

Б.П. Яцишин¹, С.П. Яцишин², Н.І. Доманцевич³

Структура і низькотемпературна електропровідність закристалізованих плівок REFeGe₂

¹ Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

² Національний університет “Львівська політехніка”, 79013, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12,
e-mail: slav.yat@gmail.com

³ Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: nina.domantzevich@gmail.com

Досліджено температурні залежності електропровідності і структуру закристалізованих плівок тернарних систем із перехідним і рідкісноземельним металом та напівпровідником, які отримували термічними методами наплення. Показано залежність структури та електричних характеристик отриманих матеріалів від умов конденсації та складу конденсату.

Стаття поступила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Забезпечення стабільності характеристик та розширення діапазонів вимірювань мініатюрних сенсорних пристроїв спричинило поглиблене вивчення матеріалів, які володіють необхідними властивостями. Такими виявились сполуки германідів перехідних та рідкісноземельних металів. Переведення даних сполук у тонкоплівковий стан при низьких температурах підкладки приводить до їх аморфізації, що накладає додаткові обмеження по температурних діапазонах застосування. Такі обмеження частково усуваються нагріванням та відпадом конденсатів, хоча при цьому можуть бути погіршені метрологічні характеристики матеріалів. Застосуванням отриманих матеріалів у різних температурних діапазонах визначається потреба забезпечення чутливості та стабільності матеріалів сенсорів. При низьких температурах, використовують аморфні конденсати з-за їх високої чутливості та екстремальних характеристик (наприклад, по термо-е.р.с.), закристалізовані – у середньому температурному діапазоні, де проявляються їх характеристики як газочувливих елементів, кристалічні – у високотемпературній області, як резистивних елементів [1, 2].

Метою проведених досліджень було вивчення особливостей росту та структури отриманих кристалізацією з аморфного стану (закристалізованих) конденсатів тернарних систем,

які відповідали стехіометричному складу REFeGe₂ та співставлення змін структури з даними змін електроопору. Область існування таких складів визначається дуже вузьким концентраційним діапазоном (25 ат.% RE)-(25 ат.% Fe)-(50 ат.% Ge).

I. Методика експерименту

Плівки систем {Sc, La}-Fe-Ge отримували в серійній установці УВН-2М-2 “вибуховим” методом за допомогою вібробункера у вакуумі 2·10⁻³ Па. Швидкість конденсації складала від 4 до 30 нм/с.

Як вихідні матеріали для виготовлення сплавів використовували германій напівпровідникової чистоти, гафній та РЗМ марки ОСЧ і карбонільне залізо особливо чисте класу У-3. Окремі компоненти визначеного вагового співвідношення сплавливали методом електродугової плавки при тиску 10⁻¹ Па з подвійною продувкою аргоном. Фазовий склад отриманих сплавів контролювали рентгенометричним методом ДРОН-2,0 (метод порошку) на мідному випромінюванні.

Наплення плівок систем {Y, Hf}-Fe-Ge здійснювали методом узгодженого випаровування, враховуючи парціальний тиск пари, що створює кожен компонент.

Фазовий склад і форма кристалів конденсатів досліджувалася на електронних мікроскопах УЭМВ-100К і ЭМ-125.

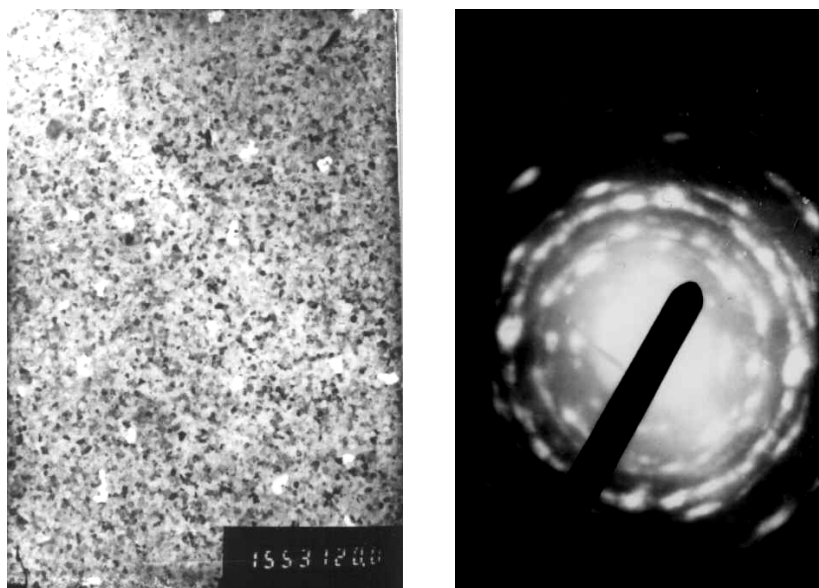


Рис. 1. Мікрофотографія (X 20 000) та електроннограма плівки ScFeGe_2 , отриманої на ситаловій підкладці ($T_n = 293 \text{ K}$, $v_p = 5 \text{ nm/s}$) та відпаленої за $T_{\text{відп}} = 700 \text{ K}$

