Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i2.429

Микроструктура и комбинационное рассеяние света тонких пленок Sb_xSe_y, полученных из отдельных источников Sb и Se при пониженных температурах подложки

Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, Б.А. Эргашев, М. Махмудов, Р. Хуррамов, М. Примматов, Р.Т. Йулдошов*

Физико-технический институт Академии наук Узбекистана, ул. Чингиза Айтматова, 2Б, 100084, Ташкент, Узбекистан

Получена 26.05.2023, revised 21.06.2023

*Corresponding author: e-mail ruhiddin@yahoo.com,Phone: +998 90 316 06 98

Методом химического молекулярно-пучкового осаждения получены пленки Sb_2Se_3 при температуре подложки 400℃. Рентгеноструктурный анализ проводили на пленках различных составов, на рентгенограммах наблюдаются дифракционные пики, принадлежащие орторомбической фазе Sb_2Se_3. Полученные рентгенограммы хорошо согласуются со стандартной картиной, что свидетельствует о хорошей кристалличности пленок, при этом никаких других фаз обнаружено не было. Пленки Sb_xSe_y имели компактную морфологию поверхности. Размеры кристаллов пленок Sb_xSe_y, состоящих из стержней, находятся в пределах 0.5–8 микрон. Средние диаметры и длина стержней Sb_xSe_y, осажденных при соотношениях Sb/Se 0.66/0.7, были примерно одинаковыми и составили 0.5–1 и 1÷4 мкм соответственно. Спектры комбинационного рассеяния имеют пики при 80, 100, 126, 145, 153, 190, 211, 237 и 441 $см^{-1}$. У образцов пленок с соотношением Sb/Se ≈0.52, 0.67, 0.7 и 0.76 наблюдаются сильные пики при 190 и 211 $см^{-1}$ и слабые пики при 100, 150, 365 $см^{-1}$, которые соответствуют Sb-Sb и Sb_2O_3.

Ключевые слова: Sb_2Se_3 (селенид сурьмы), температура подложки, морфологические свойства, стехиометрический состав.

Sb_2Se_3 films were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBE) at a substrate temperature of 400℃. The X-ray patterns show diffraction peaks belonging to the orthorhombic phase of Sb_2Se_3. The obtained X-ray diffraction patterns are in good agreement with the standard picture, which indicates a good crystallinity of the films, while no other phases were detected. Surface of the Sb_xSe_y films had a compact morphology. The sizes of crystals of Sb_xSe_y films, consisting of rods, were in the range of 0.5÷8 microns. The average diameters and lengths of the Sb_xSe_y rods deposited at Sb/Se with ratios of 0.66 and 0.7 were approximately the same at 0.5–1 and 1–4 μm, respectively. The Raman spectra have peaks at about 80, 100, 126, 145, 153, 190, 211, 237 and 441 cm^{-1}. For film samples with Sb/Se≈0.52, 0.67, 0.7 and 0.76, strong peaks are observed at 190 and 211 cm^{-1} corresponding to Sb-Se bonds, and weak peaks at 100, 150, 365 cm^{-1} associated with Sb-Sb and Sb_2O_3 bonds.

Keywords: Sb_2Se_3 (antimony selen), temperature substrate, morphological properties, stoichiometric composition.

I. Введение

В настоящее время исследователи во всём мире уделяют особое внимание применению

халькогенидных бинарных соединений Sb_2Se_3, Sb_2S_3 и твердых растворов $Sb_2(S_x, Se_{1-x})_3$ на их основе (химическая формула Sb_2X_3) в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов [1].

Это обусловлено тем, что физические свойства (*p*-тип проводимости, запрещенная зона E_g=1.1–1.8 эВ, высокий коэффициент поглощения $\sigma>10^5$ см$^{-1}$ в видимой области солнечного излучения, низкая температура плавления (для Sb_2Se_3 823 К, для Sb_2S_3 885 К) и высокое парциальное давление этих материалов очень близки к свойствам $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ [2]. Кроме того, элементы, входящие в эти материалы, имеют относительно низкую стоимость, стабильность при внешних воздействиях и нетоксичность [3]. Это даёт возможность изготовлять экологически чистые и эффективные солнечные модули, а также открывает пути их широкого изготовления в промышленном масштабе.

