

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА(I) ИЗ ВОДНЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. В. В. Кузнецов^{a, b, *}, Е. А. Тягнерев^a, А. В. Капустин^a, В. Ю. Жуков^a, Е. А. Филатова^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 09.02.2023 г.

Электроосаждение селенида серебра(I), обладающего выраженными термоэлектрическими свойствами, проведено из водных растворов, содержащих тиоцианатные комплексы серебра(I) и соединения Se(IV) при pH 4.7. Образование Ag_2Se происходит при потенциалах катода отрицательнее -0.9 В (с. в. э.). Полученные покрытия охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Стехиометрия катодного осадка близка к Ag_2Se . Дифракционные исследования показали, что в условиях электроосаждения образуется орторомбическая модификация селенида серебра(I). Катодные осадки имеют столбчатую наноструктуру.

Ключевые слова: электроосаждение, селенид серебра(I), вольтамперометрия, катодные осадки

DOI: 10.31857/S0424857023090098, **EDN:** MKDAAD

ВВЕДЕНИЕ

Селенид серебра (Ag_2Se) принадлежит к группе $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ полупроводниковых соединений, где I и VI – обозначения групп Периодической системы, в которых находятся элементы, образующие бинарное полупроводниковое соединение. Известны несколько полиморфных модификаций Ag_2Se [1]. Орторомбическая β -форма термодинамически устойчива в области низких температур. При $T = 133\text{--}140^\circ\text{C}$ селенид серебра испытывает фазовое превращение, переходя в кубический α - Ag_2Se . Кроме этих модификаций описана метастабильная тетрагональная фаза t - Ag_2Se [2, 3], образующаяся в наноструктурированных зернах и пленках селенида серебра.

Низкотемпературная фаза β - Ag_2Se – полупроводник с узкой запрещенной зоной 0.07 ± 0.01 эВ [4], очень малой решеточной теплопроводностью, большими электропроводностью и коэффициентом Зеебека [5], что может быть использовано в различных областях термоэлектроники. Кроме того, прямопропорциональная зависимость магнетосопротивления нестехиометрического $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ от напряженности магнитного поля делает возможным его применение в датчиках слабого магнитного поля [6, 7]. Перспективно также использование β - Ag_2Se в фотоэлементах

для преобразования солнечного света: по данным [8]. КПД такого устройства может достигать 8.06%; при этом важно, что селенид серебра является широкополосным сенситизатором, способным охватить не только видимую, но и инфракрасную область спектра [8, 9].

Для практического использования тонкие пленки селенида серебра должны быть нанесены на поверхность токопроводящих полупроводниковых подложек, чаще всего кремниевых. В настоящее время для этого используются достаточно дорогостоящие способы: осаждение из газовой фазы [10, 11] или лазерные технологии [12]. Электроосаждение из водных растворов могло бы быть доступной альтернативой для получения тонких пленок селенида серебра. В [13] селенид серебра был осажден из растворов, содержащих нитрат серебра, ЭДТА и оксид селена(IV) на поверхность образцов из нержавеющей стали и легированного фторид-ионами оксида олова (FTO). На основании данных рентгенофазового анализа авторы [13] сообщили об образовании на этих электродах при катодной поляризации β -модификации Ag_2Se с размером зерен 63–75 нм, однако детально процесс электроосаждения и состав полученных катодных осадков ими исследованы не были. Приведенные в [13] дифрактограммы характеризуются низкой величиной соотношения сиг-

нал/шум и содержат неиндцированные рефлексы при $2\theta = 45^\circ, 57^\circ$, что позволяет предположить, что в условиях электроосаждения, реализованных в [13], на катоде образовалась смесь различных фаз. В процитированной работе циклические вольтамперограммы приведены лишь для одного цикла. Это не позволяет сделать вывод об эволюции поверхности электрода в ходе электроосаждения. Растворы, содержащие ионы серебра, оксид селена(IV) и тиоцианат-ионы, были использованы для осаждения β -Ag₂Se в [14]. В цитируемой работе отмечается, что морфология и состав осадков зависят от природы используемой подложки (Cu, Ni): в зависимости от условий осаждения можно получить смесь β -Ag₂Se и металлического серебра, смесь β -Ag₂Se и элементного селена, но можно подобрать условия и для получения индивидуального селенида серебра.