II. Результати експерименту та їх обговорення

Кінетика кристалізації аморфних плівок, умови переведення їх у квазікристалічний стан, який визначався наявністю аморфної та кристалічної фаз, або кристалічний стан (із характерними для даного стану електроннограмами), корелювалась як із компонентним складом конденсату, так і з термодинамічними умовами, при яких конденсат отримували або відпалювали.

Всі конденсати, отримані при температурах підкладки $T_n = 253 - 393 \text{ K}$, були аморфними незалежно від умов конденсації. Нагрівання аморфних плівок RE-Fe-Ge, отриманих при малих швидкостях росту $v_p = 5 - 7 \text{ nm/s}$ та $T_n \leq 390 \text{ K}$, до температур $T_{\text{відп}} \approx 490 - 520 \text{ K}$ не вносило особливих змін до електроннограм, хоча візуально на мікрофотографіях спостерігалась зміна морфології поверхні, ріст та збільшення кількості кристалітів. Відпал плівок при температурах вище 570 K приводив до активного зародкоутворення у всьому об'ємі конденсованої субстанції [3, 4].

Збільшення температури відпалу ($T_{\text{відп}} = 700 \text{ K}$) приводить до зникнення широкої роздільної аморфізованої смуги між кристалітами та їх злиття. Мікродифракція ділянки такої плівки представляє собою слабкі тонкі кільця Дебая-Шеррера, на які накладені точкові рефлекси лауеграм (рис. 1).

Малим швидкостям росту $v_p < 7 \text{ nm/s}$ відповідала мікрокристалічна структура (розмір кристалітів $\ell = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), яка характеризувалась значною кількістю нестабільних фаз в докристалізаційному температурному діапазоні нагрівання, зміщеною до вищих величин температурою кристалізації та значною

коерцитивною силою. При цьому мікрокристалічні конденсати тернарних сплавів характеризувались підвищеною часовою та температурною стабільністю, значно меншою кількістю мікрокристалітів на одиницю площі порівняно з аналогічно отриманими плівками бінарних систем.

Процес переведення аморфних плівок, отриманих при високих швидкостях росту, характеризувався значною затримкою структуроутворення до моменту проходження кристалізації, який на відміну від плівок, отриманих при малих пересиченнях, проходив швидко, в малому часовому та температурному діапазоні.



Рис. 2. Мікроструктура закристалізованого конденсату YFeGe_2 , отриманого при кімнатній температурі підкладки та відпаленого до 680 K (X 16000).

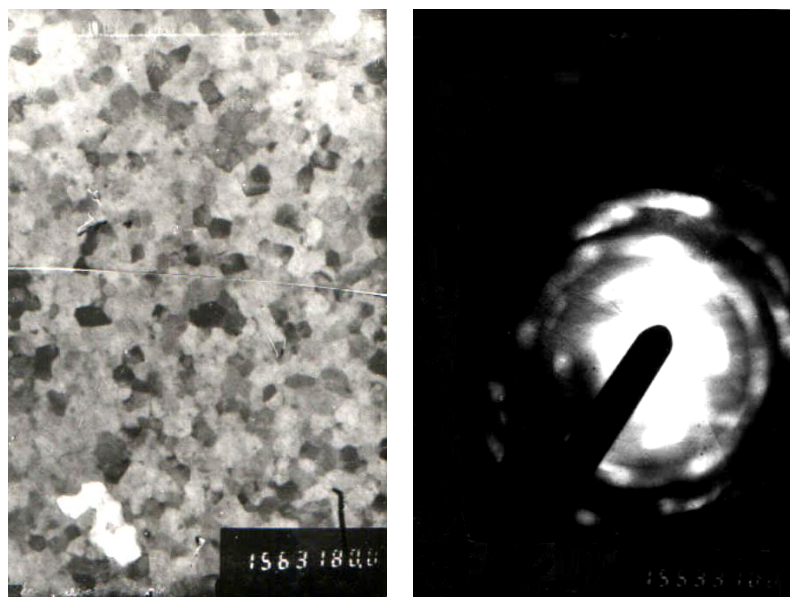


Рис. 3. Структура і електронограма плівки LaFeGe₂ (x=0,4), отриманої на ситалі при T_п = 290 К та відпаленої за T_{відп} = 720 К (X 80 000)

