

УДК 539.216.2:544.032.6

## ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ТЬСЬ

**З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гигинеишвили**

*Грузинский технический университет, Департамент физики,  
Тбилиси, Грузия*

Поступила в редакцию 27.09.2017

Методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала приготовлены тонкие поликристаллические плёнки TbSb. При комнатной температуре исследованы спектры отражения и поглощения в области энергии фотонов 0,08–5 Эв. Вычислены энергетические зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь. Проанализировано поведение спектральной зависимости оптических параметров. Методом полного истирания исследована относительная механическая прочность приготовленных плёнок.

**Ключевые слова:** отражение, поглощение, диэлектрическая проницаемость, функция потерь, механическая прочность.

## ОПТИЧНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТЬСЬ

**З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гігінеішвілі**

Методом вакуумно-термічного випаровування з двох незалежних джерел компонентів і методом дискретного вакуумно-термічного випаровування попередньо синтезованого матеріалу приготовлені тонкі полікристалічні плівки TbSb. При кімнатній температурі досліджені спектри відображення і поглинання в області енергії фотонів 0,08–5 еВ. Обчислені енергетичні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності, функції втрат. Проаналізовано поведінку спектральної залежності оптичних параметрів. Методом повного стирання досліджена відносна механічна міцність приготованих плівок.

**Ключові слова:** відображення, поглинання, діелектрична проникність, функція втрат, механічна міцність.

## THE OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TbSb

**Z. Jabua, N. Turkadze, A. Giginishvili**

A processes has been developed for growth of thin crystalline thin films TbSb by thermal evaporation using Tb and Sb separate sources and by discrete thermal evaporation of preliminary synthesized volume material TbSb. The room-temperature optical spectra reflectivity and absorption have been studied at photon energy 0.08–5 eV. Power dependences of the real and imaginary part of dielectrical permittivity, lost punction are calculated. By the method of the complete attrition mechanical strength of prepared films is defined. It is shown that mechanical strength of the films prepared by method of discrete evaporation is higher than durability of the films prepared by the evaporation method from two independent sources.

**Keywords:** film, refraction, absorption, dielectrical permittivity, lost-punction, complete attrition durability.

## ВВЕДЕНИЕ

Моноантимониды редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют интересные физические свойства и привлекают внимание, как с практической, так и теоретической точки зрения [1–5]. Они являются удобными объектами для изучения фундаментальных явлений физики и химии твёрдого тела. Однако не все соединения изучены достаточно полно.

К таким мало изученным соединениям относится моноантимонид тербия.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии приготовления тонких кристаллических плёнок TbSb; рентгенографическое и электронографическое изучение и микрозондовый рентгеновский анализ приготовленных плёнок; исследование спектральных зависимостей коэффициентов

отражения и поглощения, спектров действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь и исследование механической прочности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Тонкие плёнки TbSb были приготовлены двумя методами: методом испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала. При первом методе испарение Tb происходило при температуре ~1800 К а Sb — при 795 К. Температура подложки варьировалась в пределах 700–1200 К. При втором методе температура испарителя изменялась в пределах 2350–2400 К, а подложки — в пределах 1100–1250 К. Подложками служили пластины, изготовленные из монокристаллического кремния с ориентацией плоскости (111), ситалла и лейкосапфира.

На пленках TbSb при комнатной температуре в области энергии фотонов 0,08–5 эВ снимали спектры отражения и пропускания. Спектры поглощения вычисляли с помощью измеренных спектров отражения и поглощения. Иногда плёнки, имеющие интересные физические свойства, характеризуются низкой механической прочностью, что мешает их практическому применению, поэтому изучение механической прочности плёнок является актуальной задачей.

В представленной работе методом полного истирания определена относительная механическая прочность плёнок TbSb, приготовленных на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл, лейкосапфир). Сущность метода заключается в том, что о механической прочности плёнки и о степени её адгезии к подложке можно судить по той работе, которую нужно затратить для того, чтобы полностью стереть плёнку с поверхности подложки [6]. Таким образом, прочность плёнки при постоянной нагрузке практически измеряется числом прохождений, которые требуются для полного истирания плёнки с подложки. Поскольку для описанной методики решающим фактором является толщина, плёнки все исследуемые нами плёнки имели одинаковую

толщину — 0,7 мкм, а нагрузка также была одинаковой и составляла 250 г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многочисленные эксперименты показали, что при приготовлении плёнок методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников оптимальными температурными режимами являются  $T_{\text{Yb}} = 1800$  К,  $T_{\text{Sb}} = 795$  К и  $T_{\text{подл.}} = 1230$  К, а при напылении методом дискретного вакуумного испарения —  $T_{\text{исп.}} = 2370$  К,  $T_{\text{подл.}} = 1240$  К.

