

Б.П. Яцишин<sup>1</sup>, С.П. Яцишин<sup>2</sup>, Я.П. Скоробогатий<sup>1</sup>

## Дослідження електропровідних характеристик закристалізованих плівок REFe<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Львівська комерційна академія, кафедра хімії та фізики, вул. Туган-Барановського, 10, 79008, Львів,

E-mail: [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська політехніка", кафедра інформаційно-виміральної техніки,  
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, E-mail: [slav.yat@gmail.com](mailto:slav.yat@gmail.com)

Досліджено зміни електропровідності закристалізованих плівок REFe<sub>2</sub> (RE: Ce, Y), які отримували методом термічного напилення. Встановлено характер та фактори, що приводять до змін у процесах перенесення носіїв заряду, та визначено складові і величини питомого електроопору конденсатів.

Стаття постуила до редакції 22.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

### Вступ

Рідкісноземельні матеріали, отримані у вигляді тонкої плівки (переведені в тонкоплівковий стан), можуть виявляти специфічні властивості по електропровідності та термоелектричних характеристиках, що пов'язується із можливістю їх отримання в аморфній, кристалічній чи проміжковій квазікристалічній фазі, а також із впливом розмірних ефектів. Використання таких матеріалів у сенсорних пристроях обумовлюється структурними особливостями, високою чутливістю до елементів газового середовища та можливістю внесення змін до їх електронної структури при концентраційній або технологічній модифікації [1 - 3].

Метою цієї роботи було вивчення характеристик та параметрів процесів перенесення носіїв закристалізованих (отриманих кристалізацією з аморфної фази) конденсатів бінарних сплавів систем рідкісноземельний метал – перехідний метал (РЗМ-ПМ), осаджених на ситалові підкладки при різних термодинамічних умовах напилення та визначення складових питомого електроопору (параметрів перенесення).

### I. Методика експерименту

Об'єктами досліджень були сплави складів бінарних сполук REFe<sub>2</sub>. Сполуки REFe<sub>2</sub> характеризуються як кубічні структури С15 (просторова група *Fd3m*) (відомі як фази Лавеса). Параметри кристалічної решітки  $a = 7,303 \text{ \AA}$  для CeFe<sub>2</sub> та  $a = 7,359 \text{ \AA}$  для YFe<sub>2</sub> (структурний тип

MgCu<sub>2</sub>). Дані матеріали виявляють феромагнетизм (температура Кюрі  $T_C$  для YFe<sub>2</sub> визначалась різними авторами в діапазоні температур від 528 К до 550 К, для CeFe<sub>2</sub> – 235 К), величина магнітного моменту визначена в  $1,45 \mu_B/\text{Fe}$  для YFe<sub>2</sub> до  $1,6 \mu_B/\text{Fe}$  для CeFe<sub>2</sub>, у них не виявлено надпровідність [4 - 5].

Для порівнювання електропровідних характеристик використали тонкі плівки сполуки YAl<sub>2</sub>, яка характеризувалась подібною кристалічною будовою (структурний тип MgCu<sub>2</sub>; просторова група *Fd3m*, параметри кристалічної решітки  $a = 7,855 \text{ \AA}$ ). Ця сполука, на відміну від попередніх матеріалів не є магнетиком, іони РЗМ у ній перебувають в +3 валентному стані, надпровідність не виявлена до температур 0,34 К (для сполуки LaAl<sub>2</sub> виявлена надпровідність при 3,3 К) [6 - 9].

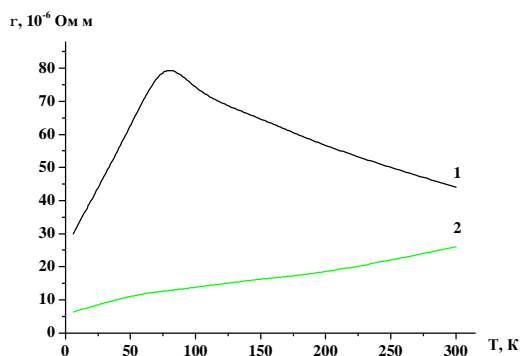
Для одержання сплавів використовували матеріали, чистота яких становила 0,999 мас. часток основного компонента. Наважки вихідних компонентів сплавили методом електродугової плавки в атмосфері аргону за тиску  $10^{-1}$  Па. Втрати компонентів під час плавки не перевищували 1 - 2 % маси вихідної шихти. Фазовий склад отриманих сплавів контролювали методом порошка за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0 (CuK<sub>α</sub> - випромінювання).

