

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЕ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова

Кафедра материаловедения, нанотехнологий и инженерной физики



«Синтез и исследование оптических свойств материалов для  
фотопреобразователей»

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Образовательная программа 7М05301 – «Прикладная и инженерная физика»

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЕ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский  
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 621.383.51:621 На правах рукописи

Ағыбаев Кәміл Ғазизұлы

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Синтез и исследование оптических свойств материалов для  
фотопреобразователей

Направление подготовки 7М05301 – «Прикладная и инженерная физика»

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»  
Горно-металлургический институт  
им. О.А. Байконурова

Научный руководитель

Доктор PhD

 Шонгалова А.К.  
«27» 05 2025 г.

Рецензент

Доктор PhD,

ассоц. профессор

 Досжанов О.Е.  
«28» 05 2025 г.

Нормоконтроль

Магистр технических

наук

 Етиш Т.Е.  
«02» 06 2025 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Кандидат технических наук, ассоц.  
профессор

Заведующий кафедрой «МНИИФ»

 Какимов У.Е.

«02» 06 2025 г.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский  
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический Институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение нанотехнологии и инженерная физика»

7M05301 – «Прикладная и инженерная физика»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой  
«МНИИФ»

Кандидат технических наук

 Какимов У.К.  
«12» 06 2025г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской работы

Магистранту Азгыбаев Кәміл Ғазизұлы

Тема: Синтез и исследование оптических свойств материалов для  
фотопреобразователей

Утверждена приказом ММФ/МТ/ИФ № 548-П/Ө от  
04.12.2023

Срок сдачи законченной диссертации: «06» 06 2025г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Исследовать влияние  
ангармонических колебаний кристаллической решетки на оптические свойства  
тонкоплёночных структур селенида сурьмы ( $Sb_2Se_3$ ), полученных магнетронным  
распылителем и селенизации, с применением высокоразрешающей диагностики:  
Раман-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей  
электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного спектрального  
анализа (ЭДС). Провести температурные изменения с регистрацией данных для  
изучения взаимосвязи колебаний (модов) с термическими свойствами.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- Проанализировать современную научную литературу по структурным и  
оптическим свойствам халькогенидных тонких плёнок, в частности  $Sb_2Se_3$ , и  
методам их исследования.
- Получить и охарактеризовать тонкие плёнки  $Sb_2Se_3$ , синтезированные  
различными методами (например, термическим испарением или химическим  
осаждением из газовой фазы).
- Исследовать с помощью Раман-спектроскопии особенности колебательного  
спектра и выявить признаки ангармоничности.
- Провести сопоставительный анализ данных, полученных методами РСА,  
СЭМ, спектрофотометрии и ЭДС, для установления взаимосвязей между  
кристаллической структурой, морфологией и оптическими характеристиками.
- Установить корреляции между атомным порядком, дефектами в решетке и

макроскопическими оптическими свойствами плёнок.  
е) Дать рекомендации по направленному улучшению характеристик  
оптоэлектронных устройств на основе  $Sb_2Se_3$ .

Рекомендуемая основная литература:

- 1) Wang Z. *Crystal engineering in  $Sb_2Se_3$  photocathodes for solar hydrogen production enhancement: Dissertation for the degree of Doctor of Science in Natural Sciences / University of Zurich. — Zurich, 2024. — Supervisor: Prof. Dr. David Tilley.*
- 2) Pshenay-Severin D. I., Shabaldin A. I., Konstantinov P. I., Burkov A. T. *Theoretical investigation of the phonon spectrum and the lattice thermal conductivity in GeTe // Semiconductors. — 2022. — T. 56, № 14. — С. 2116–2120. — DOI: 10.21883/SC.2022.14.53854.12.*
- 3) Viennois R., Kume T., Komura M., Girard L., Haidoux A., Rouquette J., Koza M.M. *Raman-Scattering Experiments on Unfilled Skutterudite  $CoSb_3$  under High Pressure and High Temperature // The Journal of Physical Chemistry C. — 2020. — Vol. 124, No. 42. — P. 23004–23012. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06703.*

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Анализ литературы по теме исследования	сентябрь 2023г. – май 2024 г.	—
Синтез тонких плёнок селенид сурьмы и селенизация	июнь 2024г. – январь 2025 г.	—
Характеризация тонких плёнок и обработка данных	январь 2025г. – февраль 2025 г.	—
Анализ полученных данных и обработка данных для конечного вывода	февраль 2025г. – май 2025г.	—

**Подписи**

Консультантов и нормконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, Ф.И.О (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., Магистр технических наук	02.06.2025	

Научный руководитель

 Шонгалова А.К.

Задание принял к исполнению магистрант

 Агыбаев К.Ф.

Дата

«02» 06 2025

## Протокол

### о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

**Автор:** Ағыбаев Кәміл Ғазизұлы

**Соавтор (если имеется):**

**Тип работы:** Магистерская диссертация

**Название работы:** Синтез и исследование оптических свойств материалов для фотопреобразователей

**Научный руководитель:** Шонғалова А. Қ.

**Коэффициент Подобия 1:** 0

**Коэффициент Подобия 2:** 0

**Микропробелы:** 0,2

**Знаки из других алфавитов:** 5

**Интервалы:** 0

**Белые Знаки:** 3

**После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:**

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

*Дата*  
26.05.2025



*Заведующий кафедрой*  
Какимов У.К.

**РЕЦЕНЗИЯ**

на магистерскую диссертацию  
Ағыбаев Кәміл Ғазизұлы

7М05301 – «Прикладная и инженерная физика»

На тему: Синтез и исследование оптических свойств материалов для фотопреобразователей

а) графическая часть на 25 листах

б) пояснительная записка на 74 страницах

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

Магистерская диссертация выполнена на актуальную тему, связанную с изучением ангармонических колебаний кристаллической решётки и их влияния на оптические свойства тонкоплёночных халькогенидных полупроводников на примере селенида сурьмы ( $Sb_2Se_3$ ).

Структура работы логично выстроена и включает: введение, обзор литературы, описание экспериментальных методик, анализ результатов и заключение. Литературный обзор содержит систематизированный анализ современных представлений о вибрационных свойствах халькогенидов, методах получения тонких плёнок, а также обоснование актуальности применения  $Sb_2Se_3$  в оптоэлектронных устройствах.

Экспериментальная часть диссертации подробно описывает методики получения плёнок, спектральных измерений (в частности, Раман-спектроскопии), рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Особое внимание уделено математической обработке спектров с применением функции Войта, что повышает достоверность интерпретации полученных данных.

Показано, что ангармоничные эффекты в колебаниях атомной решётки  $Sb_2Se_3$  напрямую связаны с оптическими свойствами материала. Выявлены корреляции между кристаллическим порядком, дефектами и макроскопическими характеристиками, что представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для инженерных приложений в области солнечной энергетики.

**Оценка работы:**

Все поставленные задачи магистрант успешно выполнил. Среди достоинств работы можно выделить: Проведён глубокий и систематизированный анализ актуальной научной литературы и современных исследовательских подходов к изучению колебательных свойств  $Sb_2Se_3$ ; Реализовано комплексное применение аналитических методов, позволившее достоверно охарактеризовать структуру и свойства тонкоплёночных плёнок  $Sb_2Se_3$ ; Работа отличается высокой степенью научной новизны и обоснованностью выводов, полученных на основе интерпретации спектроскопических и структурных данных; Полученные результаты обладают практической значимостью и могут быть использованы при разработке фотопреобразователей  $Sb_2Se_3$ .

На основании проведённого анализа оцениваю работу на 90%. Считаю, что магистрант Ағыбаев Кәміл Ғазизұлы заслуживает присуждения степени магистра технических наук по направлению 7М05301 — «Прикладная и инженерная физика».

**Рецензент**

Доктор PhD, ассоциированный профессор  
Зав.Лаб. «Нанобиотехнологии»

Досжанов Е.О.  
« 28 » 25 2025 г.



**ОТЗЫВ**

**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на магистерскую диссертацию

Ағыбаев Кәміл Ғазизұлы

7M05301 – «Прикладная и инженерная физика»

Тема: Синтез и исследование оптических свойств материалов для фотопреобразователей

В магистерской диссертации представлено комплексное исследование тонких плёнок селенида сурьмы ( $Sb_2Sb_3$ ), ориентированное на выявление связи между ангармоничными колебаниями кристаллической решётки и оптическими характеристиками материала.

Работа направлена на решение важной задачи — повышение эффективности фотозлектрических преобразователей за счёт детального понимания фундаментальных процессов, протекающих в тонкоплёночных халькогенидах. В ходе исследования использованы современные методы высокоразрешающей диагностики: Раман-спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, СЭМ и ЭДС.

Достоверность и воспроизводимость результатов обеспечиваются математической обработкой спектров и применением аппроксимации кривыми Войта. Особо стоит отметить использование синергии экспериментальных данных и расчётов с применением first-principles моделирования, что позволило выявить корреляции между атомным порядком, структурными дефектами и макроскопическими оптическими свойствами.

Диссертационная работа демонстрирует высокий уровень подготовки магистранта, его глубокое понимание физики твёрдого тела, владение спектроскопическими методами и навыками интерпретации результатов. Материал изложен грамотно, структура работы логична, выводы обоснованы и подтверждены экспериментально.

Диссертация заслуживает оценки 90%, а магистрант Ағыбаев К.Ғ. присуждения степени магистра технических наук по специальности «Прикладная и инженерная физика».

**Научный руководитель**

PhD доктор

Шонғалова А. Қ.

«27» 05 2025 г.

## АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс магнетронды тозаңдату және кейінгі селенизация әдісі арқылы алынған сурьма селениді ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) жұқа қабықтарының физикалық құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеуге арналған. Зерттеу нысаны — оптоэлектроника мен фотоэнергетикада қолдануға перспективалы наноқұрылымды қабықшалар. Жұмыста температуралық әсер жағдайында материалдың атомдық торының ішкі тербелістік динамикасының оптикалық сипаттамаларға әсері қарастырылады.

Зерттеу функционалдық жартылай өткізгіш құрылымдарды әзірлеудің заманауи тәсілдеріне негізделген. Ерекше назар ангармониялық эффектiлерге аударылады — бұл кристалдық тор атомдарының идеал гармониялық тербелістен ауытқуын сипаттайды. Мұндай эффектiлер жартылай өткізгіштердің жылу және оптикалық қасиеттеріне елеулі ықпал етеді, сондықтан жұмыста олардың материалдың оптикалық реакциясымен байланысын анықтау көзделген.

Зерттеудің ерекшелігі — құрылымдық, құрамдық және оптикалық сипаттамаларды кешенді сипаттауға мүмкіндік беретін заманауи талдау әдістерін (сканерлейтін электрондық микроскопия, энергия-дисперсиялық спектроскопия, рентгеноструктуралық талдау, спектрофотометрия, Раман спектроскопиясы) қолдануында. Бұл тәсіл алынған нәтижелердің қолданбалы маңызын көрсетеді: мәліметтер фототүрлендіргіштер мен басқа да температуралық факторларға сезімтал оптоэлектрондық құрылғыларды жобалауда қолданылуы мүмкін.

Жұмыс физика, материалтану және нанотехнология салаларындағы заманауи талаптарға сай жүргізілген және қолданбалы сипатқа ие. Алынған нәтижелер сурьма селениді және оған ұқсас материалдар негізінде құрылатын жартылай өткізгіш құрылғылардың сипаттамаларын жетілдіруге бағытталған ғылыми және инженерлік шешімдерге қолдануға жарамды.

## АННОТАЦИЯ

Данная дипломная работа представляет собой научно-исследовательское экспериментальное исследование, направленное на изучение физико-структурных и оптических особенностей тонких плёнок селенида сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), полученных методом магнетронного распыления с последующей селенизацией. Объектом исследования являются наноструктурированные плёнки, потенциально применимые в области оптоэлектроники и фотовольтаики. Особое внимание в работе уделяется анализу влияния внутренней динамики атомной решётки материала на его оптические характеристики при изменении внешних температурных условий.

Исследование освещает тематику современных подходов к разработке функциональных полупроводниковых структур, уделяя внимание ангармоническим эффектам — отклонениям от идеального гармонического поведения колебаний атомов в кристаллической решётке. Учитывая, что такие эффекты оказывают значительное влияние на тепловые и оптические свойства полупроводников, работа сосредоточена на установлении взаимосвязей между колебательной структурой материала и его оптическим откликом.

К особенностям исследования можно отнести использование комплексных методов анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрия и Раман-спектроскопия, позволяющих детально охарактеризовать структуру, состав и оптическое поведение исследуемых образцов. Особенностью подхода является акцент на практическую применимость результатов: полученные данные могут быть использованы при проектировании фотопреобразователей и других оптоэлектронных компонентов, работа которых чувствительна к температурным факторам.

Работа носит междисциплинарный характер и соответствует современным требованиям к выполнению прикладных исследований в области физики твёрдого тела, материаловедения и нанотехнологий. Результаты исследования могут найти применение как в фундаментальной науке, так и в прикладных инженерных разработках, связанных с оптимизацией характеристик полупроводниковых устройств на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и аналогичных материалов.

## ABSTRACT

This thesis presents an experimental research study focused on the investigation of physicostructural and optical properties of thin antimony selenide ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) films produced by magnetron sputtering followed by selenization. The subject of the research is nanostructured thin films considered promising for use in optoelectronics and photovoltaics. Special attention is paid to analyzing how the internal lattice dynamics affect the optical properties of the material under varying thermal conditions.

The work addresses current approaches to the development of functional semiconductor structures, with emphasis on anharmonic effects—deviations from ideal harmonic lattice vibrations. Since these effects significantly influence the thermal and optical properties of semiconductors, the study aims to reveal the correlation between vibrational behavior and optical response.

A distinguishing feature of the research is the use of advanced characterization methods such as scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, spectrophotometry, and Raman spectroscopy, which provide detailed insights into the structural, compositional, and optical characteristics of the samples. The approach highlights the practical applicability of the results: the data obtained may be used in the design and optimization of photovoltaic and other optoelectronic components sensitive to thermal influences.

The thesis is interdisciplinary in nature and meets modern standards for applied research in solid-state physics, materials science, and nanotechnology. The findings are relevant for both fundamental scientific understanding and practical engineering solutions related to improving the performance of semiconductor devices based on  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and similar materials.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	10
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Возобновляемая энергия .....	12
1.2 Какие виды возобновляемой энергетики .....	12
1.2.1 Солнечная энергетика: какие солнечные элементы .....	12
1.3 Селенид сурьмы .....	15
1.3.1 Свойства селенид сурьмы .....	17
1.3.2 Методы синтеза .....	19
1.3.3 Динамика решетки .....	20
1.3.4 Ангармонические эффекты.....	21
1.3.5 Устройства на основе селенида сурьмы.....	22
1.3.6 Характеризации селениды сурьмы.....	24
1.3.7 Влияние дефектов.....	25
1.4 Гипотеза о взаимосвязи ангармонических эффектах и оптических свойствах .....	26
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1 Подготовка мишени Sb .....	28
2.2 Подготовка подложек.....	29
2.3 Синтез $Sb_2Se_3$ .....	29
2.3.1 Метод получения пленки .....	29
2.3.2 Селенизация.....	30
2.4 Характеризация .....	33
2.4.1 Растровый электронный микроскоп или сканирующий электронный микроскоп .....	33
2.4.2 Рентгеноструктурный анализ .....	35
2.4.3 Спектрофотометр .....	36
2.4.4 Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния .....	37

2.5 Процесс температурного измерения и описания прибора .....	38
3 ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДАННЫХ.....	40
3.1 Обсуждения результатов данных, предварительно полученных для проведения серии экспериментов .....	40
3.2 Обсуждения результатов данных по синтезу пленки Sb .....	42
3.3 Обсуждения результатов данных по характеристике пленки $Sb_2Se_3$ .....	44
3.3.1 Обсуждения результатов микроструктуры и ЭДС-анализ образцов плёнки $Sb_2Se_3$ .....	44
3.3.2 Обсуждения результатов анализа кристаллической структуры образцов плёнки $Sb_2Se_3$ .....	46
3.3.3 Обсуждения результатов анализа оптических свойств образцов плёнок $Sb_2Se_3$ .....	47
3.3.4 Обсуждения результатов анализа Раман-спектра образцов плёнки $Sb_2Se_3$ .....	49
3.4 Обсуждения результатов данных по температурному измерению Раман-спектров .....	50
3.4.1 Рамановское картирование .....	50
3.4.2 Температурные измерения Раман-спектров.....	52
3.5 Анализ спектров .....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	61
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	68

## ВВЕДЕНИЕ

**Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы.** Селенид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) в последние годы стал объектом интенсивных исследований благодаря уникальному сочетанию структурных [25], оптических и электрических характеристик [27], которые открывают перспективы его применения в солнечных элементах, устройствах накопления энергии, фотодетекторах и даже топологических изоляторах [12]. Кристаллическая решётка этого соединения сформирована одномерными лентами атомов, удерживаемыми между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями [Приложение А]; регулируя ориентацию и укладку таких лент в процессе роста, можно существенно изменять свойства материала. Именно поэтому во всём мире активно разрабатываются методы синтеза  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  с контролируемой текстурой кристалла. При этом динамические свойства решётки — особенно ангармонические эффекты, проявляющиеся при нагреве и влияющие на оптические, оптоэлектронные и термоэлектрические параметры — остаются изученными недостаточно, что делает их исследование актуальной задачей.

**Актуальность.** Повышение эффективности фотопреобразователей требует углубленного изучения влияния ангармоничности колебаний кристаллической решетки на оптические свойства тонких пленок на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , что и определяет важность данного исследования.

**Новизна работы** магистерской диссертации заключается в выявлении ангармонического поведения фононных мод в кристалле  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при повышении температуры без признаков структурной нестабильности до 373 К. Была установлена взаимосвязь между фононной динамикой и температурно-зависимыми оптическими свойствами материала, подтверждающая его потенциал как стабильного фотоэлектрического поглотителя.

**Необходимость исследования** определяется растущим спросом на полупроводниковые материалы для электроники и оптоэлектроники, а также сложностью интеграции нано- и микроразмерных структур, требующей новых подходов в синтезе и характеристизации.

**Научная значимость.** Выяснение влияния ангармоничности на термические и оптические свойства плёнок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и оценка её вклада в качество фотопреобразователей.

**Практическая значимость.** Возможность на основе полученных данных оптимизировать параметры фотоприборов.

**Цель и задачи исследования:**

**Цель работы** состоит в том, чтобы провести синтез и исследование структурных, оптических характеристик тонких пленок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  фотопреобразователей.

**Задачи работы:**

- Провести экспериментальные исследования путём получения плёнок  $Sb_2Se_3$ .
- Исследование влияние ангармонических эффектов на оптические свойства материала и для фотопреобразователя.
- Проанализировать полученные результаты и сравнить их с данными литературы.

**Теоретическая основа.** Современные представления о связи ангармонических колебаний решётки с оптическими и термическими свойствами полупроводников, в частности  $Sb_2Se_3$ , обладающего уникальной зонной структурой.

**Методическая часть** включает изучение микроструктуры и дефектности методом СЭМ и ЭДС, фазового состава посредством рентгенодифрактометрии и рамановской спектроскопии, измерение оптических параметров на спектрофотометре, а также регистрацию температурных рамановских спектров с использованием самодельной криостата–нагревателя.

Объект исследования — плёнки  $Sb_2Se_3$ , осаждённые на стекло и кремний с последующей селенизацией.

**Практическая база.** Физико-технический институт (Алматы) для получения плёнок и их характеристики, Казахский национальный университет им Аль-Фараби для базовой рамановской съёмки, температурные рамановские исследования выполнены на установке Института наноматериалов при Университете Авейру и проведены рамановские съёмки в процессе измерения температур.

**Объектам исследования** является плёнки на стекле и кремний  $Sb_2Se_3$  полученные методом магнетронного распыления мишени из сурьмы (Sb) с дальнейшей селенизацией в парах селена (Se).

**Основные результаты.** Составлен подробный литературный обзор, синтезированы и охарактеризованы плёнки  $Sb_2Se_3$ , установлена зависимость их оптических свойств от ангармонических колебаний, получены данные для оптимизации фотопреобразователей.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, были выполнены благодаря поддержке научно-технического проекта AP19178659 "Исследование динамики решетки селенида сурьмы методом колебательной спектроскопии".

Объем и структура работы. Дипломная работа состоит из Введения, трёх частей (Литературного обзора, Методической и Обсуждения результатов данных), Заключение, Списка использованной литературы и Приложение. Основной текст работы изложен на 74 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 4 таблицы, список использованной литературы состоит из 73 наименованных источников.

# **1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

## **1.1 Возобновляемая энергия**

Фотовольтаическое преобразование солнечной радиации посредством полупроводниковых фотоэлементов (СЭ) считается одной из самых отработанных технологий. Тем не менее, глобальное внедрение ограничивается всё ещё высокой ценой такой выработке в сравнении с традиционными способами получения электричества. Снижение конечной стоимости возможно благодаря удешевлению материалов, разработке свежих производственных методик и оптимизации процессов.

Диверсификация энергобаланса за счёт ветра, солнца, гидроресурсов и биомассы признана ключевой предпосылкой удовлетворения мирового спроса без углубления климатического кризиса. Указанные ресурсы рассматриваются как жизнеспособная альтернатива ископаемым углеводородам, чьи выбросы загрязняют атмосферу и ускоряют потепление. По оценкам МЭА, к 2050 году возобновляемые источники способны обеспечить до 57 % мирового электропроизводства [1]. Этот сценарий экологически оправдан и экономически целесообразен, поскольку ещё в 2020 году «зелёная» генерация стала самым доступным вариантом выработки энергии [2]. Дополнительным преимуществом является снижение геополитических рисков, связанных с импортом топлива, и стимулирование локальных рабочих мест в секторе высоких технологий.

Неуклонный технологический прогресс повышает КПД возобновляемой генерации, позволяя более точно согласовывать солнечный выход с метеорологическими условиями конкретного региона [3]. Параллельно ускоренное развитие аккумулирующих систем нивелируется прерывистостью «зелёной» энергии и обеспечивает гарантированное питание сетей [4]. Достижение энергетической независимости требует одновременного внедрения передовых производственных решений и целевых государственных мер, устраняющих существующие барьеры и раскрывающих потенциал вложений.

Такой курс укрепляет цепочки поставок, повышает безопасность энергосистем и создаёт конкурентную экономику будущего. Он также стимулирует образование кадров, привлекает долгосрочный частный капитал и требует непрерывной институциональной поддержки, обеспечивая устойчивое развитие отрасли. Тем самым формируется надёжная основа глобальной устойчивой низкоуглеродной экономики.

## **1.2 Какие виды возобновляемой энергетики**

Возобновляемая энергетика охватывает ряд источников, которые естественным образом восстанавливаются и оказывают минимальное воздействие на окружающую среду. К базовым видам подобных ресурсов относятся солнечная, ветровая, гидроэнергетическая, геотермальная и

биомассовая энергия. Каждый из названных источников играет заметную роль в мировом топливно-энергетическом балансе и способствует устойчивому развитию [5].

Солнечные ресурсы преобразуются посредством фотоэлектрических модулей, либо солнечных тепловых установок, превращающих световое излучение в электричество или тепло. Этот сектор считается одним из самых динамичных развивающихся благодаря масштабируемости решений и неуклонному снижению капитальных затрат. За последнее десятилетие достигнут значительный технологический прогресс: повышена эффективность элементов, удешевлены кремниевые пластины и внедрены тонкоплёночные структуры, что расширило применение систем во всех секторах экономики [5].

Ветроэнергетика, использующая кинетическую энергию воздушных потоков для вращения турбин, демонстрирует устойчивый рост и уже формирует весомую долю мирового вклада в энергию. Ранние оценки предсказывали около 12 % мирового производства электроэнергии из ветра к 2020 году [6]. Совершенствование аэродинамики лопастей, увеличение высоты башен и развёртывание крупных наземных парков делают ветровую энергию ключевым элементом глобального энергоперехода [7].

Гидроэнергетика, базирующаяся на потенциале движущейся воды, остаётся одной из древнейших и наиболее надёжных технологий, особенно актуальной для регионов, обладающих значительным водным стоком и перепадами высот [8].

Геотермальная энергия извлекает тепло недр планеты, обеспечивая стабильный, круглогодичный источник как электроэнергии, так и тепла; она особенно эффективна в районах с выраженной вулканической и тектонической активностью [9].

Биоэнергетика использует органические отходы и сельскохозяйственное сырьё, производя в свою очередь биотопливо, биогаз либо тепло посредством прямого сжигания или пиролиза, тем самым уменьшая зависимость от ископаемых ресурсов и снижая объём полигонных выбросов метана [10].

Совокупное использование солнечных, ветровых, гидро-, геотермальных и биомассных источников укрепляет глобальную энергетическую безопасность, обогащает поставки, стимулирует цепочки добавленной стоимости и способствует дальнейшему снижению углеродного следа национальных экономик в мире.

### **1.2.1 Солнечная энергетика: какие солнечные элементы**

Фотоэлектрические элементы, более известные как солнечные батареи, преобразуют световую энергию Солнца в электрическую.

