

На правах рукописи

ТЕТЕРИНА ГАЛИНА ДМИТРИЕВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ ХАЛЬКОГЕНОСОДЕРЖАЩИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ НАНО-
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТИВНОГО
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

26 ОКТ 2016

Автор



Москва 2016

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Несволин Владимир Николаевич,
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
г. Москва
- Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Фоминский Вячеслав Юрьевич,
Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ», г. Москва
- Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шерченков Алексей Анатольевич,
Национальный исследовательский университет
«МИЭТ», г. Москва
- кандидат физико-математических наук,
Гойхман Александр Юрьевич,
Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
г. Калининград
- Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита диссертации состоится «30» ноября 2016 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.130.04 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу:
115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «12» октября 2016 года.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Халькогеносодержащие тонкопленочные структуры, в частности, материалы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) и дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), являются в настоящее время объектом интенсивных и всесторонних исследований, так как они обладают рядом уникальных свойств. Особенно актуальными оказываются оптические, электрофизические и электрохимические свойства, которые позволяют прогнозировать высокую эффективность применения таких материалов при создании тонкопленочных фотовольтаических структур и катализаторов. Особенности электронных свойств и характеристики энергетических зон указывают на возможность создания на основе этих материалов фотокатализаторов, в которых CZTS обеспечивает превращение световой энергии в электрическую, а в ДПМ эта энергия расходуется на получение водорода при разложении воды.

Уникальные свойства материалов CZTS и ДПМ проявляются при строгом выполнении ряда требований к их морфологии, структуре и химическому составу. В настоящее время для реализации требуемых структурно-фазовых характеристик материалов CZTS и ДПМ широко используются методы химического синтеза, не всегда отвечающие требованиям экологической чистоты и безопасности. Представляется важной разработка физических методов получения материалов CZTS и ДПМ, использующих общие технологические приемы и обеспечивающих гибкое управление режимами получения отдельных слоев CZTS и ДПМ, а также их комбинаций.

Метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) является во многом универсальным методом получения многокомпонентных тонкопленочных материалов, однако применимость этого метода для создания халькогеносодержащих материалов, особенно CZTS и ДПМ, с заданными структурно-фазовыми характеристиками исследована слабо.

Целью настоящей работы явилась разработка процессов реактивного импульсного лазерного осаждения (РИЛО) для формирования халькогеносодержащих тонких пленок с требуемыми структурно-фазовыми характеристиками, обеспечивающими высокие функциональные свойства в светопоглощающих и электрокаталитических слоях.

В качестве объекта исследования были выбраны химические соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и WSe_2 , потенциально объединяемые в фотокатализатор получения водорода из воды.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

1. Разработаны процессы РИЛО и определены режимы термической постобработки, обеспечивающие формирование тонкопленочных слоев CZTS с требуемым химическим составом и структурным состоянием.
2. Исследованы корреляционные зависимости структурно-фазового состояния слоев CZTS и их оптических свойств.
3. Разработаны процессы РИЛО получения тонкопленочных слоев WSe_x с заданным химическим составом, выявлена возможность дополнительного легирования этих слоев кислородом.
4. Исследованы структурные изменения пленок W-Se-O при термическом отжиге, выявлены условия формирования гибридных нанопластинчатых слоев WSe_2/WO_3 и исследованы их каталитические свойства в электрохимическом процессе получения водорода из кислотного раствора.

Научная новизна

1. Впервые разработан и реализован способ получения тонкопленочных слоев Cu_2ZnSnS_4 методом РИЛО из металлических мишеней (Cu и сплав Zn-Sn) в атмосфере H_2S , позволяющий регулировать насыщение пленок серой.
2. Впервые измерены энергии связи компонентов в объеме стехиометрических пленок CZTS; получены новые данные об эволюции структурных, морфологических и оптических свойств тонких пленок CZTS в зависимости от режимов отжига; получены новые данные об условиях формирования фазы SnS при термической постобработке пленок CZTS.
3. Впервые обнаружен эффект сульфидирования мишени Cu при РИЛО в H_2S в условиях низкой плотности энергии импульсного лазерного облучения мишени.
4. Впервые выявлены механизмы формирования химического состава пленок W-Se и W-Se-O при реализации импульсного лазерного осаждения в инертном газе (Ar) и в смеси инертного и реактивного (Ar+O₂) газов; впервые обнаружены и реализованы условия формирования нанокристаллической структуры, состоящей из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_3 и проявляющей высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода из кислотного раствора.

Практическая и теоретическая значимость

Разработанное экспериментальное оборудование позволяет всесторонне исследовать закономерности введения S и Se в тонкие пленки халькогеносодержащих материалов при реализации РИЛО. Это открывает

широкие возможности в области получения и исследования как CZTS и ДПМ, так и других новых халькогеносодержащих тонкопленочных материалов.

Исследованное влияние режимов импульсного лазерного облучения металлических мишеней в реактивной газовой среде (H_2S) на процессы модифицирования (сульфидирования) мишени, формирования металлических частиц субмикронных размеров и насыщение осаждаемой пленки атомами халькогена (серы) позволяет решать практические задачи по получению сульфидов меди с заданными свойствами и с изменяющимся по глубине элементным составом.

Полученные зависимости свойств пленок Cu_2ZnSnS_4 от режимов осаждения и отжига имеют важное практическое значение для решения технологических задач по получению таких пленок с улучшенными свойствами. Полученные в работе корреляционные зависимости физических и химических свойств пленок Cu_2ZnSnS_4 от их структурного состояния расширяют теоретическую базу для разработки эффективных солнечных батарей на основе CZTS.