Плівки осаджували методом «вибуху» за вакууму  $2 \cdot 10^{-3}$  Па, швидкість конденсації становила від 4 до 30 нм/с (відповідала густині потоку пару  $10^{14}$ - $10^{20} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ). Товщину отриманих плівок контролювали під час конденсації за номіналом опору. Контрольні вимірювання товщини проводили на мікроскопі МІИ-4 після виймання зразків з вакуумної камери. Контроль температури підкладки

здійснювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та електронного вольтметра. Питомий електроопір ( $\rho$ ) при низьких температурах визначали у гелієвому кріостаті.

## II. Результати експерименту

Дослідженнями встановлено, що величина питомого електроопору тонкоплівкових зразків REFe<sub>2</sub> на порядок менша масивних аналогів



**Рис. 1.** Температурна залежність питомого електроопору закристалізованих тонких плівок REFe<sub>2</sub> (1 – Ce, 2 – Y), отриманих зі швидкостями росту  $v_p = 5$  нм/с.

[7, 10, 11] (рис. 1).

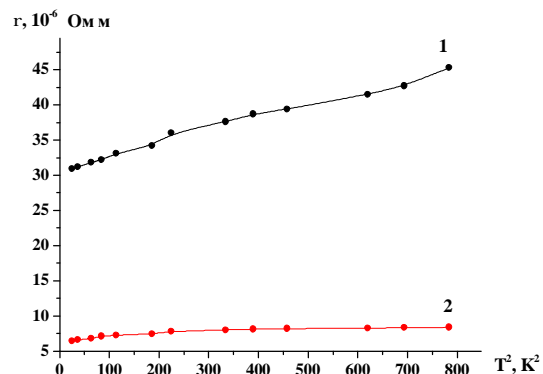
Особливості електроперенесення в тонких закристалізованих плівках сполуки CeFe<sub>2</sub> проявились у аномальному ході температурної залежності на двох ділянках: на низькотемпературній (до 80 K) – у більшій величині ТКО, що характерно для розсіювання електронів на спінових хвилях у даних феромагнітних системах, та високотемпературній ділянці – у від’ємному ТКО, що більш характерно для аморфних та закристалізованих матеріалів, які містять РЗМ [12]. Наявність незначного екстремуму на температурній залежності характерна не тільки для тонкоплівкових, але й для масивних матеріалів сполук CeFe<sub>2</sub> і пов’язуються із магнітним порядкуванням у матеріалі [11].

Оскільки величина загального питомого електроопору зразків  $\rho_{thin\ film}$ , згідно правила Маттіссена, є сумарною по складових, які визначаються центрами розсіювання носіїв – залишкового  $\rho_0$  thin film, фононного  $\rho_{ph}$  та магнітного  $\rho_{mag}$ :

$$\rho_{thin\ film} = \rho_0\ thin\ film + \rho_{ph} + \rho_{mag}$$

Електроопір зразків при низьких температурах (нижче температури Кюрі  $T_c$ ) визначається з акустичної та магнітної складових, які обумовлені електрон-фононним та спін-електронним розсіюванням [13, 14]. Величину залишкового питомого електроопору можна визначити із лінійної ділянки залежності  $\rho = f(T^2)$ , зважаючи на незначне розсіювання носіїв на акустичних фонах при

низьких температурах та на квадратичну температурну залежність  $\rho_{mag} = f(T^2)$ . Величина  $\rho_0$  для тонких закристалізованих плівок значно відрізняється від аналогічного показника для масивного зразку, що пов’язується з додатковим впливом розсіювання на дефектах, що виникли при утворенні аморфного тонкоплівкового зразку та його



**Рис. 2.** Температурна залежність питомого електроопору  $\rho = f(T^2)$  закристалізованих плівок REFe<sub>2</sub> (1 – Ce, 2 – Y). Значення питомого електроопору при низьких температурах відповідає  $\rho_0 + \rho_{0\ thin\ film}$ .

кристалізації. Визначені по рис. 2 значення  $\rho_{0\ thin\ film}$  для закристалізованих плівок CeFe<sub>2</sub> –  $29 \cdot 10^{-6}$  Ом·м та для конденсатів YFe<sub>2</sub> –  $5,5 \cdot 10^{-6}$  Ом·м на порядок вищі аналогічних значень для масивних зразків –  $\rho_0 = 2,2 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для CeFe<sub>2</sub> та  $\rho_0 = 5,7 \cdot 10^{-8}$  Ом·м для YFe<sub>2</sub> [11]. Розходження у значеннях залишкових питомих електроопорів для тонкоплівкових закристалізованих та масивних зразків пов’язують, в основному, з проявом розмірних ефектів, вплив яких зростає при збільшенні неупорядкованості матеріалу.

Це дало змогу встановити величину складової питомого електроопору, що визначається розсіюванням носіїв на магнітних домішках матеріалу  $\rho_{mag}$ . Дана величина може бути встановлена з формули Маттіссена при прирівнюванні складової питомого електроопору по розсіюванню носіїв на акустичних фонах  $\rho_{ph}$  до величини питомого електроопору плівки немагнітної сполуки YAl<sub>2</sub>, яка близька по структурі із сполуками REFe<sub>2</sub> [15 - 17] (рис. 3).

