

Структурні та електричні властивості тонких плівок AgSbSe_2 з включеннями халькогенідів свинцю

Ю.В. Тур¹, І.С. Вірт^{1,2}

¹ Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська, 3, 82100 Дрогобич, Україна

² Жешувський університет, вул. С. Пігонія, 1, 35310 Жешув, Польща

(Одержано 22.07.2018, у відредагованій формі – 22.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

Наведено результати досліджень структурних та електричних властивостей тонких плівок AgSbSe_2 . Методом імпульсного лазерного осадження $1 \cdot 10^{-4}$ Па отримано плівки різної товщини на підкладках зі скла, Al_2O_3 та KCl . Визначено параметри кристалічної структури тонких плівок методами X-променевої дифрактометрії та дифракції електронів низької енергії (ДЕНЕ). В залежності від температури росту плівки спостерігається перехід від кристалічної $R\bar{3}m$ до дрібнокристалічної (аморфної) структури. Досліджено температурний хід електричної провідності, та визначено положення акцепторного рівня.

Ключові слова: Халькогеніди металів, Тонкі плівки, Структура, Електричні властивості.

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05034](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05034)

PACS numbers: 73.50.Lw, 84.60.Pb

1. ВСТУП

Напівпровідникові халькогенідні стекла викликають посилену увагу дослідників, завдяки широкому застосуванню у твердотільних пристроях. Варто зазначити також, що напівпровідникові халькогенідні стекла, які містять срібло, набути широкого застосування у пристроях оптичного збереження даних, твердих електролітах та термоелектричних перетворювачах. Зважаючи на сучасну тенденцію до мініатюризації термоелектричних пристроїв, необхідно вивчати структурні, електричні, оптичні та термоелектричні властивості тонких плівок цих матеріалів [1]. Зокрема тенденція у цьому напрямі йде у розвитку технологій як нових, так і модифікації відомих матеріалів [2].

Кубічний AgSbSe_2 – дуже перспективний термоелектричний матеріал типу p для перетворення теплової енергії на діапазоні температур 500-800 К. Ця сполука також є критичною складовою двох класів високоефективних термоелектричних матеріалів, $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$ (також називається TAGS) та $(\text{AgSbSe}_2)_{1-x}(\text{PbTe})_x$ (також називається LAST). Проте, TAGS та LAST матеріали мають складні мікроструктури, тому їх краще розуміти як AgSbTe_2 [1, 3].

Тонкі плівки AgSbSe_2 можна отримати за допомогою різних методів досліджень: термічне напылення, магнетронне розпылення, осадження з парової фази та імпульсне лазерне осадження (ІЛО). Метод ІЛО має деякі переваги серед інших перелічених, а саме, температура кристалізації плівок нижча завдяки високій енергії частинок у лазерній плазмі, також спрощується технологія введення легувальних домішок. У даній праці представлено результати досліджень тонких плівок системи AgSbSe_2 , отриманих методом ІЛО [4-6].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для приготування мішеней потрібної сполуки AgSbSe_2 використано елементи Ag, Sb та Se напівп-

ровідникової чистоти 5N (99.999 %), які в стехіометричному співвідношенні були поміщені у вакуумовані кварцові контейнери. Тонкі плівки одержували за допомогою методу ІЛО почерговим нарощуванням з мішеней AgSbSe_2 і PbTe у пропорції 5% PbTe на підкладки: Al_2O_3 (0001), Si, свіжі відколи KCl (001) та скляні підкладки, температура яких становила 300-500 К. Таким чином, синтезовані зливки AgSbSe_2 використано як мішені для їх осадження імпульсним лазером YAG: Nd^{3+} ($\lambda = 1064$ нм, тривалість імпульсу $\Delta t = 10$ нс, частота повторення імпульсів $f = 0,5$ с⁻¹).

Досліджено структуру тонких плівок, проведено структурний аналіз та здійснено дослідження морфології поверхні плівок, осаджених на різні підкладки. Для цього ми застосовували такі методи: дифракцію електронів низьких енергій (LEED), рентгенівську дифрактометрію (XRD) та сканувальну електронну мікроскопію (SEM). Також було визначено параметри кристалічної решітки та оцінено середній розмір кристалітів, які формують плівки за різних умов осадження. Проведено вимірювання електричних параметрів плівок.

Для розрахунку електричних параметрів зразка були використані такі його геометричні розміри: $t = 5 \cdot 10^{-5}$ см (товщина), $a = 2 \cdot 10^{-1}$ см (ширина), $b = 4 \cdot 10^{-1}$ см (довжина зразка).