Обнаруженная возможность регулирования химического состава аморфных пленок W-Se-O при РИЛО в смеси инертного и реактивного газов, а также формирование нанокристаллической структуры, состоящей из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_3 и обладающей высокими функциональными свойствами, способствуют разработке и внедрению в экономику эффективных, но дешевых нанокатализаторов получения водорода.

Полученные в работе разработки и результаты могут быть использованы в научных исследованиях в НИЦ «Курчатовский институт», Институте физики металлов УрО РАН, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Институте физики твердого тела РАН, Физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других научных организациях, занимающихся исследованием структуры и свойств конденсированных веществ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные закономерности взаимодействия реактивного газа H_2S с мишенью Cu и осаждаемой металлической пленкой, обуславливающего внедрение атомов халькогена (S) в мишень и пленку, а также формирование грибовидных частиц субмикронных размеров.

2. Разработанная методика формирования пленок Cu_2ZnSnS_4 с требуемыми химическими и структурно-фазовыми характеристиками путем импульсного лазерного облучения металлических мишеней (Cu, сплав ZnSn) в атмосфере сероводорода.

3. Установленные зависимости фазового состава, оптических и структурных характеристик лазерно-осажденных пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ от режимов термической обработки в условиях вакуума и в атмосфере азота.

4. Физическая модель влияния буферного газа на формирование лазерно-осажденных пленок W-Se, подтвержденная результатами, полученными экспериментально.

5. Разработанная методика получения нанопластинчатой структуры WSe_2/WO_3 для эффективного активирования электрохимической реакции выделения водорода, включающая импульсное лазерное осаждение пленок W-Se-O в смеси инертного (Ar) и реактивного (O_2) газов и последующую термообработку.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием современных экспериментальных методов исследований и проверенных математических моделей, детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих формирование свойств тонкопленочных слоев халькогеносодержащих материалов. Результаты, полученные разными методами исследования, а также результаты теоретических расчетов, согласуются между собой и не противоречат результатам, известным из литературных источников.

Личный вклад соискателя

Соискатель лично участвовала в разработке и создании экспериментальной установки для нанесения тонкопленочных слоев халькогеносодержащих материалов методами ИЛО и РИЛО. Проводила полный цикл работ по получению экспериментальных образцов, включающий подготовку вакуумной камеры, мишеней и подложек, осаждение пленок и их отжиг в различных средах.

Соискатель производила все расчеты энергетических и угловых распределений лазерно-иницированного потока атомов W и Se, на основании разработанной в лаборатории модели разлета плазменного факела, а также теоретический анализ процессов «самораспыления» атомов и смещения атомов в пленках при импульсном лазерном осаждении из мишени WSe_2 .

Соискатель лично проводила исследования полученных ею образцов методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов, принимала непосредственное участие в проведении измерений их структурных, химических, морфологических, оптических и электрохимических свойств, производила обработку и анализ результатов всех измерений с построением соответствующих моделей.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах, содержит 70 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы из 124 наименований.

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: научная сессия НИЯУ МИФИ - 2010, 2011, 2012 гг.; 9-я и 11-ая Курчатовская молодежная школа (Москва, Россия, 2011 и 2013 гг.); 56-я научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2013 г.); 5-я Всероссийская молодежная конференция "Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики" в ФИАН (Москва, Россия, 2013 г.); E-MRS Spring Meeting 2012 (Страсбург, Франция, 2012 г.), E-MRS Spring Meeting 2014 (Лилль, Франция, 2014 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 работ в научных журналах и сборниках трудов конференций, в том числе 5 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, из них 4 статьи индексируются системами Scopus и Web of Science.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы разработки и исследования лазерно-иницированных процессов, обеспечивающих формирование халькогеносодержащих материалов CZTS и ДПМ с требуемыми структурно-фазовыми характеристиками, которые необходимы для реализации высоких функциональных свойства в светопоглощающих и каталитических тонкопленочных структурах; сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор литературных источников и анализ состояния исследований физических и химических свойств, а также особенностей формирования тонкопленочных nano-структурированных материалов CZTS и ДПМ в Российской Федерации и за рубежом. Проанализирована потенциальная возможность применения тонкопленочных nano-материалов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и WSe_2 для создания фотокатализатора получения водорода из воды, в котором объединяются фотоактивность CZTS материалов и высокая каталитическая активность ДПМ слоев.

Во второй главе приведено описание разработанных экспериментальных установок для получения тонкопленочных образцов CZTS и ДПМ, позволяющих реализовать импульсное лазерное осаждение из различных мишеней с использованием реактивных и буферных газов, а также обеспечивающих возможность термической постобработки осажденных слоев, необходимой для формирования тонких пленок CZTS и ДПМ с требуемым химическим составом и структурным состоянием. Рассмотрена методика, которая использовалась для измерения энергетических характеристик ионной компоненты импульсной лазерной плазмы, образующейся при облучении мишеней. Представлены результаты измерения энергетического распределения и зарядового состава ионов W и Se в лазерной плазме, рассчитаны скоростные распределения однозарядных ионов, являющихся преобладающей компонентой лазерно-иницированного ионного потока.

Приведено описание основных компонентов созданного экспериментального оборудования, а также дан краткий обзор основных методик анализа структурных, химических, морфологических, фазовых, оптических и электрохимических свойств полученных в работе новых тонкопленочных материалов. Исследования структурных свойств полученных слоев проводились с помощью рентгеновских дифрактометров PANalytical X'Pert Pro MRD и D8 Discover Bruker & Advance ($\text{Cu K}\alpha$), а также спектрометра комбинационного рассеяния (КР) Jobin Yvon U1000 ($\lambda=488,0$ нм, 514,5 нм и 632,8 нм). Для определения оптических свойств использовался оптический спектрофотометр Varian Cary 300 ($\lambda \leq 900$ нм). Морфология пленок исследовалась с применением сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV JEOL. Состав пленок определялся методом резерфордского обратного рассеяния ионов с применением электростатического генератора Ван де Граафа ($E=1,5-2,5$ МэВ).

