ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 774-776

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 774-776

УДК 539.213+539.25

ISSN 1729-4428

Б.П. Яцишин[1], Д.М. Фреїк[2]

Термоелектричні властивості аморфних тонких плівок Sc-Fe-Ge

[1]Прикарпатський національний університет імені Василя.Стефаника, 76025, Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, фізико-хімічний інститут, кафедра фізики і хімії твердого тіла, e-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua.
[2]Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10, кафедра хімії та фізики

Наведені результати досліджень термоелектричних властивостей тонких плівок ScxFe5Ge95-x (x = 0 - 15) у діапазоні температур 77-750 К. Проведено порівняння експериментальних даних з розрахованими по модифікованій формулі Мотта величинами термо-е.р.с.

Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Питання стабільності структури та електрофізичних властивостей аморфних вакуумних конденсатів є основними при створенні електронних приладів різного функціонального призначення. Термоелектричні характеристики ряду аморфних гетерогенних, а також багатошарових систем, що містять рідкісноземельні матеріали, характеризуються аномальними величинами параметрів та температурними залежностями, що виявляється у виникненні пікових значень термо-е.р.с., чутливості до зовнішніх впливів та реагентів (тиск, наявність певних газів) [1-3]. Це слугувало приводом до проведення нових теоретичних розробок, що пояснюють тенденції у змінах термоелектрорушійної сили. В основному, характер зміни електрофізичних властивостей для гетерогенних аморфних систем, які характеризуються структурною та хімічною невпорядкованістю, визначають через параметри модифікованої моделі Чена-Вейса-Шера, а проведення розрахунків термоелектрорушійної сили S проводять по формулі Мотта [4,5]

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{|e|}\left(\frac{d\ln\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F},$$

де k_B – стала Больцмана, e – заряд електрона, T – температура, ε_F – енергія Фермі, $\sigma(\varepsilon)$ – провідність.

У полікристалічних матеріалах термо-е.р.с. визначається на основі закону Відемана-Франца згідно правил Кохлера або Нордхейма –Гортера [6, 7]:

$$S = \sum_i \left(\chi_i / \chi\right) S_i$$

або

$$S = \sum_i \left(\rho_i / \rho\right) S_i ,$$

де χ – коефіцієнт теплопровідністі, ρ - питомий електроопір.

Метою цієї роботи було вивчення термоелектричних характеристик аморфних конденсатів Sc-Fe-Ge та порівняння величин електрорушійних сил аморфних конденсатів з розрахованими значеннями.

I. Експериментальні дані

Тонкоплівкові матеріали Sc-Fe-Ge отримували методами дискретного випаровування сплавів у вакуумі 2 10^{-3} Па з швидкостями конденсації від 15 до 30 нм/с на ситалових підкладках. В якості вихідних матеріалів для отримання сплавів використовували германій напівпровідникової чистоти, карбонільний ферум та скандій марки ОСЧ. Наважки компонентів сплавляли методом дугової плавки при тиску 10 Па із подвійним продуванням аргоном.

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 підкладки з вакуумної камери. Товщина всіх конденсатів становила 80 – 100 нм. Вимірювання температури підкладки здійснювалось за допомогою термопари хромель-алюмель, яка була приєднана до вимірювального приладу ВК 2-20.

Термо-е.р.с. S та електроопір вимірювалась у вакуумі 10^{-1} Па на кількох плівках одного складу, які були отримані в одному циклі, по методиці [8]. Зразок закріпляли на мідних пластинках, які мали

різну температуру. Термо-е.р.с. вимірювалась відносно мідних контактів мідно-константанових термопар, різниця температур яких складала 10 К, з наступним перерахунком в абсолютні величини.

II. Результати

Термо-е.р.с. аморфних плівок системи ScxFe5Ge95-x (x = 0 - 15) при кімнатній температурі додатня, невелика α ~10 - 15 мкВ/К. З охолодженням до азотних температур термо-е.р.с. змінюється незначно, хоча для плівок з малим вмістом металу, у яких загальна концентрація перехідного і рідкісноземельного металів не перевищує 7 ваг. %, виявлено екстремум в інтервалі температур 200 –250 К , місце знаходження якого корелюється з концентрацією металу в конденсаті (рис. 1, позначення 1 та 2 на піктограмі). Збільшення вмісту металу в конденсаті приводить до зменшення висоти піку та зсуванні його максимуму в сторону нижчих температур. Для плівок із збільшеною концентрацією металу (< 15 ваг. %) спостерігається незначне зростання термо-е.р.с. (до 15 мкВ/К) у діапазоні кімнатних температур (рис. 1, позначення 3).