Следует отметить, что кинетика катодных процессов, протекающих в водных растворах, содержащих ионы серебра и соединения Se(IV), исследована в недостаточной степени, что и затрудняет предсказание свойств и состава образующихся осадков. Известно, что восстановление селенит-ионов в водном растворе протекает ступенчато по схеме $\text{Se}(+4) \rightarrow \text{Se}(0) \rightarrow \text{Se}(-2)$ [15], причем глубина восстановления зависит от потенциала электрода.

Все сказанное позволило сформулировать цель и задачи настоящего исследования. Целью стало получение электрохимическим способом покрытий селенида серебра для возможных термоэлектрических приложений. Для этого должны были быть решены следующие задачи: установление природы электрохимических реакций при катодной поляризации в растворе, содержащем соединения Ag(I), Se(IV) и тиоцианат-ионы, и оптимизация процесса электроосаждения с целью получения селенида серебра; получение и систематизация информации о химическом составе и структуре осадков селенида серебра, получаемых электролизом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электролитические осадки серебра удовлетворительного качества образуются из растворов, содержащих его координационные соединения. В данной работе в качестве лигандов использовались тиоцианат-ионы. Константа устойчивости S-тиоцианатного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ равна 1.7×10^8 ($T = 25^\circ\text{C}$, $I \rightarrow 0$) [16], что соответствует “средней” устойчивости его координационных соединений в водных растворах. Это позволяет, с одной стороны, провести электровосстановление серебра из комплексного иона, а с другой стороны, не слишком сильно ингибиро-

Таблица 1. Состав раствора для электроосаждения селенида серебра

Компонент раствора	Концентрация, М
AgNO ₃	0.011
H ₂ SeO ₃	0.005
KSCN	0.5
KNO ₃	0.1
CH ₃ COOH	0.1
CH ₃ COONa	

вать катодный процесс [17]. В качестве источника селена использовали оксид селена(IV). Для буферирования прикатодного слоя использовали ацетатный буферный раствор. Состав используемого для электроосаждения раствора приведен в табл. 1. Концентрации соли серебра и оксида селена(IV) были подобраны таким образом, чтобы отношение $c(\text{Ag(I)})/c(\text{Se(IV)})$ составляло $\sim 2 : 1$, что соответствовало желаемому составу катодного осадка и позволяло предотвратить включение серебра и селена в образующиеся покрытия.

Реактивы, использованные в работе, соответствовали квалификации “х. ч.” и дополнительной очистке не подвергались. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду ($R > 18.2$ МОм см⁻¹, общее содержание углерода (TOC) < 3 ppb).

Для приготовления электролита рассчитанное количество нитрата серебра растворяли в деионизованной воде. После этого к полученному раствору добавляли необходимые количества оксида селена(IV), тиоцианата калия и нитрата калия, затем в него вводили компоненты ацетатного буферного раствора. pH раствора, равный 4.7, контролировали с помощью лабораторного электронного pH-метра “pH 150MA” и в случае необходимости корректировали концентрированными растворами гидроксида натрия и уксусной кислоты. Приготовленные растворы хранили в стеклянных емкостях из темного стекла с притертыми пробками во избежание их разложения.

Электроосаждение покрытий и вольтамперометрические измерения проводили с помощью цифрового потенциостата IPC-Pro в стандартной трехэлектродной ячейке объемом 100 мл. Потенциал электрода измеряли и задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Для удобства сопоставления полученных данных с литературными все значения потенциалов пересчитаны относительно стандартного водородного электрода и приводятся в статье в этой шкале. В качестве анода использовали сетку платинированного титана. Выход по току полученных осадков селенида серебра опреде-

