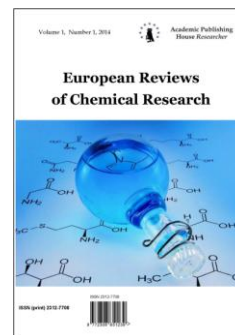


Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
European Reviews of Chemical Research
Has been issued since 2014.
ISSN: 2312-7708
Vol. 2, No. 2, pp. 76-85, 2014

DOI: 10.13187/erchr.2014.2.76
www.ejournal14.com



UDC 546.561

The Thermodynamic Estimation of Forming Possibility of Cu_{2-x}Se thin Films and Investigation of the Composition and Morphology

¹ Ekaterina A. Fedorova² Larisa N. Maskaeva³ Vyacheslav F. Markov

¹ Ural federal university of a name of the first President of Russia B.N.Yeltsin, Russian Federation 620002, Ekaterinburg, Mira Street, 19
Third year of training, graduate student
E-mail: ka_fed-ra@mail.ru.

² Ural federal university of a name of the first President of Russia B.N.Yeltsin, Russian Federation 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira Street, 19
D. Sc. (Chemical), Professor
E-mail: mln@ural.ru

³ Ural federal university of a name of the first President of Russia B.N.Yeltsin, Russian Federation 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira Street, 19
D. Sc. (Chemical), Professor
E-mail: v.f.markov@ustu.ru

Abstract

The boundary formation conditions of solid phase of copper(I) selenide and copper(I) hydroxide determined by means of the thermodynamic analysis for systems “copper(II) chloride – hydroxylamine hydrochloride – sodium selenosulphate” considering the formation of crystal nucleus with critical radii. It is shown that obtaining nanocrystalline films of copper(I) selenide nonstoichiometric composition Cu_{2-x}Se is possible by chemical deposition. The thickness of the thin film layers determined by the method interferometry, amounted to 100–400 nm. The composition and morphology of the deposited semiconductor material investigated by energy-dispersive spectroscopy and scanning electron microscopy. Revealed that freshly layers consist of polyhedral shape crystallites, and composition corresponds to the formula $\text{Cu}_{1.5}\text{Se}$.

Keywords: the boundary conditions of formation; ionic equilibrium; copper(I) selenide; chemical bath deposition.

Введение

Известно, что функциональные свойства полупроводниковых наноматериалов в значительной степени определяются особенностями технологии их получения. С этой точки зрения, большой интерес представляет исследование степени влияния контролируемых условий роста синтезируемых слоев на возможность варьирования параметров формирующихся наноструктур (стехиометрический состав, кристаллическая структура и др.). Установив указанную зависимость, можно легко управлять физико-химическими свойствами полупроводниковых соединений, тем самым расширив область их применения.

Значительный интерес для микро- и оптоэлектроники, а также солнечной энергетики представляет тонкопленочный материал селенида меди(I) [1–4], при этом повышенное внимание обусловлено его возможностью формироваться в различных стехиометрических составах, что обеспечивает разнообразие специфических фото- и термоэлектрических свойств. Так, согласно работам [1, 5, 6], ширина запрещенной зоны, характерная для тонких пленок селенида меди(I) нестехиометрического состава Cu_{2-x}Se , изменяется в диапазоне 1,1–2,3 эВ. Указанные значения являются оптимальными как для применения пленок Cu_{2-x}Se в качестве поглощающего материала и прекурсора многокомпонентных солнечных элементов, в частности, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, так и для использования селенида меди(I) в качестве прозрачных слоев в полупроводниковых солнечных преобразователях.

За последние годы для получения тонкопленочных наноструктур Cu_{2-x}Se было освоено большое количество методов: однократное и вакуумное испарение, селенизация [2, 3], молекулярно-лучевая эпитаксия [7], катодное осаждение [3], золь-гель метод [1, 8], электрохимическое осаждение [1, 3, 7, 8], сонохимический [6] и сольвотермальный метод получения [1, 6, 8]. Однако высокотемпературный характер процессов, лежащих в их основе, необходимость в глубоком вакууме, использование исходных веществ высокой чистоты и достаточно сложного аппаратного оформления с одной стороны сужают возможности получения метастабильных фаз, а с другой – удорожают их синтез.

