ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 81-84

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 81-84

71.20 Eh –RARE EARTH METALS AND ALLOYS
71.20 Be – TRANSITION METALS AND ALLOYS

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк[1], Б.П. Яцишин[1,3], О.Г. Миколайчук[2], Г.С. Байцар[2]

Дослідження електричних та магнітних властивостей аморфних та нанокристалічних плівок La- { Fe,Ni } -Ge

[1]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка
[3]Львівська комерційна академія.

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

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

Стаття поступила до редакції 25.05.08; прийнята до друку 15.12.08.

Вступ

Більшість наукових розробок, які охопили РЗМ та плівки на їх основі, стосуються структурних досліджень, вимірювань магнітних характеристик та визначення параметрів електронного спектру. Дослідження явищ переносу в РЗМ носить періодичний характер, що пов'язано з складністю поступового удосконалення експерименту та відкриттям нових типів матеріалів.

Електрофізичні властивості тонких плівок значно відрізняються від масивних аналогів і, в більшості випадків, визначаються товщиною, умовами отримання, структурою тощо. Формування структури плівки та її властивості залежать від багатьох факторів – термодинамічних умов напилення (температури основи, температури випарника або швидкості нагрівання матеріалу, що випаровується, швидкості конденсування потоку пару, пересичення та густини потоку пару 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 можуть відігравати домінуючу роль у визначенні деяких електричних характеристик плівок. Присутність в матеріалі багатокомпонентних плівок РЗМ сприяє стабілізації аморфної фази при конденсації за низьких температур підкладки при осадженні або утворенню дрібнокристалічної структури – за високих температур основи, що переводить дані матеріали у схильні до утворення нанокристаліічних тонкоплівкових структур [1,2]. Безперечний інтерес представляють сполуки або сплави, які проявляють надпровідникові властивості або характеризуються екстремальними (піковими) значеннями фізичних характеристик для матеріалів даного типу.

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

Експериментальні дані

У роботі 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 MGe_2, великою кількістю тернарних сполук (13 – 15) в концентраційному діапазоні (23 – 30 ат.% R) - (23 – 30 ат.% M)- (40 – 54 ат.% Ge).

Плівки сполук La-(Fe, Ni)-Ge, які отримували шляхом термічного вакуумного нанесення на діелектричну підкладку при кімнатній температурі у вакуумі 10^{-5} Па. Швидкість осадження (v_p) змінювали від 2 до 10 нм/с. Товщина плівок контролювалась на мікроінтерферометрі МИИ-4 і становила h = 100 - 200 нм. Низькотемпературна залежність електропровідності плівок досліджувалась в кріостаті, вимірювання проводились приладом Щ34 через кожні 5-10К.

Коерцитивна сила (H_c) вимірювались за допомогою балістичного методу при 293 К на

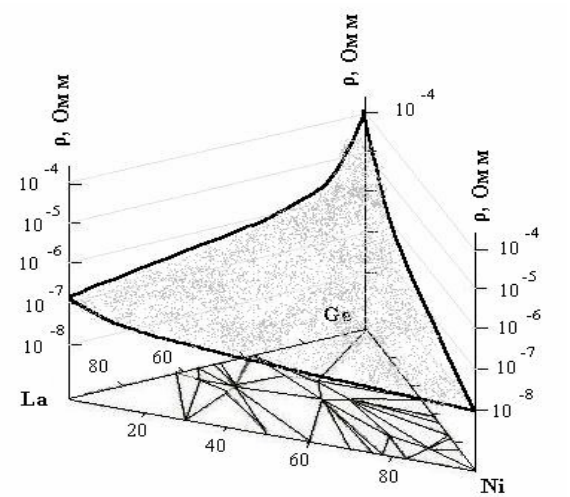


Рис. 1. Концентраційна залежність питомого електроопору аморфних плівок тернарних сполук системи La-Ni-Ge, отриманих при v_p = 5 - 7 нм/с (h = 80 - 100 нм).