В третьей главе приведены результаты методического исследования трех способов формирования серосодержащих пленок с применением метода ИЛО. На примере соединения Cu-S исследованы механизмы внедрения серы в металлическую пленку путем ИЛО металла (Cu) в парах серы, формирования многослойной пленки путем чередования ИЛО слоев серы и металла, а также ИЛО металла в реактивном газе – сероводороде.

Установлено, что контролируемое легирование металлической пленки серой и получение воспроизводимых результатов представляет сложно-реализуемую задачу. При использовании паров серы или эрозионного факела из твердотельной S мишени формировались пленки нестехиометрического состава ($\text{Cu/S} \sim 1,2$), содержащие фазы CuS и Cu_2S . Оптические и электрофизические свойства этих пленок определялись многофазным характером структуры и

высокой степенью ее дефектности. Термический отжиг при 500°C позволял повысить однородность состава и снизить степень дефектности, но при этом вызывал изменение состава за счет удаления (улетучивания) серы из пленки.

Импульсное лазерное осаждение меди в реактивной среде – сероводороде – позволяло получать и регулировать состав пленок Cu_xS в диапазоне $(1,0 \pm 0,1) \leq x \leq (2,0 \pm 0,2)$ за счет варьирования давления реактивного газа (рис. 1).

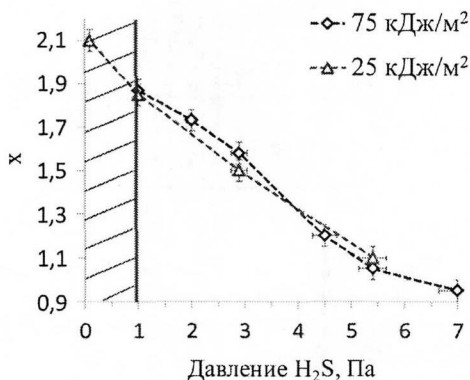


Рис. 1. Влияние давления H_2S в камере осаждения на соотношение $x=Cu/S$ в получаемых тонкопленочных образцах Cu_xS для двух значений плотности энергии лазерных импульсов.

Влияние плотности энергии лазерного импульса при облучении медной мишени на стехиометрию пленок Cu_xS оказалось не сильно выраженным, так как этот состав формировался под влиянием термохимического фактора в реакции взаимодействия осаждаемой меди и молекул сероводорода.

Выяснено, что при использовании реактивного газа физическая и химическая картины процессов формирования пленок Cu_xS усложняются в результате протекания химических процессов на поверхности металлической мишени, а также влияния газа на энергетические характеристики лазерно-иницированного потока атомов металла и серы. При импульсном лазерном воздействии на медную мишень в среде сероводорода протекают процессы, характерные для лазерно-плазменной обработки, которые обуславливают внедрение серы в поверхностный слой мишени (рис. 2).

Максимальная эффективность модификации поверхностного слоя медной мишени достигается при плотности энергии 25 кДж/м² и давлениях сероводорода 2–7 Па.

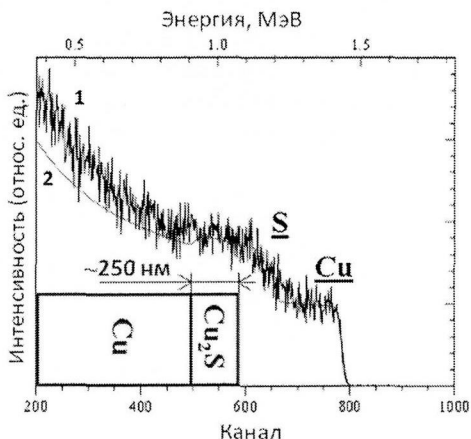


Рис. 2. Спектр РОР для мишени Cu, подвергнутой импульсному лазерному облучению с плотностью энергии 25 кДж/м^2 (спектр 1). Показана структура мишени, использованная для построения теоретического спектра (спектр 2): слой сульфида $\sim 250 \text{ нм}$.

При одновременном повышении плотности энергии лазерного импульса до 75 кДж/м^2 и давления реактивного газа до $\sim 5\text{--}6 \text{ Па}$ реализуются условия эффективного насыщения получаемой пленки атомами серы. Это обусловлено тем, что повышенные значения плотности энергии вызывают химическое активирование газовой среды и ее воздействие на осаждаемую металлическую пленку. Одновременно газ тормозит разлет лазерного факела и понижает энергию осаждаемых атомов и ионов. В результате снижается эффективность процессов преимущественного распыления атомов серы осаждаемыми атомами металла. Оптимальный диапазон давлений H_2S составлял $2\text{--}7 \text{ Па}$. При меньших давлениях при осаждении с плотностью энергии 75 кДж/м^2 формируется неоднородная пленка с включениями Cu субмикронных размеров и грибовидной формы (рис. 3).

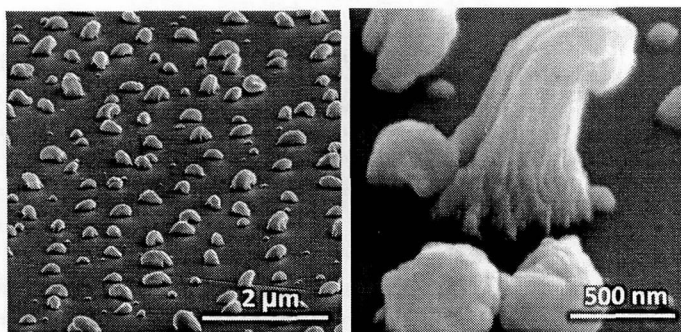


Рис. 3. Электронные изображения поверхности тонкопленочного образца Cu_xS , содержащего частицы меди субмикронных размеров.

