

Тонкие пленки селенида меди(I): состав, морфология, структура, оптические свойства

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, Е.А. Федорова¹, В.Ф. Марков^{1,2}, М.В. Кузнецов³,
О.А. Липина³, А.В. Поздин¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС России,
620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620990 Екатеринбург, Россия

E-mail: mln@ural.ru

(Получена 22 января 2018 г. Принята к печати 31 января 2018 г.)

Представлены систематизированные результаты исследования состава, морфологии, структуры, оптических свойств и проводимости гидрохимически осажденных пленок селенида меди(I) $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ толщиной 390–400 нм с привлечением растровой электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного анализа, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом термоэда установлен дырочный тип проводимости слоев. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок, определенная по результатам изучения оптических спектров поглощения и диффузного отражения, при 298 К составила 2.5 и 1.84 эВ в областях прямых и непрямых оптических переходов соответственно.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46464.8827

1. Введение

Активно развивающиеся тонкопленочные технологии тройных и четверных соединений для солнечной энергетики, таких как халькопиритные (CuGaSe_2 , CuInSe_2 , CuInGaSe_2) и кестеритные ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Cu_2SnSe_2) структуры с заданными свойствами представляют достаточно сложный процесс [1–4]. Практически все методы синтеза, описанные в литературе, состоят как минимум из двух стадий. Первая стадия предполагает получение прекурсорной пленки, основной из которых является пленка селенида меди(I), при формировании обоих типов структур.

Кроме того, селенид меди(I), являясь полупроводником с проводимостью p -типа, имеет множество приложений в различных устройствах, таких как фотодетекторы [5], оптические фильтры [6,7], СВЧ экраны [8], термоэлектрические преобразователи [9,10], фотогальванические элементы и диоды Шоттки [11,12].

Тонкие пленки Cu_2Se получают преимущественно прямым сплавлением компонентов [13], механохимическим синтезом и компактированием с помощью искрового плазменного спекания и горячего прессования [14], однократным и многократным вакуумным испарением, селенизацией [15–17], импульсным лазерным осаждением [10], электроосаждением [18,19], сольватермальным [20], золь–гель методом [7]. Однако большинство перечисленных способов синтеза полупроводникового селенида меди(I) требует достаточно сложного технологического оборудования с созданием высоких температур и глубокого вакуума, при этом не всегда обеспечивается получение необходимых функциональных свойств синтезируемых пленок.

Одним из перспективных методов синтеза тонких пленок селенида меди(I) является низкотемпературный по своей природе метод — химическое осаждение из водных сред, к которому в последнее время проявляется растущий интерес, обусловленный технологической простотой, возможностью варьирования состава и функциональных свойств полупроводникового соединения [21–27].

В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка гидрохимического способа формирования пленок селенида меди(I), их аттестация с привлечением растровой электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и исследований оптических свойств.

2. Методика эксперимента

Пленку селенида меди(I) на ситалловой и матированной стеклянной подложках получали путем осаждения при температуре 333 К из водного раствора хлорида меди (CuCl_2) и селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3) в присутствии гидроксиламина солянокислого ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) при $\text{pH} = 3.3$ в течение 120 мин.

При гидрохимическом синтезе пленок селенида меди(I) в качестве медьсодержащего реагента использовали рецептуру на основе солей двухвалентной меди. Использование в реакционной смеси селеносульфата натрия и солянокислого гидроксиламина, имеющих высокие восстановительные потенциалы, -0.93 В [28] и -1.87 В [29] соответственно, обеспечивает создание восстановительной среды в реакторе с переводом двух-

валентной меди Cu^{2+} в одновалентное состояние Cu^+ при формировании твердой фазы селенида Cu_{2-x}Se .

Оценку толщины полученных пленок Cu_{2-x}Se проводили с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок исследовали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 15\text{--}99.99^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ в 1 с и временем экспозиции 7 с в каждой точке. Интерпретацию рентгенограмм осуществляли с использованием программы WinPLOTR, входящей в состав программного обеспечения Fullprof, а также PowderCell 2.3, Match и картотеки базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Оценку состава, степени окисления и валентного состояния элементов в полученных пленках проводили методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии поверхности [30]. Для исследования профилей распределения примесей по глубине осуществляли ионное травление аргоновым пучком поверхностных слоев.