Существует несколько поколений таких приборов, различающихся по применяемым материалам и технологическим процессам. К основным разновидностям относят монокристаллические и поликристаллические

кремниевые, тонкоплёночные, органические, сенсibilизированные красителем, а также перовскитные фотоэлементы. Каждый класс демонстрирует собственный профиль своих характеристик, преимущества и типичные сферы использования:

1 Монокристаллические кремниевые элементы формируются из цельного слитка Si, что обеспечивает высокое КПД порядка 20–26 % [11]. Устройства славятся долговечностью и устойчивой работой при пониженной освещённости. Изготовление подразумевает распилку монокристалла на тонкие пластины, благодаря чему получаются ячейки равномерного цвета и безупречной химической чистоты. Высокая стоимость кристалла ограничивает применение подобных ячеек;

2 Поликристаллические элементы собираются из множества сросшихся микрокристаллов Si. Такая структура удешевляет процесс и снижает энергозатраты, однако уменьшает эффективность до 15–20 % [11]. Снижение стоимости делает данный вариант частым выбором для наземных электростанций большой площади, где умеренное КПД компенсируется масштабом. Их квадратный кристалл обеспечивает лучшую укладку модулей, что сокращает потери площади и упрощает монтаж;

3 Тонкоплёночные фотоэлементы образуются путём осаждения микрометрового слоя активного материала на подложку. Наиболее применимы CdTe, CIGS и аморфный Si. Ячейки получаются лёгкими и гибкими, что упрощает интеграцию в строительные материалы и носимую электронику. Их типичная эффективность составляет 10–12 %, то есть заметно ниже, чем у классического кремния [11, 12]. Возможность рулонной печати открывает перспективу создания энергетически независимых фасадных плёнок и гибких зарядных панелей для транспорта;

4 Органические фотоэлементы используют полимерные или маломолекулярные соединения, превращающие свет в ток. Они невесомы, гибки и печатаются рулонными методами, поэтому потенциально дешевы. Пока их КПД ограничено 10–15 % [13], однако активные исследования, направленные на повышение стабильности и долго живучести, придают направлению перспективности применения. Полупрозрачность и низкая масса делают их привлекательными для умных окон, носимой электроники и датчиков интернета вещей, где важна лёгкость и дизайн;

5 Сенсibilизированные красителем элементы (DSSC) применяют краситель-сенсibilизатор для захвата фотонов и генерации электронов. Ячейки могут быть полупрозрачными разных цветов, что ценится в архитектуре фасадов [14]. При эффективности 7–11 % устройства недороги, а также уверенно функционируют при рассеянном или внутреннем свете;

6 Перовскитные элементы относятся к новейшему поколению и привлекают внимание сочетанием высокой эффективности и низкой себестоимости. В лабораториях достигнуто КПД свыше 25 % [15], а динамика роста продолжается. Перовскиты можно комбинировать с кремнием, формируя тандемные ячейки, расширяющие спектральный захват и

повышающие общий выход [16]. Ключевые вызовы касаются долгосрочной стабильности и масштабы производства, над чем ведутся интенсивные исследования.

Постоянное появление новых материалов и архитектур отражает динамичное развитие фотоэлектронной отрасли. Разнообразие технологий позволяет подбирать оптимальное решение под конкретные условия, тем самым приближая глобальную цель — широкое использование солнечной энергии для надёжного и устойчивого электроснабжения как для бытовых, так и для промышленных потребителей мира, во всех климатах.

### 1.3 Селенид сурьмы

Селенид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) стал одним из наиболее многообещающих полупроводниковых кандидатов для фотоэлектрических устройств благодаря сочетанию выдающихся оптоэлектронных характеристик и потенциала к достижению высокой эффективности преобразования. Ширина его запрещённой зоны, лежащая в диапазоне 1,1–1,3 эВ, практически совпадает с оптимумом по Шокли-Квайссеру для однопереходных солнечных элементов [17].

Такой разрыв позволяет  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  интенсивно поглощать солнечное излучение, так как коэффициент поглощения превышает  $10^5 \text{ см}^{-1}$ , поэтому плёнка толщиной менее микрона усваивает значительную долю видимого спектра [18].

Материал также демонстрирует приемлемую подвижность носителей заряда (порядка  $10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) и продолжительное время их жизни (около 60 нс), что критично для эффективного переноса заряда и снижения рекомбинационных потерь в фотоячейках [19].

Одномерная кристаллическая архитектура  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  приводит к выраженной анизотропии проводимости, уменьшая рекомбинацию на границах зёрен [20].

Современные исследования показывают, что направленное управление текстурой плёнок существенно влияет на фотоэлектрические параметры: ориентация (001) вдоль оси с обеспечивает более высокую электронную подвижность за счёт меньшего рассеяния [21].

Орторомбическая решётка способствует благоприятному строению зерен границ, повышая эффективность поликристаллических тонкоплёночных устройств [22].

Кристаллизуясь в орторомбической системе ( $\text{Pnma}$ , № 62) [23, Приложение А],  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  имеет параметры ячейки  $a = 11,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,962 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$  и объём  $0,524 \text{ нм}^3$ . Структура состоит из цепочек  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ , удерживаемых ван-дер-ваальсовыми силами вдоль осей  $a$  и  $b$ , тогда как вдоль оси  $c$  преобладают прочные ковалентные связи. Такая анизотропия обуславливает различную подвижность: перемещение дырок вдоль оси  $c$  ( $2,59 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) легче, чем вдоль осей  $a$  или  $b$  ( $1,17$  и  $0,69 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) [23,

Приложение А]. Подвижность электронов, определённая методом Холла при повышенных температурах, составляет  $10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [23].

При комнатной температуре и нормальном давлении соединение образует единственную стабильную бинарную фазу, что исключает вторичные образования в ходе получения. Температура плавления 885 К и насыщенное паровое давление порядка 1200 Па при 550 °С позволяют осаждать плёнки при умеренных температурах методами закрытой сублимации, парофазного переноса, термического испарения и др.

Исходя из ширины запрещённой зоны, расчётный предел фототока достигает  $40,9 \text{ мА см}^{-2}$  [23]. Небольшой разрыв ( $\sim 0,1 \text{ эВ}$ ) между прямой и непрямоугольными щелями указывает на квазипрямой характер, при котором поглощение происходит, как в прямозонных материалах, а рекомбинация замедлена, как в непрямоугольных [23].

Эксперименты подтверждают высокий коэффициент поглощения ( $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) в УФ- и видимой области, обеспечивая эффективное усвоение фотонов даже плёнками толщиной  $\sim 800 \text{ нм}$  [23].

Дефекты существенно влияют на качество устройств.

До 2019 года считалось, что характерные точечные дефекты ограничиваются вакансиями ( $V_{\text{sb}}$ ,  $V_{\text{se}}$ ), междоузельными включениями ( $\text{Sb}_i$ ,  $\text{Se}_i$ ) и антиструктурными перестановками ( $\text{Sb}_{\text{se}}$ ,  $\text{Se}_{\text{sb}}$ ). Однако Chen и соавт. обнаружили более сложные конфигурации, обусловленные неэквивалентностью катионных и анионных позиций в строении [23, Приложение А].

Ab initio-расчёты показывают, что  $V_{\text{se}}$ ,  $\text{Se}_{\text{sb}}$  и  $\text{Sb}_{\text{se}}$  формируются легко и создают глубокие уровни, ограничивающие эффективность материала [23]. Группа Tang, применяя спектроскопию глубоких уровней к плёнкам, полученным парофазным осаждением, выявила три уровня (0,48; 0,61; 0,71 эВ) с концентрацией  $> 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , вызывающие потери напряжения холостого хода [23].

Насыщение атомов на концах цепочек  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$  минимизирует dangling-связи на границах зёрен, снижая рекомбинацию и сохраняя длинное диффузионное расстояние даже в поликристаллических плёнках. Эта особенность позволило стимулировать разработку технологий, формирующих предпочтительную текстуру материала  $[\text{hk}1]$  путём регулировки скорости роста, температуры подложки и постдепозиционных отжигов в селено- или хлорсодержащих средах.

Замена буферного CdS на Zn(O,S), ZnMgO либо органические интерфейсы подняла открытое напряжение выше 0,6 В, а моделирование прогнозирует  $> 15 \%$  КПД при подавлении уровней  $V_{\text{se}}$  через легирование щелочными металлами.

Ускоренные климатические испытания показывают деградацию  $< 10 \%$  после 1000 ч при 85 °С/85 % RH, приближая устройства к стандарту IEC 61215. Совместимость с тандемами, например перовскит/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , сулит совокупный КПД  $> 30 \%$  [23].

Получается, сбалансированное сочетание структуры, поглощения и химической простоты делает  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  реальным, весьма перспективным претендентом на роль ключевого материала для следующего поколения тонкоплёночных солнечных элементов.

### 1.3.1 Свойства селенид сурьмы

Селенид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  вызывает всё возрастающий интерес у исследователей фотовольтаики (раздел науки), поскольку сочетает ряд исключительных параметров, делающих его серьёзным претендентом в области тонкоплёночных солнечных батарей.

Настоящий обзор обобщает структурные, оптические и электронные особенности материала, подчёркивая перспективы практического внедрения.

Кристалл  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  образует одномерные ленты  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ , скреплённые ковалентно внутри и удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса, порождая выраженную анизотропию поглощения и проводимости [24].

Орторомбическая фаза  $\text{Pnma}$  формируется при мягких условиях, так что плотные плёнки выращиваются уже при  $\approx 300$  °C, сохраняя гладкую морфологию и снижая себестоимость.

Невысокие температуры подходят гибким подложкам и рулонной печати. Регулируя поток селена, получают текстуру (001), уменьшающую концентрацию дефектов и повышающую вертикальную проводимость. Отсутствие вторичных фаз упрощает контроль стехиометрии.

Прямая, близкая к квазипрямой, запрещённая зона 1,1–1,3 эВ оптимальна для солнечного спектра, обеспечивая теоретический предел фототока  $\approx 40$  мА см<sup>-2</sup> и соответствуя максимуму по Шокли–Квайссеру.

Коэффициент поглощения превышает  $10^5$  см<sup>-1</sup> в видимом и ближнем ИК-диапазонах [25], поэтому активный слой толщиной <1 мкм практически полностью поглощает падающий поток.

Небольшое расхождение между прямой и непрямой щелями замедляет радиационную рекомбинацию, сохраняя высокое напряжение холостого хода. Помимо фотовольтаики, материал демонстрирует фотонное переключение в микрокольцевых резонаторах [26], открывая оптоэлектронные ниши.

Электрические параметры также благоприятны, где подвижность носителей порядка  $10$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> сочетается с временем жизни  $\approx 60$  нс, снижая объёмные потери [27]. Амбиполярный перенос тесно связан с особенностями дефектного спектра; контроль состава и парциального давления селена позволяет подавить  $V_{se}$  и антиструктурные перестановки, оптимизируя эффективность [28].

Недавние работы по интерфейсу подтвердили, что тщательное выравнивание зон с буфером и селективными контактами минимизирует поверхностную рекомбинацию, поднимая  $V_{oc}$  выше 0,6 В [29], [30].

Интерес к  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  не ограничивается солнечной энергетикой, также умеренная электропроводность, достойный коэффициент Зеебека и

возможность модификации теплопереноса делают его кандидатом для низкотемпературных термоэлектрических модулей.

Наноструктурирование, ввод развивающихся (видоизменяющихся) областей и точечное легирование способны одновременно повышать Seebeck-фактор и снижать решётную теплопроводность, оптимизируя интегральный показатель ZT.

Особое внимание уделяют контролю плотности состояний около уровня Ферми через конфайнмент (квантовая механика), улучшая термо-ЭДС без заметного роста сопротивления. Такие возможности делают материал привлекательным для совместных фото- и термоэлектрических генераторов.

Экспериментальные данные по гексагональным нанотрубкам  $Sb_2Se_3$  подтверждают эту стратегию развития, там синтезированные структуры проявляют электропроводность порядка  $10^2$  См  $m^{-1}$  в диапазоне 120–370 К и сохраняют внушительный коэффициент Зеебека, тогда как стенки рассеивают фононы, уменьшая  $\kappa_1$  [31].

Увеличение плотности состояний вследствие квантового ограничения укрепляет электронный вклад в мощность, при этом падение теплопроводности поддерживает рост ZT, что демонстрирует эффективность низкоразмерной инженерии.

Подобные результаты указывают, что выбор морфологии вместе с контролем ориентации трубок влияет на траектории носителей и активирует дополнительное рассеяние фононов на границах.

Композиционные изменения, к примеру изовалентное либо гетеровалентное легирование висмутом, открывают ещё один канал улучшения параметров, здесь замещение Sb ослабляет локальные вибрации решётки, снижает теплопроводность и оптимизирует концентрацию дырок, что повышает термо-ЭДС при сохранении приемлемой  $\sigma$  [32].

Предварительные эксперименты [32] свидетельствуют об увеличении мощности охлаждающих элементов на базе Bi-легированного  $Sb_2Se_3$ , подтверждая концепцию целенаправленного управления зонной структурой через химическую модуляцию.

Тонкая настройка доли примеси позволяет балансировать между проводимостью и коэффициентом Зеебека, одновременно подавляя вредные глубокие уровни.

Квантово-механические расчёты DFT проливают свет на роль кристаллографического направления, так как моделирование нанопроволок показало, что реконструкция поверхности вдоль  $\langle 001 \rangle$  расширяет запрещённую зону, тогда как ориентации  $\langle 100 \rangle / \langle 010 \rangle$  вызывают её сужение [33].

Эти анизотропные, размерно-зависимые изменения определяют направленный транспорт и позволяют оптимизировать баланс  $\sigma/\kappa$  посредством ориентационного контроля.

Следовательно, выбор субстратов, температурного градиента и потока прекурсоров способен перенаправить рост вдоль энергетически выгодных осей, максимально используя преимущества 1D-архитектуры.

В совокупности экспериментальные и теоретические данные подтверждают, что  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  сочетает выгодные фотонные, зарядовые и тепловые характеристики, которые можно тонко настраивать путём ориентационного контроля, наноструктурирования и легирования.

Дальнейшая интеграция оптимизированных плёнок в тандемные солнце-термоэлектрические схемы обещает повысить эффективность преобразования энергии и ускорить коммерческое внедрение экологичных устройств.

### 1.3.2 Методы синтеза

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  получают разнообразными маршрутами синтеза, включая растворно-химические подходы, осаждение из паровой фазы и каскады постселенизации.

Каждый метод допускает тонкую настройку, позволяя контролировать морфологию плёнки, предпочтительную кристаллографическую ориентацию и плотность точечных (в определенных местах) дефектов.

При грамотной регулировке парциального давления селена, температуры подложки и скорости охлаждения удаётся варьировать размер зёрен, и степень текстурирования и вводить легирование щелочными либо переходными металлами, целенаправленно управляя энергетическими уровнями ловушек.

Эта гибкость критически важна при создании высокопроизводительных тонкоплёночных фото- и термоэлектрических устройств.

К растворно-химическому семейству относят осаждение из химической ванны, спин-костинг и родственные методы. Химическое осаждение с добавками комплексообразователей повышает плотность плёнок, обеспечив рекордную эффективность элементов на  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [34].

Процесс дешёв и масштабируем до рулонных линий при умеренном энергопотреблении и низких требованиях к чистоте газа, что важно для промышленности развивающихся стран. Соотношение тиол-амин в растворителе регулирует отношение Se:Sb при росте нанопроволок, обеспечивая точную стехиометрию и текстуру [35].

Замедленное осаждение, основанное на контролируемом высвобождении ионов, формирует мелкие зародыши и желаемую колоннарную микроструктуру [36]. Гидротермальные протоколы 150–250 °C позволяют выращивать стержневые кристаллы, улучшая вертикальный транспорт носителей и дополнительно снижая стоимость [37].

Вторую крупную категорию формируют парофазные методы. Физический перенос паров, например термическое испарение и химический

транспорт, даёт наностержневые плёнки с ориентацией  $\langle 001 \rangle$ , критически важной для фотоэлектрических характеристик [38].

Сублимация (физический процесс) в замкнутом пространстве позволяет независимо задавать температуры источника и подложки, выращивая слои высокой кристалличности с низкой дефектностью [39].

Объединение переноса паров с постселенизацией в  $\text{H}_2\text{Se}$  стимулирует рост зерна и пассивацию вакансий Se, уменьшая потери Voc и повышая FF [40].

Также исследуются реактивное магнетронное распыление и селенидирование в проточных печах, пригодные для масштабных модулей с высоким коэффициентом использования материала и минимальными газовыми потерями.

Наноструктурные стратегии раскрывают анизотропные свойства соединения. Синтез гексагональных нанотрубок посредством шаблонного роста или нанолитографии повышает плотность состояний у уровня Ферми и усиливает рассеяние фононов, что выгодно для термоэлектрических модулей на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [31].

Тонкий подбор потенциала прекурсоров, давления и времени отжига позволяет сохранять одномерную природу цепочек, одновременно управляя диаметром и длиной трубок.

Арсенал методов синтеза селенида сурьмы охватывает низкотемпературные химические с применением растворов и высокотемпературные парофазные процессы, каждый со своими плюсами по чистоте плёнки, морфологии и функционалисту [31].

Выбор маршрута определяется важной задачей исследований — фотоэлектрический поглотитель, термоэлектрический элемент или иное оптоэлектронное устройство.

Ключевые параметры оптимизации включают стехиометрию прекурсоров, температуру осаждения, подготовку подложки и условия постселенизации; их точная настройка формирует ориентированные плёнки и повышает эффективность.

Комбинация гибких и жёстких подложек расширяет сферы применения.

### 1.3.3 Динамика решетки

Колебательная динамика решётки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  имеет решающее значение для понимания его теплопереноса, фазовой устойчивости и общей продуктивности в термоэлектрических и фотоэлектрических системах.

Расчёты, основанные на теории функционала плотности, зарекомендовали себя как мощный инструмент для исследования фононных спектров, а значит и динамики халькогенидных решёток [42], предоставляя развёрнутый теоретический анализ фазовых превращений, давлением, в  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и близкородственных материалах, включая вычисление фононных дисперсий и карт плотности состояний.

В подобных *ab initio* работах динамическую стабильность кристаллографических фаз определяют через фононные спектры по всей зоне Бриллюэна; отсутствие мнимых частот свидетельствует о стойкости структуры при заданных условиях [42].

Показано[42], что при гидростатическом давлении спектр  $Sb_2Se_3$  заметно подвергается модификации, указывая на зарождение фазовых переходов. Такие переходы, наблюдаемые как смягчение мод либо сдвиги резонансных частот, раскрывают ангармоничный характер межатомных связей и освещают фундаментальные взаимодействия между колебаниями решётки и носителями заряда.

Кроме того, знание плотности фононных состояний и групповых скоростей напрямую влияет на расчёт решёточной теплопроводности.

Осмысление этих корреляций крайне важно, потому что рассеяние фононов, задаваемое ангармоническими процессами и дефектными состояниями, диктует эффективность теплопереноса в кристалле. Хотя аналогичные методики применялись к GeTe и другим системам [43], рассматриваемое исследование особенно значимо для  $Sb_2Se_3$ , поскольку прямо затрагивает зависимость от давления динамику решётки и соответствующее фазовое поведение.

Такие сведения необходимы для адаптации  $Sb_2Se_3$  к задачам, где структурная целостность и управление теплом выступают решающими факторами. Более того, полученный набор данных способствует проектированию устройств на базе  $Sb_2Se_3$ .

Чёткое представление о фононной дисперсии и её чувствительности к давлению либо структурным модификациям позволяет внедрять стратегии регулирования фононного транспорта (переноса) посредством инженерии деформаций и уменьшения в наномасштабах, улучшая параметры материала под конкретные приложения.

Эти знания позволяют прогнозировать температурные коэффициенты модулей, повышать долговечность, а также улучшать согласование тепловых и электронных потоков в многослойных структурах.

Учитывая растущий интерес к гибким энергетическим устройствам, контроль фононов становится критически важным для будущих промышленных реализаций. Такое целенаправленное управление колебательными режимами способствует дальнейшему росту эффективности термоэлектрических генераторов и солнечных tandemных элементов устройств.

### **1.3.4 Ангармонические эффекты**

Ангармонические эффекты в  $Sb_2Se_3$  существенно влияют на динамику его решётки, теплоперенос и эффективность в термоэлектрических и фотоэлектрических приложениях.

Нелинейные межатомные взаимодействия порождают рассеяние фонон-фонон, тепловое расширение и температурные сдвиги оптических мод. Хотя прямые эксперименты, посвящённые исключительно ангармонике  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , пока редки, совокупность *ab initio* расчётов и сопоставление с родственными халькогенидами и скуттерудитами дают ценную картину [44].

Ангармонические взаимодействия задают затухание фононов, снижая решёточную теплопроводность при возрастании  $T$ , где для 1D  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  с анизотропной решёткой это должно проявляться особенно сильно. Такой вывод согласуется с рамановскими исследованиями  $\text{CoSb}_3$ , где температура и давление существенно сдвигают и уширяют линии, что объясняют сильным ангармонизмом [44].

*Ab initio*-модели, включающие силовые константы третьего и высших порядков, показывают, что точное предсказание  $T$ -зависимого поведения твёрдых тел требует явного учёта ангармоники, т.е. запаздывающие и нелинейные взаимодействия препятствуют существованию стационарных колебаний в идеальной решётке [45].

Для  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  это означает: (i) коэффициенты теплового расширения напрямую зависят от ангармонических потенциалов, изменяющих групповые скорости фононов; (ii) усиленное фононное рассеяние снижает  $\kappa_{\perp}$ , что желательно для термоэлектриков; (iii) ангармонические вклады воздействуют на электрон-фононное взаимодействие, косвенно влияя на подвижность заряда и оптоэлектронные свойства.

Несмотря на ограниченность прямых данных, там же параллели с  $\text{CoSb}_3$  и общие принципы ангармонизма дают надёжную основу для прогнозов.

Будущие исследования, объединяющие температурно-зависимую раман-спектроскопию с DFT-расчётами, учитывающими взаимодействия  $\geq 3$ -го порядка, критически важны для полного раскрытия ангармонического поведения  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и оптимизации его параметров в устройствах [44], [45].

### 1.3.5 Устройства на основе селенида сурьмы

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  признан многообещающим кандидатом для разнообразных оптоэлектронных устройств благодаря сочетанию полезных черт: оптимального разрыва запрещённой зоны, значительного коэффициента поглощения, сравнительно низкой токсичности и широкой распространённости его составных элементов [47].

Такая совокупность качеств вызвала активную исследовательскую деятельность, направленную на создание солнечных ячеек и фотодетекторов, уделяющую особое внимание интерфейсам, подавлению дефектов и инженерии гетеропереходов.

Для фотоэлектрических систем ключом к росту КПД и долговечности является управление рекомбинацией на границах раздела. Показано, что ультратонкие изолирующие полимерные межслои успешно пассивируют ловушки в ячейках  $\text{Sb}_2(\text{Se},\text{S})_3$ , снижая барьер туннелирования приблизительно

с 73 до 55 мэВ, тем самым уменьшая потери на поверхностную рекомбинацию [46].

Дополнительно гидротермальное осаждение с последующей селенизацией улучшает кристаллизацию, а вакансии Se ( $V_{se}$ ) и антиструктурные дефекты  $Sb_{se}$  определены как основные центры ловушек [47].

Термоотжиг гетероперехода позволяет выровнять энергии активации внутренних дефектов, обеспечив рекордное напряжение холостого хода, что подчёркивает значение контролируемых тепловых обработок [48].

Теоретически подкреплённый стык устройств, подтверждённая спектроскопией глубоких уровней, демонстрирует уменьшение плотности  $V_{sb}$  и  $Sb_{sb}$ , улучшая извлечение носителей и суммарную отдачу [49].

Фотодетекторы на основе  $Sb_2Se_3$  также выигрывают от продуманной архитектуры, позволяющей работать в экстремальных средах и повышать эффективность разделения зарядов. Сообщается о широкополосном, водостойком гетероструктурном сенсоре  $Sb_2Se_3/CdS$ , способном к надёжной многоспектральной визуализации под водой, где широкозонный n-CdS гарантирует химическую стабильность и формирование благоприятного внутреннего поля [50].

Использование парафазного осаждения для получения высококристаллических плёнок позволило достичь выдающейся фоточувствительности, где критически важно для высокой производительности обнаружения излучения [51].

Дополнительно, эпитаксиальный рост вертикально ориентированных наностержней сформировал гетероструктуры, в которых внутренние поля ускоряют разделение носителей без внешнего напряжения, открывая путь к автономным (самостоятельным) сенсорам [52].

Помимо экспериментальных подходов, существенный вклад в оптимизацию устройств вносит компьютерное моделирование. Симуляции солнечных элементов  $Sb_2Se_3$  с оксидом графена в роли слоя переноса дырок показали благоприятное выравнивание зон и улучшенные механизмы извлечения заряда, что предпосылало достижение высокой эффективности преобразования энергии [53].

Такие цифровые исследования, наряду с лабораторными методами пассивации, инженерией границ и проектированием гетероструктур, демонстрируют комплексность стратегий, необходимых для преодоления внутренних ограничений материала [53].

