

УДК 539.216.2, 537.32
PACS number: 68.60.-P

В.І. Присяжнюк¹, О.Г. Миколайчук¹, І.С. Дуцяк²

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

¹Львівський 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
²Державний 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: GdFe₂, GdFe₅ і Gd₂Fe₁₇.

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 (GdFe₂, GdFe₅ і Gd₂Fe₁₇). Сполука

GdFe₂ має ГЦК-структуру типу MgCu₂ (a = 0,77 нм), GdFe₅ – гексагональну структуру типу CaZn₅ (a = 0,483 нм, c = 0,413 нм). Сполука Gd₂Fe₁₇, в залежності від складу має таку структуру: при 13,2 ат % Gd одержується гексагональна структура типу Th₂Zn₁₇ (a = 0,855 нм, c = 0,124 нм), а при 10,5 ат % Gd – гексагональну структуру типу Th₂Ni₁₇ (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 GdFe₂, GdFe₅, і Gd₂Fe₁₇ одержували випаровуванням одержаних сплавів у вакуумі 10⁻⁴ Па. Як нагрівачі використовувались молібденові човники. Конденсація молекулярного пучка проводилась на ситалові підкладки та свіжі відколи NaCl при T_n = 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 ₂	GdFe ₅	Gd ₂ Fe ₁₇
Питомий електроопір (Ом см) при T = 300 К і T _n = 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 _n = 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 ⁻¹)			
T _n = 300 K	$-1.83 \cdot 10^{-3}$	$-3.8 \cdot 10^{-4}$	$-3.21 \cdot 10^{-3}$
T _n = 400 K	$-1.72 \cdot 10^{-3}$	$-3.63 \cdot 10^{-4}$	$-3.02 \cdot 10^{-3}$
Термічна енергія активації, (eV)			
T _n = 300 K	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$
T _n = 400 K	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \cdot 10^{-3}$
Термопотужність (S ² σ), 10 ⁻⁶ Вт К ⁻² см ⁻¹			
T _n = 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 10⁻² 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 10⁻² 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 GdFe₂ починається при температурі 720 К, а аморфна структура плівки GdFe₅ стабільна навіть при температурі 820 К. Оскільки, нас в першу чергу

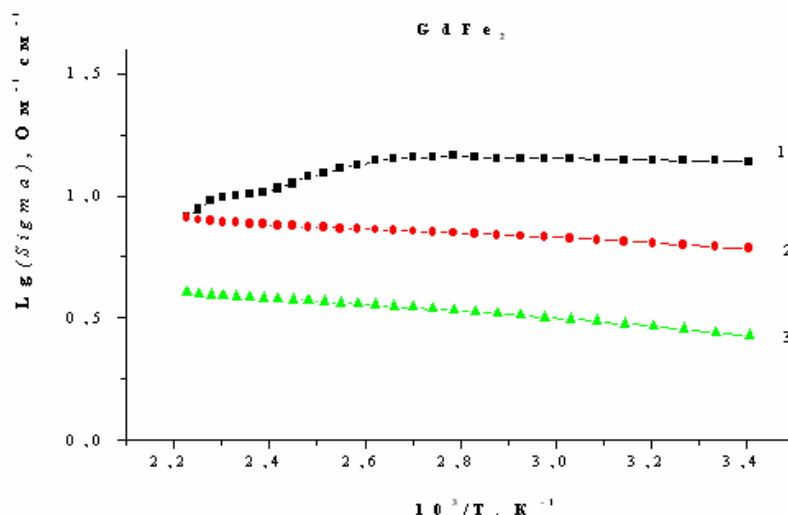


Рис. 1. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки $GdFe_2$ (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