В данной работе изучены морфологические и структурные свойства пленок Sb_xSe_y, полученных методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) от отдельных источников элементов сурьмы (Sb) и селена (Se) при температуре подложки 400°C.

II. Эксперимент

Процессы синтеза пленок Sb_2Se_3 методом ХМПО подробно описаны в работе [4]. В качестве исходного материала были использованы материалы Sb и Se полупроводниковой чистоты (99,999%), которые испаряли в потоке водорода при атмосферном давлении. Температурный интервал испарения материалов Sb и Se для выращивания пленок находился в пределах 900°C для Sb, для Se 380–470°C, температура подложки поддерживалась при 400°C. Для получения пленок Sb_2Se_3 стехиометрического состава изменяли парциальное давление Se в паровой фазе в процессе роста.

Размеры образцов – 2.0×2.0 см^2. Скорость роста составила 0.1–1 Å/сек при потоке водорода W_{H2}=20 см^3/мин.

Морфологические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EVO MA 10, а составы пленок определяли с помощью энергодисперсионного элементного анализатора марки EDX (Oxford Instrument) – AztecEnergyAdvanced X-act SDD. Кристаллическую структуру и фазовый состав материалов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра «Panalytical Empyrean» на излучении CuKα (λ = 1.5418 Å) с измерением 2θ в диапазоне от 20° до 80° и шагом 0.01°. Анализ фазового состава проводили с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

III. Результаты

III.1. Структурные свойства пленок Sb_2Se_3.

Рентгеноструктурный анализ проводили на пленках различных составов, осажденных при температуре подложки 400°C, для установления фазового состава и определения преимущественной ориентации слоев Sb_xSe_y.

Как показано на рис. 1, все дифракционные пики принадлежат орторомбической фазе Sb_2Se_3 (согласно JCPDS 15–0861). С увеличением содержания Sb в пленках наблюдалось уменьшение интенсивности пиков в Sb_xSe_y соответствующих ориентации [221]. В частности, интенсивность пика с преимущественной ориентацией [061] уменьшается до минимума. Полученные рентгенограммы хорошо согласуются со стандартной базой, что свидетельствует о хорошей кристалличности пленок, при этом никаких других фаз не обнаружено. Практически не наблюдается заметного изменения текстуры различных соотношений Sb/Se. Известно, что пленки Sb_2Se_3 состоят из одномерных кристаллитов, уложенных вдоль направления [001] за счет ковалентных связей Sb-Se, а кристалиты $(Sb_4Se_6)n$ сочетаются вместе ван-дер-ваальсовыми силами.

Для анализа изменения текстуры были выбраны линии, имеющие наибольшую интенсивность: [020], [120], [130], [230], [211], [221], [301], [240], [141], [061]. Зерна (hk1)-ориентации, состоящие из кристалитов $(Sb_4Se_6)n$, имеют определенный угол перпендикулярно с подложкой, обладающей наилучшей способностью переноса носителей заряда [5]. Можно представить, что перенос носителей в направлении предпочтительной ориентации [221] будет легче, чем в направлении ориентации [120].

Кроме того, зерна с преимущественной ориентацией состоят из плоскостей (hk1). Это указывает, что пленки с зернами предпочтительной ориентации [hk1] будут иметь меньший разрыв ковалентных связей. Другими словами, границы зерен предпочтительной ориентации

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

[hk1] могут иметь меньшую поверхностную энергию и меньше оборванных связей и очень полезны для уменьшения рекомбинации на границе раздела и переносных потерь поглотителя [6]. Пленка Sb_2Se_3, [*hk*1]-ориентированная (вертикально ориентированная), выгоднее для эффективного переноса носителей заряда, чем пленка [*hk*0] ориентированного соединения Sb_2Se_3. Управление ориентацией тонкой пленки остается основным препятствием для дальнейшего повышения эффективности солнечных элементов на основе Sb_2Se_3.