В совокупности накопленный прогресс подчёркивает, что дальнейшее повышение эффективности и эксплуатационной стабильности устройств на основе  $Sb_2Se_3$  зависит от синергетического сочетания нескольких направлений [53].

Во-первых, требуется непрерывное совершенствование путей синтеза, позволяющих получать плёнки с выраженной текстурой и минимальной концентрацией глубоких ловушек [53].

Во-вторых, поиск оптимальных буферных и транспортных слоёв должен сопровождаться расчётами зонного выравнивания и экспериментальной верификацией методом спектроскопии глубоких уровней [53].

В-третьих, необходимо активное внедрение многофизических моделей, объединяющих транспорт электронов, фононов и тепла, что позволит корректно прогнозировать поведение реальных модулей при нагрузке. Параллельно логично расширять спектр исследуемых гетеропереходов, включая тандемы с перовскитами и гибридными органическими поглотителями [53].

Дополнительным направлением является изучение легирования щелочными металлами и халькогенами, способного тонко модифицировать оптические полосы поглощения и увеличить напряжение холостого хода без ухудшения стабильности и долговечности в условиях эксплуатации [53].

Важной задачей остаётся разработка протоколов ускоренных испытаний на климате, необходимых для сертификации (подтвердить требования) технологий и подтверждения конкурентоспособности по сравнению с традиционными CdTe или CIGS [53].

Комплексный подход, сочетающий теорию, моделирование и тонкую инженерию на практике, нам гарантирует, что  $Sb_2Se_3$  останется актуальным кандидатом на роль экологически безопасной, экономичной альтернативы дорогостоящим и токсичным системам следующего поколения.

### 1.3.6 Характеризации селениды сурьмы

Комплексное изучение селенида сурьмы включает использование широкого набора экспериментальных и численных методик, направленных на всестороннее описание его кристаллоструктуры, спектральных параметров, зарядового транспорта и морфологии поверхности.

Взаимодействия диагностики с высоким разрешением и с моделированием из первых принципов (вычисления без учета экспериментальных данных) помогает нам выявлять корреляции между атомным порядком, дефектами и макроскопическими характеристиками, что в итоге облегчает разработку конструкции устройства.

Подобный подход с применением из смежных дисциплин критически важен для грамотного внедрения материала в фотовольтаику, фотодетекторы, термоэлектрические модули и другие элементы оптоэлектроники нового поколения [54].

Оптические измерения подтверждают, что кристаллическая и аморфная фазы  $Sb_2Se_3$  обладают заметно различными краями поглощения. В кристалле не прямой разрыв составляет около 1,03 эВ, прямая щель — примерно 1,17 эВ, тогда как полностью аморфная плёнка поглощает начиная с  $\approx 1,39$  эВ [54].

Разброс значений иллюстрирует высокую чувствительность электронных переходов к локальному порядку и диктует необходимость

тщательного контроля фазового состава при создании спектральных фотосенсоров с узким спектром и эффективных солнечных поглотителей [54].

Кристаллографию и морфологию раскрывают рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия. Рентгенограммы показывают, что отожжённые плёнки формируют орторомбическую решётку и выраженную ленточную морфологию, соответствующую одномерным цепочкам в кристалле [55].

Дополнительные эксперименты выявили, что наложение электрического поля в процессе осаждения изменяет поверхностный состав и способствует росту контролируемых наноструктур, повышая степень изменения текстуры и уменьшая плотность глубоких уровней [56].

Установлено, что параметры окружающей среды — влажность, остаточный кислород и скорость охлаждения оказывают значительное влияние на сэндвич-образные дефекты, что напрямую отражается на фототоке и шуме сенсоров [56].

Так, тонкая регулировка технологических условий определяет ориентацию зёрен и задаёт основу для дальнейшего улучшения оптоэлектронных характеристик плёнок [56].

Электронные свойства изучают через анализ выравнивания зон, зондирование зонных смещений и измерение подвижности. Глубокое понимание этих параметров помогает оптимизировать буферные слои и минимизировать барьеры переноса в гетеропереходах, что критически важно для солнечных устройств [57].

Стратегии легирования щелочными и щелочноземельными катионами показали рост концентрации дырок и повышение их подвижности, облегчая формирование надёжной проводимости p-типа [58].

Сверхбыстрая спектроскопия раскрыла динамику фотогенерированных носителей как в аморфных, так и в кристаллических слоях, зафиксировав температурное и зависимое поведение, свидетельствующее о наличии ловушечных состояний и сложных рекомбинационных механизмов [59].

Обзорные источники, посвящённые тонкоплёночным фотоэлементам на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , подчёркивают, что дальнейшее повышение эффективности невозможно без внедрение изучения структурных, оптических и электронных характеристик [60], [61].

Методическое объединение экспериментальных данных с многоуровневым моделированием позволяет прогнозировать нам новые маршруты роста, пассивации и легирования, раскрывая перспективы создания стабильных, малотоксичных и экономичных оптоэлектронных устройств следующего поколения, способных конкурировать с традиционными CdTe и CIGS-модулями в самых разнообразных климатических условиях по стоимости, долговечности и экологическим показателям.

### 1.3.7 Влияние дефектов

Дефектные состояния, возникающие в кристаллической решётке селенида сурьмы  $Sb_2Se_3$ , критически влияют на его электрические, оптические и тепловые свойства, а значит и на выходные параметры устройств, включая тонкоплёночные фотоэлектрические элементы.

Глубокое понимание природы, концентрации и эволюции таких дефектов остаётся ключевым условием роста эффективности технологий, основанных на этом полупроводнике.

В решётке  $Sb_2Se_3$  встречаются вакансии селена ( $V_{s,e}$ ) и сурьмы ( $V_{s,b}$ ), антиструктурные перестановки и случайные или целенаправленные примеси. Эти несовершенства образуют уровни в запрещённой зоне и действуют как рекомбинационные центры [63].

Экспериментальные данные показывают, что именно  $V_{s,e}$  вызывают ощутимый дефицит напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) в солнечных ячейках и тем самым ограничивают коэффициент полезного преобразования [63].

Глубокие ловушки формируют электрические характеристики материала, ускоряя безызлучательную рекомбинацию и сокращая время жизни фотогенерированных пар, поэтому в избытке селена кристалл проявляет проводимость р-типа, однако та же дефектная химия затрудняет примесное легирование [64].

Дополнительно установлено, что непреднамеренные примеси усиливают влияние глубоких уровней, усиливая захват носителей и ухудшая фототок, что подчёркивает необходимость строгого контроля чистоты реагентов [65].

Позитивные результаты дают методы пассивации. Селеновый подслоя уменьшает плотность точечных дефектов и увеличивает энергию активации ловушек, улучшая электропараметры плёнок [66].

Целенаправленное легирование, например ионами  $Mg^{2+}$ , повышает эффективность переноса и разделения заряда [67].

Дефекты влияют и на теплопроводность, где локальные центры рассеивают фононы, снижая  $\kappa_1$  и повышая термоэлектрическую добротность [31].

Дополнительные подходы сосредоточены на хлорной пассивации  $V_{s,e}$ , создании сульфидных буферов  $Zn(O,S)/CdS$  и точной регулировке отжига для укрупнения зёрен. DFT-расчёты предсказывают, что устранение  $Sb_{s,e}$  убирает глубокий донорный уровень, а насыщение  $V_{s,e}$  повышает теоретический  $V_{oc}$  до 0,8 В. Снижение концентрации ловушек до  $\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  поднимает коэффициент заполнения до 75 % и КПД выше 12 % [67].

Оптимальным считается сочетание стабилизации, с помощью лёгкого легирования щелочными металлами и селенизации, что обеспечивает устойчивую работу устройства в условиях влажности и тепловых перепад.

#### **1.4 Гипотеза о взаимосвязи ангармонических эффектах и оптических свойствах**

Кристалл  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  образован своеобразными одномерными лентами атомов, соединёнными между собой лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми связями [23]. Изменяя ориентацию и плотность укладки таких структурных блоков при росте, можно существенно вносить коррективы макроскопические свойства.

Поэтому во многих лабораториях мира ведутся поиски синтеза, гарантирующих управляемую текстуру решётки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и тем самым улучшающих её эксплуатационные параметры для различных задач [44], [45].

Тем не менее один критический аспект изучен недостаточно полно. Речь идёт о динамике решётки, способности колебательных движениях атомов в кристалле, а особенно об ангармонических эффектах [44], [45].

Подобные явления способны заметно менять оптические, оптоэлектронные и термоэлектрические показатели материала, но для селенида сурьмы соответствующие данные пока ограничены [44], [45].

Основная гипотеза утверждает, что нелинейные колебания (ангармоничность) напрямую коррелируют с оптическими параметрами  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [44], [45]. Иными словами, отслеживая температурные сдвиги вибрационных режимов, возможно установить строгую связь между изменением спектральных свойств и эволюцией решётки. Кроме того, понимание степени ангармонизма критично для расчётов долговечности модулей в климатах и температурных колебаниях.

Расширение знаний о таких процессах позволит глубже разобраться в поведении селенида сурьмы и, следовательно, целенаправленно повышать характеристики устройств, изготовленных на его базе.

## 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В методической части описаны предварительные подготовки перед синтезом: получения мишени и очистка подложек. Процесс получения плёнок  $Sb_2Se_3$ , селенизации (отжига). Характеризация плёнок  $Sb_2Se_3$  и процесс изменения температурных перепад плёнки  $Sb_2Se_3$  на кремниевой подложке.

### 2.1 Подготовка мишени Sb

Перед осаждением плёнок  $Sb_2Se_3$  методом магнетронного распыления была получена высокочистая мишень из сурьмы. Цель подготовки — исключить примеси и оксидные дефекты, которые негативно влияют на оптические свойства будущей плёнки. Процесс включал семь последовательных операций:

1 Дробление сурьмы. Куски 99,999 % Sb измельчали до крупнозернистого порошка (фракция  $\leq 2$  мм), обеспечивая однородную засыпку;

2 Трёхступенчатая очистка, где ультразвуковая промывка в дистиллированной воде, ацетоне и этаноле (по 5 мин каждый, суммарно 15 мин) сушка порошка при 100 °С до постоянной массы.

3 Литьё кварцевой формы. Изготовлена форма  $\varnothing \approx 55$  мм для одновременного прессования и спекания;

4 Очистка формы. Проведена тем же трёхступенчатым циклом, что и порошок, во избежание вторичного загрязнения;

5 Загрузка в трёхзонную печь быстрого отжига. Порошок равномерно распределён в форме и помещён в печь;

6 Спекание. В атмосфере Ar (300 см<sup>3</sup>/мин) при 650°С выдержка 20 мин; режим исключает окисление Sb и формирует плотный диск;

7 Механическая доводка. После охлаждения обточкой удаляли периферийный припуск, доводя диаметр до  $50 \pm 0,1$  мм — размера катода магнетрона.



Рисунок 1 – Мишень Sb

## 2.2 Подготовка подложек

Перед нанесением плёнок Sb подложки (два стеклянных и два кремниевых образца) подвергали последовательной очистке:

1 Щелочная мойка. Каждый образец промывали раствором Helmanex (1 часть концентрата : 5 частей дистиллированной воды), тщательно обрабатывая обе поверхности, грани и рёбра, затем споласкивали под проточной дистиллированной водой;

2 Ультразвуковая очистка в воде. Подложки устанавливали вертикально в колбу, заполненную дистиллированной водой, и подвергали ультразвуку 30 мин;

3 Ультразвуковая очистка в спирте. Процедуру повторяли, заменив воду на спирт; время обработки – 30 мин;

4 Сушка. Подложки сушили при 50 °С в сушильном шкафу, устанавливая их вертикально в чашку Петри.

После завершения цикла образцы сразу загружали в камеру магнетронного распылителя, чтобы исключить повторное загрязнение.

## 2.3 Синтез $Sb_2Se_3$

Синтез  $Sb_2Se_3$  проводился в два этапа: Синтез Sb на подложках с помощью магнетронного распылителя, где прекурсором служит мишень Sb; Синтез самой  $Sb_2Se_3$  на подложке Sb в процессе селенизации с помощью CVD–установки.

### 2.3.1 Метод получения пленки

Магнетронное распыление — это разновидность ионного распыления, в которой электрическое поле между катодом-мишенью и анодом сочетается с магнитным полем, образованным постоянными магнитами за катодом. Такое сочетание удерживает электроны на циклоидальных траекториях вблизи поверхности мишени, усиливая ионизацию рабочего газа (Ar) и формируя плотную плазму даже при низком давлении 0,01–1 Па. При рабочем напряжении 300–700 В и магнитной индукции 0,03–0,1 Тл тлеющий разряд остаётся стабильным, обеспечивая высокую скорость распыления без перегрева подложек.

Основные преимущества метода:

1 Высокая скорость осаждения при низких напряжениях (600–800 В) и давлениях 0,5–10 Па [70];

2 Низкий уровень загрязнений и равномерная толщина плёнки на большой площади;

3 Отсутствие теплового повреждения подложек.

В работе использовалась магнетронная система ARC-2000 (Южная Корея; рисунок 2), предоставленная Физико-техническим университетом. Установка поддерживает DC- и RF-режимы, реактивное распыление в атмосфере  $O_2$  или  $N_2$ , достигает основного вакуума  $4 \times 10^{-8}$  Торр, оснащена сменным карусельным блоком мишеней и системой нагрева образцов до 600–650 °С; все параметры задаются через компьютерный интерфейс.

Первый этап синтеза плёнок  $Sb_2Se_3$  заключался в осаждении металлического слоя Sb на предварительно очищенные стеклянные и кремниевые подложки. Распыление проводили в RF-режиме при мощности 30 Вт в течение 10 мин, полученный слой сурьмы был равномерно распределён по поверхности подложек.



Рисунок 2 – Магнетронный распылитель система ARC2000 Series Sputtering System, где а) Сам аппарат; б) Мишень Sb закреплена в распылителе

Именно надёжность, возможность тонкого контроля толщины и масштабируемость процесса стали аргументами в пользу магнетронного распыления на данном этапе.

### 2.3.2 Селенизация

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) отличается большой вариативностью: изменяя давление (100–1000 Па), температуру и газовый состав, можно формировать оксидные, нитридные и карбидные покрытия с высокой однородностью — подложке не требуется вращение благодаря «газовому душу», равномерно распределяющему реактивный поток по всей поверхности. Повышенная температура улучшает адгезию плёнки за счёт межфазной диффузии.

Селенизация была выбрана для превращения предварительно осаждённого слоя Sb в халькогенид  $Sb_2Se_3$  — перспективный материал фотоэлектрических и термоэлектрических преобразователей. Процесс выполняли во второй стадии: образцы помещали в CVD-установку Bes Saiman

(Казахстан; рисунок 3), предоставленную Физико-техническим институтом, и нагревали в паровой атмосфере элементарного селена.

Испытаны два температурных режима: 300 °С и 350 °С (подложки — два образца стекла и два образца Si). При заданном давлении рабочего газа ~200 Па пары Se активно реагировали с металлической сурьмой, формируя плёнку  $Sb_2Se_3$ . Раздельное осаждение Sb с последующей селенизацией традиционно применяют для халькогенидных полупроводников, поскольку такой подход обеспечивает низкую плотность дефектов, точный контроль стехиометрии Se:Sb и высокую кристалличность конечного материала.

В результате двухэтапного процесса — RF-магнетронного распыления Sb и CVD-селенизации — получены тонкие, фазово-чистые плёнки  $Sb_2Se_3$ , пригодные для дальнейшего структурного и оптического анализа.

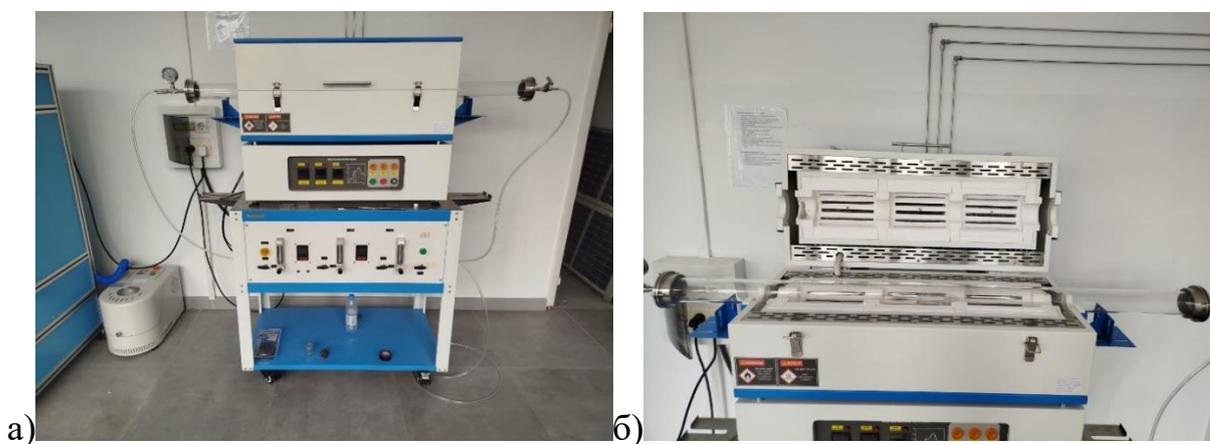


Рисунок 3 – CVD установка, где а) Сам аппарат; б) Внутренняя часть куда помещались порошок Se и подложки Sb (сама схема фотографии изображена на рисунке 5)

Селенизация плёнок Sb, осаждённых на кремниевые подложки, проводилась в кварцевой печи CVD-типа (рисунок 3). Последовательность операций показана на рисунках 5 и 6 и включает шесть этапов:

1 Предварительное наполнение аргоном. Объём установки продували аргоновым потоком (рисунок 5), чтобы удалить атмосферный воздух и минимизировать окисление;

2 Герметизация камеры. После продувки оба торца печи плотно закрывали, предотвращая поступление воздуха в период термообработки;

3 Загрузка селена. Гранулы элементарного Se (источник селена, рисунок 4) размещали на кремниевой подложке и помещали в рабочую зону печи (рисунок 5);

4 Нагрев. Температуру повышали блоком управления с линейной скоростью ~15 °С/мин; для выхода на рабочую температуру требовалось 20–23 мин (рисунок 6);

5 Выдержка при целевых температурах. Образцы удерживали при 300 °С и 350 °С соответственно, каждая выдержка — 10 мин (рисунок 6) для завершения реакции селена с металлической сурьмой;

6 Охлаждение. После завершения процесса образцы оставляли остывать до комнатной температуры внутри камеры, в атмосфере паров селена.

Такой режим обеспечивает полное превращение металлического слоя Sb в селенид сурьмы  $Sb_2Se_3$ , сохраняя целостность плёнки и уменьшая вероятность образования оксидных фаз.

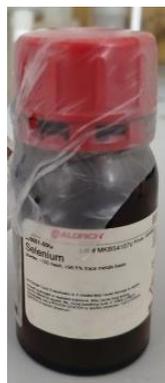


Рисунок 4 – Se (99,5%) производитель Alorich

Таким образом, селенизацию плёнок сурьмы выполняли в контролируемой атмосфере Ar + Se с заданным профилем нагрева и последующим охлаждением внутри камеры. Такой режим обеспечил успешное внедрение селена в металлический слой и формирование фазы  $Sb_2Se_3$  на кремниевых подложках, что существенно модифицировало свойства плёнок. В то же время образцы, полученные на стекле, оказались неравномерными и частично окисленными, вследствие этого их исключили из дальнейших исследований.

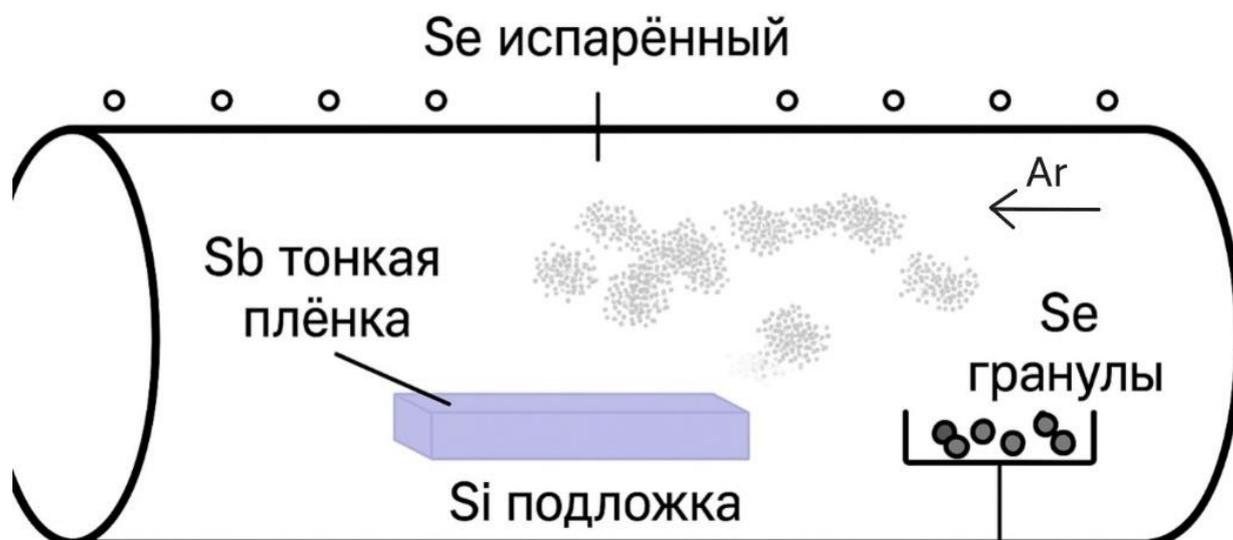


Рисунок 5 – Процесс селенизации в CVD-установке

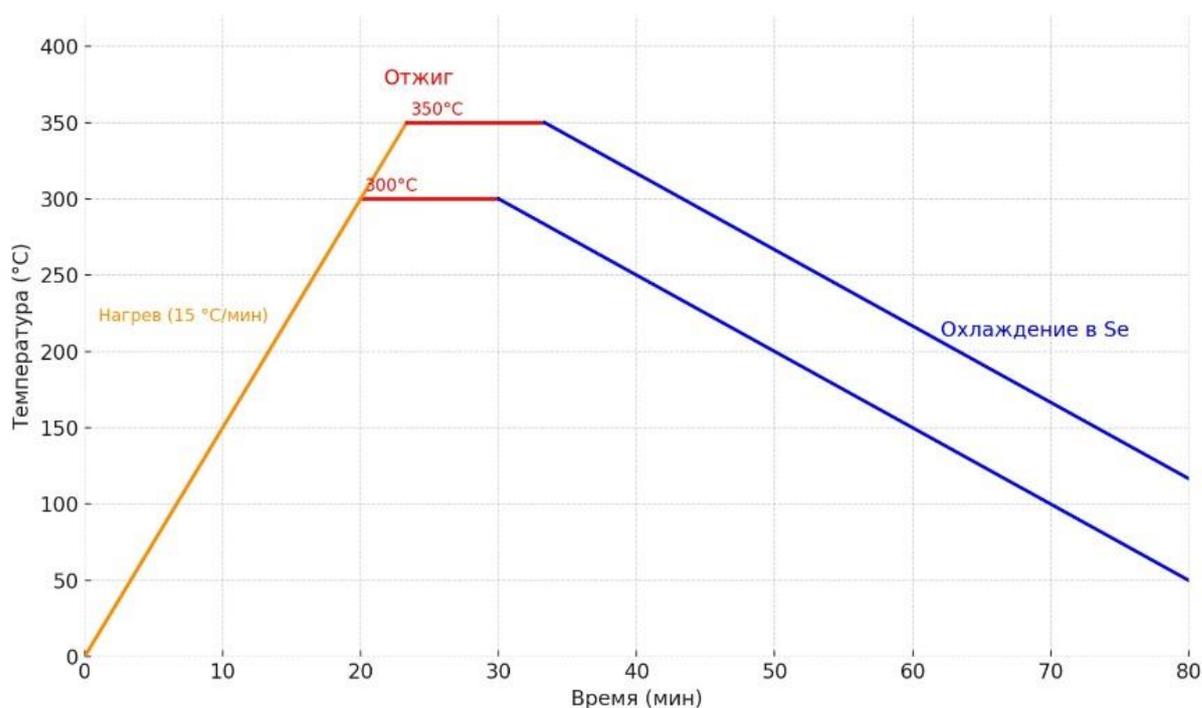


Рисунок 6 - Профили температуры процесса селенизации при двух различных максимальных значениях 300 и 350°C

## 2.4 Характеризация

В ходе исследования структуры, характеристик и свойств образцов использовались растровый электронный микроскоп или сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) для исследования морфологии тонких плёнок и химический состав с помощью энергодисперсионный анализ (ЭДС) на СЭМ с помощью программы, рентгенофазовый анализ (XRD) для анализа кристаллической структуры и определения наличия посторонних фаз в структуре плёнок, Рамановская спектроскопия для позволяет выявить ангармонические эффекты через анализ смещения, расширения и изменений интенсивности колебательных мод.