С точки зрения создания доступных функциональных элементов на основе селенида меди(I) химическое осаждение тонких пленок из водных сред [9] является многообещающей эффективной тонкопленочной технологией, отличающейся простотой, экономичностью, экологической безопасностью, а также гибкостью управления процессом и широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств.

Авторы работ [10–12] синтезировали тонкие пленки селенида меди(I) химическим осаждением из растворов, при этом используя различные условия процесса и реакционные смеси, тем самым, получая материалы с различным стехиометрическим составом и кристаллической структурой, что значительно повлияло на полупроводниковые свойства функциональных элементов.

Очевидно, что для получения качественных тонкопленочных материалов химическим осаждением из растворов, необходимо учитывать большое количество переменных параметров таких, как природа реагентов и комплексообразующих агентов, pH реакционной ванны, температура и время осаждения, природа подложки, которые оказывают существенное влияние на конечный состав и свойства продуктов. Поэтому весьма актуальным является не только поиск новых реакционных смесей, обеспечивающих получение высокофункциональных пленок Cu_{2-x}Se , но и комплексные физико-химические исследования, заключающиеся в обоснованном выборе условий целенаправленного синтеза селенида меди(I).

Настоящая работа посвящена термодинамической оценке возможности образования твердой фазы селенида меди(I) в системе “хлорид меди – гидросиламин солянокислый – селеносульфат натрия”, химическому осаждению тонких пленок Cu_{2-x}Se , а также изучению их состава и морфологии.

Экспериментальная часть

Выбор состава реакционной смеси и определение условий коллоидно-химического осаждения пленок селенида меди(I) значительно облегчается после проведения термодинамических расчетов, позволяющих спрогнозировать граничные условия осаждения указанного труднорастворимого соединения, а также примесной фазы в виде гидроксида меди. Анализ литературных данных и проведенные предварительные исследования позволили выбрать основные компоненты реакционной смеси для синтеза этого полупроводникового материала.

Гидрохимическое осаждение пленок селенида меди осуществляли на предварительно обезжиренные полированные ситалловые пластины марки СТ-50-1 размером 30×24 мм из реакционной смеси, содержащей хлорид меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидросиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 . Заметим, что гидросиламин солянокислый вводился в реакционную смесь для восстановления двухвалентной меди Cu^{2+} в ее одновалентную форму Cu^+ .

Синтез пленок осуществляли при температуре 333 К в течение 120 минут в герметичных реакторах из молибденового стекла, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые держатели. Реакторы устанавливали в жидкостный термостат марки ТС-ТБ-10, обеспечивающий точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{K}$.

Толщина синтезированных слоев оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава полученных тонких пленок проводили методом растровой электронной микроскопии. Микроскоп MIRA3LMV использовали для получения электронно-микроскопических изображений с увеличением от 10 000 до 100 000 крат при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ. Также применяли растровый электронный микроскоп JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энерго-дисперсионного (EDX) анализа – рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250. При проведении элементного анализа глубина анализируемого слоя составляла ~ 1 мкм при напряжении первичного пучка 20 кВ. Точность определения элементного состава пленок составляла около 10 %.

Тип проводимости полупроводниковых слоев устанавливался методом измерения термоэдс.

Результаты и их обсуждение

Для выбора оптимальных условий химического осаждения твердой фазы селенида меди(I) из раствора был проведен термодинамический расчет концентрационной области и pH его образования, а также основной примесной фазы – гидроксида меди(I) по методике, описанной в [9, 13]. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий, устанавливающихся в многокомпонентной системе: “хлорид меди(II) – гидросиламин солянокислый – селеносульфат натрия”.

Как уже отмечалось ранее, гидросиламин солянокислый вводили в реакционную смесь для восстановления двухвалентной меди в одновалентную. Поэтому реакцию образования селенида меди(I) при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия можно представить в следующем виде:



В основу анализа условий осаждения селенидов металлов из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере его гидролитического разложения [14]. Необходимо иметь в виду, что в процессе взаимодействия селеносульфата натрия с водой происходит образование селеноводорода H_2Se .

