CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR SUBȚIRI DE Sb_2Te_3 FABRICATE PRIN METODA SUBLIMĂRII ÎN VOLUM CUAZI-ÎNCHIS

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Sb_2Te_3 THIN FILMS FABRICATED BY CLOSE SPACED SUBLIMATION METHOD

CZU: 543.424.2:621.315.592 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.114**

Dumitru UNTILA,
ORCID: /0000-0001-5552-4977
e-mail: dumitru.untila@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Ion LUNGU,
ORCID: 0000-0002-7117-672X
e-mail: ionlungu.usm@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Victor SUMAN,
ORCID: 0000-0003-3309-9476
e-mail: sumanvictor10@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova
Ivan GADIAC,
ORCID: 0009-0001-9517-1499
e-mail: gadiac.ivan@usm.md
Universitatea de Stat din Moldova
Tamara POTLOG,
ORCID: 0000-0003-1243-9371
e-mail: tpotlog@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. *Straturi subțiri de Sb_2Te_3 au fost obținute pe suporturi de sticlă ITO/CdS prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS). Prin analiza difracției razelor X, s-a constatat că straturile subțiri de Sb_2Te_3 au rețea cristalină hexagonală, ce aparține grupului spațial P6/mmm. Creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, duce la modificarea orientării preferabile de creștere a cristalitelor compusului Sb_2Te_3 și la creșterea gradului de cristalinitate a acestuia. Investigațiile Raman, au confirmat rezultatele XRD și au fost folosite pentru a obține informații suplimentare asupra structurii straturilor subțiri de Sb_2Te_3. Caracteristica dubletului observat la 119,54 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1}, precum și la 93,65 cm^{-1} si 107,36 cm^{-1} cu intensitate integrală foarte mică pot fi atribuite interacțiunii Te-Te între pachetele de telurură de antimoniu.*

Summary. *The Sb_2Te_3 thin films were obtained on ITO/CdS glass substrates by the close spaced sublimation (CSS) method. Through X-ray diffraction analysis, it was found that the Sb_2-*

Te_3 thin films have a hexagonal structure, which belongs to the P6/mmm space group. The increase in the temperature of the source from 470°C to 530°C leads to the change of the preferred growth orientation of the crystallites of the Sb_2Te_3 compound and to the increase of its degree of crystallinity. Raman investigations confirmed the XRD results and were used to obtain additional information on the structure of the Sb_2Te_3 thin films. The characteristic doublet observed at 119.54 cm^{-1} and 138.83 cm^{-1}, as well as at 93.65 cm^{-1} and 107.36 cm^{-1} with very low integral intensity can be attributed to the interaction of Te-Te between packages of the antimony telluride.

***Keywords:** Sb2Te3, quasi-closed volume sublimation method (CSS), XRD analysis, Raman spectroscopy.*

***Cuvinte-cheie**: Sb_2Te_3, metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS), analiză XRD, spectroscopie Raman.*

INTRODUCERE

Teluridul de stibiu (Sb_2Te_3) este un semiconductor cu bandă interzisă îngustă (0,33 eV) care a fost investigat ca material de contact din spate pentru CdTe pentru realizarea celulelor solare CdS/CdTe cu randament de conversie a energiei solare destul de înalt. Sb_2Te_3 este de tip *p* cu un coeficient de absorbție mare care prezintă o rezistivitate moderată în intervalul 10^{-2}-10^{-3} Ω cm [1]. Structura cristalină a acestora aparține grupei spațiale trigonale R-3m [2]. În mare parte, acest compus este intens studiat datorită proprietăților termoelectrice bune [3-6]. Un șir de soluții solide și compozite ale compusului Sb_2Te_3 au fost obținute și studiate cu scopul de a caracteriza și îmbunătăți proprietățile structurale, mecanice și electrice necesare pentru utilizare în diferite dispozitive termoelectrice [6, 7]. Totodată, Sb_2Te_3 reprezintă un interes sporit datorită proprietăților de izolator topologic [8-10]. Pe de altă parte, acest compus găsește aplicare și în fotodetectori [11-13], optica neliniară [14], aplicații de memorie cu schimbare de fază [15, 16]. Obținerea cristalelor cu structură calitativă este de o importanță majoră pentru o analiza comparativă a straturilor subțiri fabricate prin sinteză epitaxială, chimică ș. a. [17-19]. Straturi subțiri având diferite grosimi și conținând puține defecte pot fi crescute prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS) [20-23]. În această lucrare sunt studiate proprietățile structurale și vibraționale ale straturilor subțiri de Sb_2Te_3 obținute prin metoda CSS.