### 2.4.1 Растровый электронный микроскоп или сканирующий электронный микроскоп

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) позволяет получать детальные изображения поверхности образца за счёт сканирования её сфокусированным пучком электронов [41]. При взаимодействии электрона с веществом возникают различные выходные сигналы: вторичные электроны (ВЭ) — дают топографическое изображение с высоким разрешением (до ~1 нм) и обратно-рассеянные электроны (ОРЭ) — несут контраст по атомному номеру и позволяют оценивать фазово-химическую неоднородность.

Пучок ускоренных электронов с энергией 0,2–40 кэВ фокусируется в пятно диаметром 0,4–5 нм и последовательно сканирует поверхность.

Полученные сигналы преобразуются в изображение с большой глубиной резкости, что делает СЭМ незаменимым инструментом для анализа морфологии наноструктур [41].

Образцы должны обладать электропроводностью и выдерживать вакуум. Кремниевые подложки с плёнкой  $Sb_2Se_3$  проводили ток, поэтому дополнительного покрывания металлом не требовали. Субстраты закрепляли на алюминиевой металлизированной пинке двухсторонним проводящим карбоновым клеем; при необходимости держатель позволял наклонять образец до  $45^\circ$  и вращать на  $360^\circ$  для оптимального обзора [41].

Морфологические исследования выполняли на микроскопе JEOL JSM-6490LA (Япония) (рисунок 7), оснащённом энергодисперсионным рентгеновским детектором (ЭДС). Характеристики прибора: разрешение — до 3 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ; диапазон увеличения от 5 до  $3 \times 10^5\times$ ; режим высокого вакуума для проводящих образцов.

ЭДС-система применялась для локального элементного анализа и рентгеновского картирования исследуемых областей. Сама аппаратура предоставлена Физико-техническим институтом.

Таким образом, СЭМ в комплексе с ЭДС обеспечил исследование морфологии и элементного состава плёнок  $Sb_2Se_3$  с нанометровым разрешением без дополнительной металлизации образца, что позволило достоверно оценить однородность поверхности и фазовую чистоту материала.



Рисунок 7 – СЭМ модели JEOL JSM – 6490LA

## 2.4.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ основан на том, что рентгеновское излучение, падая на упорядоченные атомные плоскости кристалла, частично рассеивается каждым атомом. Если лучи, отражённые от соседних параллельных плоскостей, складываются «в фазе» (их гребни и впадины совпадают), они усиливают друг друга и формируют дифракционный максимум. Такое конструктивное сложение реализуется только при строго определённом угле: расстояние, которое один луч «обходит» по сравнению с другим, оказывается ровно кратным длине волны. Благодаря этому условию фиксируется угловое положение пика, а по нему вычисляют межплоскостное расстояние и другие параметры кристаллической решётки.

Для исследования плёнок  $Sb_2Se_3$  использовали лабораторный дифрактометр ДРОН-6 в геометрии Брэгга–Брентано. Компонировка прибора включает: рентгеновскую трубку с медным анодом (длина волны  $\lambda_{CuK\alpha}=1,5406$ ); гониометр с диапазоном сканирования  $2\theta=5^\circ-100^\circ$  и минимальным шагом  $0,02^\circ$ ; сцинтилляционный детектор, высоковольтный источник питания и водяное охлаждение.

Диффрактометр предоставлен Физико-техническим институтом (рисунок 8). Съёмка порошковых образцов плёнок  $Sb_2Se_3$  проводилась в конфигурации  $\theta-2\theta$  на линии  $CuK\alpha$ . Цель измерений — выяснить кристаллическую структуру полученных плёнок и убедиться в отсутствии посторонних фаз после процесса селенизации.



Рисунок 8 – Рентгеновский дифрактометр ДРОН-6

Полученная при рентгеноструктурном анализе дифрактограмма представляет собой график зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла  $2\theta$  [68]. Положение и величина зарегистрированных максимальных пиков отражают ориентацию и плотность кристаллографических плоскостей в образце. Сопоставляя эти пики с эталонными картами порошковых данных, можно надежно идентифицировать присутствующие фазы, оценить параметры решётки, средний размер кристаллитов и выявить возможные примеси. Соответственно, можно сказать, что анализ дифрактограммы является ключевым этапом для подтверждения кристаллической структуры и фазовой чистоты синтезированных плёнок.

### 2.4.3 Спектрофотометр

Спектрофотометры — это лабораторные приборы, измеряющие отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый образец и образец сравнения. Излучение от источника (как правило, галогенной лампы) поступает в двойной монохроматор, после чего разделяется на два канала: первый направляется на образец, второй — на эталон [72], [73], [Приложение E]. Интенсивности каждого канала попеременно регистрируются фотоприёмником, что позволяет вычислить оптические характеристики вещества без его разрушения.

Конструктивно прибор содержит источник излучения, блок светофильтров, двойной монохроматор, кюветное отделение и фотодетектор; все узлы размещены в настольном корпусе с верхней крышкой, а результаты выводятся на экран и принтер через управляющий компьютер [72], [73], [Приложение E]. Методика спектрофотометрии отличается высокой чувствительностью, точностью и воспроизводимостью, охватывая диапазон от ультрафиолета до ближнего инфракрасного спектра.

В работе использовался спектрофотометр QEX10 (PV Measurements, США; рисунок 9), предназначенный для измерения внешнего квантового выхода (EQE) и спектрального отклика фотоматериалов. Прибор формирует монохроматический свет с контролируемой интенсивностью и регистрирует фототок, оценивая эффективность преобразования света в электричество на каждой длине волны. Система оснащена калиброванными источниками света, двойным монохроматором и высокочувствительными детекторами, а встроенное ПО автоматизирует настройку, сбор и обработку данных.

Спектры пропускания и поглощения плёнок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  регистрировались при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Прибор был предоставлен Физико-техническим институтом.

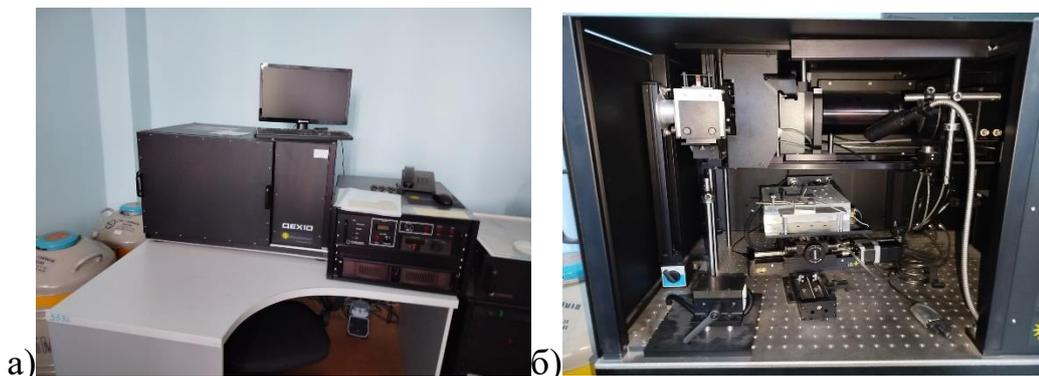


Рисунок 9 – Прибор QEX10, где а) Внешний вид прибора; б) внутренняя часть, где предоставлена система крипления для образцов

Количественный анализ проводили, опираясь на закон Бугера – Ламберта – Бера: чем выше концентрация вещества и толще плёнка, тем сильнее ослабляется проходящий свет [72], [73]. Измерив оптическую плотность на характерной длине волны поглощения, строили калибровочный график «плотность – концентрация» и по нему определяли содержание вещества в каждом образце. Затем в программе Origin на основе этих данных получали спектры пропускания и поглощения и их резкий краевой участок указывал положение оптического края, что позволяло вычислить ширину запрещённой зоны плёнок. Знание этого параметра необходимо для дальнейшего анализа оптических свойств полученных халькогенидных плёнок.

#### 2.4.4 Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное (Рамановское) рассеяние представляет собой неупругое взаимодействие падающего света с колебательной системой вещества. Когда фотон сталкивается с молекулой, часть его энергии может передаться либо забрать энергию колебаний, и в рассеянном пучке возникают полосы со сдвигом частоты — те же колебательные переходы, что фиксируются в инфракрасной области, но регистрируются теперь как испущённое, а не поглощённое излучение [69], [Приложение Б]. Для съёмки спектра образец облучают монохроматическим лазером и собирают рассеянный сигнал под прямым углом к падающему лучу; затем излучение разлагают по частотам в рамановском спектрометре.

Регистрируемый Раман-спектр — это график зависимости интенсивности рассеянного света от спектрального сдвига. По положению и форме полос можно: идентифицировать вещество; установить фазовый состав; оценить кристалличность и наличие дефектов решётки; обнаружить примеси; проанализировать колебательные моды и связанные с ними ангармонические эффекты.

Метод ценят за минимальную подготовку образца, возможность работать с твёрдыми, жидкими и газообразными системами, а также за высокую химическую селективность: каждая молекула даёт собственный «отпечаток» полос.

Использованное оборудование:

1 Solver Spectrum (NT-MDT, Россия) — гибридная система AFM + Raman. Атомно-силовой модуль обеспечивает нанометровое разрешение топографии, а конфокальная оптика и лазеры 532/633/785 нм позволяют сразу привязывать химическую карту к морфологии поверхности. Прибор применялся для съёмки Раман-спектров плёнок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  в Казахском национальном университете им. аль-Фараби (Алматы).

2 Jobin-Yvon LabRAM HR 800 (Франция) — высокоразрешающий конфокальный спектрометр, предоставленный Университетом Авейру (Португалия). Система укомплектована охлаждаемым CCD-детектором, лазерами 514, 633 и 785 нм и модулем 1D/2D/3D-картирования. Спектральное разрешение достигает  $0,3 \text{ см}^{-1}$ , что критично для изучения полупроводниковых пленок. На этом приборе снимались температурные серии и выполнялось картирование поверхности.

Полученные спектры обрабатывались в штатном ПО (LabSpec и встроенное ПО Solver Spectrum). Итоговые кривые позволили сопоставить частоты колебаний с литературными данными, подтвердить формирование фазово-чистой  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и оценить степень кристалличности материала после процессов магнетронного осаждения и CVD-селенизации.

## 2.5 Процесс температурного измерения и описания прибора

На следующем этапе исследовали, как меняется спектр  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при охлаждении и нагреве. Для этого образец на кремниевой подложке поместили в термоблок, показанный на рисунке 10 (устройство сконструировано и предоставлено Университет Авейру):

1 Нагрев. Камеру последовательно продували азотом. Температуру повышали ступенями по  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  — от  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ . На каждой температурной точке фиксировали стабилизацию и записывали Раман-спектр, данные выводились на блок регистрации.

2 Охлаждение. Затем ту же подложку охлаждали струёй испаряющегося жидкого азота. Температуру, аналогично, снижали по шагам  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  — от  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  с промежуточной фиксацией спектров.

Собранные массивы сигналов были обработаны в Университет Авейру (Португалия) на конфокальном спектрометре Jobin-Yvon LabRAM HR 800.

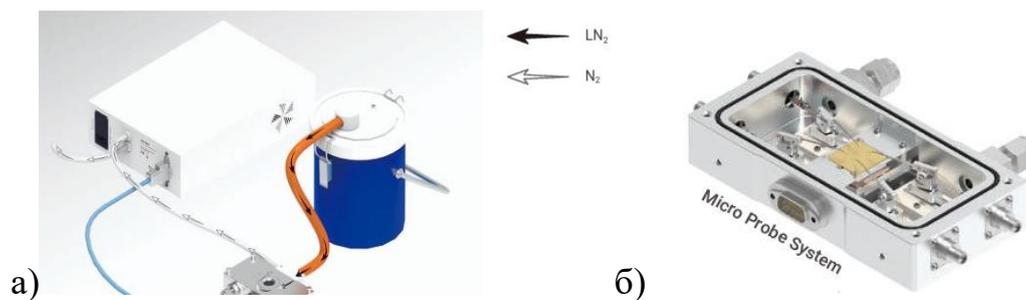


Рисунок 10 – Прибор для нагрева и охлаждения плёнки сконструированная в Университете Авейру, где а) предоставлен сам прибор; б) блок для образца с системой регистрации и подачи температурных измерений с системой нагрева и охлаждения

В результате получили серию температурных Раман-спектров, позволивших проследить эволюцию колебательных мод, оценить температурный сдвиг частот и ширину линий, а также выявить возможные ангармонические эффекты в тонких плёнках  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

### 3 ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДАННЫХ

После описания методологии необходимо обсудить и проанализировать полученные данные в ходе эксперимента и сделать выводы.

#### 3.1 Обсуждения результатов данных, предварительно полученных для проведения серии экспериментов

Материал мишени Sb исследовали с помощью СЭМ и ЭДС-анализ для выявления возможных примесей и дефектов. Чтобы подтвердить её пригодность для последующего получения плёнок  $Sb_2Se_3$ , результаты ЭДС дополнили рентгеноструктурным анализом.

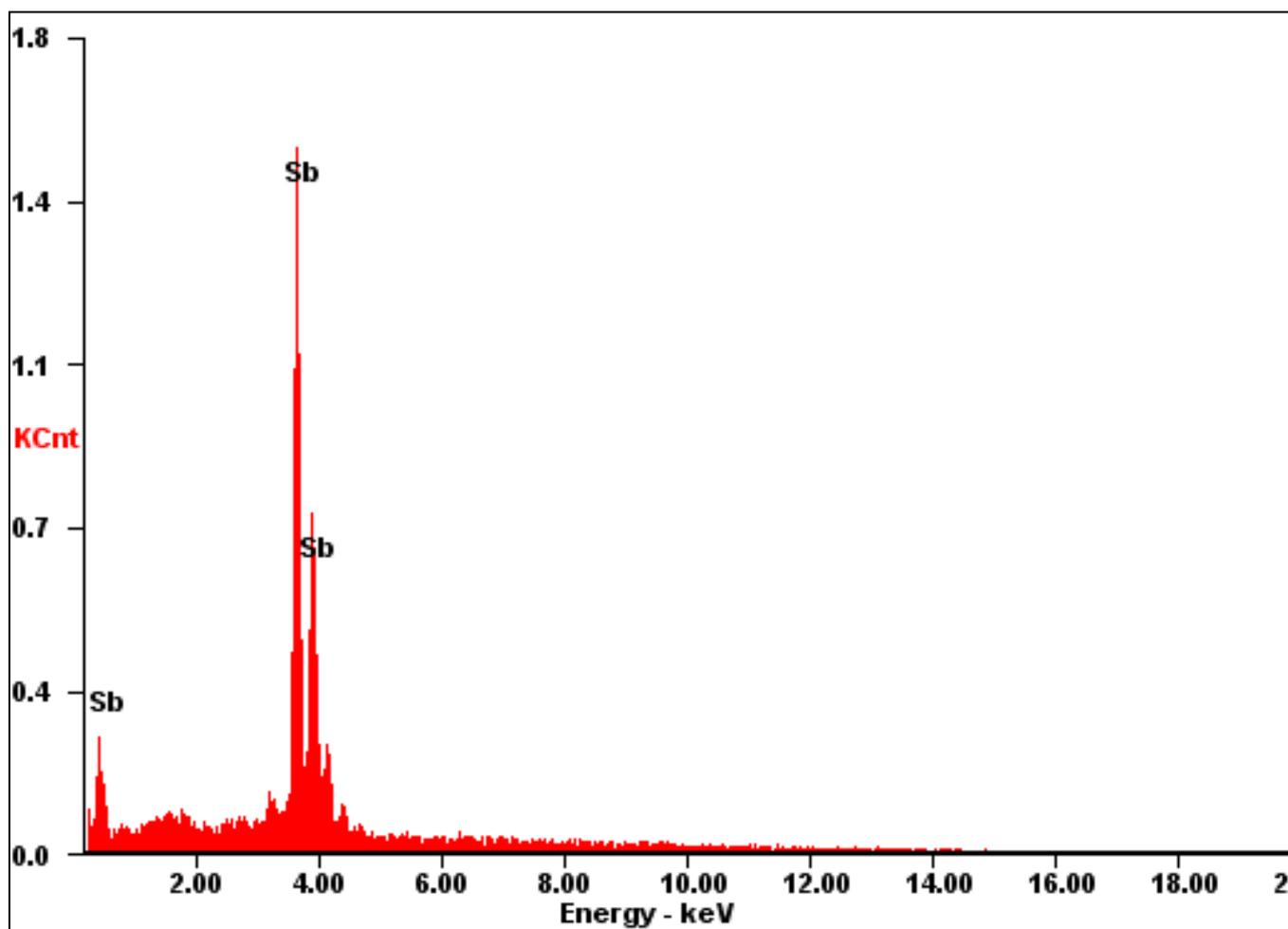


Рисунок 11 – ЭДС-анализ мишени Sb

По результатам энергодисперсионного анализа (рисунок 11, таблица 1) композиция мишени полностью совпадает с эталонными значениями, приведёнными во встроенной библиотеке программного обеспечения, СЭМ, где посторонние фазовые компоненты не обнаружены. Такой итог принципиален, поскольку наличие примесей способно ухудшить качество формируемых плёнок.

Таблица 1 – ЭДС-анализ мишени Sb

Элементы	Wt%	At%
SbL	100.00	100.00
Матрица	Коррекция	ZAF

Рентгенодифракционная кривая мишени (рисунок 12) воспроизводит все рефлексы карты PDF 01-071-1173, относящейся к ромбоэдрической сурьме (пространственная группа R-3m); данные ЭДС согласуются с этой фазовой принадлежностью. Таким образом, состав мишени определяется как 100 % Sb, структура — однородная, без вторичных фаз, что подтверждает её пригодность для дальнейшего синтеза плёнок  $Sb_2Se_3$ .

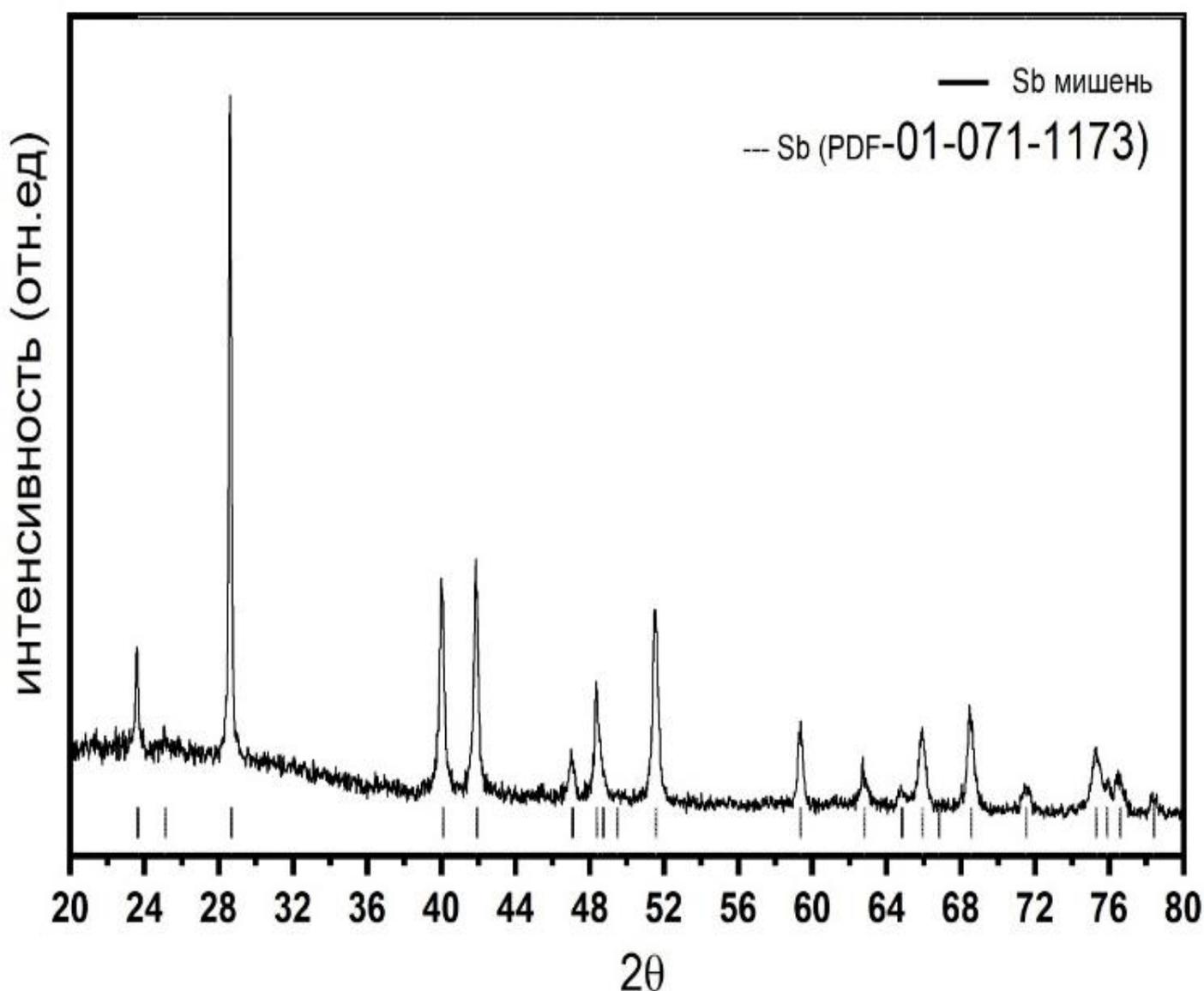


Рисунок 12 – Дифрактограмма мишени Sb

### 3.2 Обсуждения результатов данных по синтезу пленки Sb

Для пригодности плёнки Sb для последующего этапа синтеза необходимо были проведены проведен ЭДС-анализ на СЭМ и рентгеноструктурный анализ.

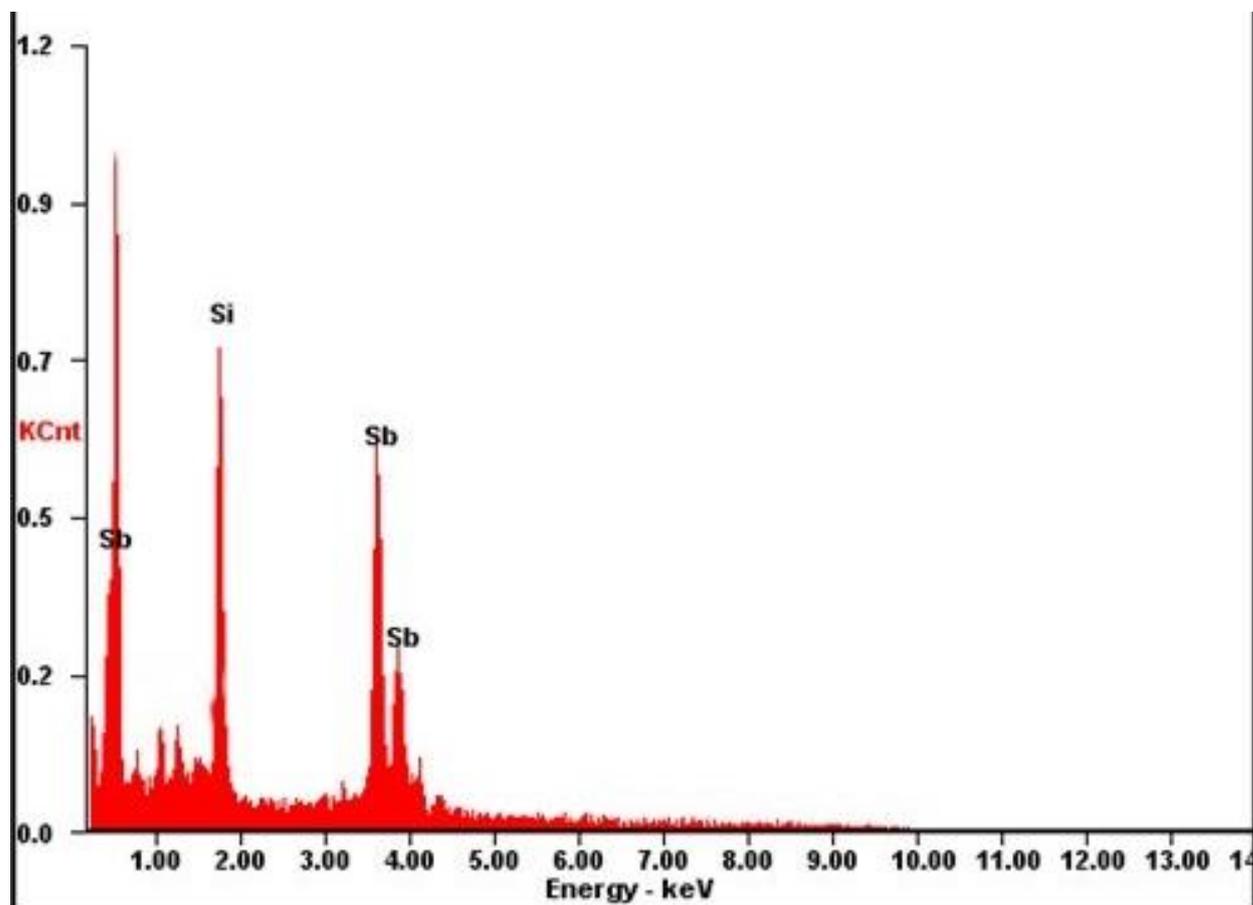


Рисунок 13 – ЭДС-анализа плёнки Sb

Для оценки пригодности плёнок Sb, осаждённых на кремниевую подложку, выполнили энергодисперсионный анализ (рисунок 13, таблица 2) и рентгеноструктурное исследование. Сравнение ЭДС-спектра с библиотекой программы СЭМ показало отсутствие фазовых примесей в слое сурьмы.

