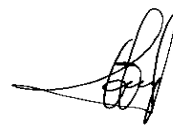


На правах рукописи



Божеев Фараби Есимович

**НАНОТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИСУЛЬФИДА И
ДИСЕЛЕНИДА ВОЛЬФРАМА С ФОТОАКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
 неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Погребенков Валерий Матвеевич доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Троян Павел Ефимович доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической
электроники, Томский государствен-
ный университет систем управления и
радиоэлектроники

Спивакова Лариса Николаевна кандидат технических наук, начальник
отдела интеллектуальной собствен-
ности, Национальный исследовате-
льский Томский государственный уни-
верситет

Ведущая организация: Институт сильноточной электроники Сибирского
отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится «24» декабря 2014 г. в 12:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Томского
политехнического университета» по адресу: 634050, г. Томск, ул.
Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.269.02, доктор
физико-математических наук



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На современном этапе развития мировой экономики начинает ощущаться дефицит энергии, связанный с постепенным истощением природных ресурсов, увеличением населения Земли и промышленным ростом. Актуальными являются работы, направленные на поиск и разработку альтернативных источников энергии, к числу которых относится солнечная энергетика. Суточная и годовая периодичности поступления солнечной энергии на поверхности Земли вызывают необходимость аккумуляции преобразованной солнечной энергии во времени. Одним из способов хранения энергии является использование энергии солнца для получения водорода, с целью его последующего использования в управляемых экзотермических реакциях с кислородом. В данном процессе выделение энергии не сопровождается негативными экологическими последствиями.

При получении водорода за счет энергии солнца используется фотоэлектрохимическая ячейка, в которой главную роль играет fotocувствительный элемент, преобразующий энергию фотонов в энергию носителей заряда, которые, в свою очередь, разлагают воду. Эффективность современных фотоэлектрохимических ячеек составляет не более 4-5 %, поэтому возникает необходимость в разработке fotocувствительных материалов, которые повышают эффективность преобразования.

Слоистые полупроводники, отличающиеся малой плотностью поверхностных дефектов ван-дер-ваальсовых плоскостей, перспективны для приготовления гетеропереходов оптоэлектронных устройств. Ученые из Калифорнийского технологического института Мак Коун и др. [1] показали, что монокристалл $p\text{-WSe}_2$, покрытый катализаторами Pt/Ru, выделяет водород с эффективностью более 7%. В работе Тенне и Уолда [2] было показано, что фототравление $n\text{-WSe}_2$ приводит к уменьшению дефектности поверхности и улучшению фотоактивных свойств с эффективностью преобразования энергии в растворе полийодида более чем 14%.

Увеличение эффективности фотоэлектрохимического элемента достигается улучшением кристаллических свойств, то есть исключением поверхностных дефектов, которые приводят к интенсивной рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар. В работах Элмера и др. [3] было показано, что участие металлических промоутеров (Ni и Pd) в процессе кристаллизации WS_2 приводит к образованию текстурированных фотоактивных пленок, которые кристаллизуются в плоскости (001).

Для массового преобразования энергии фотоактивные пленки должны быть сформированы на больших площадях. Реактивное магнетронное напыление, которое уже применяется для получения тонких покрытий на стеклах, металлах и т.д., является подходящим методом для получения фотоактивных пленок.

Научная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-

2013 гг.» (ГК № П1042 от 31.05.2010 г.), проект по теме «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органоэполей металлов и их сульфидов, получаемых диспергационными методами». Часть исследований проводилась в Берлинском центре материалов и энергии Гельмгольца по программам «Академической мобильности для студентов и аспирантов ТПУ» и «ПЛЮС» 2013-2014 гг.

Объект исследования: тонкие поликристаллические пленки дисульфида и диселенида вольфрама, полученные кристаллизацией аморфной фазы с участием промоутеров (Ni или Pd).

Предмет исследования: кристаллизация фотоактивных тонких поликристаллических пленок дисульфида и диселенида вольфрама с участием промоутеров (Ni или Pd).

Целью работы является получение текстурированных (001)-ориентированных поликристаллических пленок WS_2 и WSe_2 , кристаллизующихся Ni- и Pd-промоутерами, и изучение их свойств.

Для достижения цели ставились следующие **задачи**:

1. Синтезировать аморфную пленку сульфида и селенида вольфрама магнетронным напылением в среде реактивного газа $Ar/H_2S(e)$.
2. Изучить процесс кристаллизации нанотекстурированных поликристаллических пленок WS_2 с участием промоутеров (Ni или Pd).
3. Изучить процесс кристаллизации нанотекстурированных поликристаллических пленок WSe_2 с участием промоутеров (Ni или Pd).
4. Исследовать зависимость изменения стехиометрии $[Se/W]$ аморфной пленки селенида вольфрама от температуры кристаллизации.
5. Исследовать влияние температуры и промоутера (Ni или Pd) на электрические, оптические и фотоактивные свойства пленок WS_2 и WSe_2 .
6. Исследовать влияние травления частиц промоутеров (Ni или Pd) из пленки WS_2 и WSe_2 на фотоактивные и фотокаталитические свойства.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Установлено, что при давлении газов 1,25 Па с соотношением 25% Ar : 75% H_2Se получается сверхстехиометрическая аморфная пленка $[Se/W]=10$ при комнатной температуре, которая при температуре нагрева выше 350 °C переходит в стехиометрическую пленку диселенида вольфрама $[Se/W]=2$ в результате испарения селена, а выше 500 °C образуется диселенид вольфрама с недостатком селена WSe_{2-x} .
2. Установлено, что повышение температуры кристаллизации с участием промоутеров (Ni или Pd) от 600 °C до 650 °C для WS_2 и от 280 °C до 500 °C для WSe_2 приводит к увеличению среднего размера кристаллитов WS_2 от 4 до 30 нм и WSe_2 от 5 до 67 нм и уменьшению дефектности структуры, что подтверждается увеличением интенсивности рентгеновского пика (002) на 2-3 порядка и приближением его к положению пика эталонного образца.
3. Установлено, что пленки WSe_2 , кристаллизованные с участием промоутеров при 500 °C и выше, являются фотоактивными. При этом промоутер Pd кристаллизует WSe_2 лучше, чем Ni, что подтверждается данными рентге-

ноструктурного анализа и более высокими значениями подвижности носителей заряда, в то время как для WS_2 лучшим промолуером является Ni, который кристаллизует фотоактивные пленки при температуре 650 °C и выше.

4. Установлено, что вторичная температурная обработка при 550 °C пленки $WSe_2: Pd$, полученной при 380 °C, приводит к увеличению подвижности носителей заряда от 1 до 7 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ и, соответственно, к повышению фотоактивности.
5. Установлено, что обработка поликристаллической пленки WSe_2 раствором 4 HNO_3 : 1 HCl приводит к увеличению фототока в электрохимической ячейке с электролитом 0,5 М H_2SO_4 и 0,5 М $H_2SO_4/0,03$ М Fe^{2+}/Fe^{3+} на 0,05 mA/cm^2 и 2 mA/cm^2 соответственно, за счет вытравливания рекомбинационно активных центров $PdSe_x$.

Практическая ценность работы

1. Разработана технология получения поликристаллических фотоактивных пленок WS_2 и WSe_2 для использования в качестве абсорбционного слоя для солнечных и фотокаталитических ячеек. Установлены оптимальные значения давления реактивных газов и температуры обработки для кристаллизации пленок.
2. Реактивное магнетронное напыление пленок и их последующая температурная обработка с промолуерами (Ni или Pd) позволяет получать пленки WS_2 и WSe_2 на больших поверхностях для массового производства фотовольтаических панелей и фотокаталитических ячеек. Данный метод можно использовать при разработке методик получения фотоактивных покрытий на основе оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов металлов.
3. Полученные данные по синтезу халькогенидных соединений WS_2 и WSe_2 использованы при изучении разделов в курсе «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» при подготовке бакалавров и магистров по профилю «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (ТПУ), реализуемому в Томском политехническом университете.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Кристаллизация аморфных пленок сульфида и селенида вольфрама при участии промолуеров (Ni или Pd) интенсивно протекает выше температуры эвтектики бинарной системы Me-X (Me: Ni или Pd; X: S или Se), что приводит к совершенствованию структуры пленок WS_2 и WSe_2 и увеличению среднего размера кристаллитов.
2. Фотоактивные свойства пленок WS_2 и WSe_2 , кристаллизованных с участием промолуеров (Ni или Pd), проявляются при определенной степени кристалличности, достигаемой при температурах выше эвтектических температур промолуер-халькоген.
3. Трансформация структуры аморфных пленок селенида вольфрама WSe_x в процессе нагрева сопровождается изменением соотношения элементов от

избытка селена в исходной пленке до стехиометрического WSe_2 , и до соотношения с недостатком селена WSe_{2-x} .

4. Улучшение полупроводниковых свойств и повышение фотоактивности пленок достигается при кислотном травлении частиц промоутера, выступающих активными центрами рекомбинации для фотовозбужденных электрон-дырочных пар.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации результаты исследований были получены в ходе самостоятельной работы. Постановка задачи, пути их решения, проведение экспериментов, расчеты и анализ данных, и их обобщение выполнены лично автором данной работы.

