

УДК 539.216.2, 537.32  
PACS number: 68.60.-P

В.І. Присяжнюк<sup>1</sup>, О.Г. Миколайчук<sup>1</sup>, І.С. Дуцяк<sup>2</sup>

## Електрофізичні властивості тонких плівок хімічних з'єднань системи Gd-Fe

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, фізичний факультет, кафедра фізики металів,  
вул. Кирила і Мефодія 8а, Львів, 79005, тел. 96-43-06, [prysyazhnyuk@wups.lviv.ua](mailto:prysyazhnyuk@wups.lviv.ua)  
<sup>2</sup>Державний західний науковий центр НАН України, вул. Матейка 4, Львів, тел. 97-07-73

Одержано тонкі плівки хімічних з'єднань системи Gd-Fe. В результаті проведених структурних досліджень встановлено наявність аморфної структури. Одержано температурні залежності електропровідності і термоелектрорушійної сили для аморфних плівок трьох сполук: GdFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>5</sub> і Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>.

**Ключові слова:** тонка плівка, аморфний, електропровідність, термоелектрорушійна сила, структура, рідкоземельний.

Стаття поступила до редакції 27.03.2003; прийнята до друку 23.05.2003

### I. Вступ

Тонкі плівки інтерметалічних сполук типу рідкісноземельний елемент – перехідний метал викликають особливий науковий інтерес дослідників, оскільки володіють унікальними електрофізичними та магнітними властивостями. Вони є перспективними матеріалами для інформаційних середовищ з термомагнітним способом запису та магнітооптичним зчитуванням з високою густиною запису.

Відомо [1], що в тонкому шарі речовини помітним є вплив поверхні на властивості, а при достатньо малих товщинах плівки він стає визначальним. За рахунок обмеження розмірів зразка можна ініціювати зміну електронного енергетичного спектру та його електронних властивостей, а в ряді випадків появу нетипових для даного матеріалу структурних особливостей, зокрема, це утворення аморфної фази. Електропровідність тонких плівок визначається, в основному, трьома видами розсіяння носіїв струму: електрон-фононне розсіяння, вплив розмірних ефектів та розсіянням носіїв на границях зерен.

Крім того, слід відзначити, що температурні залежності питомого електроопору плівок сполук перехідних металів з РЗМ мають свої особливості, зумовлені наявністю d-зони перехідного металу, яка утворюється електронами незаповненої d-оболонки, s-p-гібридизацією, а також незаповненою f-оболонкою РЗМ.

Тому для дослідження були вибрані тонкі плівки розрізу Gd-Fe (GdFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>5</sub> і Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>). Сполука

GdFe<sub>2</sub> має ГЦК-структуру типу MgCu<sub>2</sub> (a = 0,77 нм), GdFe<sub>5</sub> – гексагональну структуру типу CaZn<sub>5</sub> (a = 0,483 нм, c = 0,413 нм). Сполука Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, в залежності від складу має таку структуру: при 13,2 ат % Gd одержується гексагональна структура типу Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> (a = 0,855 нм, c = 0,124 нм), а при 10,5 ат % Gd – гексагональну структуру типу Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> (a = 0,850 нм, c = 0,835 нм) [2, 3]. Основна увага приділялася вивченню факторів, які можуть змінювати морфологію плівки і, відповідно, впливають на фізичні характеристики конденсатів, зокрема, це умови одержання та режими термовідпалу плівок.

### II. Експеримент

Масивні зразки готувались сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону при тисках, близьких до атмосферного. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву.

Тонкі плівки GdFe<sub>2</sub>, GdFe<sub>5</sub>, і Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> одержували випаровуванням одержаних сплавів у вакуумі 10<sup>-4</sup> Па. Як нагрівачі використовувались молібденові човники. Конденсація молекулярного пучка проводилась на ситалові підкладки та свіжі відколи NaCl при T<sub>n</sub> = 300 К.

Структуру плівок досліджували за допомогою універсального електронного мікроскопу УЕМВ-100 К.

Товщина плівок визначалась інтерференційним методом (металографічний мікроскоп МІО-1), і

Таблиця 1.

Електрофізичні параметри плівок.

