

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИАНТИМОНИДА ПРАЗЕОДИМА ЗОЛОТИСТОЙ ОКРАСКИ

З.У. Джабуа, А.В. Гигинеишвили, Г.Н. Илуридзе,

Т.А. Минашвили, И.Л. Купрейшвили

*Грузинский технический университет. Департамент физики (Тбилиси)*

Поступила в редакцию 05.01.2012

В области энергии фотонов 0.05 – 5.5 эВ исследована спектральная зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, коэффициентов поглощения и отражения, оптической проводимости, функции потерь плёнок диантимонида празеодима золотистой окраски. Проанализированы все основные особенности, энергетического положения выявленных структур во всех спектрах.

**Ключевые слова:** плёнка, валентность, спектральная зависимость, фотоны, поглощение, отражение, диэлектрическая проницаемость.

В області енергії фотонів 0.05 – 5.5 еВ досліджена спектральна залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникненості, коефіцієнтів поглинання й відбиття, оптичної провідності, функції втрат плівок діантимоніда празеодима золотавого фарбування. Проаналізовано всі основні особливості, енергетичного положення виявлених структур у всіх спектрах.

**Ключові слова:** плівка, валентність, спектральна залежність, фотони, поглинання, відбиття, діелектрична проникненість.

In the field of energy of photons 0.05 – 5.5 eV spectral dependences of the valid and imaginary part of dielectric permeability, an indicator and factor of absorption, an indicator of refraction, optical conductivity, function of losses are defined for praezodidium diantimonide thin films of golden coloring. The basic features, power position of the revealed structures in all spectra are considered.

**Keywords:** film, valence, optical properties, spectral dependence, photons, absorption, refraction, dielectric permeability.

### ВВЕДЕНИЕ

Антимониды редкоземельных элементов (РЗЭ) являются интересными материалами для электронной техники, что вызвано их многообразными и особенными электрическими, магнитными, оптическими, механическими и другими свойствами [1 – 4]. Повышенное внимание исследователей в этих материалах привлекает, так называемое, явление промежуточной валентности [5, 7]. Редкоземельные элементы характеризуются с незаполненной  $4f$  внутренней оболочкой [3], которая постепенно заполняется в ряду от La до Lu,  $f$ -уровни располагаются глубоко в атоме и экранированы от внешних возбуждений  $5S^2P^6$  электронами. Малый радиус (0.3 Å) обуславливает слабое перекрытие  $4f$  оболочек, в результате  $f$  состояния образуют узкие, энергетические положения которых во многом определяет свойства соединения [7]. Когда  $f$ -состояния расположены в валентной зоне соединения является диэлектриком. Если эти состояния расположены за-

прещённой зоне материал проявляет полупроводниковые свойства, а если  $f$  состояния находятся в зоне проводимости то соединения характеризуются металлическими свойствами.

Особый интерес представляют последние два случая. В первом случае  $f$ -зоны обуславливают основные особенности кинетических, оптических, магнитных и других физических явлениях. Во втором случае часто проявляется промежуточная валентность (ПВ) РЗ иона, когда  $4f$ -электроны, сохраняя во многом свой атомоподобный характер, тем не менее, при определённых условиях теряют стабильность. Так как при переходе  $f$ -электрон приобретает частично зонный характер, и валентность может стать нецелой [8 – 10]. Наряду с подразумеваемой гомогенной промежуточной валентностью встречается и негомогенная промежуточная валентность (например,  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  [9]). Когда в решётке наблюдается простая смесь РЗ ионов с различной валентностью.

Пока основное внимание уделяется именно соединениям с гомогенной промежуточной валентностью, т.к. именно для них выявлен целый ряд необычно интересных, специфических явлений и свойств.

Осуществление состояния ПВ в плёнках  $\text{TmSb}$  и  $\text{YbSb}_2$ , было выявлено по данным  $L_{\text{III}}$  спектров поглощения [11]. Валентность тулия составляет +2.2 в плёнках синей окраски и +2.7 – в плёнках золотистой окраски. Для синих плёнок  $\text{YbSb}_2$  валентность иттербия оценивается в +2.2, а в плёнках коричневого цвета +2.5.