Апробация работы

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений», Томск 2010 г.; VII, VIII, IX Международных конференциях студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск 2010, 2011, 2012 гг.; IV Международном семинаре «Nanotechnology, energy, plasma, lasers», Томск 2010 г.; Russian-German Forum on Nanotechnology, Томск 2013 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов. Работа изложена на 140 страницах, включает 77 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 104 наименований.

Автор диссертационной работы выражает благодарность руководителю группы «Магнетронного напыления» отдела Солнечного топлива E-IF Берлинского центра материалов и энергии Гельмгольца доктору Клаусу Элмеру за содействие в проведении исследовательских работ по получению тонких пленок WS_2 и WSe_2 , а также их характеризации, и особенно инженеру Карстену Харбауеру за помощь в проведении экспериментальных работ по получению пленок на установке магнетронного напыления.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность, приведены данные об апробации и публикациях результатов работы.

В **первой главе** представлены основные сведения о свойствах дисульфидов и диселенидов вольфрама. Рассмотрены методы получения фотоактивных пленок WS_2 и WSe_2 . Проанализировано влияние металлических промоутеров на процесс кристаллизации дисульфида и диселенида вольфрама.

В работах Матхойса (1996 г.), Баллифа (1997 г.), Тенне (1990 г.) и Элмера (2008 г.) фотоактивные пленки WS_2 и WSe_2 с участием промоутеров были кристаллизованы при относительно высоких температурах. Для полного протекания кристаллизации необходимо нагревать пленку выше температуры эвтектики бинарной системы промоутер-халькоген. Эвтектические температуры бинарных систем Ni-S, Pd-S, Ni-Se равны 638 °C, 625 °C и 750 °C соответственно. На настоящий момент не исследовано получение пленки WSe_2 с участием промоутера палладия, температура эвтектики которого с селеном намного ниже и составляет 383 °C.

Существует проблема получения абсорбционного слоя на основе поликристаллических пленок дисульфида и диселенида вольфрама на обратном проводящем контакте. В работе Брункена (2012 г.) показано, что пленки WS_2 могут быть кристаллизованы с участием Ni на обратный проводящий контакт TiN:O, но частицы NiS_x приводят к короткому замыканию фотовозбужденных носителей заряда и их последующей рекомбинации.

Во **второй главе** приведены сведения об установке магнетронного напыления, методике кристаллизации пленок, методах исследования свойств, и о способах расчета характеристик пленок.

В таблице 1 приведены основные параметры напыления аморфных пленок WS_{2+x} и WSe_{2+x} реактивным магнетронным распылением. Подложки из кварца, SiO_2/Si и $TiN:O/SiO_2/Si$ предварительно покрывались металлическим промоутером из Ni или Pd толщиной 20 нм. Подборка промоутеров производилась на основе низкой температуры эвтектики системы металл-сера (селен) Me-S(e) и высокой степени растворимости вольфрама в системе Me-W. Синтез фаз сульфида и селенида вольфрама зависит от соотношения газов в реактивной смеси и их давления, при этом оптимальными условиями их получения в виде тонких пленок магнетронным напылением являются: давление 1,25 Па при соотношении газов 25% Ar : 75% $H_2S(e)$. Кристаллизация в дальнейшем осуществляется с помощью нагревателя, температура которого изменялась в диапазоне от комнатной до 1000 °C.

Таблица 1 - Параметры напыления аморфных пленок WS_{2+x} и WSe_{2+x}

Мишень / диаметр	W / 51 мм
Расстояние между мишенью и подложкой	6 см
Среда напыления	25% Ar + 75% $H_2S(e)$
Давление	1,25 Па
Подложки	кварц; SiO_2/Si ; $TiN:O/SiO_2/Si$
Температура подложки	25-30 °C
Мощность постоянного тока	50 Вт
Скорость напыления для WS_{2+x} и WSe_{2+x}	37 и 48 нм/мин
Толщина промоутера Ni(Pd)	20 нм

Структура и фазовый состав пленок исследовались с помощью рентгеновского анализа, морфология – сканирующим (СЭМ) и просвечивающим (ПЭМ) электронным микроскопом. Состав и распределение элементов в пленках исследовались резерфордским обратным рассеянием (ROR) и энер-

годисперсионным анализом (ЭДА). Оптические свойства измерялись с помощью двойного лучевого спектрометра и фотоактивные свойства исследовались методом микроволновой проводимости с временным разрешением и с помощью фотоэлектрохимической ячейки. Проводимость носителей заряда измерялась с помощью четырехконтактного метода Ван-дер-Пау.

В третьей главе приведены результаты исследования поликристаллических пленок дисульфида вольфрама WS_2 , кристаллизованных с участием Ni- и Pd- промоутерами. Анализируются и сравниваются структурные, морфологические особенности пленок, а также их оптические и фотоактивные свойства в зависимости от степени кристаллизации.

На рис. 1 и 2 показаны рентгенограммы пленок WS_2 , кристаллизованных с Ni- и Pd- промоутерами. С повышением температуры от 600 до 650 °C интенсивность пиков, соответствующих плоскостям (002l) увеличиваются на 2-3 порядка. Это связано с тем, что при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Ni-S (637 °C) образуется жидкий расплав NiS_x , который, диффундируя к поверхности пленки, кристаллизует дисульфид вольфрама с текстурой, ориентированной в плоскости подложки. Резкое увеличение пиков (002l) наблюдается и для пленок WS_2 , кристаллизованных с участием жидкого расплава промоутера PdS_x при температуре выше температуры эвтектики системы Pd-S (625 °C). Средний размер кристаллитов увеличивается от 8 нм до 34 нм для Ni и от 4 нм до 29 нм для Pd. Толщина пленок составляет приблизительно 300 нм. После кристаллизации WS_2 в пленке образуются частицы фаз Ni_7S_6 , Ni_xS_6 и Ni_9S_8 (рис. 1), а также присутствуют фазы PdS и $Pd_{16}S_7$ (рис. 2). Таким образом, пленки WS_2 , полученные при температуре выше точки эвтектики как с помощью Ni, так и с Pd, обладают лучшими кристаллическими свойствами в сравнении с пленками, полученными при более низких температурах.

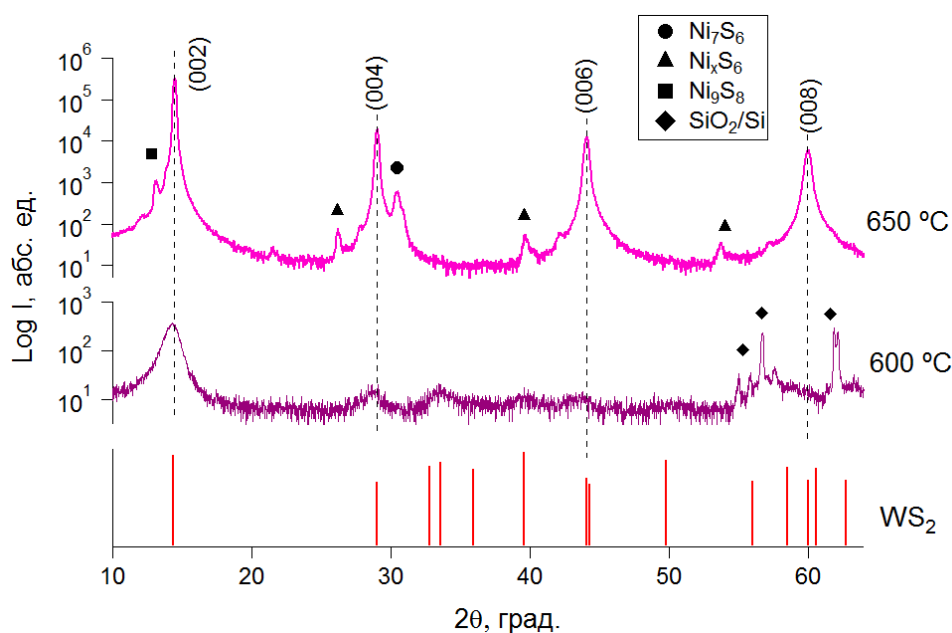


Рисунок 1 - Рентгенограмма пленки WS_2 , кристаллизованной с участием Ni при 600 °C и 650 °C