MATERIALE ȘI METODE

Straturile subțiri de Sb_2Te_3 au fost obținute prin metoda sublimării în volum cuazi-închis (CSS). În calitate de material pentru depunere au fost utilizate pulberi obținute prin fărâmițarea cristalelor de Sb_2Te_3 crescute prin metoda Bridgman, din materiale primare Sb (4N, Sigma Aldrich) și Te (4N, Sigma Aldrich), luate în cantități stoichiometrice. În timpul depunerii straturilor subțiri Sb_2Te_3, sursa este menținută la o temperatură mai înaltă decât cea a substratului. A fost obținut un set de straturi de Sb_2Te_3 depuse la diferite temperaturi evaporatorului. Straturile subțiri Sb_2Te_3 studiate în prezenta lucrare au fost obținute la temperatura substratului 290°C, iar temperatura evaporatorului a fost de 470°C (proba 1), 490°C (proba 2), 510°C (proba 3) și 530°C (proba 4). Durata depunerii reprezentând 5 minute. Distanța mică dintre evaporator și sursă micșorează probabilita-

tea pierderii materialului depus, în timpul procesului de sublimare. Straturile subțiri de Sb_2Te_3 au fost depuse pe suporturi de sticlă borosilicată acoperite cu ITO/CdS. Sticla borosilicată a fost utilizată deoarece are proprietăți chimice mai bune și o rezistență termică mai înaltă decât cele ale sticlei de siliciu sodo-calcică. Până la depunere, pentru curățare, substratul a fost ținut 3 ore, la temperatura camerei, în soluție (7g $K_2Cr_2O_7$ + 10ml H_2O + 100 ml H_2SO_4), după care a fost spălat cu apă distilată și uscat la temperatura de 400°C, într-un cuptor cu atmosferă de hidrogen.

Compoziția și structura materialului au fost studiate cu ajutorul difractometrului Rigaku Ultima IV ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5406 A, 40 kV la 40 mA; detector de bandă de siliciu D/teX Ultra, Rigaku, Japonia) în geometrie Bragg–Brentano (θ – 2θ). Parametrii rețelei au fost calculați cu ajutorul softului PDXL versiunea 1.4.0.3 a sistemului Rigaku. Spectrele Raman au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru micro-Raman cu rezoluție înaltă de tipul Horiba Jobin Yvon HR800, echipat cu sistem de detecție multicanal CCD în configurație de retroîmprăștiere. Pentru excitare a fost utilizat un laser de *Nd-YAG* (λ = 532 nm) cu diametrul fasciculului de 10 μm.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Structura cristalină a straturilor de Sb_2Te_3 a fost identificată prin difracție de raze X. În Figura 1 sunt reprezentate spectrele de difracție a razelor X (XRD) ale straturilor de Sb_2Te_3, depuse la diferite temperaturi ale evaporatorului. După cum se observa, în toate spectrele predomină reflexiile înregistrate la unghiurile 2θ egale cu 28,14°, 38,20° și 42,26°. Conform cardului XRD ICSD nr. 01-083-5455, acestea corespund reflexiei radiației X, de la planele cu indicii Miller (0 1 5), (1 0 10) și, respectiv, (1 1 0) ale compusului Sb_2Te_3. Pe lângă acestea se mai evidențiază și un șir de reflexii, cu intensitatea mai mică, care în mare parte pot fi atribuite fazei Sb_2Te_3. Celelalte maxime de reflexie detectate pot fi atribuite substratului de ITO (ICSD card Nr. 00-065-0688). Alte faze nu s-au evidențiat.

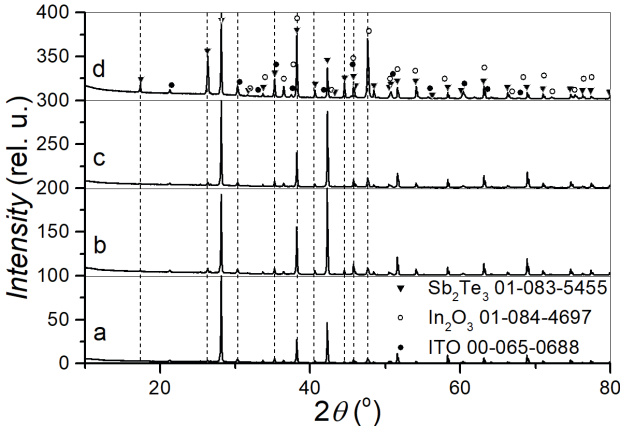


Figura 1. Diagramele XRD ale straturilor de Sb_2Te_3 depuse pe substrat de CdS/ITO cu temperatura de 290°C, la diferite temperaturi ale evaporatorului: a) 470°C, b) 490°C, c) 510°C, d) 530°C.

