

УДК 537.312:621.383

І.О. Рудий¹, І.В. Курило¹, І.Є. Лопатинський¹, М.С. Фружинський¹, І.С. Вірт²¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізики, кафедра напівпровідникової електроніки²Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, Україна

ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК AgSbSe₂ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Рудий І.О., Курило І.В., Лопатинський І.Є., Фружинський М.С., Вірт І.С., 2012

I.O. Rudyi, I.V. Kurilo, I.Ye. Lopatynskyi, M.S. Fruginskyi, I.S. Virt

THE PROPERTIES OF AgSbSe₂ THIN FILMS FOR THERMOELECTRIC CONVERTERS

© Rudyi I.O., Kurilo I.V., Lopatynskyi I.Ye., Fruginskyi M.S., Virt I.S., 2012

Наведено результати досліджень структури та оптичних властивостей тонких плівок AgSbSe₂. Методом імпульсного лазерного осадження у вакуумі 1×10^{-5} Торр в інтервалі температур 300–473 К отримано плівки різної товщини на підкладках зі скла, Al₂O₃ та KCl. Товщина плівок становила 0,5–1 мкм залежно від кількості імпульсів лазера. Структуру масивного матеріалу мішені досліджено методом X-променевої дифрактометрії, а плівок – методом дифракції електронів високих енергій на проходження. Досліджено оптичне пропускання та оптичне поглинання плівок AgSbSe₂, осаджених за різних температур. Досліджено термоелектричні властивості плівок.

Ключові слова: халькогенідні стекла, тонкі плівки, структура, оптичні властивості.

The results of experimental investigation of structural and optical 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^{-5} Torr by the pulsed laser deposition method. The samples were obtained by the substrate temperature 300–473 K. A thickness of films was in the range of 0.5–1 μm depending on the number of laser pulses. The structure of target bulk materials was investigated by X-ray diffraction method. A structure of laser deposited films was investigated by the transmission high-energy electron diffraction method. The light transmission and absorption spectra of AgSbSe₂ deposited at various temperatures films were investigated.

Key words: chalcogenide glasses, thin films, structure, optical properties.

Вступ

Останнім часом, завдяки широкому застосуванню у твердотільних пристроях, напівпровідникові халькогенідні стекла викликають посилену увагу дослідників. До цих матеріалів належать також елементарний халькоген – склоподібний селен, в якому раніше детально досліджено фазові переходи стосовно процесів електрофотографії. Відомо також, що аморфний селен набув широкого застосування у виробництві електрофотографічних пристроїв, а згодом у

пристроях перемикачів та пам'яті. Передбачається, що матеріали, які вміщують селен, можуть мати привабливі властивості [1].

Очікується також, що напівпровідникові халькогенідні стекла, які містять срібло, зможуть набути широкого застосування у пристроях оптичного запису, твердих електролітах та термоелектричних перетворювачах. Тому знання щодо структурних, електричних, оптичних та термоелектричних властивостей цих халькогенідних матеріалів можуть бути вельми корисними. Системи AgSbTe_2 , AgSbS_2 та AgInSbSe_2 вивчали раніше, однак маємо обмежену кількість праць, присвячених вивченню оптичних, електричних та термоелектричних властивостей AgSbSe_2 [1, 2]. Структурні та термоелектричні властивості масивного матеріалу AgSbSe_2 та композитів на його основі досить добре описано у працях [3–5].

Для отримання плівок AgSbSe_2 використовують різні методи: термічне напилення, магнетронне розпилення, осадження з парової фази та імпульсне лазерне осадження (ІЛО). Останній метод має низку переваг серед перелічених, зокрема, температура кристалізації плівок нижча завдяки високій енергії частинок у лазерній плазмі, істотно спрощується також технологія введення легувальних домішок. Зважаючи на сучасну тенденцію до мініатюризації термоелектричних пристроїв, поряд із дослідженням властивостей масивних зразків необхідно вивчати і властивості тонких плівок цих матеріалів. У цій праці подано результати досліджень тонких плівок AgSbSe_2 , отриманих методом ІЛО.