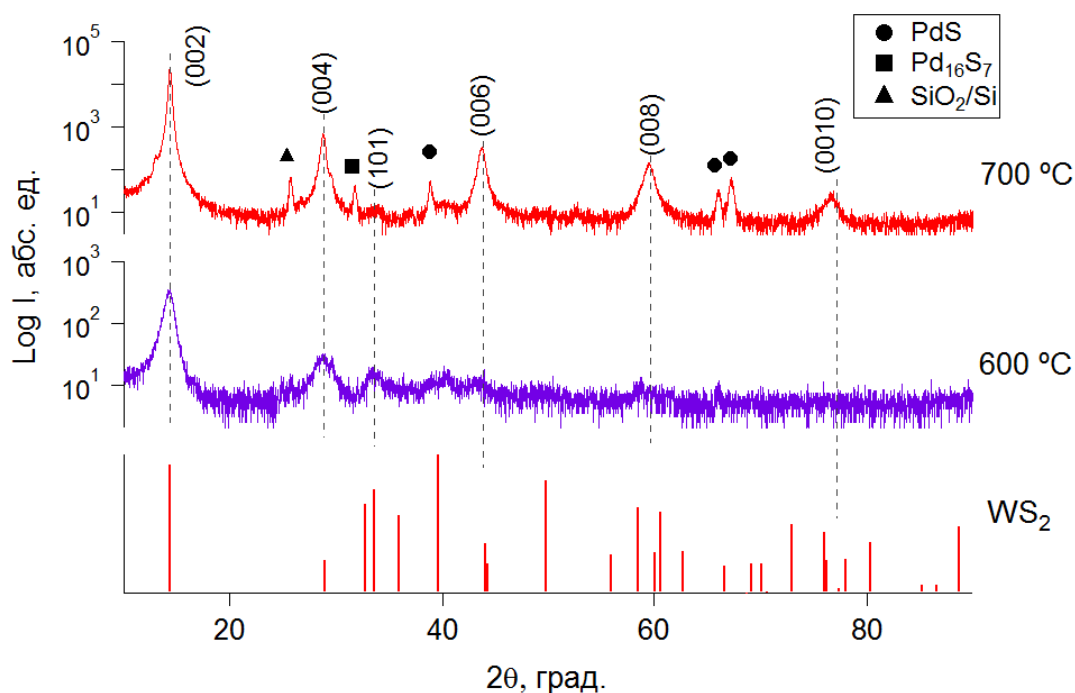


Рисунок 2 - Рентгенограмма пленки WS_2 , кристаллизованной с участием Pd при 600 °C и 700 °C

Морфология поверхности пленок, кристаллизованных при 550 и 650 °C, имеет явное различие (рис. 3). На поверхности пленки WS_2 , кристаллизованной при 550 °C (рис. 3а), располагаются мелкие граненные частицы WS_2 и NiS_x , которые распределены по всей поверхности. Кристаллизация при 650 °C (выше температуры эвтектики Ni-S) приводит к образованию слоистых крупных вытянутых зерен WS_2 , на поверхности которых расположены мелкие частицы NiS_x (рис. 3б). Исследование элементного состава пленки WS_2 , кристаллизованной с Pd-промоутером, также показало поверхностную локализацию частиц PdS_x (рис. 4). Данные микрофотографии подтверждают результаты рентгеновского анализа по увеличению размеров кристаллитов и совершенствованию структуры пленок.

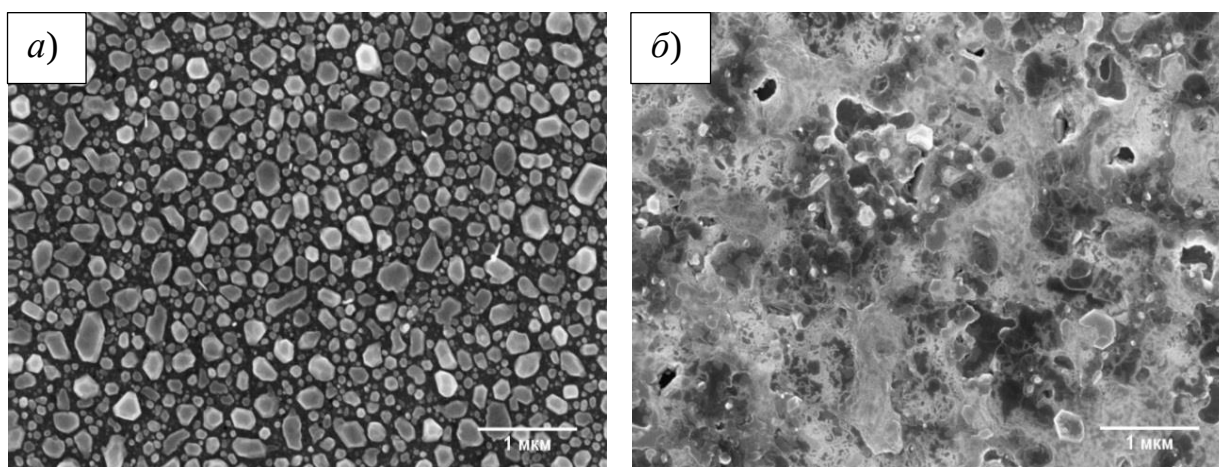


Рисунок 3 — Микроструктура пленок WS_2 , кристаллизованных с Ni-промоутером при а) 550 °C и б) 650 °C

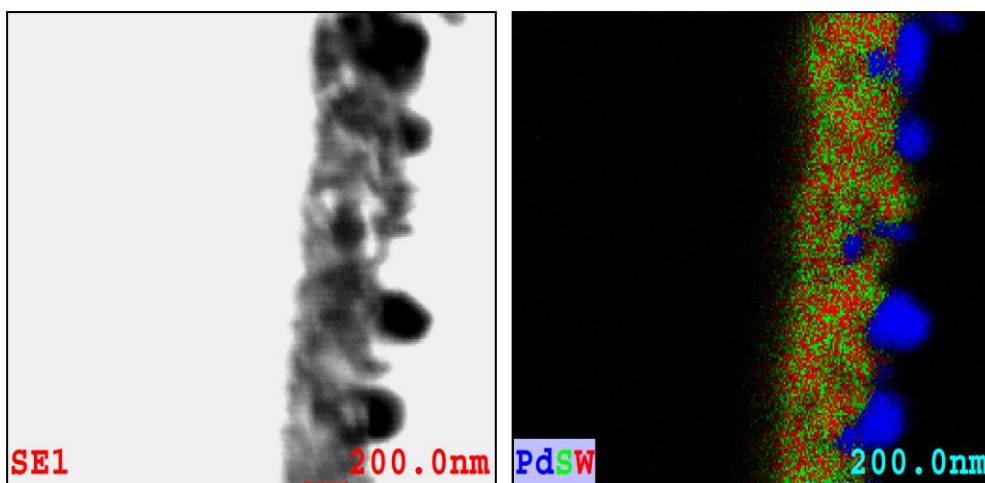


Рисунок 4 – Распределение элементов в пленке WS_2 , кристаллизованной с Pd-промоутером при 700 °C

Исследование зависимости коэффициента поглощения α от энергии падающих квантов в диапазоне от 0,5 до 6 эВ (2500-200 нм) для пленок WS_2 , кристаллизованных с участием Ni и Pd, показало схожесть спектров (рис. 5а). Пики при 1,91 эВ, 2,33 эВ и 2,64 эВ соответствуют сильным экситонам А, В и С, возникновение которых объясняется расщеплением уровней валентной зоны в результате спин-орбитального взаимодействия, что характерно для семейства дисульфидов металлов. При значениях энергии более 3 эВ коэффициент поглощения α стремится к постоянному значению. Значение коэффициента поглощения пленки WS_2 , кристаллизованной с Pd- и Ni-промоутерами, равен $2,7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $2,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Пленки обладают близкими оптическими свойствами, при этом поглощение фотонов с энергией выше 2,5 эВ достигает 95 – 97 % (рис. 5б).

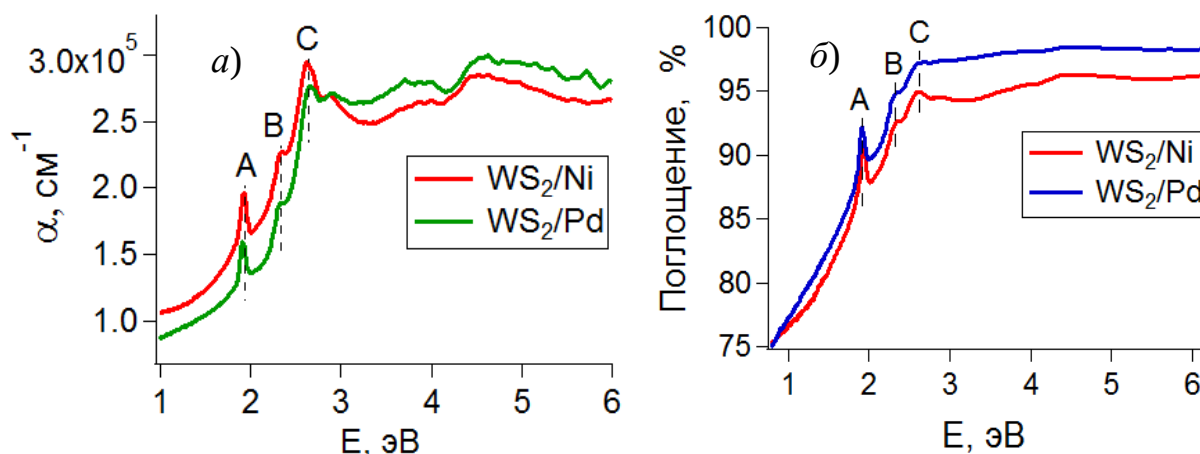


Рисунок 5 – Зависимость (а) коэффициента поглощения α и (б) степени поглощения (%) пленок WS_2 , кристаллизованных с участием Ni и Pd на кварцевой подложке при 650 °C, от энергии падающих квантов

Изучение фотопроводимости проводилось при облучении образцов в течение 10 нс лазером интенсивностью 35 мкВт/см^2 и длиной волны 532 нм. Сигнал микроволны пропорционален концентрации фотовозбужденных носителей заряда и их подвижности. На рис. 6 показана кинетика образования и рекомбинации носителей заряда для пленок WS_2 , кристаллизованных с Ni и Pd при 650°C . Фотопроводимость для пленок $\text{WS}_2\text{:Ni}$ выше чем $\text{WS}_2\text{:Pd}$. Подвижность носителей заряда зависит от дефектности границы между кристаллитами, где располагаются большинство электронных ловушек. Фотовозбужденные носители заряда будут рекомбинировать быстрее в кристалле, в котором концентрация дефектов выше. Согласно рентгеновскому анализу, пленка $\text{WS}_2\text{:Ni}$ кристаллизуется лучше чем $\text{WS}_2\text{:Pd}$, и поэтому фотоактивные свойства $\text{WS}_2\text{:Ni}$ лучше чем $\text{WS}_2\text{:Pd}$.

