

Фазові перетворення і магніторезистивні властивості розбавлених твердих розчинів на основі атомів Fe і Ge

О.В. Власенко, Л.В. Однодворець, Н.І. Шумакова

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 15.05.2014; опубліковано online 20.06.2014)

У роботі проведено дослідження структури і фазового складу та магніторезистивних властивостей одно- і тришарових плівок на основі Fe і Ge. Встановлено, що в них при загальній концентрації атомів Ge від 3 до 20 ат. % в інтервалі температур 300-870 К відбувається утворення евтектики на основі розбавлених твердих розчинів атомів Ge в шарах α -Fe та атомів Fe в α -Ge. Показано, що магніторезистивні властивості плівок евтектичного складу не суттєво відрізняються від аналогічних властивостей плівок α -Fe.

Ключові слова: Плівкові матеріали на основі Fe і Ge, Фазові перетворення, Концентрація атомів, Твердий розчин, Магнітопір

PACS numbers: 68.37. – d, 68.55. – a, 73.61. – r

1. ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ Fe I Ge

Розвиток спінової і сенсорної електроніки стимулює розробку нових багатшарових функціональних матеріалів типу феромагнітний метал / напівпровідник, в яких, на відміну від магнітних напівпровідникових структур, сформованих шляхом введення магнітних домішок у напівпровідник, можливе утворення твердих розчинів та бінарних фаз [1]. Поглиблене вивчення взаємного зв'язку між електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями та фазовим складом таких систем пов'язане з вирішенням питання можливості їх практичного використання як середовищ для запису інформації з підвищеною щільністю, магніторезистивної пам'яті з довільною вибіркою, високочутливих елементів багатофункціональних сенсорів [2], нових типів інтегральних мікросхем спеціального призначення з високим ступенем інтеграції [3] та стимулюється необхідністю розв'язання окремих проблем спінтроники [4, 5].

Вивченню властивостей плівкових матеріалів метал / напівпровідник присвячена достатня кількість робіт. Так, наприклад, авторами роботи [6] на основі результатів досліджень структури, магнітних і транспортних властивостей та ефекту Холла в мультишарах Fe / Ge, отриманих методом магнетронного розпилення, показано, що структура таких зразків являє собою періодичне чергування шарів полікристалічного Fe і аморфного Ge. Встановлено, що температурний коефіцієнт опору має додатне значення при кімнатній температурі та від'ємне – при низьких температурах, а значення коефіцієнта Холла при товщині фрагмента мультишара 5,2 нм на три порядки більше, ніж в масивному Fe. Показано, що біля інтерфейсів відбуваються процеси взаємної дифузії атомів, що впливає на процеси обмінної антиферомагнітної взаємодії між шарами.

Оскільки кристалічна решітка Ge сумісна з решіткою AlGaAs / GaAs [7], а рухливість електронів та дірок в Ge більша, ніж в GaAs і Si, то Ge в комбінації з металевими шарами є більш перспективним матеріалом мікроелектроніки, ніж магнітні напівпровідники, основним недоліком яких є низьке значення температури Кюрі, що не перевищує 116 К.

Результати дослідження магнітних і транспортних властивостей тонких плівок Cr / Ge, в яких у широко-

му температурному інтервалі при концентрації атомів Cr 4 ат. % спостерігається феромагнітне упорядкування, наведені у роботі [8]. Авторами роботи [9] проведено дослідження процесів фазоутворення в плівкових системах Ge / Fe / SiO₂ методом рентгенівської дифракції в інтервалі температур 100-600 К із товщиною окремих шарів від 28 до 215 нм. Встановлено, що після термообробки протягом 20 хвилин в них можуть утворюватись такі рівноважні фази: Fe₃Ge, Fe₅Ge₃, Fe₄Ge₃, Fe₆Ge₅, FeGe і FeGe₂.