Элементный анализ приповерхностных слоев тонких пленок Cu_{2-x}Se выполнен на сверхвысоковакуумном исследовательском комплексе (давление остаточных газов до 10^{-6} Па), собранном на базе электронного спектрометра ESCALAB MK II производства фирмы VG Scientific Ltd (Великобритания), с точностью определения концентрации элементов 0.3–1.0 ат%. Источником монохроматического рентгеновского излучения выступал магниевый катод $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 эВ). Для интерпретации типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭ-спектрах в качестве калибровочных использовали линии углерода C 1s с энергией связи 284.5 эВ и меди Cu 2p_{5/2} с энергией 932.7 эВ. Управление экспериментом, сбор и первичную обработку данных осуществляли с использованием оригинальных программ, созданных в пакете LabView. Обработку РФЭ-спектров проводили с использованием программы XPSPEAK.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава пленок селенида меди(I) проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA3LMV при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250).

Регистрацию спектров поглощения и диффузного отражения бинарных пленок селенидов меди(I), осажденных на матированное стекло, выполняли на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Регистрацию спектров поглощения проводили относительно воздуха в диапазоне длин волн 180–980 нм с шагом 1 нм.

Для определения края поглощения использовали соотношение Бардина [31], в котором коэффициент погло-

щения материала α связан с энергией падающих на него фотонов $h\nu$ уравнением

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g),$$

где A — коэффициент, зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины d , E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, n — коэффициент, характеризующий тип оптического перехода (для прямого оптического перехода $n = 2$, для непрямого $n = 1/2$).

Оптическую ширину запрещенной зоны осажденных пленок определяли построением зависимости величины $(\alpha h\nu)^n$ от энергии падающих фотонов $h\nu$ с последующей экстраполяцией касательной на ось абсцисс. Тип проводимости полупроводниковых слоев устанавливали методом измерения термоэдс.

3. Результаты и обсуждение

Полупроводниковые соединения на основе элементов I и VI групп, $\text{A}_{2-x}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$, к которым относится Cu_{2-x}Se , образуют фазы переменного состава и кристаллизуются с отклонением от стехиометрии [32]. Область гомогенности полупроводникового соединения Cu_{2-x}Se сдвинута от стехиометрического состава в сторону избытка халькогена. Поэтому пока не установлено соотношение меди и селена в синтезируемом химическом осаждении селениде меди, состав его будет обозначаться как Cu_{2-x}Se .

В течение двухчасового синтеза на подложке формируется темно-серый однородный зеркальный тонкий слой Cu_{2-x}Se , толщиной (420 ± 20) нм (рис. 1), состоящий из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов размером 50–200 нм и единичных агрегатов полиэдрической формы, достигающих ~ 400 нм.

Для установления элементного состава свежесаженной пленки Cu_{2-x}Se был проведен энергодисперсионный элементный анализ на содержание Cu, Se, O по всей площади поверхности слоя.

Результаты элементного анализа свидетельствуют о том, что как отдельные агрегаты, так и пленка Cu_{2-x}Se в целом состоят преимущественно из меди и селена, среднее содержание которых по 9 измерениям составило (58.98 ± 1.78) и (32.76 ± 0.99) ат% соответственно. Содержание кислорода при этом варьируется в пределах (8.25 ± 0.25) ат%. Полученные результаты свидетельствуют о нестехиометричности синтезированных пленок Cu_{2-x}Se , при которой соотношение содержания металла и халькогена составляет 1.8. Таким образом, гидрохимическим осаждением с использованием селеносульфата натрия в присутствии гидроксилamina солянокислого получены пленки селенида меди(I) с формульным составом $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$. Нестехиометрия по халькогену Se частично может быть связана с присутствием в пленке кислородсодержащих фаз меди.

Характеристические линии фоновых элементов (кремний, углерод, титан, магний и кальций) в энергетическом