Експериментальна частина

Полікристалічні зливки (мішені) потрійної сполуки AgSbSe_2 приготовлено прямим сплавленням суміші елементів напівпровідникової чистоти 5N (99.999%) у стехіометричному співвідношенні у вакуумованих кварцових контейнерах. Тонкі плівки отримували методом ІЛО попередньо синтезованих матеріалів на відповідно підготовлені та підігріті ($T_p = 300\text{--}473\text{ K}$) підкладки Al_2O_3 (0001), Si, свіжі відколи KCl (001) та скляні підкладки. Для видалення матеріалу мішеней використовували лазер YAG : Nd^{3+} ($\lambda = 1064\text{ nm}$, тривалість імпульсу $\Delta t = 10\text{ ns}$, частота повторення імпульсів $f = 0.5\text{ s}^{-1}$).

Структуру синтезованого матеріалу мішеней (AgSbSe_2) досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (РД) в θ - 2θ конфігурації на дифрактометрі ДРОН-3М. Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на проходження (ДЕВЕ) та дифракції електронів високих енергій на відбиття (ДЕВЕВ) з використанням електронографа ЭГ-100 в інтервалі пришвидшувальних напруг 60–80 кВ. Вимірювання коефіцієнтів оптичного пропускання та поглинання плівок провадили за допомогою спектрометра UNICAM UV 300.

Для проведення вимірювань теплофізичних параметрів плівок AgSbSe_2 використано сучасну апаратуру фірми NETZSCH LFA 457 Micro FlashTM – сканувальний термоелектричний мікроскоп (S_{Th}EM).

Результати і обговорення

Структурні властивості

Рентгенівські дифрактограми синтезованого матеріалу AgSbSe_2 зображено на рис. 1. У табл. 1 зіставлено експериментальні значення d_{hkl} для AgSbSe_2 зі стандартними (табличними) значеннями. Порівняння міжплощинних відстаней зі стандартними даними (табл. 1) РД (JCPDS) свідчить, що усі міжплощинні відстані відповідають кубічній фазі $Fm\bar{3}m$ потрійної сполуки AgSbSe_2 зі сталою решітки $a = 5.7900\text{ \AA}$. Ніяких відбиттів, які відповідають будь-якому з вільних елементів або бінарних сполук, не виявлено.

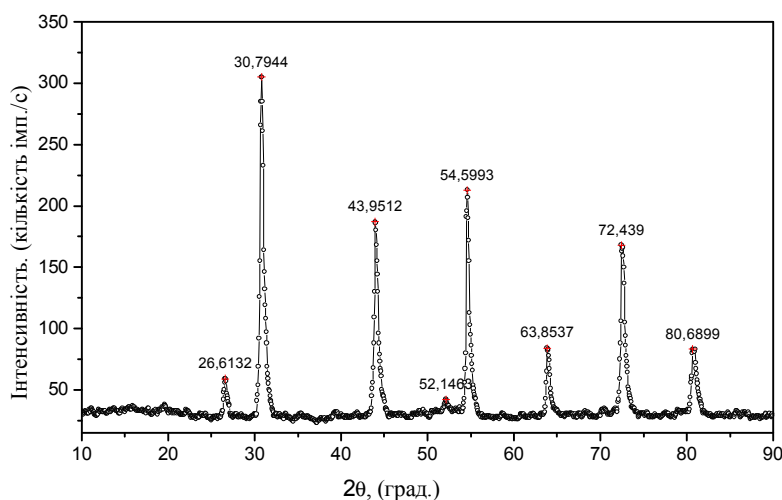


Рис. 1. Рентгенодифрактограма синтезованого масивного зразка-мішені $AgSbSe_2$

Таблиця 1

Табличні та експериментальні значення d_{hkl} синтезованих масивних кристалів $AgSbSe_2$