Фазова діаграма для масивної бінарної системи Fe-Ge [10] вказує на те, що в ній в залежності від концентрації атомів Ge можливе формування твердого розчину атомів Ge у Fe – т.р.(α -Fe) та шести фаз германідів Fe: Fe₃Ge, Fe_{3,2}Ge₂, FeGe, FeGe₂, Fe₁₃Ge₈ і Fe₆Ge₅. Оскільки тонкі плівки германідів металів знайшли широке застосування в інтегрованих мікроелектронних пристроях, на стабільність робочих характеристик яких впливає фазовий склад матеріалів на межі метал/напівпровідник, то умови їх утворення постійно вивчаються. У концентраційному інтервалі $c_{Ge} = 34-40$ ат. % можуть утворюватись фази Fe₃Ge (при $T = 670-1320$ К) і Fe_{3,2}Ge₂ (при $T = 1420$ К). Фаза Fe₁₃Ge₈ формується при $T = 1020$ К і потім перитектоїдно розпадається [10]. Германіди заліза FeGe і FeGe₂ утворюються в плівках в широкому інтервалі температур, характеризуються ідеальною стехіометрією і практично відсутністю області гомогенності [11]. У нашій попередній роботі [12] представлені результати досліджень процесів фазоутворення та магніторезистивних властивостей тришарових плівок Fe / Ge / Fe і показано, що при пошаровій конденсації із наступним відпалюванням від 300 до 1070 К в системах відбувається формування германідів заліза FeGe_x ($1 < x < 2$) по усьому об'єму зразка із феромагнітними властивостями, що призводить до зростання величини магнітоопору (МО). Встановлено, що максимальні значення МО = 0,35-0,44 % спостерігаються при загальній концентрації атомів Ge від 60 до 68 ат. %.

Слід вказати, що, не дивлячись на великий об'єм експериментальних даних стосовно процесів фазоутворення в плівках на основі Fe і Ge при різній концентрації атомів немагнітної компоненти, фізичні властивості розбавлених твердих розчинів (т.р.) атомів Ge (загальна концентрація атомів Ge від 1 до 27 ат. %) у

плівках Fe залишаються маловивченими.

У зв'язку з цим мета роботи полягала у дослідженні магніторезистивних властивостей т.р. (α -Fe) або т.р. (α -Ge). Зрозуміло, що в цьому випадку не слід очікувати якихсь нових властивостей, але, все рівно, важливо знати, в якій мірі різна концентрація атомів немагнітної компоненти в плівці магнітного металу впливає на магніторезистивні властивості всієї системи.

2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Формування тришарових зразків Fe/Ge/Fe проводилось в робочій камері вакуумної установки ВУП-5М (вакуум $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па) методом термічного випаровування з пошаровою конденсацією окремих шарів на ситалові підкладки (П) через маску з геометричними розмірами (1×10) мм². За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D і UT70B та хромель – алюмелевої терморпарі контролювалися електричний опір (точність $\pm 0,05$ %) та температура (точність ± 1 К) плівок, відповідно. Термообробка зразків проводилась протягом трьох циклів нагрів \leftrightarrow охолодження в інтервалі температур 300-1070 К.

Магніторезистивні властивості досліджувались в автоматизованому режимі [13] при $T = 300$ К з використанням чотириточкової схеми у трьох геометріях вимірювання: поздовжній, поперечній та перпендикулярній (Рис. 1). Постійне магнітне поле створювалося електромагнітами, максимальна величина магнітної індукції (B) яких складала 450 мТл.

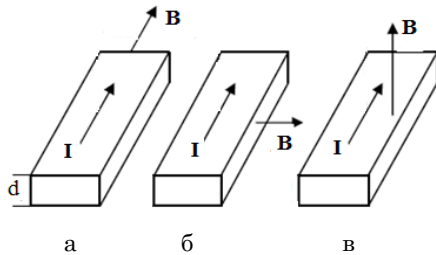


Рис. 1 – Геометрії вимірювання МО: а – поздовжня (\parallel); б – поперечна (\perp); в - перпендикулярна (\perp) геометрії

Для МО, нами використовувалося наступне співвідношення:

$$MO = \frac{R(B) - R(450)}{R(450)} = \frac{\Delta R}{R(450)},$$

де R_B – опір плівкового зразка в зовнішньому магнітному полі, $R(450)$ – опір зразка при $B = 450$ мТл.