Согласно анализу рентгенодифрактограмм и электронограмм все плёнки имели кубическую структуру типа NaCl. Параметр решетки, вычисленный по рентгенодифрактограммам составляет  $a = 6,16 \pm 0,04$  Å, что хорошо согласуется с литературными данными для объемных кристаллов [7]. Согласно рентгеновскому микроанализу пленки содержат  $49 \pm 0,1$  ат % Tb и  $50,1 \pm 0,1$  % Sb и по снимкам поверхности пленки, снятых во вторичных рентгеновских лучах, Tb и Sb распределены достаточно равномерно.

На рис. 1 приведена спектральная зависимость отражения и поглощения и, рассчитанные на их основе показатели отражения и поглощения. Как видно из рисунка, спектр отражения имеет четыре особенности: глубокий минимум около 0,30 эВ, который сопровождается ярко выраженным длинноволновым краем отражения; хорошо сформированная полоса отражения с максимумом при 0,48 эВ; минимум при 0,23 эВ и структура при 1,63 эВ. На спектральной зависимости поглощения выделяется область относительной прозрачности вблизи 0,43 эВ, структура при 0,24 эВ и резкое увеличение коэффициента поглощения при энергиях ниже 0,14 эВ.

Объяснение поведения оптических спектров TbSb затруднено, поскольку в научной литературе нет данных об энергетической зонной структуре. Единственное, что можно утверждать достаточно уверенно, глубокий минимум отражения и связанное с ним длинноволновое увеличение отражения связано с плазменными колебаниями носителей заряда. Трудно интерпретировать также структурные особенности спектров при энергиях близких 0,48 эВ. С одной стороны

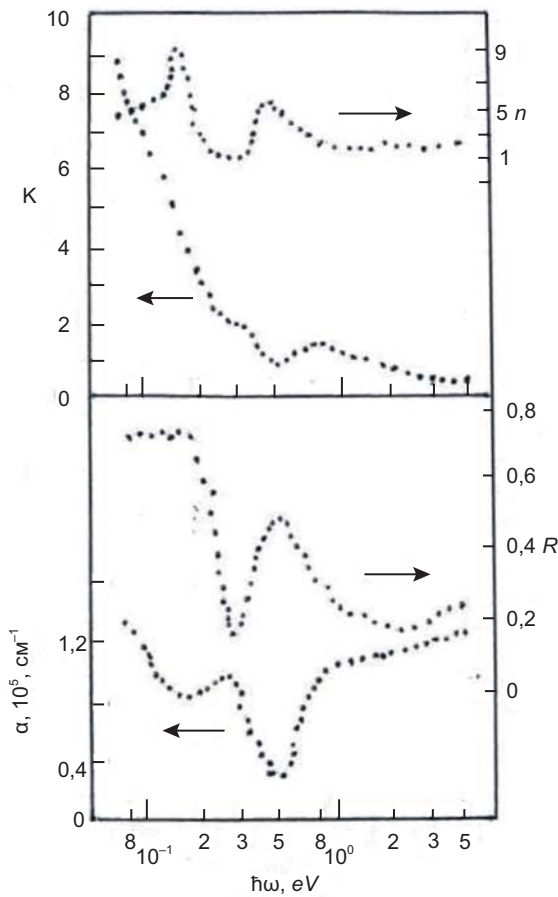


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения ( $R$ ), поглощения ( $\alpha$ ), показателей отражения ( $K$ ) и поглощения ( $n$ ) пленок TbSb

можно допустить, что аналогично спектрам отражения кристаллов моноантимонида самария [8] в данной области спектра определяющую роль играет фундаментальное поглощение с энергией межзонных переходов 0,50 эВ. Для оценки ширины запрещённой зоны обязательно нужно учесть поправку, связанную с положением уровня Ферми, которая соответствует полному перерождению. С другой стороны существуют несколько возражений против такого объяснения: когда концентрация носителей заряда высока  $\sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и эффективная масса порядка массы свободного носителя заряда  $m_0$  (в точке  $X$  зоны Бриллюэна имеется  $d$  зона проводимости), энергия Ферми (0,75 эВ) уже в полтора раза больше возможной энергии межзонных переходов; если в металлоподобных соединениях трёхвалентных редкоземельных элементов наблюдается широкая полоса отражения (шириной в несколько эВ), связанная с межзонными переходами, для моноантимонида тербия, как это видно из рис. 2, полуширина полосы отражения, которую можно

отнести к межзонным переходам электронов, составляет лишь 0,41 эВ.

Эти замечания в какой то степени могут быть отвергнуты, если при интерпретации оптических спектров в близости уровня Ферми допустим возможность существования подзон с очень высокой плотностью состояния — не только  $d$ , но и  $f$  и  $f-d$  состояния. В этом случае, по видимому, структуры оптических спектров около 0,48 эВ определяются переходами типа  $f$  и  $f-d$ .