Табличні величини d_{hkl} (ASTM) $AgSbSe_2$			Експериментальні значення d_{hkl} синтезованих масивних кристалів (метод рентгенівської дифрактометрії)
d_{hkl} , (Å)	I/I_0	hkl	d_{hkl} , (Å)
3.3429	47.6	111	3.3511
2.8950	100.0	200	2.9049
2.0471	68.7	220	2.0611
1.7458	18.9	311	1.7548
1.6714	22.4	222	1.6816
1.4475	9.7	400	1.4584
1.3283	6.5	331	–
1.2947	24.9	420	1.3052
1.1819	17.6	422	1.1913
1.1143	–	511	–

На рис. 2 зображено електронोगрами плівок, осаджених за $T_{\text{підкл.}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ та $200\text{ }^\circ\text{C}$ на свіжі відколи лужногалоїдного монокристала KCl. Товщина плівок становила близько 400–1000 Å. Розшифровано електронोगрами та розраховано міжплощинні відстані d_{hkl} (табл. 2). Із електронोगрами (рис. 2, а) бачимо, що плівка $AgSbSe_2$ полікристалічна. Виявлено добре узгодження з табличними даними щодо масивних матеріалів. Рефлекси від полікристала доволі розмиті, що свідчить про дрібнодисперсність конденсату. Із застосуванням формули Шеррера з поправками на довжину хвилі електронів та геометрію в умовах дифракції електронів оцінено середній розмір кристалітів, які формують дифракційну картину [6, 7]. Його значення становило 60–80 Å.