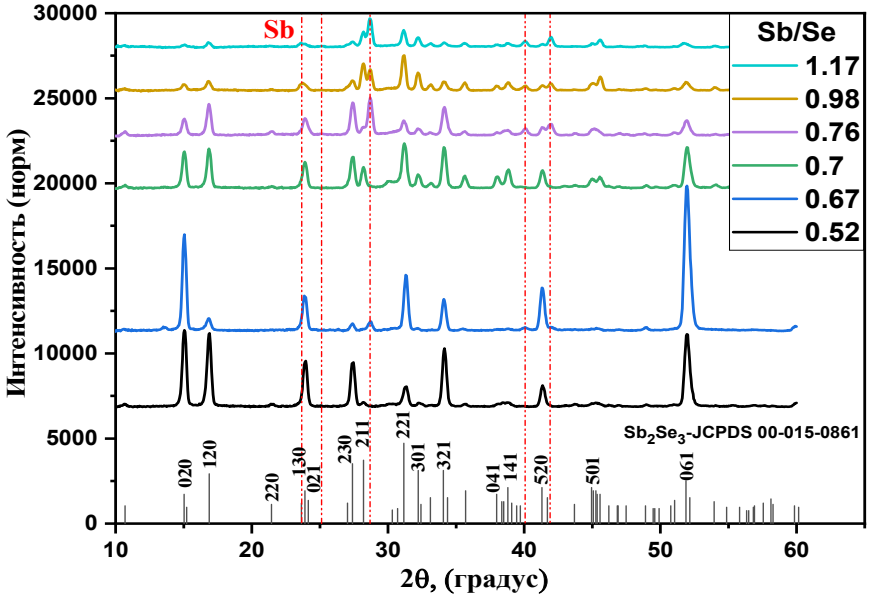


Рисунок 1. Рентгенограммы пленок Sb_xSe_y различного состава, полученные при $T_{подл}$=400°C.

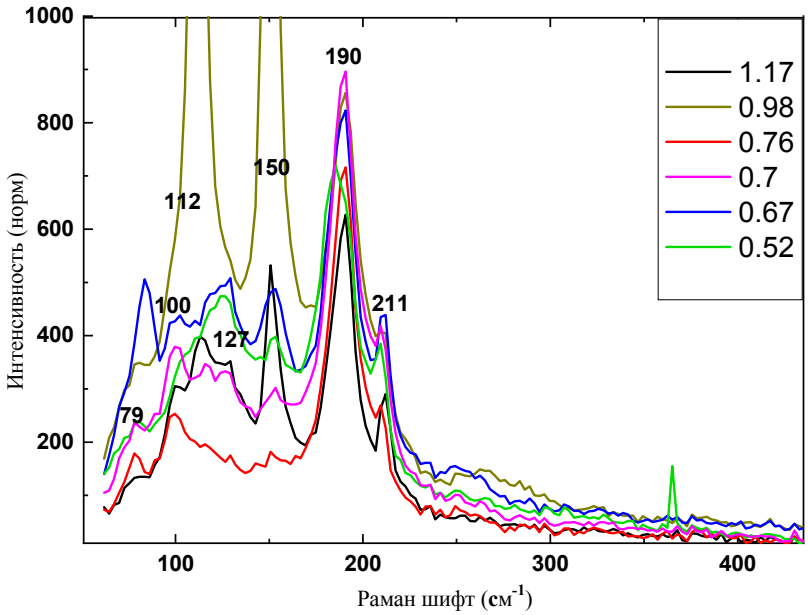


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния образцов Sb_xSe_y, осажденных при различных соотношениях Sb/Se.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Кроме того, теоретические расчеты показали, что поверхности, такие как поверхность (hk0), соответствующая плоскостям [110] и [120], имеют меньшую энергию образования, чем другие поверхности, поскольку плоскости [hk1] заканчиваются поверхностями при отсутствии оборванных связей.

В результате эти предпочтительные ориентации оказались полезными для разработки высокоэффективных солнечных элементов на основе Sb_2Se_3 из-за меньшей рекомбинации и улучшенного переноса носителей заряда, благодаря мягким границам зерен и лучшей способности переноса носителей. Таким образом, пленки Sb_2Se_3 обладают сильной анизотропией. Эта уникальная тенденция, по-видимому, связана с анизотропными свойствами одномерной кристаллической структуры Sb_2Se_3 [7].