В четвертой главе описаны результаты исследований физических свойств тонкопленочных слоев четырехкомпонентного сульфида Cu_2ZnSnS_4 , полученных при использовании метода РИЛО из плазмы металлических мишеней – чистой Cu и сплава $Zn-Sn$ – в атмосфере H_2S при комнатной температуре.

Выявлено, что проведение РИЛО пленок CZTS в атмосфере H_2S при использовании металлических мишеней позволяет реализовать эффективное насыщение пленок серой таким образом, что отношение S/Me достигает или несколько превосходит величину, равную 1.

Установлено, что использование сплавной мишени $Zn-Sn$ вместо отдельных мишеней Zn и Sn может оказывать влияние на энергетические и другие характеристики осаждаемого потока атомов, изменяя структурообразование пленок CZTS. Согласно исследованиям методом рентгеновской дифракции, происходило локальное упорядочение атомной упаковки, характерное для требуемой структуры типа кестерит. Использование же отдельной мишени Sn приводило к формированию полностью аморфной пленки CZTS с включениями металлической фазы Sn .

Оптимизация режимов облучения мишеней Cu и $Zn-Sn$ позволяла получать пленки с требуемым составом Cu_2ZnSnS_4 , а использование мишеней $Zn-Sn$ с различным соотношением Zn/Sn открывало возможность регулирования концентрации этих элементов в пленке.

Оптические свойства тонких пленок CZTS исследовались методом оптической спектрофотометрии, регистрирующим зависимость показателя поглощения α от энергии фотона $h\nu$. На основе этих измерений, путем экстраполяции линейного участка спектра оптического поглощения в

координатах $(ah\nu)^2/h\nu$ (для прямых переходов) или $(ah\nu)^{1/2}/h\nu$ (для непрямых переходов) до пересечения с осью $h\nu$, рассчитывалась ширина запрещенной зоны соответствующего перехода. Установлено, что полученный четырехкомпонентный сульфид является прямозонным полупроводником. При этом в сильно разупорядоченной структуре пленок CZTS наблюдалось влияние стехиометрического состава на оптические свойства. Для $\text{Cu}_{2,00}\text{Zn}_{1,05}\text{Sn}_{0,95}\text{S}_{4,00}$ ширина запрещенной зоны $E_g=1,27$ эВ, а для обогащенных оловом пленок $\text{Cu}_{2,0}\text{Zn}_{0,9}\text{Sn}_{1,1}\text{S}_{4,3}$ $E_g=1,36$ эВ. Увеличение ширины запрещенной зоны во втором случае могло быть вызвано локальным упорядочением структуры пленки. При увеличении дозы бомбардировки тяжелыми атомами Sn может увеличиваться поверхностная плотность участков, на которых реализуется высокое энерговыделение из-за падения атомов Sn. Следствием такого энерговыделения (теплового пика) могла быть перестройка атомной упаковки и ее упорядочение.

Исследовано влияние отжига в вакуумных условиях и в инертной среде при атмосферном давлении на состав, структурные и оптические свойства тонких пленок CZTS. Установлено, что при использовании вакуумного отжига реализация требуемых структурных превращений при сохранении исходного элементного состава CZTS представляет собой сложную технологическую задачу. Для ее выполнения необходимо понизить эффективность процессов десорбции серы и олова, обладающих высокой летучестью, а также подавить процессы зарождения и роста новых нано-фаз, главным образом, различных сульфидов олова.

Требуемую структуру слоев CZTS – кестерит – удалось получить при кратковременном вакуумном отжиге длительностью 3 мин при 450–500°C. Размер кристаллитов составил ~45 нм (рис. 4а). При этом произошло выделение новой фазы SnS, которая, однако, не повлияла в заметной степени на оптические свойства тонкопленочного слоя CZTS. Полученная пленка обладала шириной запрещенной зоны 1,47 эВ (рис. 5а). Это значение близко к характерному значению для объемного CZTS ($E_g=1,5$ эВ).

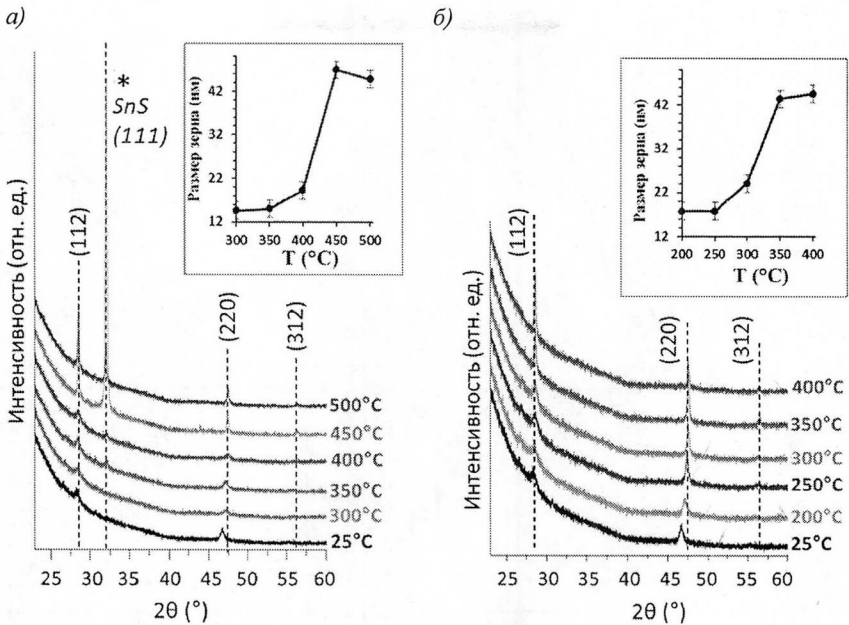


Рис. 4 Рентгеновские дифрактограммы пленок CZTS и оценка размера кристаллитов: а) вакуумный отжиг ($T=300\text{--}500^\circ\text{C}$, $t=3$ мин); б) отжиг в N_2 ($P\sim 10^5$ Па, $T=200\text{--}400^\circ\text{C}$, $t=3$ ч).

