

## Шонғалова Айгүл Қабылқызының

«Жұқа қабықшалы халькогенидті материалдарды синтездеу және зерттеудің перспективті әдістері»

тақырыбындағы

6D074000 «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындаған

диссертация жұмысына

**АНДАТПА**

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты:** сүрме селениді халькогенидтерінің және мыс-сүрме-күкірт үштік қосылысының жұқа қабықшаларының құрылымдық, оптикалық және электрлік сипаттамаларын синтездеу және зерттеу.

**Зерттеу міндеттері.** Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

– сүрме селенидінің ( $Sb_2Se_3$ ) және мыс-сүрме-күкірт ( $Cu_xSb_yS_z$ ) үштік қосылысының жұқа қабықшаларын алу әдісін әзірлеу;

– одан әрі күкірттенумен сүрме-мыс металдарының прекурсорларын магнетронды шашырату процесінде Cu-Sb-S жүйелерінде фазалық құрамның қалыптасу механизмін зерттеу;

– сүрме селениді қабықшаларының және мыс-сүрме-күкірт үштік қосылысын композициялық, морфологиялық және құрылымдық талдау, фазалық сәйкестендіру жүргізу, сонымен қатар оптикалық және электрлік қасиеттерін зерттеу.

**Зерттеу әдістері.** Тапсырмаларды орындау үшін келесі әдістер қолданылды: рентгендік фазалық талдау және жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы, сканерлеуші электронды микроскопия, фотолюминесценция спектроскопиясы, оптикалық сіңіру/өткізу спектроскопиясы, төртзондты кедергіні өлшеу әдісі, Холл эффектісі.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа тұжырымдар):**

1. Магнетронды шашырату арқылы алынған прекурсорлардағы Cu:Sb қатынасын 1,77–1,88 шегінде түзету және олардың кейіннен  $140^\circ C$  және  $180^\circ C$  температурада күкірттенуі үштік  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  және  $Cu_3SbS_4$  фазаларының түзілуіне әкеледі.

2.  $Sb_2Se_3$  қабықшаларының Раман шашырау спектрлерінде  $250\text{ см}^{-1}$  -ге жақын сипаттамалық шыңының пайда болуы – қолданылатын лазердің қуат тығыздығының жоғарылауына байланысты спектрді жазу кезінде сүрменің жергілікті тотығуына байланысты.

3.  $Sb_2Se_3$  қабықшаларында заряд тасушыларды төмен температуралық режимде тасымалдау  $\sim 25\text{ меВ}$  активтену энергиясымен сипатталатын өткізгіштіктің секіргіш механизмі арқылы жүзеге асырылады.

**Зерттеу жұмысының қажеттілігінің негіздемесі.** Тиімділігі жоғары нано- және микроөлшемдегі жартылай өткізгішті оптоэлектрондық құрылғылар саласындағы өзекті мәселе технологиялық шешімдердің құнын төмендететін және функционалдығын арттыратын жаңа материалдарды іздеу

болып табылады. Соңғы кездері сүрме селенидінің халькогенидіне және мыс-сүрме-күкірт үштік қосылысына негізделген қосылыстар ғалымдар арасында көбірек қызығушылық тудыруда. Бұл материалдар құрылымдық, оптикалық және электрондық қасиеттеріне байланысты оптоэлектрониканың әртүрлі салаларында қолданылады. Селенидті және мыс-сульфидті қабықшаларды синтездеудің, оның ішінде сұйық фазадан тұндыруды қоса алғанда, әртүрлі әдістердің болуына қарамастан, олардың көпшілігінің кемшіліктері бар, ол – бастапқы қабықшалардың төмен сапасы. Вакуумдық термиялық тұндыру – қажетті жартылай өткізгіш қасиеттері бар жоғары сапалы құрылымды алу әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдіс 500-600°C температурада бастапқы химиялық элементтердің немесе олардың қосылыстарының ұнтақтарының булануына негізделген. Алайда, жұқа пленкалардың сапасына ғана емес, сонымен қатар олардың өнеркәсіптік бейімделуіне қойылатын талаптарды қанағаттандыру үшін өндірісті өнеркәсіптік ауқымда жүзеге асыруға мүмкіндік беретін кең қол жетімді технологияларды қолданған жөн. Жұқа қабықшалы материалдарды синтездеудің кең таралған және жиі қолданылатын өнеркәсіптік әдістерінің бірі – магнетронды бүрку және бу фазасынан химиялық тұндыру.