## III. Обговорення результатів

Магнітна складова, при умові нехтування впливом кристалічного поля на 4f електрони РЗМ-іонів, визначається в парамагнітному діапазоні температур для  $\rho_{spd}$  відомою формулою Деккера [18]:

$$r_{spd} = \frac{3pm^*N}{2\hbar e^2 E_F} |G|^2 (g-1)^2 J(J+1)$$

де  $J$  – квантове число, що характеризує суму повного орбітального і повний спіновий момент іона;  $N$  –

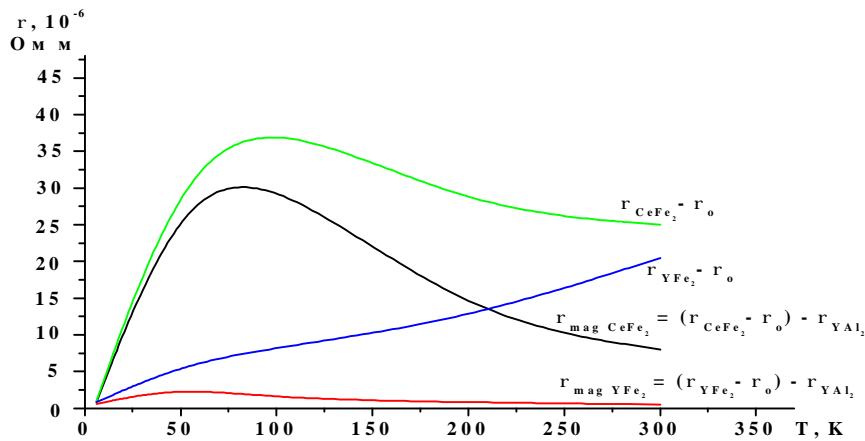


Рис. 3. Встановлення величини магнітної складової закриталізованих плівок REFe<sub>2</sub>.

число магнітних моментів в одиниці об'єму матеріалу, які розсіюють носії;  $m^*$  – ефективна маса електронів провідності;  $e$  – заряд електронів;  $EF$  – енергія Фермі;  $\Gamma$  – константа обмінної взаємодії між R-спінами та електронами;  $g$  – фактор Ланде.

Тобто  $\rho_{spd}$ , яка обумовлена спіноювою неупорядкованістю, не залежить від температури і пропорційне фактору де Женнеса  $(g - 1) 2 J(J+1)$  та відповідно визначає магнітну складову  $\rho_{mag}$ . Тобто у температурному діапазоні  $T > T_c$  (для тонкоплівкових зразків температура Кюрі визначається умовами отримання, фазовим станом конденсату та зовнішніми чинниками і може змінюватись в широкому діапазоні [2, 19]) величина  $\rho_{mag}$  повинна бути незалежна від температури. У випадку плівки CeFe<sub>2</sub>  $\rho_{mag}$  залежна від температури, на відміну від конденсату YFe<sub>2</sub>, де вклад магнітної складової в  $\rho(T)$  визначається лише магнітними моментами РЗМ. Крім цього, для плівки CeFe<sub>2</sub> величина  $\rho_{mag}$  не є пропорційна до фактору де Женнеса при відповідному відображенні в шкалі  $(g - 1) 2 J(J + 1)$ . Більш прогнозовану по відношенню до теорії температурну залежність електроопору виявляють закриталізовані плівки YFe<sub>2</sub>.

## Висновки

Проходження процесів переносу носіїв у закриталізованих і нанокристалічних конденсатах із магнітних матеріалів є менш прогнозовані, порівняно з їхніми кристалічними аналогами. Неоднорідність структури плівок унеможливило опис електропровідності відомими емпіричними формулами зі встановленими степеневими залежностями від температури. Особливості температурної залежності питомого електроопору плівок сполуки CeFe<sub>2</sub> пов'язується з сильною гібридизацією 4f-електронів Ce та 3d-електронів Fe, що приводить до спінових флуктуацій, які виявляють значний вплив на електричний питомий електроопір в діапазоні низьких температурах.

**Яцишин Б.П.** – д.т.н., професор кафедри хімії та фізики Львівської комерційної академії  
**Яцишин С.П.** – д.т.н., професор кафедри інформаційно-виміральної техніки Національного університету “Львівська політехніка”  
**Скоробогатий Я.П.** – к.х.н., професор, завідувач кафедри хімії та фізики Львівської комерційної академії.