Применение отжига пленок CZTS в атмосфере азота при давлении $\sim 10^5$ Па позволяло исключить формирование новых фаз в пленках CZTS. Было установлено, что наиболее оптимальным является долговременный отжиг в азоте длительностью 3 ч при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Такая термическая обработка вызывала формирование требуемой фазы – кестерита с составом Cu_2ZnSnS_4 – без каких-либо вторичных фаз (рис. 4б). Пленки имели поликристаллическую структуру с размером зерна ~ 45 нм. Ширина запрещенной зоны составляла $1,45\text{--}1,49$ эВ (рис. 5б).

В обоих режимах отжиг приводил к релаксации напряжений в пленках, уменьшению числа дефектов и к улучшению оптических свойств пленок: ширина запрещенной зоны изменялась более, чем на 10%, по сравнению с исходными образцами, приближаясь к значению E_g для объемного материала CZTS.

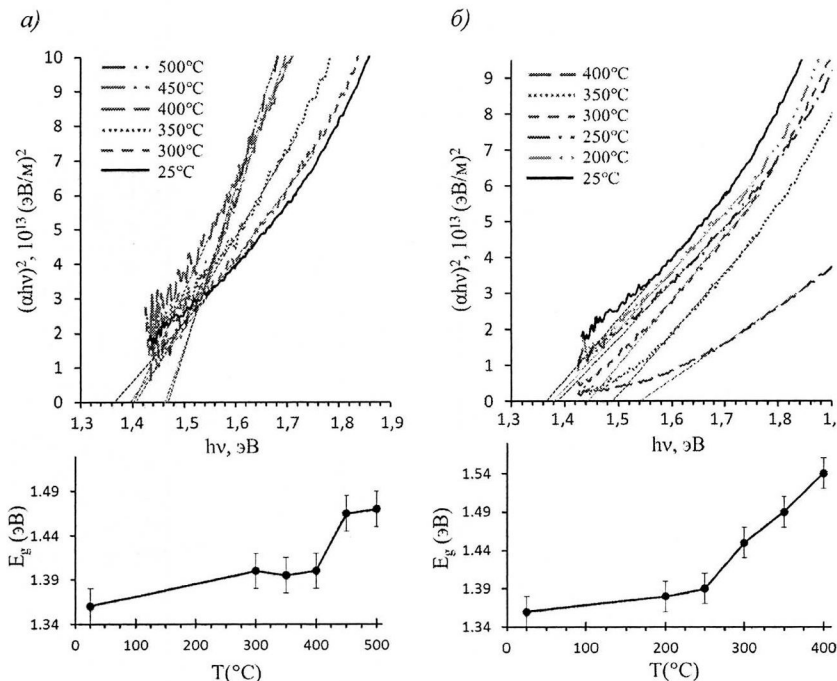


Рис. 5. Влияние отжига на ширину запрещенной зоны CZTS: а) вакуумный отжиг ($P < 10^{-4}$ Па при $T = 300\text{-}500^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ мин); б) отжиг в N_2 ($P \sim 10^5$ Па, $T = 200\text{-}400^{\circ}\text{C}$, $t = 3$ ч).

Энергии связи компонентов в объеме стехиометрических пленок CZTS измерялись методом высокоэнергетической рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ВЭРФЭС) (рис. 6). Полученные результаты хорошо коррелируют с опубликованными данными для тонких (толщиной в несколько нанометров) поверхностных слоев химически совершенных пленок CZTS. Это указывает на то, что реализованные режимы РИЛО и термической постобработки пленок CZTS обеспечивали формирование требуемых химических связей по всему объему пленки, исключая образование химических связей, способных оказать негативное влияние на функциональные свойства пленок.

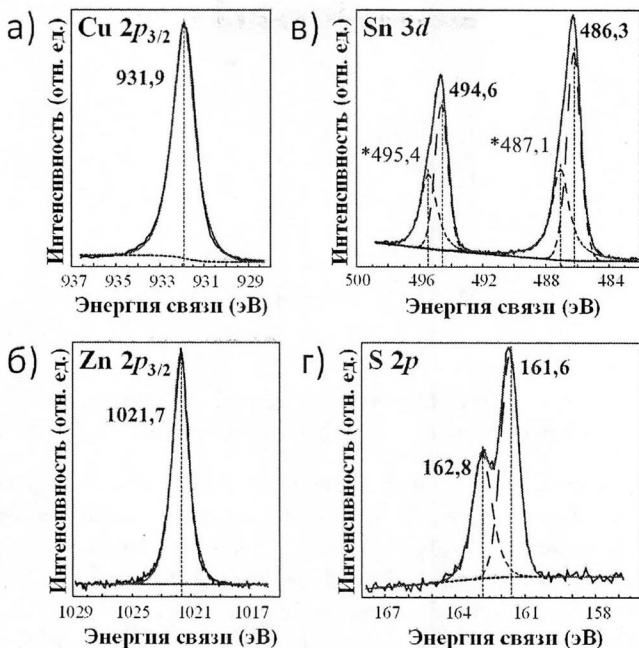


Рис. 6. Спектры ВЭРФЭС основных уровней Cu₂p (а), Zn₂p (б), Sn₃d (в) и S₂p (г) пленки CZTS, отожженной в N₂ при 300°C.