Такі плівки відзначалися більшою дефектністю, яка була в основному спричинена високою термодинамічною нерівноважністю процесу випаровування-конденсації, а, деколи, технологічною недосконалістю застосованих методів осадження. Плівки тернарного складу зі скандієм (v_p = 10 нм/с), отримані кристалізацією аморфного конденсату (T_{відп} = 660 К), мали лише частково сформовану кристалічну структуру [3].

Застосування узгодженого випаровування при дотримуванні високих швидкостей росту конденсату (v_p > 15 нм/с) приводить до збільшення дрібнозернистості структур. Розмір кристалічних утворень у таких конденсатах не перевершував $\ell \approx 4 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ м (рис. 2, 3).

Загалом, високим швидкостям росту v_p > 15 нм/с відповідала нанокристалічна структура, яка характеризувалась широким діапазоном стабільності, невеликим значенням коерцитивної сили, збільшеним питомим електроопором та вузьким температурним інтервалом проходження кристалізаційного процесу. Процес конденсації таких нанокристалічних структур, з точки зору термодинаміки їх отримання, відповідав синтезу великих нанокластерів шляхом випаровування металів у височастотному електромагнітному полі у вакуумі [3].

Зважаючи на велику частку залишкової аморфної фази в частково закристилізованих структурах REFeGe₂, доцільно було проаналізувати процеси перенесення носіїв за зміною температурних діапазонів, у яких як основні проявляються певні механізми провідності. Аналіз низькотемпературної провідності виявив збереження температурного ходу, притаманного аморфним зразкам, при зміщенні інтервалів температур дії певних механізмів провідності. Це дало змогу визначити зміни електронної структури в плівках із частковою кристалізацією матеріалу та встановити параметри

перенесення – довжину стрибків носіїв за низьких температур R, енергію переносу W та густину локалізованих станів на рівні Фермі N(E_F) за методикою, описаною в [5 – 7]:

$$R = \left(\frac{9}{8pN(E_F)akT} \right)^{1/4} \quad (1)$$

$$W = \frac{3}{8pR^3N(E_F)} \quad (2)$$

$$N(E_F) = 4,29 \cdot 1050 T_0^{1/2} \frac{s_0^3}{g_{ph}} \quad (3)$$

де γ_{ph} – частотний фактор (1013), α – постійна згасання хвильової функції локалізованих станів коло рівня Фермі ($\alpha - 1 = 1$ нм), k – стала Больцмана ($k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV·K), e – заряд електрону.

Представивши результати вимірювань електропровідності у вигляді графіку з координатами $\ln(\sigma T^{1/2}) \sim f(T^{-1/4})$, отримали змогу визначити значення σ_0 та T_0 у формулах Мотта (рис. 4, 5):

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp \left(- \frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (4)$$

$$\text{де } T_0 = \frac{18a^3}{N(E_F)k} \quad (5)$$

$$\sigma_0 = 3 \cdot e^2 \gamma_{ph} \left(\frac{N(E_F)}{288pak} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Зміна механізмів провідності в закристилізованих нано- та мікрокристалічних плівках REFeGe₂, відбувалася за нижчих температур, ніж в чисто аморфних конденсатах [3, 8]. Так, зміна механізмів провідності в мікрокристалічних плівках ScFeGe₂ проходила в таких температурних діапазонах: T = 150 К – 120 К – перенесення носіїв по нелокалізованих станах поступається місцем переносу по локалізованих станах біля країв зон; T = 58 К – 47 К – поступовий перехід до стрибкового