- [1] К. Тейлор. *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов*. Мир, М.221 с. (1974).
- [2] И.В. Золотухин. *Физические свойства аморфных металлических материалов*. Metallurgia, М. 176 с. (1986).
- [3] N. Domantsevich., O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn Gauges for Defenition of Oxygene Permeability of Protective Films for Surfaces of Microelectronic Devices // *Proc. of the International Conference “Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science”*. Publishing House of Lviv Polytechnic, Lviv, p. 672. (2006).
- [4] E. Burzo, A. Chelkowski, H. Kirchmayr. *Compounds between rare earth elements and 3d, 4d or 5d elements* (Numerical data and functional relationships in science and technology). N-Y, London, Barcelona, 547 p. (1990).
- [5] E. Gratz, E. Bauer, S. Pöllinger et al. Thermopower of some iron-rareearth compounds from 2K – 1000 K // *Journal de Physique*, **49** (C 8), pp. 511 – 512. (1988).
- [6] E. Gratz. The influence of magnetism on transport properties (electrical resistivity, thermopower and thermal conductivity) in rare earth compounds // *Physica Scripta*, 1, pp. 97 – 99 (1982).

- [7] E. Gratz. Thermopower in magnetic and nonmagnetic rare earth intermetallic compounds // *Journal of magnetism and magnetic materials*, **24**, pp. 1 – 6 (1981).
- [8] E. Bauer, E. Gratz, H. Kirchmayr, N. Pillmayr Electrical resistivity, thermal conductivity and thermopower of nonmagnetic REAl<sub>2</sub> compounds // *Journal of the Less-Common Metals*, **111**, pp. 369-373 (1985).
- [9] E. Bauer, E. Gratz, H. Kirchmayr. Transport properties in the pseudobinary (Gd, Y)Al<sub>2</sub> series // *Z.Phys. B – Condensed Matter*, **68**, pp. 63 – 71 (1987).
- [10] Г.С. Байцар, О.Г. Миколайчук., Б. П. Яцишин. Вплив технологічних факторів на електрофізичні властивості тонких плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс. 559-599.(2001).
- [11] E. Gratz, E. Bauer, H. Nowotny, A. Burkov, M. Vedernikov. Temperature dependence of the electrical resistivity of REFe<sub>2</sub> compounds // *Solid State Communication*, **69** (10), pp. 1007-1010 (1989).
- [12] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Р.И. Андрусак, Б.П. Яцишин Термическая стабильность и кристаллизация плёнок системы Sc-M-Ge (M-Fe, Co) // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **25** (12), сс. 2019-2022 (1989).
- [13] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. 1032 с. (1971).
- [14] Ж.Х. Мурлиева, Д.К. Палчаев, М.Э. Исхаков, Ф.А. Акаев Метод оценки температурной зависимости энергии s-d-обменного взаимодействия 3-d-ферромагнетиков // *Письма в ЖТФ*, **35** (2), сс. 55 – 60 (2009).
- [15] D. Wohlleben, B. Wittershagen Resistivity anomalies due to valance fluctuation // *Adv. Physics*, **35** (3), pp. 403 – 443 (1985).
- [16] K.L. Young, F. Norifumi, H. Kenji, I. Taichiro, N. Norihide. A candidate for interconnection material; Al-Y alloy thin films // *Materials Letters*, **10** (7-8), pp. 344 – 347 (1991).
- [17] T. Jarlborg, A.J. Freeman, D.D. Koelling The electronic structure and properties of the C15 compounds CeAl<sub>2</sub>, LaAl<sub>2</sub> and YAl<sub>2</sub> // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **60** (2), pp. 291 – 305 (1986).
- [18] A.J. Dekker. Electrical resistivity of metals and alloys containing localized magnetic moments // *Journal of applied physics*, **36** (3), pp. 906 – 912 (1965).
- [19] А.С. Андрееенко, С.А. Никитин. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами // *Успехи физических наук*, **167** (6), сс. 605-622 (1997).

В.П. Yatsyshyn<sup>1</sup>, S.P. Yatsyshyn<sup>2</sup>, Ya.P. Skorobogatyj<sup>1</sup>

## Investigation of Electroconductivity Properties of Crystallized REFe<sub>2</sub> Thin Films

<sup>1</sup> Lviv Comercial Academy, department of the chemistry and physics, 79008, Lviv, Ukraine, Tugan-Baranovscy str., 10,  
E-mail: [bogdan.yatsyshyn7@gmail.com](mailto:bogdan.yatsyshyn7@gmail.com)

<sup>2</sup>National University “Lviv Polytechnic”, department of the information-measuring technics, 79013, Lviv, Ukraine,  
Bandera str., 12, E-mail: [slav.yat@gmail.com](mailto:slav.yat@gmail.com)

The changes in electroconductivity of crystallized REFe<sub>2</sub> (RE: Ce, Y) thin films, received by methods thermal evaporation, are investigated. It is established the character and factors, which lead to changes in the charge transport processes and determining the values and contributions of resistivity.