В представленной работе приводятся данные исследования оптических свойств плёнок диантимонида празеодима золотистой окраски.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие кристаллические плёнки диантимонида празеодима, толщиной 0,4 – 1,8 мкм, были приготовлены методом испарения из двух независимых источников  $\text{Pb}$  и  $\text{Sb}$ . В качестве подложек использовали пластины прямоугольной формы размерами 15x8x1 мм изготовленные из ситалла, монокристаллического кремния с ориентацией (111) и лейкосапфира. Фазовый состав и кристалличность проверяли рентгеновским ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение, никелевый фильтр, режим непрерывной записи со скоростью  $4 \cdot 10^{-3}$  град/с) и электрографическими методами. Электронограммы снимались на “отражение” при ускоряющем напряжении  $(75 - 100) \cdot 10^3$  В.

При подборе технологических параметров было обнаружено, что плёнки имеют различную окраску: золотистую, чёрную, тёмно-синюю. Эксперименты показали, что окраска плёнок зависит от температуры испарителя сурьмы. При фиксированной температуре испарителя сурьмы в пределах  $\sim 910 - 925$  К образуются плёнки золотистой окраски, в пределах  $\sim 925 - 940$  К – чёрной окраски, а в пределах  $\sim 940 - 960$  К – тёмно-синей окраски. Повторяемость результатов 75 – 80% при общей численности эксперимента 40. При этом температура испарителя  $\text{Pb}$  составляла 1910 К, температура подложки – 1020 К.

Расстояние от испарителя празеодима до подложки составляла 35 мм, от испарителя сурьмы до подложки – 25 мм, углы наклона

осей испарителей по отношению к нормали поверхности составляли соответственно  $20^\circ$  и  $25^\circ$ . Рентгенодифрактограммы и электронограммы плёнок с различной окраской не отличаются друг от друга, их анализ показал что плёнки имеют ромбическую решётку (структурный тип  $\text{LaSb}_2$ ) с параметрами решётки  $a = 6.24 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.06 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.91 \text{ \AA}$  которые хорошо согласуются с параметрами объёмного материала [12].

В представленной работе проведён анализ спектров отражения плёнок диантимонида празеодима золотистой окраски. Спектры были измерены при комнатной температуре на оснащённых микро-ЭВМ спектрально-вычислительных комплексах КСВУ-2 и КСВИ в широкой области оптического диапазона 220 – 24000 нм по точкам (относительно алюминия) с многократным измерением и усреднением сигнала в каждой точке и при близком к нормальному падающего луча. Обработка результатов проводилась на основе широкоизвестных соотношении Крамерса-Кронига [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптических параметров приведены на рис. 1 – 6.

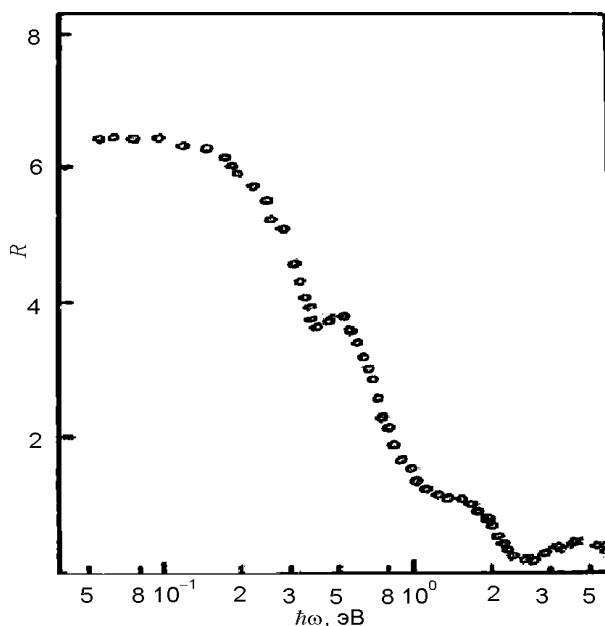


Рис. 1. Спектр отражения.