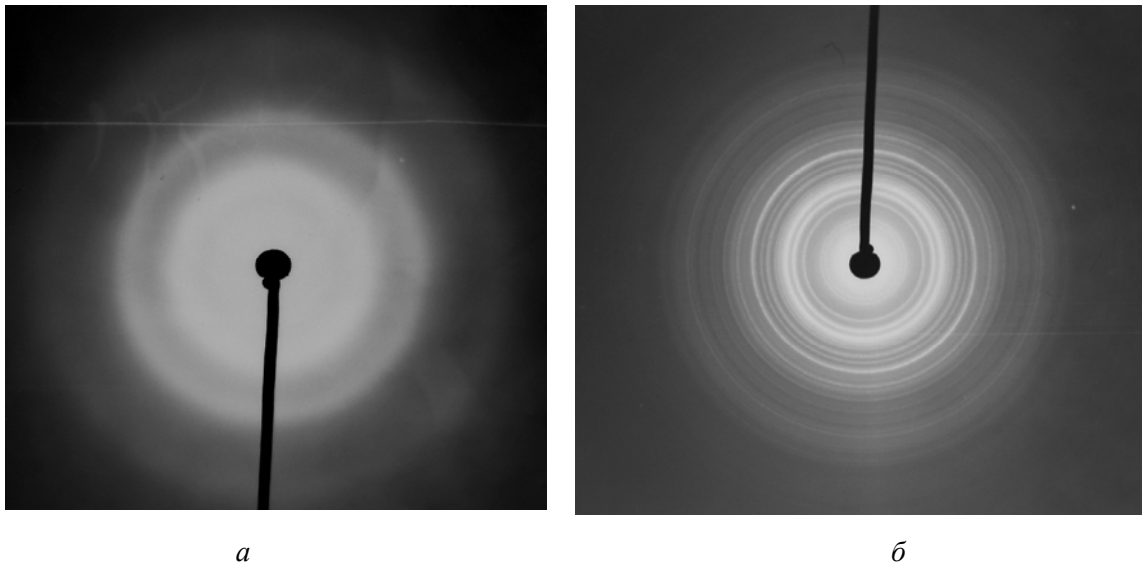


Рис. 2. Електронограми від плівок AgSbSe_2 , отриманих методом ІЛО за різних температур:
 $T_{\text{підкл}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $T_{\text{підкл}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Аналіз електронограм свідчить, що міжплощинні відстані (розмиті рефлекси) плівки, осадженої за $T_{\text{підкл.}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$, добре узгоджуються (див. табл. 2) із міжплощинними відстанями потрібної сполуки AgSbSe_2 . Однак розрахунок електронограми плівки, отриманої за $T_{\text{підкл.}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на наявність значень d_{hkl} (табл. 3) які належать бінарним фазам Ag_2Se та Sb_2Se_3 поряд із основною фазою AgSbSe_2 . Тобто, температура підкладки ($T_{\text{підкл.}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$) у цьому разі, на наш погляд, зависока для осадження цієї потрібної сполуки.

У праці [2] автори повідомляють про новий двостадійний метод отримання тонких плівок AgSbSe_2 . Суть методу полягала у нагріванні стопи із Sb_2Se_3 – Ag , де Ag -сторона була в контакті з хімічно осадженою плівкою Se . Тонкі плівки Sb_2Se_3 отримували хімічним осадженням, а плівки Ag – методом термічного випаровування. Процес відбувався в два етапи: формування сполуки Ag_2Se за $80\text{ }^\circ\text{C}$ та реакції матеріалу цієї сполуки з плівкою Sb_2Se_3 за $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, у результаті чого отримували плівки AgSbSe_2 . Відомо, що в осаджених плівках AgSbSe_2 спостерігали перехід від аморфного стану до кристалічного за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$, а внаслідок відпалу плівок за температури $250\text{ }^\circ\text{C}$, поряд із основною фазою AgSbSe_2 , з'явилися додаткові фази Ag_3Sb та Sb_2Se_3 . Після відпалу за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ плівок AgSbSe_2 , отриманих традиційним методом термічного випаровування, поряд із фазою AgSbSe_2 також виявлено додаткові фази Ag_2Se та Sb_2Se_3 [1].

Таблиця 2

Експериментальні значення d_{hkl} масивного кристала (мішені) AgSbSe_2 та плівки, отриманої за $T_{\text{підкл.}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Експериментальні значення d_{hkl} , мішень AgSbSe_2 (метод рентгенівської дифрактометрії)		Експериментальні значення d_{hkl} , плівка (метод електронографії)
hkl	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)
200	2.9049	2.854
311	1.7548	1.756
422	1.1913	1.198

Таблиця 3

Експериментальні значення d_{hkl} мішені $AgSbSe_2$ та плівки $AgSbSe_2$, отриманої за $T_{підкл} = 200$ °С, та табличні значення d_{hkl} сполук Ag_2Se і Sb_2Se_3

Метод рентгенівської дифрактометрії, експериментальні значення d_{hkl} , мішень $AgSbSe_2$		Метод електроннографії, експериментальні значення d_{hkl} , плівка $AgSbSe_2$	Табличні значення d_{hkl} для сполук	
hkl	d_{hkl} , (Å)		Ag_2Se	Sb_2Se_3
200	–	2.477	2.5105	–
304	–	2.276	–	2.3134
220	2.0611	2.105	–	–
022	–	1.850	–	1.8567
311	1.7548	1.740	–	–
222	1.6816	1.640	–	–
703	–	1.525	–	1.5392
424	–	1.429	–	1.4245
321	–	1.346	1.3419	–
420	1.3052	1.313	–	–
624	–	1.232	–	1,2456
531	–	1.150	–	1.1520

Із наведених результатів випливає необхідність вивчення процесів фазових перетворень та хімічних реакцій взаємодії вихідних компонентів (синтезу) потрібної сполуки $AgSbSe_2$, а також процесів фазових перетворень, які відбуваються під час нагрівання та абляції променем лазера цієї сполуки у вакуумі. Це дасть можливість правильно підбирати температуру підкладки за різних методів осадження цієї сполуки.