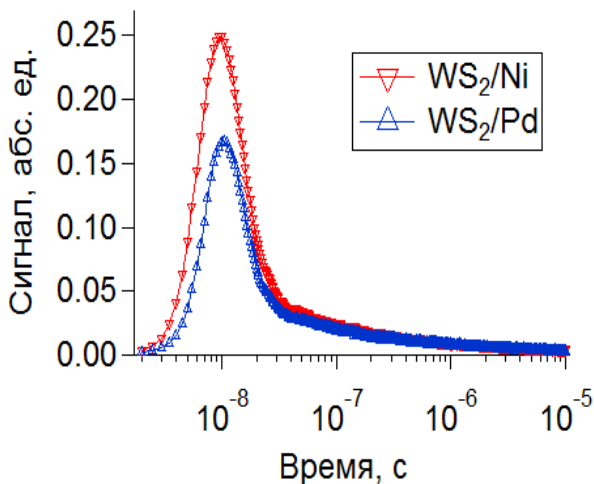


Рисунок 6 – Микроволновая проводимость с временным разрешением пленок WS_2 , кристаллизованных с Ni- и Pd-промоутерами при 650°C

В четвертой главе показаны результаты исследования поликристаллических пленок диселенида вольфрама WSe_2 , кристаллизованных с Ni- и Pd-промоутерами. Анализируются и сравниваются структурные, морфологические особенности, механизм формирования пленки, а также их оптические и фотоактивные свойства в зависимости от степени кристаллизации.

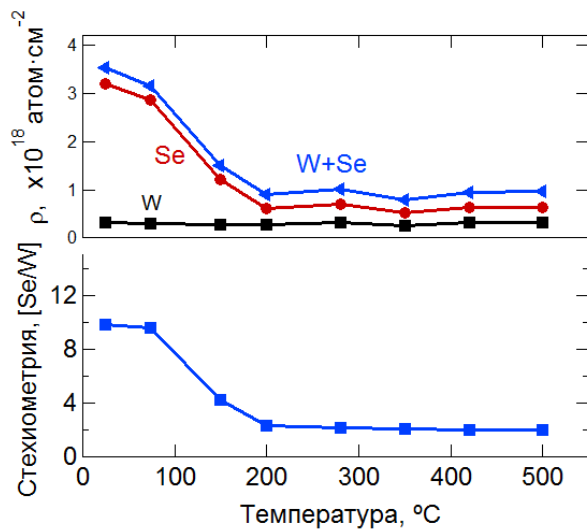


Рисунок 7 – Зависимость стехиометрии $[\text{Se}/\text{W}]$ и плотности атомов пленки WSe_{2+x} от температуры

Пленки аморфного селенида вольфрама WSe_x имеют толщину около 600 нм и содержат значительный избыток селена $[\text{Se}/\text{W}]=10$, по отношению к стехиометрии в диселениде вольфрама $[\text{Se}/\text{W}]=2$. Установленным соединением с наибольшим содержанием селена является WSe_3 , поэтому предполагается, что избыточный селен в пленке включен как элементный Se без образования химической связи. Основное количество Se испаряется в температурном диапазоне $80\text{--}200^\circ\text{C}$, образуя пленку толщиной 270 нм. При дальнейшем

нагревании до 500°C состав изменяется от $[\text{Se}/\text{W}]=2,3$ до $[\text{Se}/\text{W}]=1,99$ (рис. 7). Температура разложения WSe_3 лежит в диапазоне температур $180\text{--}200^\circ\text{C}$.

Кристаллизация аморфного селенида вольфрама исследовалась в зависимости от температуры нагрева. С ростом температуры наблюдается увеличение интенсивности дифракционных пиков (002l) (рис. 8 и 9), и увеличение угла 2θ , свидетельствующее об уменьшении межплоскостного расстояния вдоль оси c (рис. 10). Большое значение межплоскостного расстояния для пленок WSe_2 , полученных при низких температурах, связано с большой концентрацией дефектов упаковки и дислокаций в пленке, что характерно для соединений подобного типа. При высоких температурах, когда промоутер растворяет вольфрам или селенид вольфрама, достигается состояние перенасыщения и формируются слоистые кристаллиты, вытянутые вдоль плоскости (001), при этом наблюдается увеличение размеров областей когерентного рассеяния D (ОКР) и интенсивности пика (002) на несколько порядков (рис. 10), что свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры. Средний размер кристаллитов для $\text{WSe}_2\text{:Pd}$ увеличивается от 5 до 67 нм при увеличении температуры от 280 до 550 °C, а для $\text{WSe}_2\text{:Ni}$ от 2 до 53 нм при увеличении температуры от 420 до 550 °C. Кристаллизация аморфного WSe_x с Pd-промоутером начинается при более низких температурах, чем в случае с Ni (рис. 8 и 9). Это связано с тем, что температура эвтектики Pd-Se (383 °C) намного ниже температуры эвтектики Ni-Se (750 °C).

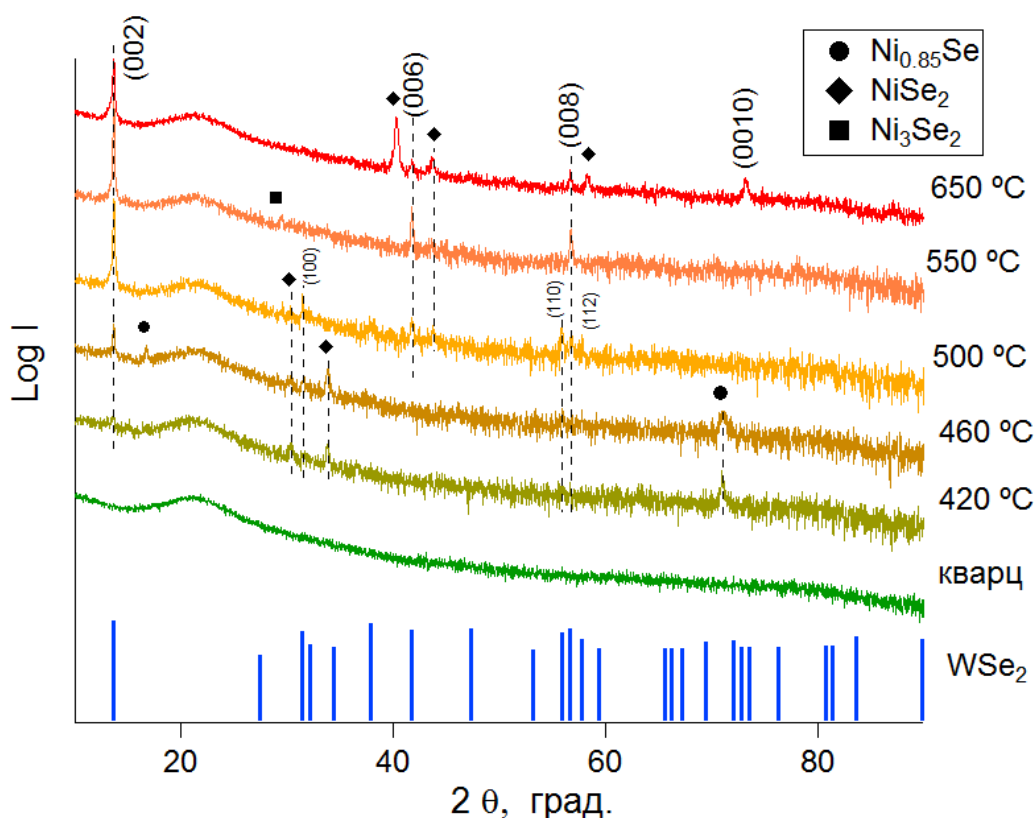


Рисунок 8 - Рентгенограмма пленки WSe_2 , кристаллизованной с Ni-промоутером при различных температурах