Пятая глава посвящена исследованию режимов импульсного лазерного осаждения для получения тонкопленочных слоев WSe_x с заданным химическим составом, выявлению возможностей дополнительного легирования этих слоев кислородом, исследованию структурных изменений пленок W-Se-O при термическом отжиге, выявлению условий формирования гибридных нанопластинчатых слоев WSe₂/WO₃ и исследованию их каталитических свойств в реакции выделения водорода из кислотного раствора.

Расчет коэффициентов распыления атомов W и Se модельным потоком осаждаемых атомов при получении пленок WSe_x (рис. 7) показал, что бомбардировка растущей пленки высокоэнергетическими атомами (нейтральными и ионами) вызывает преимущественное распыление атомов халькогена, что приводит к формированию пленок с дефицитом Se. Таким образом, ИЛО халькогеносодержащих пленок WSe_x из синтезированной мишени WSe₂ стехиометрического состава не обеспечивает конгруэнтного переноса состава из мишени в пленку в случае вакуумного осаждения.

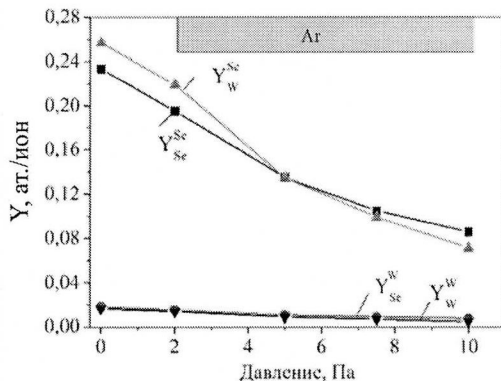


Рис. 7. Расчетные зависимости коэффициентов распыления Y_A^B от условий осаждения (атомы В (W и Se) распыляются атомами А (W и Se)).

Применение разреженной атмосферы буферного газа (Ar), согласно расчетам, изменяет энергетические распределения осаждаемых атомов (рис. 8), вызывая торможение потока, а также оказывает влияние на угловые характеристики, увеличивая углы падения атомов на поверхность подложки. При давлении Ar 5 Па обеспечиваются условия формирования пленок WSe_x с небольшим дефицитом селена и плотной аморфной структурой. При давлении ≈ 10 Па реализуется рост пленок стехиометрического состава (рис. 9). Расчеты проводились с применением компьютерной программы, разработанной на кафедре «Физика твердого тела и наносистем» НИЯУ МИФИ. Математическая модель описывала перемещение лазерно-иницированного атомарного потока в инертном газе с учетом возможных упругих столкновений разлетающихся атомов и молекул газа.

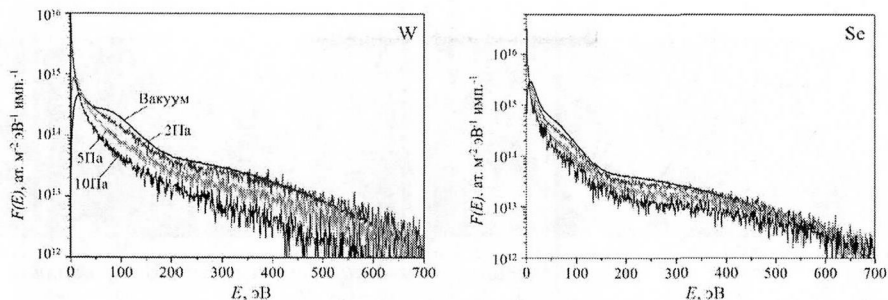


Рис. 8. Расчетные энергетические распределения атомов *W* и *Se*, осаждаемых из лазерного факела в вакууме и буферном газе (аргоне).

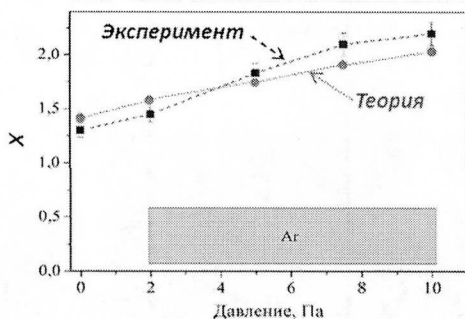


Рис. 9. Экспериментальная и расчетная зависимости отношения атомных концентраций $x = Se/W$ в пленках WSe_x от давления аргона.

Расчетные энергетические распределения осаждаемого атомарного потока использовались для анализа процессов «самораспыления» пленок WSe_x и расчета их элементного состава (соотношения Se/W) при осаждении в буферном газе. Полученные расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами измерения состава (см. рис. 9).

Использование смеси инертного (Ar) и реактивного (O_2) газов позволяло регулировать соотношение Se/W , а также степень насыщения пленки $W-Se-O$ кислородом. При содержании кислорода 10% формировались плотные пленки, состоящие из наночастиц округлой формы и равномерно покрывающие микрокристаллы графитовой подложки (рис. 10).

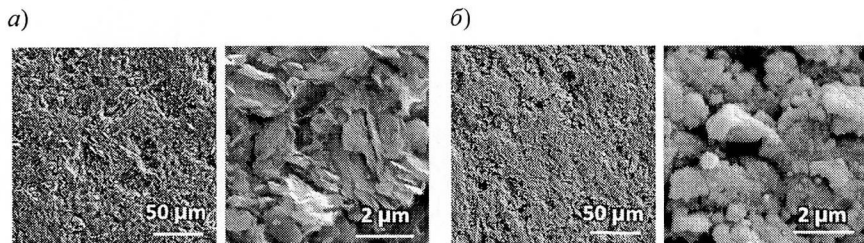


Рис. 10. Электронные изображения (при двух увеличениях) графитовой подложки до (а) и после (б) нанесения пленки W-Se-O.