Из рис. 2. отчетливо видно, что в исследуемом диапазоне частот ( $5.5 - 0.05$  эВ) уровень поглощения очень высок. Минимум

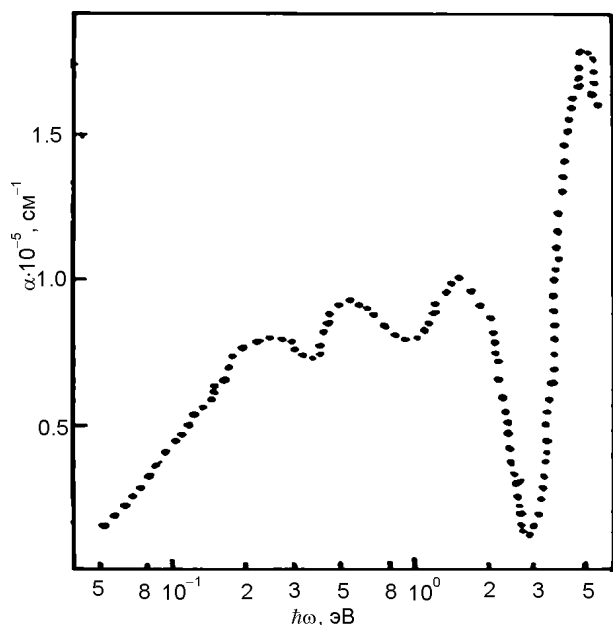


Рис. 2. Спектр поглощения.

коэффициента поглощения наблюдается при 2.93 эВ и он весь спектр делит на два участка: на первом участке основной вклад дают переходы электронов из валентной зоны, которая образована  $P$ -состояниями сурьмы ( $\hbar\omega > 3$  эВ), на втором участке ответственными за оптические процессы являются переходы с участием гибридных, характеризующихся высокой степенью локализации, состояния ( $f$ ,  $pf$ ,  $df$ -состоянии).

Широко хорошо сформированная зона поглощения занимает обширный спектральный интервал и простирается от 2.9 эВ вплоть до 0.05 эВ. В пределах этой зоны наблюдаются три полосы 1.55, 0.57, 0.27 эВ. В длинноволновой части спектра коэффициент поглощения практически монотонно спадает, однако на краю исследуемого диапазона в 0.05 эВ его величина всё ещё составляет  $1.5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>.

В спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 3), показателя поглощения (рис. 4), оптической проводимости (рис. 5) доминирует максимум при 0.1 – 0.15 эВ. Хотя, естественно, проявляются и более коротковолновые структуры. Так, в спектральной зависимости с энергия максимумов составляют 0.12, 0.45, 1.30 эВ.

Минимальные значения этих, характеризующих процесс поглощения, параметров располагаются при 2.8 – 2.9 эВ. Наиболее коротковолновой структурой поглощения (в ис-

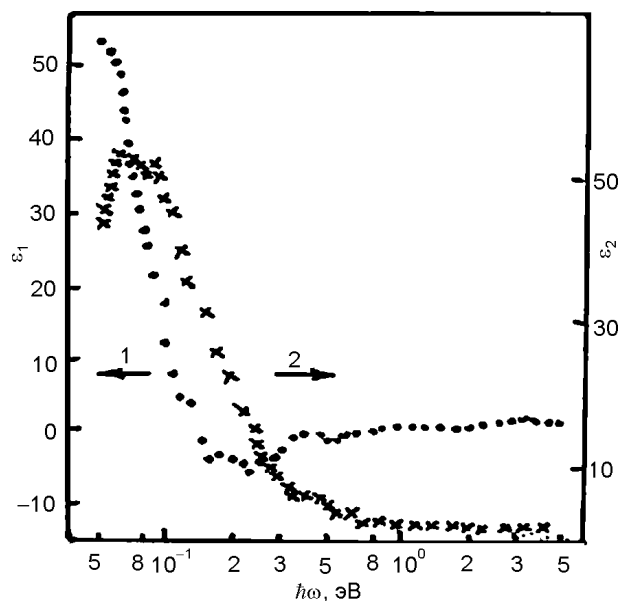


Рис. 3. Спектры действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической проницаемости.