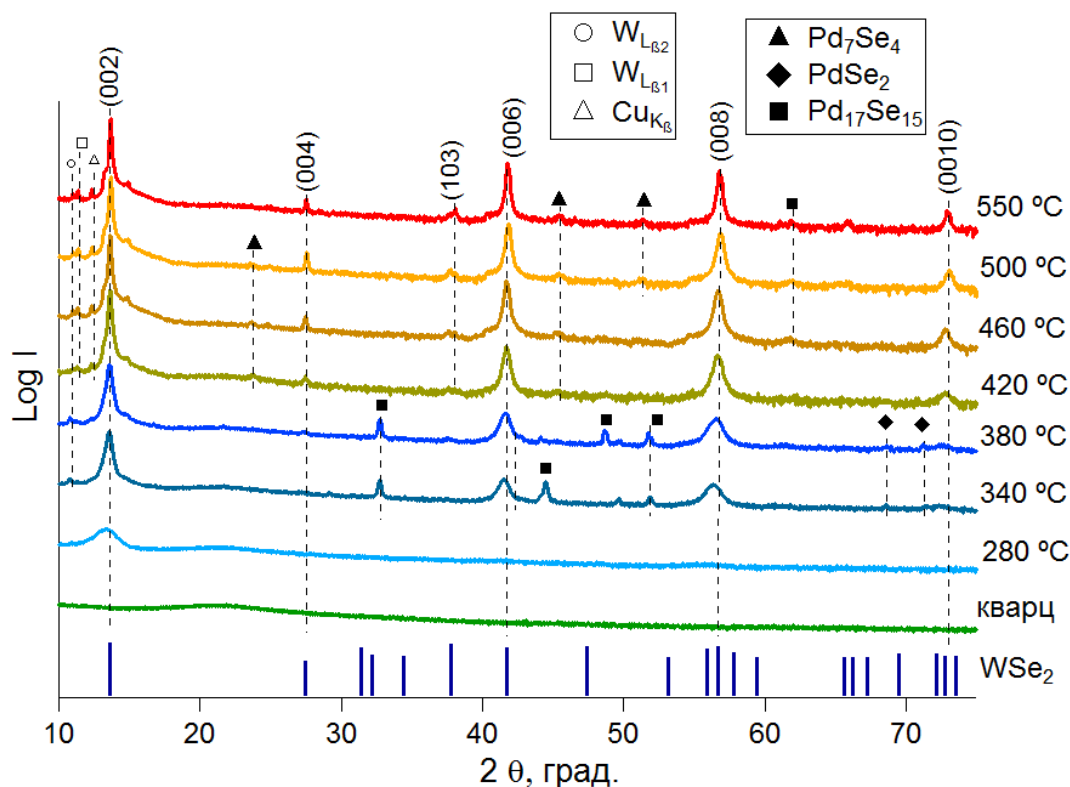


Рисунок 9 - Рентгенограмма пленки WSe_2 , кристаллизованной с Pd-промоутером при различных температурах

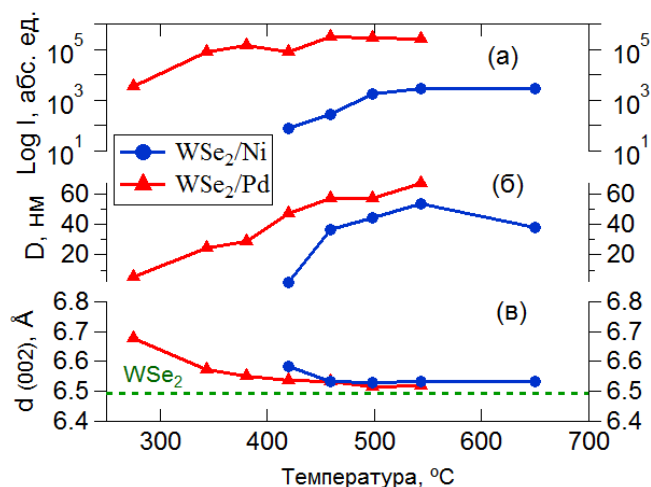


Рисунок 10 — Рентгеновские характеристики пленок WSe_2 , кристаллизованных с Ni- и Pd-промоутерами при различных температурах, для плоскости (002): (а) интенсивность, (б) средний размер кристаллитов (ОКР), (в) межплоскостное расстояние $d_{(002)}$

При повышении температуры до 420 °C, т. е. выше температуры эвтектики Pd-Se, промоутер пересыщается сульфидом вольфрама и интенсивно перекристаллизует мелкие кристаллиты селенида вольфрама, образуя сплошность с небольшими разрывами. Совершенствование кристаллической структуры и рост кристаллов также подтверждается увеличением пика интенсивности

Кристаллизация с участием Pd при различных температурах приводит к изменению морфологии пленки WSe_2 (рис. 11). При 280 °C поверхность гладкая и не видно кристаллизации пленки. При 340 °C, когда температура близка к температуре эвтектики, диффузионная подвижность палладия становится значительной, и он диффундирует от подложки к поверхности пленки, кристаллизуя WSe_2 . На поверхности пленки, согласно энергодисперсионному (рис. 12) и рентгеновскому (рис. 9) анализам, располагаются мелкие кристаллиты WSe_2 и крупные частицы кубической модификации $Pd_{17}Se_{15}$.

(002) и среднего размера кристаллитов WSe_2 (рис. 10). При данной температуре на поверхности пленки образуются гексагональные и треугольные частицы промотора PdSe_x . При 500°C происходит дальнейшая кристаллизация пленки, в результате которой образуются крупные кристаллиты WSe_2 без разрывов на поверхности. В процессе латерального роста кристаллитов WSe_2 промотор вытесняется в межзеренное пространство и кристаллизуется в виде гексагональных частиц. Таким образом, увеличение температуры приводит к значительному изменению размеров и формы кристаллитов WSe_2 и перераспределению промотора в пленке.

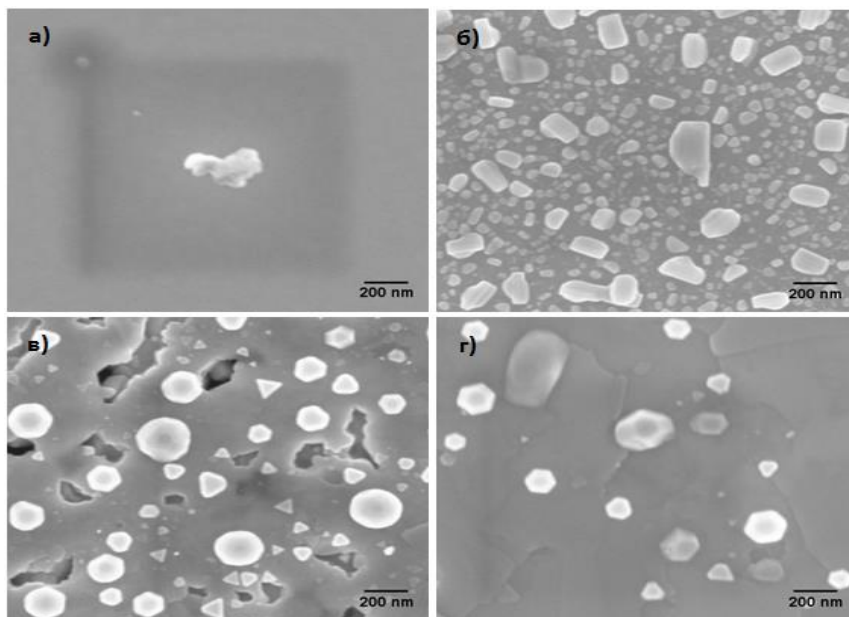


Рисунок 11 - СЭМ-фотографии пленок WSe_2 , кристаллизованных с участием Pd при (а) 280°C , (б) 340°C , (в) 420°C и (г) 500°C

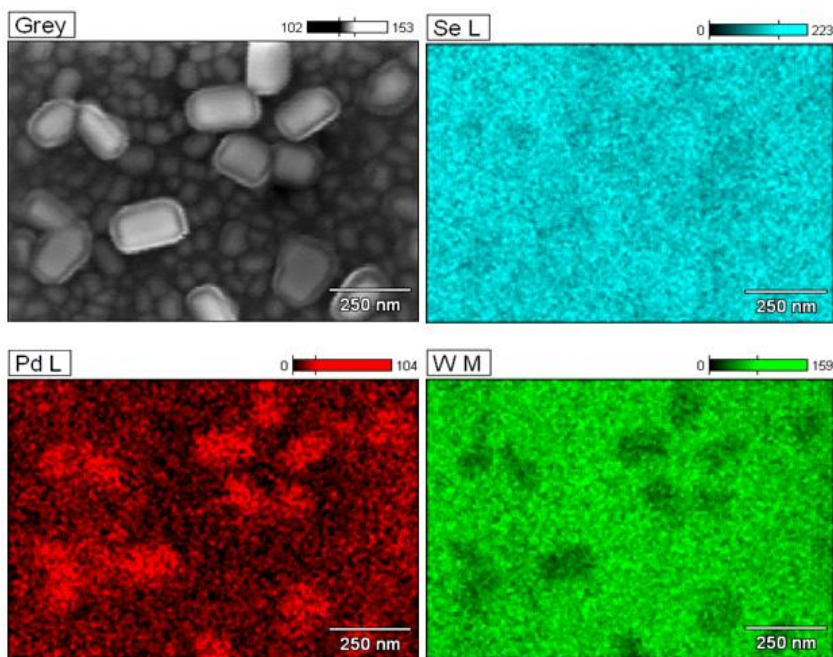


Рисунок 12 - Распределение элементов по поверхности пленки WSe_2 , кристаллизованной с Pd-промотером при 340°C

Микроструктура пленки WSe_2 исследовалась просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ). Пленка WSe_2 на кварцевой подложке представляет тройной слой атомов Se-W-Se, характерный для соединений дихалькогенов металлов (рис. 13а). На поверхностных наклоне подложки изменяется кристаллографическая ориентация пленки WSe_2 , при этом наблюдаются плоскости двойникования (рис. 13б). Край углублений (или канавки) в кварцевой подложке влияют на ориентацию плоскостей решетки WSe_2 в зависимости от поверхностных особенностей подложки.