Отжиг пленок W-Se-O при 550 °С в Ar при атмосферном давлении приводил к нарушению однородности распределения элементного состава пленки по поверхности графитовой подложки и вызывал кристаллизацию структуры пленок, проявляющуюся в формировании нанопластинок WSe₂ и WO₃ (рис. 11). Размеры пластинок-кристаллитов достигали 200 нм, их толщина не превышала 10 нм.

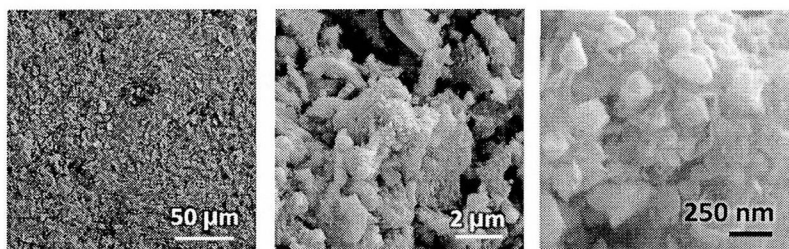


Рис. 11. Электронные изображения (при различных увеличениях) пленки W-Se-O, нанесенной на графит методом реактивного ИЛО и подвергнутой термической постобработке.

Анализ спектров КР исходных и отожженных пленок W-Se-O (рис. 12) позволил предположить, что молекулярные плоскости нанокристалло-лесточек WSe₂ формировались перпендикулярно поверхности подложки, т.е. перпендикулярно микрокристаллам графита.

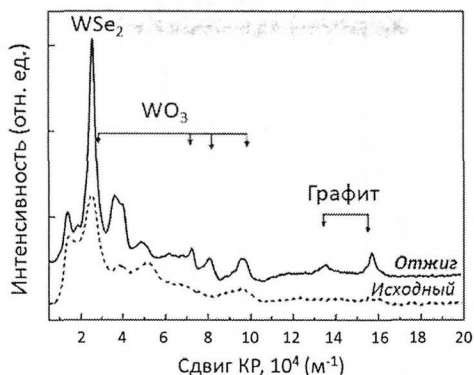


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленки W-Se-O, осажденной на графитовую подложку. Измерения проведены до и после термообработки.

Каталитическая активность полученных пленок оценивалась по результатам электрохимических исследований в кислотном растворе H_2SO_4 . Использовалась традиционная трехэлектродная электрохимическая ячейка. Катодные ветви вольтамперных характеристик измерялись при медленном изменении напряжения (1,5 мВ/с) при комнатной температуре (рис. 13а). Потенциал измерялся относительно стандартного водородного электрода (т.е. измерялась величина, называемая перенапряжением). На основе этих данных определялись тафелевские зависимости, т.е. зависимости между перенапряжением и плотностью тока, линейная часть которых описывается уравнением Тафеля:

$$\eta = b \times \log(j/j_0)$$

где η – перенапряжение, b – коэффициент, называемый наклоном Тафеля, j – плотность тока, j_0 – плотность тока обмена.

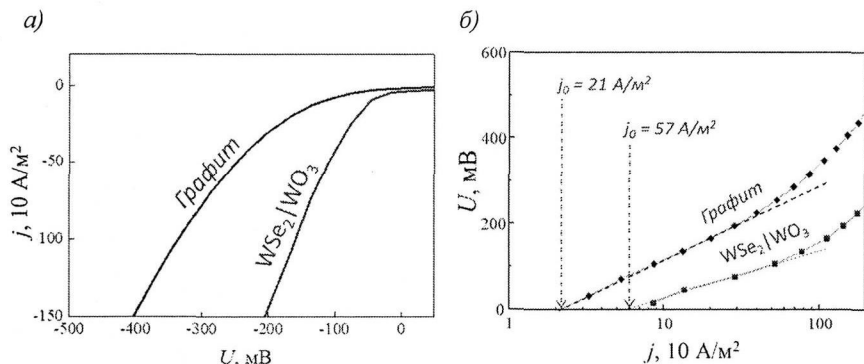


Рис. 13. Катодные поляризационные кривые (а) и тафелевские зависимости (б) для чистого графитового электрода и для того же электрода с нанесенной на него наноструктурированной пленкой WSe₂/WO₃.

Структурные и размерные характеристики нанопластинок, нанесенных на микрокристаллический графит, обеспечивали эффективное протекание электрохимической реакции выделения водорода в кислотном растворе, увеличивая катодный ток в ~ 7 раз при потенциале -100 мВ и понижая наклон Тафеля с 180 до 98 мВ (рис. 13б).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработано экспериментальное оборудование, позволившее всесторонне исследовать закономерности введения халькогена в получаемые пленки Cu-S, Cu-Zn-Sn-S и W-Se-O при реализации РИЛО.

2. При проведении РИЛО из мишени Cu в сероводороде могут протекать процессы сульфидирования мишени, а также формирования частиц меди субмикронных размеров специфической грибовидной формы. Оптимизация режимов РИЛО (выбор плотности энергии лазерного излучения и давления газа) позволяла исключить влияние этих процессов на формирование пленок Cu-S и регулировать концентрацию серы в этих пленках.

