

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему
«Перспективные методы синтеза и исследование тонкопленочных халькогенидных материалов»,
предоставленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D074000 - «Наноматериалы и нанотехнологии»
Шонғаловой Айгүл Қабылқызы

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является синтез и исследование структурных, оптических и электрических характеристик тонких пленок халькогенидов селенида сурьмы и тройного соединения медь-сурьма-сера.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработать метод получения тонких пленок селенида сурьмы (Sb_2Se_3) и тройного соединения медь-сурьма-сера ($Cu_xSb_yS_z$)
- изучить механизм формирования фазового состава в системах Cu-Sb-S в процессе магнетронного распыления металлических прекурсоров сурьма-медь с дальнейшей сульфуризацией;
- провести композиционный, морфологический и структурный анализ, идентификацию фаз, а также исследовать оптические и электрические свойства пленок селенида сурьмы и тройного соединения медь-сурьма-сера.

Методы исследования. При реализации поставленных задач использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света, сканирующая электронная микроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия, оптическая спектроскопия поглощения/пропускания, четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления, эффект Холла.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

1. Корректировка соотношения Cu:Sb в пределах 1,77-1,88 в прекурсорах, полученных методом магнетронного распыления, и их последующая сульфуризация при температурах 140°C и 180°C приводят к формированию тройных фаз $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ и Cu_3SbS_4 .

2. Появление характерного пика вблизи 250 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света пленок Sb_2Se_3 обусловлено локальным окислением сурьмы при снятии спектра, вследствие повышенной плотности мощности используемого лазера.

3. Транспорт носителей заряда в пленках Sb_2Se_3 в низкотемпературном режиме осуществляется посредством прыжкового механизма проводимости, характеризующегося энергией активации ~25 мэВ.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы. Актуальным вопросом в области высокоэффективных нано- и микрогабаритных полупроводниковых оптоэлектронных устройств является

поиск новых материалов, понижающие себестоимость и повышающие функциональности технологических решений. В последнее время все больше интереса среди ученых вызывают соединения на основе халькогенидов селенида сурьмы и тройных соединения меди-сурьмы-серы. Данные материалы находят применение в различных отраслях оптоэлектроники благодаря своим структурным, оптическим и электронным свойствам. Несмотря на наличие разнообразных методов синтеза пленок селенида и меди-сульфида сурьмы, включая осаждение из жидкой фазы, большинство из них имеют недостатки, проявляющиеся в низком качестве исходных пленок. Одним из методов, позволяющих получить качественную структуру с желаемыми полупроводниковыми свойствами, является термическое осаждение в вакууме. В основе данного метода лежит испарение порошков исходных химических элементов или их соединений при температурах 500-600°C. Однако, для удовлетворения требований не только к качеству тонких пленок, но и к их промышленной адаптации целесообразно применять широкодоступные технологии, позволяющие осуществлять производство в промышленных масштабах. Одними из распространённых и часто применяемых промышленных способов синтеза тонкопленочных материалов являются магнетронное распыление и химическое осаждение из паровой фазы.

Подтверждение качества тонких пленок халькогенидных материалов осуществляется на основе исследования их фазовой структуры. При этом особенно важным является применение неинвазивных методов, не вызывающих изменения внутренней структуры образцов в ходе эксперимента. Одним из перспективных методов неинвазивного структурного анализа является рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света). Ее применение позволяет быстро и без дополнительных операций по подготовке образцов получить информацию о поверхностных фазах пленок. Одной из малоизученных и актуальных проблем спектроскопии комбинационного рассеяния света, применительно к тонким пленкам селенида сурьмы, является корректная интерпретация тех или иных колебательных мод. К тому же кристаллические свойства получаемого материала влияет на электрические свойства. Измерения эффекта Холла и удельного сопротивления в зависимости от температуры дают ценную информацию о механизмах проводимости и таких параметрах, как плотность носителей заряда, подвижность и энергия ионизации мелких дефектов. Исследования электропроводности и дефектов данных соединения остаются также актуальными на сегодняшний день.

