ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6 № 3 (2005) С. 418-422

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 418-422

УДК 539.213+539.25, PACS: 71.20 EH, 71.20 BE

ISSN 1729-4428

Б.П. Яцишин

# Оптичні та електричні властивості тонкоплівкових структур на основі германію та РЗМ

*Львівська комерційна академія, кафедра хімії та фізики,*
*вул. Самчука 9, 79008, Львів, тел. (0322) 797-627, E-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua*

Досліджено оптичні властивості та особливості температурної залежності електропровідності аморфних плівок рідкісноземельний метал (Y, La, Sc)- перехідний метал (Fe)-напівпровідник (Ge), які отримали методом узгодженого випаровування компонент і дискретного випаровування сплавів. Проведені дослідження допомогли уточнити зміну зонної структури аморфних плівок РЗМ-ПМ-НП у залежності від кількості металу в матриці, а також спрогнозувати вплив умов напилення на електронну будову матеріалу.

**Ключові слова:** оптичні властивості, зонна структура, аморфні плівки, дискретне випаровування, тернарні сполуки.

*Стаття поступила до редакції 19.03.2005; прийнята до друку 30.05.2005.*

## Вступ

Вивчення властивостей аморфних германідів рідкісноземельних металів (РЗМ) у вузькому концентраційному діапазоні викликане потребою не тільки визначати формування зонної структури невпорядкованого стану даних матеріалів, але й прогнозувати утворення стабільних мікрокристалічних та гранульованих структур на їх основі. Відсутність даних про фізичні властивості тернарних сполук германідів рідкісноземельних металів у тонких плівках, частково компенсується широким вивченням кристалохімічних характеристики у масиві [1 - 4].

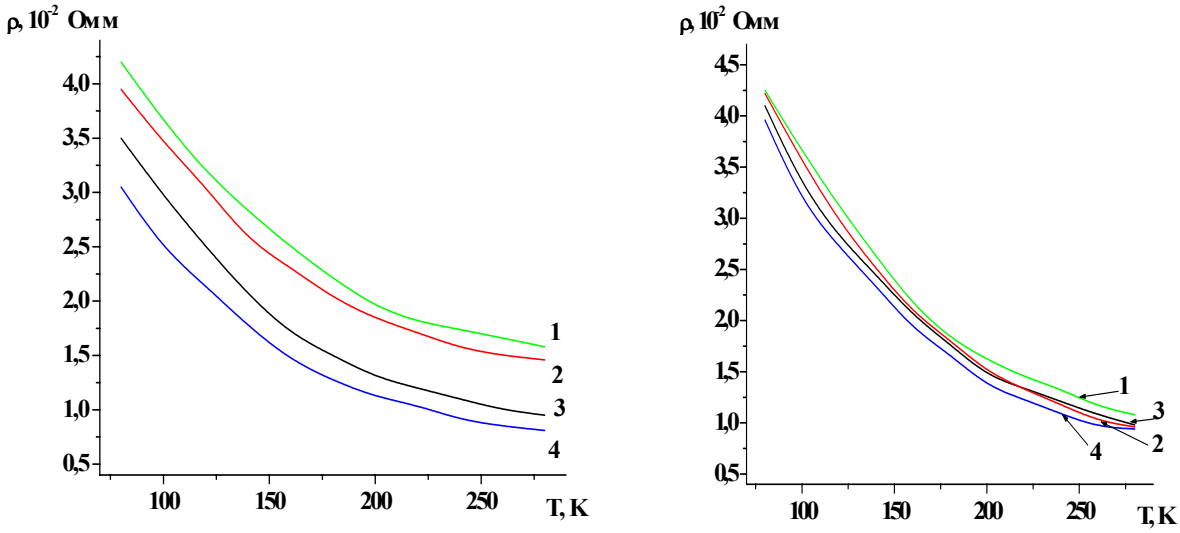
## I. Експериментальна частина

Метою роботи було вивчення впливу проходження процесів конденсації і росту на електричні та оптичні властивості тонкоплівкових аморфних матеріалів рідкісноземельний метал (R: Y, La, Sc) - перехідний метал (Fe) – напівпровідник (Ge), з вмістом металу 5 ат.%. Конденсати отримували методами узгодженого випаровування (матеріали з додатками ітрію) та дискретного випаровування сплавів у вакуумі $2\cdot10^{-3}$ Па з швидкістю конденсації від 4 до 30 нм/с на кристалах KBr (для спектрофотометричних досліджень) та ситалових підкладках (для визначення електропровідних характеристик). В якості вихідних матеріалів для отримання сплавів використовували германій напівпровідникової чистоти, карбонільне залізо та рідкісноземельні матеріали марки ОСЧ. Товщина отриманих плівок контролювалась під час конденсації по номіналу опору з допомогою приладу В7-20. Контрольні вимірювання товщини проводили на мікроскопі МИИ-4 після евакуації підкладок з вакуумної камери. Вимірювання температури підкладки здійснювалось за допомогою термопари хромель-алюмель, яка була приєднана до вимірювального приладу ВК 2-20.

