

Федорова Екатерина Алексеевна

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ  
ХАЛЬКОПИРИТА  $\text{CuGaSe}_2$  И КЕСТЕРИТА  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Маскаева Лариса Николаевна**

Официальные оппоненты: **Бамбуров Виталий Григорьевич,**  
доктор химических наук, член-корреспондент  
Российской академии наук, профессор,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
главный научный сотрудник лаборатории химии  
соединений редкоземельных элементов

**Воронин Владимир Иванович,**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН,  
старший научный сотрудник лаборатории  
нейтронных исследований вещества

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Защита состоится 26 декабря 2016 года в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262856>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время остро стоит проблема непрерывного роста энергопотребления при явном истощении и стремительном удорожании традиционных топливных ресурсов, а также увеличении выбросов в атмосферу диоксида углерода. В связи с чем, гораздо более разумным и эффективным представляется развитие, так называемого, возобновляемого производства энергии, в частности гелиоэнергетики.

На сегодняшний день около 90 % всего рынка коммерческих солнечных элементов приходится на кремниевые солнечные батареи с КПД 10–12 %. Однако такие устройства отличаются высокой стоимостью производства, токсичностью технологического процесса изготовления и большим количеством экологически вредных отходов. Солнечные батареи на основе теллурида кадмия с КПД 10–12 % занимают второе место в мире по объему производства после кремниевых (~5 %), однако наличие токсичного кадмия и относительно редкого элемента теллура не позволяет выйти на обширные производства таких солнечных элементов.

Поэтому весьма актуальной является разработка материалов для преобразования солнечного излучения, сочетающих в себе доступность, экологическую безопасность и эффективность. К их числу можно отнести соединения со структурой халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , характеризующиеся прямозонной природой, оптимальной шириной запрещенной зоны и высоким коэффициентом поглощения света. Очевидно, что задача создания таких многокомпонентных полупроводников с требуемыми структурой и свойствами является нетривиальной.

Основными способами получения халькопиритных и кестеритных пленок являются методы вакуумного осаждения, которые позволяют получать качественные слои, однако требуют сложного и дорогого аппаратного оформления, что влияет на конечную стоимость солнечных батарей. В настоящей работе предлагается использовать альтернативный метод синтеза полупроводниковых пленок, по, так называемой, гидрохимической технологии, позволяющей снизить себестоимость их изготовления в 5–10 раз за счет простоты технологического оформления, низкотемпературных режимов проведения процесса и возможности получения качественных слоев без применения исходных реагентов высокой степени чистоты.

Стоит отметить, что при гидрохимическом синтезе многокомпонентных пленок возможна реализация как одностадийного осаждения селенидных фаз в предположении образования твердого раствора на их основе непосредственно в процессе синтеза, так и послойного осаждения на подложку индивидуальных селенидов металлов с последующим формированием требуемой кристаллической структуры путем проведения операции термического отжига.

Актуальность работы подтверждается также тем, что она выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К «Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники» (2014–2016 гг.); была поддержана грантом РФФИ № 14–03–00121 «Тонкие пленки на основе структур халькопирита и кестерита для солнечных элементов – гидрохимическая технология осаждения, фундаментальные свойства и практические приложения» (2014–2016 гг.); грантами на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2012–2014 гг. в рамках реализации программы развития УрФУ.

**Степень разработанности темы.** Теме разработки тонкопленочной технологии получения соединений со структурой халькопирита и кестерита посвящены работы ряда российских и зарубежных исследователей, в которых, как правило, используются физические методы синтеза. В тоже время в УрФУ технологически более простым совместным химическим осаждением  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  с использованием тиокарбамида были получены нанокристаллические пленки  $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$  толщиной до 400 нм, а осаждением сэндвич-структур  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  с их последующим отжигом в атмосфере паров серы синтезированы пленки  $\text{CuInS}_2$  толщиной до 500 нм, имеющие халькопиритную структуру. Кроме того, совместным осаждением  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с использованием селеносульфата натрия были сформированы твердые растворы замещения  $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ . Однако до настоящего времени отсутствуют литературные сведения за исключением работ уральской физико-химической школы, в которых была бы показана возможность использования гидрохимического метода синтеза для получения тонкопленочных халькопиритных соединений на основе селенидов меди (I) и галлия и соединений со структурой кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

Представленная работа является обобщением результатов комплексных исследований гидрохимического синтеза и исследования пленок индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка, твердого раствора замещения на основе селенидов меди (I) и галлия, а также соединений со структурой кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

**Цель диссертационной работы:** разработать технологические условия гидрохимического синтеза пленок индивидуальных селенидов меди (I), олова (II), цинка, твердых растворов замещения на основе селенидов меди (I) и галлия, многокомпонентных соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  с кестеритной структурой; определить их элементный и фазовый состав, структурные характеристики, морфологию, термическую устойчивость, полупроводниковые свойства.

Поставленная в работе цель достигалась решением следующих экспериментальных и теоретических **задач:**

1. На основе анализа ионных равновесий в реакционной системе “соль металла – комплексообразующий агент – халькогенизатор” определить граничные условия образования индивидуальных селенидов меди (I), олова (II), цинка, галлия и сопутствующих примесных гидроксидных фаз, а также концентрационные области совместного осаждения селенидов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

2. Подобрать рецептуры реакционных смесей, рабочие температуры и гидрохимическим осаждением на диэлектрические подложки получить пленки индивидуальных селенидов меди (I), олова (II), цинка, а также слои  $\text{Cu}(\text{Ga})\text{Se}$  путем соосаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

3. Установить влияние концентраций компонентов реакционной смеси, величины pH, температуры и продолжительности процесса на толщину и морфологию пленок индивидуальных селенидов меди (I), олова (II), цинка.

4. Разработать условия получения многокомпонентных тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  кестеритной структуры путем послойного гидрохимического осаждения прекурсорных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка с последующим отжигом полученных сэндвич-структур в атмосфере паров селена.

5. Определить кристаллическую структуру, химический состав, морфологию как индивидуальных, так и многокомпонентных химически осажденных тонких пленок селенидов металлов.

6. Установить термическую устойчивость, оптическую ширину запрещенной зоны, тип проводимости для пленок индивидуальных селенидов меди (I), олова (II), цинка и многокомпонентных соединений на их основе.

**Научная новизна.** Полученные в настоящей диссертационной работе результаты являются новыми и оригинальными, включая следующие научные достижения:

1. Предложена математическая модель и проведен расчет ионных равновесий в системе “ $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ” ( $\text{Me}^{n+} - \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ ) в диапазоне pH 0–14 с определением областей формирования полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия.

2. По данным потенциометрического титрования впервые определены константы нестойкости полиядерных гидроксокомплексов и константы динамического равновесия ряда малорастворимых соединений на основе гидроксидных форм меди (II), олова (II), цинка, галлия.

3. Впервые определены концентрационные области и граничные условия образования селенидов и гидроксидов меди (I), олова (II), цинка, галлия с учетом вклада полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений этих металлов, обеспечившие целенаправленный выбор составов реакционных смесей по гидрохимическому осаждению  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

4. Установлены основные закономерности зарождения и динамики роста пленок индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  от состава рецептуры и режимов проведения процесса гидрохимического синтеза.

5. Проведена аттестация синтезированных пленок индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$  с идентификацией их состава, микроструктуры и валентного состояния элементов. Выявлено, что осаждение селенида меди селеносульфатом натрия в присутствии гидроксилamina солянокислого обеспечивает получение нестехиометрических по составу слоев  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ .

6. Впервые при совместном гидрохимическом осаждении  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  получены пленки твердых растворов замещения на основе селенида меди (I) –  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  толщиной 360 нм с содержанием селенида галлия до 6.9 моль.%. С использованием фрактального подхода показано, что формирование слоев  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  происходит по механизму агрегации кластер-частица с элементами самоорганизации.

7. Впервые по разработанному регламенту путем послойного гидрохимического осаждения прекурсорных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка с последующим двухстадийным отжигом сэндвич-структур в атмосфере паров селена при 603 и 823 К синтезированы пленки  $\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$  со структурой кестерита толщиной около 700 нм.