Для определения концентрационных граничных условий осаждения селенида меди(I) селеносульфатом натрия, т.е. минимально необходимой концентрации соли металла, обеспечивающей образование твердой фазы, использовали выражение [9, 13]:

$$pC_{\text{H}} = \frac{1}{2} p\Pi_{\text{Cu}_2\text{Se}} - p\alpha_{\text{Cu}^+} - \frac{1}{2} (pk_{\text{H}_2\text{Se}} - 2p\text{H} + pK_{\text{CC}} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}} - p[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}) - \frac{2\sigma V_{\text{M}}}{2,3RT r_{\text{кр}}}, \quad (2)$$

где p – показатель (отрицательный десятичный логарифм); C_{H} – минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли меди; $\Pi_{\text{Cu}_2\text{Se}}$ – произведение растворимости селенида меди(I); α_{Cu^+} – долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию; $k_{\text{H}_2\text{Se}}$ – константа ионизации селеноводорода, продукта разложения халькогенизатора; K_{CC} – константа гидролитического разложения селеносульфата натрия; $[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{H}}$ – начальная концентрация селеносульфат-ионов в растворе; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{H}}$ – начальная концентрация сульфат-ионов в растворе; σ – удельная поверхностная энергия селенида металла ($\text{Дж}/\text{м}^2$); V_{M} – мольный объем селенида меди(I) ($\text{м}^3/\text{моль}$); $r_{\text{кр}}$ – радиус зародыша критического размера (м); R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса (K).

Последнее слагаемое в выражении (2) характеризует соотношение Томпсона-Оствальда для критического пересыщения [15], учитывающее зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (2) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида меди(I) при взаимодействии его соли с селеносульфатом натрия. Анализ указанного выражения показывает, что условия образования селенида, т.е. начальная концентрация соли меди, зависят от следующих параметров системы: pH реакционной смеси, концентрации селеносульфата натрия и величины долевой концентрации свободных ионов меди, способных вступать в химическую реакцию α_{Cu^+} , которая определяется прочностью комплексных ионов металла в растворе. Наличие в системе сильных лигандов или их высокая концентрация позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металла в растворе, и, следовательно, скорость образования твердой фазы селенида меди(I).

Наряду с селенидом меди(I) в растворе возможно образование его гидроксида. Минимальную начальную концентрацию соли металла pC_{H} , обеспечивающую образование фазы гидроксида металла, определяли по уравнению [9]:

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{CuOH}} - p\alpha_{\text{Cu}^+} - 2pK_{\text{W}} + 2p\text{H} \quad (3)$$

где PP_{CuOH} – произведение растворимости гидроксида одновалентной меди; K_{W} – ионное произведение воды.

Заметим, что осаждение гидроксида меди(I) определяется величинами pH и долей свободных ионов металла α_{Cu^+} в реакционной ванне [16].

Уравнение (2) в графической форме в координатах $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$ достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида меди(I) при взаимодействии соли меди с халкогенизатором. Определение начальной минимально необходимой концентрации металла проводилось с использованием термодинамических констант K_{CC} , K_{W} , $k_{\text{H}_2\text{Se}}$, $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{Se}}$, R , значений pH, σ , V_{M} и расчетной величины α_{Cu^+} , зависящей от pH.

Основными комплексообразующими агентами, препятствующими быстрому выделению меди(I) в осадок, в рассматриваемой системе “ $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ” являются гидроксид- и хлорид-ионы, образующие комплексы со следующими показателями констант нестойкости, соответственно: $pK_{\text{H}}(\text{CuOH}) = 6,0$ [17], $pK_{\text{H}}(\text{CuCl}_2^-) = 5,35$ [18], $pK_{\text{H}}(\text{CuCl}_3^{2-}) = 5,63$ [18].

Расчеты для построения зависимостей начальной концентрации металла от pH реакционной смеси $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$ были проведены при следующих значениях термодинамических величин и констант: $p\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{Se}} = 60,80$ [19], $p\text{PP}_{\text{CuOH}} = 14,70$ [19], $pK_{\text{W}} = 14,00$ [18], $pK_{\text{CC}} = 30,75$ [9], $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$ [18], $\sigma = 1,50 \text{ Дж/м}^2$ [20],

$$V_{\text{M}}^{\text{Cu}_2\text{Se}} = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}, r_{\text{кр}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}, T = 298 \text{ К}.$$

С использованием уравнений (2, 3) в графической форме были построены зависимости $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$, представленные на рис. 1, которые характеризуют равновесие, устанавливающееся в системе “ $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ” между осадком Cu_2Se (кривые 1, 2) и находящимися в растворе комплексными формами меди. Условия образования твердой фазы Cu_2Se без учета кристаллизационного фактора описывает на рисунке кривая 1. Видно, что в используемой реакционной системе может образоваться и гидроксид одновалентной меди (кривая 3). Результаты выполненных расчетов позволили выбрать область pH и концентрации компонентов реакционной смеси, необходимые для осаждения пленок селенида меди(I).