Халькогенидті материалдардың жұқа қабықшаларының сапасын растау олардың фазалық құрылымын зерттеу негізінде жүзеге асырылады. Бұл жағдайда эксперимент барысында үлгілердің ішкі құрылымын өзгертпейтін инвазивті емес әдістерді қолдану ерекше маңызды. Инвазивті емес құрылымдық талдаудың перспективалық әдістерінің бірі – жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы болып табылады. Оны қолдану үлгілерді дайындау бойынша қосымша операцияларсыз пленкалардың беткі фазалары туралы ақпаратты тез және тез алуға мүмкіндік береді. Сүрме селенидінің жұқа қабықшаларына қолданылатын жарықтың комбинациялық шашырауының спектроскопиясының аз зерттелген және өзекті мәселелерінің бірі белгілі бір тербелмелі режимдерді дұрыс түсіндіру болып табылады. Сонымен қатар, алынған материалдың кристалдық қасиеттері электрлік қасиеттерге әсер етеді. Холл эффектісі мен меншікті кедергіні температураға қатысты өлшеу өткізгіштік механизмдері және заряд тасымалдаушының тығыздығы, қозғалғыштық және ұсақ ақауларды иондау энергиясы сияқты параметрлер туралы құнды ақпарат береді. Электр өткізгіштігі мен осы қосылыстың ақауларын зерттеу бүгінгі күнде өзекті болып қала береді.

Осылайша, практикалық қолдану үшін халькогенидті материалдардың жұқа қабықшаларын кеңінен қол жетімді тәсілдермен синтездеу мүмкіндігі өте маңызды. Бұл бағыттағы перспективалық тәсіл – үлкен энергия шығынын қажет етпейтін және берілген қасиеттері бар материалдарды алу үшін синтез процесін басқаруға мүмкіндік беретін бу фазасынан магнетронды бүрку және химиялық тұндыру әдістерін әзірлеу. Сонымен қатар, ғылыми тұрғыдан алғанда, халькогенидті материалдар молекулаларының тербелмелі режимдерін анықтау және синтезделген пленкаларды кейіннен талдау үшін электрлік қасиеттерді зерттеуге бағытталған зерттеулер үлкен қызығушылық тудырады.

**Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы.** Бұл диссертацияда жартылай өткізгіш оптоэлектроника үшін сүрме селениді және мыс-сүрме-күкірттің үштік қосылыстары негізінде перспективті жұқа үлбірлі материалдарды синтездеу үшін зерттеу барысында әзірленген әдістер, сондай-ақ олардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері берілген. Бұл қосылыстарды дайындаудың салыстырмалы қарапайымдылығы мен төмен температурасына, табиғатта бастапқы материалдардың болуына және қолайлы оптикалық қасиеттеріне байланысты күн фотоэнергетикасында қолдану мүмкіндігі бар.