Proprietățile cristaline ale filmelor subțiri Sb_2Te_3 sunt aparent afectate puțin de temperatura evaporatorului. Din poziția picurilor XRD se poate determina distanța interplanară, d_{hkl}, folosind legea lui Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

unde *n* este un număr întreg natural, *d* este distanța interplanară, θ este unghiul Bragg dintre radiația incidentă și probă, λ este lungimea de undă a radiației X. Straturile Sb_2Te_3 au structura hexagonală, ce aparține grupului spațial P6/mmm cu parametrii rețelei cristaline a=b=4,3900 Å și c=30,4600 Å.

Cu creșterea temperaturii evaporatorului picul XRD corespunzător planului (006) crește în intensitate și se deplasează spre valori cu 0,01-0,02 mai mari ale lui 2θ. Intensitatea acestuia crește de la 3 r. u. la 19,0 r. u. la modificarea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. La creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, predomină după intensitate picurile înregistrate la 28,14°, 38,20° și 42,26°, totuși în paralel are loc creșterea intensității maximelor de la unghiurile 2θ egale cu 17,36°, 26,36°, 35,26°, 44,56°și 54,10° corespunzătoare planelor cu indicii Miller (0 0 6), (0 0 9), (0 0 12), (0 0 15) și, respectiv, (0 0 18) ale compusului Sb_2Te_3. Creșterea intensității picurilor de difracție asociate planelor (0 0 6), (0 0 9), (0 0 12), (0 0 15) și (0 0 18) sugerează o tendință a creșterii gradului de cristalinitate, iar deplasarea unui pic spre valori mai mari ale lui 2θ indică o expansiune a distanței interplanare în direcția în afara planului, ceea ce înseamnă că rețeaua este sub tensiune, a cărei deformație se estimează cu ajutorul expresiei:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2)$$

Deformația rețelei cristaline crește puțin de la 21,26 $x10^{-4}$ $linii^{-2}m^{-4}$ până la 23,52 $x10^{-4}$ $linii^{-2}m^{-4}$.

Din lărgimea picului XRD, β, exprimată în radiani, măsurată la semiînălțimea picului, se poate determina dimensiunea cristalitelor cu relația Scherer:

$$D = 0{,}98\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

Dimensiunea cristalitelor se modifică foarte puțin de la 16,29 nm până la 17,4 nm la modificarea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. Densitatea de dislocații este definită ca fiind proporțională cu inversul pătratului diametrului cristalitelor:

$$\delta = 1/D^2 \quad (4)$$

Densitatea defectelor liniare din rețeaua cristalină se modifica de 376,84x 10^{13} linii/m^2 la 342x 10^{13} linii/m^2.

Spectrele Raman ale probelor excitate cu radiația monocromatică cu λ = 532 nm sunt prezentate în Figura 2. După cum poate fi observat din spectrele Raman ale straturilor de Sb_2Te_3, depuse la diferite temperaturi ale evaporatorului, în spectrul probei

obținute la temperatura evaporatorului egală cu 470°C, predomină maximele centrate la numerele de undă 111,42 cm^{-1}, ~120 cm^{-1}, 138,83 cm^{-1} și 163,70 cm^{-1}, pe când în spectrele probelor obținute la temperaturile evaporatorului de 490°C, 510°C și 530°C – dominante sunt maximele centrate la 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}. Totodată, în toate probele se observă benzi cu intensitate mai mică, localizate la 68,78 cm^{-1} și 93,65 cm^{-1}. Benzile centrate la 68,78 cm^{-1}, 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}, pot fi atribuite compusului Sb_2Te_3 [1, 2, 24], iar cele centrate la 93,65 cm^{-1}, 107,36 cm^{-1}, 119,54 cm^{-1}, 121,56 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1} – legăturilor atomilor de Te [24, 25]. Odată cu creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, are loc creșterea intensității benzilor cu maxime la 111,42 cm^{-1} și 165,22 cm^{-1}, care pot fi atribuite modurilor de vibrație E_g^2 și, respectiv, A_{1g}^2 caracteristice compusului Sb_2Te_3 [1, 2, 24].