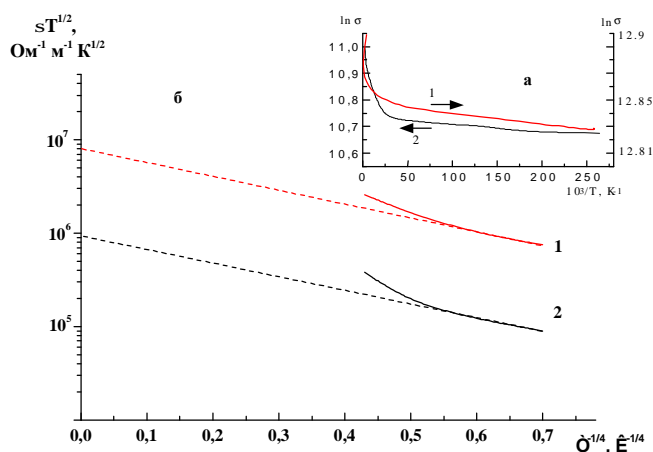


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності (а) та розрахунковий графік для визначення параметрів низькотемпературного перенесення носіїв (б) плівок ScFeGe_2 , відпалених при $T_B = 500 - 520 \text{ K}$ (1) та аморфних (2).

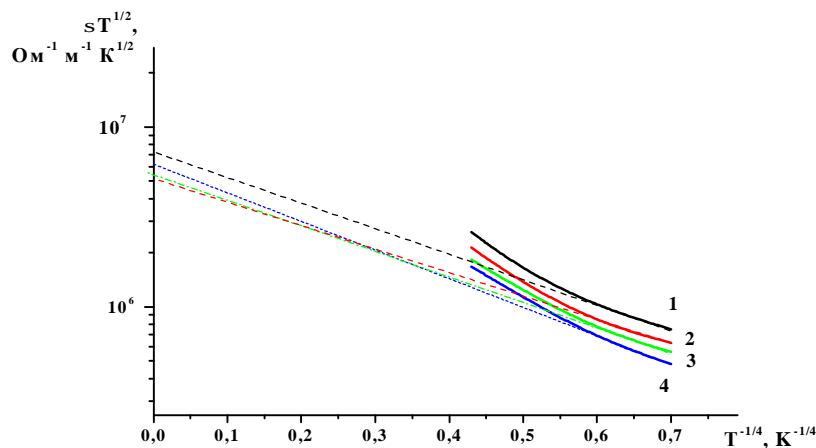


Рис. 5. Температурна залежність електропровідності мікрокристалічних плівок складу REFeGe_2 , відпалених при $500 - 520 \text{ K}$, де RE: 1 – Sc; 2 – Hf; 3 – Y; 4 – La.

механізму на рівні Фермі, причому зміна механізму переносу до перескакування носіїв зі змінною довжиною стрибка проявляється у дуже вузькому температурному інтервалі ($T = 14 \text{ K} - 11 \text{ K}$), місцезнаходження якого не залежало від проведення температурної обробки матеріалу (до $T_{\text{відпалу}} < 520 \text{ K}$). Порівняння характеристик конденсатів одного складу вказує на залежність розрахункового параметру T_0 від виду RE-компонента, проте значення передекспоненційного множника σ_0 , густина локалізованих станів на рівні Фермі ($N(E_F)$), довжина стрибків носіїв (R) та енергія перенесення (W) характеризуються близькими значеннями (табл. 1). Для мікрокристалічних матеріалів REFeGe_2 , отриманих відпалом аморфних конденсатів, зміщення діапазонів з домінуючими механізмами провідності незначне, на відміну від плівок, отриманих при особливих технологічних режимах [9, 10]. Зростання параметрів процесу перенесення носіїв при низьких температурах, таких

як $N(E_F)$ та R мікрокристалічних конденсатів має вагомим значенням лише, проте вклад окремих механізмів у загальну величину електропровідності завульовується при високих температурах. Результати щодо змін діапазонів, у яких переважають певні механізми електропровідності, є дещо несподіваними, оскільки попередньо було встановлено, що збільшення рухливості та густини станів, які пов'язані з дефектами на рівні Фермі, сприяють швидшому переходу від механізму перенесення по нелокалізованих станах до перенесення по локалізованих станах на рівні Фермі [9 – 11]. Такої тенденції для відпалених з аморфного стану конденсатів не спостерігається, а діапазони проявлення основних механізмів провідності в аморфних та закристалізованих плівках фактично накладаються. Такі результати припустимі, якщо зважити, що в аморфному матеріалі при докристалізаційному відпалі паралельно відбуваються процеси, що призводять до збільшення

Таблиця 1

Параметри процесів перенесення носіїв у нано- та мікрокристалічних плівках REFeGe₂ (при 4,5 К), отриманих зі швидкістю росту $v_p = 5 - 7$ нм/с та відпалених протягом 15 хв. при $T = 500 - 520$ К