Таким образом, важным для практического применения является возможность синтеза тонких пленок халькогенидных материалов широкодоступными способами. Перспективным подходом в этом направлении является разработка методов магнетронного распыления и химического осаждения из паровой фазы, не требующих больших энергозатрат и позволяющих управлять процессом синтеза для получения материалов с заданными свойствами. Кроме того, большой интерес, с научной точки зрения, вызывает идентификация колебательных мод молекул

халькогенидных материалов и исследования направленные на изучение электрических свойств для последующего анализа синтезированных пленок.

Описание основных результатов исследования.

В настоящей диссертации представлены разработанные в ходе исследований методы синтеза перспективных тонкопленочных материалов на основе селенида сурьмы и тройных соединения медь-сурьма-сера для полупроводниковой оптоэлектроники, а также результаты исследования их структурных и оптических свойств. Данные соединения имеют потенциал применения в солнечной фотоэнергетике вследствие относительной простоты и низкой температуры их получения, доступности исходных материалов в природе, а также благоприятных оптических свойств.

Представлен двухступенчатый метод селективного синтеза тонкой пленки $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ и Cu_3SbS_4 путем изменения площади прекурсоров и процесса сульфуризации. Металлические прекурсоры осаждались одновременно методом ВЧ-магнетронного распыления с использованием мишени, состоящей из сегментов Cu и основания Sb. Контролируя температуру испарения серы во время процесса сульфуризации/отжига, были получены две различные кристаллические фазы. Идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния. При температуре испарения серы $140\text{ }^\circ\text{C}$ выделяющейся кристаллической фазой является тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ с кубической структурой. При испарении серы при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ основной фазой является фаматинит Cu_3SbS_4 с тетрагональной структурой. Оптический анализ позволил оценить энергии запрещенной зоны, которые составляли $1,47\text{ эВ}$ и $0,89\text{ эВ}$ для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$ и Cu_3SbS_4 , соответственно. При этом обе фазы характеризуются прямыми разрешенными переходами. Измерение ФЛ демонстрирует широкий пик с центром около $0,83\text{ эВ}$ для образца, полученного при $180\text{ }^\circ\text{C}$. Для образца, синтезированного при $140\text{ }^\circ\text{C}$, сигнал ФЛ не обнаружен.

Кроме того, было показано, что процесс высокочастотного магнетронного распыления с последующей селенизацией подходит для выращивания пленок Sb_2Se_3 с качественной кристаллической структурой и оптоэлектронными свойствами. Размеры зерен пленок-прекурсоров селен-сурьма не превышают 80 нм . Некоторые композиционные и морфологические различия наблюдаются при сравнении пленок, выращенных на подложках из стекла, стекла/Mo и Si. Образцы на кремнии имеют составы, близкие к стехиометрическому, и более регулярные зерна при повышении температуры селенизации. Как и ожидалось, при увеличении температуры селенизации наблюдается общее увеличение размера зерен для всех подложек. Площадь большинства мелких зерен остаются в нанометровом диапазоне. Результаты рентгеновской спектроскопии показывают, что при данном методе роста столбчатая ориентация не наблюдается. Методом комбинационного рассеяния света обнаружено локализованное присутствие ромбоэдрического и аморфного Se, что согласуется с измерениями ЭДС и свидетельствует о конденсации Se во время охлаждения после процесса селенизации.

Оптические измерения, проведенные на образцах с подложками Si, позволили определить ширину запрещенной зоны с прямым оптическим переходом, близкую к 1,06 эВ для используемых температур селенизации. Фотолюминесценция, выполненная на тех же образцах, демонстрирует доминирующую широкую полосу при $\sim 0,85$ эВ для образцов, селенизированных при 300 °С и 350 °С, и более резкий и интенсивный пик, близкий к 0,75 эВ, для образца, селенизированного при 400 °С. Интенсивный пик с энергией, близкой к значению запрещенной зоны, является важной особенностью материалов для применения в солнечных элементах. Однако электрические характеристики образцов, выращенных на подложках из стекла, демонстрируют относительно низкие концентрации свободных дырок и низкую подвижность. Исследование показывает, что в низкотемпературном режиме электронный транспорт происходит за счет прыжков по ближайшим соседям.