## II. Результати

Температурна залежність електроопору аморфних конденсатів складу $R_xFe_{5-x}Ge_{95}$ при пониженні температур до азотних характеризувалась зростанням величини питомого опору. Термоциклювання при низьких температурах, зважаючи на незначний розкид концентраційного діапазону досліджуваних сплавів, не виявило значних відхилень електропровідних характеристик від теоретично обґрунтованих теорією Мотта та моделлю Андерсена [5,6] (рис. 1). Величина електроопору, як і для всіх невпорядкованих сплавів, характеризувалась величиною довжина вільного пробігу електронів, що визначається взаємодією з неперіодичним полем аморфних матриць.

Характерною особливістю приведених залежностей виступає взаємозв'язок з різновидом рідкісноземельного додатку та умовами отримання. При цьому спостерігається завуальовування впливу




а) б)

**Рис. 1.** Температурна залежність питомої електропровідності аморфних плівок отриманих при $v_p$ = 5-7 нм/с (а) та $v_p$ = 25 - 28 нм/с (б) (h = 80 – 100 нм):
1 – $La_3Fe_2Ge_{95}$., 2 – $Y_3Fe_2Ge_{95}$, 3 – $Fe_5Ge_{95}$ ,4 – $Sc_3Fe_2Ge_{95}$.

РЗМ на аморфну матрицю при збільшенні швидкості росту конденсату, що виражається у зближенні характеристик по низькотемпературній електропровідності при значному зростанні величини питомого електроопору для плівок зі Sc та Y і пониженні – для плівок з La.

В діапазоні докристалізаційного нагріву всі аморфні конденсати характеризуються електроопором, величина якого корелюється з тими структурними перетвореннями, що відбуваються в матеріалі. Аморфні плівки характеризуються періодичними спадами електроопору, що відповідають переходам в різні метастабільні стани, що також характерно для бінарних сполук германідів [7-9]. Зважаючи на велику адсорбуючу здатність РЗМ, дані аномальні спади електроопору можна було б віднести до виявлення впливу забруднень конденсату залишковими газами. Однак дослідження на менш активних адсорбуючих матеріалах показало, що дана залежність температурного ходу

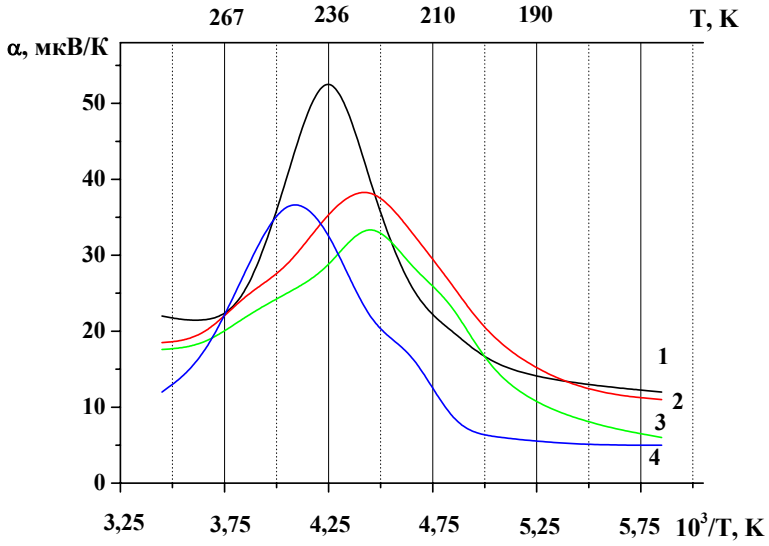



**Рис. 2.** Температурна залежність коефіцієнту термо-е.р.с. аморфних плівок $Fe_5Ge_{95}$ (1), $Y_3Fe_2Ge_{95}$ (2), $Sc_3Fe_2Ge_{95}$ (3), $La_3Fe_2Ge_{95}$ (4), отриманих при $v_p$ = 5-7 нм/с (а) (h = 80-100 нм).