На основе спектральных зависимостей отражения и поглощения были рассчитаны спектры действительной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости и функции потерь  $\text{Im}\epsilon^{-1}$  (рис. 2). Из рис. 2 следует, что в глубокой инфракрасной области  $\epsilon_1$  стремится к очень большим отрицательным значениям, что указывает на то, что в оптических процессах существенную роль играют свободные носители заряда. После этого  $\epsilon_1$  трижды меняет знак: дважды с положительным наклоном ( $d\epsilon_1/d\omega > 0$ ) — 0,14 эВ и 0,37 эВ, с этим последним значением хорошо согласуется энергетическое положение максимума функции потерь.

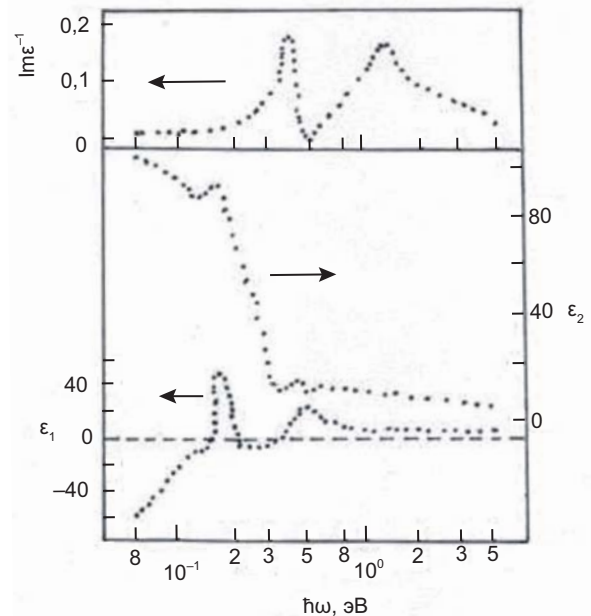


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной ( $\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\epsilon_2$ ) части диэлектрической проницаемости и функции потерь ( $\text{Im}\epsilon^{-1}$ ) пленок TbSb

Соответственно энергия 0,38 эВ вероятно соответствует плазменному резонансу. В плёнках моноантимонида тербия из-за близости этой энергии и энергии полосы

поглощения затухание велико, возбуждённые плазменные колебания демпфированы и «истинная» плазменная частота должна быть выше оценённой частоты. Оптические свойства моноантимонидов изучены слабо. Характерное относительно низкоэнергетическое положение основной полосы поглощения хорошо видно и на спектрах показателя поглощения и мнимой части диэлектрической проницаемости. Вместе с тем довольно резкое увеличение показателя поглощения и мнимой части диэлектрической проницаемости в длинноволновой части спектра, существование хорошо сформированной структуры в спектрах показателя преломления и действительной части диэлектрической проницаемости, изменение знака действительной части диэлектрической проницаемости с отрицательным наклоном ( $de_1/d\omega < 0$ ) говорят о значительном вкладе внутризонных переходов и сложном строении зоны.

Результаты измерений относительной механической прочности приготовленных плёнок приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, относительная механическая

прочность увеличивается в зависимости от материала подложки с последовательностью: монокристаллический кремний-ситалл-лейкосапфир для всех плёнок вне зависимости от метода получения. Этот факт может быть связан с тем, что коэффициент теплового расширения лейкосапфира ближе коэффициенту теплового расширения TbSb, в то время как разность этих параметров для кремния больше, а для ситалла занимает промежуточное положение (табл. 2). Чем больше разность коэффициентов теплового расширения подложки и плёнки, тем большее напряжение возникает в плёнке, что в конечном счёте уменьшает механическую прочность.

Вместе с тем механическая прочность плёнок, приготовленных методом дискретного испарения, у всех подложек выше механической прочности плёнок, приготовленных испарением из двух независимых источников компонентов, что по-видимому вызвано тем, что плёнки, приготовленные дискретным испарением, имеют более совершенную кристаллическую структуру.

Таблица 1

**Относительная механическая прочность плёнок TbSb**

<b>Число проходов для полного истирания, при различных материалах подложки</b>		
<b>Плёнки получены вакуумно-термическим испарением из двух независимых источников</b>		
Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
32–46	50–55	68–74
<b>Плёнки получены методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала</b>		
Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
48–51	65–70	81–86

Таблица 2

**Значения коэффициентов теплового расширения**

<b>Соединение</b>	<b>Коэффициент теплового расширения <math>\alpha</math>, <math>10^{-6}</math> град<math>^{-1}</math></b>	<b>Среднее значение для температурного интервала, К</b>	<b>Литература</b>
TbSb	12,0	300–980	[7]
Кремний	2,54	300–1050	[9]
Ситалл	4,1	298–573	[9]
Лейкосапфир	8,1	298–573	[9]

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Методом термического испарения в вакууме из двух независимых источников и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала выращены тонкие кристаллические плёнки TbSb на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл, лейкосапфир). Плёнки имели кубическую кристаллическую решётку типа NaCl с параметром решётки  $a = 6,16 \pm 0,04 \text{ \AA}$ .