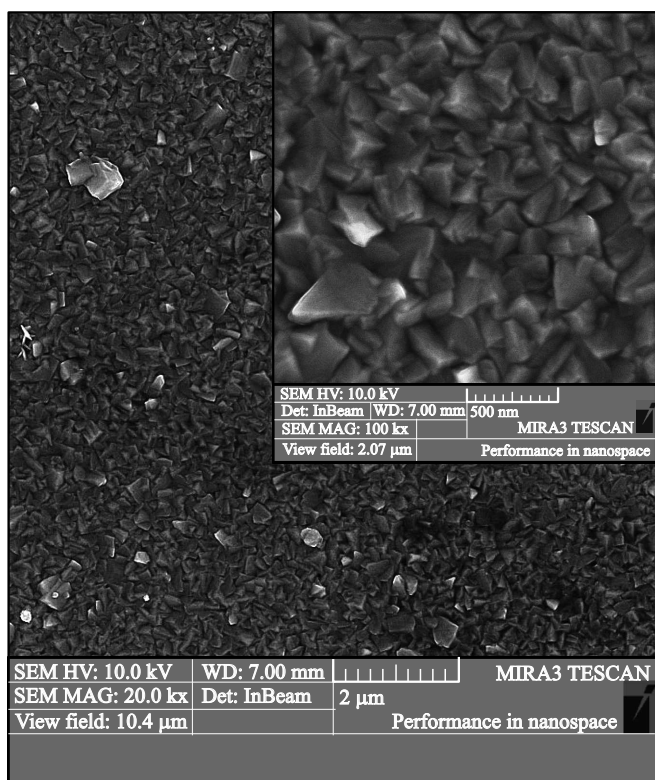


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленки Cu_{2-x}Se , химически осажденной при 333 К в течение 120 мин из реакционной смеси, моль/л: $[\text{CuCl}_2] = 0.2$, $[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}] = 0.3$, $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 0.1$ (pH = 3.3).

спектре обусловлены составом ситалловой подложки марки СТ-50-1 (60.5% SiO_2 , 13.5% Al_2O_3 , 8.5% CaO , 7.5% MgO , 10% TiO_2).

Ответить на вопрос, связан ли кислород, обнаруженный EDX-анализом, с медью или его присутствие в пленке обусловлено наличием оксидов в составе ситалловой подложки, позволила рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия приповерхностных слоев. Записанные обзорные РФЭ-спектры пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ и отдельные участки спектров с линиями $\text{Cu } 2p$, $\text{Se } 3d$, $\text{O } 1s$, $\text{C } 1s$ приведены на рис. 2. Для учета зарядки тонкопленочного образца использовали линию $\text{Cu } 2p$ (932.7 эВ).

Из обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхности пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ до (surface) и после ее ионного травления аргоновым пучком в течение 1 мин (рис. 2, *a*) отчетливо видно, что травление слоя селенида металла на глубину 6 нм приводит к заметному снижению интенсивности линий углерода и кислорода. Это указывает на присутствие таких примесных элементов, как С и О, в основном в виде приповерхностных загрязнений.

К сожалению, спектры $\text{C } 1s$ - и $\text{O } 1s$ -уровней поверхности сняты не были, однако можно оценить состояние этих элементов на глубине 6 нм на рис. 2, *b, c*. Так, из рис. 2, *b* заметно, что для линии углерода $\text{C } 1s$ характерны две составляющие с максимумами энергии

связи при 284.05 и 285.61 эВ, что говорит о присутствии углерода в двух различных соединениях. Согласно [33], энергетическое состояние с меньшей энергией связи можно отнести к поверхностным органическим загрязнениям, а с большей — к карбонатным соединениям.

Стоит отметить, что в спектре, соответствующем уровню $\text{O } 1s$ (рис. 2, *c*), можно выделить только одну составляющую с энергией связи 532.62 эВ, причем, по данным работы [34], указанный пик обусловлен органическими загрязнениями, а также адсорбированной в процессе проведения гидрохимического синтеза водой. Таким образом, можно заключить, что в пленке отсутствуют какие-либо кислородсодержащие соединения меди.

Если обратить внимание на РФЭ-спектр $\text{Cu } 2p$ -уровня поверхности полупроводниковой пленки (рис. 2, *d*), можно заметить, что помимо одновалентной меди с соответствующей энергией связи 932.70 эВ [19,35–39] на поверхности присутствует и Cu^{2+} , на что указывают как вторая составляющая линии $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (энергия связи 934.75 эВ), так и видимые в спектре сателлиты [38,39]. Поскольку четко видно, что после травления аргоновым пучком в течение 1 мин последняя составляющая в спектре $\text{Cu } 2p$ -спектре исчезает, можно обоснованно говорить об одновалентном состоянии металла в объеме свежесаженной пленки селенида.

Рентгенофотоэлектронные спектры селена $\text{Se } 3d$ (рис. 2, *e*), снятые как с поверхности, так и на глубине 6 нм, свидетельствуют о том, что халькоген находится в одном химическом состоянии. Значения энергии связи до травления (53.65 эВ) и после него (54.04 эВ) хорошо согласуются с литературными данными для химической связи $\text{Cu(I)}-\text{Se}$ [19,35–40].

