

УДК 539.213.2

PACS number(s): 71.20 Eh; 71.20 Ve

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ І МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФНИХ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК La- { Fe,Ni } -Ge

О. Миколайчук¹, Г. Байцар¹, Б. Яцишин^{2,3}

¹Львівський національний університет імені Івана Франка

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

³Львівська комерційна академія

Досліджено температурні залежності електроопору і термо-е.р.с. для аморфних та нанокристалічних плівок La-{Fe,Ni}-Ge, одержаних вакуумними методами напилення. Визначено зміну електричних та магнітних властивостей під час переходу з аморфної у кристалічну фазу. Обговорено зміни зонної структури аморфних та нанокристалічних плівок.

Ключові слова: аморфні, нанокристалічні плівки, рідкісноземельні метали, електроопір, термо-е.р.с., електронна структура.

Більшість наукових розробок, які охопили РЗМ (рідкісноземельні метали) та плівки на їх основі, стосуються структурних досліджень, вимірювань магнітних характеристик і визначення параметрів електронного спектра. Дослідження явищ перенесення в РЗМ є періодичним, що пов'язано зі складністю поступового удосконалення експерименту та відкриттям нових типів матеріалів.

Електрофізичні властивості тонких плівок значно відрізняються від масивних аналогів і, зазвичай, визначаються товщиною, умовами отримання, структурою тощо. Формування структури плівки та її властивості залежать від багатьох чинників – термодинамічних умов напилення (температури основи, температури випарника або швидкості нагрівання матеріалу, що випаровується, швидкості конденсації потоку пари, пересичення та густини потоку пари тощо), чистоти матеріалу, якості і чистоти підкладки-основи, кількості та складу остаточних газів у камері напилення тощо. Для тонкоплівкового стану характерна розвинена морфологія і велике відношення площі поверхні до загального об'єму плівки. Тому поверхневі явища є домінуючими у визначенні деяких електричних характеристик плівок. Присутність в матеріалі багатокомпонентних плівок РЗМ сприяє стабілізації аморфної фази при конденсації за низьких температур підкладки у разі осадження чи утворення дрібнокристалічної структури – за високих температур основи, що переводить ці матеріали у схильні до утворення нанокристалічні тонкоплівкові структури [1, 2]. Безперечний інтерес представляють сполуки або сплави, які виявляють надпровідникові властивості або характеризуються екстремальними (піковими) значеннями фізичних характеристик для матеріалів цього типу.

Метою досліджень було вивчення електропровідності та визначення взаємозв'язку з магнітними характеристиками тонких плівок La-{Fe,Ni}-Ge у температурному інтервалі 80...550 К.

У статті досліджували матеріали тернарних систем La-(Fe, Ni)-Ge, які мають споріднену побудову ізотермічних перерізів і характеризуються значною концентраційною областю існування твердих розчинів на основі сполук MGe та MGe₂, великою кількістю тернарних сполук (13–15) у концентраційному діапазоні (23 – 30 ат.% R) – (23 – 30 ат.% M) – (40 – 54 ат.% Ge) [3, 4].

Плівки сполук La-(Fe, Ni)-Ge, які отримували шляхом термічного вакуумного нанесення на діелектричну підкладку за кімнатної температури у вакуумі 10⁻⁵ Па. Швидкість осадження (v_p) змінювали від 2 до 10 нм/с. Товщину плівок контролювали на мікроінтерферометрі МІІ-4 і становила вона $h = 100\text{--}200$ нм. Низькотемпературна залежність електропровідності плівок досліджували у кріостаті, вимірювання проводили приладом ЩЗ4 через кожні 5–10К.

Коерцитивну силу (H_c) вимірювали за допомогою балістичного методу при 293 К на аморфних і закристалізованих плівках. Температурні залежності $I_s = f(T)$ отримували на вібраційному магнетометрі зі швидкостями нагрівання 5 і 50 град/хв в інтервалі температур від 293 до 700 К в полях 0,5 та 5 кЕ.

У ході електрофізичних досліджень з'ясовано, що плівки германідів РЗМ та ПМ, які конденсуються при $T \cong 290$ К, перебувають в аморфному стані. Питома електропровідність ρ аморфних конденсатів залежить від складу і товщини плівок та є постійною за дотримання одних технологічних умов отримання (швидкостей конденсації, пересичення тощо). Коефіцієнт термо-е.р.с. α аморфних конденсатів змінювався від -200 мкВ/К для германію до $+15$ мкВ/К для La₃₀Ni₃₀Ge₄₀. Після відпалу конденсатів, що відповідали тернарним сполукам La₃Ni₄Ge₄, La₂NiGe₃, LaNiGe₂ та LaNi₂Ge₂, ρ і α зменшувались до величин до -12 мкВ/К і 10^{-6} Ом м, відповідно.