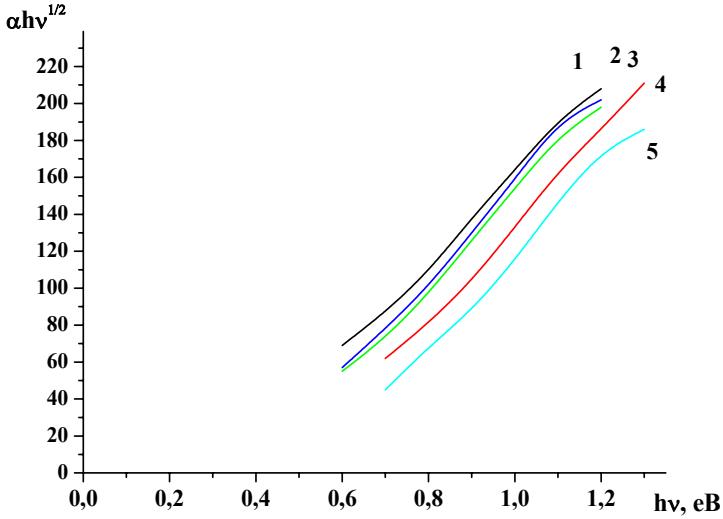



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів для плівок $Fe_5Ge_{95}$ (2, 4) та $R_3Fe_2Ge_{95}$ (Sc – 1, Y – 3, La – 5), які були отримані на підкладках KBr, отриманих при 290 К з швидкістю росту $v_p$ = 5-7 нм/с (1, 3, 4, 5) та $v_p$ = 25-28 нм/с (2)

електроопору зберігається і, навіть інколи, посилюється [10].

Для встановлення особливостей низькотемпературного електропереносу була виміряна термоелектрорушійна сила тонких аморфних плівок. З пониженням температури до 280-250 К коефіцієнт термо-е.р.с. конденсатів α зменшувався. В діапазоні 220-250 К спостерігалось значне зростання, а при наступному зниженні температури – зменшення величини електрорушійної сили. Виникнення екстремуму коефіцієнта термо-е.р.с. пов'язується з різким зростанням вкладів стрибкових механізмів провідності у формування величини термо-е.р.с., а зміщення екстремуму – із впливом рідкісноземельних додатків (рис. 2).

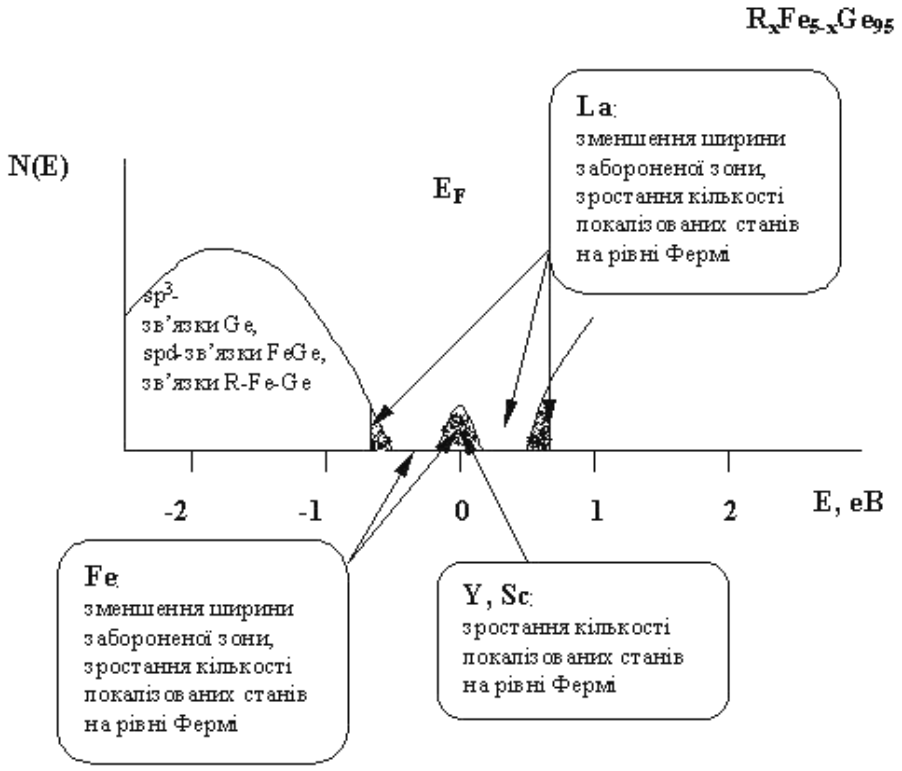
Характер залежності температурної залежності термо-е.р.с. аморфних конденсатів RxFe5-xGe95 при високих температурах відповідала характеру залежності ρ(T). Значення термо-е.р.с. аморфних плівок були додатні і невеликі – α~15 мкВ/К. Залежність α(T) з незначним випередженням повторювала температурну залежність ρ (T), а при кристалізації аморфного складу передувала зміна знаку залежності α(T). Закристалізованим плівкам R-Fe-Ge, відповідала невелика від'ємна термо-е.р.с.