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$  және  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  жұқа қабықшасын прекурсорлардың ауданын және күкірттену процесін өзгерту арқылы таңдамалы синтездеудің екі сатылы әдісі ұсынылған. Металл прекурсорлары бір уақытта Cu сегменттері мен Sb негізінен тұратын нысананы пайдаланып радиожиілік магнетронды шашырату арқылы тұндырылды. Сульфуризация/күйдіру процесі кезінде күкірттің булану температурасын бақылау арқылы екі түрлі кристалды фаза алынды. Алынған пленкалардың қалыңдығы  $\sim 50\div 1000$  нм аралығында өзгереді. Кристалдық фазаларды анықтау рентгендік дифракция және Раман шашырау әдістерін қолдану арқылы жүзеге асырылды. Күкірттің булану температурасы  $140^\circ\text{C}$  кезінде тұндырылған кристалдық фаза текше құрылымға ие тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$  болып табылады.  $180^\circ\text{C}$  температурада күкірттің булануы кезінде негізгі фаматинит  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  тетрагональды құрылымға ие. Оптикалық талдау  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$  және  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  үшін сәйкесінше 1,47 эВ және 0,89 эВ болатын жолақ саңылауларының энергияларын бағалауға мүмкіндік берді. Бұл жағдайда екі фаза да тікелей рұқсат етілген ауысулармен сипатталады. ФЛ өлшемі  $180^\circ\text{C}$  температурада дайындалған үлгі үшін шамамен 0,83 эВ ортада орналасқан кең шыңды көрсетеді.  $140^\circ\text{C}$  температурада синтезделген үлгі үшін ФЛ сигналы анықталмады.

Сонымен қатар, жоғары жиілікті магнетронды шашырату, содан кейін селенизациялау процесі жоғары сапалы кристалдық құрылымы және оптоэлектрондық қасиеттері бар  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  пленкаларын өсіру үшін қолайлы екендігі көрсетілді. Селен-сүрме прекурсор-қабырша түйірінің мөлшері 80 нм-ден аспайды. Шыны, шыны/Мо және Si төсемелерде өсірілген пленкаларды салыстыру кезінде кейбір композициялық және морфологиялық айырмашылықтар байқалады. Кремнийдегі үлгілер стехиометриялық және жоғарырақ селенизация температурасымен неғұрлым тұрақты түйірге жақын композицияларға ие. Көптеген ұсақ дәндердің ауданы нанометр диапазонында қалады. Рентгендік спектроскопияның нәтижелері бұл өсу әдісімен бағаналы бағдар байқалмайтынын көрсетеді. Комбинациялық әдіспен жарықтың шашырауы ромбоэдрлік және аморфты Se локализацияланған болуы анықталды, бұл ЭҚК өлшемдеріне сәйкес келеді және селен процесінен кейін салқындалу кезінде Se конденсациясын көрсетеді. Si төсемелері бар үлгілерде жүргізілген оптикалық өлшеулер пайдаланылған селен температурасы үшін 1,06 эВ-ге жақын тікелей оптикалық өту жолағының тыйым салынған аймағын анықтауға мүмкіндік берді. Сол үлгілерде жасалған Фотолюминесценция  $300^\circ\text{C}$  және  $350^\circ\text{C}$  температурада селенизацияланған үлгілер үшін  $\sim 0,85$  эВ-

де басым кең жолақты және 400 °С температурада селенизацияланған үлгі үшін 0,75 эВ-қа жақын өткір және қарқынды шыңды көрсетеді, бұл күн батареяларында қолдануға арналған материалдардың маңызды ерекшелігі. Дегенмен, шыны төсемелерде өсірілген үлгілердің электрлік өнімділігі салыстырмалы түрде төмен бос саңылау концентрациясын және төмен қозғалғыштығын көрсетеді. Зерттеу көрсеткендей, төмен температурада электронды тасымалдау жақын көршілерге секіру арқылы жүреді.