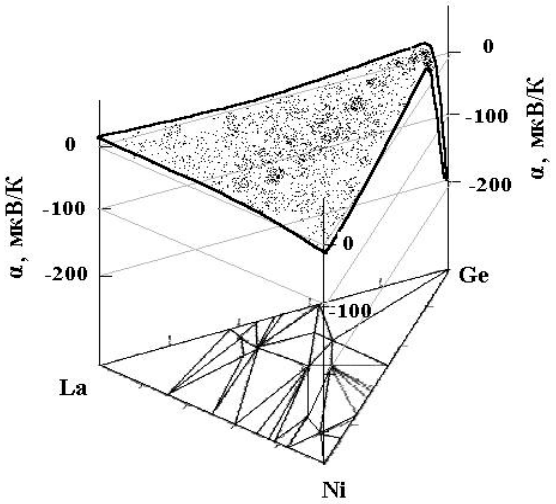


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили аморфних плівок тернарних сполук системи La-Ni-Ge, отриманих при v_p = 5 - 7 нм/с (h = 80 - 100 нм).

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 К до 700 К в полях 0,5 та 5 кЕ.

I. Результати експерименту

Електрофізичними дослідженнями встановлено, що плівки германідів РЗМ та ПМ, які конденсуються при T ≅ 290 К, перебувають в аморфному стані. Питома електропровідність ρ аморфних конденсатів залежить від складу і товщини плівок та є постійною при дотриманні 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 $La_{30}Ni_{30}Ge_{40}$. Після відпалу конденсатів, що відповідали тернарним сполукам $La_3Ni_4Ge_4$, La_2NiGe_3, $LaNiGe_2$ та $LaNi_2Ge_2$, ρ і α зменшувались до величин до -12 мкВ/К і 10^{-6} Ом м, відповідно.

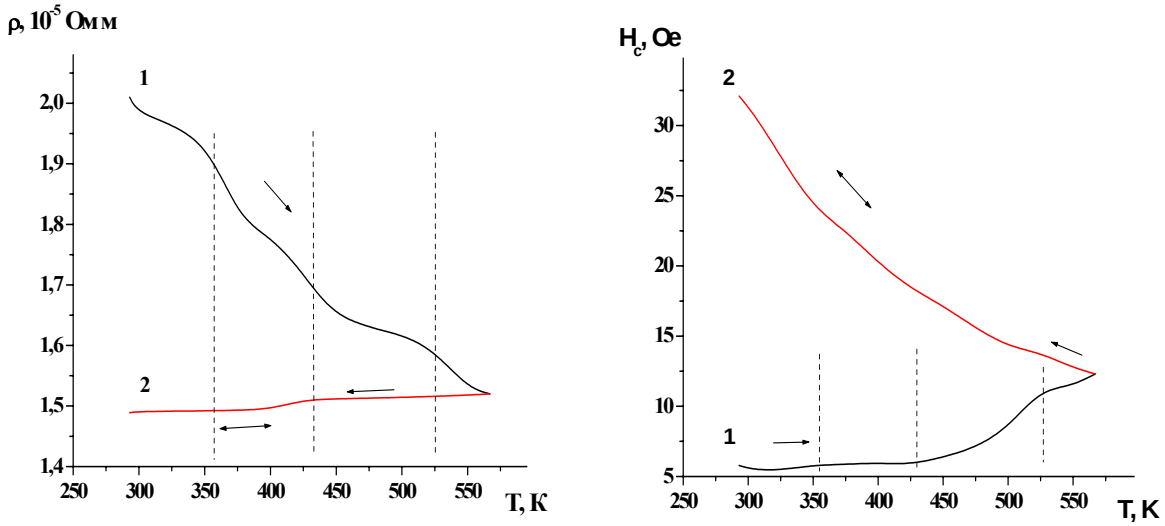
Дослідженнми магнітних характеристик аморфних конденсатів системи La-Ni-Ge встановлено, що їм відповідають невеликі значення коерцитивної сили (H_c ≈ 4 Ое для $La_{15}Ni_{18}Ge_{67}$ при h = 80 нм), а магнетоопір негативний, незначно зменшується при зростанні величини зовнішнього поля. Збільшення вмісту рідкісноземельного металу в складі аморфного конденсату більше 15 ат.% приводить до незначного 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. В діапазоні докристалізаційного нагріву (80…240 К) електроопір аморфних конденсатів понижується у зв'язку з процесами укрупнення аморфних кластерів за рахунок їх коалесценції. На температурній залежності електроопору (в області докристалізаційних температур) аморфних плівок спостерігались спади, що відповідають переходам у різні метастабільні структурні стани, що також характерно для бінарних сполук германідів [3, 4]. Високий питомий електроопір аморфних плівок обумовлений невпорядкованістю структури, на що вказує його підвищення із зростанням швидкості росту плівок, при якій невпорядкованість аморфної фази зростає (закристалізована фаза у цьому випадку характеризуються дрібнозернистою структурою).