Таблица 2 – ЭДС-анализ плёнки Sb

Элементы	Wt%	At%
SiK	13.15	39.71
SbL	86.85	60.29
Матрица	Коррекция	ZAF

По данным табл. 2 содержание Sb составляет 87 мас.% — оставшаяся доля приходится на кремний подложки.

Таким образом, собственно плёнка состоит практически из чистой сурьмы и соответствует требованиям к следующему этапу синтеза.

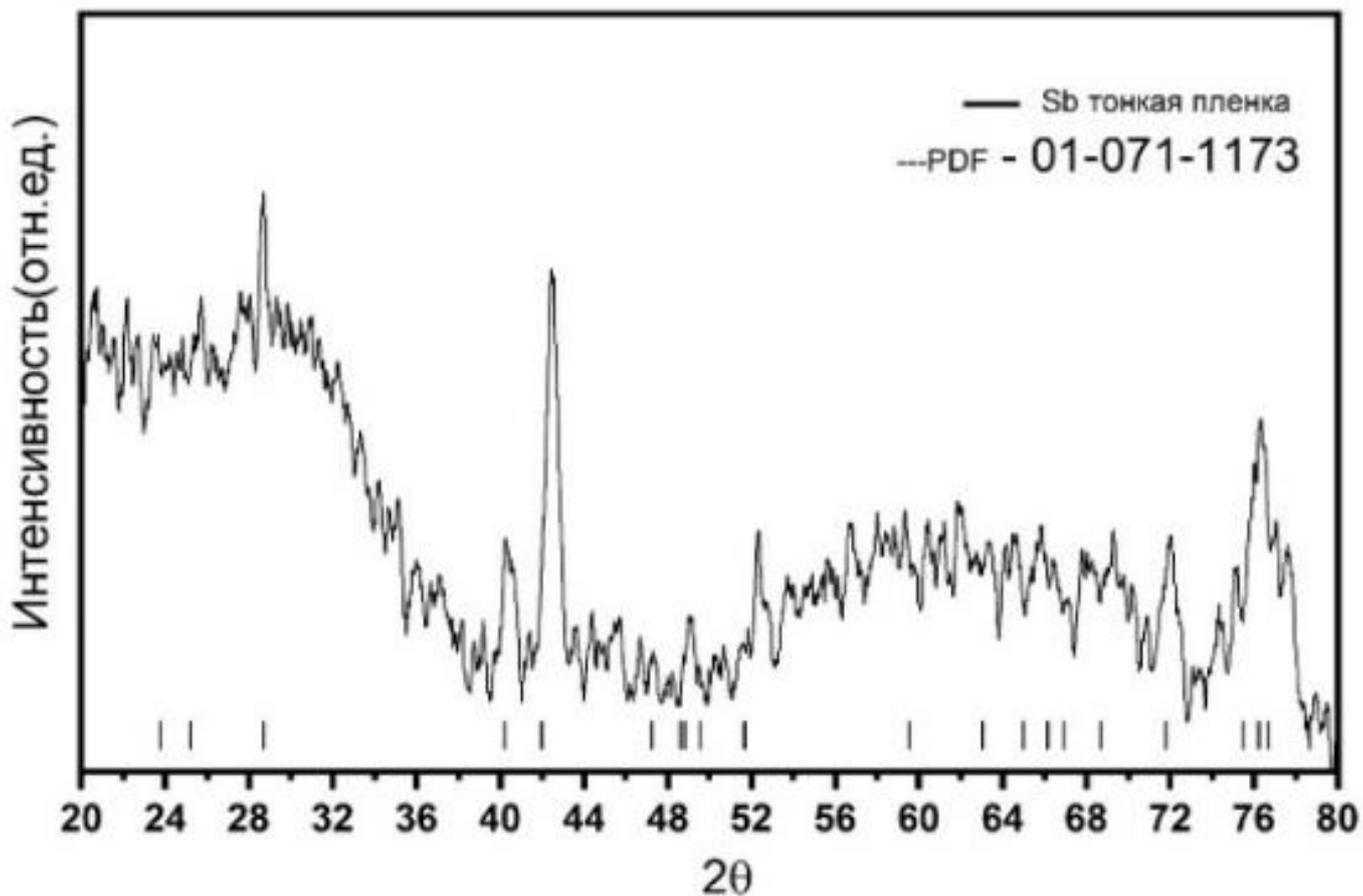


Рисунок 14 - Дифрактограмма плёнки Sb

Дифрактограмма (рисунок 14) неотожжённой плёнки Sb демонстрирует лишь рефлексы ромбоэдрической сурьмы, полностью совпадающие с картой PDF 01-071-1173.



Рисунок 15 – Полученные образцы на разных подложках при магнетронном распылителе

Полученные плёнки Sb на кремний (рисунок 15) признаны пригодными для дальнейшей обработки, тогда как образцы на стекле, как отмечалось ранее, подверглись окислению и для последующих исследований не используются.

### 3.3 Обсуждения результатов данных по характеристике пленки $Sb_2Se_3$

Для оценки пригодности полученных халькогенидных слоёв к дальнейшим температурным экспериментам и возможному применению в фотопреобразователях была проведена предварительная характеристика плёнок  $Sb_2Se_3$ , осаждённых на различных подложках (рис. 16). Многократные повторения указали, что наилучшие результаты по однородности, сцеплению и фазовой чистоте дают образцы, сформированные на кремнии. Ниже представлены данные, относящиеся к этим кремниевым плёнкам.

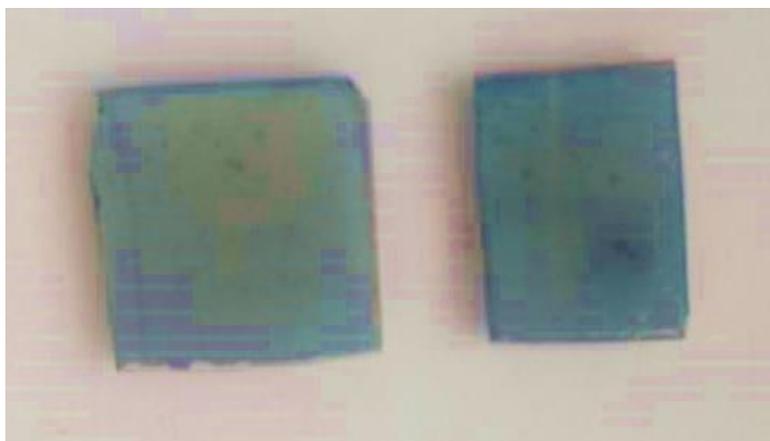


Рисунок 16 – Полученные плёнки  $Sb_2Se_3$  при температурах 300 и 350°C

#### 3.3.1 Обсуждения результатов микроструктуры и ЭДС-анализ образцов плёнки $Sb_2Se_3$

На изображениях СЭМ (рисунок 17) видна зернистая поверхность плёнок: при 300 °C (рисунок 17 а) площадь типичного зерна составляет  $\approx 0,25$  мкм<sup>2</sup>, тогда как при 350 °C (рисунок 17 б) она увеличивается до  $\approx 0,5$  мкм<sup>2</sup>. Повышение температуры селенизации, таким образом, способствует росту кристаллов и формированию более выраженной колонновидной структуры, что косвенно указывает на лучшую кристаллическую упорядоченность материала. Толщина плёнок находится в диапазоне нескольких сотен нанометров и определяется длительностью распыления. Поверхность плотная, без пустот и трещин, что свидетельствует об однородной кристаллизации.

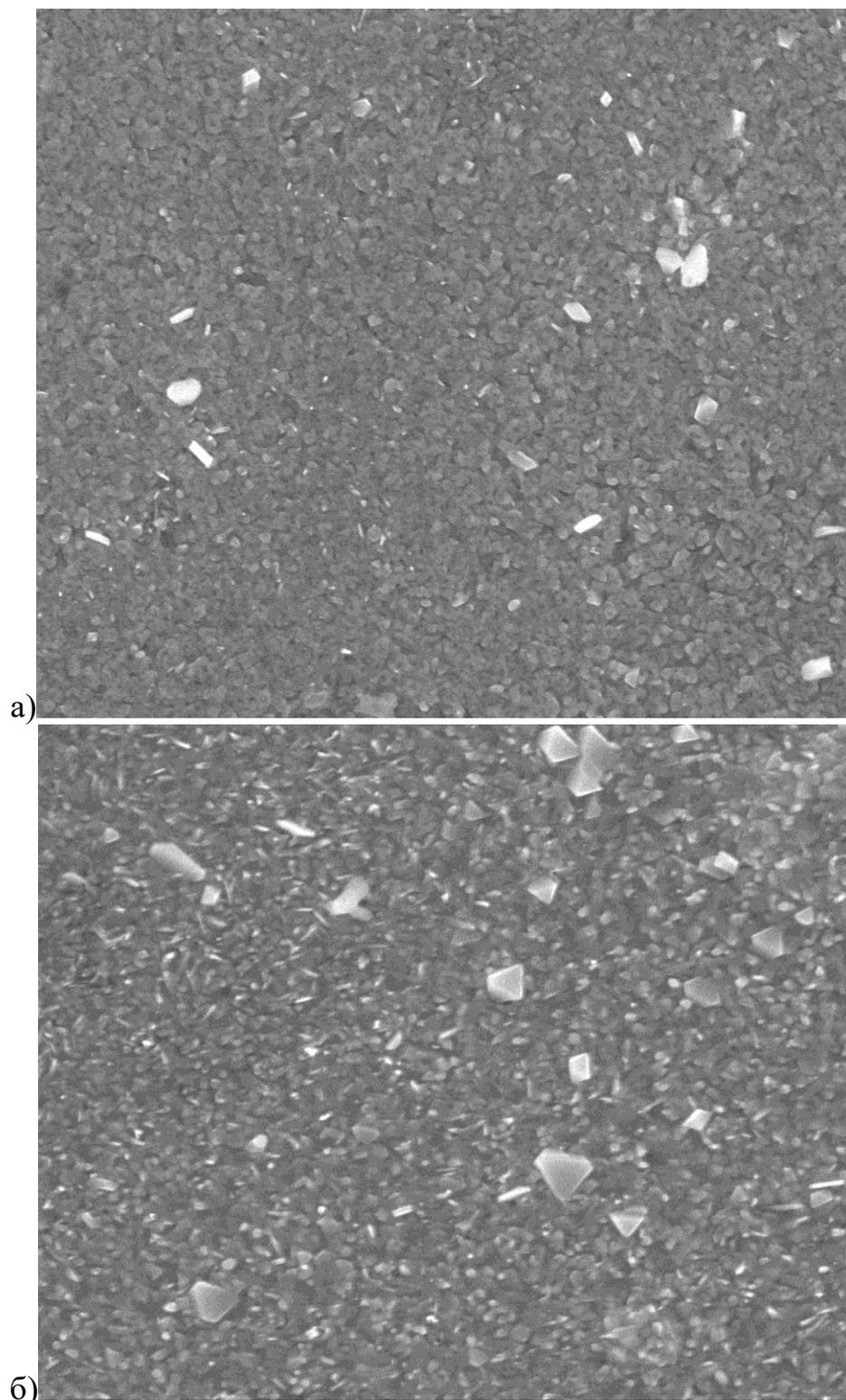


Рисунок 17 – СЭМ изображение плёнок  $Sb_2Se_3$  полученные при режиме 20 кВ, при разрешении X3000, при масштабе 5 мкм при а) 300°C; б) 350°C

ЭДС-карта (рисунок 18) и данные таблица 3 подтверждают фазовую чистоту покрытия: основным элементом является сурьма ( $\approx 89,5$  мас. %), тогда как присутствие кремния связано с вкладом подложки.

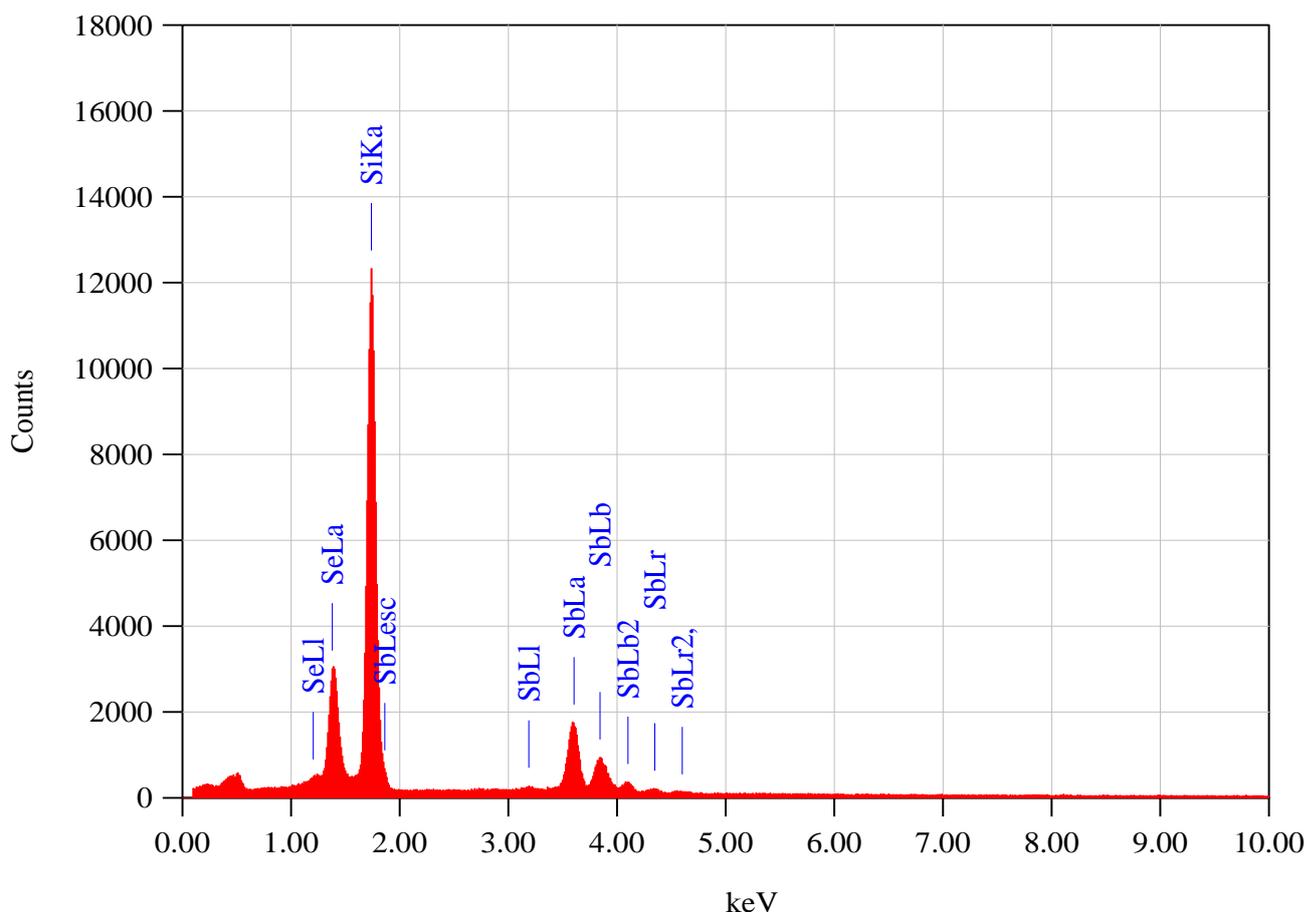


Рисунок 18 – ЭДС-анализ для пленки селенида сурьмы при 350°C, полученной путём селенизации пленки сурьмы, осажденных магнетронным методом

Других примесей не выявлено, что делает состав плёнок удовлетворительным для дальнейших исследований (Для плёнки 300°C в [Приложение Ё]).

Таблица 3 – ЭДС-анализ плёнки  $Sb_2Se_3$  при 350°C

Элементы	Wt%	At%
SiK	10.5	35.0
SbL	89.5	65.0
Матрица	Коррекция	ZAF

### 3.3.2 Обсуждения результатов анализа кристаллической структуры образцов плёнки $Sb_2Se_3$

Дифракционные пики, зарегистрированные для всех исследованных температур селенизации, однозначно идентифицируются с орторомбической фазой  $Sb_2Se_3$  (пространственная группа  $Pnma$ ). Наиболее выраженные рефлексы при  $2\theta \approx 28,22^\circ$  и  $31,18^\circ$  соответствуют плоскостям (112) и (221) и хорошо совпадают со справочной картой JCPDS № 15-0861. Дополнительных

интенсивных пиков, указывающих на наличие свободного Se, остатков металлической Sb или иных побочных соединений, не обнаружено.

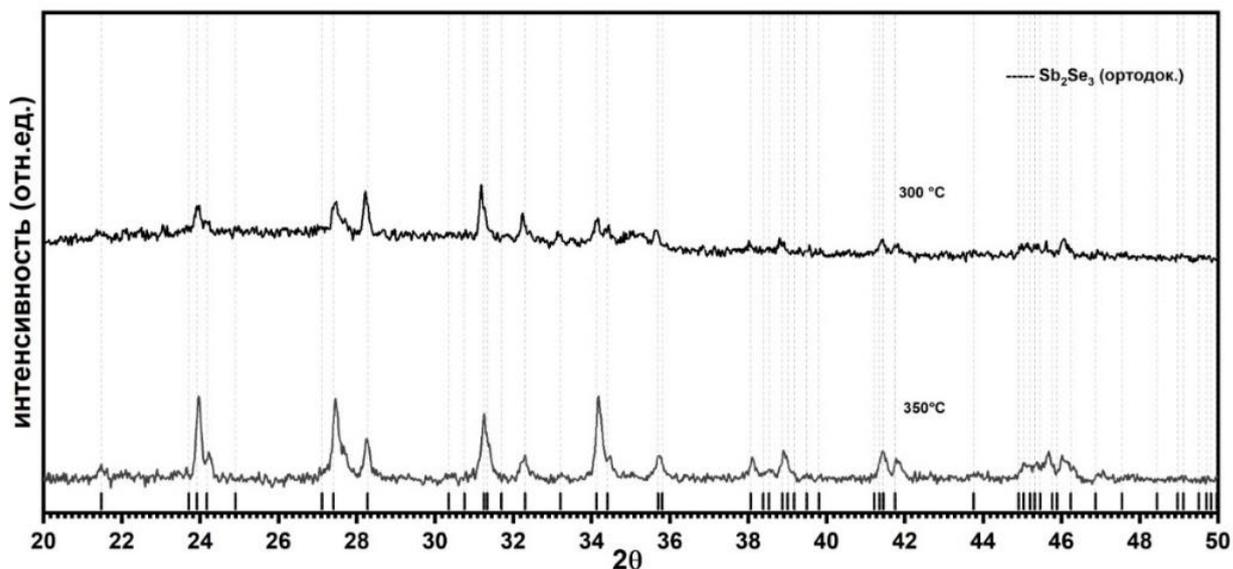


Рисунок 19 – Дифрактограмма образцов плёнок Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при 300°C и 350°C

В результате, мы имеем полученные плёнки представляют собой фазово-чистый селенид сурьмы с контролируемой микроструктурой: структура и морфология подтверждены, что завершает вторую задачу исследования и подтверждает пригодность материала для дальнейших оптических и температурных экспериментов.

### 3.3.3 Обсуждения результатов анализа оптических свойств образцов плёнок Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Следующий этап работы был посвящён оценке оптических характеристик полученных плёнок. Ключевой параметр — ширина запрещённой зоны, определяющая минимальную энергию фотона, при которой материал начинает интенсивно поглощать свет и тем самым пригоден к фотоэлектрическому или термоэлектрическому применению.

Оптические спектры поглощения и пропускания построены в Origin на основе калибровочных кривых. Результаты представлены на рисунках 19 и 20.

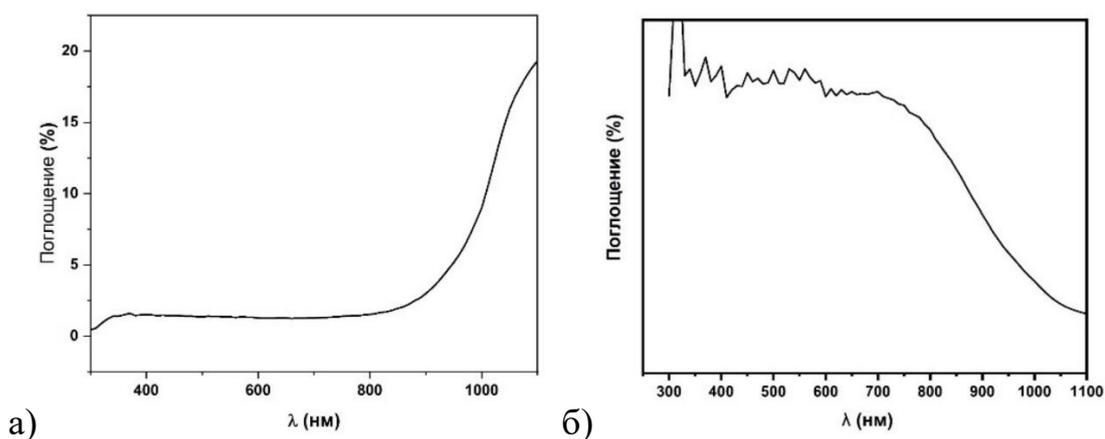


Рисунок 19 – Спектры поглощения плёнок  $Sb_2Se_3$  при а) 350°C; б) 300°C

Образец, селенизированный при 350 °C (рисунок 19 а; 20 а) демонстрирует отчётливый, резкий край поглощения на уровне  $\approx 1,2$  эВ. Значение соответствует литературным данным для чистого  $Sb_2Se_3$  и указывает на высокое кристаллическое качество: «хвост» поглощения практически отсутствует, что говорит о малом числе дефектных уровней в запрещённой зоне.

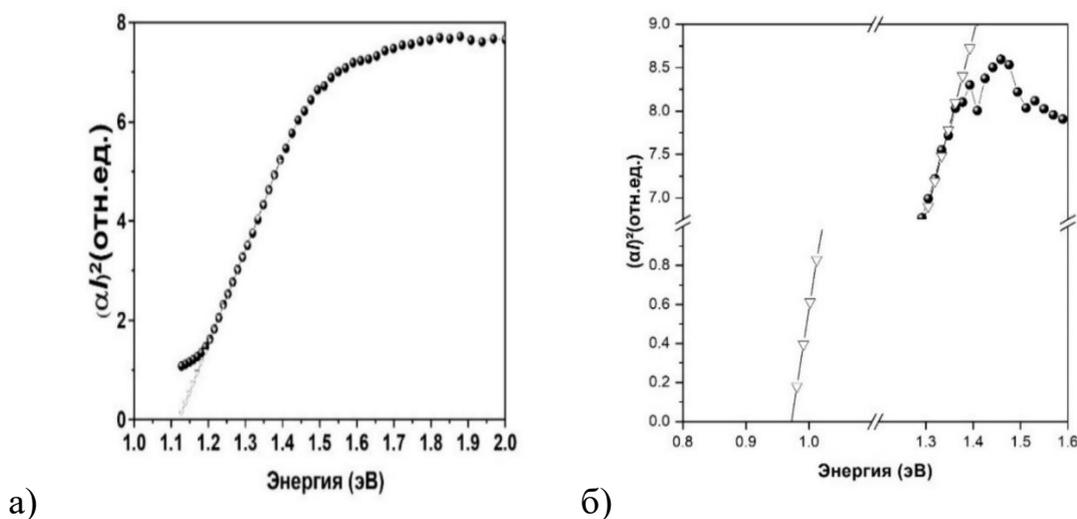


Рисунок 20 – Спектры пропускания плёнок  $Sb_2Se_3$  при а) 350°C; б) 300°C

Образец, селенизированный при 300 °C (рисунок 19 б; 20 б) показывает смещение края к меньшим энергиям ( $\approx 1,0$ – $1,1$  эВ) и заметный плавный «хвост» поглощения. Такой урбаховский хвост свидетельствует о присутствии структурных дефектов и микрофазовых примесей, создающих

дополнительные уровни в зоне запрещённых энергий и тем самым снижая эффективный band gap.

Сопоставление спектров подтверждает наши предположения, где повышение температуры селенизации до 350 °С уменьшает дефектность кристалла и восстанавливает характерную для  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ширину запрещённой зоны (~ 1,2 эВ). Следовательно, именно плёнка, обработанная при 350 °С, признана наиболее пригодной для дальнейших оптических и фотоэлектрических исследований.