Как следует из приведенных результатов расчетов, введение определенного количества селеносульфата натрия обеспечивает образование твердой фазы селенида меди(I) во всем рассматриваемом интервале значений pH. При этом наиболее предпочтительной является

щелочная область. Образование гидроксида меди(I) в заданных условиях становится возможным при pH больше 3,5. Гидроксидная фаза с одной стороны ответственна при химическом осаждении пленок за их адгезию к подложке, однако с другой затрудняет образование селенида металла. Таким образом, анализ ионных равновесий в системе позволяет предположить, что процесс формирования пленки селенида меди(I) будет протекать по гидроксидной схеме, то есть через образование фазы гидроксида меди(I) с последующей ее селенизацией.

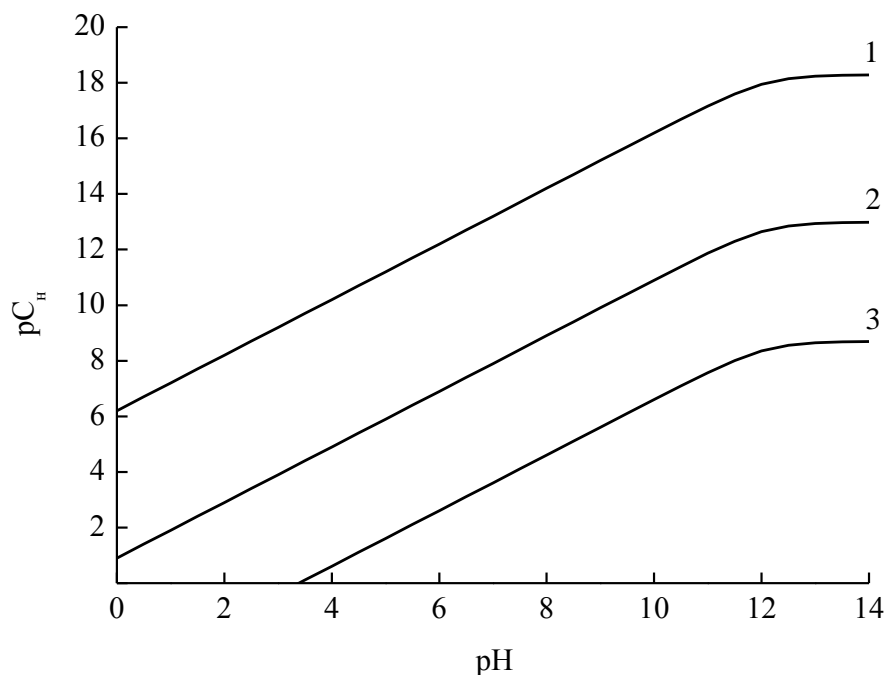


Рис. 1. Граничные условия образования твердых фаз Cu_2Se (1, 2) и CuOH (3) в системе " $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ " при 298 К: без учета кристаллизационного фактора (1); с учетом кристаллизационного фактора (2)

Стоит также отметить, что расчеты граничных условий осаждения селенида меди(I) селеносульфатом натрия осуществлялись при 298 К, однако, как показали проведенные предварительные эксперименты, пленки Cu_2Se целесообразно осаждать при более высоких температурах (333 К), обеспечивающих их быстрый рост.

В ходе проведенных экспериментов в системе " $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ " были синтезированы зеркальные пленки селенида меди темно-серого цвета толщиной от 100 до 400 нм, характеризующиеся хорошей адгезией к ситалловой подложке.

Для определения элементного состава пленок был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). В таблице приведены результаты элементного анализа типичного образца свежесозданного слоя.