Дослідження структури і фазового складу плівкових зразків проводилися методами просвічуючої електронної мікроскопії та електронографії (мікроскоп ПЕМ-125 К). Дифракційні картини розшифровувалися за стандартною методикою, яка описана у роботі [14].

Загальна концентрація атомів окремих компонент розраховувалась за формулою:

$$c_i = \frac{D_i d_i \mu_i^{-1}}{D_{Fe} d_{Fe} \mu_{Fe}^{-1} + D_{Ge} d_{Ge} \mu_{Ge}^{-1}},$$

де D і μ – густина і молярна маса Fe і Ge.

Товщина окремих шарів контролювалась методом

кварцового резонатора, що забезпечувало високу точність вимірювання (± 1 нм).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Проведені дослідження процесів фазових перетворень у тришарових на основі Fe і Ge та одношарових плівках Ge як їх компоненти. Встановлено, що одношарові плівки Ge товщиною до $d \cong 20$ нм знаходяться в аморфному стані (Рис. 2а), причому при зменшенні товщини температура переходу $T_{a \rightarrow \beta}$ із аморфного стану в β -Ge або α -Ge дещо збільшується, але не перевищує 550 К, що задовільно узгоджується із даними роботи [15], згідно яких $T_{a \rightarrow \beta} = 520$ - 620 К для плівок Ge товщиною 10-25 нм. Відмічаємо, що в одношарових плівках Ge проявляє себе фазовий розмірний ефект [16], в результаті якого у закристалізованих плівках товщиною до 10 нм, спостерігається високотемпературна β -фаза Ge при температурах менших 600 К. При товщинах, більших 10 нм утворюється лише низькотемпературна α -фаза. Параметр її решітки змінюється в межах 0,563-0,565 нм (решітка типу алмазу), що добре узгоджується з літературними даними $a_0 = 0,5657$ нм для масивного Ge [17]. Деяке зменшення параметра решітки в тонких зразках, як відомо, має типовий характер і також пов'язується з фазовим розмірним ефектом. Високотемпературна β -фаза (решітка типу β -Sn) має параметри решітки $a = 0,592$ і $c = 0,697$ нм.

У сформованих при кімнатній температурі і відпалених в інтервалі 300-870 К тришарових плівкових системах Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П при $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ нм, фазовий склад зазнає змін, оскільки в них формується розбавлений твердий розчин т.р. (α -Fe) атомів Ge в плівці Fe із ОЦК-решіткою і параметром решітки $a = 0,284$ нм ($c_{Ge} = 0$) та 0,286 нм ($c_{Ge} = 12$ ат. %). При цьому електронно-мікроскопічно фіксуються деякі кристаліти із розмірами і габітусом аналогічними одношаровим плівкам Ge. Не виключено, що поряд з твердим розчином атомів на основі α -Fe відбувається формування і твердого розчину на основі α -фази Ge, тобто мова йде про евтектичний стан плівкової системи.

Електронно-мікроскопічні дослідження кінетики кристалізації плівок Ge вказують на двостадійність цього процесу. Наприклад, у відносно тонких плівках (до 10 нм) при відпалюванні до 570 К формується дві підсистеми кристалітів: перша із середнім розміром $L_1 \cong 5$ нм і концентрацією $n_1 \cong 10^{15} \text{ м}^{-2}$ та друга підсистема – $L_2 \cong 60$ -70 нм та $n_2 \cong 3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. У плівках товщиною більше 20 нм і відпалених в інтервалі 570-800 К також мають місце дві підсистеми кристалітів: $L_1 \cong 60$ -80 нм і $L_2 \cong 115$ -160 нм та загальною концентрацією $N \cong 2,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (Рис. 2б). При температурі 800 К відбувається утворення оксиду GeO₂ у відносно малій кількості, але електронографічно він фіксується. Додатковим підтвердженням процесів окислення служить спостереження муарових візерунків, оскільки GeO₂ формується не у вигляді окремих кристалітів, а на поверхні вже сформованих. Формування муарових візерунків відбувається в зв'язку з близькими значеннями деяких міжплощинних відстаней α -Ge і GeO₂ (наприклад, $d_{220}(\alpha\text{-Ge}) \cong 0,2096$ нм і $d_{200}(\text{GeO}_2) \cong 0,2102$ нм).