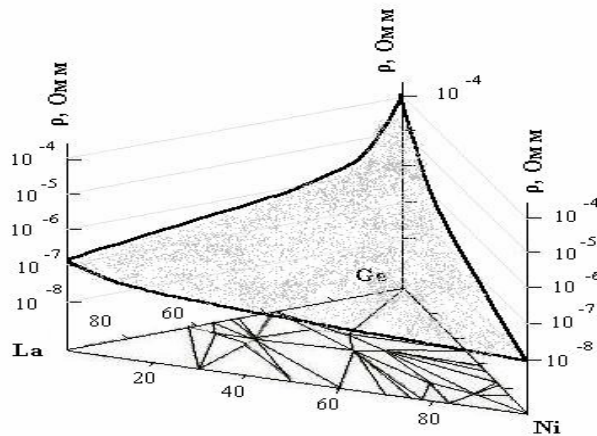


Рис. 1. Концентраційна залежність питомого електроопору аморфних плівок тернарних сполук системи La-Ni-Ge, отриманих при $v_p = 5\text{--}7$ нм/с ($h = 80\text{--}100$ нм)

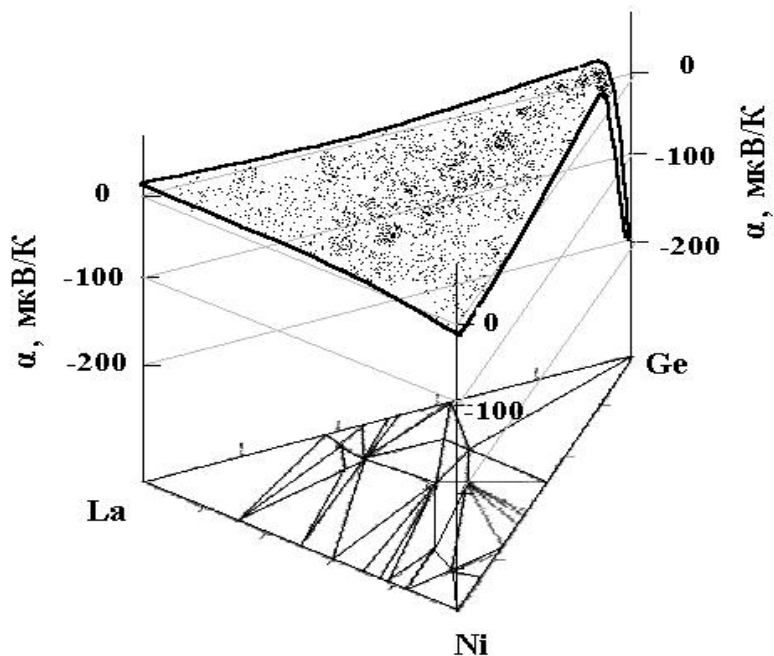


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили аморфних плівок тернарних сполук системи La-Ni-Ge, отриманих при $v_p = 5-7$ нм/с ($h = 80-100$ нм)

Дослідження магнітних характеристик аморфних конденсатів системи La-Ni-Ge дало змогу визначити, що їм відповідають невеликі значення коерцитивної сили ($H_c \approx 4$ Ое для $\text{La}_{15}\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{67}$ при $h = 80$ нм), а магнетоопір негативний незначно зменшується у разі зростання величини зовнішнього поля. Збільшення вмісту рідкісноземельного металу в складі аморфного конденсату більше 15 ат.% зумовлює незначне зростання H_c .

Питомий електроопір аморфних плівок La-Fe-Ge знижується із зростанням вмісту перехідного металу значно швидше, порівняно із конденсатами, де компонентом є нікель. У діапазоні докристизаційного нагрівання (80...240 К) електроопір аморфних конденсатів знижується у зв'язку з процесами укрупнення аморфних кластерів за рахунок їх коалесценції. На температурній залежності електроопору (в області докристизаційних температур) аморфних плівок простежувались спади, що відповідають переходам у різні метастабільні структурні стани, що також характерно для бінарних сполук германідів [5, 6]. Високий питомий електроопір аморфних плівок зумовлений неупорядкованістю структури, про що засвідчує його підвищення із збільшенням швидкості росту плівок, за якої неупорядкованість аморфної фази зростає (закристизована фаза у цьому випадку характеризується дрібнозернистою структурою).