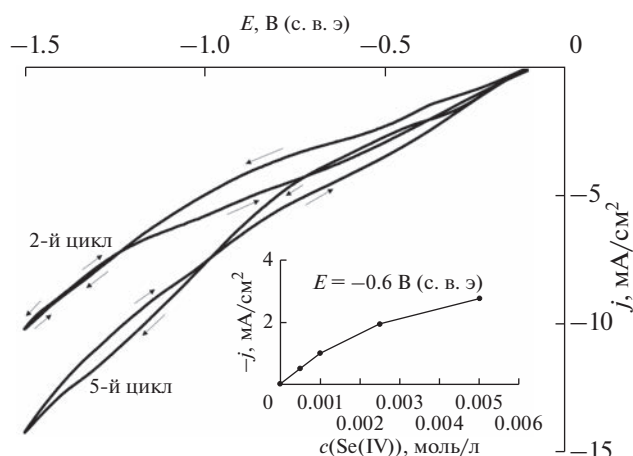


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе для электроосаждения селенида серебра ($\nu = 5$ мВ/с, $c(\text{Ag(I)}) = 0.011$ М, $c(\text{Se(IV)}) = 0.005$ М). Подложка — стеклогуглерод. На врезке — зависимость плотности тока при $E = -0.6$ В (с. в. э.) от концентрации селенит-ионов (второй цикл ЦВА, прямой скан).

лялся гравиметрически по данным об увеличении массы катода после электролиза.

Вольтамперометрические измерения проводили на торце стеклогуглеродного электрода $S = 2$ мм². Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при сканировании потенциала в интервале $-0.1 \dots -1.5$ В (с. в. э.) со скоростью 5 мВ/с. Осаждение покрытий с целью их дальнейшего исследования проводили на поверхность предварительно отполированных стеклогуглеродных электродов ($S = 1$ см²), а также *p*-кремниевых пластин, применяющихся в солнечной энергетике ($S = 1$ см², $\rho \approx 10$ Ом см, толщина ~ 0.4 мм). Перед электроосаждением кремниевые подложки активировали в 10%-ном растворе фтороводородной кислоты. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при сканировании потенциала в интервале $-0.1 \dots -1.5$ В (с. в. э.) со скоростью 5 мВ/с.

Химический состав поверхностных слоев осадков и степени окисления элементов в них определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия). Давление в камере анализатора не превышало 8×10^{-9} мбар, источником излучения служил Mg-анод (MgK α 1253.6 эВ, 252 В). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Спектрометр был откалиброван по линиям Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2}, энергии которых принимались равными 84.0 и 932.6 эВ соответственно. Для компенсации зарядки образцов применялся нейтронизатор (the flood gun). Были проанализированы области: Ag3d (380–360 эВ), AgMNN (907–892 эВ), Se3d (61–47 эВ). Разделение спектров на компоненты произведено в про-

грамме Unifit©2009. Подбор спектров осуществлялся после вычитания фона, определенного по методу Ширли [18]. Для количественного анализа спектров использовались относительные коэффициенты чувствительности, определенные Скофилдом [19].

Структура полученных покрытий была исследована методом рентгеновской дифракции. Использовался рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE с геометрией Брэгга–Брентано, оснащенный детектором с дисперсией по энергиям LYNXEYE XE. В экспериментах по рентгеновской дифракции использовали CuK α -излучение ($\lambda = 0.154051$ нм). Уточнение кристаллической структуры было проведено методом Ритвельда с использованием программного обеспечения JANA2006. В качестве подложки для осаждения покрытия использовали кварцевое стекло с нанесенным на него тонким слоем графита. Благодаря аморфности подложки, она не давала значимых рефлексов на рентгенограмме, что позволяло точно определить фазовый состав образца. Для получения достаточно интенсивных пиков были получены покрытия толщиной ~ 10 мкм. В работе приведены дифрактограммы, полученные непосредственно после осаждения, без отжига.

Морфология покрытий селенида серебра была изучена с помощью атомно-силового микроскопа Park NX10. Локальный элементный состав полученных покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа FEI Tecna G2 (Holland).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика катодных реакций

Для исследования кинетики катодных реакций, протекающих в разработанном электролите, были получены циклические вольтамперограммы в катодной области (рис. 1). При записи первого цикла сканирование потенциала осуществлялось от его бестокового значения в отрицательную сторону. На полученных вольтамперограммах можно выделить ряд участков (рис. 1).

В области потенциалов менее отрицательных, чем -0.9 В, осаждения металлического покрытия на катоде не происходит, а в приэлектродной области образуется взвесь элементного селена, что находится в соответствии с результатами работы [20] и значениями равновесных потенциалов, соответствующих окислительно-восстановительным переходам соединений селена [21]. Согласно [22], интервал потенциалов электрода, в котором термодинамически вероятно образование элементного селена, достаточно широк ($\Delta E \approx 0.9$ В). При сопоставлении полученных данных с результатами работы [22] следует учитывать, что термодинамический анализ в ней был проведен при меньшем значении рН равном 2.1.