Електрофізичні параметри	Хімічний склад конденсатів		
	GdFe <sub>2</sub>	GdFe <sub>5</sub>	Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>
Питомий електроопір (Ом см) при T = 300 К і T <sub>n</sub> = 300 К			
до відпалу	$7.23 \cdot 10^{-2}$	$5.21 \cdot 10^{-2}$	$9.04 \cdot 10^{-3}$
після відпалу (T = 300 K)	$3.75 \cdot 10^{-1}$	$1.09 \cdot 10^{-1}$	$2.12 \cdot 10^{-2}$
після відпалу (T = 450 K)	$2.50 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$1.65 \cdot 10^{-2}$
через 1 рік	$3.77 \cdot 10^{-1}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$2.14 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт термоелектрорушійної сили (мкВ/К) при T = 300 К і T <sub>n</sub> = 300 К			
до відпалу	-0.97	-3.41	-1.28
після відпалу (T = 300 K)	-1.49	-3.72	-1.57
після відпалу (T = 450 K)	-1.90	-5.42	-1.68
Температурний коефіцієнт опору, (K <sup>-1</sup> )			
T <sub>n</sub> = 300 K	$-1.83 \cdot 10^{-3}$	$-3.8 \cdot 10^{-4}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$
T <sub>n</sub> = 400 K	$-1.72 \cdot 10^{-3}$	$-3.63 \cdot 10^{-4}$	$-3.02 \cdot 10^{-3}$
Термічна енергія активації, (eV)			
T <sub>n</sub> = 300 K	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$
T <sub>n</sub> = 400 K	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \cdot 10^{-3}$
Термопотужність (S <sup>2</sup> σ), 10 <sup>-6</sup> Вт К <sup>-2</sup> см <sup>-1</sup>			
T <sub>n</sub> = 300 K	6.37	$1.28 \cdot 10^2$	$1.11 \cdot 10^2$

становила близько 100 нм.

Дослідження температурної залежності електроопору проводились у вакуумній камері напилувальної установки УВН-2М (у вакуумі 10<sup>-2</sup> Па) в діапазоні температур 300-450 К за допомогою двозондового методу. Для визначення величини термоелектрорушійної сили плівок використовувались двокоординатний самописець Н307/1 і вольтметр В7Е-42. Температура зразків контролювалась мідь-константановою термопарою.

Термостабілізація конденсатів проводилась у вакуумі 10<sup>-2</sup> Па шляхом нагріву до 450 К і подальшим охолодженням до кімнатної температури (проводились два цикли нагрів-охолодження). Окремі серії напилених плівок відпалювались при T = 450 К на протязі 2 годин.

### III. Результати та їх обговорення

Електронोगрами від плівок всіх досліджуваних сполук характеризуються присутніми розмитими дифузними гало, що свідчить про аморфну структуру плівок. Плівки суцільні без пор і явних порушень субструктури. Крім того, вони дрібнодисперсні (величина зерен становила 7-9 нм). Також, не виявлено декорування відколів лужногалоїдних монокристалів, що свідчить про низьку поверхневу дифузю адатомів в процесі осадження.

Встановлено, що аморфні плівки хімічних з'єднань системи Gd-Fe мають високу термічну стійкість. Так, кристалізація аморфної плівки GdFe<sub>2</sub> починається при температурі 720 К, а аморфна структура плівки GdFe<sub>5</sub> стабільна навіть при температурі 820 К. Оскільки, нас в першу чергу

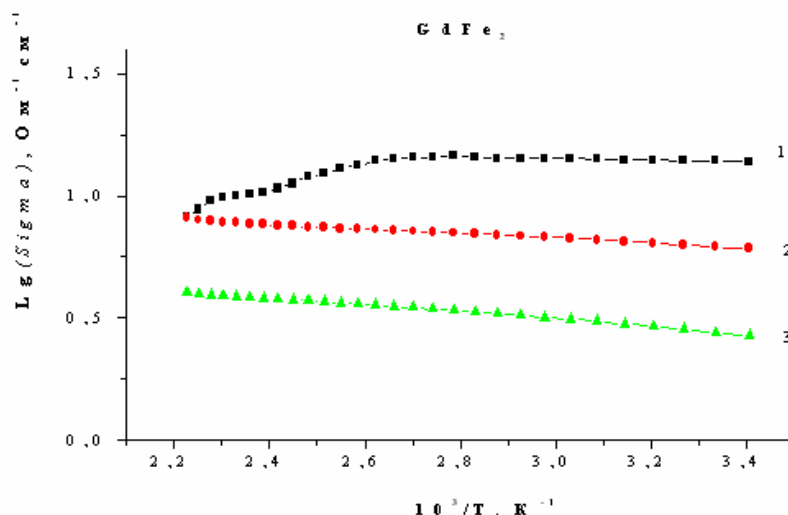


Рис. 1. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки  $GdFe_2$  (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