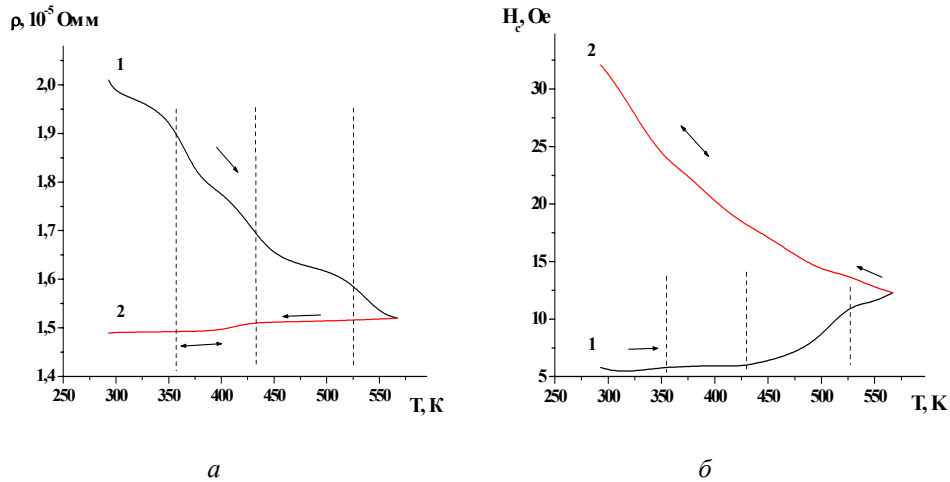


Рис. 3. Температурні залежності зміни електроопору (*a*) та коерцитивної сили (*б*) плівок $\text{La}_{15}\text{Fe}_{18}\text{Ge}_{67}$ за термоциклювання

Кристалізація плівок, отриманих у різних термодинамічних умовах, має особливості: за великих значень швидкостей росту процес кристалізації відбувався лавиноподібно, за малих – поетапно, з переходами у різні метастабільні стани, які можна застабілізувати у низькотемпературному діапазоні.

Процес кристалізації плівок характеризується послідовним спадом величини питомого електроопору аж до моменту повної кристалізації матеріалу плівки, причому збільшення кількості металу в плівці спричинює підвищення температури кристалізації незалежно від умов отримання конденсату. Частково закристалізованим плівкам германідів РЗМ і Ni відповідають більші величини коерцитивної сили $H_c \approx 15$ Ое, а частково закристалізованим конденсатам, де перехідний метал залізо – $H_c \approx 32$ Ое. Величина коерцитивної сили таких плівок зменшується за умови зростання температури (рис. 3, б).

Не викликає сумніву вплив термодинамічних умов напilenня на структуру та властивості конденсатів. Тому під час виконання експериментальної частини були забезпечені близькі за параметрами умови осадження, що дало змогу окремо виділити та встановити концентраційну залежність і зміну складу конденсату на електричні та магнітні характеристики конденсатів. Електричні характеристики аморфних конденсатів $\text{La}_{23-30}\text{M}_{23-30}\text{Ge}_{40-54}$ незначно змінюються в межах концентраційного діапазону, хоча заміщення перехідного металу з Ni на Fe спричинює зниження питомого електроопору та збільшення величини коерцитивної сили.

Конденсати $\text{La}_{23-30}\text{M}_{23-30}\text{Ge}_{40-54}$, отриманим з малими швидкостями росту $v_p < 7$ нм/с, які зазнали нагрівання у докристалізаційному діапазоні температур відповідали мікрокристалічній структурі (розмір кристалітів $l = 2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$ м) зі значною кількістю перехідних фаз, зміщеною до вищих величин температурою кристалізації та значною коерцитивною силою [7, 8]. Виявлені на цьому етапі відмінності структури тернарних (із РЗМ) та бінарних (без РЗМ) мікрокристалічних конденсатів виявлялись у підвищеній часовій та

температурній стабільності, значно меншій кількості мікрочасточок на одиницю площі (частка кристалічної фази становила 5–7% порівняно з 15–25% для бінарних сплавів MGe). Різниця у величинах електропровідних характеристик тернарних сполук (де M: Fe) пов'язується зі зменшенням магнітного моменту в аморфних плівках з ростом концентрації германію можливе з-за переходу електронів з атомів напівпровідника на d -рівні заліза, про що засвідчує зменшення піків L_{III} - та L_{II} -спектрів під час проведення рентгенівського фотоелектронного аналізу [9]. Крім цього, зростання концентрації La спричинює зміни структури спектрів зовнішніх енергетичних смуг напівпровідника у вигляді довгохвильового зміщення, що для випадку кристалічних сполук пояснюють “занесенням” валентних електронів германію на нижчі гібридизовані dsp -рівні, які утворюються як з $4p$ -, так і з $4s$ -елекtrонами, а також поляризація вказаних зв'язків, спрямованих переважно в бік атомів металу [10].

Еволюцію електронної структури нанокристалічних конденсатів інтерметалічних сполук системи La-Ni-Ge вивчено у працях [11, 12]. Розраховано та визначено, що валентна зона формується, головню, $3d$ станами Ni, частково гібридизованими з $5d$ -смугою La. Рівень Фермі в інтерметаліді розміщений нижче від області з високою густиною станів, що зазвичай зумовлене впливом незаповненої $3d$ смуги Ni. Заміщення Ni напівпровідником призводить до змін у густині станів електронного спектра – посиленої локалізації $5p$ -станів лантану, які розміщені на 16,5 eV нижче від E_F , та зміни в $5s$ -смугах напівпровідника на рівні 9 eV.