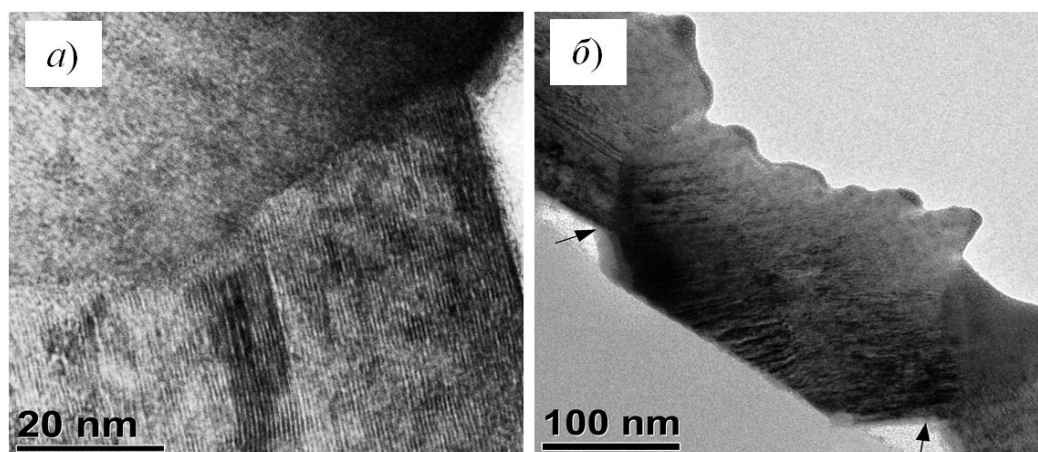


Рисунок 13 - ПЭМ-фотографии пленки WSe_2 , кристаллизованной с Pd-промоутером при 550 °C

Зависимость оптического спектра поглощения для пленок $\text{WSe}_2\text{:Pd}$ от длины падающих квантов имеет схожее поведение с пленками WS_2 (рис. 5 и 14). При увеличении энергии падающих квантов от 0,8 эВ до 2 эВ наблюдается увеличение поглощения фотонов от 72-78 % до 92-96 % для пленок $\text{WSe}_2\text{:Pd}$, кристаллизованных при 350 °C, 420 °C и 500 °C, что говорит о высокой поглощающей способности тонких пленок WSe_2 . Коэффициент поглощения находится в пределах $1 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от температуры.

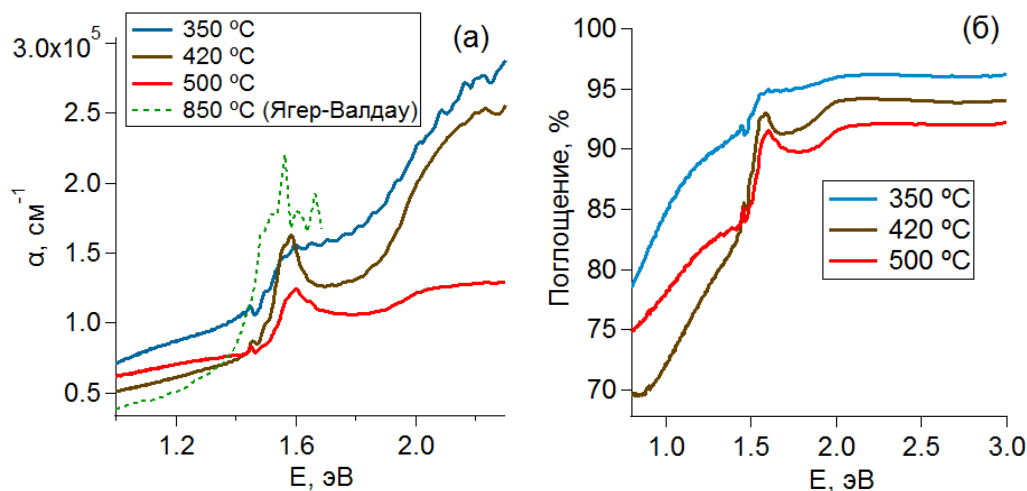


Рисунок 14 – Зависимость (а) коэффициента поглощения α и (б) степени поглощения (%) пленок $\text{WSe}_2\text{:Pd}$, кристаллизованных на кварцевой подложке при 350 °C, 420 °C и 500 °C от энергии падающих квантов

Фотоактивность пленок WSe_2 на кварцевой подложке исследовалась с помощью метода микроволновой проводимости с временным разрешением (рис. 15). Суммарная подвижность электронов и дырок $\Sigma\mu = \mu_h + \mu_e$, умноженная на квантовый выход ϕ , представляет активную подвижность носителей заряда $\phi\Sigma\mu$ для пленок. Пленки $\text{WSe}_2:\text{Ni}$ обладают подвижностью носителей заряда $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а пленки $\text{WSe}_2:\text{Pd}$ показали заметную подвижность носителей заряда $1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре кристаллизации 550°C . Эти данные находятся в хорошем согласии с данными о кристаллографических свойствах пленок, кристаллизованных при высоких температурах, при кото-

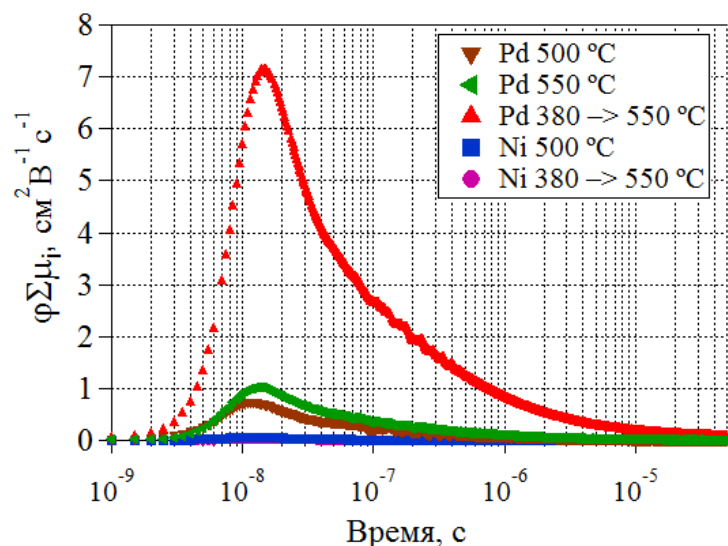


Рисунок 15 - Микроволновая проводимость с временным разрешением пленок WSe_2 , кристаллизованных при различных температурах с участием Pd и Ni на кварцевой подложке

была кристаллизована повторно при температуре 550°C . В результате, пленка при измерении фотоактивности показала эффективную подвижность более чем $7 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что связано с уменьшением концентрации активных центров рекомбинации в решетке. Термоциклирование с двадцатиминутными выдержками при 380°C и 550°C формирует более совершенную структуру, чем однократный нагрев до 550°C . Это связано с тем, что при повторном нагреве конечная структура формируется не из аморфной, а из мелкозернистой структуры, в которой часть дефектов отождилась при первом обжиге или была вытеснена на границы кристаллитов и рекристаллизационное слияние кристаллитов было облегчено стоком дефектов или их вытеснением в диэдральные углы по границам уже сформировавшихся кристаллитов.

Увеличение фотоактивности пленки связано с улучшением полупроводниковых свойств. С этой целью проводили травление пленки WSe_2 в растворе $4 \text{ HNO}_3:1 \text{ HCl}$. После травления образуются полости на поверхности пленки, где располагались частицы PdSe_x (рис. 16). Измерение проводимости пленки подтвердило, что травление приводит к улучшению полупроводниковых свойств пленки (рис. 17). Проводимость травленной пленки при комнат-

ных Pd кристаллизует лучше, чем Ni (рис. 10). Однако, несмотря на хорошие кристаллографические свойства, пленки $\text{WSe}_2:\text{Pd}$, кристаллизованные при 460°C и ниже, фотоактивности не показали, что объясняется наличием значительного количества центров рекомбинации носителей заряда.