При обработке спектров с учетом сечений фотоионизации были рассчитаны атомные концентрации основных элементов — меди, селена, кислорода и углерода. При анализе предполагалось, что примесь углерода обусловлена преимущественно поверхностными загрязнениями свежесаженных образцов, поэтому в общий количественный состав этот элемент не включали. Таким образом, основными компонентами анализируемого на глубине 6 нм слоя являются медь и селен в количестве (60.69 ± 0.78) и (33.76 ± 0.43) ат% соответственно, причем отношение металла к халькогену равно 1.8, что полностью согласуется с полученными ранее результатами EDX-анализа. Количество кислорода не превышает (5.56 ± 0.27) ат%.

Кристаллическую структуру и фазовый состав свежесаженных пленок селенида меди(I) изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 15 до 100° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ с временем накопления сигнала в каждой точке 7 с.

На рентгенограмме синтезированной пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (рис. 3) присутствуют дифракционные отражения (111), (200), (220) и (311), соответствующие кубической фазе (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) Cu_{2-x}Se (берцелианит) [16,41–44].

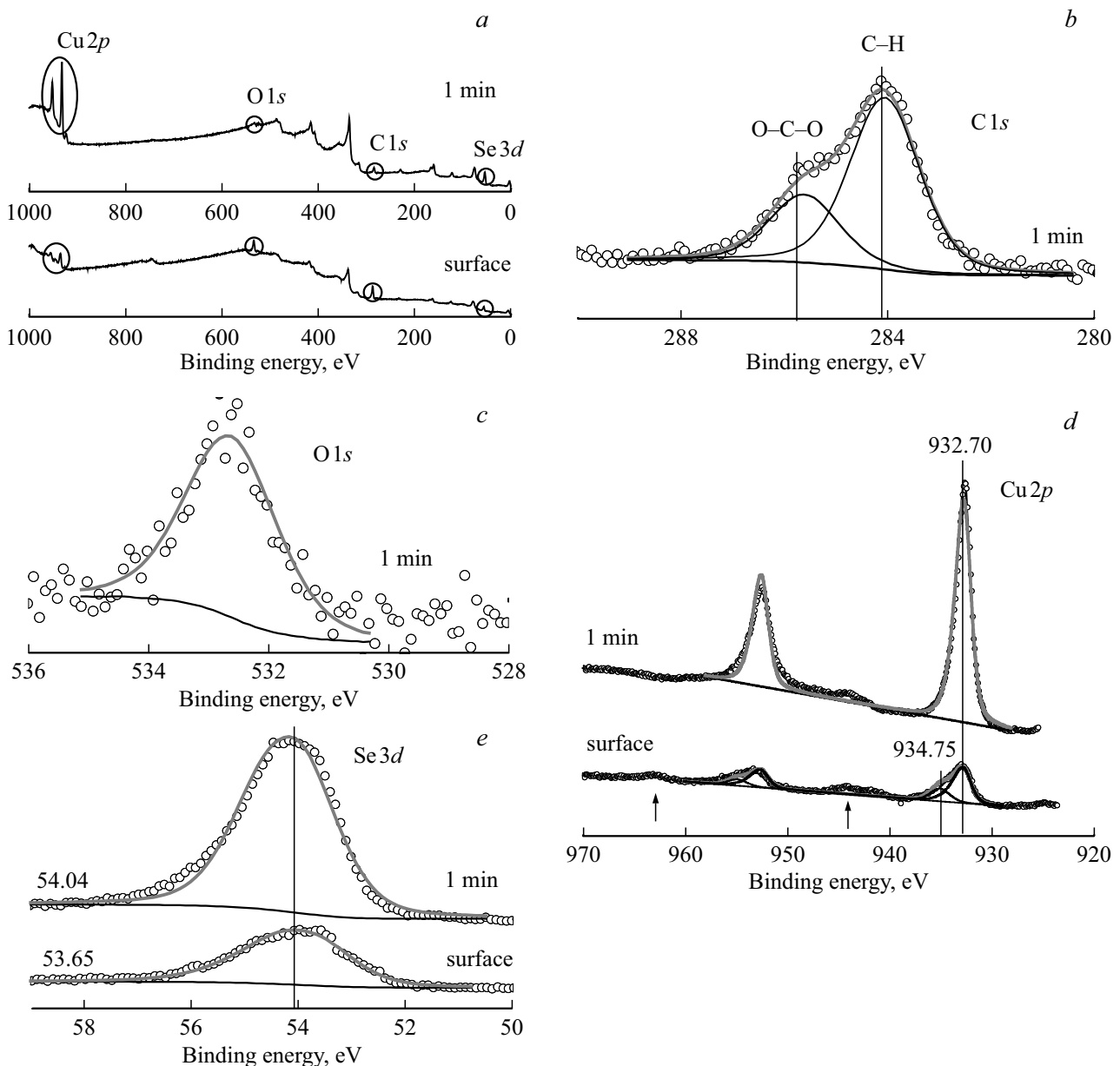


Рис. 2. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры свежеосажденной пленки селенида меди Cu_{2-x}Se до и после ионного травления в течение 1 мин (*a*) с выделенными участками: C 1s-оболочка атома углерода от 280 до 290 эВ (*b*), O 1s-оболочка атома кислорода от 528 до 536 эВ (*c*), Cu 2p-оболочка атома меди от 920 до 970 эВ (*d*), Se 3d-оболочка атома селена от 50 до 60 эВ (*e*).

Кроме того, на рентгенофазовой картине присутствуют дифракционные отражения ситалловой подложки, наличие которых обусловлено небольшой толщиной пленок (~ 390 нм).

Стоит отметить, что основной максимум интенсивности рентгеновских спектров от пленок $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ приходится на угол $2\theta \approx 27^\circ$. Поэтому рост кристаллитов происходит преимущественно в плоскости, которой соответствует рефлекс (111) кубической фазы, что можно наблюдать на рис. 1 и весьма типично для тонкопленочного селенида Cu_{2-x}Se [9,16,35,41,44–46].

Определение периода кристаллической решетки для анализируемого образца селенида меди(I) осуществляли