В области небольших (<0.001 М) концентраций соединений Se(IV) в растворе ток их электровосстановления с образованием элементарного селена прямо пропорционален их концентрации ($E = -0.6$ В). При более высоких концентрациях зависимость отклоняется от прямопропорциональной, что вероятно связано с блокировкой части активной поверхности электрода продуктами восстановления селенит-ионов. Электроосаждение металлического серебра из его S-тиоцианатного комплекса в этой области потенциалов, хотя и является термодинамически возможным, не происходит: серебряного покрытия не было обнаружено на поверхности катода даже после его длительной поляризации при -0.6 В. По-видимому, этот процесс ингибируется продуктами восстановления гидроселенит-ионов.

Согласно результатам работы [20], на вольтамперных кривых, полученных в тиоцианатных растворах, присутствует пик при потенциале -0.58 В (с. в. э.), связанный с электрокристаллизацией серебра. Однако в настоящей работе область потенциалов осаждения металлического серебра не была обнаружена. По-видимому, это связано с большей концентрацией селенит-ионов в растворах, используемых в настоящей работе, по сравнению с [20]: образование селена в прикатодной области ингибирует осаждение серебра. При потенциале -0.6 В катодные токи на вольтамперограммах как на прямом, так и на обратном сканах не зависят от концентрации соединений Ag(I) в растворе в интервале концентраций 0.005 – 0.020 М, а на катоде не обнаружено осаждения металлической фазы.

Очевидно, что для образования селенида серебра необходимо более глубокое восстановление соединений селена до степени окисления -2 , что возможно при достаточно отрицательных потенциалах катода, поскольку стандартный электродный потенциал пары Se/Se^{2-} равен -0.924 В (с. в. э.) [22]. Учитывая низкое значение произведения растворимости Ag_2Se 2.0×10^{-64} [12], селенид серебра будет образовываться на поверхности электрода в виде малорастворимого осадка. Отметим, что стандартный электродный потенциал $E^\circ(\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag})$ равен -1.08 В (с. в. э.), что не исключает дальнейшее восстановление селенида серебра до металлического серебра в области сильно отрицательных потенциалов. По этой причине необходимо определение степеней окисления элементов в образующемся на катоде осадке. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже.

При потенциалах отрицательнее -0.9 В на катоде происходит образование металлоподобного осадка, по-видимому, образующегося в результате электрокристаллизации селенида серебра. В этой области потенциалов на циклических вольтамперограммах наблюдается заметный рост катодных токов при смещении потенциала в отри-

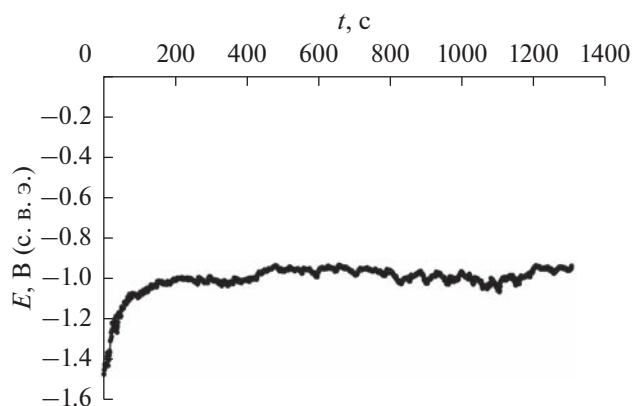


Рис. 2. Гальваностатический транзиент потенциала в области потенциалов осаждения Ag_2Se ($j_{\text{кат}} = 10$ mA/cm^2). Подложка – стеклоглерод.

цательную сторону, а при смене направления сканирования потенциала на ЦВА образуется нуклеационная петля, свидетельствующая об образовании новой электропроводной фазы на поверхности электрода.

При длительном сканировании потенциала электрода катодные токи в области потенциалов образования Ag_2Se возрастают по абсолютной величине от цикла к циклу (рис. 1). Отмеченный эффект можно связать с увеличением истинной площади поверхности катода в ходе электроосаждения Ag_2Se , обладающего полупроводниковыми свойствами, на его поверхности.