Предположение о влиянии дефектов на снижение фотоактивности было подтверждено экспериментом, где нефотоактивная пленка, кристаллизованная с Pd-промоутером при 380°C ,

ной температуре уменьшается от $12,33$ к $0,65 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. С понижением температуры проводимость травленого образца резко падает в 417 раз от $0,657$ до $1,575 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, в то время как для нетравленой пленки проводимость уменьшилась в $7,7$ раз от $12,34$ до $1,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

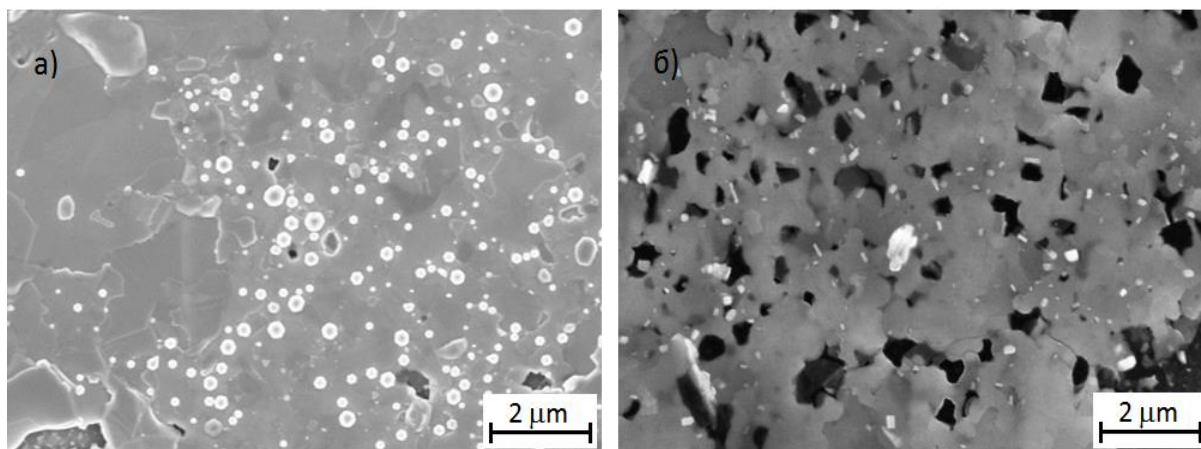


Рисунок 16 - Пленка $\text{WSe}_2\text{:Pd}$, полученная при 500°C на кварцевой подложке (а) до травления и (б) после травления в растворе $4 \text{ HNO}_3 : 1 \text{ HCl}$

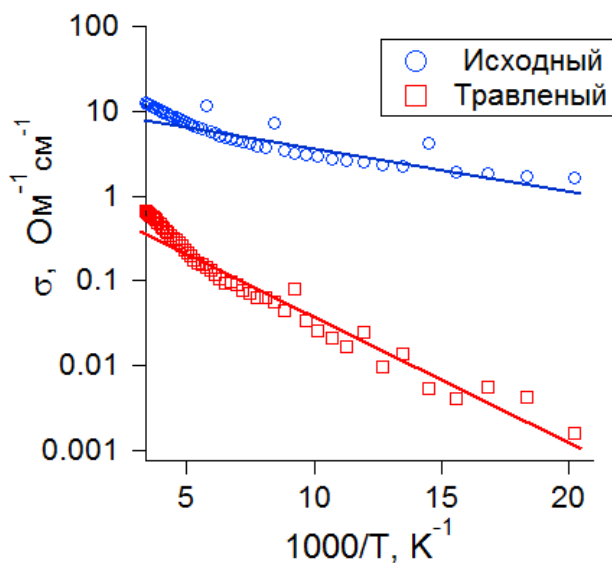


Рисунок 17 – Зависимость проводимости носителей заряда от температуры для пленки $\text{WSe}_2\text{:Pd}$, кристаллизованной при 500°C до и после травления в растворе $4 \text{ HNO}_3 : 1 \text{ HCl}$

творившись в электролите, образуют пару ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, обеспечивающих окислительно-восстановительную реакцию $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в серной кислоте. Фототок при облучении в данном электролите значительно увеличился и составил 2 мА/см^2 (рис. 19).

Сравнение фотоактивных свойств пленок в электрохимической ячейке при периодическом облучении светом показало, что для нетравленой пленки $\text{WSe}_2\text{:Pd}$ наблюдается слабый фототок в связи с наличием частиц PdSe_x в пленке, которые приводят к рекомбинации фото-возбужденных носителей зарядов в пленке (рис. 18). Фототок при облучении фотонами травленой пленки увеличивается в электролите $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на $0,05 \text{ мА/см}^2$. Для большего увеличения фототока в электролите в раствор серной кислоты $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ добавлялись соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 , которые, рас-

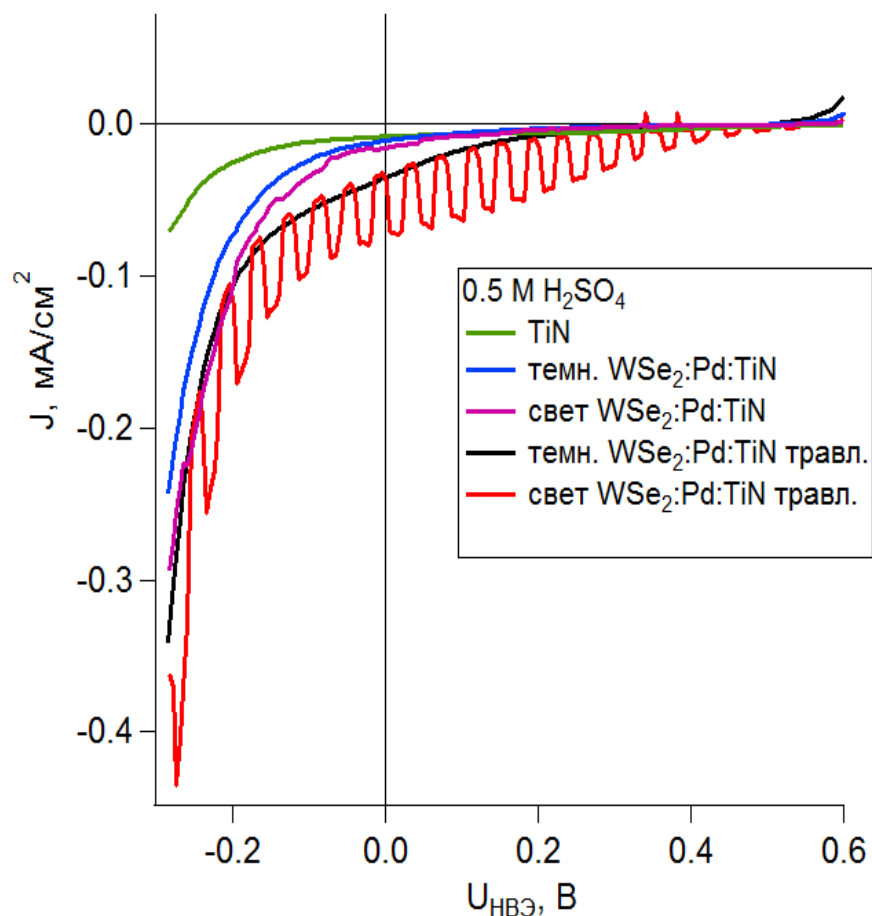


Рисунок 18 - Вольт-амперная характеристика пленки $\text{WSe}_2\text{:Pd}$ в растворе серной кислоты $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