Оптичні властивості

Оптичні характеристики тонких плівок дають інформацію про значення енергії забороненої зони ($E_{g,opt}$), оптично активні дефекти, кластери та неоднорідності тощо. Отримано результати щодо впливу температури підкладки при осадженні плівок $AgSbSe_2$ методом ІЛО на коефіцієнт поглинання та на значення оптичної ширини забороненої зони.

Щоб отримати значення забороненої зони, коефіцієнт абсорбції (α) обчислено на основі даних щодо пропускання з використанням співвідношень:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(\alpha t), \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%,$$

де t – товщина плівки і T – коефіцієнт пропускання. На кривих пропускання не виявлено інтерференційних смуг, що свідчить про однорідність морфології поверхні плівок.

Зазначимо, що обчислений коефіцієнт абсорбції зазнає зміни з зростанням температури осадження, яка може бути наслідком зміни структури отриманих плівок. Аналіз довгохвильового краю абсорбції проводили, застосовуючи співвідношення;

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g^{opt})^g$$

де константа показника g вказує на тип оптичних переходів [1,8]. Аналіз коефіцієнта абсорбції було виконано при значенні $g = 2$, який характеризує непрямий характер оптичних переходів для аморфних напівпровідників згідно з теорією Тауца [9]. Залежність коефіцієнта абсорбції у представлених координатах $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ від енергії фотона як показано на рис. 3 дає пряму лінію. Вигляд цієї кривої для плівок, отриманих за температури підкладки $T_{\text{підкл}} = 30^\circ\text{C}$, вказує на непрямі оптичні переходи, а її екстраполяція до осі абсцис дає значення енергії оптичної зони – $E_{g,\text{опт.}} = 1.45$ еВ. Характерним є також значне поглинання у домішковій області (за краєм власного поглинання), яке у аморфних напівпровідниках пов'язано з хвостами станів у забороненій зоні. Вигляд кривої коефіцієнта абсорбції для плівки, одержаної при вищій ($T_{\text{підкл}} = 200^\circ\text{C}$) температурі підкладки, вказує на присутність як прямих ($g = 1/2$), характерних для кристалічних напівпровідників, так і частково непрямих ($g = 2$) оптичних переходів (крива спрямляється у координатах $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$). Отримане значення $E_{g,\text{опт.}} = 2.15$ еВ вказує на збільшення оптичної ширини зони, а також на зникнення абсорбції у домішковій області. Варто очікувати, що при проміжних температурах підкладки буде відбуватися перетворення дрібнодисперсної (аморфної) структури AgSbSe_2 у кристалічну.

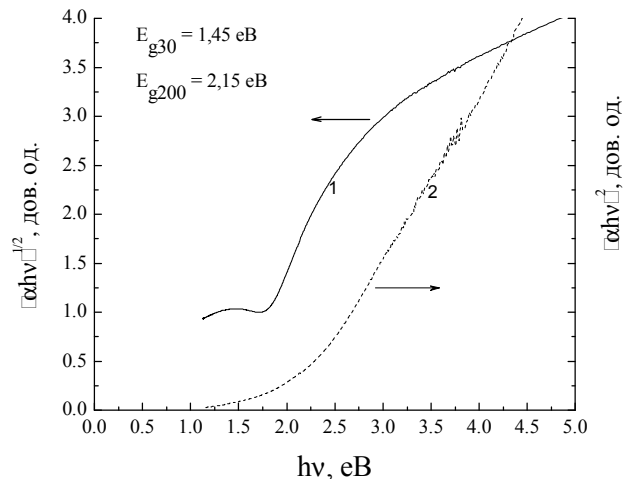


Рис.3. Спектри поглинання плівок AgSbSe_2 , одержані за різних температур підкладки: 30°C (1) та 200°C (2)

У праці [1] повідомляється про такі значення оптичної ширини забороненої зони плівок AgSbSe_2 , отриманих методом термічного випаровування: свіжовирощена плівка – 1.16 еВ; відпалена при 70°C – 1.08 еВ та відпалена при 105°C – 0.97 еВ. Стає очевидним, що метод отримання плівок та температура підкладок істотно впливають на їх оптичні властивості.