Осы жұмыс аясында алынған  $Sb_2Se_3$  үлгілерінде  $250 \text{ см}^{-1}$  комбинациялық шашырау шыңы анықталды. Шыңы жоғары тығыздықтағы лазерді қолданған кезде тотығу нәтижесінде пайда болатын сүрме оксидінің фазасына жататыны анықталды. Se булануын болдырмау үшін сүрме селенидінің үлгілері үшін спектрді алып тастау режимдері орнатылған, мұнда негізгі талап – лазер қуатының төмен тығыздығы  $\sim 170 \text{ МВт/м}^2$  болып табылады. Сонымен қатар, тотығуды болдырмау үшін лазерлік қуаты жоғары жарықтың комбинациялық шашырауы арқылы спектроскопиялық өлшеулерді вакуумдағы берілген үлгілермен жүргізу қажет екендігі анықталды. Жұмыстың маңызды нәтижелерінің бірі -  $Sb_2Se_3$  қосылысының тұрақтылық шектерін бақылау және анықтау болды: қоздырғыш лазердің жоғары қуаты немесе үлгінің температурасы сияқты жоғары энергетикалық жағдайлар  $Sb_2O_3$  фазасының түзілуіне оңай әкеледі, сондықтан бұл фактіні қосылыстарды синтездеу процесінде ескеру қажет.

Жоғары жиілікті магнетронды бүрку әдісіне қосымша  $Sb_2Se_3$  үлгілері электрохимиялық тұндыру және металды прекурсорларды селенизациялаудың екі қарапайым және арзан әдісімен синтезделді. Қалыңдығы 60–300 нм қабықшалар зерттелді. 270 °С температурада күйдірілген электрлі-тұндырылған үлгі үшін сигмоидты сіңіру жуықтауын пайдалана отырып, 1,27 эВ жолақ аймағының тиімді оптикалық ені анықталды. Бұл жағдайда 350 °С температурада селенделген үлгі үшін Таук сызбасын талдау негізінде жолақ саңылауы тікелей оптикалық ауысумен 1,12 эВ болып анықталды. 350°С-та селенделген пленкада текше түрдегі  $Sb_2O_3$  фазасының бар екені анықталды, бұл реакцияға түспеген сүрме бөлшектерін салқындату кезінде реактор ішіндегі тұндырумен байланысты, олар ауамен жанасқанда селенге қарағанда оттегімен тез әрекеттесе алады. Рентгендік дифракциялық талдау 270°С температурада селенизацияланған үлгідегі кристаллиттердің тік бағытта басым өсуін көрсетті. Осылайша, рентгендік дифракцияның нәтижелері өсу әдісі мен күйдіру температурасына байланысты белгілі бір бағытта өсудің қолайлы модификацияларының мүмкіндігін көрсетеді.

**Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу.**

1. Алғаш рет  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  және  $Cu_3SbS_4$  үштік фазаларының түзілу шарттары 140°С және 180°С температурада күкірттену арқылы металл прекурсорларын жоғары жиілікті магнетронды шашырату әдісімен синтездеу кезінде зерттелді;

2. Алғаш рет сурьма селениді қабықшалары үшін  $\sim 25 \text{ меВ}$  активтену энергиясымен сипатталатын электрондардың жақын көрші акцептрлер үстінен

секіру тәрізді орын ауыстыруы салдарынан төмен температурада зарядты тасымалдаудың секіргіш механизмі ұсынылды;

3. Қуат тығыздығы жоғарылаған лазердің әсерінен сүрменің жергілікті тотығуының салдары болып табылатын сүрме селениді қабықшаларының Раман шашырау спектрлерінде  $250 \text{ см}^{-1}$  шыңның пайда болуының жаңа түсіндірмесі ұсынылды.

**Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.** Осы диссертацияда ұсынылған барлық зерттеулер келесі бағдарламалар мен жобалар аясында жүзеге асырылды: Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім министрлігінің ИРН BR05236404 (2018-2020 ж.ж.) мақсатты қаржыландыру бағдарламасы, Португалия Ғылым және технологиялар қорының COMPETE 2020 бағдарламасы аясындағы UID/CTM/50025/2019, RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494) жобалары, IF/00133/2015 жобасы, ҚР БҒЖБ гранттық қаржыландыру жобасы AP05133651 (2018-2020), Erasmus 2016/17 бағдарламасы.

**Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.** Автордың жеке үлесі эксперименттерді орнату және жүргізу, алынған нәтижелерді қорытындылау және түсіндіру, мақалалар жазудан тұрады.