Для устойчивого осаждения селенида серебра необходимо, чтобы потенциал электрода был меньше, чем -1.0 В. В гальваностатических условиях покрытие Ag_2Se начинает формироваться на поверхности электрода при плотности тока $j_{\text{кат}} \geq 8$ mA/cm^2 , что согласуется с результатами вольтамперометрических измерений. При повышении плотности тока выше 15 mA/cm^2 качество покрытий заметно ухудшается. Мольное отношение Ag/Se в электродных осадках в интервале плотностей тока 8 – 15 mA/cm^2 практически не зависело от катодной плотности тока и составляло $\sim 2 : 1$.

Для дальнейших исследований была выбрана плотность катодного тока 10 mA/cm^2 , а время осаждения, если не оговорено иное, составляло 10 мин. О стабильности электрокристаллизации Ag_2Se свидетельствует тот факт, что в гальваностатических условиях потенциал электрода достаточно быстро (~ 1 мин) достигает постоянного значения и в дальнейшем не изменяется, находясь в пределах интервала, соответствующего кристаллизации селенида серебра (рис. 2). Электроосаждение селенида серебра сопровождается выделением водорода, однако выход по току Ag_2Se достаточно велик и составляет 70 – 80% .

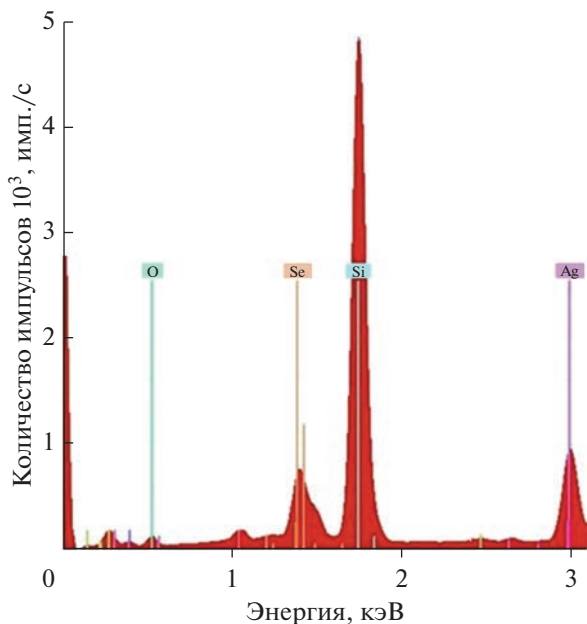


Рис. 3. Типичный элементный состав покрытий Ag_2Se , нанесенных на кремниевую подложку (по данным СЭМ). Толщина покрытия ~ 5 мкм.

Морфология и элементный состав электроосажденных покрытий Ag_2Se

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что в выбранных условиях на поверхности катода образуется компактное покрытие. Распределение серебра и селена по поверхности образца равномерно. На основании данных рентгеновского микроанализа (рис. 3) была выведена химическая формула образующегося соединения, с высокой степенью точности отвечающая Ag_2Se ($\text{Ag}_{2.0 \pm 0.1}\text{Se}$). Следовательно, можно высказать предположение, что при электрокристаллизации в гальваностатических условиях на катоде происходит образование селенида серебра.

При разряде тиоцианатных комплексов серебра возможно образование серы, которая наряду с селеном будет включаться в катодный осадок. Однако, согласно результатам определения химического состава, методом локального зондового рентгеновского микроанализа, этого практически не происходит — включение серы в полученные покрытия было пренебрежимо малым.

Химический состав поверхностных слоев полученных покрытий селенида серебра и степени окисления элементов в них

Для определения химического состава поверхностных слоев катодных осадков Ag_2Se и степени окисления серебра и селена в них был применен метод РФЭС. Учитывая, что на поверхности покрытий происходит их взаимодействие с кис-

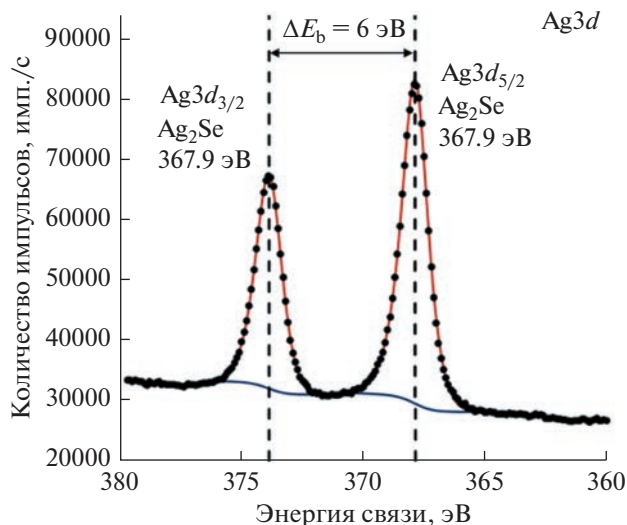


Рис. 4. Спектр РФЭС высокого разрешения $\text{Ag}3d$.