Таблица

Элементный состав пленок, осажденных в системе “CuCl₂ – NH₂OH·HCl – Na₂SeSO₃” по результатам энерго-дисперсионного анализа

Элемент	Вес. %	Ат. %
Cu	52,97	54,88
Se	43,98	36,68
O	1,23	5,06
Cl	1,82	3,38

Результаты энерго-дисперсионного элементного анализа полученных слоев селенида меди показали, что они характеризуются относительно высокой нестехиометричностью. Из таблицы видно, что содержание меди в пленке превышает содержание селена в 1,5 раза, т.е. выполняется соотношение $Cu/Se = 1,5$. Отсюда можно заключить, что в ходе гидрохимического осаждения пленок селенида меди(I) в используемой реакционной системе были сформированы нестехиометрические по составу слои $Cu_{1,5}Se$. Стоит также отметить, что по данным элементного анализа отдельных агрегатов кристаллитов на поверхности соотношение содержания меди и селена в них несколько отличается и составляет $1,63 \pm 0,1$. Причина нестехиометрии заключается в присутствии в пленке кислородсодержащих фаз меди. Это объясняется, в первую очередь, спецификой гидрохимического синтеза, протекание которого предполагает возможность образования и включения в объем и поверхностные слои получаемых пленок кислородсодержащих примесей оксидной и гидроксидной природы.

Характеристические линии таких фоновых компонентов, как кремний, углерод, титан и кальций в энергетическом спектре, изображенном на рис. 2, обусловлены влиянием ситалловой подложки, в то время как наличие в тонкопленочной структуре хлора связано с введением в систему солянокислого гидроксиламина.

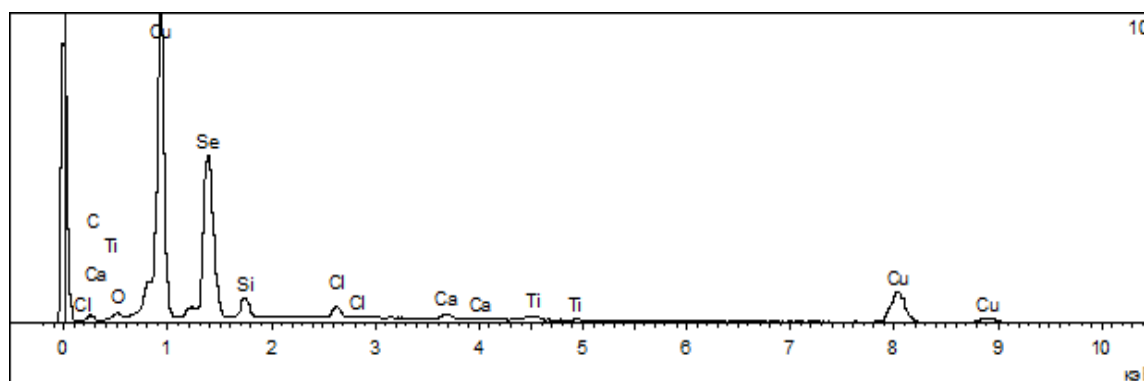


Рис. 2. Спектрограмма энерго-дисперсионного анализа тонких пленок $Cu_{2-x}Se$, полученных гидрохимическим осаждением при температуре синтеза 333 К

Электронно-микроскопические изображения свежесозданной пленки нестехиометрического состава $Cu_{2-x}Se$ при различном увеличении, представлены на рис. 3.