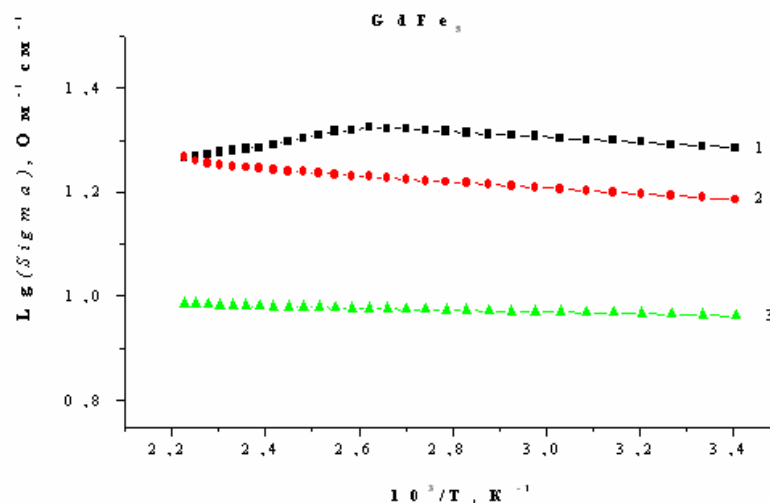


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки  $GdFe_5$  (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

цікавили фізичні властивості плівок в аморфному стані, то всі дослідження проводились в межах кімнатна температура – 500 К.

В табл. 1 наведено значення питомого опору при  $T_n = 300$  К для свіжих, відпалених і витриманих 1 рік плівок сполук  $GdFe_2$ ,  $GdFe_5$  і  $Gd_2Fe_{17}$ . Питомий електроопір Gd на порядок більший за електроопір Fe. Це приводить до зростання величини питомого електроопору тонких плівок при збільшенні концентрації Gd у сполуках. Встановлено, що відпал (при  $T = 450$  К, протягом 2 годин) веде до збільшення питомого електроопору в 4-5 рази, а питомий електроопір плівок витриманих 1 рік практично не змінився, що свідчить про високу часову стабільність аморфних плівок.

На рис. 1-3 представлено залежності

$\lg(\sigma) = f(10^3/T)$  для плівок системи Gd-Fe. Крива 1 відповідає нагріванню, а крива 2 – охолодженню свіжоаналених плівок, крива 3 – нагрівання і охолодження відпалених плівок.

У всіх 3-х випадках характер залежностей був подібним. При нагріванні свіжоаналених плівок спостерігалось зростання величини електропровідності до температури 380 К. Далі величина електропровідності починала зменшуватись (у діапазоні 380-450 К). При зворотному охолодженні зразка величина електропровідності зменшується при зменшенні температури. При повторних нагріваннях і охолодженнях точка зміни характеру температурного ходу електропровідності зміщувалась в область вищих температур на 20-30°. Зміну характеру електропровідності при термоциклованні при температурах 370-385 К, імовірно,

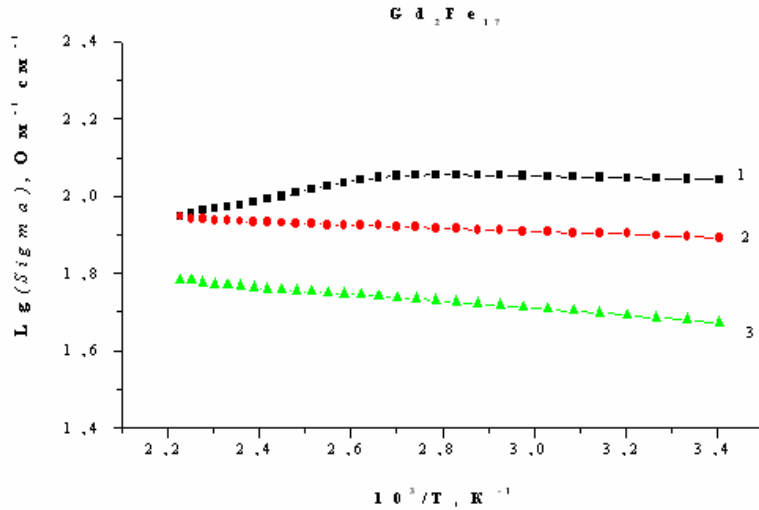


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки  $Gd_2Fe_{17}$  (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

