal Selenides / L. Maliy, G. Mokrousov // 14th European Conference on Solid State Chemistry : Meeting Abstracts. Bordeaux, France, 07–10 July, 2013. – Bordeaux, 2013. – P. 315.

6. Maliy L. Formation and Examination of Interfacial Structures on Electrosynthesized Cadmium Selenide / L. Maliy, G. Mokrousov // XVII Euroanalysis : Book of Abstracts. Warsaw, Poland, August 25–29, 2013. – Warsaw, 2013. – P. 223.

7. Maliy L. Electrodeposition and Analysis of Thin Films of Cadmium Selenide, Zinc Selenide and Their Solid Solutions / L. Maliy, G. Mokrousov // XVII Euroanalysis : Book of Abstracts. Warsaw, Poland, August 25–29, 2013. – Warsaw, 2013. – P. 513.

8. Малий Л. В. Электрохимическое получение тонких плёнок селенидов металлов / Л. В. Малий, Г. М. Мокроусов // V Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО-2013) : сборник материалов. Звенигород, 23–27 сентября 2013 г. – М., 2013. – С. 136–137.

9. Малий Л. В. Подходы к формированию межфазных границ селенидов кадмия и цинка / Л. В. Малий // Физико-химия и технология неорганических материалов : сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва, 22–25 октября 2013 г. – М., 2013. – С. 186.

10. Maliy L. Thermodynamic Stability and Interfacial Reactions of CdS, ZnS and $Cd_{1-x}Zn_xS$ in Aqueous Solution / L. Maliy, G. Mokrousov // 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements : Book of Abstracts. Lisbon, Portugal, March 31 – April 05, 2012. – Lisbon, 2012. – P. 140.

11. Малий Л. В. Термодинамическая стабильность и межфазные превращения селенидов кадмия и цинка в водном растворе / Л. В. Малий // Физико-химия и технология неорганических материалов : сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва, 23–26 октября 2012 г. – М., 2012. – С. 389–391.

12. Малий Л. В. Электрохимический синтез CdSe / Л. В. Малий, Г. М. Мокроусов // Функциональные материалы в катализе и энергетике (ФМКЭ-2012) : труды международной молодежной конференции. Новосибирск, 25–29 июля 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 66.

13. Малий Л. В. Термодинамическое равновесие и строение межфазных границ сульфидов кадмия и цинка в водном растворе / Л. В. Малий, Г. М. Мокроусов // Полифункциональные химические материалы и технологии : сборник статей : материалы общероссийской с международным участием научной конференции. Томск, 22–24 мая 2012 г. – Томск, 2012. – С. 60.

Автор выражает глубокую признательность профессору Г. М. Мокроусову, безвременно ушедшему из жизни во время руководства над настоящей диссертацией.

Отпечатано в типографии ООО «Копи-М»
ИНН7017108936
г. Томск, Мокрушина, 1а; тел.56-42-48
Бумага офсетная, формат А5
Тираж 100 экз.
Заказ № 4900, 23.10.2018 г.