Склад плівки	σ_0 , Ом ⁻¹ см ⁻¹ К ^{-1/2}	T_0 , К	$N(E_F)$, еВ ⁻¹ см ⁻³	R , Å	W , еВ
ScFeGe ₂	$7,2 \cdot 10^4$	5,69	$3,81 \cdot 10^{26}$	2,3	$2,72 \cdot 10^{-5}$
HfFeGe ₂	$5,04 \cdot 10^4$	12,4	$2,4 \cdot 10^{25}$	12	$8,2 \cdot 10^{-5}$
YFeGe ₂	$5,4 \cdot 10^4$	11,3	$8,2 \cdot 10^{24}$	16,3	$1,3 \cdot 10^{-4}$
LaFeGe ₂	$6,1 \cdot 10^4$	7,32	$4,12 \cdot 10^{24}$	22,3	$3,7 \cdot 10^{-4}$

дефектності неперервної випадкової сітки і кількості обірваних зв'язків та впорядкування структури. Крім того, значна кількість металу у складі закристалізованих конденсатів REFeGe₂ приводить до утворення великої густини локалізованих станів як на рівні Фермі, так і в хвостах зон, що може спричинити їх часткове перекриття. Тому при заміщенні атомів заліза на рідкісноземельний (Sc, Y, La) чи 5d-метал (Hf), в межах тонкоплівкової сполуки REFeGe₂ проходять незначні зміни характеристик електронної структури.

носіїв при низьких температурах мікрокристалічних матеріалів стехіометричного складу REFeGe₂, отриманих відпалом аморфних конденсатів, виявив значні зміни у електронній структурі порівняно з аморфними матеріалами. Такі зміни не відбиваються на визначенні діапазонів, у яких проявляються основні механізми провідності, що пов'язано із значною залишковою аморфізацією матеріалу.

Висновки

Розрахунок параметрів процесу перенесення

Яцишин Б.П. – д.т.н., професор кафедри хімії і фізики;
Яцишин С.П. – д.т.н., професор кафедри “Інформаційно-вимірювальна техніка”;
Доманцевич Н.І. – д.т.н., професор, завідувач кафедри “Товарознавство непродовольчих товарів”..

- [1] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин, Р.И. Байцар Тонкопленочные термопреобразователи с продленным термином эксплуатации // *Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании*. Баку. сс. 413-416. (2004).
- [2] Н. Доманцевич, С. Яцишин, Б. Яцишин Тонкоплівковий термпарний вимірювач якості захисної здатності покриття // *Вимірювальна техніка та метрологія*. 63, сс. 148-151 (2003).
- [3] Б.П. Яцишин *Матеріали та технології формування аморфних та наноструктурних плівок на основі германідів РЗМ : монографія*. Видавництво Львівської комерційної академії, Львів. 336 с. (2008).
- [4] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Р.И Андрусак, Б.П. Яцишин Термическая стабильность и кристаллизация пленок системы Sc-M-Ge (M – Fe, Co) // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **25**(12). сс. 2019-2022 (1989).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. 658 с. (1982).
- [6] Н. Daver, O.Massenet, В.К. 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] Y. Cros *Etude de la transition semiconducteur-metal et des proprietes galvanomagnetiques des alliages amorphous Fe_xGe_{1-x}*: These. doct. sci. phys. Univ. sci. et med. Inst. nat. polytechn.,Grenoble. 227 p. (1980).
- [8] Б.П. Яцишин Особливості електричних властивостей плівок Me-Ge, отриманих в електричному полі при низьких температурах // *Фізика і хімія твердого тіла*. **2**(1). сс. 137-142 (2001).
- [9] В.Р. Yatsyshyn Properties of amorphous germanide films grown with and without magnetic fields // *VIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds : collected abstracts*. Lviv. – p. 120 (2002).
- [10] О.Г. Миколайчук, С.П Яцишин., А.С. Байцар, Б.П. Яцишин Електричні властивості аморфних плівок, осаджених в полях // *Доп. АН УРСР. Сер. А : фіз.-мат. та техн. науки*. 11. сс. 56-59. (1989).

B.P. Yatsyshyn, S.P. Yatsyshyn, N.I. Domantsevich

Structure and Conductivity of Crystallized thin Films REFeGe₂

Temperature dependences of conductivity and structure of crystallized thin films of the ternary systems with transition and rare earth metal and semiconductor have been investigated. Dependence of structure and electric properties of such materials on composition and different thermodynamic requirements is shown.