следуемом оптическом интервале) являются  $a$  и  $k$  (4.9 эВ) и  $s$  (5.2 эВ). При этом нарастание коэффициента поглощения от  $1.5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> (2.9 эВ) до  $1.8 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup> (4.9 эВ) имеет краевой характер. Низкая прозрачность на фоне довольно резкого спада коэффициента поглощения при  $\hbar\omega < 0.2$  эВ согласуется с результатами исследования диантимонида иттербия [9] где в широком диапазоне 0.5 – 0.08 эВ величина поглощения уменьшается на два порядка, но достигнуть минимального значения а не удаётся. В то же время, и в диантимониде иттербия и в диантимониде празеодима, положительное значение действительной части диэлектрической проницаемости в длинноволновой области (рис. 3) указывает, тем не менее, на наличие щели в энергетическом спектре. Зависимость  $\epsilon_1(\omega)$  пересекает нулевое значение дважды при 0.15 и 0.79 эВ. Пересечение нулевого значения с отрицательным наклоном связано с изменением энергетического положения электрона и хорошо коррелирует с максимумами в спектрах  $\epsilon_2$  и  $\sigma$ . Пересечение зависимости  $\epsilon_1(\omega)$  нулевого значения с положительным наклоном даёт обычно возможность судить о энергии плазменных колебаний носителей заряда, особенно если ему сопутствует максимум функции потерь.

Изменением энергетического положения электрона и хорошо коррелирует с максимумом

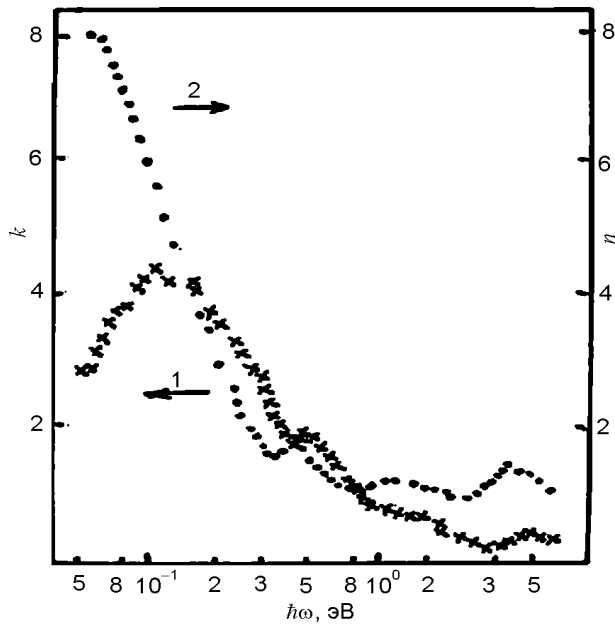


Рис. 4. Спектры показателя поглощения (1) и преломления (2).

мами в спектрах  $\epsilon_2$  и  $\sigma$ . Пересечение зависимости  $\epsilon_1(\omega)$  нулевого значения с положительным наклоном даёт обычно возможность судить об энергии плазменных изменений энергетического положения электрона и хорошо коррелирует с максимумами в спектрах  $\epsilon_2$  и  $\sigma$ . Пересечение зависимостью  $\epsilon_1(\omega)$  нулевого значения с положительным наклоном обычно даёт возможность судить о энергии плазменных колебаний носителей заряда, особенно если ему сопутствует максимум функции потерь. Действительно, в спектре  $\text{Im}\epsilon^{-1}$  (рис. 5) наблюдается структура, однако максимальное функции потерь находится при 1.97 эВ.

Таким образом, имеет место довольно существенное различие в энергетическом положении “плазменного” минимума отражения (2.65 эВ рис. 1), нулевого значения  $\epsilon_1$ , с положительным наклоном и максимума

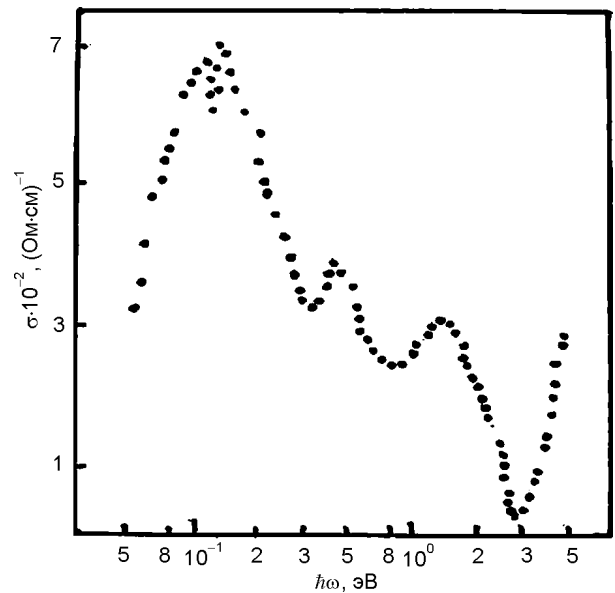


Рис. 5. Спектр оптической проводимости.