Кристалізація плівок, отриманих у різних термодинамічних умовах, має особливості: при великих значеннях швидкостях росту процес кристалізації відбувався лавиноподібно, при малих – поетапно, з переходами в 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 приводить до підвищення температури кристалізації, незалежно від умов отримання конденсату. Частково закристалізованим плівкам германідів РЗМ і Ni відповідають більші величини коерцитивної сили H_c≈ 15 Ое, а частково закристалізованим конденсатам, де перехідний метал залізо - H_c≈ 32 Ое . Величина коерцитивної сили таких плівок зменшується при зростанні температури (рис. 3, б).

II. Обговорення

Не викликає сумніву вплив термодинамічних умов напилення на структуру та властивості конденсатів. Тому при виконанні експериментальної частини були забезпечені близькі по параметрах умови осадження, що дало змогу окремо виділити та встановити концентраційну залежність і зміну складу



а б

Рис. 3. Температурні залежності зміни електроопору (а) та коерцитивної сили (б) плівок $La_{15}Fe_{18}Ge_{67}$ при термоциклюванні.

конденсату на електричні та магнітні характеристики конденсатів. Електричні характеристики аморфних конденсатів $La_{23-30}M_{23-30}Ge_{40-54}$ незначно змінюються в межах концентраційного діапазону, хоча заміщення перехідного металу з Ni на Fe приводить до пониження питомого електроопору та збільшення величини коерцитивної сили.

Конденсати $La_{23-30}M_{23-30}Ge_{40-54}$, отриманим з малими швидкостями росту $v_p < 7$ нм/с, які пройшли процес нагрівання у докристалізаційному діапазоні температур відповідала мікрокристалічна структура (розмір кристалітів $l = 2\cdot10^{-7}$ м – $5\cdot10^{-6}$ м) характеризувалась значною кількістю перехідних фаз, зміщеною до вищих величин температурою кристалізації та значною коерцитивною силою. Виявлені на цьому етапі відмінності структури тернарних (із РЗМ) та бінарних (без РЗМ) мікрокристалітних конденсатів виявлялись у підвищеній часовій та температурній стабільності, значно меншій кількості мікрокристалітів на одиницю площі (частка кристалічної фази складала 5 – 7%, порівняно з 15 – 25 % для бінарних сплавів MGe). Різниця у величинах електропровідних характеристик тернарних сполук (де M: Fe) пов'язується із зменшенням магнітного моменту в аморфних плівках з ростом концентрації германію можливе з-за переходу електронів з атомів напівпровідника на *d*-рівні заліза, на що вказує зменшення піків L_{III}- та L_{II}-спектрів при проведенні рентгенівського фотоелектронного аналізу [5]. Крім цього, зростання концентрації La приводить до змін структури спектрів зовнішніх енергетичних смуг напівпровідника у вигляді довгохвильового зміщення, що для випадку кристалічних сполук пояснюється "занесенням" валентних електронів германію на більш низькі гібридизовані *dsp*-рівні, які утворюються як з *4p*-, так і з *4s*-електронами, а також поляризація вказаних зв'язків направлених переважно в сторону атомів металу [6].