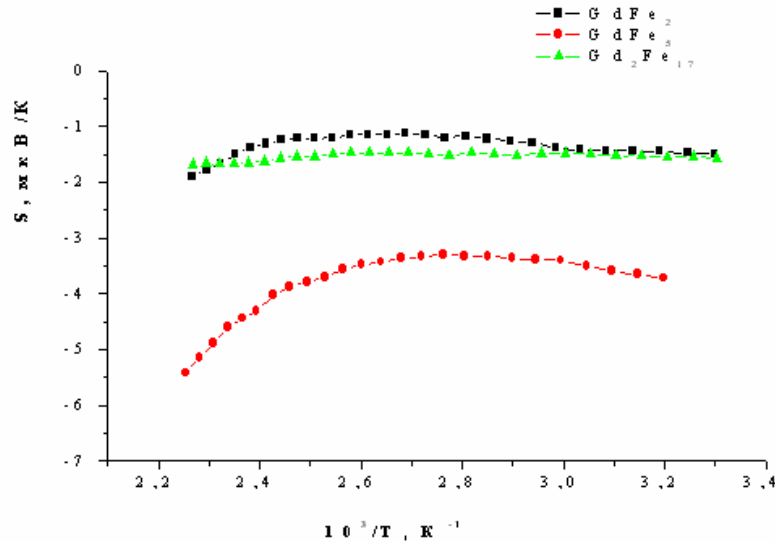


Рис. 4. Температурні залежності термо-е.р.с. відпалених плівок сполук системи Gd-Fe.

можна пояснити процесами окислення поверхні плівок або появою нанокристалічних зародків, що приводить до локалізації електронів на границях зерен [4].

Залежності  $\lg(\sigma) = f(10^3/T)$  для відпалених плівок сполук  $GdFe_2$ ,  $GdFe_5$ , і  $Gd_2Fe_{17}$  подібні до таких, які простежуються в структурно неупорядкованих напівпровідникових матеріалах. Прямолинійну ділянку на температурних залежностях питомої електропровідності, представлених в координатах  $\lg(\sigma) \sim T^{-1}$  (рис. 1-3), можна пояснити активаційним характером електропровідності, яка описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

де  $E$  – енергія термічної активації електропровідності;  $k$  – стала Больцмана.

Енергії термічної активації електропровідності, розраховані за нахилом прямолинійної ділянки залежності  $\lg(\sigma) = f(10^3/T)$  становили:  $GdFe_2$  – 0,012 eV,  $GdFe_5$  – 0,002 eV,  $Gd_2Fe_{17}$  – 0,008 eV (табл.1). Температурний коефіцієнт опору має від’ємне значення і становив  $GdFe_2$  –  $1,83 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ ,  $GdFe_5$  –  $3,80 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ ,  $Gd_2Fe_{17}$  –  $3,21 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  (табл.1).

Термоелектрорушійна сила для всіх плівок мала від’ємний знак (табл. 1). Знак термоелектрорушійної сили можна пояснити тим, що у перехідних металах для майже “порожньої” d-зони термоелектрорушійна сила має позитивне значення і від’ємне при майже заповненій зоні [5]. У нашому випадку домінує внесок майже заповненої 3d-зони заліза над незаповненою 5d-зоною гадолінію, оскільки у всіх 3-х сполуках маємо переважання вмісту заліза.

На рис. 4 показано температурні залежності

величини термоелектрорушійної сили для плівок  $GdFe_2$ ,  $GdFe_5$ , і  $Gd_2Fe_{17}$  після відпалу. Для плівок сполук  $GdFe_2$ , і  $GdFe_5$  характерним є незначне зменшення абсолютного значення термоелектрорушійної сили при зростанні температури (в інтервалі 300-350 К). В інтервалі температур 340-380 К відслідковується розмитий мінімум. А при подальшому збільшенні температури абсолютне значення термоелектрорушійної сили зростає. У плівок  $Gd_2Fe_{17}$  такий мінімум відсутній і величина термоелектрорушійної сили зростає при збільшенні температури лінійно [6].