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Структурні властивості

На рис. 1,а зображено рентгенівські дифрактограми осаджених тонких плівок напівпровідникового матеріалу AgSbSe_2 . Експериментальні значення міжплосинних віддалей d_{hkl} для AgSbSe_2 розрахованих по результатах вимірювань представлено у табл. 1, і для порівняння наведено, також стандартні (табличні ASTM) значення даних.

Відбиття рентгенівського променя відбувається тільки при певному значенні кута падіння θ , пов'я-

заного з довжиною хвилі падаючого випромінювання λ і міжплощинною відстанню d за законом Брегга:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (3.1)$$

Дифрагований промінь лежить в площині, що містить падаючий пучок і нормаль до відбиваючої площини. Кут між первинним і відбитим променями дорівнює 2θ . Аналіз кривої розподілу інтенсивності рентгенівського пучка в залежності від кута θ , відбитого кристалічними площинами, при використанні строго монохроматичного падаючого випромінювання і при обрахунку інструментальних похибок дає можливість точно визначати міжплощинні відстані [5-9].

Таблиця 1 – Експериментальні та табличні значення

Експериментальні значення d_{hkl} тонких плівок AgSbSe ₂ (метод XRD)	Табличні величини d_{hkl} AgSbSe ₂ (ASTM)			
	d_{hkl} , (Å)	h	k	l
d_{hkl} , (Å)	d_{hkl} , (Å)	h	k	l
2,4182	2,5105	100	200	
2,2167	2,1511	65	220	
1,4178	1,4475	9,7	400	
1,0857	1,0743	4	440	
0,8721	0,8775	1	444	

На рис. 2 зображено електронограми плівок, осаджених за $T_n = 200$ °C та 30 °C на свіжі відколи лужногалоїдного монокристала KCl. Товщина плівок становила близько 400-3000 Å. Із електронограми (рис. 2а) бачимо, що плівка AgSbSe₂ полікристалічна і ступінь полікристалічності значно залежить від температури росту. За низьких температур росту спостерігається перехід від дрібнокристалічної до аморфної структури (рис. 2б). Кристалічна структура плівок ромбедричного типу AF-II (просторової кристалографічної групи $R\bar{3}m$ [10]). Параметр ґратки оцінений по експериментальному піку для індекса (200) XRD складає 5,021 Å. Оцінку розмірів кристалітів D проведено по півширині β (у рад) піка (440), для якого кут $2\theta = 58,8349$ (рис. 1, б), згідно співвідношення $D = 0,9\lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, де λ – довжина хвилі $CuK\alpha$ випромінювання. Для полікристалічної фази середній розмір зерна становить біля 200 нм. У даний час найбільш поширеним методом рентгенодифрактометричного виміру залишкових макроскопічних напружень є метод " $2\theta - \sin^2\psi$ ", де θ – кут Вульфа – Брегга, ψ – кут між нормаллю до площин, що відбивають промені, та нормаллю до поверхні зразка. Для нашого випадку, напруження $T = \Delta d / d$ виникаючі у плівці оцінено використовуючи розміри зерен D [11, 12] згідно виразу:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \cdot \frac{\Delta d}{d} \cdot \sin \theta. \quad (3.2)$$

Напруження плівки, згідно (3.2) складає біля 0,0004.

Здійснивши аналіз електронограм можна стверджувати, що міжплощинні відстані плівки, осадженої за $T_n = 30$ °C, задовільно узгоджуються із міжп-

лощинними відстанями потрійної сполуки AgSbSe₂. Розрахунок електронограми плівки, отриманої за $T_n = 200$ °C вказує на наявність значень d_{hkl} , які належать бінарним фазам Ag₂Se та Sb₂Se₃ [12] поряд із основною фазою AgSbSe₂. Тобто, температура підкладки ($T_n = 200$ °C) у цьому разі, на наш погляд, висока для осадження цієї потрійної сполуки.

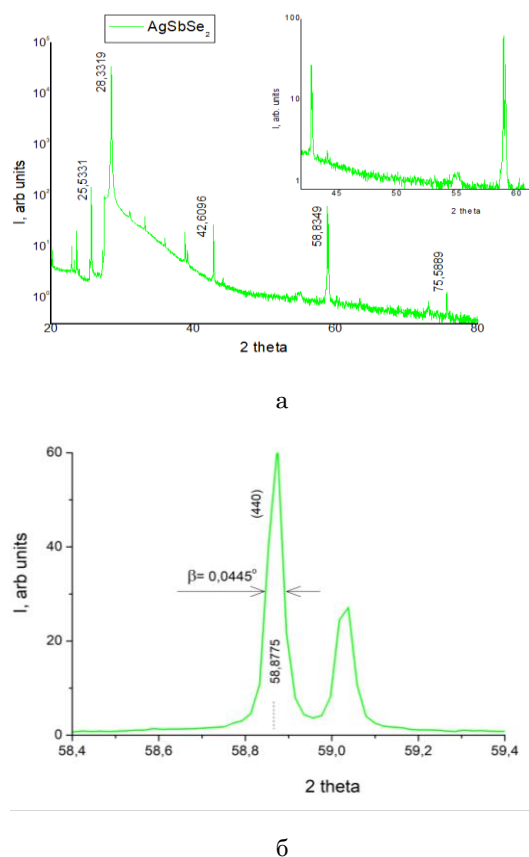


Рис. 1 – Рентгенодифрактограма плівки AgSbSe₂ (а) і форма піка (400) XRD для визначення розмірів кристалітів (б)