Еволюцію електронної структури нанокристалічних конденсатів інтерметалічних сполук системи La-Ni-Ge вивчено в роботах [7, 8]. Розраховано та встановлено, що валентна зона формується, в основному, 3d станами Ni, частково гібридизованими з 5d-смугою La. Рівень Фермі в інтерметаліді розміщений нижче області з високою густиною станів, що в основному викликано впливом незаповненої 3d смуги Ni. Заміщення Ni напівпровідником приводить змін у густині станів електронного спектру – посиленої локалізації 5p-станів лантану, які розміщені на 16,5 еВ нижче E_F, та зміни в 5s-смугах напівпровідника на рівні 9 еВ.

Висновки

Проведеними дослідженнями електричних та магнітних властивостей конденсатів R-M-Ge встановлено, що процеси переносу носіїв в аморфних конденсатах визначається у більшій мірі розорієнтацією структури, у нанокристалічних та закристалізованих конденсатах – компонентами, які формують електронну структуру матеріалу. Підбір технологічних та термодинамічних режимів напилення, а також застосування компонент, що приводять до змін умов формування первинних структурних елементів (кластерів) на підкладці, дозволяє з великою вірогідністю отримувати матеріали з великим спектром електричних на магнітних характеристик.

[1] И.П. Суздалев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*. КомКника, М., 592 с. (2006).
[2] Д.М. Фреїк, Б.П. Яцишин. Технологічні аспекти нанокластерних та нанокристалічних структур // *Фізика і хімія твердого тіла*.**8** (1), сс. 7–24 (2007).
[3] Б.П. Яцишин. Ориентированное размещение зародышей в аморфных пленках германидов железа // *Изв. вузов. Физика*, (11) сс. 104–106 (1984).
[4] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин. 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. (1984).
[5] T.I. Morrison, M.B. Brodsky, N.J. Zaluzec, L.R. Sill. Iron d-band occupancy in amorphous Fe_xGe_{1-x} // *Physical Review B*., **32** (5), pp. 3107–3111 (1985).
[6] Я.И. Дутчак, И.В. Кавич, В.Г. Синюшко, П.И. Шевчук, Б.Н. Яцык. Рентгеноспектральное и ренгеноэлектронное исследование энергетического спектра электронов в германидных фазах переходных и редкоземельных металлов // *УФЖ*, **24** (10), сс. 1556-1562 (1979).
[7] J.-C. Crivello, M. Gupta. Electronic properties of $LaNi_{4,75}Sn_{0,25}$, $LaNi_{4,5}M_{0,5}$ (M = Si, Ge, Sn), $LaNi_{4,5}Sn_{0,5}H_5$ // *Journal of Alloys and Compounds*, (356–357) pp. 151-155 (2003).
[8] H. Fujii. Structure and superconductivity of the ternary intermetallics of $La_3Ni_4Si_4$, $La_3Ni_4Ge_4$, and $La_3Pd_4Si_4$ // *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**. pp. 8037-8047 (2006).

D.M. Freik[1], B.P. Yatcyshyn[1,3], O.G. Mykolaychyuk[2], G.S. Baytcar[2]

Research of Electric and Magnetic Properties of Amorphous and Nanocristalichnih Tapes of La- { Fe,Ni } -Ge

[1]Vasiliy Stefanyc Pricarpatsciy National University Vasiliy Stefanica
[2] Ivan Franco Lviv National University
[3]Lviv commercial academy.

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.