с использованием программы WinPLOTR, входящей в состав программного обеспечения Fullprof; было получено значение (5.706 ± 0.002) Å, причем оно хорошо согласуется с данными работ, в которых исследовались аналогичные материалы ($\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$) [35,45].

Изучение оптических свойств свежеосажденных на матированное стекло пленок селенида меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ осуществляли с использованием спектрофотометра UV-3600 Shimadzu, оснащенного приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Регистрацию спектра поглощения проводили относительно воздуха в диапазоне длин волн 180–980 нм с шагом 1 нм. По результатам математической обработки записанного спектра было уста-

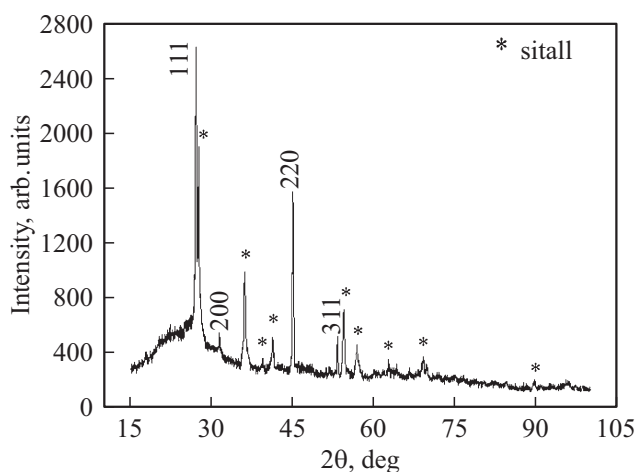


Рис. 3. Рентгенограмма тонкой пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, осажденной на ситалловую пластину. Излучение $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$.

новлено, что максимальное значение коэффициента поглощения $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, зарегистрированное при $\lambda \approx 255$ нм, составляет $2.36 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.

Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемого соединения может быть оценена по пересечению касательной к графической зависимости, построенной в координатах $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$, с осью абсцисс (рис. 4). По спектральной зависимости коэффициента поглощения полупроводниковой пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ можно заключить, что в поглощении света в образцах наблюдаются как прямые оптические переходы со значением ширины запрещенной зоны $E_g = 2.5$ эВ (рис. 4, *a*), так и не прямые переходы с $E_g = 1.84$ эВ (рис. 4, *b*). Полученные значения оптической ширины запрещенной зоны хорошо согласуются со значениями, опубликованными различными авторами [21,47–49].

Однако при сравнении величин оптической ширины запрещенной зоны, полученных в настоящей работе, со значениями, характерными для объемного селенида меди $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, заметно превышение первых над вторыми. Этот эффект носит название голубого смещения, сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область для гидрокхимически осажденных пленок в области прямых переходов составляет 0.30 эВ ($E_g = 2.2$ эВ [12,19]), а в области не прямых оптических переходов 0.44 эВ ($E_g = 1.4$ эВ [48]).