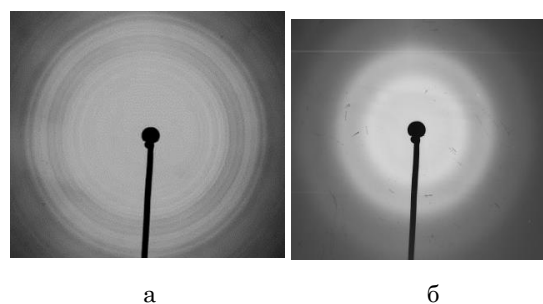


Рис. 2 – Електронограми від плівок AgSbSe₂, отриманих методом ІЛЮ за різних температур підкладки: $T_n = 200$ °C (а), $T_n = 30$ °C (б)

4. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Дослідження електричних властивостей дає змогу отримати інформацію про ступінь досконалості структури плівок, природу та концентрацію дефектів у них, а також, разом із систематичними дослідженнями процесів кристалізації, слугувати ефективним засобом розроблення тонкоплівкової технології сполук IV-VI. Систематизація результатів щодо цих

плівок є досить складною. Це пов'язано насамперед зі складністю процесів випаровування та конденсації даних матеріалів, а також відсутністю загальноприйнятих критеріїв, які необхідно враховувати для отримання цих плівок.

Температурні залежності опору та електричної провідності у діапазоні температур 300-77 К плівки AgSbSe_2 вирошеної при температурі підкладки $T_n = 200$ °C зображено на рис. 3а,б.

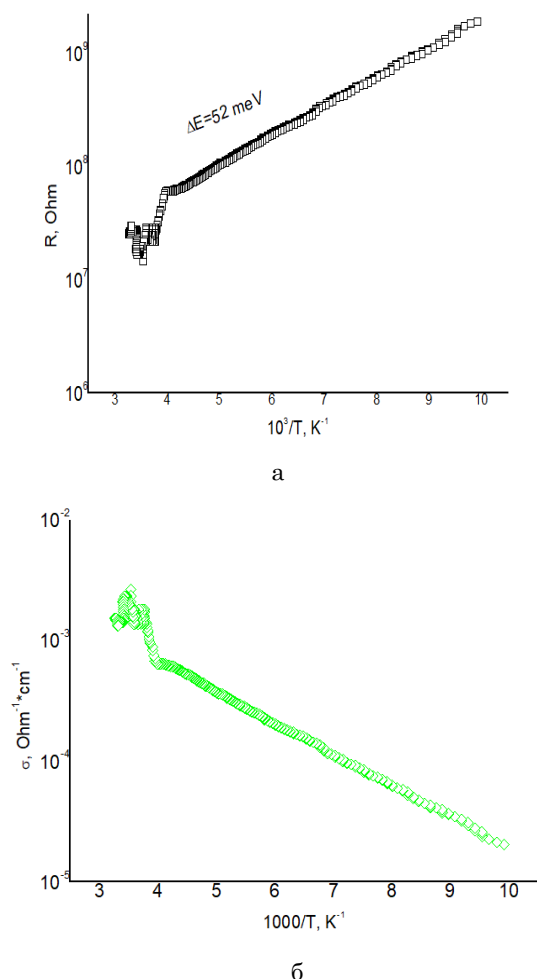


Рис. 3 – Температурні залежності опору (а) та питомої провідності (б) плівки AgSbSe_2

Температурну залежність електропровідності для власного напівпровідника визначали за формулою

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3.3)$$

де E_A – енергія активації провідності (для даних плівок енергія залягання акцептора), k – стала Больцмана, σ_0 – температурна незалежна частина провідності [7, 8]. Для власного та домішкового напівпровідника електропровідність є експоненційною функцією температури. Якщо рівняння (3.3) подати