лородом воздуха, перед снятием спектров образцы подвергали ионному травлению на глубину ~ 10 нм.

На спектрах РФЭС были зафиксированы линии селена и серебра. Положение дублета $\text{Ag}3d_{3/2}$, $\text{Ag}3d_{5/2}$ (рис. 4), согласно литературным данным (367.9 эВ для $\text{Ag}3d_{5/2}$ [23]), соответствует соединению Ag_2Se . Спин-орбитальное расщепление линий серебра составляет 6 эВ, что также согласуется с результатами процитированной работы. Полуширины пиков $\text{Ag}3d_{5/2}$, $\text{Ag}3d_{3/2}$ равны 1.31 и 1.32 эВ соответственно. Атомов серебра в нулевой степени окисления, соответствующих металлическому серебру, методом РФЭС обнаружено не было. Следовательно, восстановления селенида серебра до металлического состояния в условиях электролиза не происходило.

Спектр $\text{Se}3d$ показан на рис. 5. Для селена спин-орбитальное расщепление между состояниями $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ невелико (0.9 эВ), поэтому пики, соответствующие указанным состояниям, сливаются. В результате наблюдается асимметричный пик с наплывом в области больших энергий связи. Положение линий селена (54.3 и 54.4 эВ) типично для селенидов переходных металлов [23]. Это позволяет считать, что в синтезированном материале селен находится в степени окисления -2 .

При количественном анализе спектров коэффициенты чувствительности для определения нормированной площади составляли 306.97 для $\text{Ag}3d$ и 43.012 для $\text{Se}3d$. Согласно результатам анализа, соотношение интегральных площадей $[\text{Ag}3d]/[\text{Se}3d]$ составило 2.11 , что отлично соответствует стехиометрическому соотношению 2.0 , а небольшая разница, по-видимому, вызвана погрешностью измерения.

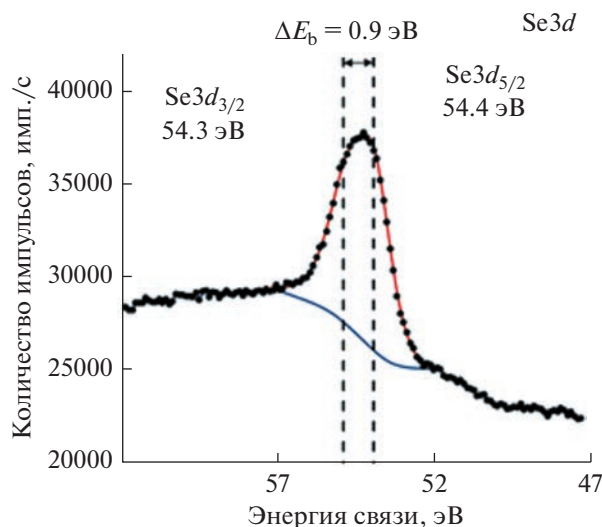


Рис. 5. Спектр РФЭС высокого разрешения Se3d.

*Определение структуры
электролитических осадков Ag₂Se
методом рентгеновской дифракции*

Исследования, проведенные методом РФА, показали однофазность полученных катодных осадков. На дифрактограмме зафиксирована лишь одна фаза β-Ag₂Se (JCPDN-20-1063) (рис. 6).

Термодинамически нестабильной *t*-модификации Ag₂Se при электроосаждении не образуется. Селенид серебра кристаллизуется в орторомбической сингонии, преимущественное направление его роста (013), пространственная группа *P*2₁2₁2₁, структурный тип Ag₂Se.

Обобщение результатов анализа покрытия методом РФА представлено в табл. 2.

Из вышеприведенных данных можно сделать вывод, что твердого раствора при электроосаждении не образуется. Рассчитанные параметры элементарной ячейки находятся в пределах погрешности в сравнении с эталоном. Высокая интенсивность рефлекса (013) объясняется преимущественным ростом кристаллов в этом направлении, что может приводить к образованию столбчатой структуры осадка.