8. Сформулирован алгоритм целенаправленного гидрохимического синтеза индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ , твердых растворов замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  и соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  кестеритной структуры, путем последовательных расчетных и экспериментальных операций.

9. Установлены границы термической устойчивости гидрохимически осажденных слоев индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (493 К),  $\text{SnSe}$  (503 К),  $\text{ZnSe}$  (548 К), дырочный тип проводимости полученных соединений и значения их оптической ширины запрещенной зоны  $E_g(\text{Cu}_{1.8}\text{Se}) = 2.5$  эВ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.69$  эВ,  $E_g(\text{ZnSe}) = 2.61$  эВ при прямом и  $E_g(\text{Cu}_{1.8}\text{Se}) = 1.84$  эВ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.19$  эВ при непрямом переходе.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Предложена методика расчета концентрационных областей образования селенидов меди (I), олова (II), цинка и галлия в водных растворах селеносульфата натрия с учетом моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов и труднорастворимых соединений металлов, которые могут быть использованы для уточнения граничных условий образования твердой фазы селенидов металлов.

2. По результатам математического моделирования данных потенциометрического титрования растворов солей металлов щелочью рассчитаны константы нестойкости полиядерных гидроксокомплексов и константы динамического равновесия ряда

труднорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка и галлия, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве справочных величин.

3. Предложены оптимизированные составы реакционных смесей, обеспечивающие получение высокоадгезионных слоев индивидуальных селенидов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  толщиной  $420 \pm 20$  нм из гидроксилламинного раствора,  $\text{SnSe}$  толщиной  $190 \pm 10$  нм из трилонатной ванны и  $\text{ZnSe}$  толщиной  $1040 \pm 30$  нм из трилонатно-гидроксилламинной системы.

4. Экспериментально установлены, имеющие практическое значение, границы температурной устойчивости, дырочный тип проводимости и значения оптической ширины запрещенной зоны гидрохимически осажденных тонкопленочных слоев индивидуальных селенидов меди (I), олова (II) и цинка.

5. Разработаны условия и регламент двухстадийного способа получения четырехкомпонентных пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  кестеритной структуры, который может быть рекомендован к использованию в качестве перспективной низкотемпературной технологии создания поглощающих слоев в преобразователях солнечного излучения.

#### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Расчет констант нестойкости гидроксокомплексов и констант динамического равновесия малорастворимых соединений меди (II), олова (II), цинка, галлия на основе потенциометрического титрования и моделирования равновесий в реакционных системах сложного состава “соль металла – лиганд – селеносульфат натрия”.

2. Результаты определения концентрационных областей и граничных условий образования селенидов меди (I), олова (II), цинка и галлия с привлечением найденных в работе констант нестойкости гидроксокомплексов и констант динамического равновесия малорастворимых соединений изучаемых металлов.

3. Выявленные закономерности влияния состава рецептуры и условий гидрохимического осаждения на толщину, морфологию, процесс зарождения и динамику роста синтезируемых слоев  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ .

4. Методика получения пленок твердых растворов замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  путем совместного гидрохимического осаждения селенидов меди (I) и галлия.

5. Методика получения пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  со структурой кестерита послойным гидрохимическим осаждением прекурсорных слоев  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$  и  $\text{ZnSe}$  и их последующим двухстадийным отжигом в атмосфере паров селена.

6. Результаты определения кристаллической структуры, химического и фазового состава, морфологии тонких пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  и  $\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$ .

7. Результаты исследования термической устойчивости структуры, фазового и элементного состава, а также морфологии термообработанных в квазизамкнутом объеме воздуха тонких пленок селенидов меди (I), олова (II) и цинка.

8. Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны и типа проводимости тонких пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$  и  $\text{ZnSe}$ .

#### **Теоретическая основа и методологическая база диссертационного исследования.**

*Теоретическую основу* настоящего исследования составили научные публикации в периодических изданиях, материалы научных и практических конференций, государственные стандарты и научно-исследовательские разработки по различным аспектам исследуемой проблемы российских и зарубежных ученых. Для достижения цели диссертационного исследования и решения поставленных задач использовалась *методологическая база*, включающая общенаучные теоретические и эмпирические методы (систематизация, обобщение, анализ, наблюдение, дедукция, индукция, аналогия и др.), а также специальные методы научного познания (химический и физический анализ веществ, моделирование).

**Достоверность** результатов исследований, научных положений и выводов, сформулированных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью экспериментальных результатов, использованием комплекса современных взаимодополняющих инструментальных физико-химических методов исследования, сопоставлением полученных результатов с данными, приведенными в научной литературе по рассматриваемой тематике, а также их обсуждением на многочисленных конференциях.

**Личный вклад** Федоровой Е.А. в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в самостоятельном выполнении термодинамических расчетов, проведении потенциометрического титрования, разработке лабораторной методики и проведении гидрохимического синтеза пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ , определении регламента отжига тонкопленочных сэндвич-структур для получения многокомпонентных слоев  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . При непосредственном участии автора проведена комплексная аттестация синтезированных полупроводниковых материалов, а также лично им проанализированы, систематизированы и интерпретированы данные, полученные посредством математического моделирования результатов потенциометрического титрования, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, оптической спектрофотометрии.

Выбор направления исследования, постановка целей и задач, обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н., профессором Маскаевой Л.Н. Подготовка к публикации полученных результатов осуществлялась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Рентгеноструктурный анализ проводился совместно с Ермаковым А.Н. (к.х.н., ст.н.с. ИХТТ УрО РАН); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – Кузнецовым М.В. (д.х.н., зав. лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН); растровая электронная микроскопия – Панкратовым А.А. (к.х.н., ст.н.с. ИВТЭХ УрО РАН) и Чуфаровым А.Ю. (н.с. ИХТТ УрО РАН); атомно-силовая микроскопия – Пермяковым Н.В.

(ассистент каф. МНЭ СПбГЭТУ «ЛЭТИ»); оптическая спектрофотометрия – Липиной О.А. (н.с. ИХТТ УрО РАН); математическое моделирование данных потенциометрического титрования – Юсуповым Р.А. (д.х.н., профессор, ст.н.с. ЦКП КНИТУ), Бахтеевым С.А. (к.х.н., м.н.с. ЦКП КНИТУ) и Динь Т.З. (к.х.н. ЦКП КНИТУ); подготовка образцов для термической обработки в атмосфере селена – Титовым А.А. (к.ф.-м.н., н.с. ИФМ УрО РАН).

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю, д.х.н., профессору Маскаевой Ларисе Николаевне за чуткое руководство, ценные советы и замечания в работе над диссертацией. Огромная благодарность д.х.н., профессору Маркову Вячеславу Филипповичу за внимание и конструктивные советы в ходе выполнения диссертационной работы.

Выражаю искреннюю признательность сотрудникам Института химии твердого тела, Института высокотемпературной электрохимии, Института физики металлов УрО РАН, Института естественных наук УрФУ, а также сотрудникам кафедры микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ за оказанную помощь в проведении аттестации синтезированных материалов и интерпретации полученных результатов. Благодарю своих родных, близких и друзей за оказанную поддержку, терпение и искреннее желание помочь.

Посвящается трем самым дорогим мне женщинам – маме Федоровой В.В., тете Бердышевой Л.В. и бабушке Акуловой Л.А. за понимание, терпение, постоянную поддержку и безграничную веру в меня.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на XV-той Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2012), VII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2012), I международной интернет – конференции «На стыке наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2013), XXIII, XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013, 2014), Всероссийской научной интернет – конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов» (Казань, 2013), IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научных исследований в 21 веке» (Махачкала, 2014), II Всероссийской научной виртуальной онлайн конференции с международным участием «Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива» (Казань, 2014), XXIII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения «Орион» (Москва, 2014), II научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014), IX International conference of young scientists on chemistry

«Mendeleev–2015» (Saint Petersburg, 2015), Международном научном форуме «Бутлеровское наследие–2015» (Казань, 2015).