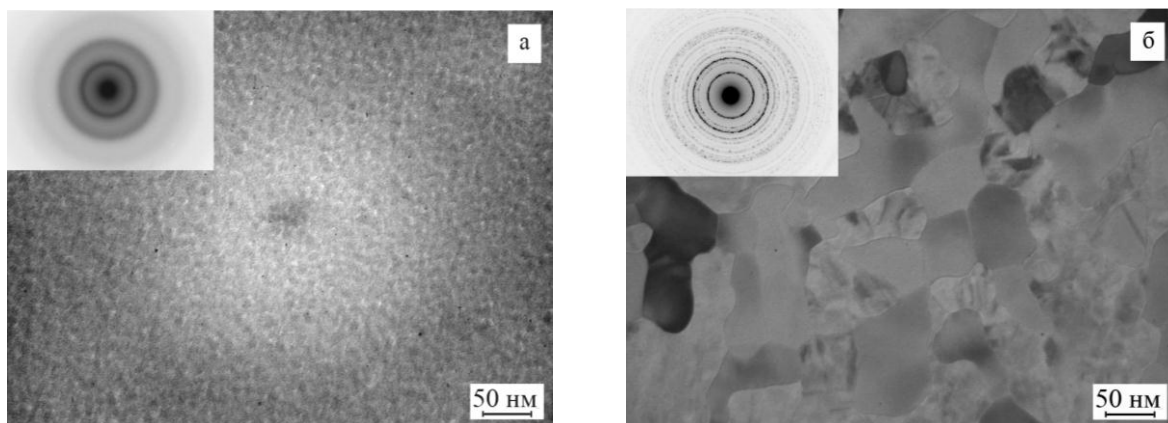


Рис. 2 – Мікроструктура і відповідні електронोगрами від одношарових плівок Ge(20), отриманих при $T_n = 420$ К (а) та $T_n = 800$ К (б). В дужках вказана товщина плівки в нм

Таблиця 1 – Залежність величини МО від температури відпалювання при різних геометрії вимірювання

Плівка (товщина, нм)	c_{Ge} , ат.%	$T_s = 300$ К			$T_s = 870$ К		
		МО, %			МО, %		
			+	⊥		+	⊥
Fe(30)/П	0	-0,20	0,06	0,03	-0,03	0,05	-
Fe(10)/Ge(4)/Fe(15)/П	8	0,08	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Fe(10)/Ge(6)/Fe(20)/П	9	0,09	0,03	0,02	-	-	-
Fe(10)/Ge(6)/Fe(15)/П	11	0,09	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01
Fe(10)/Ge(8)/Fe(20)/П	12	0,08	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01
Fe(10)/Ge(10)/Fe(20)/П	15	0,08	0,03	0,05	0,03	0,02	0,02