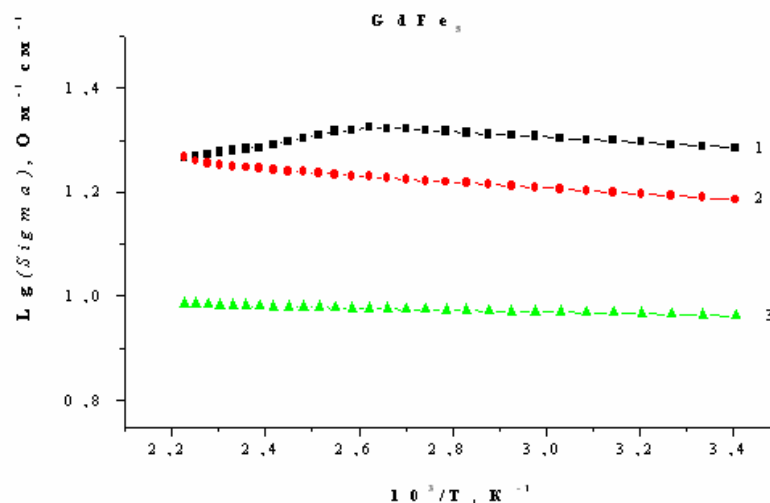


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки $GdFe_5$ (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

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,

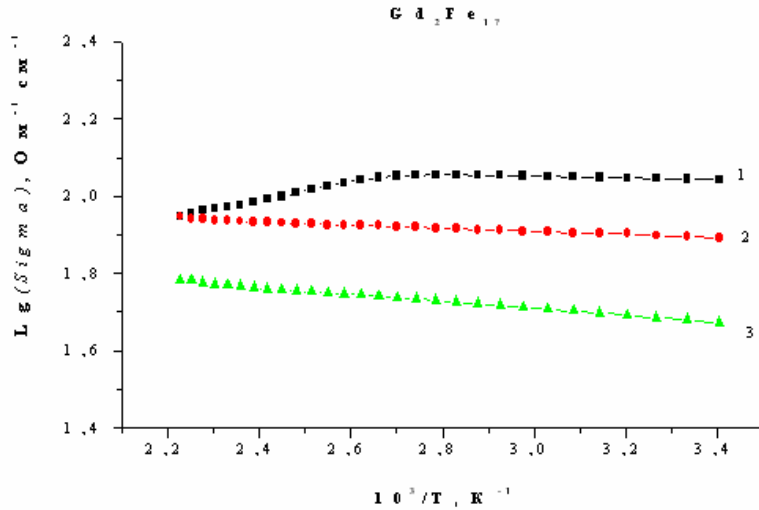


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності плівок сполуки Gd_2Fe_{17} (1 – нагрівання зразка, 2 – охолодження зразка, 3 – зразок після відпалу).

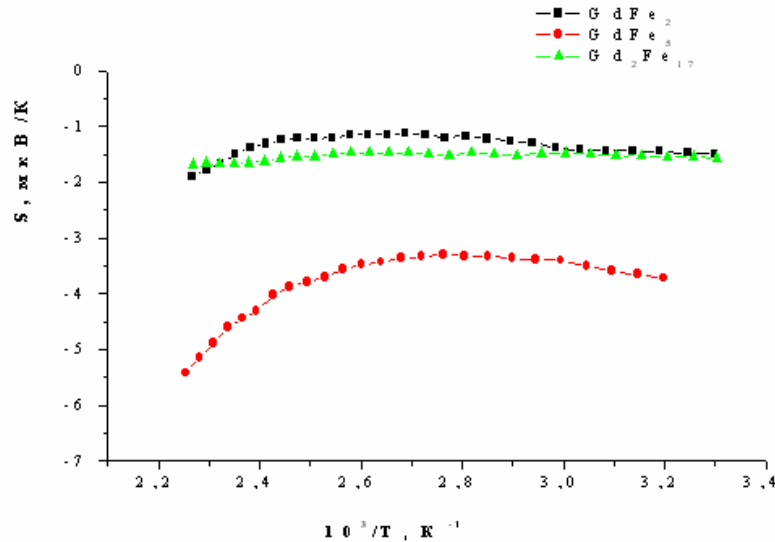


Рис. 4. Температурні залежності термо-е.р.с. відпалених плівок сполук системи Gd-Fe.

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 пленках*. 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. Prisyazhnyuk¹, O.G. Mykolaychuk¹, I.S. Dutsyak²

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

¹Ivan 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

²State 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} .