3. Формирование пленок CZTS методом РИЛО в сероводороде из металлических мишеней (Me: Cu и Zn-Sn) обеспечивает эффективное насыщение пленок серой ($S/Me \geq 1$). Оптимизация режимов РИЛО позволяет получить тонкие пленки с требуемым составом Cu_2ZnSnS_4 и локальной упорядоченностью атомной упаковки, характерной для структуры кестерит, а использование мишеней с различным соотношением Zn/Sn позволяет варьировать концентрацию этих элементов в пленке.

4. Для достижения качественных функциональных характеристик пленок CZTS требуется их термическая постобработка, обеспечивающая улучшение кристаллической структуры. Отжиг в вакуумных условиях при 450-500°C позволяет получить пленку с требуемой шириной запрещенной зоны, но при этом происходит выделение фазы SnS.

5. Отжиг пленок Cu_2ZnSnS_4 в атмосфере азота при температурах 300-400°C вызывал формирование монофазной (кестерит) поликристаллической пленки с требуемой шириной запрещенной зоны. Качественное химическое взаимодействие элементов обнаружено во всем объеме пленки.

6. Применение буферного газа (Ar) при ИЛО пленок W-Se из мишени WSe_2 снижает энергию осаждаемого потока, что обуславливает конгруэнтный перенос вещества мишени в пленку. Добавление реактивного газа (O_2) приводит к образованию пленок W-Se-O, концентрация халькогена и кислорода в которых зависят от давления смеси газов и ее состава.

7. Отжиг аморфных пленок W-Se-O при температуре 550°C в Ar обеспечивал формирование нанокристаллической структуры, состоящей из ультратонких пластинок WSe_2 и WO_3 . Ее специфическая морфология обуславливала эффективное протекание электрохимической реакции выделения водорода в кислотном растворе.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Сургина Г.Д., Неволин В.Н., Сипайло И.П., Ершов П.А., Максимова К.Ю., Тетерин П.Е. Тонкопленочные поглощающие слои $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, сформированные методом импульсного лазерного осаждения, для применения в солнечных элементах // Перспективные материалы – 2012. – Т. 2. – С. 28-32.
2. Surgina G.D., Zenkevich A.V., Sipaylo I.P., Nevolin V.N., Drube W., Teterin P.E., Minnekaev M.N. Reactive pulsed laser deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films in H_2S // Thin Solid Films – 2013. – V. 535. – pp. 44-47.
3. Surgina G.D., Nevolin V.N., Sipaylo I.P., Teterin P.E., Medvedeva S.S., Lebedinsky Yu.Yu., Zenkevich A.V. Effect of annealing on structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by pulsed laser deposition // Thin Solid Films – 2015. – V. 594. – pp. 74-79.
4. Teterina G.D., Nevolin V.N., Sipaylo I.P., Medvedeva S.S., Teterin P.E. Optical and structural properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by pulsed laser deposition in a H_2S atmosphere with subsequent annealing in a N_2 atmosphere // Semiconductors – 2016. – V. 50. – pp. 549-554.
5. Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Romanov R.I., Volosova M.A., Grunin A.I., Teterina G.D. The formation of a hybrid structure from tungsten selenide and oxide plates for a hydrogen-evolution electrocatalyst // Tech. Phys. Lett. – 2016. – V. 42. – N. 6. – pp. 555-558.
6. Surgina G., Lebedinskii Yu., Zenkevich A., Sipaylo I., Thiess S., Drube W., Ershov P., Nevolin V. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films produced by reactive Pulsed Laser Deposition in H_2S // E-MRS Spring Meeting – Strasbourg, 2012. – V. B – p. 20.
7. Teterina G., Nevolin V., Sipaylo I., Zenkevich A. Effect of thermal annealing on the structural, morphological and optical properties of PLD grown $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films // E-MRS Spring Meeting – Lille, 2014. – V. A – p. 45.
8. Сургина Г.Д., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Сипайло И.П. Тонкопленочные слои на основе $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{S}$ как функциональная среда для элементов фотовольтаики // Труды Научной Сессии МИФИ – МИФИ, 2010. – Т. 3. – С. 122.

9. Сургина Г.Д., Зенкевич А.В. Рост и исследование тонкопленочных слоев $Cu_{2-x}Al_xS_2$ ($x = 0..1$) для фотовольтаики // Труды Научной Сессии МИФИ – 2010. Ч.1 XIII Международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых – МИФИ, 2010. – С. 175.

10. Тетерина Г.Д., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Неволин В.Н., Сипайло И.П. Свойства тонкопленочных слоев Cu_2ZnSnS_4 , сформированных методом реактивного импульсного лазерного осаждения в атмосфере H_2S // Труды 56-й научной конференции МФТИ – МФТИ, 2013. – С. 35.

11. Сургина Г.Д., Лебединский Ю.Ю., Зенкевич А.В., Неволин В.Н., Дормидонтов А.С. Тонкопленочные поглощающие слои Cu_2ZnSnS_4 для элементов солнечных батарей // Труды Научной Сессии МИФИ – МИФИ, 2011. – Т. 2. – С. 71.

12. Сургина Г.Д., Зенкевич А.В., Неволин В.Н., Сипайло И.П., Лебединский Ю.Ю. Тонкопленочные поглощающие слои Cu_2ZnSnS_4 , полученные методом импульсного лазерного осаждения в атмосфере H_2S : структурные, оптические и электронные свойства // Труды Научной Сессии МИФИ – МИФИ, 2012. – Т. 2. – С. 87.

13. Сургина Г.Д., Лебединский Ю.Ю., Зенкевич А.В. Тонкопленочные слои на основе CuS как функциональная среда для элементов фотовольтаики // Труды Научной Сессии МИФИ – МИФИ, 2010. – Т. 2. – С. 172.

Подписано в печать: 27.09.2016

Заказ № 11573 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(977) 518-13-77 (499) 788-78-56

www.autoreferat.ru