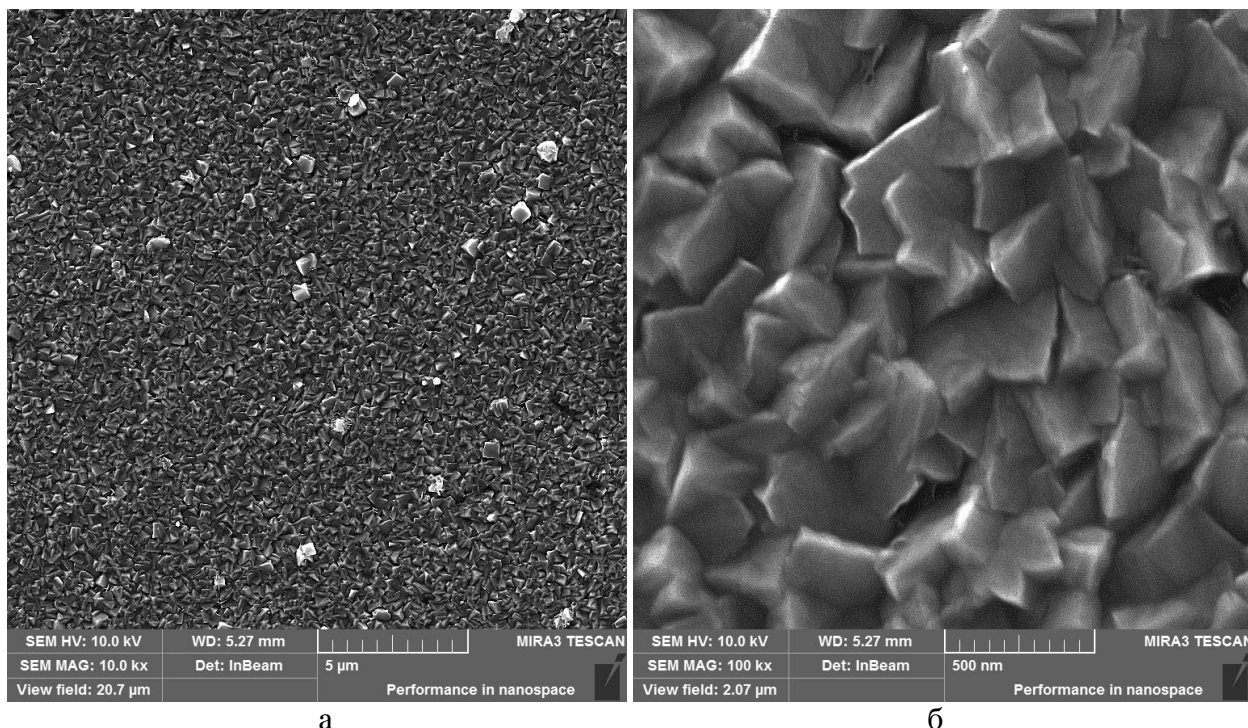


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленки Cu_{2-x}Se , полученной при 333 К и продолжительности процесса – 120 мин.
Увеличение: 10 000 (а) и 100 000 (б)

Анализ микроизображений позволяет сделать вывод о том, что свежесаждаемые слои Cu_{2-x}Se состоят из кристаллитов полиэдрической формы.

В работе был определен тип проводимости синтезированных пленок Cu_{2-x}Se по знаку термоэдс при использовании горячего зонда. Было установлено, что, исходя из знака термоэдс в сравнении с полупроводниковым кремнием марки КДБ, осаждаемые слои соответствуют p -типу проводимости. Это полностью согласуется с литературными данными [21, 22]: для Cu_{2-x}Se характерна дырочная проводимость. Однако стоит помнить, что используемый метод дает лишь общие представления о полупроводниковых свойствах пленок.

Выводы

1. Путем расчета ионных равновесий в системе “хлорид меди(II) – гидросиламин солянокислый – селеносульфат натрия” определены граничные условия и концентрационные области образования селенида меди(I), а также его гидроксида при температуре 298 К. Показано, что наиболее предпочтительной для осаждения твердой фазы селенида меди(I) является щелочная область рН.

2. Гидрохимическим осаждением были получены пленки селенида меди(I) нестехиометрического состава $\text{Cu}_{1,5}\text{Se}$ толщиной 100–400 нм с хорошей адгезией к ситалловой подложке.

3. Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что свежесаждаемая пленка Cu_{2-x}Se состоит из кристаллитов полиэдрической формы;

4. Полученные полупроводниковые слои Cu_{2-x}Se обладают дырочным типом проводимости, что было определено по результатам измерения знака термоэдс.

Примечания:

1. Chemical synthesis of Cu_2Se nanoparticles at room temperature / F. Rong, Y. Bai, T. Chen et. al. // Materials research bulletin. 2012. Vol. 47. P. 92–95.

2. Zainal Z. Copper selenide thin films prepared using combination of chemical precipitation and dip coating method / Z. Zainal, S. Nagalingam, T.C. Loo // Materials Letters. 2005. Vol. 59. P. 1391–1394.