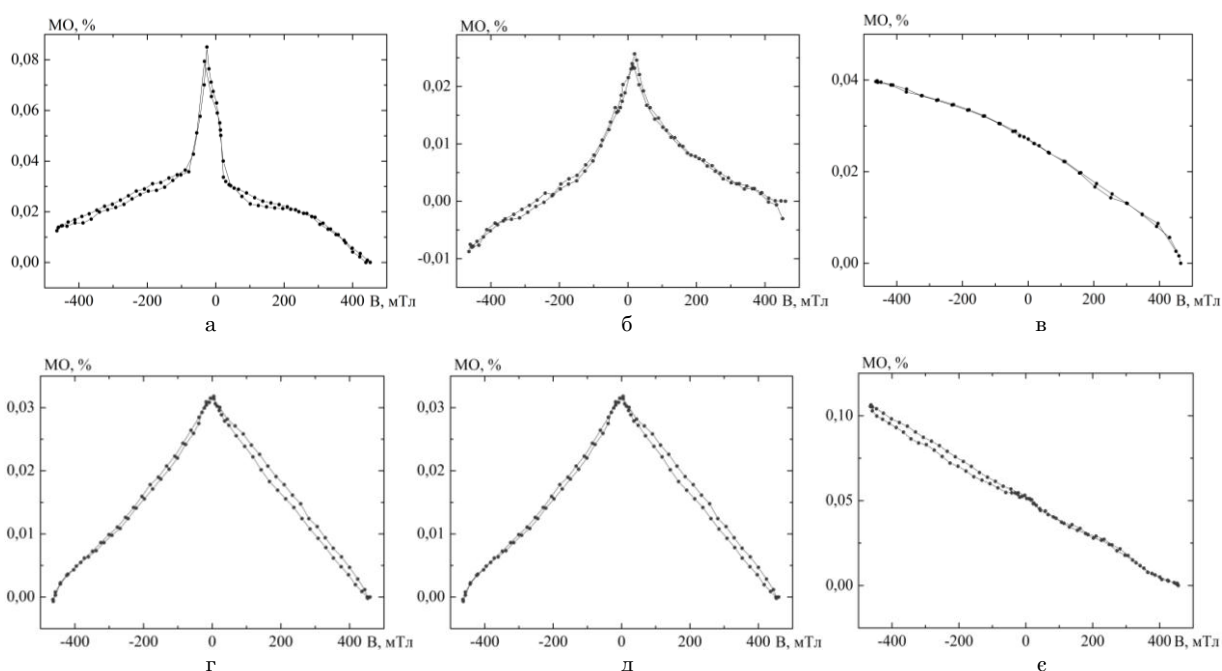


Рис. 3 – Залежність МО від індукції магнітного поля для невідпаленої (а-в) та відпаленої до 870 К (г-е) системи Fe(10)/Ge(8)/Fe(20)/П для поздовжньої (а, г), поперечної (б, д) і перпендикулярної (в, е) геометрії вимірювання

У тришарових плівках Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П, крім оксиду, на мікрознімках спостерігаються кристаліти розміром 12-20 нм і додаткові лінії на електронोगрамах, що, скоріше за все, пов'язано із утворенням фази невідомого складу типу Fe_xGe_y .

Були установлені такі особливості і відміни польових залежностей МО для плівок Fe/Ge(x)/Fe/П. По-

перше, відміна у величині і знаку МО має місце лише у поздовжній геометрії вимірювання (Рис. 3а, г; Табл. 1) як у невідпалених, так і відпалених плівках. У плівках Fe величина МО по абсолютній величині приблизно у два рази більша і має від'ємний знак, що можна пояснити упорядкуванням доменної структури плівки, яке супроводжується зростанням опору у зов-

нішньому магнітному полі. По-друге, у поперечній і перпендикулярній геометріях вимірювання величина МО має такий же знак як і у плівках Fe, але спостерігається незначне його зменшення (Рис. 3 б-е), а у випадку перпендикулярної геометрії у невідпалених тришарових плівках спостерігається деяке збільшення МО при збільшенні ефективної товщини шару Ge. Отримані результати стосовно величини МО тришарових систем можна пояснити дифузією атомів Ge у решітку α -Fe, в результаті чого формується розбавлений т.р. і, як наслідок цього, зменшується ефектив-

ність обмінної взаємодії атомів Fe та розупорядковується доменна структура. Якщо має місце утворення германіду Fe, то це дасть додатковий від'ємний внесок у величину МО.

У результаті аналізу отриманих даних можна зробити висновок, що утворення розбавлених т.р. не суттєво впливає на магніторезистивні властивості у порівнянні із одношаровими плівками Fe.

Робота виконана в рамках держбюджетної тематики № 0112U001381 (2012-2014 рр.).