Для получения более подробной информации о структуре тонких пленок Sb_xSe_y, осажденных при различных соотношениях Sb/Se, выполнены измерения комбинационного рассеяния (рис. 2). Как видно, спектры комбинационного рассеяния имеют пики примерно при 80, 100, 126, 145 , 153, 190, 211, 237 и 441 $см^{-1}$. Для образцов тонких пленок с соотношением Sb/Se ≈0.52, 0.67, 0.7 и 0.76 наблюдаются сильные пики при 190 и 211 $см^{-1}$, и слабые пики при 100, 150, 365 $см^{-1}$, соответствующие Sb-Sb и Sb_2O_3. В тонких пленках, где соотношение Sb/Se ≈0.98 и 1.17, слабые вторичные пики Sb-Sb сменяются сильными пиками.

III.2. Морфологические свойства пленок Sb_2Se_3

Морфологию поверхности пленок Sb_2Se_3 исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 3.1 и 3.2 представлена морфология поверхности тонких пленок Sb_xSe_y различного состава, осажденных из отдельных источников Sb и Se при температуре подложки 400°C. Все тонкие пленки Sb_xSe_y имеют компактную морфологию поверхности. Размеры кристаллов пленок Sb_xSe_y, состоящих из стержней, находились в пределах 0.5–8 микрон. Средние диаметры и длины стержней Sb_xSe_y, осажденных при соотношении Sb/Se 0.66 и 0.7, были примерно одинаковыми и составили соответственно 0.5–1 и 1–4 мкм. При соотношении Sb/Se ≈0.52 длина стержней меняется от 1 до 10 мкм, и большинство из них параллельны подложке. При соотношениях Sb/Se ≈0.76 и ≈0.98 упорядоченное расположение стержней на основании нарушалось, т.е. доли стержней, растущих параллельно и перпендикулярно основанию, почти равны. В тонких пленках Sb_xSe_y, полученных при соотношении 1.17, размер зерен уменьшился. По мере приближения соотношения Sb/Se к стехиометрическому составу, длинные стержни превращаются в более короткие и гладкие зерна.

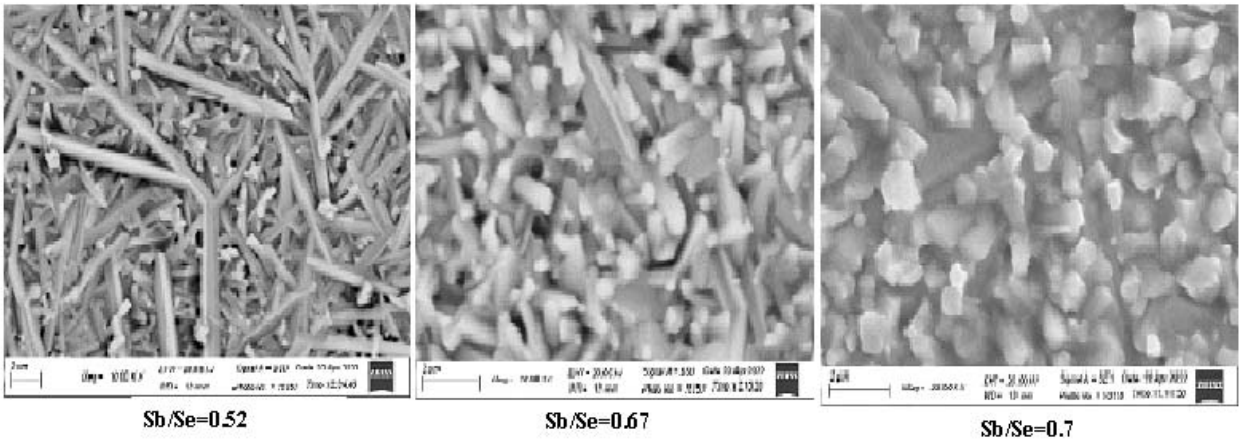


Рисунок 3.1. Морфология поверхности тонких пленок Sb_xSe_y, синтезированных при температуре подложки 400ºC с различным соотношением Sb/Se, полученная на сканирующем электронном микроскоп**е.**