На основі спектрофотометричних властивостей було встановлено зменшення ширини забороненої зони Eg, яка визначалась екстраполяцією лінійної ділянки залежності (αhν)1/2 від (αν) до перетину з віссю абсцис (рис. 3).

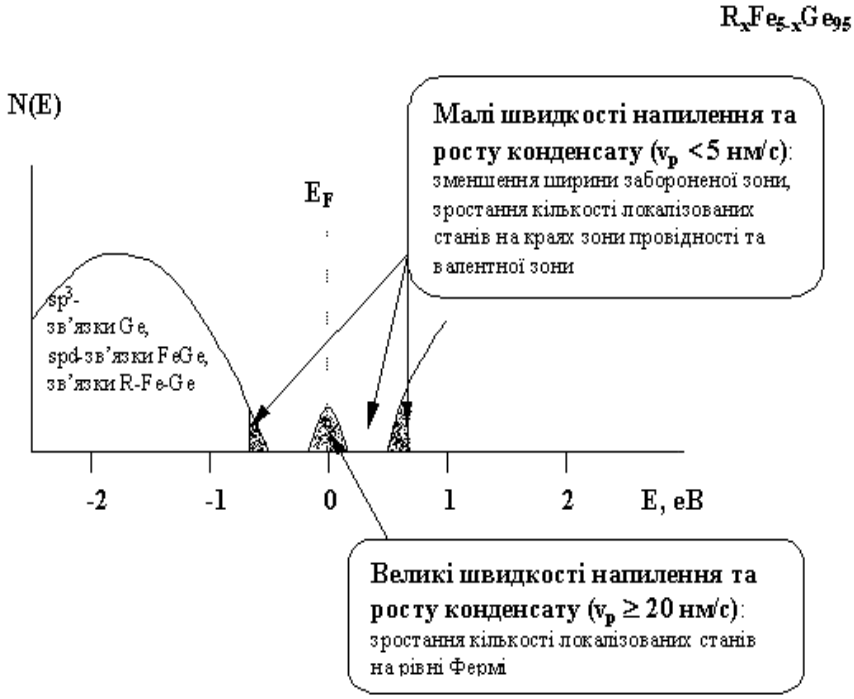
Обговорення результатів досліджень та висновки

Властивості та характеристики аморфних тонкоплівкових матеріалів перебувають у сильній кореляції з умовами їх отримання та складом (додатками) до плівки. Експериментальна частина була поставлена таким чином, що дозволяла встановити зміну зонної структури на основі результатів досліджень. Зміну електропровідності аморфних конденсатів в низькотемпературному діапазоні, що проходила плавно, без різких перепадів, з характерним для даного типу матеріалів від'ємним температурним коефіцієнтом електроопору, добре описується теорією Мотта-Девіса для аморфних матеріалів за допомогою трьох механізмів провідності (активованої та стрибкових - по локалізованих станах у забороненій зоні та на рівні Фермі). Діапазони, в яких проявлялись превалюючи види механізмів провідності, встановлювались по екстремуму коефіцієнта термо-е.р.с. (для стрибкової провідності) та по лінійній ділянці графіку ln ($\sigma T^{1/2}$) ~ f ($T^{-1/4}$) (для стрибкової провідності на рівні Фермі зі змінною довжиною стрибка носія) за методикою, описаною в [11,12]. В загальному, при збільшенні концентрації металу в конденсаті провідність зростала, а зміна механізмів провідності проходила при більш низьких температурах. Вагомість впливу РЗМ на зміну механізмів провідності в аморфних конденсатах при заміщенні атомів феруму зростала в ряді Sc, Y, La, і, в основному, пов'язувалась зі швидшим збільшенням густини локалізованих станів та незначними змінами ширини забороненої зони. Для порівняння – заміщення атомів напівпровідника атомами РЗМ приводить до зменшення ширини забороненої зони та зростання локалізованих станів на рівні Фермі, що добре фіксується по зміні величини термо-е.р.с. [13].