Термоелектричні властивості

Для дослідження термоелектричних властивостей плівок AgSbSe_2 використовували сучасну апаратуру фірми NETZSCH LFA 457 Micro FlashTM – сканувальний термоелектричний мікроскоп (SThEM). Температура вимірювань становила 20°C , роздільна здатність – 25 мкм, площа сканування – 1×1 мм²; ΔT голки – 4.2°C , голка в розрізі має близько 25 мкм та виготовлена зі сплаву Pt-Ir. На рис. 4 зображено скановане зображення поверхні та гістограма коефіцієнта Зеебека плівки AgSbSe_2 , осадженої на скляну підкладку. На рис. 5 зображено скановане зображення поверхні та гістограма коефіцієнта Зеебека плівки AgSbSe_2 , осадженої на підкладку з кремнію.

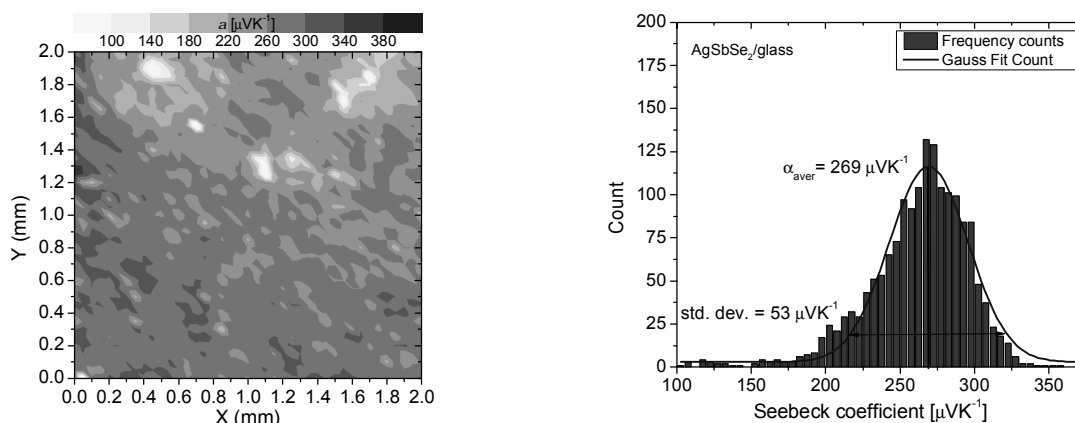


Рис. 4. Скановане зображення поверхні та розподіл Гаусса коефіцієнта Зеебека плівки AgSbSe_2 , осадженої на скляну підкладку

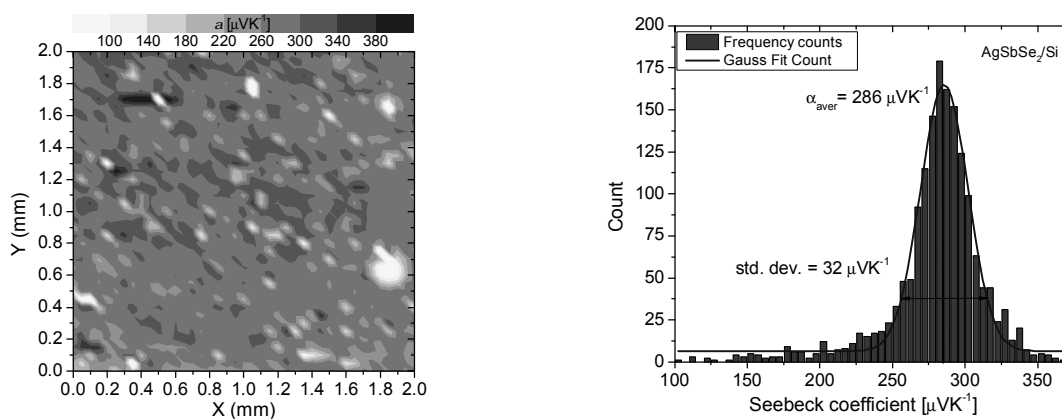


Рис. 5. Скановане зображення поверхні та розподіл Гаусса коефіцієнта Зеебека плівки AgSbSe_2 , осадженої на підкладку Si