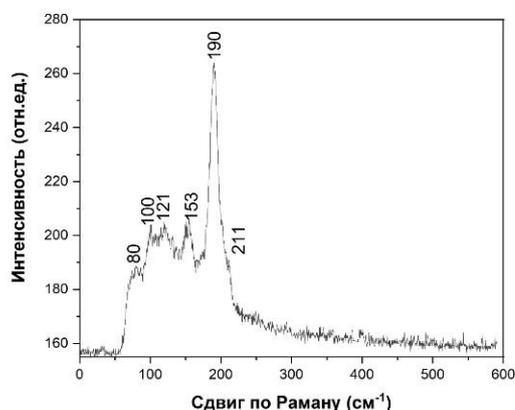
### 3.3.4 Обсуждения результатов анализа Раман-спектра образцов плёнки $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

На рисунке 21 показаны Раман-спектры тонких плёнок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , полученных при 300 °С и 350 °С. В обоих случаях фиксируется набор характерных полос, соответствующих орторомбической модификации соединения:

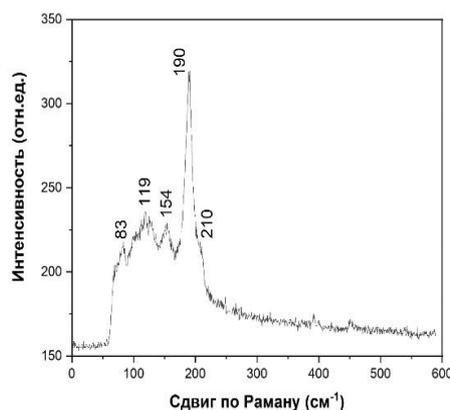
1 При 300 °С (рисунок 21 а) регистрируются пики около 80, 100, 121, 153, 190 и 211  $\text{см}^{-1}$ ;

2 При 350 °С (рисунок 21 б) полосы смещаются и группируются в области 83, 119, 154, 190 и 210  $\text{см}^{-1}$ .

Наиболее интенсивная линия (~ 190  $\text{см}^{-1}$ ) связана с валентными колебаниями связи Sb–Se и подтверждает формирование кристаллической решётки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Сравнение спектров показывает два ключевых эффекта повышения температуры: (1) слияние двойного максимума 100 / 121  $\text{см}^{-1}$  в одиночный пик около 119  $\text{см}^{-1}$  и (2) уменьшение ширины полос при одновременном росте их относительной интенсивности. Оба изменения указывают на увеличение степени кристалличности и улучшение структурного порядка. Следовательно наша термообработка при 350 °С обеспечивает более совершенное формирование орторомбической фазы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  по сравнению с плёнкой, селенизированной при 300 °С.



а)



б)

Рисунок 21 – Раман-спектры образцов плёнок  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при а) 300°С; б) 350°С

### 3.4 Обсуждения результатов данных по температурному измерению Раман-спектров

В ходе анализа Раман-спектров из пунктов 3.3 и 3.4 наиболее подходящая плёнка  $Sb_2Se_3$  это образец, полученный при  $350^\circ C$ . Так как у него более совершенная орторомбическая фаза (пункт 3.3.5) и отсутствует «хвост» поглощения. Следовательно, для температурного измерения была использована плёнка при  $350^\circ C$ .

#### 3.4.1 Рамановское картирование

Для оценки ангармонических эффектов и их влияния на оптические свойства плёнок  $Sb_2Se_3$  выбрали *in situ* температурные измерения методом Раман-спектроскопии. Перед съёмкой температурных серий провели картирование поверхности при комнатной температуре, для того чтобы подобрать режим регистрации, исключая локальный перегрев (минимальная мощность, подходящая длина волны лазера). Выбрать «чистые» точки без поверхностных загрязнений, поскольку после охлаждения на плёнке осел элементарный Se.

На рисунке 22 показаны результаты такого картирования для образца, выращенного при  $350^\circ C$ .

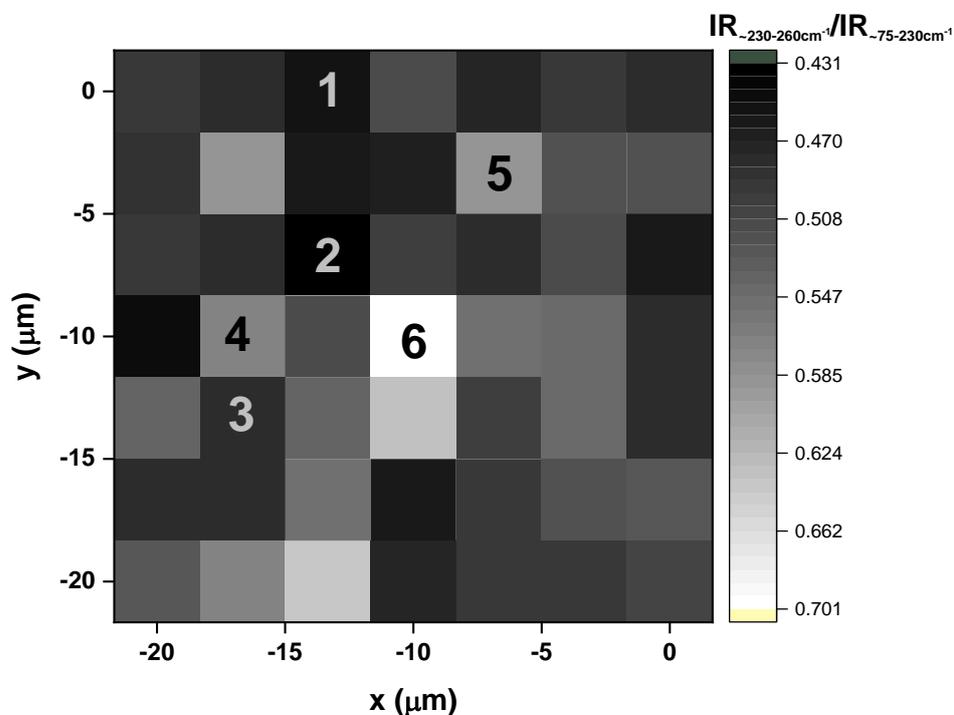


Рисунок 22 – Картирование плёнки  $Sb_2Se_3$

Во всех измеренных точках спектры содержат характерные линии  $Sb_2Se_3$  примерно на 150, 190 и 210  $cm^{-1}$ , что подтверждает присутствие основной фазы (рисунок 23). В ряде точек одновременно появляется дополнительный пик около 240  $cm^{-1}$ , относящийся к тригональной модификации элементарного селена, осевшего на поверхность во время охлаждения в печи. После анализа карт «чистые» области без включений Se использовали в дальнейшем для температурных измерений, чтобы гарантировать корректное отслеживание ангармонических сдвигов, собственно, фазочистого  $Sb_2Se_3$ .

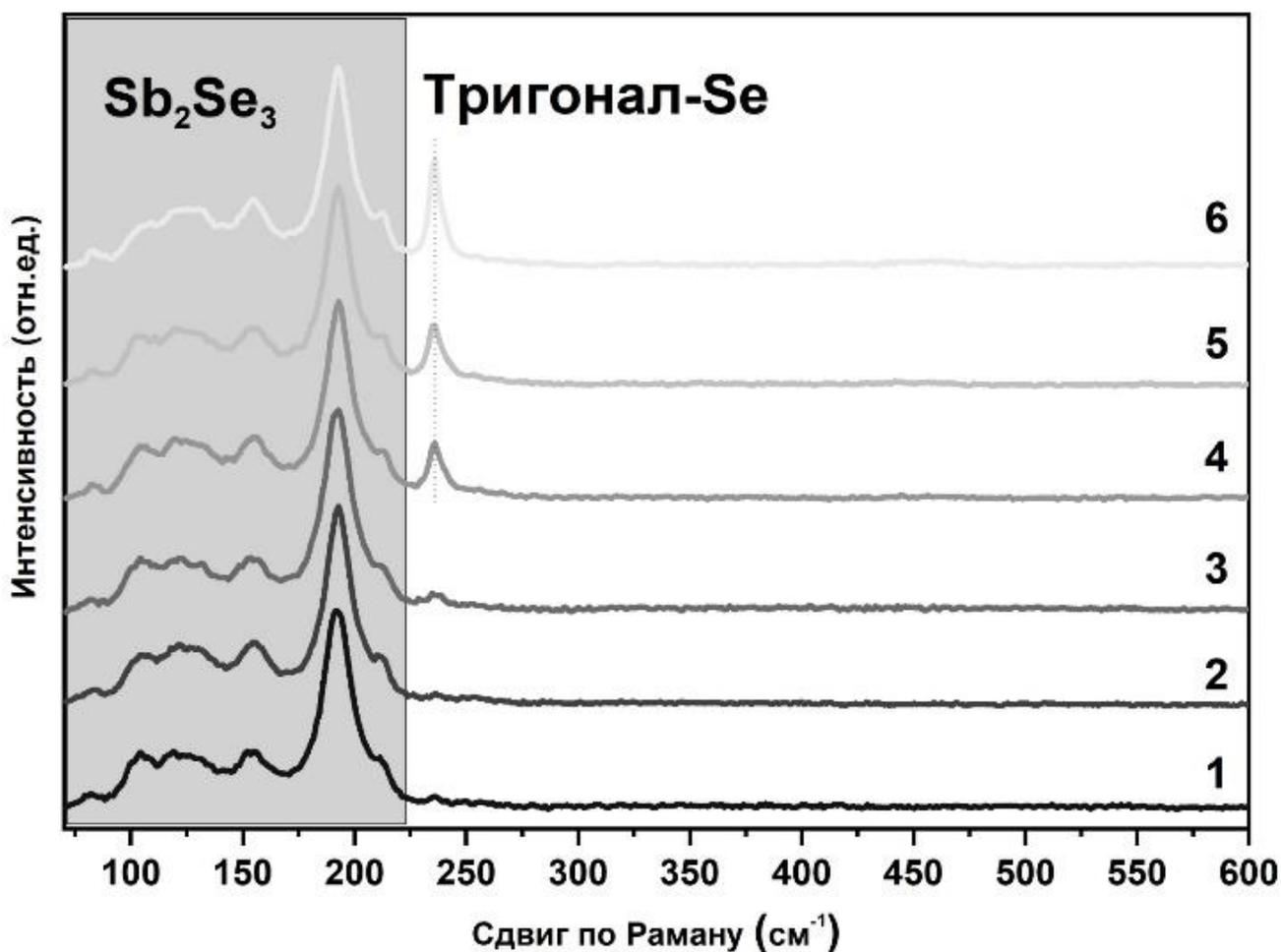


Рисунок 23 – Раман-спектры конкретных участков при определенном подборе лазеров

Мы с помощью картирования были подобраны наиболее подходящие участки для проведения температурных измерений. В качестве возбуждающей длины волны был выбран длины волны 632,8 нм (красный лазер) с меньшей мощностью (около  $\sim 170 MW/m^2$ , мощность регулировали с помощью фильтр Neutral Density Filters, что переводится как нейтральные серые фильтры) так как с помощью данной длины волны удалось получить наиболее интенсивные пики без повреждения исследуемого участка.

### 3.4.2 Температурные измерения Раман-спектров

Для проверки ангармонических эффектов были выполнены *in situ* рамановские измерения на плёнке, селенизированной при 350 °С. Образец помещали в герметичную ячейку с контролем температуры (см. рис. 3). Сначала температуру последовательно повышали от 0 до +100 °С, затем, в отдельной серии, понижали от 0 до –100 °С. На каждом шаге регистрировали полный спектр рассеяния; примеры семейств спектров приведены на рисунке 24 а (нагрев) и рисунке 24 б (охлаждение).

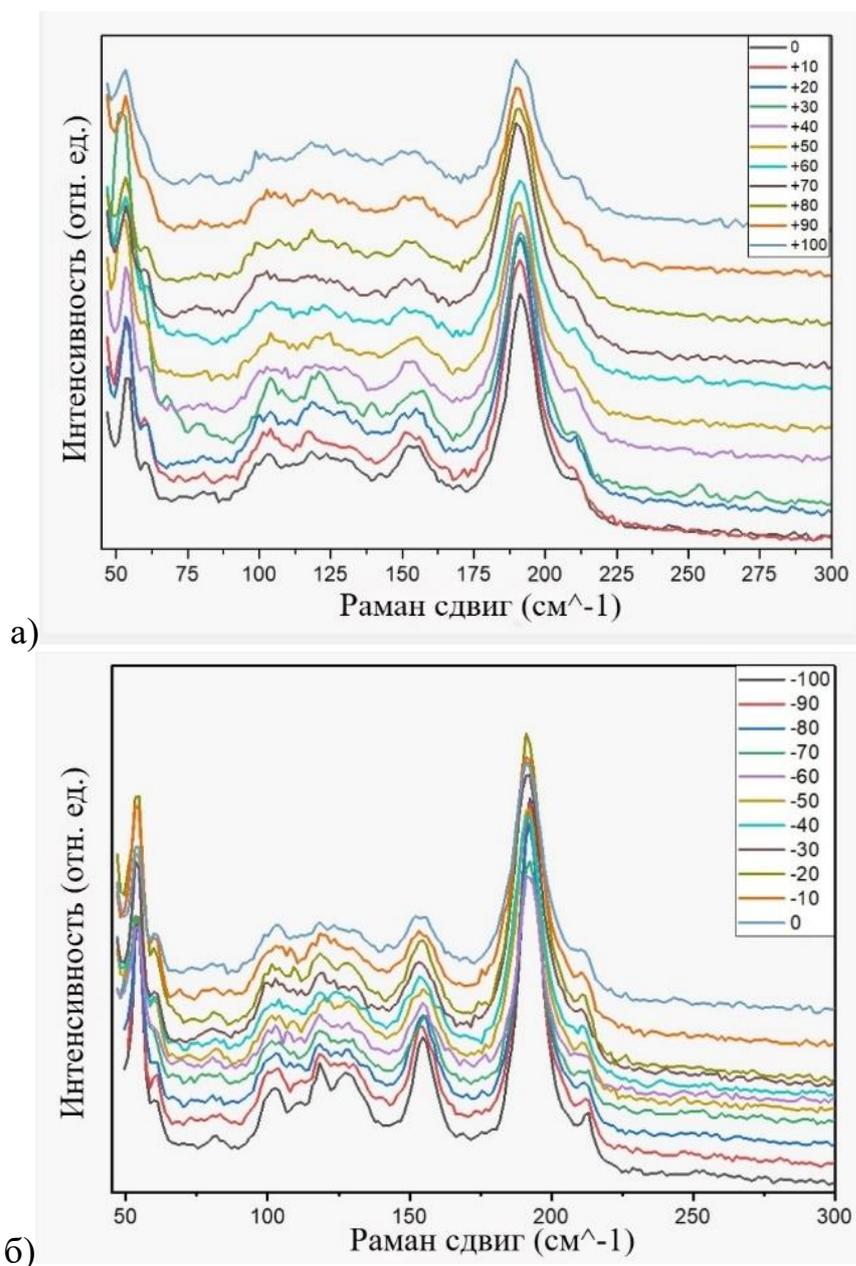


Рисунок 24 – Раман-спектры в диапазоне температур: а) от 0 до +100°С; б) от –100 до 0 °С

Нагрев (от 0 °С до +100 °С). Все основные линии — прежде всего полоса  $\approx 190 \text{ см}^{-1}$ , связанная с валентными колебаниями связи Sb–Se, — систематически смещаются к более низким частотам. Одновременно пики расширяются и снижаются по интенсивности. Физически это отражает тепловое расширение решётки и ослабление межатомных связей, а также усиление фонон-фононных взаимодействий, которые сокращают время жизни колебаний.

Охлаждение (от 0 °С до –100 °С). При понижении температуры наблюдается обратный эффект: частоты всех полос увеличиваются, линии становятся уже и интенсивнее. Жёсткость решётки возрастает, взаимодействия между колебаниями ослабевают, что удлиняет время их затухания.

Изменения полностью обратимы: после многократных циклов нагрев–охлаждение спектры возвращаются к исходному виду — кристалл не разрушается. Наиболее показательна линия  $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ : при –100 °С она фиксируется около  $192 \text{ см}^{-1}$ , при +100 °С — около  $186 \text{ см}^{-1}$ .

Экспериментально доказано, что в  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  проявляются заметные ангармонические эффекты, где наши частоты собственных колебаний решётки монотонно зависят от температуры. Наблюдаемое «смягчение» решётки при нагреве и её «жёсткость» при охлаждении важны не только для понимания динамики фононов, но и для интерпретации температурных сдвигов оптических параметров, включая ширину запрещённой зоны материала. Количественное сопоставление этих сдвигов представлено в следующем разделе.

### 3.5 Анализ спектров

Для точного определения температурных сдвигов колебательных мод каждый Раман-спектр был подвергнут детальной математической обработке. Из-за наложения пиков и присутствия фонового шума визуально установить центры и ширины линий затруднительно, поэтому для аппроксимации использовали функцию Войта — свёртку Лоренцевой и Гауссовой форм, одновременно учитывающую естественное уширение, связанное с конечным временем жизни фононов, и инструментальный вклад спектрометра. На рисунке 25 показан пример спектра, зарегистрированного при 0 °С, и соответствующий набор кривых Войта: каждая экспериментальная полоса описывается гладкой теоретической кривой, а их сумма точно воспроизводит исходный профиль.

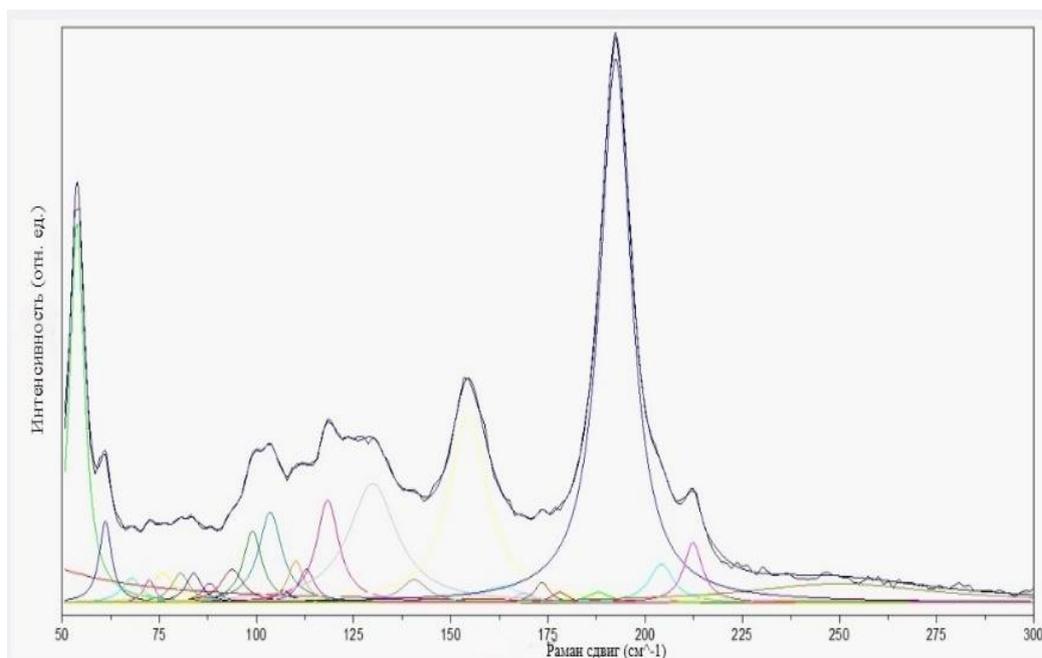


Рисунок 25 – Аппроксимация кривой спектра, полученного при температуре 0 °С функцией Войта полученная программой Origins

Такую процедуру выполнили для всех температурных точек, что позволило получить массив данных «частота – температура» и «полуширина – температура» для пяти-шести основных линий, идентифицированных в диапазоне исследуемых частот (в том числе рамановских мод  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и полос, принадлежащих осевшему Se). Построив зависимости (рисунок 26), оценили степень температурного сдвига частот и изменение времён жизни фононов. Полученные результаты используются в дальнейшем для количественного описания ангармонических взаимодействий в решётке  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и формулировки выводов работы.

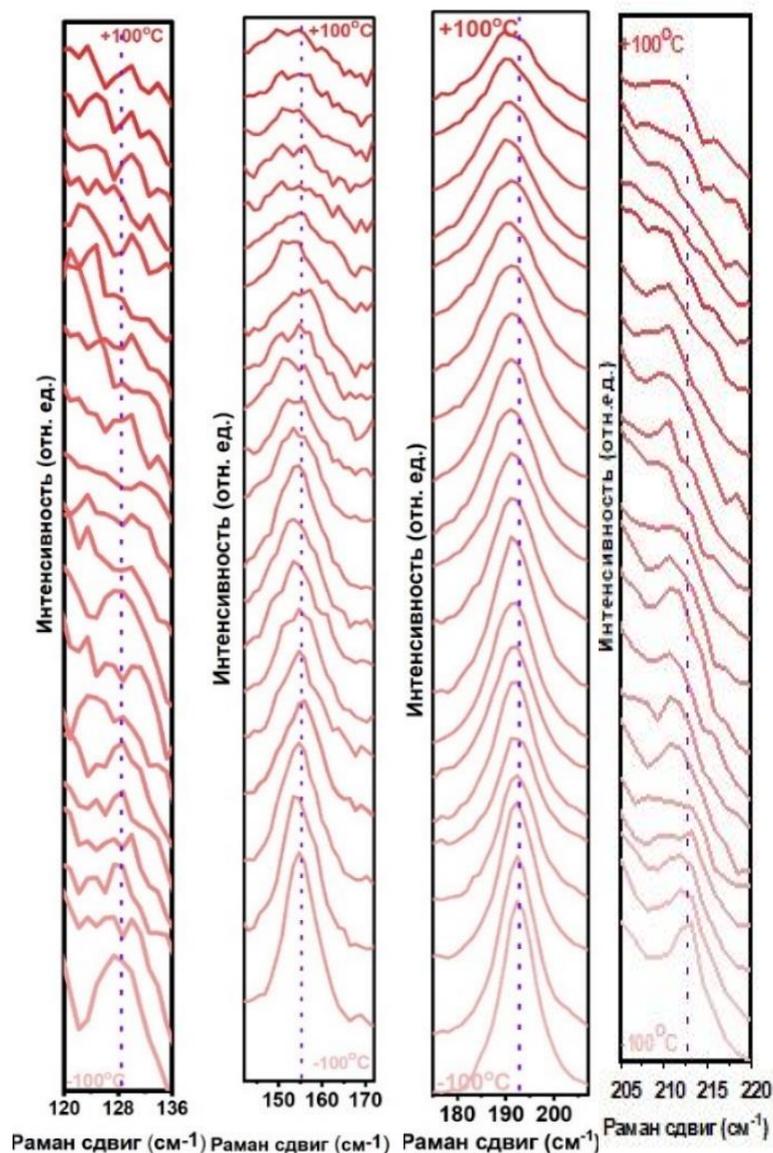


Рисунок 26 – Пики аппроксимационных кривых спектров наиболее интенсивных линий по рисунку 25 полученных программой Origin

На рисунке 27 представлены зависимости полуширины и положение пиков при  $\sim 211$ ,  $190$ ,  $128$ ,  $153$   $\text{см}^{-1}$  от температуры. Как видно из графиков каждая фонная мода смягчается с ростом температуры (отрицательное  $\Delta\omega/\Delta T$ ). Высокочастотные моды (например, растяжения Sb–Se при  $190$ – $210$   $\text{см}^{-1}$ ) имеют тенденцию иметь немного большие абсолютные сдвиги на К, чем низкочастотные моды.

Это ожидаемо, поскольку моды, включающие более жесткие связи (Sb–Se), имеют более высокие параметры Грюнайзена и более чувствительны к тепловому расширению. Красное смещение почти линейно с  $T$  в измеренном окне, что согласуется с эффектами теплового расширения первого порядка. Не наблюдается никаких аномальных разрывов или изменений наклона, что указывает на отсутствие структурного фазового перехода или нестабильности мягкой моды в  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  между  $173$  К и  $373$  К. Орторомбическая решетка остается стабильной, за исключением равномерного теплового расширения, в этом

диапазоне, что согласуется с литературными сообщениями о том, что  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  сохраняет свою структуру Рnma до гораздо более высоких температур. Ширина линии, в графике указан как FWHM: все четыре моды значительно расширяются с температурой. Например, пик  $210 \text{ см}^{-1}$  FWHM увеличивается с  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$  при 173 К до  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$  при 373 К (таблица 4). Более низкочастотные моды также расширяются, хотя их абсолютные значения FWHM остаются немного меньше (например, мода  $126 \text{ см}^{-1}$  увеличивается с  $\sim 6,2$  до  $\sim 7,2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне). Примерно линейное увеличение FWHM с температурой отражает уменьшение времени жизни фонона из-за усиления рассеяния при более высоких тепловых энергиях. По сути, по мере того, как решетка становится горячее, фононы затухают быстрее. Отметим, что интенсивность пиков также имеет тенденцию к снижению с ростом температуры, поскольку более высокая популяция фононов может способствовать безызлучательному распаду моды Рамана и уменьшать наблюдаемое сечение рассеяния.