При розрахунку величин термо-е.р.с. аморфних конденсатів, на відміну від кристалічних плівок, нема методик однозначного визначення параметрів явищ переносу. В основному це пов'язано з особливостями формування невпорядкованих матеріалів, ближня структура яких може змінюватись в широких межах навіть для конденсатів вузького концентраційного діапазону.

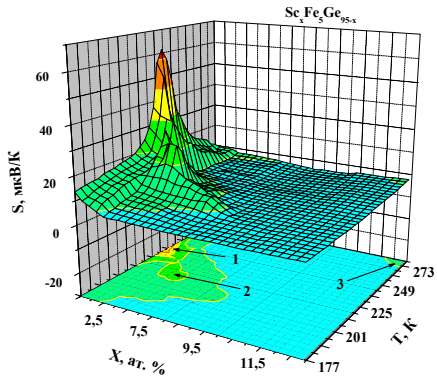

Рис. 1. Зміна термо-е.р.с. аморфних плівок $Sc_xFe_5Ge_{95-x}$ (x = 0-15) у температурному діапазоні 170-283 К.

Для підтвердження характеру концентраційної залежності термо-е.р.с. аморфних конденсатів тернарних германідів використали теоретичні пошуки, згідно яких термо-е.р.с. може бути записана у вигляді видозміненої формули Мотта [5]:

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 \cdot T}{|e|}\frac{D_o'(E_F-\bar{E})}{b\cdot D_o(E_F-\bar{E})}\left[2+\frac{\Delta}{\pi c(1-c)\left(\varepsilon_A-\varepsilon_B\right)^2 b\cdot D_o(E_F-\bar{E})+\Delta}\right],$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура , c – концентрація, e – заряд електрона; Δ – температурний флуктуаційний параметр; b – коефіцієнт пропорційності, введення якого дає змогу отримувати результати розрахунку безпосередньо в мкВ/К, а не в абсолютних одиницях; $D_o(E_F - \bar{E})$ – визначається через густину станів на рівні Фермі, а $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ – характеризує хімічну невпорядкованість матеріалу (в даному випадку – відношенням кількості атомів металу та напівпровідника). При цьому величина $\frac{D_o'\left(E_F-\bar{E}\right)}{D_o\left(E_F-\bar{E}\right)}$ визначає знак термоелектрорушійної сили. Розрахунок для величин концентрацій металу c = 0,1-0,3 та значень флуктуаційного параметру Δ = 0,1-0,4 при величинах безпорядку, для яких ε_A-ε_B = 0,8, які близько відповідають аморфному конденсату $Y_{0,05}Fe_{0,07}Ge_{0,88}$, засвідчив, що величина темро-е.р.с. на повинна перевищувати S ≤ + 11 мкВ/К (рис. 2). Збільшення величини термо-е.р.с. можливе при зростанні хімічної невпорядкованості (наприклад, для плівок конденсованих при великих термодинамічних пересиченнях та швидкостях росту), яка визначається через флуктуаційний параметр Δ. Крім цього, проглядається посилена кореляція між величиною концентрації металу в системі та величиною термо-е.р.с., що виражається через збільшення величини S при малих концентраціях металу.

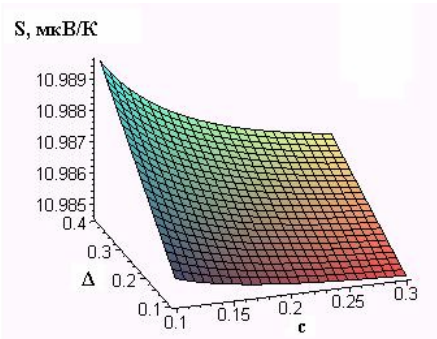

Рис. 2. Розрахункова величина термо-е.р.с. аморфної плівки для різних значень флуктуаційного параметру Δ та концентрації металу c.