В области энергии фотонов 0,08–5 эВ измерены спектры отражения и поглощения, на основе которых вычислены спектры реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости и функции потерь. Сделано предположение, что сложный характер спектральных зависимостей оптических параметров связан с межзонными переходами.

Методом полного истирания измерена относительная механическая прочность плёнок, приготовленных методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала. Установлено, что механическая прочность плёнок, приготовленных дискретным испарением, выше прочности плёнок, полученных испарением из двух источников. Приводится возможный механизм этого различия.

Авторы благодарны Г. Недбай и Т. Малюфеевой за помощь в проведении оптических исследований.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Nakane H., Yamazaki S., Fujishiro H., Yamaguchi T., Yosizawa S., Numazava T., Okamura M. Low temperature properties of HoSb, DySb and GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 10. — P. 443–448.
2. Norris K. J., Lohn A. J., Onishi T., Coleman E., Wong V., Shakouri A., Tompa G. S., Kobayashi N. P. MOCVD Growth of Erbium Monoantimonide Thin Film and Nanocomposites for Thermoelectrics // *J. of Electronic Materials*. — 2012. — Vol. 41, No. 5. — P. 971–976.
3. Nakane H., Yamazaki T., Yosizawa S., Numazava T. Specific heat and magnetic properties of GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 12. —

- P. 467–471.
4. Singh S., Singh R. K., Gour A. High pressure phase transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure // *International Journal of Modern Physics B(INMPB)*. — 2010. — Vol. 24, No. 18. — P. 3543–3550.
5. Singh S., Bhardwaj P. Study of effect covalency in heavy rare-earth monoantimonides up to 31 Gpa // *J. of Alloys and Compounds*. — 2011. — Vol. 509, No. 25. — P. 7047–7051.
6. Джабуа З. У., Гигинеишвили А. В. Механическая прочность тонких плёнок TmSe, TmS и LaBi // *Nano Studies*. — 2015. — № 11. — С. 151–154.
7. Кост М. Е., Шилов А. Л., Михеева В. И. и др. Соединения редкоземельных элементов // «Наука», М., 1983. — 272 с.
8. Jabua Z. U., Giginishvili A. V., Dadiani T. O. Electrophysical and optical properties of SmSb and TmSb thin films // *Abstracts. Spin electronics: novel physical phenomena and materials. International Conference. Tbilisi, Georgia, October, 22–24*. — 2007. — 62 p.
9. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. М.: «Наука», 1974. — 202 с.

**REFERENCES**

1. Nakane H., Yamazaki S., Fujishiro H., Yamaguchi T., Yosizawa S., Numazava T., Okamura M. Low temperature properties of HoSb, DySb and GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 10. — P. 443–448.
2. Norris K. J., Lohn A. J., Onishi T., Coleman E., Wong V., Shakouri A., Tompa G. S., Kobayashi N. P. MOCVD Growth of Erbium Monoantimonide Thin Film and Nanocomposites for Thermoelectrics // *J. of Electronic Materials*. — 2012. — Vol. 41, No. 5. — P. 971–976.
3. Nakane H., Yamazaki T., Yosizawa S., Numazava T. Specific heat and magnetic properties of GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 12. — P. 467–471.
4. Singh S., Singh R. K., Gour A. High pressure phase transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure // *International Journal of Modern Physics B(INMPB)*. — 2010. — Vol. 24, No. 18. — P. 3543–3550.
5. Singh S., Bhardwaj P. Study of effect covalency in heavy rare-earth monoantimonides up to 31 Gpa // *J. of Alloys and Compounds*. — 2011. —

- Vol. 509, No. 25. — P. 7047–7051.
6. Dzhabua Z. U., Gigineishvili A. V. *Mehani-cheskaya prochnost' tonkih plenok TmSe, TmS i LaBi // Nano Studies.* — 2015. — No. 11. — P. 151–154.
  7. Kost M. E., Shilov A. L., Miheeva V. I. i dr. *Soedineniya redkozemel'nyh elementov // «Nauka», M., 1983.* — 272 p.
  8. Jabua Z. U., Gigineishvili A. V., Dadiani T. O. *Electrophysical and optical properties of SmSb and TmSb thin films // Abstracts. Spin electronics: novel physical phenomena and materials. International Conference. Tbilisi, Georgia, October, 22–24.* — 2007. — 62 p.
  9. Novikova S. I. *Teplovoe rasshirenie tverdyh tel. M.: «Nauka», 1974.* — 202 p.