В праці [7] показано, що при збільшенні температури зменшується константа електрон-фононної взаємодії  $\lambda(T)$ , яка пов'язана з термоелектрорушійною силою наступним чином:

$$S(T) = S_0(T) \cdot (1 + \lambda(T)) + AT\lambda(T), \quad (2)$$

де  $S_0(T)$  – “чиста” термоелектрорушійна сила,  $A$  – стала, яка може приймати додатне або від'ємне значення.

Звідси видно, що при низьких температурах термоелектрорушійна сила підсилюється електрон-фононною взаємодією, вплив якої зменшується (внаслідок зменшення  $\lambda(T)$ ) з ростом температури.

При високих температурах суттєвим є також внесок

2-го члену ( $AT\lambda(T)$ ), який при від'ємному  $A$  буде зменшувати  $S(T)$ , що призводить до слабкої залежності  $S$  від температури при високих температурах, як це спостерігається для плівок  $Gd_2Fe_{17}$  (рис. 4).

#### IV. Висновок

Плівки  $GdFe_2$ ,  $GdFe_5$  і  $Gd_2Fe_{17}$  одержані термічним випаровуванням на ситалові підкладки і відколи монокристалів  $NaCl$  при  $T_n = 300K$  є аморфними і володіють високою термічною стійкістю. Термовідпал у вакуумі  $10^{-2}$  Па при  $T < 600$  К не приводить до кристалізації, натомість опір плівок зростає в 4-5 рази. Таке зростання електроопору ми пов'язуємо з утворенням в аморфній матриці нанокристалічних зародків, що приводить до зростання локалізації носіїв заряду. Величина таких зародків складає 1 нм і є співмірною з роздільною здатністю електронного мікроскопу УЭМВ-100К, що утруднює їх спостереження. Температурні залежності електропровідності мають активаційний характер.

- [1] К.Л. Чопра. *Электрические явления в тонких пленка*. Мир, М. 434с. (1972).
- [2] Ф. Шанк. *Структуры двойных сплавов*. Металлургия, М. 760с. (1973).
- [3] *Аморфные металлические сплавы* / под ред. Ф.Е.Люборского, Металлургия, М. 584с. (1987).
- [4] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, К. 587с. (2001).
- [5] Н.В. Коломиец, М.В. Ведерников. Термоэлектрические свойства ферромагнитных металлов и их сплавов. // *ФТТ*, 3(9) сс. 2734-2745 (1961).
- [6] В.І. Присяжнюк, О.Г. Миколайчук, І.С. Дуцяк. Дослідження термо-е.р.с. аморфних плівок системи Fe-Gd. // *Вісник львівського у-ту. Сер.фіз.*, 33 сс. 150-152 (2000).
- [7] A.V. Kaiser, R. Harris, B.G. Mulimani. Electron-phonon enhancement and the thermopower of NiZr metallic glasses. // *J. Non-Cryst. Solids.*, 61-62(2), pp. 1103-1108 (1984).

V.I. Prisyazhnyuk<sup>1</sup>, O.G. Mykolaychuk<sup>1</sup>, I.S. Dutsyak<sup>2</sup>

### Electrophysical Properties of Thin Films of Chemical Compounds of System Gd-Fe

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University, Physical Department, Chair of Physics of metals, Lviv, 79005, Kyryla & Mephodiya Str. 8a, tel. 96-43-06, e-mail: [prisyazhnyuk@wups.lviv.ua](mailto:prisyazhnyuk@wups.lviv.ua)

<sup>2</sup>State West Scientific Centre NAN Ukraine, Lviv, Mateyka Str. 4, tel. 97-07-73.

The thin films of chemical compounds of system Gd-Fe were obtained. As a result of the carried out structural examinations the presence of amorphous structure is confirmed. The temperature dependences of electroconductance and thermoelectric power for amorphous films of three compounds are obtained:  $GdFe_2$ ,  $GdFe_5$  and  $Gd_2Fe_{17}$ .