3. Dhanam M. High-temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films / M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu // *Journal of crystal growth*. 2005. Vol. 280. P. 425–435.
4. Liu T.-C. Characterization of Cu_{2-x}Se thin films synthesized from electrochemical deposition / T.-C. Liu, Y. Hu, W.-B. Chang // *Materials science and engineering B*. 2014. Vol. 180. P. 33–37.
5. Чопра К.Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. М.: Мир, 1986. 435 с.
6. Controllable synthesis of copper selenide nanocrystals through a green paraffin-acetate method / A. Zhang, Q. Ma, Z. Wang et. al. // *Materials chemistry and physics*. 2010. Vol. 124. P. 916–921.
7. Template synthesized Cu-Se microstructures as resonant tunneling diodes / M. Chaudhri, A. Vohra, S.K. Chakarvarti et. al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2006. Vol. 17. P. 189–192.
8. Solvothermal growth and morphology study of Cu_2Se films / F. Lin, G.-Q. Bian, Z.-X. Lei et. al. // *Solid State Sciences*. 2009. Vol. 11. P. 972–975.
9. Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
10. Effect of thermal processing on optical and electrical properties of copper selenide thin films / V.M. García, L. Guerrero, M.T.S. Nair et. al. // *Superficies y Vacío*. 1999. Vol. 9. P. 213–218
11. Padam G.K. The properties of chemically deposited Cu_{2-x}Se thin films. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 150. P. 89–92.
12. Chemical bath deposition of cubic copper(I) selenide and its room temperature transformation to the orthorhombic phase / C. Lévy-Clément, M. Neumann-Spallart, S.K. Haram et. al. // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 302. P. 12–16.
13. Марков В.Ф. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тио- и селеномочевинной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 86. № 8. С. 1421–1426
14. Китаев Г.А. Анализ условий получения селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия / Г.А. Китаев, А.Ж. Хворенкова // *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 71. № 8. С. 1261–1264.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.
16. Марков В.Ф. Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004. Т. 6, № 4, С. 374–380
17. Martell A.E., Hancock R.D. Metal complexes in aqueous solutions / A.E. Martell, R.D. Hancock. New York: Plenum Press, 1996. 264 p.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
19. Кумок В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. Новосибирск: Наука, 1983. 266 с.
20. Таусон В.Л. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах / В.Л. Таусон, М.Г. Абрамович. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.
21. The growth of Cu_{2-x}Se thin films using nanoparticles / A. Cho, S. Ahn, J.H. Yun et. al. // *Thin solid films*. 2013. Vol. 546. P. 299–307.
22. Filippo E. Synthesis and growth mechanism of dendritic Cu_{2-x}Se microstructures / E. Filippo, D. Manno, A. Serra // *Journal of alloys and compounds*. 2012. Vol. 538. P. 8–10.

References

1. Chemical synthesis of Cu_2Se nanoparticles at room temperature / F. Rong, Y. Bai, T. Chen et. al. // *Materials research bulletin*. 2012. Vol. 47. P. 92–95.
2. Zainal Z. Copper selenide thin films prepared using combination of chemical precipitation and dip coating method / Z. Zainal, S. Nagalingam, T.C. Loo // *Materials Letters*. 2005. Vol. 59. P. 1391–1394.