**Публикации.** По результатам исследований опубликована 21 печатная работа, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 12 тезисов докладов и статей в трудах региональных, Всероссийских и Международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав с выводами, заключения по работе и библиографического списка, включающего 271 наименование цитируемой литературы. Работа изложена на 194 страницах, содержит 77 рисунков и 11 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, отмечены теоретическая основа и методологическая база исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

**В первой главе** представлены характеристики исходных реактивов и материалов, описаны методика гидрохимического осаждения тонких пленок селенидов меди (I), олова (II) и цинка, а также соосаждения селенидов меди (I) и галлия, отражены основные принципы термодинамических расчетов, потенциометрического титрования и термической обработки как бинарных селенидов металлов, так и сэндвич-структур на их основе; дана краткая характеристика экспериментальным методам, используемым для аттестации полученных полупроводниковых слоев.

Синтез пленок проводили в реакторах из молибденового стекла в жидкостном термостате марки ТС–ТБ–10, обеспечивающем точность поддержания температуры  $\pm 0.1$  К на подложки из ситалла марки СТ–50–1 и матированное стекло.

Перед проведением гидрохимического синтеза выполняли термодинамический расчет концентрационных областей и диапазона рН существования селенидов и гидроксидов металлов в реакционных системах по методике, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ.

Для математического описания равновесий, создающихся в системах “соль металла – вода – лиганд”, и уточнения термодинамических расчетов использовали потенциометрическое титрование, обработку результатов которого осуществляли при помощи программного пакета EQ–5.

Толщину пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ–4М. Погрешность измерений  $\sim 22$  %.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок изучали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от 15 до  $99.99^\circ$  с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  в секунду и временем экспозиции 7 с в каждой точке. Для исследования структуры термообработанных бинарных селенидных пленок использовали метод скользящего пучка рентгеновских лучей под углом их падения 3 градуса. Определение величины параметров кристаллической решетки и уточнение структурных параметров проводили с использованием программы WinPLOTR, входящей в состав программного обеспечения Fullprof, а также PowderCell 2.3 и Match.

Исследование элементного состава приповерхностных слоев селенидов металлов выполнено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на сверхвысоковакуумном исследовательском комплексе (давление остаточных газов до  $10^{-6}$  Па), собранном на базе электронного спектрометра ESCALAB МК II. В качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения выступал магниевый катод  $\text{MgK}_{\alpha}$  (1253.6 эВ). Обработку РФЭС-спектров проводили с использованием программы XPSPEAK.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава 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). Погрешность определения элементного состава пленок составляла  $\pm 10\%$ .

Для определения размера частиц, формирующих тонкие пленки селенида цинка, использовали программу Measure с применением в качестве графического редактора программы Origin для оформления результатов в виде диаграмм распределения частиц по размерам.

Исследование топографии тонкопленочных образцов осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии, выполненной с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Terma (Россия, NT-MDT) в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Для количественной оценки параметров пленок использовали компьютерную обработку АСМ-изображений в программе Gwyddion.

Термический отжиг синтезированных слоев проводили в электрических печах марок SNOL 8.2/1000 и СНЗ 4,3.5,8.3,5/12 в диапазоне 423–823 К с точностью поддержания температуры  $\pm 5$  К. Отжиг бинарных пленок проводили в квазизамкнутом объеме воздуха, а сэндвич-структур – в атмосфере паров селена.

Измерение спектров поглощения пленок бинарных селенидов металлов, нанесенных на матированное стекло, проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (Япония),

оснащенном приставкой ISR–3100 с интегрирующей сферой. Съемку спектров поглощения проводили относительно воздуха в диапазоне длин волн 220–980 нм с шагом 1 нм.

Тип проводимости синтезированных слоев устанавливали методом измерения термоэдс.

**Во второй главе** представлены результаты комплексного исследования прекурсорного тонкопленочного селенида меди (I) толщиной до 420 нм, полученного гидрохимическим осаждением из гидроксилламинной системы в течение 120 минут при 333 К.

Анализ ионных равновесий в системе “ $\text{CuCl}_2 - L - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ” ( $L - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) с учетом не только моноядерных, но и полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений металла позволил определить концентрационные области образования селенида и гидроксида меди. Присутствие полиядерных комплексных форм и малорастворимых соединений металла установлено с использованием компьютерного моделирования равновесий, создающихся в системе “ $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ”, по данным потенциометрического титрования.

При гидрохимическом синтезе пленок селенида меди в качестве Cu-содержащего реагента использовали рецептуры с солями двухвалентной меди. Использование в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия ( $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = -0.93 \text{ В}$ ), а также гидроксилламина солянокислого ( $\varphi_{\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+} = -1.87 \text{ В}$ ) обеспечивает создание восстановительной среды в реакторе с переводом двухвалентной меди в одновалентное состояние ( $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = +0.159 \text{ В}$ ) при формировании твердой фазы селенида металла.

Анализ ионных равновесий и предварительные эксперименты позволили выбрать перспективную экологически безопасную реакционную систему для осаждения требуемого соединения  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (“ $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ”) и оптимальное значение  $\text{pH} = 3.3$ .

Поскольку осаждение в реакторе твердой фазы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  происходит не только на подложке в виде пленки, но и в объеме реакционной смеси с накоплением осадка, то в зависимости от условий, создаваемых в системе, возможно значительное перераспределение массы между осадком и пленкой. В результате исследования влияния рецептуры реакционной смеси и температуры химического осаждения на толщину полупроводниковых слоев селенида меди (I) был установлен оптимальный концентрационный состав раствора и температура процесса.

Известно, что устойчивое формирование твердой фазы возможно лишь при образовании зародышей критического размера, при этом от числа зародышевых центров будет зависеть скорость осаждения, толщина и морфология осаждаемых пленок, а, следовательно, и их функциональные свойства. Результаты исследования эволюции поверхности пленок  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  на стадии зарождения представлены на рис. 1. Видно, что через 5 минут от начала процесса химического осаждения тонкопленочного селенида  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  на поверхности ситалловой подложки происходит образование фибриллярных образований длиной

160–310 нм и шириной 125–330 нм (рис. 1а). Через 10 минут подложка практически полностью покрывается слоем селенида  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , состоящим из кристаллитов с выраженным кубическим габитусом и средним размером видимого ребра 150–170 нм (рис. 1б). Через 20 минут химического осаждения на поверхности ситалловой матрицы формируется пленка  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  из кристаллитов полиэдрической структуры за счет частичного вхождения одного структурного элемента в другой (рис. 1в). Видно, что размер кристаллитов увеличивается с ростом продолжительности процесса осаждения до ~270 нм.

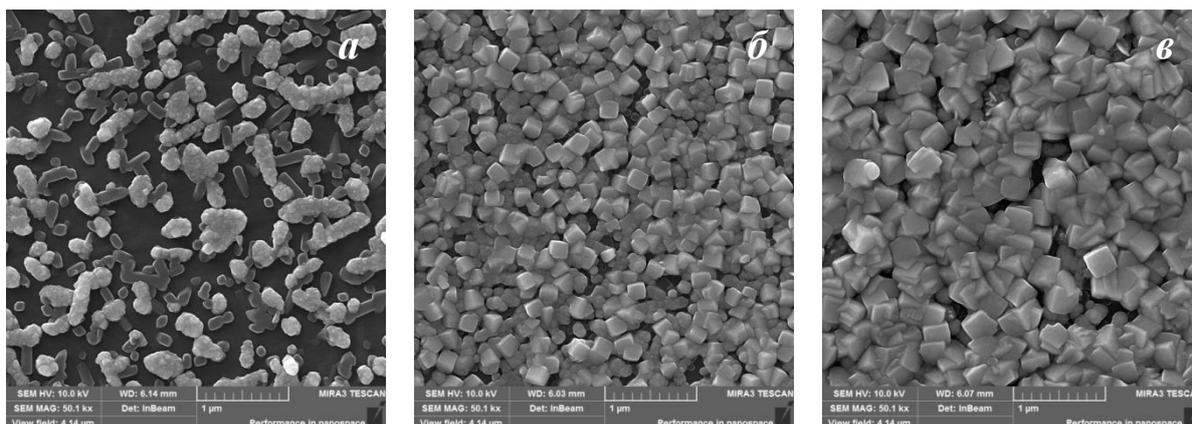


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , осажденных из гидроксиламинной системы при продолжительности синтеза, мин: 5 (а), 10 (б), 20 (в)

Технологически важным при создании кестеритных соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  является установление динамики роста и морфологических особенностей прекурсорных слоев, в частности, селенида одновалентной меди, что позволит эффективно проводить оптимизацию технологических режимов при химическом осаждении многокомпонентной структуры. Поэтому в работе была исследована кинетика роста тонкой пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при химическом осаждении, анализ которой показал интенсивный рост толщины полупроводникового слоя в первые 20 минут синтеза до ~150 нм со средней скоростью 0.14 нм/с. Дальнейшая выдержка ситалловой подложки в реакционной смеси при 333 К в течение двух часов приводит к росту пленки с меньшей скоростью 0.05 нм/с до толщины ~390 нм.