Известно, что фазовый состав, кристаллическая структура, стехиометрия и особенности состояния поверхности селенида меди(I) могут оказывать значительное влияние на его оптические свойства и, в частности, на ширину запрещенной зоны. Согласно [50], оптические свойства всего ряда стабильных и метастабильных фаз селенида меди в определенной степени уникальны. Это объясняется наличием как межзонных переходов, так и переходов с участием уровней в пределах запрещенной зоны, связанных с высокой дефектностью селенида меди, а также появляющихся вследствие поверхностного окисления частиц и изменения валентного состояния

металла [51]. В итоге это может привести к некоторому увеличению оптической ширины запрещенной зоны синтезированных пленок селенида меди, что, несомненно, будет способствовать их использованию в качестве поглощающего слоя.

Как отмечалось выше, по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свежесозданной пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ установлено присутствие на ее поверхности меди, находящейся в одно- и двухвалентном состояниях (рис. 2). Таким образом, можно заключить, что

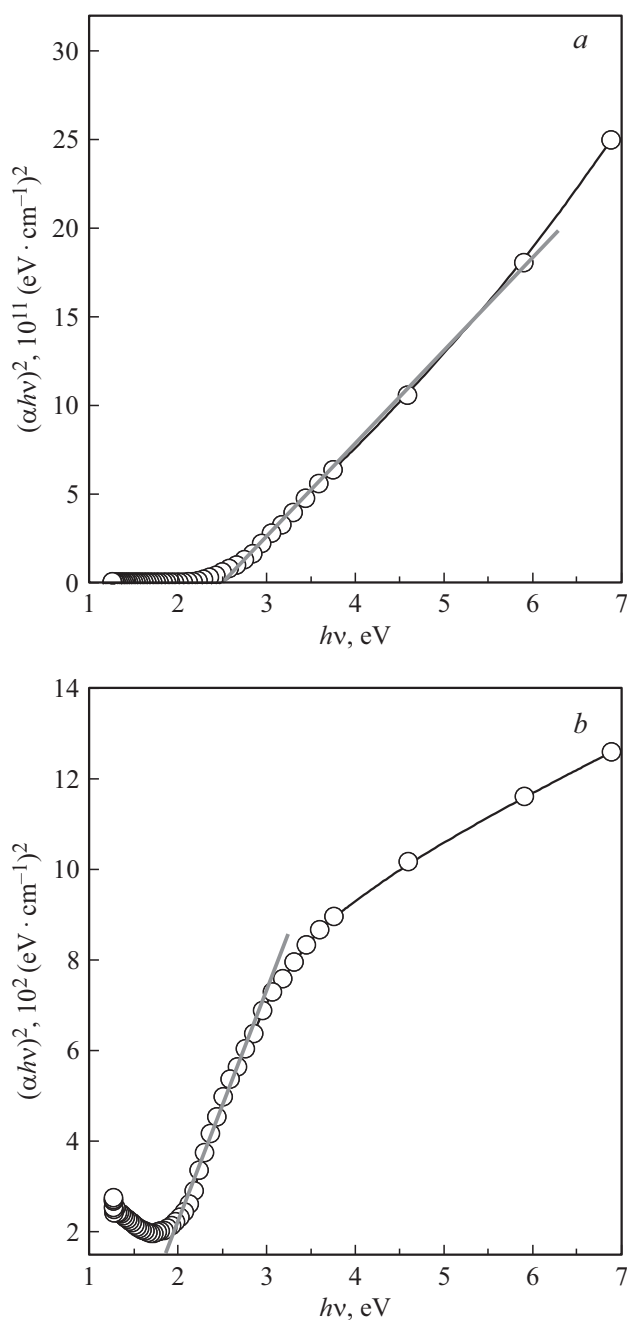


Рис. 4. Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g пленки $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, осажденной на матированное стекло из гидроксилламинной системы, в областях при прямых (*a*) и не прямых (*b*) оптических переходах.

оптические исследования косвенно подтверждают частичное окисление меди в поверхностном слое $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$.

Определение типа проводимости осажденных пленок селенида меди(I) осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов. Сравнительные измерения знака термоэдс показали, что слои $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, осажденные из реакционной смеси с добавкой гидроксилamina, обладают дырочным типом проводимости, что характерно для этого полупроводникового соединения [9,19,21,43,47–49].