3. Dhanam M. High-temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films / M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu // *Journal of crystal growth*. 2005. Vol. 280. P. 425–435.
4. Liu T.-C. Characterization of Cu_{2-x}Se thin films synthesized from electrochemical deposition / T.-C. Liu, Y. Hu, W.-B. Chang // *Materials science and engineering B*. 2014. Vol. 180. P. 33–37.
5. Chopra K. Tonkoplennyye solnechnyye elementy / K. Chopra, S. Das. M.: Mir, 1986. 435 s.
6. Controllable synthesis of copper selenide nanocrystals through a green paraffin-acetate method / A. Zhang, Q. Ma, Z. Wang et al. // *Materials chemistry and physics*. 2010. Vol. 124. P. 916–921.
7. Template synthesized Cu-Se microstructures as resonant tunneling diodes / M. Chaudhri, A. Vohra, S.K. Chakarvarti et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2006. Vol. 17. P. 189–192.
8. Solvothermal growth and morphology study of Cu_2Se films / F. Lin, G.-Q. Bian, Z.-X. Lei et al. // *Solid State Sciences*. 2009. Vol. 11. P. 972–975.
9. Markov V.F. *Gidrokhimicheskoe osazhdenie plenok sul'fidov metallov: modelirovanie i eksperiment* / V.F. Markov, L.N. Maskaeva, P.N. Ivanov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. 218 s.
10. Effect of thermal processing on optical and electrical properties of copper selenide thin films / V.M. García, L. Guerrero, M.T.S. Nair et al. // *Superficies y Vacío*. 1999. Vol. 9. P. 213–218
11. Padam G.K. The properties of chemically deposited Cu_{2-x}Se thin films. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 150. P. 89–92.
12. Chemical bath deposition of cubic copper(I) selenide and its room temperature transformation to the orthorhombic phase / C. Lévy-Clément, M. Neumann-Spallart, S.K. Haram et al. // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 302. P. 12–16.
13. Markov V.F. Raschet granichnykh uslovii obrazovaniya tverdoi fazy sul'fidov i selenidov osazhdeniem tio- i selenomochevinoi / V.F. Markov, L.N. Maskaeva // *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2010. T. 86. № 8. S. 1421–1426.
14. Kitaev G.A. Analiz uslovii polucheniya selenidov metallov v vodnykh rastvorakh selenosul'fata natriya / G.A. Kitaev, A.Zh. Khvorenkova // *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1999. T. 71. № 8. S. 1261–1264.
15. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoi khimii*. M.: Khimiya, 1989. 462 s.
16. Markov V.F. Raschet uslovii obrazovaniya tverdoi fazy khal'kogenidov metallov pri gidrokhimicheskome osazhdenii / V.F. Markov, L.N. Maskaeva, P.N. Ivanov // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*. 2004. T. 6. № 4. S. 374–380.
17. Martell A.E., Hancock R.D. *Metal complexes in aqueous solutions* / A.E. Martell, R.D. Hancock. New York: Plenum Press, 1996. 264 p.
18. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii*. M.: Khimiya, 1989. 448 s.
19. Kumok V.N. *Proizvedeniya rastvorimosti* / V.N. Kumok, O.M. Kuleshova, L.A. Karabin. Novosibirsk: Nauka, 1983. 266 s.
20. Tauson V.L. *Fiziko-khimicheskie prevrashcheniya real'nykh kristallov v mineral'nykh sistemakh* / V.L. Tauson, M.G. Abramovich. Novosibirsk: Nauka, 1988. 272 s.
21. The growth of Cu_{2-x}Se thin films using nanoparticles / A. Cho, S. Ahn, J.H. Yun et al. // *Thin solid films*. 2013. Vol. 546. P. 299–307.
22. Filippo E. Synthesis and growth mechanism of dendritic Cu_{2-x}Se microstructures / E. Filippo, D. Manno, A. Serra // *Journal of alloys and compounds*. 2012. Vol. 538. P. 8–10.

УДК 546.561

Термодинамическая оценка возможности образования тонких пленок Cu_{2-x}Se , исследование их состава и морфологии¹ Екатерина Алексеевна Федорова² Лариса Николаевна Маскаева³ Вячеслав Филиппович Марков

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация
620002, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Аспирант

E-mail: ka_fed-ra@mail.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация
620002, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Профессор, доктор химических наук

E-mail: mln@ural.ru

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация
620002, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Профессор, доктор химических наук

E-mail: v.f.markov@ustu.ru

Аннотация. Проведен термодинамический анализ граничных условий образования твердых фаз селенида и гидроксида меди(I) в системе “хлорид меди(II) – гидроксилламин солянокислый – селеносульфат натрия” с учетом кристаллизационного фактора. Показана возможность получения химическим осаждением нанокристаллических пленок селенида меди(I) нестехиометрического состава Cu_{2-x}Se . Толщина тонкопленочных слоев, определенная методом интерферометрии, составила 100–400 нм. Методами энергодисперсионной спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследованы состав и морфология осажденного полупроводникового материала. Выявлено, что свежесозаженные слои состоят из кристаллитов полиэдрической формы, а состав соответствует формуле $\text{Cu}_{1,5}\text{Se}$.

Ключевые слова: граничные условия образования; ионные равновесия; селенид меди(I); химическое осаждение из растворов.