Согласно рентгеновской дифракции из гидроксиламинной системы в течение двух часов при 333 К были синтезированы тонкие пленки кубической структуры (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) типа  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (берцелианит) с периодом кристаллической решетки  $5.706 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

На РФЭ-спектре  $\text{Cu}2p$ -уровня поверхностного слоя пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (рис. 2а) помимо одновалентной меди присутствует и  $\text{Cu}^{2+}$ . На это указывают как вторая составляющая линии  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , так и видимые на спектре сателлиты (кружки). После травления аргоновым пучком в течение одной минуты последняя составляющая на  $\text{Cu}2p$ -спектре (рис. 2б) исчезает. Поэтому можно уверенно утверждать, что в свежесаженной пленке  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  происходит окисление только поверхностного слоя металла, а на глубине ~6 нм медь присутствует в одновалентном состоянии.

По результатам элементного энергодисперсионного микроанализа и РФЭС установлен формульный состав свежесозданной пленки селенида меди (I) –  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , содержание кислорода, принадлежащего к органическим загрязнениям, не превышает 5.56 ат. %.

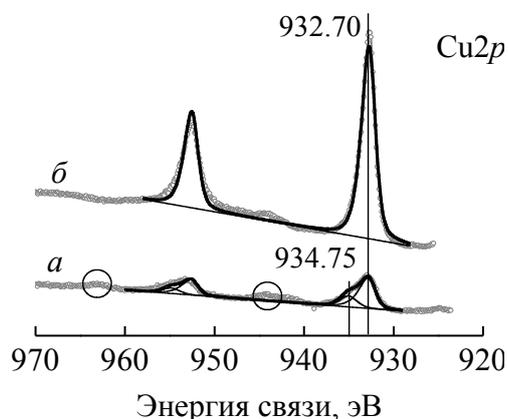


Рис. 2. РФЭС-спектры  $\text{Cu}2p$ -уровня меди свежесозданной пленки селенида  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  до (а) и после ионного травления в течение 1 минуты (б)

Экспериментально найденные величины оптической ширины запрещенной зоны химически осажденных пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  на матированное стекло составили при прямом переходе 2.5 эВ, а при непрямом – 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.

Температурная граница устойчивости пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  в воздушной атмосфере при нагревании в квазизамкнутом объеме составляет 493 К. При нагреве тонкопленочных селенидных образцов в температурном диапазоне 528–563 К происходит постепенный фазовый переход кубической фазы берцелианита в тетрагональную умангита.

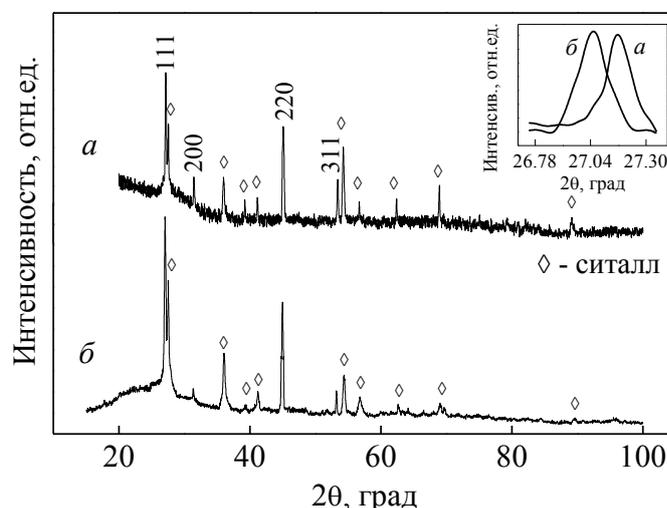
**В третьей главе** показана возможность получения пленок твердого раствора замещения на основе селенидов меди (I) и галлия путем их соосаждения в селеносульфатной ванне.

На рис. 3 показана рентгенограмма соосажденных пленок селенидов меди (I) и галлия (рис. 3а) и для сравнения приведена рентгенограмма пленки  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (рис. 3б). Период элементарной ячейки  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  ( $5.706 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ) превышает период кристаллической решетки трехкомпонентного соединения  $\text{Cu}(\text{Ga})\text{Se}$  ( $5.687 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ), в то время как справочное значение периода кубической стехиометрической фазы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $a = 5.429 \text{ \AA}$ ) со структурой сфалерита несколько меньше значения, приведенного для соосажденной пленки. Это указывает на образование со стороны селенида меди (I) твердого раствора замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ . Согласно выполненной с учетом правила Вегарда оценке состава, максимальное содержание  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в полупроводниковом слое твердого раствора  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  составило ~6.9 мол. %.

По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определен состав поверхностного слоя толщиной ~2–3 нм пленки  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ , содержащий 34.23 ат. % меди,

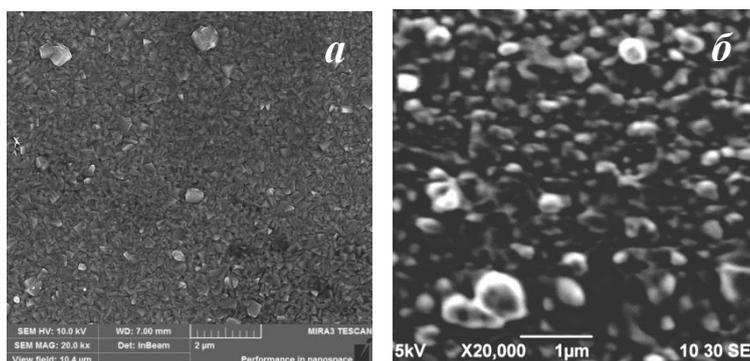
15.71 ат.% галлия, 13.52 ат.% селена и 36.54 ат.% кислорода. На поверхности полупроводникового слоя преобладающим элементом является кислород, что может быть связано как с органическими загрязнениями поверхности, так и с адсорбцией кислородсодержащих фаз пленкой из водного раствора на стадии ее синтеза, а также из окружающего воздуха при хранении.

Рис. 3. Рентгенограммы свежеосажденных на ситалловую подложку пленок  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  (а) и  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (б). Во вставке показано смещение рентгеновского дифракционного отражения (111)  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  (а) в сторону дальних углов относительно аналогичного рефлекса  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (б).



Электронно-микроскопическое исследование поверхности тонкой пленки  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  и твердого раствора замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ , показало, что микроструктура слоя селенида меди (I) претерпевает значительные изменения при совместном осаждении с селенидом галлия. Так, пленка  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (рис. 4а) сформирована из плотно расположенных друг к другу кристаллитов, размер которых в плоскости подложки составляет 150–300 нм, на поверхности видны единичные включения полиэдрической формы размером до ~500 нм. В пленках  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  (рис. 4б) происходит трансформация полиэдрических частиц, характерных для слоя  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , в глобулярные зерна с размером в плоскости подложки 200–350 нм.

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения пленок индивидуального селенида меди  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (а) и трехкомпонентного соединения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  (б).



С использованием приемов фрактального формализма показано, что процесс формирования пленок твердых растворов  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  происходит по механизму агрегации кластер-частица с элементами самоорганизации. Об этом свидетельствует фрактальная размерность  $D$  пленок, значение которой составило 2.27–2.39.

Методом измерения термоэдс определен выраженный дырочный тип проводимости пленок  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ .

В четвертой главе приведены результаты исследования гидрохимического синтеза пленок селенида олова (II) из трилонатной системы при 343 К.