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

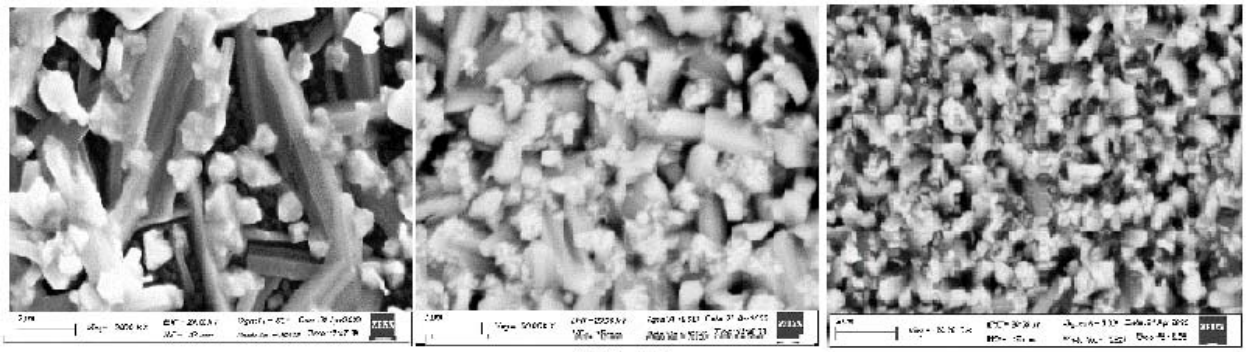


Рисунок 3.2. Морфология поверхности тонких пленок Sb_xSe_y, синтезированных при температуре подложки 400ºС с различным соотношением Sb/Se, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

III. Заключение

Полученные рентгенограммы хорошо согласуются со стандартной базой, что свидетельствует о хорошей кристалличности пленок, при этом никаких других фаз не обнаружено. Пленки Sb_2Se_3 состоят из одномерных кристалитов, уложенных вдоль направления [001] за счет ковалентных связей Sb-Se, а кристалиты $(Sb_4Se_6)_n$ связаны вместе ван-дер-ваальсовыми силами.

Результаты показывают, что микроструктура тонких пленок Sb_2Se_3 в основном определяется конкурирующим латеральным и вертикальным ростом лент $[Sb_4Se_6]_n$. По мере того, как пропорция латерального роста лент $[Sb_4Se_6]_n$ становится более значительной, тонкая пленка приобретает более плоскую поверхность и более плотную микроструктуру, но способность к вертикальному транспорту носителей соответственно снижается. Напротив, когда в лентах $[Sb_4Se_6]_n$ преобладает вертикальная мода роста, тонкие пленки Sb_2Se_3 имеют тенденцию к образованию организованной структуры наностержней. Эта конструкция имеет отличные возможности вертикальной транспортировки;

Спектры комбинационного рассеяния имеют пики примерно при 80, 100, 126, 145, 153, 190, 211, 237 и 441 $см^{-1}$. Для образцов тонких пленок с соотношением Sb/Se ≈0.52, 0.67, 0.7 и 0.76 наблюдаются сильные пики при 190 и 211 $см^{-1}$ и слабые пики при 100, 150, 365 $см^{-1}$, соответствующие связям Sb-Sb и Sb_2O_3.

Снимки SEM изображений показывают, что пленки Sb_xSe_y (Sb/Se≈06–07), осажденные из отдельных источников Sb и Se при температуре подложки 400°C, имеют компактную морфологию, а размеры кристаллов составляют 0.5–1 и 1–4 мкм соответственно

Полученные результаты в дальнейшем позволят получать тонкие пленки заданного состава и структуры для обеспечения максимальной эффективности солнечных элементов на их основе.