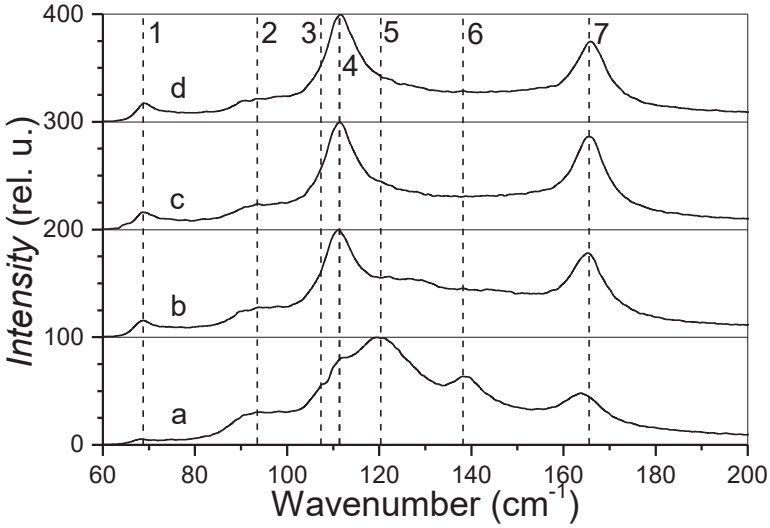


Figura 2. Spectrele Raman înregistrate de la straturi subțiri de Sb_2Te_3 depuse pe substrat de CdS/ITO cu temperatura de 290°C, la diferite temperaturi ale evaporatorului: a) 470°C, b) 490°C, c) 510°C, d) 530°C.

Totodată, are loc atenuarea benzilor observate la 93,65 cm^{-1}, 107,36 cm^{-1}, 119,54 cm^{-1}, 121,56 cm^{-1} și 138,83 cm^{-1}, caracteristice legăturilor formate de atomii de Te, astfel încât în spectrul probei obținute la temperatura evaporatorului egală cu 530°C, se mai observă doar banda cu maxim la 93,65 cm^{-1}, sub formă de coadă. Acest lucru vorbește despre creșterea calității straturilor obținute, odată cu creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C. Rezultatele analizei spectrelor Raman sunt sistematizate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Modurile vibraționale înregistrate pentru straturile subțiri de Sb_2Te_3

Măsurări		**Interpretare**			
Nr. maximului	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Compus**	**Mod de vibrație**	**Număr de undă, cm^{-1}**	**Ref.**
1	68,78	Sb_2Te_3	A_{1g}^1	69	[1, 2]
			A_{1g}	68,2	[24]
2	93,65	Te	E^l transversal	93,7	[24]
				91,3	[25]
3	107,36	Te		106,3	[25]
4	111,42	Sb_2Te_3	E_g^2	111	[1]
5	119,54 121,56	Te		117	[1]
			A_1	119,7	[25]
			A_1	122	[24]
6	138,83	Te	E^u transversal sau longitudinal	139,5	[25]
				141,3	[24]
7	165,22	Sb_2Te_3	A_{1g}	163,6	[24]
			A_{1g}^2	165	[1]
			A_{1g}^2	166	[2]

CONCLUZII

În această lucrare au fost obținute structuri Sb_2Te_3/CdS/ITO. S-a demonstrat că metoda CSS poate fi utilizată cu succes pentru a obține straturi subțiri de Sb_2Te_3 cu calitate înaltă. Creșterea temperaturii evaporatorului de la 470°C până la 530°C, duce la creșterea cristalinității acestora, fapt confirmat prin analiza difracției razelor X. Investigațiile Raman, au confirmat rezultatele XRD și au fost folosite pentru a obține informații suplimentare asupra structurii straturilor subțiri de Sb_2Te_3. Cristalinitatea și mărimea cristalitelor se măresc odată cu creșterea temperaturii evaporatorului.

REFERINȚE

1. Kokh K. A., et al. Microstructural and vibrational properties of PVT grown Sb_2Te_3 crystals. In: Solid state communications, 2014, vol. 177, no. p. 16-19.
2. Das D., et al. Modulation of thermal conductivity and thermoelectric figure of merit by anharmonic lattice vibration in Sb_2Te_3 thermoelectrics. In: AIP Advances, 2018, vol. 8, no. 12, p.