**Тезистер.** Диссертациялық жұмыстың материалдары әртүрлі халықаралық, республикалық конференциялар мен симпозиумдарда баяндалып, талқыланды:

1. 43rd International Conference on Micro and Nanoengineering (Брага, Португалия, 18-22 қыркүйек 2017);

2. Студенттер мен жас ғалымдардың "Шахмардан Есеновтың ғылыми мұрасы" тақырыбындағы Сәтбаев оқулары конференциясы (Алматы, 2017);

3. 2018 MRS Spring Meeting, Symposium EN19. Novel Inorganic Semiconductor for Optoelectronics and Solar Energy (Феникс, Аризона, США, 2-6 апреля 2018 г.);

4. Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы, «Фараби Әлемі» (Алматы, 9-12 апреля 2018 г.);

5. 2018 Spring Meeting (Страсбург, Франция, 18-22 маусым 2018 г.);

6. International Conference on Materials Research and Nanotechnology (Рим, Италия, 10-12 маусым 2019 г.).

**Жарияланымдар.** Орындалған жұмыстың нәтижелері 6 ғылыми жұмыста көрсетілген, оның ішінде:

Scopus и WoS деректер базасында индекстелген ғылыми мақалалар:

1. **A. Shongalova**, M.R. Correia, B. Vermang, J.M.V. Cunha, P.M.P. Salomé and P.A. Fernandes, On the identification of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  using Raman scattering //MRS communications. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 865-870. doi:10.1557/mrc.2018.94. (*квартиль Materials Science Q3, процентиль General Materials Science – 62, IF=1.9*);

2. **Shongalova A.**, Correia M. R., Teixeira J. P., Leitão, J. P., González J. C., Ranjbar S, S. Garud, B. Vermang, J.M.V. Cunha, P.M.P. Salomé, Fernandes, P. A.

Growth of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films by selenization of RF sputtered binary precursors //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – Т. 187. – С. 219-226. doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.003 (квартиль Q1, процентиль Material science: Electronic, Optical and Magnetic materials– 92, IF=6.01);

3. Fernandes, P. A., **Shongalova, A.**, da Cunha, A. F., Teixeira, J. P., Leitão, J. P., Cunha, J. M. V., ... & Correia, M. R. Phase selective growth of Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> thin films by chalcogenization of simultaneous sputtered metal precursors //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 797. – С. 1359-1366. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.149 (квартиль Q1, процентиль Mechanical engineering – 93, , IF=6.);

4. N Cifuentes, S Ghosh, **A Shongalova**, MR Correia, PMP Salome, PA Fernandes, S Ranjbar, S Garud, B Vermang, GM Ribeiro, JC Gonzalez, Electronic conduction mechanisms and defects in polycrystalline antimony selenide //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Т. 124. – №. 14. – С. 7677-7682. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00398 (квартиль Q2, процентиль Physical and theoretical chemistry – 81, IF=4.1)

Халықаралық конференция аясында жарияланған ғылыми мақала:

5. **A Shongalova**, M Aitzhanov, S Zhantuarov, K Urazov, P Fernandes, N. Tokmoldin, M.R. Correia, Shongalova A. et al. Comparison of antimony selenide thin films obtained by electrochemical deposition and selenization of a metal precursor //Materials Today: Proceedings. – 2020. – Т. 25. – С. 77-82. doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.291 (квартиль General Materials Science – 38)

ҚР ҒЖБМ ғылым және жоғары білім саласында сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған басылымдағы ғылыми мақала:

6. **A Shongalova**, D Muratov, B Rakhmetov, K Aimaganbetov, S Zhantuarov, Shongalova A. et al. On thermal stability of antimony thin films for solar cells applications //Вестник. Серия Физическая (ВКФ). – 2019. – Т. 68. – №. 1. – С. 47-51. doi: 10.26577/rсрh-2019-1-1093