Для солей олова характерна большая склонность к гидролизу, однако результаты исследований «поведения» ионов  $\text{Sn}^{2+}$  в водных растворах весьма противоречивы. Поэтому было проведено математическое моделирование равновесий, создающихся в системе “ $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ”, по данным потенциметрического титрования, что позволило установить области существования и определить константы нестойкости полиядерных гидроксокомплексов и константы динамического равновесия малорастворимых соединений металла. Учет всех комплексных форм олова (II) при анализе ионных равновесий способствует более точному прогнозированию области осаждения селенидной фазы  $\text{SnSe}$  из реакционной смеси.

Для установления оптимальных концентрационных и температурных параметров процесса осаждения пленок  $\text{SnSe}$  проведены исследования влияния этих факторов на толщину синтезируемого слоя. Наиболее интересный характер носила зависимость толщины пленки от концентрации используемого лиганда ( $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ ), которая монотонно снижалась с  $\sim 200$  до  $\sim 80$  нм. Это обусловлено образованием прочных трилонатных комплексов металла, снижающих долю свободных ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и способных вступать в реакцию образования селенида олова (II), а также уменьшающих величину пересыщения по твердой фазе  $\text{SnSe}$ . Об изменении морфологии поверхности пленок  $\text{SnSe}$ , осажденных из трилонатной системы с различным содержанием  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ , можно судить по их электронно-микроскопическим изображениям, представленным на рис. 5.

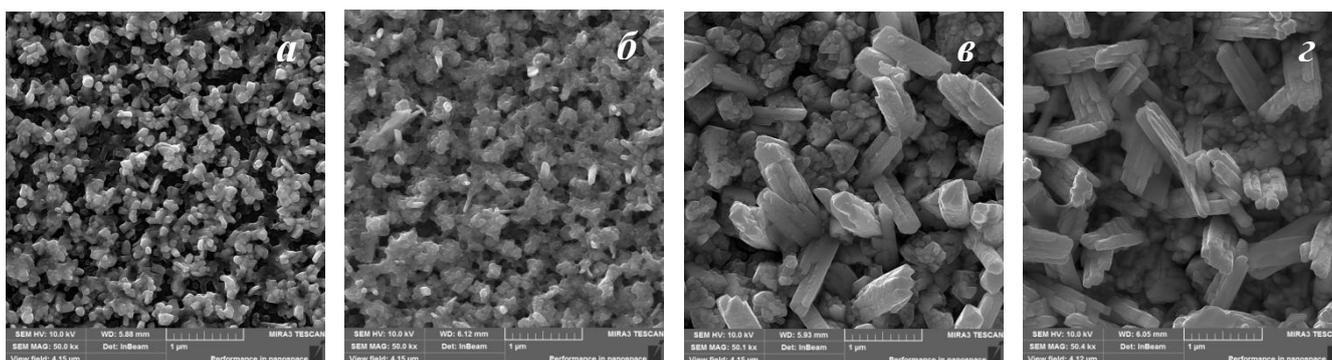


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения пленок  $\text{SnSe}$ , осажденных из трилонатной системы при 343 К в течение 120 минут при концентрации  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ , моль/л: 0.09 (а); 0.135 (б); 0.18 (в); 0.225 (г)

В работе были проведены исследования, направленные на установление скорости роста тонкой пленки селенида олова (II) и ее морфологических особенностей. В первые 45 минут синтеза происходит активный рост пленки до толщины  $\sim 150$  нм со скоростью  $\sim 0.06$  нм/с. Дальнейшее увеличение продолжительности осаждения (до 2 часов) приводит к медленному увеличению толщины слоя до  $\sim 200$  нм со средней скоростью 0.01 нм/с.

РФЭ-спектр Sn3d-состояния олова в пленке SnSe (рис. 6) свидетельствует о том, что на поверхности исследуемого образца присутствует диоксид олова SnO<sub>2</sub>. Помимо оксидной фазы металл может находиться в виде селенида SnSe, о чем свидетельствует характерная для этого соединения составляющая с  $E_{\text{св}} = 485.43$  эВ. После ионного травления пленки аргоновым пучком в течение 3 минут спектр Sn3d-линии содержит в себе лишь одну компоненту с величиной  $E_{\text{св}}$ , свойственной для химической связи Sn–Se.

Содержание основных элементов по результатам РФЭС анализа в пленке SnSe после травления пучком Ar<sup>+</sup> в течение 3 минут, т.е. на глубине ~18 нм, составило 55.61 ат.% олова, 31.58 ат.% селена и 12.81 ат.% кислорода, входящего, по-видимому, в состав диоксида SnO<sub>2</sub>.

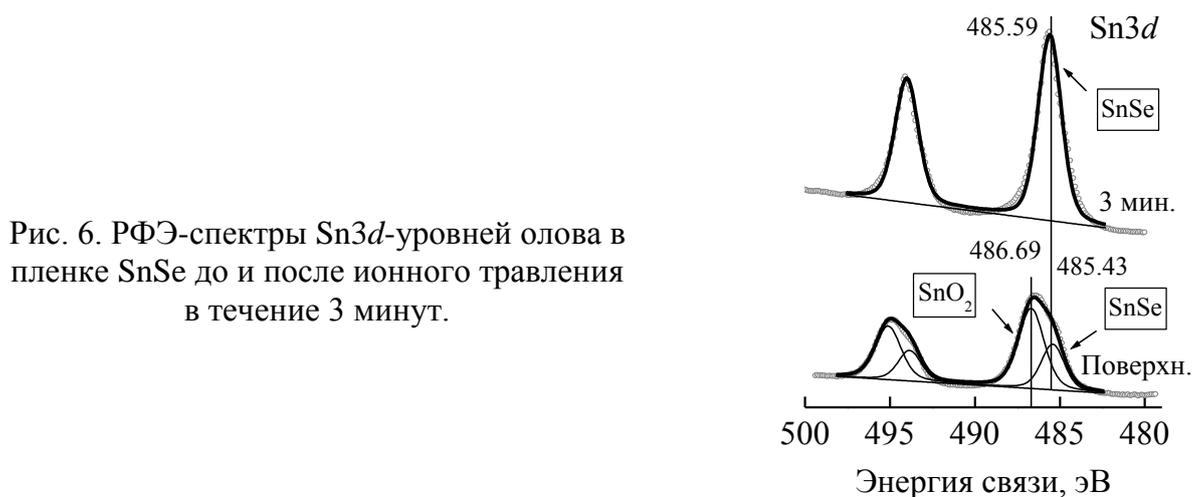


Рис. 6. РФЭ-спектры Sn3d-уровней олова в пленке SnSe до и после ионного травления в течение 3 минут.

Рентгенофазовые исследования пленок селенида олова (II) показали, что кристаллизация происходит в орторомбической (пр. гр. *Pnma*) структуре SnSe с параметрами кристаллической решетки  $a = 11.481 \pm 0.005$  Å,  $b = 4.155 \pm 0.005$  Å,  $c = 4.437 \pm 0.005$  Å. Помимо основной фазы идентифицирована тетрагональная кристаллическая фаза (*P4<sub>2</sub>/mnm*) SnO<sub>2</sub>.

Значения оптической ширины запрещенной зоны, экспериментально найденные из спектров пропускания осажденных на матированное стекло пленок SnSe, составили при прямом переходе 1.69 эВ, а при непрямом – 1.19 эВ, незначительно превышая эти значения для объемного селенида олова (II), что служит косвенным подтверждением частичного окисления металла на поверхности пленки с образованием SnO<sub>2</sub>. Синтезированные слои SnSe обладают характерным для этого соединения дырочным типом проводимости.

Температурная граница устойчивости гидрокхимически осажденных пленок SnSe в воздушной атмосфере при нагревании в квазизамкнутом объеме составила 503 К. При температурах отжига 573–648 К происходит значительное уменьшение толщины селенидного слоя и повышение его пористости вследствие испарения легколетучего SnSe.

**В пятой главе** приведены комплексные исследования пленок ZnSe (толщиной  $1040 \pm 20$  нм), осажденных из трилонатно-гидроксиламинной системы при 343 К в течение 120 минут. Для выявления преобладающих в системе комплексных форм цинка было

проведено потенциометрическое титрование раствора хлорида цинка гидроксидом натрия, по результатам математической обработки которого стало очевидным, что при изменении щелочности среды в системе могут формироваться не только моноядерные, но и ряд полиядерных гидроксокомплексов, а также малорастворимых соединений металла (рис. 7).