$\text{Im}^{-1}$ , что видимо, свидетельствует о “наплыве” на область межзонных, внутризонных и межконфигурационных переходов электронов в плёнках диантимонида празеодима, которое имеет место в широком интервале оптического диапазона, охватывающем практически всю инфракрасную и видимую область.

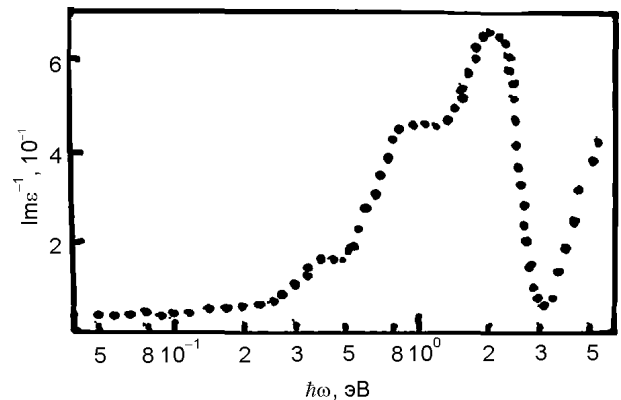


Рис. 6. Спектр функции потерь.

Энергия основных структур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия основных структур в спектрах плёнки  $\text{PrSb}_2$  золотистой окраски ( $E^I, E^{II}$  – энергии  $\epsilon_1(\omega) = 0$  с отрицательным и положительными наклонами;  $E_0^I, E_0$  – энергии минимальных значений параметров;  $E_1 - E_5$  – энергии максимальных значений параметров, эВ)

| Параметр                 | $E_1$ | $E^I$ | $E_1$ | $E_0^I$ | $E_3$ | $E^{II}$ | $E_4$ | $E_0$ | $E_5$ |
|--------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|----------|-------|-------|-------|
| $R$                      | –     | –     | –     | 0.42    | 0.48  | –        | 1.54  | 2.65  | 4.3   |
| $\alpha$                 | –     | –     | 0.27  | –       | 0.54  | –        | 1.57  | 2.95  | 4.85  |
| $\sigma$                 | –     | –     | 0.12  | –       | 0.46  | –        | 1.35  | 3.1   | 5.2   |
| $\epsilon_2$             | 0.09  | –     | 0.13  | –       | 0.42  | –        | –     | 2.94  | 4.35  |
| $\epsilon_1$             | –     | 0.15  | –     | 0.40    | –     | 0.79     | –     | –     | –     |
| $\text{Im}\epsilon^{-1}$ | –     | –     | –     | 0.43    | –     | 1.97     | 1.75  | –     | –     |

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В области энергии фотонов 0.05 – 5.5 эВ определены спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, показателя и коэффициента поглощения, показателя преломления, оптической проводимости, функции потерь. Рассмотрены основные особенности, энергетического положения выявленных структур во всех спектрах.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Gasgnier M. Rare earth compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,...) as Thin Films and Thin Crystals//Phys. Status. Solidi. – 1989. – Vol. 114. – P. 11-71.
2. Singh S., Singh R.K., Gour A. High-phase pressure transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure//Intern. jour. of modern physics. – 2010. – Vol. 24, № 18. – P. 3543-3550.
3. Duan C., Sabirianov R., Mei W., Dowben P., Jaswal S., Tsumbal E. Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides //J. Phys. Condens. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1-33.
4. Abdysaliyeva M.N., Rachmatov O.I. Investigation of phase diagrams of erbium pnictides. – 2002. – Vol. 57a. – P. 98-100.
5. Antonov V.N., Shpark A.P., Yarersko A.N. Electronic structure of mixed valent systems//Condensed mater physics. – 2004. – Vol. 7, № 2(38). – P. 211-246.
6. Svane. A., Strance P., Temerman W., Szotek Z., Winter H., Petiot L. Pressure induced valence transition in rare earth chalcogenides and pnictides//Phys. status. sol. – 2001. – Vol. 229. – P. 105- 116.
7. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применения// ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1981. – Т. 26. – С. 602-625.
8. Кочарян А.Н., Хомский Д.Н. Состояния с промежуточной валентностью в редкоземельных металлах и полупроводниках//ЖВХО им. Д.И. Менделеева.–1981.– Т. 26.– С. 639-642.
9. Parcs R.D. Mixed valence phenomena: an overview: hyperfine interaction. – 1985. – № 1/4. – P. 565-568.
10. Джабуа З.У. Приготовление, легирование и физические свойства тонких плёнок антимонидов и висмутидов некоторых редкоземель-