Метаданные

Microstructure and Raman scattering of light of thin Sb_xSe_y films produced from individual Sb and Se sources at low substrate temperatures

T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, B.A. Ergashev, M. Makhmudov, R. Khurramov. M. Primmatov, R.T. Yuldoshov

[1]Physical-Technical Institute, Uzbekistan Academy of Sciences, Chingiz Aytmatov str. 2B, 100084 Tashkent, Uzbekistan

Sb_2Se_3 films were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBE) at a substrate temperature of 400°C. The X-ray patterns show diffraction peaks belonging to the orthorhombic phase of Sb_2Se_3. The obtained X-ray diffraction patterns are in good agreement with the standard picture, which indicates a good crystallinity of the films, while no other phases were detected. Surface of the Sb_xSe_y films had a compact morphology. The sizes of crystals of Sb_xSe_y films, consisting of rods, were in the range of 0.5÷8 microns. The average diameters and lengths of the Sb_xSe_y rods deposited at Sb/Se with ratios of 0.66 and 0.7 were approximately the same at 0.5–1 and 1–4 μm, respectively. The Raman spectra have peaks at about 80, 100, 126, 145, 153, 190, 211, 237 and

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

441 cm^{-1}. For film samples with Sb/Se ≈ 0.52, 0.67, 0.7 and 0.76, strong peaks are observed at 190 and 211 cm^{-1} corresponding to Sb-Se bonds, and weak peaks at 100, 150, 365 cm^{-1} associated with Sb-Sb and Sb_2O_3 bonds.

Keywords: Sb_2Se_3 (antimony selen), temperature substrate, morphological properties, stoichiometric composition.

Литература (References)

[1] Xiaomin Wang, Rongfeng Tang, Chunyan Wu. Journal of Energy Chemistry **27**, 713-721 (2018).
[2] Takuya Kato. Japanese Journal of Applied Physics **56**, (2017).
[3] Abdurashid Mavlonov, Takhir Razykov, Fazal Raziq, Jiantuo Gana, Jakapan Chantana, Yu. Kawano, Takahito Nishimura, Haoming Wei, Andriy Zakutayev, Takashi Minemoto , Xiaotao Zu, Sean Lig, Liang Qiao. Solar Energy **201**, №1, 227-246 (2020).
[4] T.M. Razykov. Applied Surface Science **48/49**, No.1, 89-92. (1991).
[5] V.L. Deringer, R.P. Stoffel, M. Wuttig, R. Dronskowski. Chem. Sci. **6**, 5255–5262 (2015). DOI: 10.1039/c5sc00825e.
[6] .S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman. J. Mat. Proc. Tech. **123**, 133-145 (2002). DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.

Паст таглик ҳароратида Sb ва Se алоҳида манбаларидан олинган Sb_xSe_y юпқа қатламларининг микро тузилилиши ва Раман нурлари тарқалиш спектри

Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, Б.А. Эргашев, М. Махмудов, Р. Хуррамов, М. Примматов Р.Т. Йулдошов

Ўзбекистон Фанлар Академияси Физика-техника институти, Чингиз Айтматов кўч., 2Б, 100084, Тошкент, Ўзбекистон

Sb_2Se_3 юпқа қатламлари 400℃ ҳароратида кимёвий молекулалар дасталаридан олиш (КМДО) йўли билан олинган. Рентген нурлари Sb_2Se_3 нинг орторомбик фазасига тегишли диффракция чўққиларини кўрсатди. Олинган рентген нурлари диффракция расмлари стандартга мос келади, бу юпқа қатламларнинг яхши кристаллилигини кўрсатади. Юза морфология Sb_2Se_3 юпқа қатламлари зич сирт морфологиясига эга. Нанородлардан ташкил топган Sb_xSe_y юпқа қатламлари кристалларининг ўлчамлари 0.5–8 микрон оралиғида. Sb/Se ≈0.66 ва 0.7 нисбатларида ўстирилган Sb_xSe_y нанородларининг ўртача диаметри ва узунлиги мос равишда 0.5–1 ва 1–4 мкм. Раман спектрларининг чўққилари тахминан 80, 100, 126, 145, 153, 190, 211, 237 ва 441 $см^{-1}$ га тенг. Sb/Se ≈0.52, 0.67, 0.7 ва 0.76 бўлган юпқа қатлам намуналари учун Sb-Se боғланишларига 190 ва 211 $см^{-1}$ да кучли чўққилар мос келадиган, 100, 150, 365 $см^{-1}$ да эса кучсиз чўққилар кузатилади.

Калит сўзлар: Sb_2Se_3 (Сурма селен), таглик ҳарорати, морфологик хоссалар, стехиометрик таркиб.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.