Таблица 4 – Температурно-зависимые параметры Рамана для четырех фононных мод. Положения пиков -  $\omega$  приведены на крайних точках измеренного диапазона (173 К и 373 К) для иллюстрации общего сдвига. Значения FWHM при 173 К по сравнению с 373 К показывают увеличение ширины линии.

Колебательная мода (при 300 К)	$\Delta\omega/\Delta T$ ( $\text{см}^{-1}/\text{К}$ )	$\omega_{173\text{К}} \rightarrow \omega_{373\text{К}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	FWHM 173К $\rightarrow$ FWHM 373К ( $\text{см}^{-1}$ )	Доминирующее колебание
$\sim 210 \text{ см}^{-1}$	-0.020 (экспоненциально е)	$\sim 212 \rightarrow 210$ (смягчение на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ )	$\sim 1,5 \rightarrow 5,0$ (расширение на $\sim 4,5 \text{ см}^{-1}$ )	Осевое растяжение Sb–Se вдоль ленты
$\sim 190 \text{ см}^{-1}$	-0.018 (экспоненциально е)	$\sim 193 \rightarrow 190$ (смягчение на $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ )	$\sim 9,0 \rightarrow 10,6$ (расширение на $\sim 1,6 \text{ см}^{-1}$ )	Экваториальное растяжение Sb–Se (в плоскости)
$\sim 153 \text{ см}^{-1}$	-0.015 (экспоненциально е)	$\sim 155 \rightarrow 152$ (смягчение на $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ )	$\sim 10 \rightarrow 12$ (расширение на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ )	Изгиб Sb–Se
$\sim 126 \text{ см}^{-1}$	-0.010 (экспоненциально е)	$\sim 128,5 \rightarrow 126,5$ (смягчение на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ )	$\sim 6,2 \rightarrow 7,2$ (расширение на $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ )	Изгиб/сдвиг решетки Se–Se

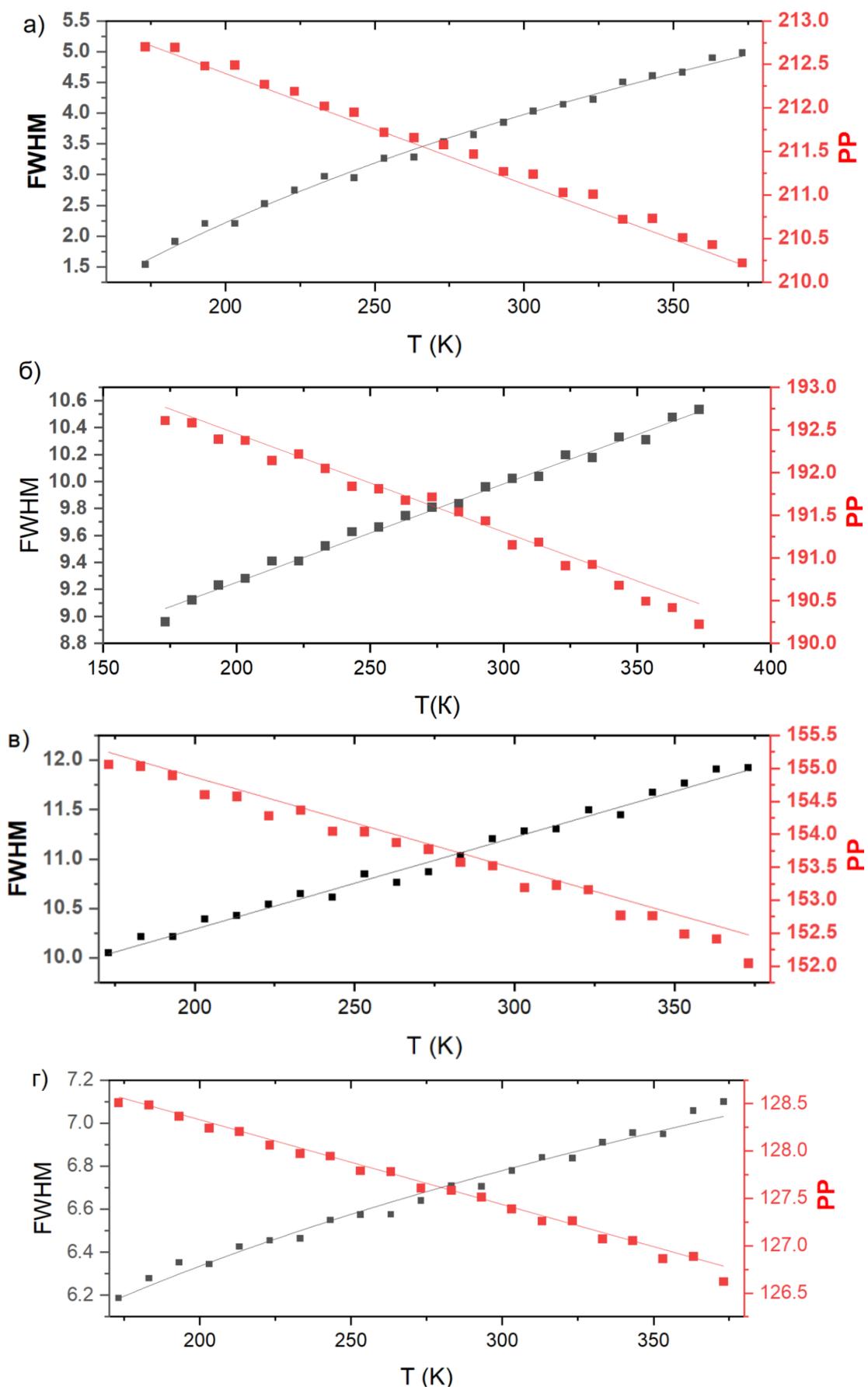


Рисунок 27 – Зависимость положения пиков и их полуширин от температуры измерения

Исследование рамановской in-situ измерений не показало никаких изменений фазы и только небольшое смягчение мод до 373 К. Это означает стабильность оптических параметров, таких как ширина запрещенной зоны и показатель преломления при нормальных рабочих температурах устройства. Стабильный фонный спектр означает, что ширина запрещенной зоны будет сокращаться лишь незначительно, несколько %, от нижнего до верхнего предела этого диапазона, а показатель преломления увеличится лишь скромно (поскольку  $dn/dT$  для полупроводников обычно невелико). Такая стабильность имеет решающее значение для приложений: например, температурный коэффициент ширины запрещенной зоны  $Sb_2Se_3$ , вероятно, составляет порядка  $-0,3$  до  $-0,4$  мэВ/К (по аналогии с аналогичными полупроводниками), что при повышении на 100 К приводит к изменению щели на  $\sim 30-40$  мэВ — недостаточно, чтобы радикально сместить край поглощения из оптимального диапазона для солнечного спектра. Аналогично, высокочастотная диэлектрическая функция не будет сильно колебаться. Это означает, что устройство на основе  $Sb_2Se_3$  должно сохранять стабильные оптические характеристики (спектр поглощения и т. д.) даже при нагревании на солнце или во время тепловых циклов, пока оно остается в пределах этого температурного диапазона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа и представленных результатов можно подытожить следующее: в ходе синтеза плёнок  $Sb_2Se_3$  на двух стеклянных и двух кремниевых подложках методом магнетронного распыления наиболее подходящими оказались образцы на кремнии после селенизации при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  и  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , при их характеризации на СЭМ с использованием микроструктурных изображений и ЭДС-анализа, а также с помощью Рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа обнаружено, что плёнки свободны от значимых дефектов; спектрофотометрические измерения пропускания и поглощения позволили определить ширину запрещённой зоны, причём образец, селенизированный при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , показал значение band gap, практически совпадающее с литературным для  $Sb_2Se_3$ , тогда как плёнка при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  демонстрировала небольшое дополнительное поглощение, указывающее на наличие дефектов и примесей; далее проведена серия температурных измерений в диапазоне от  $0$  до  $+100\text{ }^\circ\text{C}$  и от  $0$  до  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  с регистрацией Раман-спектров, по которым построены температурные модели; спектры при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  были аппроксимированы функциями Войта, для пяти–шести отчётливых линий созданы кривые, что позволило проследить температурные изменения колебательных мод, выявить ангармонический вклад и оценить влияние фонон-фононных взаимодействий; таким образом установлено, что плёнка  $Sb_2Se_3$  на кремнии после селенизации при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  является оптимальной для дальнейшего моделирования и применения в фотопреобразователях, а выполненный количественный анализ колебательных мод подтверждает существенную роль ангармоничности в оптических свойствах исследуемого материала.

In-situ Раман спектроскопии показали, что решетка  $Sb_2Se_3$  смягчается, а время жизни фононов сокращается с ростом температуры, поведение, характерное для ангармонических твердых тел, но без признаков структурной нестабильности до  $373\text{ K}$ . Все изученные Рамановские активные смещаются в красную область примерно линейно с температурой и расширяются по ширине линии, что указывает на смягчение частоты фононов из-за теплового расширения и ангармонических трехфононных процессов распада. Кристаллическая структура материала остается неизменной в этом диапазоне, без наблюдаемых фазовых переходов или аномального поведения мод. Эта динамика фононов имеет прямые последствия для оптических свойств  $Sb_2Se_3$ : умеренная ангармоничность приводит к небольшому температурно-индуцированному сокращению ширины запрещенной зоны и небольшому увеличению поглощения под щелью (хвост Урбаха), что может способствовать заметному разрыву между фактическими напряжениями солнечных элементов и теоретическим пределом. Тем не менее,  $Sb_2Se_3$  сохраняет высокий коэффициент поглощения ( $\sim 10^5\text{ см}^{-1}$ ) и высокий показатель преломления ( $\sim 3\text{--}4$ ), а его ширина запрещенной зоны ( $\sim 1,1\text{--}1,2\text{ эВ}$ ) остается близкой к оптимальной даже при повышенных температурах,

подтверждая его потенциал как стабильного фотоэлектрического поглотителя. Взаимодействие фононного и электронного поведения предполагает, что улучшение качества материала  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , уменьшение дефектов и статического беспорядка, обострит его фононные спектры и оптический край поглощения в тандеме, что обеспечит лучшую производительность устройства.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Islam M. A., Hasanuzzaman M., Rahim N. A., Nahar A., Hosenuzzaman M. Global renewable energy-based electricity generation and smart grid system for energy security // *The Scientific World Journal*. — 2014. — Vol. 2014. — Article ID 197136. — 13 p. — DOI: [10.1155/2014/197136](https://doi.org/10.1155/2014/197136).
- 2 Ewim D. R. E., Abolarin S. M., Scott T. O., Anyanwu C. S. A Survey on the Understanding and Viewpoints of Renewable Energy among South African School Students // *The Journal of Engineering and Exact Sciences (jCEC)*. — 2023. — Vol. 9, No. 2. — Pp. 15375-01e. — DOI: [10.18540/jcecvl9iss2pp15375-01e](https://doi.org/10.18540/jcecvl9iss2pp15375-01e).
- 3 Lai J.-P., Chang Y.-M., Chen C.-H., Pai P.-F. A Survey of Machine Learning Models in Renewable Energy Predictions // *Applied Sciences*. — 2020. — Vol. 10, No. 17. — Article ID 5975. — 20 p. — DOI: [10.3390/app10175975](https://doi.org/10.3390/app10175975).
- 4 Sayed E.T., Olabi A.G., Alami A.H., Radwan A., Mdallal A., Rezk A., Abdelkareem M.A. Renewable Energy and Energy Storage Systems // *Energies*. — 2023. — Vol. 16, No. 3. — Article ID 1415. — DOI: [10.3390/en16031415](https://doi.org/10.3390/en16031415).
- 5 Zhang X., Penaka S. R., Giriraj S., Sánchez M. N., Civiero P., Vandevyvere H. Characterizing Positive Energy District (PED) through a preliminary review of 60 existing projects in Europe // *Buildings*. — 2021. — Vol. 11, No. 8. — Article 318. — DOI: [10.3390/buildings11080318](https://doi.org/10.3390/buildings11080318).
- 6 Mijakovski V., Lutovska M., Trajkovski Z. Techno-economic analysis of the Wind Park Bogdanci in the Republic of Macedonia // *Thermal Science*. — 2018. — Vol. 22, Suppl. 5. — P. S1449–S1458. — DOI: [10.2298/TSCI18S5449M](https://doi.org/10.2298/TSCI18S5449M).
- 7 Cuihua T., Chaoxu L., Wulong L. Research on renewable energy incremental classification model based on ensemble learning algorithm // *Proc. SPIE*. — 2024. — Vol. 13159. — P. 1315914. — Presented at the Eighth International Conference on Energy System, Electricity, and Power (ESEP 2023), Wuhan, China. — DOI: [10.1117/12.3024711](https://doi.org/10.1117/12.3024711).
- 8 Wang T., Wang Q., Zhang C. Research on the optimal operation of a novel renewable multi-energy complementary system in rural areas // *Sustainability*. — 2021. — Vol. 13, No. 4. — Article ID 2196. — DOI: [10.3390/su13042196](https://doi.org/10.3390/su13042196).
- 9 Shum K. L. Renewable energy technology—Is it a manufactured technology or an information technology? // *Sustainability*. — 2010. — Vol. 2, No. 8. — P. 2382–2402. — DOI: [10.3390/su2082382](https://doi.org/10.3390/su2082382).
- 10 Barahmand Z., Eikeland M. S. Assessing and prioritizing challenges facing bioenergy supply chain in Norway: a Delphi-AHP method // *International Journal of Energy Production and Management*. — 2022. — Vol. 7, No. 4. — P. 310–330. — DOI: [10.2495/EQ-V7-N4-310-330](https://doi.org/10.2495/EQ-V7-N4-310-330).
- 11 Sun Z., Chen X., He Y., Li J., Wang J., Yan H., Zhang Y. Toward efficiency limits of crystalline silicon solar cells: recent progress in high-efficiency silicon heterojunction solar cells // *Advanced Energy Materials*. — 2022. — Vol. 12, Issue 23. — Article ID 2200015. — DOI: [10.1002/aenm.202200015](https://doi.org/10.1002/aenm.202200015).
- 12 Chowdhury T. H., Islam A., Hasan A. K. M., Terdi M. A. M., Arunakumari M., Singh S. P., Alam M. K., Bedja I. M., Ruslan M. H., Sopian K.,

Amin N., Akhtaruzzaman M. Prospects of graphene as a potential carrier-transport material in third-generation solar cells // *The Chemical Record*. — 2016. — Vol. 16, No. 2. — P. 614–632. — DOI: [10.1002/tcr.201500206](https://doi.org/10.1002/tcr.201500206).

13 Ajit R., Mathew K. A. Flexible solar cells for electric vehicles // *Journal of Applied Science, Engineering, Technology and Management*. — 2023. — Vol. 1, No. 1. — P. 16–20. — DOI: [10.61779/jasetm.v1i1.4](https://doi.org/10.61779/jasetm.v1i1.4).

14 Das S., Logsdon S., Caneff D., Kinser R., Hu S. Dye-sensitized solar cell with electrophoretic deposited photocatalytic carbon nanotube counter electrode: nanotube density and cell performance // *ECS Transactions*. — 2015. — Vol. 69, No. 36. — P. 1–10. — DOI: [10.1149/06936.0001ecst](https://doi.org/10.1149/06936.0001ecst).

15 Duong T., Wu Y., Shen H., Peng J., Fu X., Jacobs D., Wang E.-C., Kho T. C., Fong K. C., Stocks M., Franklin E., Blakers A., Zin N., McIntosh K., Li W., Cheng Y.-B., White T. P., Weber K., Catchpole K. Rubidium multication perovskite with optimized bandgap for perovskite-silicon tandem with over 26% efficiency // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — Vol. 7, No. 14. — Article ID 1700228. — DOI: [10.1002/aenm.201700228](https://doi.org/10.1002/aenm.201700228).

16 Maranghi S., Parisi M. L., Basosi R., Sinicropi A. Environmental profile of the manufacturing process of perovskite photovoltaics: harmonization of life cycle assessment studies // *Energies*. — 2019. — Vol. 12, No. 19. — Article ID 3746. — DOI: [10.3390/en12193746](https://doi.org/10.3390/en12193746).

17 Wang Z., Gan Y., Service E., Adams P., Moehl T., Niu W., Tilley S. D. Nanowire morphology control in Sb metal-derived antimony selenide photocathodes for solar water splitting // *ChemRxiv*. — 2024. — Preprint. — DOI: [10.26434/chemrxiv-2024-p6grv](https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-p6grv).

18 Liang G., Chen X., Tang R., Liu Y., Li Y., Luo P., Su Z., Zhang X., Fan P., Chen S. Spark plasma sintering of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sputtering target towards highly efficient thin film solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2020. — Vol. 211. — Article ID 110530. — DOI: [10.1016/j.solmat.2020.110530](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110530).

19 Lu S., Ding H., Hu J., Liu Y., Zhu J., Kondrotas R., Chen C., Tang J. *In situ* investigation of interfacial properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterojunctions // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Vol. 116, No. 24. — Article ID 241602. — DOI: [10.1063/5.0008879](https://doi.org/10.1063/5.0008879).

20 Vidal-Fuentes P., Placidi M., Sánchez Y., Becerril-Romero I., Andrade-Arvizu J., Jehl Z., Pérez-Rodríguez A., Izquierdo-Roca V., Saucedo E. Efficient Se-rich Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS planar heterojunction solar cells by sequential processing: control and influence of Se content // *Solar RRL*. — 2020. — Vol. 4, No. 7. — Article ID 2000141. — DOI: [10.1002/solr.202000141](https://doi.org/10.1002/solr.202000141).

21 Brito D., Anacleto P., Pérez-Rodríguez A., Fonseca J., Santos P., Alves M., Cavalli A., Sharma D., Claro M. S., Nicoară N., Sadewasser S. Antimony selenide solar cells fabricated by hybrid reactive magnetron sputtering // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, No. 15. — Article ID 2257. — DOI: [10.3390/nano13152257](https://doi.org/10.3390/nano13152257).

22 Hobson T. D. C., Hutter O. S., Birkett M., Veal T. D., Durose K. Growth and characterization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals for fundamental studies // *Proc. of*

2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). — Waikoloa, HI, USA, 10–15 June 2018. — IEEE, 2018. — DOI: 10.1109/PVSC.2018.8547622.

23 Wang Z. Crystal engineering in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  photocathodes for solar hydrogen production enhancement: Dissertation for the degree of Doctor of Science in Natural Sciences / University of Zurich. — Zurich, 2024. — Supervisor: Prof. Dr. David Tilley.

24 Liang X., Guo C., Liu T., Liu Y., Yang L., Song D., Shen K., Schropp R. E. I., Li Z., Mai Y. Crystallographic orientation control of 1D  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  nanorod arrays for photovoltaic application by *in situ* back-contact engineering // Solar RRL. — 2020. — Vol. 4, No. 10. — Article ID 2000294. — DOI: 10.1002/solr.202000294.

25 Xue D.-J., Shi H.-J., Tang J. Recent progress in material study and photovoltaic device of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  // Acta Physica Sinica. — 2015. — Vol. 64, No. 3. — Article ID 038406. — DOI: 10.7498/aps.64.038406.

26 Zhang Q., Hong Q., Zhu Z. Low-loss optical switching based on phase-change material  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  in a micro-ring resonator // Journal of Physics: Conference Series. — 2023. — Vol. 2597. — Article ID 012020. — DOI: 10.1088/1742-6596/2597/1/012020.

27 Wang Z., Bae S., Baljzović M., Adams P., Yong D., Service E., Moehl T., Niu W., Tilley D. One-step hydrothermal synthesis of Sn-doped  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  for solar hydrogen production // ChemRxiv. — 2024. — Version 1, 18 March. — Preprint. — DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-rf0kh.

28 González J. C., Limborço H., Ribeiro-Andrade R., Cordeiro Silva B., KramBrock K. Deciphering the role of defects in the ambipolar electrical transport in nanocrystalline  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films // Advanced Electronic Materials. — 2022. — Vol. 8, No. 4. — Article ID 2100985. — DOI: 10.1002/aelm.202100985.

29 Wang Y., Ji S., Shin B. Interface engineering of antimony selenide solar cells: a review on the optimization of energy band alignments // Journal of Physics: Energy. — 2022. — Vol. 4, No. 4. — Article ID 044002. — DOI: 10.1088/2515-7655/ac8578.

30 Li P., Yuan X., Feng M., Ran F., Zhang D., Chen S. Fabrication of  $\text{TiO}_x/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{p-NiO}_x$  photocathode for efficient photoelectrochemical water reduction // Applied Physics Letters. — 2021. — Vol. 119, No. 10. — Article ID 102101. — DOI: 10.1063/5.0058093.

31 Hernandez J. A., Fonseca L. F., Pettes M. T., Jose-Yacaman M. Thermoelectric properties of antimony selenide hexagonal nanotubes // Nanotechnology. — 2021. — Vol. 32, No. 9. — Article ID 095705. — DOI: 10.1088/1361-6528/abcb31.

32 Patil N. S. Characterization of Bi incorporated  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films deposited by arrested precipitation technique // International Journal of Science and Research Archive. — 2023. — Vol. 8, No. 1. — P. 111–118. — DOI: 10.30574/ijrsra.2023.8.1.0351.

- 33 Vadapoo R., Krishnan S., Yilmaz H., Marin C. Orientation dependence of electronic properties of antimony selenide nanowires // *Nano Express.* — 2022. — Vol. 3, No. 3. — Article ID 035008. — DOI: 10.1088/2632-959X/ac929d.
- 34 Zhao Y., Wang S., Li C., Che B., Chen X., Chen H., Tang R., Wang X., Chen G., Wang T., Gong J., Chen T., Xiao X., Li J. Regulating deposition kinetics via a novel additive-assisted chemical bath deposition technology enables fabrication of 10.57%-efficiency  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells // *Energy & Environmental Science.* — 2022. — Vol. 15. — P. 5118–5128. — DOI: 10.1039/D2EE02261C.
- 35 Vashishtha A., Vana O., Edri E. Solvent composition regulates the Se:Sb ratio in antimony selenide nanowires deposited from thiol–amine solvent mixtures // *Nanoscale Advances.* — 2022. — Vol. 4. — P. 772–781. — DOI: 10.1039/D1NA00814E.
- 36 Patil N. S. Characterization of Bi incorporated  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films deposited by arrested precipitation technique // *International Journal of Science and Research Archive.* — 2023. — Vol. 8, No. 1. — P. 111–118. — DOI: 10.30574/ijrsra.2023.8.1.0351.
- 37 Guo Y., Jing X., Cai D., Li D., Wang R., Wang F., Ge H., Xu Y. Effects of metal ions on  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films and their photoelectric properties // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2024. — Vol. 128, No. 46. — P. 19743–19749. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c05543.
- 38 Zhang J., Li S. The effect of deposition time optimization on the photovoltaic performance of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin-film solar cells // *Energies.* — 2024. — Vol. 17, No. 8. — Article ID 1937. — DOI: 10.3390/en17081937.
- 39 Tao R., Tan T., Zhang H., Meng Q., Zha G.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells fabricated via close-space sublimation // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* — 2021. — Vol. 39, No. 5. — Article ID 052203. — DOI: 10.1116/6.0001034.
- 40 Liang G., Chen M., Ishaq M., Li X., Tang R., Zheng Z., Su Z., Fan P., Zhang X., Chen S. Crystal Growth Promotion and Defects Healing Enable Minimum Open-Circuit Voltage Deficit in Antimony Selenide Solar Cells // *Advanced Science.* — 2022. — Vol. 9, No. 9. — Article ID 2105142. — DOI: 10.1002/advs.202105142.
- 41 Фукидза Д. Г. Метод сканирующей (растровой) электронной микроскопии для исследования поверхности материалов: учеб.-метод. пособие / Нац. исслед. Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2020. – 18 с.
- 42 da Silva, E. L., Santos, M. C., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A., Manjón, F. J. Theoretical Study of Pressure-Induced Phase Transitions in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  // *Crystals.* – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 498. – DOI: 10.3390/cryst13030498.
- 43 Pshenay-Severin D. I., Shabaldin A. I., Konstantinov P. I., Burkov A. T. Theoretical investigation of the phonon spectrum and the lattice thermal conductivity in GeTe // *Semiconductors.* – 2022. – Т. 56, № 14. – С. 2116–2120. – DOI: 10.21883/SC.2022.14.53854.12.