4. Заключение

Химическим осаждением получены темно-серые высокоадгезионные зеркальные пленки селенида меди(I) толщиной до (420 ± 20) нм. Энергодисперсионным микроанализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлен формульный состав свежесажденного слоя: $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$. Использование РФЭ-спектроскопии показало, что только на поверхности пленки присутствует незначительное количество Cu^{2+} , а уже на глубине 6 нм от поверхности обнаружена медь только в одновалентной форме. Рентгеновской дифракцией установлено, что селенид меди(I) кристаллизуется в структуре берцелианита $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром решетки (5.706 ± 0.002) Å.

Экспериментально найденные величины оптической ширины запрещенной зоны химически осажденных тонких пленок $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ на матированном стекле составили для прямых переходов 2.5 эВ, а для непрямых 1.84 эВ, незначительно превышая эти значения для объемного селенида меди(I), что служит косвенным подтверждением частичного окисления металла на поверхности пленки.

Синтезированные слои $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ обладают характерным для этого полупроводникового соединения дырочным типом проводимости, установленным по знаку термоэдс.

Работа поддержана программой 211 правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006. РФЭ-исследования выполнены М.В. Кузнецовым при поддержке РФФ, грант № 17-12-01500.

Список литературы

- [1] M. Doriani, H.J. Dehdashti, M.H. Sheikhi. *J. Sol. Energ. Eng.*, **137**, 178 (2016).
- [2] M. Mazzer, S. Rampino, E. Gombia, M. Bronzoni, F. Bissoli, F. Pattini. *Energies*, **9**, 207 (2016).
- [3] S. Oueslati, G. Brammertz, S. Oueslati. *Thin Sol. Films*, **582**, 224 (2015).
- [4] R. Kondrotas, R. Juškėnas, R. Kondrotas. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **132**, 21 (2015).
- [5] S. Lei, A. Sobhani, F. Wen, A. George, Q. Wang, Y. Huang, P. Dong, B. Li, S. Najmazi, J. Bellah, G. Gupta, A.D. Mohite, L. Ge, J. Lou, N.J. Halas, R. Vajtai, P. Ajayan. *Adv. Mater.*, **26**, 7666 (2014).
- [6] G. Juska, V. Gulbinas, A. Jagminas. *Lithuan. J. Phys.*, **50**, 233 (2010).
- [7] V.S. Gurin, A.A. Alexeenko, S.A. Zolotovskaya, K.V. Yumashchev. *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 952 (2006).
- [8] C. Levy-Clement, M. Neumann-Spallart, S.K. Haram, K.S.V. Santhanam. *Thin Sol. Films*, **302**, 12 (1997).
- [9] V.M. Bhuse, P.P. Hankare, K.M. Garadkar, A.S. Khomane. *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 82 (2003).
- [10] L.V. Yan-Hong, Chen Ji-Kun, Döbelli Max, Li Yu-Long, Shi Xun, Chen Li-Dong. *J. Inorg. Mater.*, **30**, 1115 (2015).
- [11] S.Y. Zhang, C. Fang, Y. Tian, K. Zhu, B. Jin, Y. Shen, J. Yang. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 2809 (2006).
- [12] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, D.P. Amalnerkar, T. Seth. *Appl. Surf. Sci.*, **211**, 48 (2003).
- [13] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J. Snyder. *Nature Mater.*, **11**, 422 (2012).
- [14] А.А. Иванов, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, И.В. Тарасова, Н.Ю. Табачкова, В.Т. Бублик, Р.Х. Акчурин. *ФТП*, **51**, 904 (2017).
- [15] Z. Zainal, S. Nagalingam, T.C. Loo. *Mater. Lett.*, **59**, 1391 (2005).
- [16] M. Dhanam, P.K. Manoj, R.R. Prabhu. *J. Cryst. Growth*, **280**, 425 (2005).
- [17] M. Gili, M. Petrovi, J. Ćirkovi, N. Paunovi, S. Savi-Sevi, Ž. Nikitovi, M. Romčević, I. Yahia, N. Romčević. *Process. Appl. Ceram.*, **2**, 127 (2017).
- [18] S.K. Haram, K.S.V. Santhanam. *Thin Sol. Films*, **238**, 21 (1994).
- [19] T.C. Liu, Y. Hu, W.B. Chang. *Mater. Sci. Eng. B*, **180**, 33 (2014).
- [20] F. Lin, G.Q. Bian, Z.X. Lei. *Solid State Sci.*, **11**, 972 (2009).
- [21] V.M. García. *Superficies y Vacío*, **9**, 213 (1999).
- [22] I.A. Ezenwa, N.A. Okereke, L.N. Okoli. *Int. Res. J. Eng. Sci.*, **2**, 82 (2013).
- [23] C.E. Hamilton, D.J. Flood, A.R. Barron. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3930 (2013).
- [24] Soundararajan Thirumavalavan, Kolandavel Mani, Suresh Sagadevan. *Mater Res.*, **18**, 1000 (2015).
- [25] А.С. Катышева, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. *ЖНХ*, **58**, 940 (2013).
- [26] Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **51**, 37 (2008).
- [27] V.F. Markov, L.N. Maskaeva. *J. Anal. Chem.*, **56**, 754 (2001).
- [28] Ю.Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии* (М., Химия, 1989).
- [29] Р.К. Кварацхелия. *Электрохимия гидроксилamina* (Тбилиси, Мецниереба, 1981).
- [30] М.В. Кузнецов. *Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия* (Екатеринбург, УрО РАН, 2010).
- [31] А.В. Любченко. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [32] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [33] B.V. Crist. *Handbook of monochromatic XPS spectra: the elements and native oxides* (Ames, 1999).
- [34] X. Liu, G. Liu, L. Wang, Y. Li, Y. Ma, J. Ma. *J. Power Sources*, **312**, 199 (2016).