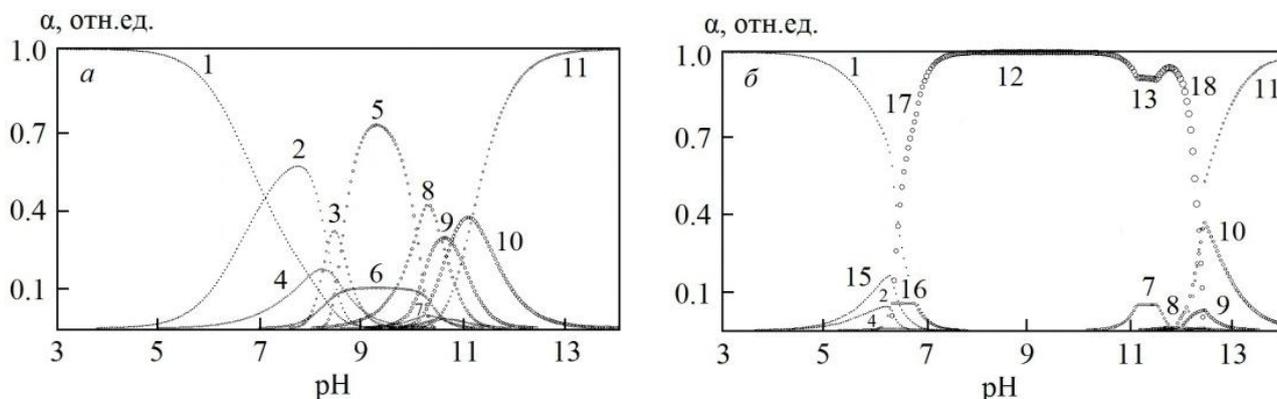


Рис. 7. Расчетные перекрывающиеся области образования незакомплексованных ионов  $Zn^{2+}$  (1), гидроксокомплексов  $Zn_2(OH)^{3+}$  (2),  $Zn_4(OH)_6^{2+}$  (3),  $ZnOH^+$  (4),  $Zn_8(OH)_{16}$  (5),  $Zn(OH)_2$  (6),  $Zn_8(OH)_{17}^-$  (7),  $Zn(OH)_3^-$  (8),  $Zn(OH)_4^{2-}$  (9),  $Zn(OH)_5^{3-}$  (10),  $Zn(OH)_6^{4-}$  (11),  $Zn_3(OH)^{5+}$  (15),  $Zn_8(OH)_{14}^{2+}$  (16) и малорастворимых соединений  $Zn(OH)_{2S}$  (12),  $Na[Zn_8(OH)_{17}]_S$  (13),  $Zn_8(OH)_{14}Cl_{2S}$  (17),  $Na_2[Zn_8(OH)_{18}]_S$  (18) в растворе при исходных концентрациях, моль/л:  $C_{Zn(II)} = 0.00006$ ,  $C_{NaOH} = 0.001$  (а);  $C_{Zn(II)} = 0.11$ ,  $C_{NaOH} = 1.00$  (б);  $t = 25^\circ C$

Пренебрежение установленными комплексными формами металла внесет существенную ошибку в прогнозирование граничных условий образования твердой фазы селенида цинка, что наглядно демонстрируют графические зависимости на рис. 8.

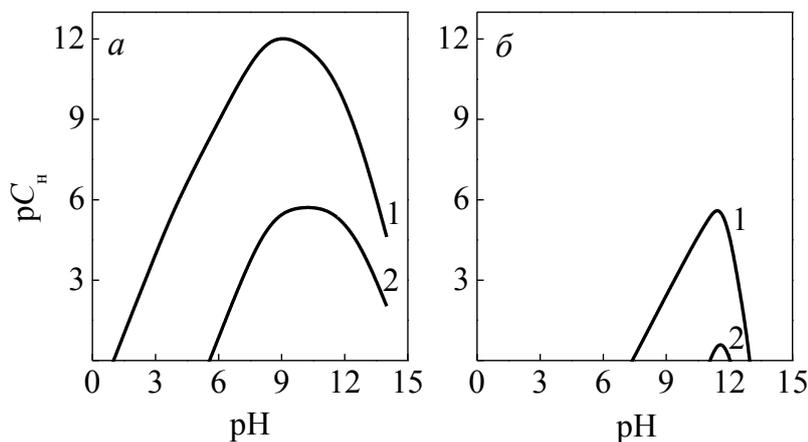


Рис. 8. Граничные условия образования  $ZnSe$  (1) и  $Zn(OH)_2$  (2) в системе “ $ZnCl_2 - H_2O - NaOH - Na_2SeSO_3$ ” с использованием: а – справочных значений констант нестойкости; б – значений констант, полученных по результатам потенциометрического титрования

В работе были проведены эксперименты по исследованию влияния рецептуры реакционной смеси и температуры процесса синтеза на толщину пленок  $ZnSe$ , что позволило установить оптимальный состав раствора и температурный режим для их химического осаждения. Кинетика роста слоев селенида цинка из трилонатно-гидроксиламинной системы

при 343 К показала их интенсивное наращивание со средней скоростью 0.14 нм/с в течение первых 120 минут. При этом конечное значение толщины составило около 1040 нм.

Результаты элементного энергодисперсионного микроанализа показали, что пленка ZnSe состоит в среднем из 43.68 ат.% цинка, 30.50 ат.% селена и 25.82 ат.% кислорода. Нестехиометрию по селену можно объяснить образованием помимо селенида металла, еще и его кислородсодержащей фазы.

Рентгенофазовый анализ свежесозданной пленки ZnSe показал, что она кристаллизуется в кубической кристаллической структуре с пр.гр.  $F\bar{4}3m$  (штиллит) с постоянной кристаллической решетки  $5.610 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , помимо которой в пленке обнаружена орторомбическая фаза (пр. гр.  $Pcab$ )  $\text{ZnSeO}_3$ .

Экспериментально найденная величина оптической ширины запрещенной зоны химически осажденной на матированное стекло прямозонной пленки ZnSe составила 2.61 эВ, что несколько меньше значения, характерного для объемного селенида цинка. Синтезированные слои ZnSe обладают выраженным дырочным типом проводимости.

Температурная граница устойчивости гидрохимически осажденных пленок ZnSe в воздушной атмосфере при нагревании в квазизамкнутом объеме составила 548 К. Нагрев образцов в температурном диапазоне 603–683 К приводит к практически полной трансформации кубической селенидной фазы цинка в орторомбическую селенита цинка  $\text{ZnSeO}_3$ .

**В шестой главе** разработан регламент получения многокомпонентных пленок Cu–Sn–Zn–Se толщиной до 860 нм, а также исследованы их элементный состав, морфологические особенности, кристаллическая структура и валентное состояние элементов в синтезированных соединениях.

По предварительным исследованиям поиска оптимальной очередности нанесения прекурсорных слоев селенидов меди (I), олова (II) и цинка были выбраны следующие последовательности:  $\text{ZnSe–SnSe–Cu}_{1.8}\text{Se–SnSe}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se–SnSe–ZnSe–SnSe}$  и  $\text{SnSe–Cu}_{1.8}\text{Se–SnSe–ZnSe–SnSe}$  с толщиной индивидуальных прекурсорных пленок:  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (~180 нм), SnSe (~160 нм) и ZnSe (~200 нм). Отжиг многослойных сэндвич-структур проводили в атмосфере паров селена в два этапа: нагрев в печи до температуры 603 К с выдержкой в течение 25 минут; повышение температуры отжига до 823 К и выдержка в течение 30 минут. Затем печь отключали, и образцы остывали в ней в течение 24 часов.

Из рентгенограмм, представленных на рис. 9, видно, что только образец с очередностью нанесения слоев  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se–SnSe–ZnSe–SnSe}$  (~700 нм) при отжиге в активной атмосфере паров селена формирует требуемую тетрагональную кристаллическую структуру типа кестерита пр.гр.  $I\bar{4}$  (рис. 9а) с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.689 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.354 \text{ \AA}$ . Два других образца оказались многофазными (рис. 9б, в).