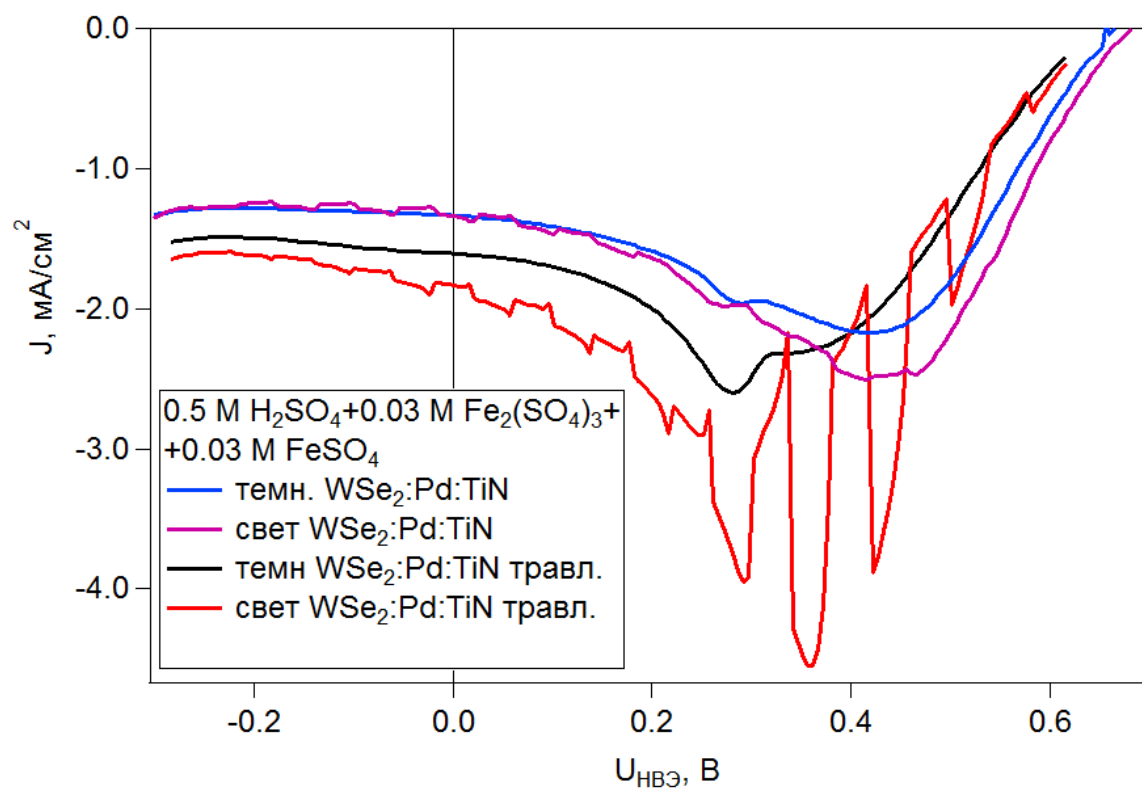


Рисунок 19 – Вольт-амперная характеристика пленки WSe_2 в электролите серной кислоты $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с $0,03 \text{ M Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Синтез фаз сульфида и селенида вольфрама зависит от соотношения газов в реактивной смеси и их давления, при этом оптимальными условиями их получения в виде тонких пленок магнетронным напылением являются: давление 1,25 Па при соотношении газов 25% Ar : 75% H₂S(e).
2. При нагревании пленки в среде Ar/H₂S, промоутеры Me-S диффундируют к поверхности пленки, кристаллизуя WS₂. При температурах выше температуры эвтектик бинарных систем Me-S (Ni-S: 637 °C, и Pd-S: 625 °C) аморфные пленки WS_x интенсивно кристаллизуются в плоскости (001), образуя гексагональную текстурированную пленку WS₂. При увеличении температуры от 600 до 650 °C кристаллические свойства WS₂ улучшаются, при этом средний размер кристаллитов увеличивается от 8 нм до 34 нм для Ni и от 4 нм до 29 нм для Pd. Частицы промоутеров в виде фаз Ni₇S₆, Ni_xS₆ и Ni₉S₈ и PdS и Pd₁₆S₇ присутствуют преимущественно на поверхности пленок и в меньшем количестве в объеме пленки.
4. Кристаллизация аморфной пленки селенида вольфрама WSe_{2+x} в плоскости (001) зависит от типа промоутера. Пленка WSe₂ с участием Pd кристаллизуется при более низких температурах в сравнении с Ni. Интенсивность пика (002), характеризующая степень кристалличности пленки WSe₂, кристаллизованной с Pd-промоутером, на несколько порядков превышает значение соответствующего пика для Ni при тех же значениях температуры. Средний размер кристаллитов для WSe₂:Pd увеличивается от 5 до 67 нм при увеличении температуры от 280 до 550 °C, а для WSe₂:Ni от 2 до 53 нм при увеличении температуры от 420 до 550 °C. Наилучшая текстура и высокое кристаллографическое качество наблюдается для пленок, кристаллизованных при 500 и 550 °C. Наряду с этим наблюдается уменьшение количества кристаллов промоутера PdSe_x на поверхности пленки и изменение их кристаллографической формы от кубической до преимущественно гексагональной.
5. Структура аморфных пленок селенида вольфрама WSe_x трансформируется в процессе нагрева, при этом совершенствование структуры сопровождается изменением соотношения элементов от избытка селена [Se/W]=10 в исходной пленке до стехиометрического [Se/W]=2 при 350 °C и до соотношения с недостатком селена WSe_{2-x} после нагрева выше 500 °C. Наибольшее испарение селена наблюдается в диапазоне 80-200 °C с достижением соотношения [Se/W]=2,3.
6. Пленки WS₂:Pd и WS₂:Ni кристаллизованные при температуре 650 °C и пленки WSe₂:Pd при 500 °C и выше проявляют фотоактивность, что объясняется уменьшением концентрации дефектов, на которых фотовозбужденные носители заряда интенсивно рекомбинируют. Повторная кристаллизация мелкозернистых пленок WSe₂:Pd, полученных при 380 °C, при нагреве до 550 °C приводит к увеличению фотоактивности от 1 до 7 см²·В⁻¹·с⁻¹.
7. Пленки дисульфида вольфрама, кристаллизованные с промоутерами Ni и Pd, обладают близкими оптическими свойствами, при этом поглощение

фотонов с энергией выше 2,5 эВ достигает 95 – 97 %. Для пленок WSe₂:Pd при энергии падающих квантов выше 2 эВ поглощение составляет 92 – 96 %.

8. Улучшение полупроводниковых свойств пленки WSe₂:Pd достигается травлением ее в растворе 4 HNO₃ : 1 HCl для удаления частиц PdSe_x, которые приводят к рекомбинации фотовозбужденных электрон-дырочных пар и выступают короткозамкнутыми мостиками поверхности пленки с поверхностью подложки. Проводимость пленки после травления уменьшается в 20 раз по сравнению с нетравленной от 12,33 к 0,65 Ом⁻¹·см⁻¹.

9. При облучении светом травленной пленки WSe₂:Pd, помещенной в раствор электролита, происходит фотогенерация электрон-дырочных пар, которые увеличивают значение тока в электролите 0,5 М H₂SO₄ и 0,5 М H₂SO₄ с 0,03 М Fe²⁺/Fe³⁺ на 0,05 мА/см² и 2 мА/см² соответственно, что приводит к ускорению разложения воды и росту генерации водорода. Нетравленная пленка WSe₂:Pd при облучении светом в электролите обладает слабой фотоактивностью, что связано с наличием рекомбинационно активных центров PdSe_x.

Публикации по теме работы:

Статьи в рецензируемых журналах

1. An, V. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides / V. An, **F. Bozheyev**, F. Richecoeur, Y. Irtegov // Materials letters. – 2011. – Vol. 65. – P. 2381-2383.
2. **Bozheyev, F.** Properties of copper and molybdenum sulfide powders produced by self-propagating high-temperature synthesis / **F. Bozheyev**, V. An, Y. Irtegov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 872. – P. 191-196.
3. **Bozheyev, F.** Preparation of highly (001)-oriented, photoactive tungsten diselenide (WSe₂) films by an amorphous solid-liquid-crystalline solid (aSLcS) rapid-crystallization process / **F. Bozheyev**, D. Friedrich, M. Nie, M. Rengachari, K. Ellmer // Physica Status Solidi A. – 2014. Vol. 211. – P. 2013-2019.
4. **Божеев, Ф. Е.** Кристаллизация дисульфида вольфрама (WS₂) из аморфного состояния / **Ф. Е. Божеев**, В. В. Ан, В. М. Погребенков // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9/3. – С. 5-9.

Другие публикации

1. **Божеев, Ф. Е.** Получение нанослоистых дихалькогенидов вольфрама и молибдена / **Ф. Е. Божеев**, В. Ан // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 апреля 2010. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 29-31.
2. **Божеев, Ф. Е.** Synthesis and investigation of nanolamellar tungsten disulfide / **Ф. Е. Божеев**, В. Ан // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений: Сборник научных трудов II Международной научно-

- практической конференции молодых ученых, Томск, 23-25 ноября 2010. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 84-85.
3. **Bozheyev, F.** Application of tungsten and molybdenum nanoparticles for fabrication nanolamellar dichalkogenides / **F. Bozheyev**, V. An, M. Achzhihin, Yu. Irtegov // Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010): Proceedings of the IV International Seminar, Tomsk, 25-31 October 2010. – Tomsk: TPU Press, 2010. – P. 29.
 4. **Божеев, Ф. Е.** Synthesis of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides and their tribological properties / **Ф. Е. Божеев**, Ю. А. Иртегов, В. Ан // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26-29 апреля 2011. – Томск: ТПУ, 2011. – С. 31-33.
 5. **Божеев, Ф. Е.**, Исследование синтеза дисульфидов вольфрама и молибдена / **Ф. Е. Божеев**, Иртегов Ю. А. // Студент и научно-технический прогресс: Сборник научных трудов XLIX Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 16-20 апреля 2011. – Новосибирск: НГУ, 2011. – с. 181.
 7. Irtegov, Y. Combustion of nanodispersed tungsten with sulfur / Y. Irtegov, **F. Bozheyev** // Химия и химическая технология: Сборник научных трудов Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 11-13 мая 2011. – Томск: ТПУ, 2011. – С. 234-235.
 8. Ажгихин, М. И. Получение дисульфидов вольфрама и молибдена / М. И. Ажгихин, **Ф. Е. Божеев**. // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 24-27 апреля 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 17-19.
 9. **Bozheyev, F.** Study of tungsten disulfide thin films produced by magnetron sputtering of nanostructured targets / **F. Bozheyev**, Y. Irtegov, M. Dronova // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 24-27 апреля 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 30-31.

Список цитируемой литературы

1. McKone, J. R. Hydrogen evolution from Pt/Ru-coated p-type WSe₂ photocathodes / J. R. McKone, A. P. Pieterick, H. B. Gray, N. S. Lewis // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. – P. 223.
2. Tenne, R. Passivation of recombination centers in n-WSe₂ yields high efficiency (>14%) photoelectrochemical cell / R. Tenne, A. Wold // Appl. Phys. Lett. – 1985. – Vol. 47. – P. 707.
3. Ellmer, K. Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide (WS₂) films for thin-film solar cells / K. Ellmer // Phys. Stat. Sol. (b) – 2008. – Vol. 245. – P. 1745.