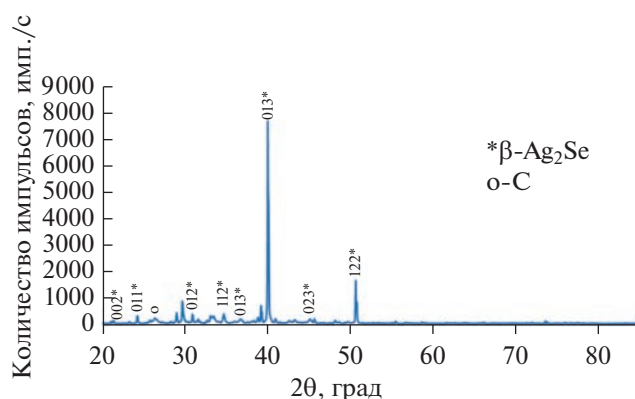
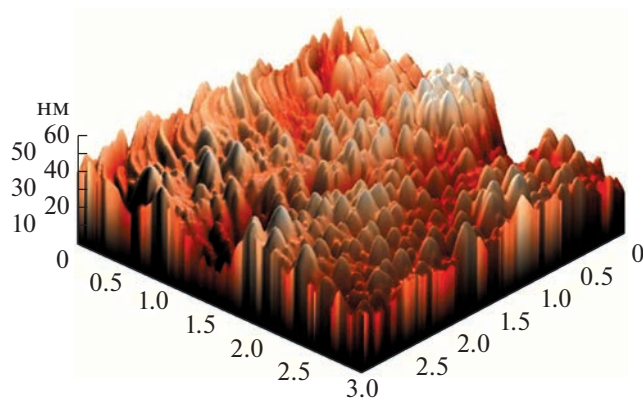

 Рис. 6. Дифрактограмма катодного осадка β-Ag₂Se, нанесенного на стеклогуглеродную подложку. CuK_α-излучение. *j*_{ос} = 10 мА/см², время осаждения 10 мин.


Рис. 7. Изображение поверхности осадка селенида серебра, полученного на кремниевой подложке, в формате 3D (поле сканирования 3 × 3 мкм).

*Визуализация поверхности пленок Ag₂Se
методом атомно-силовой микроскопии.
Оценка шероховатости полученных покрытий*

Визуализация морфологии поверхности электролитических осадков орторомбического Ag₂Se, полученная методом атомно-силовой микроскопии, представлена на рис. 7. Катодный осадок имеет однородную и ориентированную микрокристаллическую столбчатую структуру. Кристал-

 Таблица 2. Результаты анализа полученных покрытий Ag₂Se методом РФА

Образец	Фаза	Сингония	Пространственная группа	Структурный тип	Направление роста кристалла	Параметры элементарной ячейки, Å	Эталонные данные (JCPDN-20-1063), Å
Ag–Se (<i>i</i> _{ос} = 10 мА/см ²)	Ag ₂ Se	Орторомбическая	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ag ₂ Se	013	<i>a</i> = 4.338 <i>b</i> = 7.066 <i>c</i> = 7.758 <i>V</i> ³ = 237.80	<i>a</i> = 4.336 <i>b</i> = 7.067 <i>c</i> = 7.753 <i>V</i> ³ = 237.57

лы ориентированы перпендикулярно подложке. Высота кристаллитов составляет 50–60 нм, диаметр у основания варьируется в пределах 20–180 нм. Степень упорядоченности высокая, наблюдается корреляция в форме и размерах отдельных кристаллитов. Явной текстуры электролитического осадка не наблюдается.