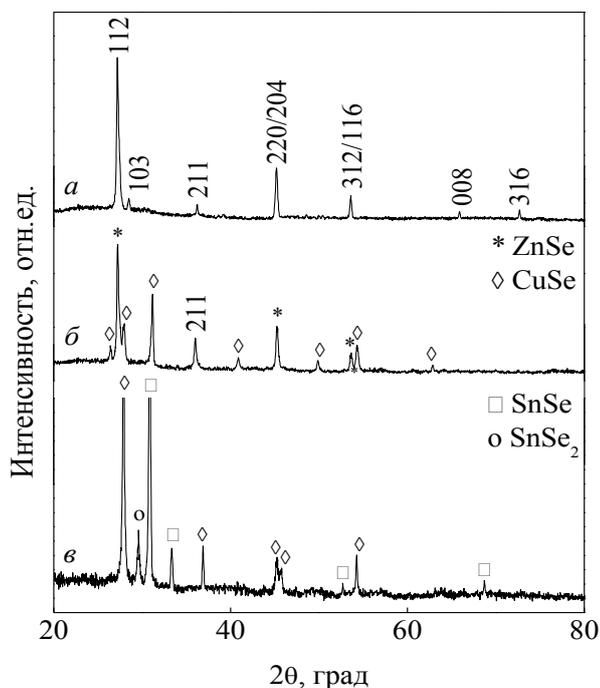


Рис. 9. Рентгенограммы термообработанных сэндвич-структур  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  (а),  $\text{SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  (б),  $\text{ZnSe-SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe}$  (в)

Исследование микроструктуры многокомпонентного соединения, полученного последовательным нанесением слоев  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  после двухэтапного нагрева в атмосфере паров селена, показало, что после операции отжига происходит формирование поликристаллической пленки с плотной слоистой структурой (рис. 10а). Согласно рентгенофазовому анализу в этом соединении не зафиксировано присутствие каких-либо примесных фаз, о чем также свидетельствует электронно-микроскопическое изображение.

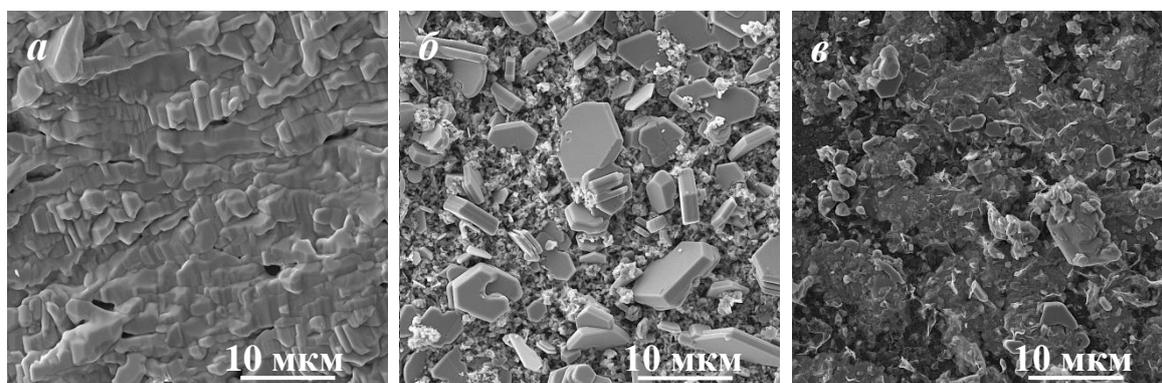


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения термообработанных в атмосфере паров селена пленочных композиций со следующей очередностью нанесения прекурсорных слоев:  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  (а),  $\text{SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  (б),  $\text{ZnSe-SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe}$  (в).

Иная ситуация наблюдается для отожженных пленочных композиций с последовательностью химического осаждения прекурсорных пленок  $\text{SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe-ZnSe-SnSe}$  (рис. 10б) и  $\text{ZnSe-SnSe-Cu}_{1.8}\text{Se-SnSe}$  (рис. 10в). Исследования показали, что на поверхности анализируемых образцов наблюдаются структурные элементы примесных фаз. Так, на рис. 10б видны гладкие, плоские, четко ограненные кристаллиты со средним размером в плоскости подложки 5–7 мкм, причем содержание химических элементов в них

согласно локальному энергодисперсионному анализу соответствует формульному составу CuSe. На рис. 10в можно заметить, что количество подобных частиц сократилось, а их размер уменьшился практически вдвое (2–3 мкм), причем, как установлено энергодисперсионным анализом, сформированные за счет спекания кристаллитов во время отжига, наблюдаемые образования содержат медь, олово и селен.

Для определения валентности входящих в состав синтезированного многокомпонентного соединения катионов были изучены РФЭ-спектры внутренних электронных уровней элементов Cu, Sn и Zn для трех отожженных сэндвич-структур с различной очередностью нанесения бинарных селенидных слоев (рис. 11). Установлено, что в синтезированном однофазном соединении Cu–Zn–Sn–Se (рис. 11а) медь находится в одновалентном состоянии, цинк – в двухвалентном, а олово – в четырехвалентном.

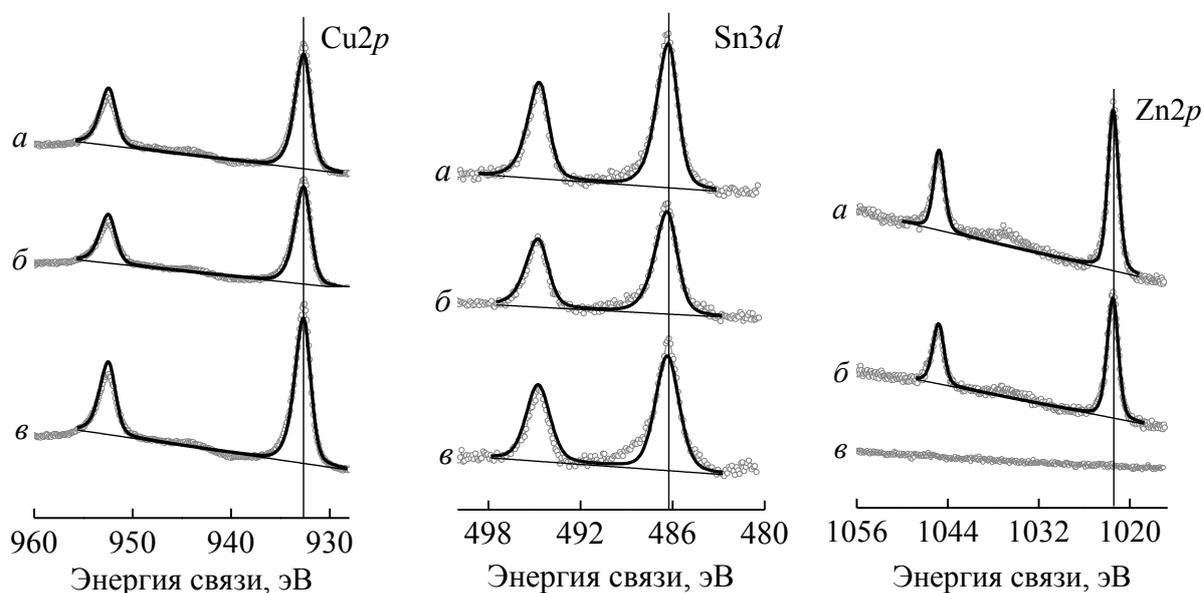


Рис. 11. РФЭ-спектры  $Cu2p$ -уровней меди,  $Sn3d$ -уровней олова и  $Zn2p$ -уровней цинка термообработанных в атмосфере паров селена пленочных композиций после травления в течение 17 минут со следующей очередностью нанесения прекурсорных слоев:  $Cu_{1,8}Se-SnSe-ZnSe-SnSe$  (а),  $SnSe-Cu_{1,8}Se-SnSe-ZnSe-SnSe$  (б),  $ZnSe-SnSe-Cu_{1,8}Se-SnSe$  (в).