3. Adam A. M., et al. Preparation and thermoelectric power properties of highly doped p-type Sb_2Te_3 thin films. In: Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2021, vol. 127, no. p. 114505.
4. Ahmad M., et al. Engineering interfacial effects in electron and phonon transport of Sb_2Te_3/MoS_2 multilayer for thermoelectric ZT above 2.0. In: Advanced Functional Materials, 2022, vol. 32, no. 49, p. 2206384.
5. Bendt G., et al. Structural and thermoelectrical characterization of epitaxial Sb_2Te_3 high quality thin films grown by thermal evaporation. In: Semiconductor Science and Technology, 2018, vol. 33, no. 10, p. 105002.
6. Raja A., et al. A quintuple-layered binary chalcogenide Sb_2Te_3 single crystal and its transport properties for thermoelectric applications. In: ACS omega, 2022, vol. 7, no. 32, p. 27798-27803.
7. Mukherjee S., et al. Tuning of thermoelectric performance by modulating vibrational properties in Ni-doped Sb_2Te_3. In: Journal of Physics: Condensed Matter, 2024, vol. 36, no. 36, p. 365701.
8. Hsieh D., et al. Observation of time-reversal-protected single-Dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3. In: Physical review letters, 2009, vol. 103, no. 14, p. 146401.
9. Pauly C., et al. Probing two topological surface bands of Sb_2Te_3 by spin-polarized photoemission spectroscopy. In: Physical Review B, 2012, vol. 86, no. 23, p. 235106.
10. Zhang H., et al. Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. In: Nature physics, 2009, vol. 5, no. 6, p. 438-442.
11. Zhang S., et al. Controlled growth of Sb_2Te_3 nanoplates and their applications in ultrafast near-infrared photodetection. In: Optical Materials, 2024, vol. 150, no. p. 115220.
12. Wang H., et al. Self-powered Sb_2Te_3/MoS_2 heterojunction broadband photodetector on flexible substrate from visible to near infrared. In: Nanomaterials, 2023, vol. 13, no. 13, p. 1973.
13. Yang J., et al. Wafer-scale growth of Sb_2Te_3 films via low-temperature atomic layer deposition for self-powered photodetectors. In: ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, vol. 14, no. 48, p. 54034-54043.
14. Coiras D., et al. Laser annealing of Sb_2Te_3 2D layers towards nonlinear optical applications. In: Optics, 2022, vol. 3, no. 3, p. 234-242.
15. Bhatt N., et al. Reduction of write current with improved thermal stability in $GeSe_2$ doped Sb_2Te_3 films for phase change memory applications. In: Journal of Physics D, 2024, vol. no. p.
16. Peng S., et al. Assessing the possibilities of $NM_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ solid solutions (NM= noble metal) for phase-change memory applications using high-throughput calculations. In: Journal of Electronic Materials, 2022, vol. 51, no. 3, p. 1272-1287.

17. Miyamoto K., et al. Topological surface states with persistent high spin polarization across the Dirac point in Bi_2Te_2Se and Bi_2Se_2Te. In: Physical review letters, 2012, vol. 109, no. 16, p. 166802.
18. Wang G., et al. Atomically smooth ultrathin films of topological insulator Sb_2Te_3. In: Nano Research, 2010, vol. 3, no. p. 874-880.
19. Schulz S., et al. Synthesis of hexagonal Sb_2Te_3 nanoplates by thermal decomposition of the single-source precursor $(Et_2Sb)_2Te$. In: Chemistry of Materials, 2012, vol. 24, no. 11, p. 2228-2234.
20. Kapadnis R. S., et al. Cadmium telluride/cadmium sulfide thin films solar cells: a review. In: ES Energy & Environment, 2020, vol. 10, no. 20, p. 3-12.
21. Romeo A., Artegiani E. CdTe-based thin film solar cells: past, present and future. In: Energies, 2021, vol. 14, no. 6, p. 1684.
22. Potlog T., Duca D., Dobromir M. Temperature-dependent growth and XPS of Ag-doped ZnTe thin films deposited by close space sublimation method. In: Applied Surface Science, 2015, vol. 352, no. p. 33-37.
23. Lungu I., et al. Effect of deposition temperature on structural, morphological and optical properties of ZnTe thin films. In: Journal of Materials Science, 2023, vol. 58, no. 10, p. 4384-4398.
24. Souza S. M., et al. Structural, optical and photoacoustic study of Sb_2Te_3 prepared by mechanical alloying. In: Physica B: Condensed Matter, 2010, vol. 405, no. 13, p. 2807-2814.
25. Torrie B. H. Raman spectrum of tellurium. In: Solid State Communications, 1970, vol. 8, no. 22, p. 1899-1901.

NOTĂ. This research paper was financially supported by the Ministry of Education and Research of the Republic of Moldova, Moldova State University, subprogram "*Design of supramolecular architectures based on metal phthalocyanine derivatives – functionalized nanoparticles for medicine*", #011209.