Зазначимо, що звичайні методи вимірювання фізичних параметрів S , σ та χ для масивних матеріалів не дають точних результатів для нанорозмірних плівок. Сканування за допомогою термoeлектронної мікроскопії дає можливість визначати коефіцієнт Зеебека з мікронною роздільною здатністю.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок про те, що плівки осаджені з матеріалу AgSbSe_2 , мають доволі високі термоелектричні параметри порівняно із масивними аналогами [3].

Висновки

1. Прямим сплавленням взятих у стехіометричному співвідношенні компонентів напівпровідникової чистоти синтезований матеріал AgSbSe_2 . Фазовий аналіз та дослідження структури цього матеріалу показали добре узгодження експериментальних значень міжплощинних віддалей з їх стандартними значеннями.

2. Методом імпульсного лазерного осадження отримані тонкі плівки AgSbSe_2 . За допомогою дифракції електронів високих енергій на проходження встановлено, що осаджені плівки мають полікристалічну структуру, а також розраховані середні розміри кристалітів, які формують плівки.

3. На основі спектрів поглинання розрахована ширина (оптичної) забороненої зони для плівок AgSbSe_2 , осаджених за температур підкладки $T_{\text{підкл}} = 30^\circ\text{C}$ та $T_{\text{підкл}} = 200^\circ\text{C}$, вона становить відповідно 1.45 eV та 2.15 eV.

4. Проведено вимірювання теплофізичних параметрів, зокрема коефіцієнта Зеебека, осаджених плівок на основі матеріалу AgSbSe_2 за допомогою сканувального термоелектричного мікроскопа. Результати досліджень підтверджують правильність вибору методу імпульсного лазерного осадження для отримання тонких плівок з високими термоелектричними властивостями.

Подяка

Автори статті висловлюють подяку науковим працівникам Металургійної академії у м. Кракові, Республіка Польща, за допомогу в проведенні досліджень термоелектричних властивостей плівок на сканувальному термоелектричному мікроскопі.

1. Hamam M., El-Gendy Y. A., Selim M. S., Teleb N. H., and Salem A.M. *Structure and optical properties in the amorphous to crystalline transition in AgSbSe_2 thin films* // *Phys. Status Solidi*. – 2010. C 7, №. 3–4. – P.861– 864. 2. Bindu K, Campos Jos'e, Nair M T S, S'anchez A and Nair P K *Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure* // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. № 20. – P.496–504. 3. Wojciechowski K., et al., *Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe_2* // *Journal of Electronic Materials*. – 2010. Vol. 39, № 9. – P. 2053–2058. 4. Wojciechowski K.T, et al. *Crystal structure electronic and transport properties of AgSbSe_2 and AgSbTe_2* // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2008 .Vol. 69. – P. 2748–2755. 5. Wojciechowski K. et al. *Characterization of thermoelectric properties of layers obtained by pulsed magnetron sputtering* // *Vacuum*. – 2008. Vol.82, № 10. – P. 1003–1006. 6. Cullity B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd edn, pp. 284 and 366. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978. 7. Pinsker Z.G., *Electron diffraction*, London, Butterworths Scientific Publication, 1953. 8. Hamam M., El-Gendy Y., Selim M.S., Salem A.M. and Teleb N .H. *Optical Properties of thermally Evaporated AgSbSe_2 Thin Films* // *Journal of Applied Sciences Research*, – 2009. Vol. 5, № 12. – P. 2323–2331. 9. Tauc J. *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si* // *Materials Research Bulletin*. – 1968. № 3. – P. 37–46.