ных элементов. – Авторефер. дис. на соискание учёной степени д.т.н. – Тбилиси, 2005. – 299 с.

11. Глурджидзе Л.Н., Дадиани Т.О., Джабуа З.У., Плавинский Т.Л., Гигинеишвили А.В., Санадзе В.В., Финкельштейн Л.Д., Ефремова Н.Н. Промежуточная валентность иттербия в плёнках  $\text{YbSb}_2$ //ФТТ. – 1988. – Т. 30, Вып. 4. – С. 1171.
12. Абдусалиева М.Н. Антимониды и висмутиды редкоземельных элементов. – Дис. на соискание учёной степени д.х.н. – Свердловск, 1987. – 385 с.
13. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.

**LITERATURA**

1. Gasgnier M. Rare earth compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,...) as Thin Films and Thin Crystals//Phys. Status. Solidi. – 1989. – Vol. 114. – P. 11-71.
2. Singh S., Singh R.K., Gour A. High-phase pressure transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure//Intern. jour. of modern physics. – 2010. – Vol. 24, № 18. – P. 3543-3550.
3. Duan C., Sabirianov R., Mei W., Dowben P., Jaswal S., Tsumbal E. Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides //J. Phys. Condens. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1-33.
4. Abdysaliyeva M.N., Rachmatov O.I. Investigation of phase diagrams of erbium pnictides. - 2002. – Vol. 57a. – P. 98-100.
5. Antonov V.N., Shpark A.P., Yarersko A.N. Electronic structure of mixed valent systems//Condensed mater physics. – 2004. – Vol. 7, № 2(38). – P. 211-246.
6. Svane. A., Strance P., Temerman W., Szotek Z., Winter H., Petiot L. Pressure induced valence transition in rare earth chalcogenides and pnictides//Phys. status. sol. – 2001. – Vol. 229. – P. 105- 116.
7. Smirnov I.A. Redkozemelnye poluprovodniki – perspektivy razvitiya i primeneniya//ZhVHO im. D.I. Mendeleeva.– 1981.– Т. 26. – С. 602-625.
8. Kocharyan A.N., Homskij D.N. Sostoyaniya s promezhutochnoy valentnostyu v redkozemelnyh metallah i poluprovodnikah//ZhVHO im. D.I. Mendeleeva. – 1981. – Т. 26. – С. 639-642.
9. Parcs R.D. Mixed valence phenomena: an overview: rhyperfine interaction. – 1985. – № 1/4. – P. 565-568.

10. Dzhabua Z.U. Prigotovlenie, legirovanie i fizicheskie svojstva tonkih plenok antimonidov i vismutidov nekotoryh redkozemelnyh elementov. – Avtorefer. dis. na soiskanie uchenoj stepeni d.t.n. – Tbilisi, 2005. – 299 s.
11. Glurdzhidze L.N., Dadiani T.O., Dzhabua Z.U., Plavinskij T.L., Gigineishvili A.V., Sanadze V.V., Finkel'shtein L.D., Efremova N.N. Promezhu-tochnaya valentnost' itterbiya v plenkah YbSb<sub>2</sub> //FTT. – 1988. – Т. 30, Вып. 4. – S. 1171.
12. Abdusalyamova M.N. Antimonidy i vismutidy redkozemelnyh elementov. – Dis. na soiskanie uchenoj stepeni d.h.n. – Sverdlovsk, 1987. – 385 s.
13. Uhanov Yu.I. Opticheskie svojstva poluprovodnikov. – М.: Nauka, 1977. – 366 s.