Звичайно, що використання вищеприведеної формули для обрахунку величин термо-е.р.с. допустиме для обмежених концентраційних

діапазонів, так як при розширенні меж досліджень слід враховувати не тільки зміну хімічної невпорядкованості, але й зміну ближнього порядку та можливість впорядкування структури деяких сплавів навіть при кімнатних температурах. Застосування даної формули, призначеної для розрахунку величин термо-е.р.с. аморфних бінарних матеріалів, для обчислень електрорушійних сил тернарних конденсатів дало задовільне співпадіння з експериментальними даними, зважаючи на невеликий сумарний вміст рідкісноземельного та перехідного металу в конденсаті. Активна зміна зонної структури тернарних сплавів при зростанні вмісту перехідних та рідкісноземельних металів вимагає при використанні розрахункових формул враховувати вплив ефектів гібридизації s- і d-зон та електронної взаємодії на величину термо-е.р.с.

Для аморфних плівок германідів перехідних та рідкісноземельних металів характерним є висока залежність електрофізичних властивостей від густини локалізованих станів в забороненій зоні, а при низьких температурах – на рівні Фермі. Зокрема на це вказують аномальне зростання величини термо-е.р.с. в діапазоні низьких температур, що може бути викликане зміною кількості носіїв, що беруть участь в різних механізмах провідності та локальному зростанні вкладу стрибкових активаційних механізмів провідності у величину загальної термо-е.р.с. (рис.1). Збільшення концентрації РЗМ в тернарній системі приводить до зсуву діапазону температур, де проявляються стрибкові механізми провідності, у сторону низьких температур та зменшенні вкладу стрибкових механізмів провідності у загальну величину термо-е.р.с. Цьому сприяє звуження ширини забороненої зони по провідності, що неодмінно відбувається при зростанні концентрації металу [9].

Таким чином, в даній роботі було встановлено, що величина та знак термо-е.р.с. аморфних плівок германідів з малим вмістом РЗМ та ПМ близько відповідає бінарним германідам перехідних металів, а розрахунок величин термо-е.р.с. можна проводити по відомих методиках, враховуючи вплив змін концентрацій на структуру матеріалу.

[1] И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов.* Металлургия, М. (1986).

[2] Н. Доманцевич, С. Яцишин, Б. Яцишин. Тонкоплівковий термопарний вимірювач якості захисної здатності покриття // *Вимірювальна техніка та метрологія,* **63**. сс. 148-151 (2003).

[3] Р.И. Байцар, А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. Тонкопленочные термопреобразователи с продленным термином эксплуатации // *Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании.* Баку, сс. 413-416 (2004).

[4] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Мир, М. (1982).

[5] W. Schiller, J. Richter. Temperature dependence of the thermoelectric power of disordered alloys // *Phys. Stat. Sol.,* **114 (b)**, 1. pp. 151-160 (1982).

[6] Н. Ашкрофт, Н. Мерин. *Физика твердого тела.* (Т. 1,2). Мир, М. (1979).

[7] E. Gratz, H. Nowotny. Thermopower in rare earth intermetallics // *Physica,* **130B**, p. 75-80 (1985).

[8] С. Яцишин, Б. 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).

[9] Б. Яцишин. Оптичні та електричні властивості тонко плівкових структур на основі германію та РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла,* **6**(3), сс. 418-422 (2005).

B.P. Yatsyshyn[1], D.M. Freik[2]

Thermoelectric Properties Amorphous Sc-Fe-Ge Thin Films

[1]*Lviv Commercial Academy, Department of chemistry and physics, 10, Tougan-Baranovscogo Str., Lviv, 79008, Ukraine*
[2]*Physics and Chemistry of Solid State Department, 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University, 201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: ecofizbo@lac.lviv.ua*

The results of thermoelectric properties investigations of $Sc_xFe_5Ge_{95-x}$ (x = 0-15) thin films in temperature range 77-750 K are reduced. The comparison of experimental data with calculated by the modified Mott formula values thermoelectric power is carried out.