- 44 Viennois R., Kume T., Komura M., Girard L., Haidoux A., Rouquette J., Koza M.M. Raman-Scattering Experiments on Unfilled Skutterudite  $\text{CoSb}_3$  under High Pressure and High Temperature // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, No. 42. – P. 23004–23012. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06703.
- 45 Zakharov A.Yu., Zakharov M.A. Microscopic Dynamic Mechanism of Irreversible Thermodynamic Equilibration of Crystals // *Quantum Reports*. – 2021. – Vol. 3, No. 4. – P. 724–730. – DOI: 10.3390/quantum3040045.
- 46 Qi Y., Li Y., Lin Q. Defect passivation of efficient  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  solar cells with ultrathin, insulating polymers // *Solar RRL*. – 2022. – Vol. 6, № 9. – Article ID: 2200376. – DOI: 10.1002/solr.202200376.
- 47 Chen G.-J., Tang R., Chen S., Zheng Z.-H., Su Z.-H., Ma H.-L., Zhang X.-H., Fan P., Liang G.-X. Crystal growth promotion and defect passivation by hydrothermal and selenized deposition for substrate-structured antimony selenosulfide solar cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14, № 28. – P. 31986–31997. – DOI: 10.1021/acsami.2c06805.
- 48 Tang R., Chen S., Zheng Z.-H., Su Z.-H., Luo J.-T., Fan P., Zhang X.-H., Tang J., Liang G.-X. Heterojunction annealing enabling record open-circuit voltage in antimony triselenide solar cells // *Advanced Materials*. – 2022. – Vol. 34, № 14. – Article 2109078. – DOI: 10.1002/adma.202109078.
- 49 Cai H., Cao R., Gao J., Che C., Qian C., Tang R., Zhu C., Chen T. Interfacial engineering towards enhanced photovoltaic performance of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cell // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32, № 46. – Article 2208243. – DOI: 10.1002/adfm.202208243.
- 50 Liu Y., Liu C., Shen K., Sun P., Liu W., Zhao C., Ji Z., Mai Y., Mai W. Underwater multispectral computational imaging based on a broadband water-resistant  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  heterojunction photodetector // *ACS Nano*. – 2022. – Vol. 16, № 4. – P. 5820–5829. – DOI: 10.1021/acsnano.1c10936.
- 51 Wen S., Yin X., Xie H., Guo Y., Liu J., Liu D., Que W., Liu H., Liu W. Vapor transport deposition of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films for photodetector application // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2020. – Vol. 10, № 4. – Article ID 2050016. – DOI: 10.1142/S2010135X20500162.
- 52 Cao Y., Qu P., Wang C., Zhou J., Li M., Yu X., Yu X., Pang J., Zhou W., Liu H., Cuniberti G. Epitaxial Growth of Vertically Aligned Antimony Selenide Nanorod Arrays for Heterostructure Based Self-Powered Photodetector // *Advanced Optical Materials*. – 2022. – Vol. 10, Issue 19. – Article ID 2200816. – DOI: 10.1002/adom.202200816.
- 53 Kumari R., Mamta, Kumar R., Singh V.N. Simulation Study of an Antimony Selenide Solar Cell with Graphene Oxide as Hole Transport Material // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2023. – Vol. 5, No. 7. – P. 3949–3956. – DOI: 10.1021/acsaelm.3c00631.
- 54 Vashishtha A., Vana O., Edri E. Solvent composition regulates the Se:Sb ratio in antimony selenide nanowires deposited from thiol–amine solvent mixtures // *Nanoscale Advances*. – 2022. – Vol. 4. – P. 772–781. – DOI: [10.1039/d1na00814e](https://doi.org/10.1039/d1na00814e).

- 55 Bilya M. A., Nabok A., Purandare Y. P., Alam A. E., Dharmadasa I. M. Growth and characterization of p-type and n-type  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  for use in thin-film photovoltaic solar cell devices // *Energies*. – 2024. – Vol. 17, No. 2. – P. 406. – DOI: 10.3390/en17020406.
- 56 Terlemezoglu M. Structural, morphological, and temperature-tuned bandgap properties of single-step thermally evaporated  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films // *Applied Physics A*. 2024. Vol. 130, No. 251. DOI: [10.1007/s00339-024-07478-8](https://doi.org/10.1007/s00339-024-07478-8).
- 57 Olimov A., Razykov T., Kuchkarov K. M., Makhmudov M. A., Shukurov A. Kh., Makhmanov U. K. Morphological and structural properties of antimony selenide thin films deposited with external electric field assistance // *Uzbek Journal of Physics*. – 2024. – Vol. 26, No. 3. – DOI: [10.52304/v26i3.537](https://doi.org/10.52304/v26i3.537).
- 58 Shiel H., Hutter O. S., Phillips L. J., Swallow J. E. N., Jones L. A. H., Featherstone T. J., Smiles M. J., Thakur P. K., Lee T.-L., Dhanak V. R., Major J. D., Veal T. D. Natural Band Alignments and Band Offsets of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Solar Cells // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3, No. 12. – P. 11617–11626. – DOI: 10.1021/acsaem.0c01477.
- 59 Cho E., Sung S.-J., Yang K.-J., Lee J., Hoang V.-Q., Kadiri-English B., Hwang D.-K., Kang J.-K., Kim D.-H. Enhanced P-type conductivity in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  through alkali and alkaline earth metal doping // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2025. – Vol. 13, Issue 12. – P. 8507–8517. – DOI: 10.1039/D4TA08978B.
- 60 Singh P., Ghorai N., Thakur A., Ghosh H. N. Temperature-dependent ultrafast charge carrier dynamics in amorphous and crystalline  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, Issue 9. – P. 5197–5206. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11327.
- 61 Nicolás-Marín M. M., González-Castillo J. R., Vigil-Galán O., Courel M. The state of the art of  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  thin film solar cells: current progress and future prospect // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2022. – Vol. 55, No. 30. – Art. 303001. – DOI: 10.1088/1361-6463/ac5f32.
- 62 Usmonov Jafar Isroilovich. Manufacturing technology and choice of the structure of efficient photoconverters // *European Journal of Interdisciplinary Research and Development*. – 2023. – Vol. 13. – P. 179–185. – URL: <https://www.ejird.journalspark.org> (дата обращения: 01.05.2025).
- 63 Cai Z., Che B., Gu Y., Xiao P., Wu L., Liang W., ... Chen T. Active passivation of anion vacancies in antimony selenide thin films for efficient solar cells // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36, No. 30. – Article ID: 2404826. – DOI: [10.1002/adma.202404826](https://doi.org/10.1002/adma.202404826).
- 64 Zhang B., Qian X. Competing superior electronic structure and complex defect chemistry in quasi-one-dimensional antimony chalcogenide photovoltaic absorbers // *ACS Applied Energy Materials*. – 2022. – Vol. 5, No. 1. – P. 492–502. – DOI: 10.1021/acsaem.1c03023.
- 65 Mo A., Yang F., Yang B., Dang W., Liang X., Cao W., ... Li Z. Control of unintentional defects enables high-performance antimony selenide solar cells // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – Vol. 34, No. 29. – Article ID: 23016292. – DOI: [10.1002/adfm.202316292](https://doi.org/10.1002/adfm.202316292).

66 Zhang C., Jiang R., Zheng Y., Li Y., Cai Z., Ma C., Cheng Y., Chu J., Tao J. Mechanism of defect passivation in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells via buried selenium seed layer // *Advanced Energy Materials*. – 2025. – Vol. 15, No. 7. – Article No. 2403352. – DOI: 10.1002/aenm.202403352.

67 Guo Y., Jing X., Cai D., Li D., Wang R., Wang F., Ge H., Xu Y. Effects of metal ions on  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films and their photoelectric properties // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128, No. 46. – P. 19743–19749. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c05543.

68 Астапова Е. С. Основы рентгеноструктурного анализа: спец. практикум по рентгеноструктурному анализу: учеб.-метод. комплекс дисциплины / Амур. гос. ун-т. – Благовещенск, 2006. – 162 с.

69 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Материалы семинара / ред. А. Н. Втюрин. — Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 2017. — 232 с. — ISBN 978-5-904603-07-6.

70 Клёсов П. Г. Магнетронное распыление: домаш. контр. работа / Харьков. нац. ун-т радиоэлектроники. – Харьков, 2009. – 12 с.

71 Локтев Д., Ямашкин Е. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий // *Наноиндустрия*. – 2007. – № 4. – С. 18–24.

72 Иванкин А. Н., Олиференко Г. Л., Беляков В. А., Вострикова Н. Л. Физико-химические методы анализа. Спектрометрия: учеб. пособие. – М.: МГУЛ, 2016. – 127 с.

73 Никитин В. А. Спектрофотометр // *Физическая энциклопедия* / гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Росс. энцикл., 1994. – Т. 4. – С. 626.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение А

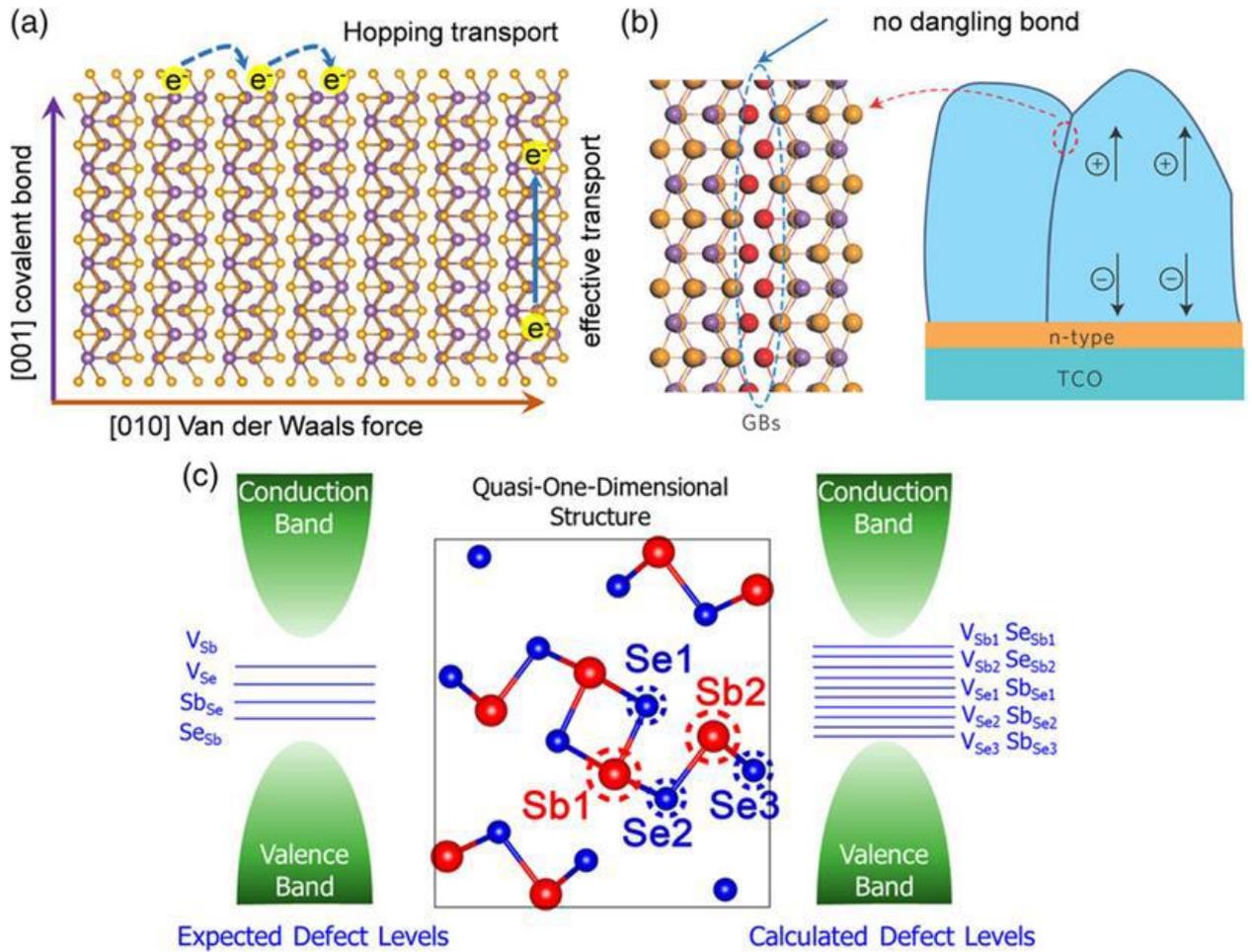


Рисунок А.1 – (а) Анизотропный перенос носителей заряда вдоль направлений (010) и (001).

(b) Схематическое изображение границы зерна Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Все атомы на краях лент насыщены.

(c) Два неэквивалентных положения атомов сурьмы (Sb) и три неэквивалентных положения атомов селена (Se) в кристалле Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

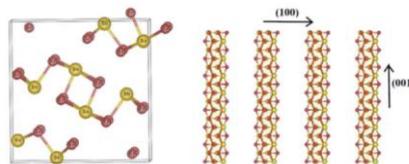


Рисунок А.2 – Кристаллическая структура селенида сурьмы (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>): орторомбическая, состоит из лент (Sb<sub>4</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, уложенных параллельно в направлении (001)

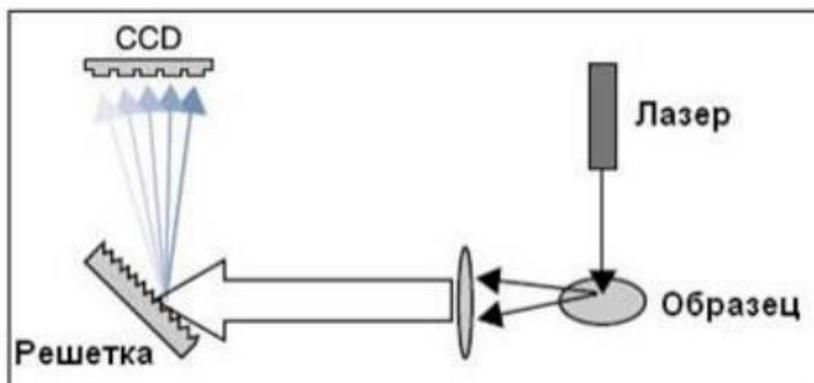


Рисунок Б.1 – Схема регистрации КР-спектров

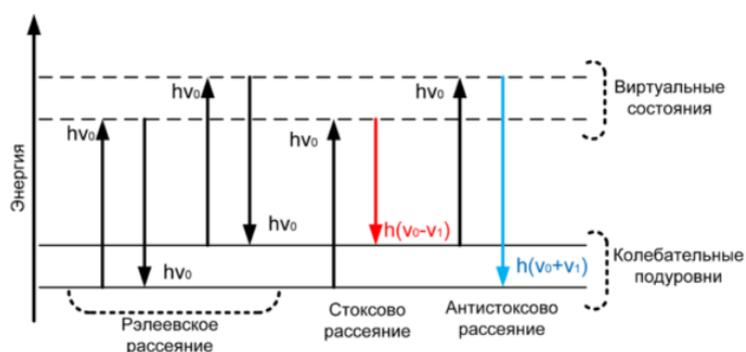


Рисунок Б.2 – Виды рассеяния [69]

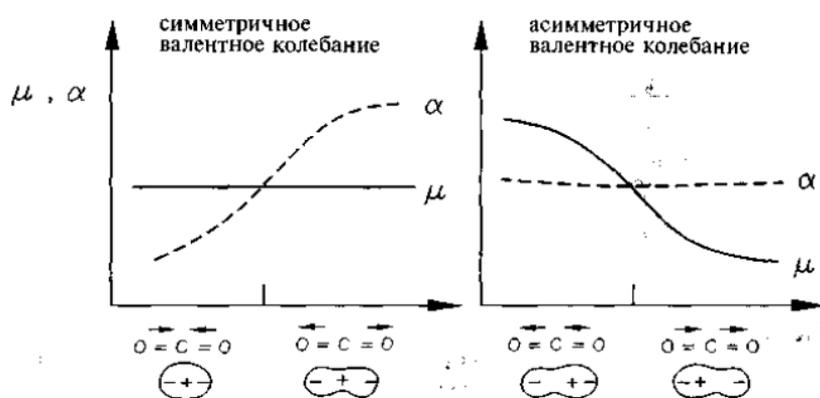


Рисунок Б.3 - Изменение поляризуемости и дипольного момента в ходе колебаний молекулы CO<sub>2</sub>

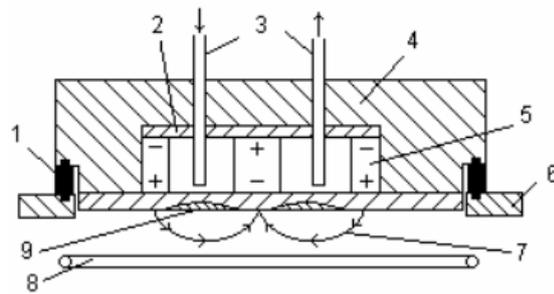


Рисунок В.1 – Конструкция кольцевого магнетрона с водоохлаждением и постоянными магнитами

1 – изолятор; 2 – магнитопровод; 3 – система водоохлаждения; 4 – корпус катодного узла; 5 – постоянный магнит; 6 – стенка вакуумной камеры; 7 – силовые линии магнитного поля; 8 – кольцевой водоохлаждаемый анод; 9 – зона эрозии распыляемого катода

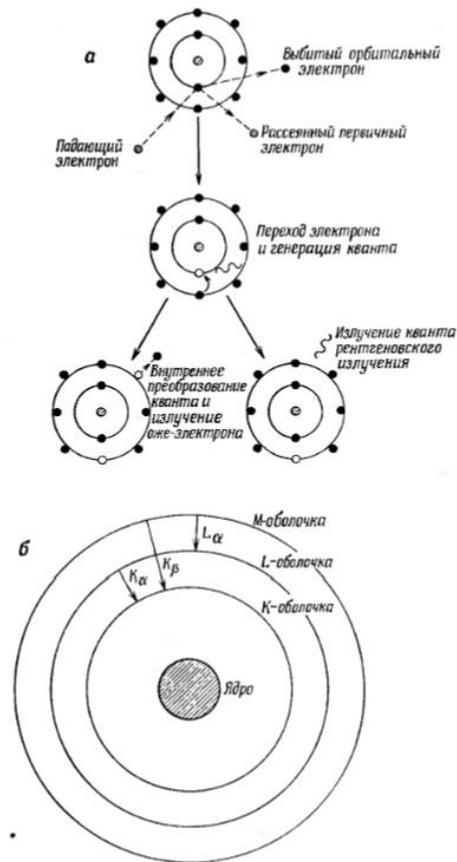


Рисунок Г.1 - Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию ХРИ (а), схема электронных переходов в атоме (б)

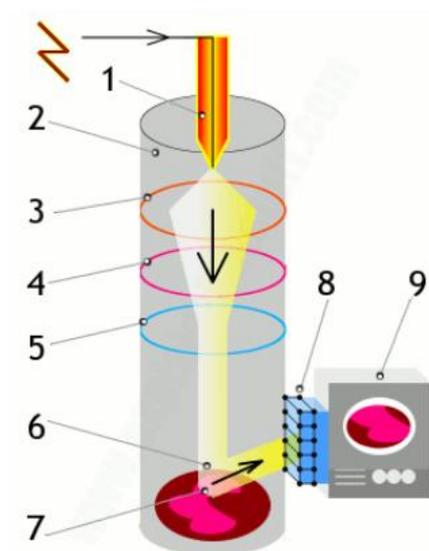


Рисунок Г.2 - Принципиальная схема SEM: 1- электронная пушка; 2- вакуумная камера; 3- анод; 4,5 – электромагнитные катушки; 6- электронный луч; 7 – обратные электроны; 8- детектор; 9- экран для вывода изображения

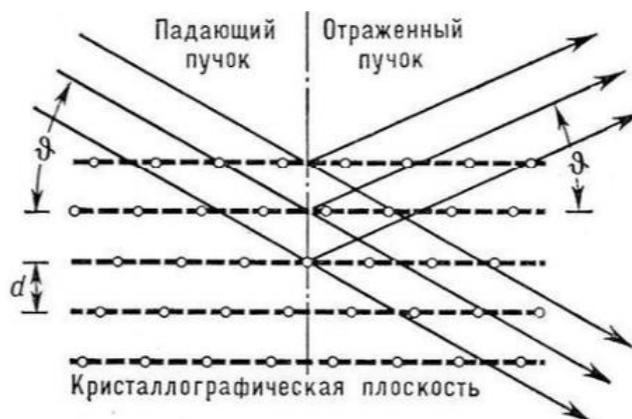
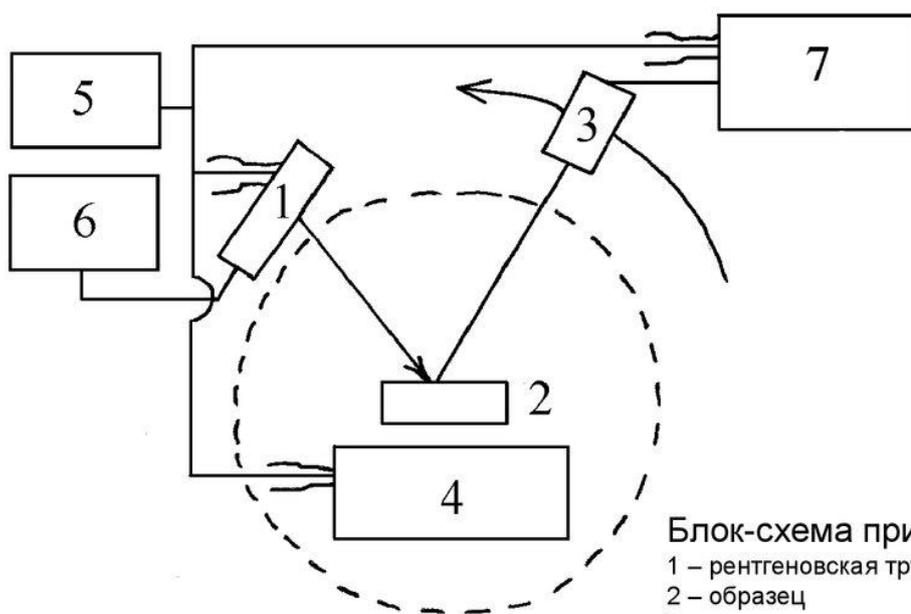


Рисунок Д.1 – Условие Вульфа-Брэгга

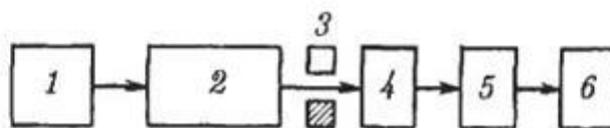


Слайд 6

Иголинская Н. М., Костенко О. В.  
Рентгеноструктурный анализ полимеров.

Блок-схема прибора ДРОН-3М:  
 1 – рентгеновская трубка  
 2 – образец  
 3 – детектор излучения  
 4 – механизм гониометра с автоматикой угла дифракции  
 5 – система питания  
 6 – система охлаждения  
 7 – система обработки и записи сигнала детектора

Рисунок Д.2 – Схема рентгеноструктурного устройства в Физико-техническом университете



Блок-схема спектрофотометра:

1 — блок сменных источников излучения с осветительным устройством; 2 — монохроматор с входной и выходной щелями и диспергирующим устройством (кварцевая призма или дифракционная решетка); 3 — кюветное отделение (кювета с образцом, кювета сравнения); 4 — сменные приемники; 5 — усилитель; 6 — регистрирующее устройство или блок связи с ЭВМ

Рисунок Е.1 — Блок-схема спектрофотометра

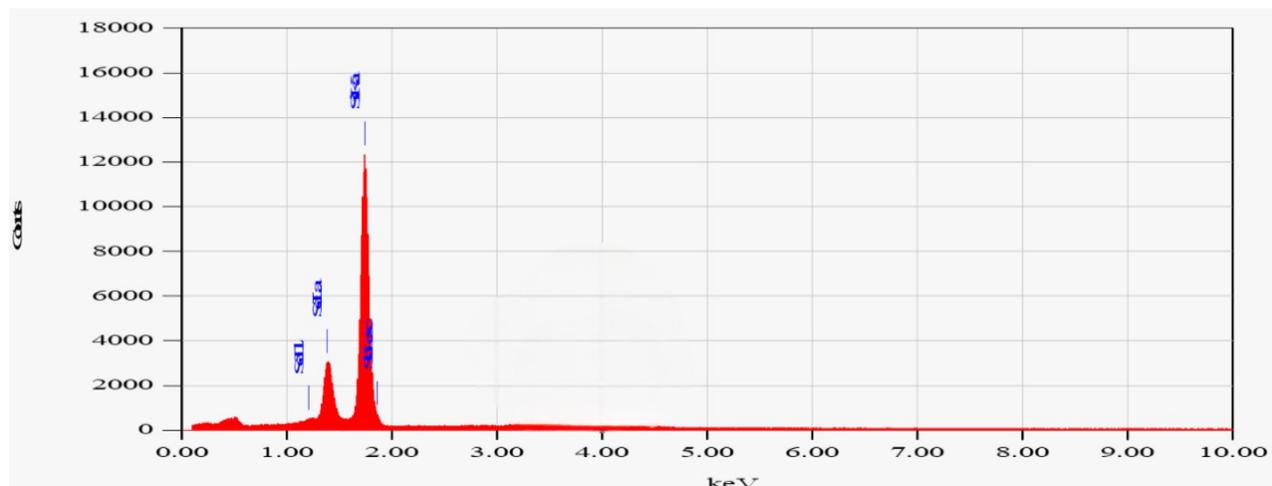


Рисунок Ё.1 – ЭДС – анализ для пленки селенида сурьмы, полученных селенизацией пленки сурьмы, осажденных магнетронным методом

Таблица Ё.1 – ЭДС-анализ плёнки при 300°C  $Sb_2Se_3$

Элементы	Wt%	At%
SiK	20.5	25.0
SbL	79.5	75.0
Матрица	Коррекция	ZAF