- [35] A.B.M.O. Islam, A.H. Bhuiyan. *J. Mater. Sci.*, **16**, 263 (2005).
- [36] A. Zhang, Q. Ma, Z. Wang, M. Lu, P. Yang, G. Zhou. *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 916 (2010).
- [37] H. Kou, Y. Jiang, J. Li, S. Yu, C. Wang. *J. Mater. Chem.*, **22**, 1950 (2012).
- [38] Y. Liu, Q. Dong, H. Wei, Y. Ning, H. Sun, W. Tian, H. Zhang, B. Yang. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9909 (2011).
- [39] K.C. Sanal, L.S. Vikas, M.K. Jayaraj. *Appl. Surf. Sci.*, **297**, 153 (2014).
- [40] S.C. Riha, D.C. Johnson, A.L. Prieto. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1383 (2011).
- [41] A.S. Khomane. *Arch. Appl. Sci. Res.*, **4**, 1857 (2012).
- [42] A. Moysiadou, R. Koutsikou, M. Bouroushian. *Mater. Lett.*, **139**, 112 (2015).
- [43] A. Cho, S. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, S.K. Ahn, K. Shin, J. Yoo, H. Song, K. Yoon. *Thin Sol. Films*, **546**, 299 (2013).
- [44] M. Kristl, J. Kristl. *Chalcogenide Lett.*, **11**, 59 (2014).
- [45] Al-Mamun, S.H. Firoz, A.B.M.O. Islam. *Indian J. Phys.*, **78**, 377 (2004).
- [46] Y.Z. Li, X.D. Gao, C. Yang, F.Q. Huang. *J. Alloys Comp.*, **505**, 623 (2010).
- [47] R.H. Bari, V. Ganesan, S. Potadar, L.A. Patil. *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 37 (2009).
- [48] R.S. Mane, S.P. Kajve, C.D. Lokhande, S.-H. Han. *Vacuum*, **80**, 631 (2006).
- [49] S.B. Ambade, R.S. Mane, S.S. Kale, S.H. Sonawane, A.V. Shaikh, S.-H. Han. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2123 (2006).
- [50] С.А. Зологовская, Н.Н. Поснов, П.В. Прокошин, К.В. Юмашев, В.С. Гурин, А.А. Алексеенко. *ФТП*, **38**, 846 (2004).
- [51] V.S. Gurin, A.A. Alexeenko, E.A. Tyavlovskaya, K.N. Kasparov. *Thin Sol. Films*, **516**, 1464 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Thin films of copper(I) selenide: composition, morphology, structure, optical properties

L.N. Maskaeva^{1,2}, E.A. Fedorova¹, V.F. Markov^{1,2},
M.V. Kuznetsov³, O.A. Lipina³, A.V. Pozdin¹

¹ Ural Federal University
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
620002 Yekaterinburg, Russia

² Ural State Fire Service Institute of
Emergency Ministry of Russia,
620022 Yekaterinburg, Russia

³ Institute of Solid State Chemistry,
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620990 Yekaterinburg, Russia

Abstract Systematized results of the research of composition, morphology, structure, optical properties and conductivity of the deposited films of copper(I) selenide with the thickness 390–400 nm are presented. They were obtained by using raster electron microscopy, element energy-dispersion analysis, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The hole type of conductivity of the layers were determined by thermoemf. Optical band gap of the films was determined using the results of optical absorbance spectra at 298 K, it is 2.5 and 1.84 eV for direct and indirect transitions, respectively.