У процесі досліджень електричних та магнітних властивостей конденсатів R-M-Ge визначено, що процеси перенесення носіїв в аморфних конденсатах визначаються більшою мірою розорієнтацією структури, у нанокристалічних та закристалізованих конденсатах – компонентами, які формують електронну структуру матеріалу. Підбір технологічних та термодинамічних режимів наплення, а також застосування компонент, що спричинюють зміни умов формування первинних структурних елементів (кластерів) на підкладці, дає змогу якнайточніше отримувати матеріали з великим спектром електричних та магнітних характеристик.

1. Суздаєв И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Фрейк Д.М., Яцишин Б.П. Технологічні аспекти нанокластерних та нанокристалічних структур // Фіз. і хім. тверд. тіла. 2007. Т. 8. № 1. С. 7–24.
3. Zhuang Y., Hu Z., Liu J., Lü J., Yan J. The 523 K isothermal section of La-Ni-Ge ternary system phase diagram // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 387. N 1–2. P. 239–242.
4. Гладьшевский Е.И., Бодак О.И. Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов Л.: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1982. 253 с.
5. Яцишин Б.П. Ориентированное размещение зародышей в аморфных пленках германидов железа // Изв. вузов. физ. 1984. № 11. С. 104–106.

6. Миколайчук А.Г., Байцар А.С., Яцишин Б.П. Влияние условий напыления на формирование и физические свойства пленок эвтектических сплавов Ge-Me (Ni, Fe, Co) // Депон. в Укр.НИИНТИ 8.05.1984. № 812. Ук-84 Деп.
7. Яцишин Б.П., Фреїк Д.М., Гореленко Ю.К. та ін. Магнітні та електричні властивості аморфних та нанокристалічних тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // Фіз. і хім. тверд. тіла. 2007. Т. 8. № 1. С. 305–310.
8. Яцишин Б.П., Фреїк Д.М., Гореленко Ю.К. та ін. Кореляційні зміни структури та коерцитивної сили нанокристалічних тонко плівкових структур РЗМ-Me-Ge // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XI міжнародної конференції МКФТГПН-XI. 7–12 травня 2007 р., Івано-Франківськ. Т. 2. С. 196–197.
9. Morrison T.I., Brodsky M.B., Zaluzec N.J., Sill L.R. Iron d-band occupancy in amorphous $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$ // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. N 5. P. 3107–3111.
10. Дутчак Я.И., Кавич И.В., Синюшко В.Г. и др. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование энергетического спектра электронов в германидных фазах переходных и редкоземельных металлов // Укр. фіз. журн. 1979. Т. 24. № 10. С. 1556–1562.
11. Crivello J.-C., Gupta M. Electronic properties of $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ (M = Si, Ge, Sn), $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$ // J. Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 151 – 155.
12. Fujii H. Structure and superconductivity of the ternary intermetallics of $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$, $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$, and $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Si}_4$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. 8037–8047.

INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE La- {Fe, Ni} -Ge THIN FILMS

О. Mykolajchuk¹, H. Bajtsar¹, B. Yatsyshyn^{2,3}

¹*Department of Metal Physics, Ivan Franko Lviv National University*

²*Department of Physics & Chemistry of Solids*

³*Vasyl Stefanyk Prekarpathian National University*

The temperature dependences of electroresistance and thermoelectric power for amorphous and nanocrystalline thin films La-{Fe,Ni}-Ge, obtained by a method of discrete vacuum evaporation, are explored. Some disequilibriums of electrical and magnetic properties at transition from amorphous to crystalline phase has found out during the consecutive annealing. The zoned structure of amorphous and nanocrystalline thin films is discussed.

Key words: amorphous, nanocrystalline thin films, RE-metals, electroresistance, thermoelectric power, electronic structure.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК La- { Fe,Ni } -Ge****О. Миколайчук¹, Г. Байцар¹, Б. Яцишин^{2,3}**¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко*²*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника*³*Львовская коммерческая академия*

Исследовано температурные зависимости электросопротивления и термо-э.д.с. для аморфных и нанокристаллических пленок La-{Fe,Ni}-Ge, полученных вакуумными методами напыления. Определено изменение электрических и магнитных свойств во время перехода из аморфной в кристаллическую фазу. Обсуждаются изменения зонной структуры аморфных и нанокристаллических пленок.

Ключевые слова: аморфные, нанокристаллические пленки, редкоземельные металлы, электросопротивление, термо-э.д.с., электронная структура.

Стаття надійшла до редколегії 04.06.2008

Прийнята до друку 25.03.2009