The Phase Transformations and Magnetoresistive Properties of Diluted Film Solid Solutions Based on Fe and Ge Atoms

O.V. Vlasenko, L.V. Odnodvoretz, N.I. Shumakova

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

In the article, the structure, phase composition and magnetoresistive properties of single- and three-layer films based on Fe and Ge were studied. It is established that in such films eutectic is formed based on diluted solid solutions of Ge atoms in α -Fe layers and of Fe atoms in α -Ge layers at the total concentration of Ge atoms from 3 to 20 at.% in the temperature range of 300-870 K. It is shown that magnetoresistive properties of the films with eutectic composition are not significantly different from the properties of α -Fe films.

Keywords: Film materials based on Fe and Ge, Phase transformations, Concentration of atoms, Solid Solution, Magnetoresistance.

Фазовые превращения и магниторезистивные свойства разбавленных пленочных твердых растворов на основе атомов Fe и Ge

А.В. Власенко, Л.В. Однодворець, Н.И. Шумакова

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

В работе проведено исследование структуры и фазового состава и магниторезистивных свойств одно- и трехслойных пленок на основе Fe и Ge. Установлено, что в них при общей концентрации атомов Ge от 3 до 20 ат.% в интервале температур 300-870 К происходит образование эвтектики на основе разбавленных твердых растворов атомов Ge в слоях α -Fe и атомов Fe в α -Ge. Показано, что магниторезистивные свойства пленок эвтектического состава не существенно отличаются от аналогичных свойств пленок α -Fe.

Ключевые слова: Пленочные материалы на основе Fe и Ge, Фазовые превращения, Концентрация атомов, Твердый раствор, Магнитоопротивление

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- M.F. Toney, J.A. Borchers, K.V. O'Donovan, C.F. Majkrzak, D.T. Margulies, E.E. Fullerton, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 162506 (2005).
- D. Sellmyer, R. Skomski. *Advanced Magnetic Nanostructures* (Berlin: Springer: 2006).
- N.A. Morley, M.R.J. Gibbs, K. Fronc, R. Zuberek, *J. Magn. Mater.* **286**, 91 (2005).
- В.Е. Буравцова, Е.А. Ганьшина, В.С. Гуцин, С.И. Касаткин, А.М. Муравьева, Н.В. Плотникова, Ф.А. Пудонин, *ФТТ* **46** No5, 864 (2004) (V.E. Buravtsova, E.A. Gan'shina, V.S. Gushchin, S.I. Kasatkin, A.M. Murav'ev, N.V. Plotnikova, F.A. Pudonin, *Solid State Phys.* **46**, 891 (2004)).
- Ю.А. Куницький, В.В. Курилюк, І.Ю. Проценко, Л.В. Однодворець. *Основи спінтроники: матеріали, прилади та пристрої*. (Суми: СумДУ: 2013).
- Y.W. Liu, W.B. Mi, E.Y. Jiang, H.L. Bai, *J. Appl. Phys.* **102**, 063712 (2007)
- S.H. Song, S.H. Lim, *J. Mang. Magn. Mater.* **304**, 1, 64 (2006).
- G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, C.H. Li, S.C. Erwin, R. Goswami, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1725 (2004).
- O.M. Ndwandwe, C.C. Theron, T.K. Marais, R. Pretorius, *J. Mater. Res.* **18**, 08, 1900 (2003).
- A. Dayver, P. Feschotte, *J. Less-Common Met.* **72**, 1, 51 (1980).
- С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. (Москва: Наука: 1971).
- O.V. Vlasenko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, *Metallofizika noveishie technologii*, **35**, 1639 (2013).
- M.H. Demydenko, S.I. Protsenko, D.M. Kostyuk, I.V. Cheshko, *J. Nano-Electron. Phys.* **3** No 4, 106 (2011).
- І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко, *Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів*: (Суми: СумДУ: 2007).
- K. Toko, N. Fukata, K. Nakazawa, M. Kurosawa, N. Usami, M. Miyao, T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **372**, 180 (2013)
- E.P. Tkach, L.V. Odnodvoretz, N.I. Shumakova, I.Yu. Protsenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **1** No 1, 25 (2009).
- С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).