в лінійному вигляді, тобто побудувати графічно в координатах $\lg\sigma - T^{-1}$, то енергію активації провідності E_A можна визначати за нахилом цієї залежності. Розраховані за низькотемпературною ділянкою температурної залежності електричних параметрів (рис. 3) значення енергії активації провідності для плівок AgSbSe_2 становить біля 52 меВ (при ширині забороненої зони напівпровідника 640 меВ [11]). Дана залежність характерна для діркового типу (p -типу провідності), що підтверджується також знаком термоелектрорушійної сили (коефіцієнта Зеебека). Зокрема активаційний (напівпровідниковий) характер електричної провідності свідчить про незначне відхилення від стехіометрії під час технологічного росту тонких плівок. Через дрібнодисперсну кристалічну структуру розсіяння носіїв струму, спричиною міжкристалітними бар'єрами, плівки, отримані за $T_n = 200$ °C, очевидно, повинні бути низькоомними внаслідок надлишку у них металевого компонента. Шари складаються з кристалітів розміром у декілька десятків ангстремів і містять неконтрольовану кількість домішкових компонент. Це призводить до неоднозначності експериментальних результатів. Із збільшенням та зменшенням коефіцієнта конденсації компонентів сполуки питомий опір змінюється складним чином. При цьому на питомий опір значно впливають як специфіка технології, так і склад вихідних матеріалів.

5. ВИСНОВКИ

Прямим сплавленням взятих у стехіометричному співвідношенні компонент напівпровідникової чистоти синтезовано матеріал AgSbSe_2 . Методом імпульсного лазерного осадження отримані тонкі плівки AgSbSe_2 . Фазовий аналіз та дослідження структури показали задовільне узгодження експериментальних значень міжплощинних віддалей з їх стандартними значеннями. За допомогою дифракції електронів низьких енергій на проходження встановлено, що осаджені плівки мають полікристалічну структуру типу $R\bar{3}m$ з переходом від кристалічної до аморфної структур в залежності від технологічних умов. Досліджено електричні властивості отриманих плівок, зокрема залежність питомої електропровідності плівок від температури, які показують, що плівки характеризуються напівпровідниковими властивостями з енергією активації акцепторного рівня біля 52 меВ.

Результати досліджень підтверджують правильність вибору методу імпульсного лазерного осадження для отримання якісних тонких AgSbSe_2 .

ПОДЯКА

Автори вдячні М.С. Фружинському за проведення структурних досліджень тонких плівок.

Structural and Electrical Properties of AgSbSe₂ Thin Films with the Inclusion of Lead Chalcogenides

Y.V. Tur¹, I.S. Virt^{1,2}

¹ Drohobych State Pedagogical University, 3, Stryiska Str., 82100 Drohobych, Ukraine

² University of Rzeszow, 1, S. Pigon Str., 35310 Rzeszow, Poland

The results of experimental investigation of structural and electrical properties of AgSbSe₂ films are presented in this work. The films of AgSbSe₂ of different thickness were obtained on Al₂O₃, glass and KCl substrates in vacuum of 1×10^{-4} Pa by the pulsed laser deposition method. The parameters of the crystal structure of thin films are determined by X-ray diffractometry and low-energy electrons diffraction of (LEED). Depending on the growth temperature of the film there is a transition from crystalline $R\bar{3}m$ to fine polycrystalline (amorphous) structure. The temperature behaviour of the electrical conductivity and the acceptor level is determined.

Keywords: Chalcogenides metals, Thin films, Structure, Electrical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Hamam, Y.A. El-Gendy, M.S. Selim, N.H. Teleb, A.M. Salem, *phys. status solidi* **7**, No 3-4, 861 (2010).
2. C. Wan, Y. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Koumot, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **11** No 4, 1 (2010).
3. K. Bindu, Jos'e Campos, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 496 (2005).
4. K. Wojciechowski, M. Schmidt, J. Tobola, M. Koza, A Olech, R. Zybala, *J. Electron. Mater.* **39** No 9, 2053 (2010).
5. K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2748 (2008).
6. K. Wojciechowski, E. Godlewska, K. Mars, R. Mania, G. Karpinski, P. Ziolkowski, C. Stiewe, E. Müllerl., *Vacuum* **82** No 10, 1003 (2008).
7. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 284 (Addison-Wesley: Reading: MA: 1978).
8. Z.G. Pinsker, *Electron Diffraction* (London: Butterworths Scientific Publication: 1953).
9. R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597 (2001).
10. K. Hoang, S.D. Mahanti, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **1** No 1, 51 (2016).
11. TN. Asokan, K.S. Urmila, R. Jacob, R.R. Philip, G.S. Okram, V. Ganesan, B. Pradeep, *J. Semiconduc.* **35** No 5, 1 (2014).
12. T.N. Asokan, K.S. Urmila, B. Pradeep, *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Engineer.* **73**, 012013 (2015).
13. M.S. Hamlet, O.E. Najaf, B.M. Baba, *Appl. Chem. Engineer.* **2**, 1 (2018).