Конденсатам, отриманим з великими швидкостями росту, відповідав вищий початковий питомий електроопір та більші значення температурного коефіцієнта опору (ТКО). Встановлені зміни електропровідних характеристик пов'язуються з флуктуаціями ближнього порядку, які




а)




б)

**Рис. 4.** Схемне зображення еволюції енергетичних зон аморфних плівок $R_xFe_{5-x}Ge_{95}$, визначеиха по результатах електрофізичних, оптичних та фотоелектронних спектральних досліджень.

більш значні при концентраційних змінах, чим при зміні умов напилення.

Проведені дослідження допомогли уточнити зміну зонної структури аморфних плівок РЗМ-ПМ-НП у залежності від виду металу в матриці, а також спрогнозувати вплив умов напилення на електронну будову матеріалу (рис. 4).

Зміна фізичних властивостей аморфних плівок при заміщенні атомів заліза на атоми РЗМ проходить, у більшій мірі, за рахунок змін у структурі ближнього порядку, що характерно для даних металів і приводить до збільшення кількості локалізованих станів, що зосереджені на рівні Фермі, проте збільшення кількості локалізованих станів у

кінцях зон можливе тільки для лантану.

Наближеність електропровідних характеристик аморфних конденсатів з Sc та Y, незважаючи на їх умовне віднесення до різних груп РЗМ (по константі обмінної взаємодії), пов'язана з подібним впливом на зміну ширини забороненої зони.

***Яцишин Б.П.*** – докторант, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри хімії та фізики.


[1] W.E. Wallace, R.S. Craig, V.U. Raj, R.A. Butera. Magnetic and electrical characteristics of ternary systems involving rare eaths and d-transition metals. // *Редкоземельные металлы, сплавы и соединения.* Наука, М. сс. 37-46.(1973).

[2] К. Тейлор. *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов*. Мир, М. сс. 11-152 (1974).

[3] Е.И. Гладышевский, О.И. Бодак. *Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов*. Вища школа, Львов, 255 с. (1982).

[4] О.И. Бодак, Е.И. Гладышевский. *Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Справочник.* Вища школа, Львов (1985).

[5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в кристаллических веществах*. Мир, М., **1**, 368 с. (1982).

[6] H. Daver, O.Massenet, B.K. Chakraverty. Properties of amorphous magnetic thin film alloys of Fe-Ge *// Proc. 5 th Int.Conf. Amorphous and Liq. Semicomd.* London. pp. 1053-1059 (1974).

[7] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Влияние условий напыления на формирование и физические свойства плёнок эвтектических сплавов Ge-Me (Ni, Fe, Co) // *Депон. В УкрНИИНТИ* 8.05.1984, **812**, Ук-84 Деп., 12 с.(1984).

[8] P. Nath, S.K. Barthwal, K.L. Chopra. Structural stability and electrical conductivity of amorphous Ge-metal alloy films.// *Solid state commun*., **16**, pp. 301-305 (1975).

[9] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Получение и исследование термоэлектрических свойств германидов никеля, железа и кобальта // *УФЖ*, **29**(1), сс. 115-118 (1984).

[10] А.С. Байцар, О.Г. Миколайчук, Б.П. Яцишин. Вплив технологічних факторів на електрофізичні властивості тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 595-599 (2001).

[11] Y. Cross, Etude de la transition semiconducter-metal et des properietes galvanomagnetiques des alliages amorphous $Fe_x$ $Ge_{1-x}$ // *These. doct. sci. phys.* Univ. sci. et med. Inst. nat. polytechn. Grenoble, 227 p. (1980).

[12] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Электропроводность аморфных и гранулированных пленок на основе германидов РЗМ и Al *// Изв. РАН Неорган. матер.*, **41**(1), сс. 36-39 (2005).

[13] С.П. Яцишин, Б.П. Яцишин. Особливості виникнення термо-ерс у тонких плівках германідів перехідних металів з додатками РЗМ у низькотемпературній області // *Вимірювальна техніка та метрологія*, **64**, сс. 41-44 (2003).


B.P. Yatshyshyn

# Optical and Electrical Properties of Thin Film Structures Based on Germanium and REM

*Lviv Commercial Academyu,*
*9, Samchuk Str., 79008, Lviv, phone. (0322) 797-627, E-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua*

The temperature dependences of the conductivity, temperature and kinetics of amorphous-crystalline transformation have been studied in rare-earth(Y, La, Sc) – transition metal (Fe)– semiconductor (Ge) thin filmsygen.