В рамках настоящей работы в полученных образцах Sb_2Se_3 был идентифицирован пик комбинационного рассеяния при 250 см^{-1} . Было обнаружено, что пик принадлежит фазе оксида сурьмы, которая возникает вследствие окисления при использовании лазера высокой плотности. Установлены режимы снятия спектра для образцов селенида сурьмы во избежание испарения Se, где основным требованием является низкая плотность мощности лазера $\sim 170\text{ МВт/м}^2$. Кроме того, установлено, что спектроскопические измерения методом комбинационного рассеяния света с высокой мощностью лазера необходимо проводить с данными образцами в вакууме для того, чтобы избежать окисления. Одним из важных результатов работы является наблюдение и определение пределов стабильности соединения Sb_2Se_3 : высокоэнергетические условия, такие как повышенная мощность возбуждающего лазера или температура образца легко приводят к образованию фазы Sb_2O_3 , поэтому этот факт необходимо учитывать в процессе синтеза соединений.

Дополнительно к методу ВЧ-магнетронного распыления образцы Sb_2Se_3 были синтезированы двумя простыми и недорогими методами электрохимического осаждения и селенизации прекурсора металла. Были исследованы пленки с толщинами 60-300 нм. Для электроосажденного образца, отожженного при 270 °С, определена эффективная оптическая ширина запрещенной зоны 1,27 эВ с использованием приближения сигмоидального поглощения. При этом для образца, селенизированного при 350 °С, на основании анализа графика Таука определена ширина запрещенной зоны 1,12 эВ с прямым оптическим переходом. В пленке, селенизированной при 350 °С, обнаружено присутствие кубической фазы Sb_2O_3 , что связано с осаждением внутри реактора во время охлаждения непрореагировавших частиц сурьмы, которые при контакте с воздухом могут реагировать с кислородом быстрее, чем с селеном. Рентгеноструктурный анализ демонстрирует преимущественный рост кристаллитов в вертикальном направлении в образце, селенизированном уже при 270 °С. Таким образом, результаты рентгеновской дифракции указывают на возможность

предпочтительных модификаций роста в определенных направлениях, которые зависят от метода роста и температуры отжига.

Обоснование новизны и важности полученных результатов.

1. Впервые исследованы условия формирования тройных фаз $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и Cu_3SbS_4 при синтезе методом ВЧ магнетронного распыления металлических прекурсоров с последующей сульфуризацией при температурах 140 °С и 180 °С;

2. Впервые для пленок селенида сурьмы предложен прыжковый механизм переноса зарядов при низких температурах за счет скачкообразных перемещений электронов по ближайшим соседним акцепторным уровням, характеризующимся энергией активации ~25 мэВ;

3. Предложена новая интерпретация появления пика при 250 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света пленок селенида сурьмы, являющегося следствием локального окисления сурьмы при воздействии лазера повышенной плотности мощности.

Соответствие направлениям развития науки или государственными программами. Все исследования, приведенные в данной диссертации были выполнены в рамках следующих программ и проектов: программа целевого финансирования МНВО РК IRN BR05236404 (2018-2020гг.), проекты UID/СТМ/50025/2019 и RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494) в рамках Программы COMPETE 2020 Научно-технического фонда Португалии, проект IF/00133/2015, проект грантового финансирования МНВО РК AP05133651 (2018-2020 гг.), программа Erasmus 2016/17.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей.

Тезисы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных международных, республиканских конференциях и симпозиумах:

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

2. Конференция студентов и молодых ученых Сатпаевские чтения на тему «Научное наследие Шахмардана Есенова» (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. Международном научном конференции студентов и молодых учёных, «Фараби Әлемі» (Алматы, 9-12 апреля 2018 г.);

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

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

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 6 научных работах, в том числе:

Научные статьи, индексируемые базой данных Scopus и WoS:

1. **A. Shongalova**, M.R. Correia, B. Vermang, J.M.V. Cunha, P.M.P. Salomé and P.A. Fernandes, On the identification of Sb_2Se_3 using Raman scattering //MRS communications. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 865-870. doi:10.1557/mrc.2018.94. (квартиль Q3, процентиль *General material 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_2Se_3 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 $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and Cu_3SbS_4 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, , $IF=6.9$);

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, $IF=4.1$)

Научная статья, опубликованная в рамках международной конференции:

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 по категории *General Materials Science* – 38)

Научная статья в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК:

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/rsp-2019-1-1093