По результатам РФЭС для образца ( $Cu_{1,8}Se-SnSe-ZnSe-SnSe$ ) с кестеритной структурой, установленной рентгенофазовым анализом, характерно соотношение элементов  $Cu/(Sn+Zn) = 0.9$  и  $Zn/Sn = 1.1$ , что свидетельствует об образовании соединения с брутто-формулой  $Cu_{1,82}Zn_{1,01}Sn_{0,95}Se_4$ . Стоит отметить, что полученные соотношения элементов практически соответствуют параметрам, которые обеспечивают высокую эффективность солнечных преобразователей на основе кестеритных поглощающих слоев.

В отличие от  $Cu_{1,8}Se-SnSe-ZnSe-SnSe$  в многокомпонентных соединениях  $SnSe-Cu_{1,8}Se-SnSe-ZnSe-SnSe$  и  $ZnSe-SnSe-Cu_{1,8}Se-SnSe$  наблюдается более высокое содержание меди (24.78 и 23.78 ат.%) с одновременным снижением концентрации олова до 6.20 и 7.78 ат.%, а цинка до 9.68 ат.% для первого соединения и отсутствием Zn во втором.

Это сказывается на соотношениях металлов, входящих в состав многокомпонентных соединений, и свидетельствует об их многофазной природе.

Синтезированное кестеритное соединение  $\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$  обладает дырочным типом проводимости. В дальнейшем планируется с его использованием в качестве поглощающего слоя создать ячейку преобразователя солнечного излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Компьютерным моделированием данных потенциометрического титрования растворов хлорида меди, олова, цинка и галлия едким натром установлено, что увеличение содержания соли металла способствует более глубокому гидролизу раствора, а также образованию полиядерных гидроксокомплексов и малорастворимых соединений со снижением их числа при максимальной концентрации соли металла. Теоретически рассчитанные по данным потенциометрического титрования константы нестойкости гидроксокомплексов металлов и константы динамического равновесия малорастворимых соединений могут быть рекомендованы к использованию в качестве справочных величин.

2. Впервые при анализе ионных равновесий в системах “соль металла – лиганд – селеносульфат натрия” с целью определения оптимальных условий гидрохимического осаждения селенидов меди (I), олова (II), цинка и галлия учтены полиядерные гидроксокомплексы и малорастворимые соединения указанных металлов.

3. Гидрохимическим осаждением на диэлектрические подложки получены высокоадгезионные зеркальные пленки селенида меди (I) (~420 нм), селенида олова (II) (~200 нм), селенида цинка (~1040 нм). Рентгеновской дифракцией установлено, что селенид меди кристаллизуются в структуре берцелианита  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с  $a = 5.706 \pm 0.002 \text{ \AA}$ , селенид олова – в орторомбической структуре (пр. гр.  $Pnma$ ) с  $a = 11.481 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.155 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.437 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , а селенид цинка в кристаллической структуре цинковой обманки (пр.гр.  $F\bar{4}3m$ ) с  $a = 5.610 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

4. Энергодисперсионным микроанализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлен формульный состав свежесозданной пленки селенида меди (I) –  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ . РФЭС показано, что только на поверхности тонкопленочного слоя присутствует незначительное количество  $\text{Cu}^{2+}$ , в то время как на глубине 6 нм от поверхности обнаружена медь только в одновалентной форме.

5. Установлены границы термической устойчивости гидрохимически осажденных пленок  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  (493 K),  $\text{SnSe}$  (503 K),  $\text{ZnSe}$  (548 K), дырочный тип проводимости и их оптическая ширина запрещенной зоны при прямом  $E_g(\text{Cu}_{1.8}\text{Se}) = 2.5 \text{ эВ}$ ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.69 \text{ эВ}$ ,  $E_g(\text{ZnSe}) = 2.61 \text{ эВ}$  и непрямом переходах  $E_g(\text{Cu}_{1.8}\text{Se}) = 1.84 \text{ эВ}$ ,  $E_g(\text{SnSe}) = 1.19 \text{ эВ}$ .

6. Впервые при совместном гидрохимическом осаждении селенидов меди (I) и галлия синтезированы пленки твердых растворов замещения  $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$  с содержанием селенида

галлия  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до 6.9 моль.%. С использованием фрактального подхода показано, что процесс формирования пленок твердых растворов на основе селенидов меди (I) и галлия происходит по механизму агрегации кластер-частица с элементами самоорганизации.

7. Впервые по разработанному регламенту путем послойного гидрохимического осаждения прекурсорных индивидуальных слоев селенидов меди (I), олова (II) и цинка с последующим двухстадийным отжигом сэндвич-структур при температурах 603 и 823 К в атмосфере паров селена синтезированы пленки с формульным составом  $\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.01}\text{Sn}_{0.95}\text{Se}_4$  толщиной  $\sim 700$  нм, в которых по данным РФЭС медь находится в одновалентном, цинк – в двухвалентном, а олово – в четырехвалентном состояниях. Пленки имеют структуру кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (пр.гр.  $I\bar{4}$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a = 5.689 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.354 \text{ \AA}$  и обладают дырочным типом проводимости.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах  
и изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Туленин С.С., Марков В.Ф., Федорова Е.А., Левашова Е.В., Маскаева Л.Н., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок  $\text{CuGaSe}_2$ , полученных гидрохимическим осаждением // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 4. С. 105–112. (0.9 п.л. / 0.15 п.л.)
2. Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В., Чуфаров А.Ю. Состав и морфология химически осажденных пленок  $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 489–495. (0.8 п.л. / 0.13 п.л.)
3. Туленин С.С., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Марков В.Ф. Микроструктура гидрохимически осажденных пленок  $\text{Cu-Ga-Se}$  // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2013. № 3. С. 13–19. (0.8 п.л. / 0.13 п.л.)
4. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В. Фрактальный анализ АСМ-изображений химически осажденных пленок  $\text{Cu-Ga-Se}$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. № 4. С. 547–552. (0.7 п.л. / 0.14 п.л.)
5. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ : термодинамический анализ условий образования, синтез, состав, морфология // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 6. С. 81–87. (0.8 п.л. / 0.27 п.л.)
6. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мокроусова О.А. Термодинамическая оценка условий образования  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  гидрохимическим осаждением // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 33–40. (0.9 п.л. / 0.23 п.л.)

7. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ермаков А.Н., Самигулина Р.Ф. Гидрохимический синтез и термическая устойчивость нанокристаллических пленок и осадков селенида меди (I) // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1432–1438 (Fedorova E.A., Maskaeva L.N., Markov V.F., Ermakov A.N., Samigulina R.F. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. № 11. P. 1311–1316). (0.8 п.л. / 0.16 п.л.)

8. Федорова Е.А., Бахтеев С.А., Маскаева Л.Н., Юсупов Р.А., Марков В.Ф. Моделирование равновесных процессов в системе «Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O – NaOH» // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 944–949 (Fedorova E.A., Bakhteev S.A., Maskaeva L.N., Yusupov R.A., Markov V.F. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. № 6. P. 1274–1279). (0.7 п.л. / 0.14 п.л.)

Другие значимые публикации:

9. Fedorova E.A., Maskaeva L.N., Markov V.F. The thermodynamic estimation of forming possibility of Cu<sub>2-x</sub>Se thin films and investigation of the composition and morphology // European Reviews of Chemical Research. 2014. Vol. 2. № 2. P. 76–85. (1.2 п.л. / 0.4 п.л.)

10. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Туленин С.С., Марков В.Ф. Исследование самоорганизации наноструктурированных химически осажденных тонких пленок Cu<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Труды XV-той Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск, 04–07 сентября 2012. С. 142–143. (0.2 п.л. / 0.05 п.л.)

11. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н. Исследование влияния температуры гидрохимического осаждения на толщину тонких пленок Cu<sub>2-x</sub>Se // Тезисы докладов XXIV Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 23–25 апреля 2014. С. 190–191. (0.2 п.л. / 0.1 п.л.)

12. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Фрактально-кластерный подход к исследованию процесса образования тонких пленок Cu–Ga–Se // Труды XXIII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения «Орион». Москва, 28–30 мая 2014. С. 533–536. (0.5 п.л. / 0.17 п.л.)

13. Fedorova E.A., Maskaeva L.N. Structure, composition and morphology of hydrochemical deposited powders Cu<sub>2-x</sub>Se // IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev–2015». Book of abstracts. Saint Petersburg, 7–10 of April 2015. С. 38. (0.12 п.л. / 0.06 п.л.)