ВЫВОДЫ

Электроосаждение β -Ag₂Se возможно из водных растворов, содержащих тиоцианатные комплексы серебра(I), соединения Se(IV) при pH, соответствующих ацетатному буферному раствору. Образование селенида серебра возможно лишь при $E < -0.9$ В (с. в. э.). Полученные катодные осадки однофазны; их состав хорошо соответствует стехиометрической формуле Ag₂Se. Исследования, проведенные методами РФА и АСМ, показали, что в условиях электроосаждения образуется орторомбическая модификация селенида серебра, на поверхности катода происходит формирование нанокристаллической структуры столбчатого типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang, J., Fan, W., Yang, J., Da, Z., Yang, X., Chen, K., Yu, H., and Cheng, X., Tetragonal–Orthorombic–Cubic phase transitions in Ag₂Se nanocrystals, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 5647.
- Tappan, B.A., Zhu, B., Cottingham, P., Mecklenburg, M., Scanlon, D.O., and Brutchey, R.L., Crystal structure of colloidal prepared metastable Ag₂Se nanocrystals, *Nanoletters*, 2021, vol. 21, p. 5881.
- Wang, J., Feng, H., and Fan, W., Solvothermal preparation and thermal phase change behaviors of nanosized tetragonal-phase silver selenide (Ag₂Se), *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 850–851, p. 128.
- Dalven, R. and Gill, R., Energy gap in β -Ag₂Se, *Phys. Rev.*, 1967, vol. 159, p. 645.
- Conn, J.B. and Taylor, R.C., Thermoelectric and Crystallographic properties of Ag₂Se, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 107, p. 977.
- Mendhe, A.C. and Babar, P., Sequential growth-controlled silver selenide nanoparticles embedded 1D-CdS nanowires: Heterostructure design to enhance power conversion efficiency, *J. Phys. Chem. Solids*, 2022, vol. 163, p. 110576.
- Jin, M. and Liang, J., Investigation on low-temperature thermoelectric properties of Ag₂Se polycrystal fabricated by using zone-melting method, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, vol. 12(34), p. 8246.
- Graddage, N. and Ouyang, J., Near-infrared-II photo-detectors based on silver selenide quantum dots on mesoporous TiO₂ Scaffolds, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, p. 12209.
- Qu, J., Goubet, N., Livache, C., Martinez, D., Amelot, B., Gréboval, Ch., Chu, A., Ramade, J., Cruguel, H., Ithurria, S., Silly, M.G., and Lhuillier, E., Intraband mid-infrared transitions in Ag₂Se nanocrystals: potential and limitations for Hg free low cost photodetection, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122(31), p. 18161.
- Sahu, A., Qi, L., Kang, M.S., Deng, D., and Norris, D.J., Facile synthesis of silver chalcogenide (Ag₂E; E = Se, S, Te) semiconductor nanocrystals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 6509.
- Qasem, A. and Alrafai, H.A., Adapting the structural, optical and thermoelectrical properties of thermally annealed silver selenide (AgSe) thin films for improving the photovoltaic characteristics of the fabricated *n*-AgSe/*p*-CdTe solar cells, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 899, p. 163374.
- Tveryanovich, Y.S., Razumtcev, A.A., Fazletdinov, T.R., and Tverjanovich, A.S., Superionic nanolayered structure based on amorphous Ag₂Se, *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, vol. 148, p. 109731.
- Chougale, U.M., Han, S.H., Rath, M.C., and Fulari, V.J., Synthesis, characterization and surface deformation study of nanocrystalline Ag₂Se thin films, *Mater. Phys. Mech.*, 2013, vol. 17, p. 47.
- Genovese, L., Cocchiara, C., Piazza, S., and Sunseri, C., Electrochemical deposition of Ag₂Se nanostructures, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 86, p. 10.
- Bouroushian, M., *Electrochemistry of metal chalcogenides*. Monographs in Electrochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010, p. 57.
- Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1971. С. 260.
- Винокуров, Е.Г., Бондарь, В.В. *Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов*. М.: ВИНТИ РАН, 2009. 163 с.
- Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709.
- Scofield, H., Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, vol. 8, p. 129.
- Chen, R., Xu, D., Guo, G., and Tang, Y., Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 1437.
- Vanysek, P., in *Electrochemical Series*, 8–24. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.a0006542>
- Лауринавичюте, В.К., Бахтенкова, С.Е., Дрозжин, О.А., Казаков, С.М., Антипов, Е.В. Электроосаждение пленок Fe_xSe_y из кислых растворов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1176. [Laurinavichyute, V.K., Bakhtenkova, S.E., Drozhzhin, O.A., Kazakov, S.M., and Antipov, E.V., Electrodeposition of Fe_xSe_y Films from Acidic Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1048.]
- Romand, M., Roubin, M., and Deloume, J.P., ESCA studies of some copper and silver selenides, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1978, vol. 13, p. 229.