

PACS numbers: 68.37.Ma, 73.43.Qt, 73.50.Jt, 75.47.-m, 75.70.Cn, 75.60.Nt, 81.40.Ef

Фазовий склад і магнеторезистивні властивості тришарових плівок Fe/Ge/Fe

О. В. Власенко, Л. В. Однодворець, І. Ю. Проценко

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

У роботі представлено результати досліджень процесів фазоутворення та магнеторезистивних властивостей термооброблених тришарових плівок Fe/Ge/Fe. Показано, що при пошаровій конденсації із наступним відпалюванням від 300 до 1070 К у системах відбувається формування германідів заліза FeGe_x ($1 \leq x < 2$) із ферромагнетними властивостями по усьому об'єму зразка, що призводить до зростання величини магнетоопору. Встановлено, що максимальні значення магнетоопору у 0,35–0,44% спостерігаються при загальній концентрації атомів Ge від 60 до 68% ат.

В работе представлены результаты исследований процессов фазообразования и магнеторезистивных свойств термообработанных трёхслойных плёнок Fe/Ge/Fe. Показано, что при послойной конденсации с последующим отжигом от 300 до 1070 К в системах происходит формирование германидов железа FeGe_x ($1 \leq x < 2$) с ферромагнитными свойствами по всему объёму образца, что приводит к росту величины магнетосопротивления. Установлено, что максимальные значения магнетосопротивления 0,35–0,44% наблюдаются при общей концентрации атомов Ge от 60 до 68% ат.

The results of studies of phase-formation processes and magnetoresistive properties of annealed three-layer Fe/Ge/Fe films are presented. As shown, at the layering condensation followed by annealing from 300 to 1070 K, in the systems, there is the formation of iron germanides FeGe_x ($1 \leq x < 2$) with ferromagnetic properties throughout the sample bulk that leads to an increase of magnetoresistance. As revealed, the maximum values of the magnetoresistance, 0.35–0.44%, are observed at the total concentration of Ge atoms from 60 to 68% at.

Ключові слова: фазоутворення, магнетоопір, германіди заліза, тришарові плівки.

(Отримано 20 вересня 2013 р.; остаточн. варіант — 11 грудня 2013 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сенсорної та спінової електроніки стимулює пошук нових багатошарових функціональних матеріалів типу феромагнетний метал/напівпровідник, в яких, на відміну від магнетних напівпровідникових структур, сформованих шляхом введення магнетних домішок у напівпровідник, можлива реалізація механізму спін-залежного розсіювання електронів [1], утворення гранульованих твердих розчинів та бінарних фаз [2]. Поглиблене вивчення властивостей систем метал/напівпровідник пов'язане з вирішенням питання їх практичного застосування як середовищ для магнетного запису інформації з підвищеною щільністю, високочутливих елементів багатофункціональних сенсорів [3], нових типів діодних і транзисторних структур [4] та стимулюється необхідністю розв'язання окремих проблем фізики твердого тіла [5, 6].

Вивченню властивостей плівкових матеріалів метал/напівпровідник присвячена значна кількість робіт. Так, наприклад, авторами роботи [7] на основі результатів досліджень структури, магнетних і транспортних властивостей та Голлового ефекту в мультишарах Fe/Ge, отриманих методом магнетронного розпилення, показано, що структура таких зразків являє собою періодичне чергування шарів полікристалічного Fe і аморфного Ge. Встановлено [7], що температурний коефіцієнт опору має додатне значення при кімнатній температурі та від'ємне — при низьких температурах, а значення Голлового коефіцієнта при товщині фрагмента мультишару 5,2 нм на три порядки більше, ніж в масивному Fe.

Оскільки кристалічні решітки Ge і GaAs мають кубічну гранецентровану структуру типу алмазу і близькі параметри (0,5658 і 0,5653 нм відповідно), то це уможливорює формування епітаксійних шарів з малою густиною дислокацій. У зв'язку з цим доцільно вивчати властивості плівкових систем у вигляді метал/GaAs/Ge або метал/Ge, оскільки рухливість носіїв заряду в шарах Ge більша, ніж в GaAs, що уможливорює формування гетероструктур для польових транзисторів, фотодетекторів і датчиків температури [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 в залежності від температури термообробки і концентрації атомів заліза в плівкових системах можуть утворюватись рівноважні фази: Fe₃Ge, Fe₅Ge₃, Fe₄Ge₃, Fe₆Ge₅, FeGe і FeGe₂.

У роботах [10, 11] показано, що германіди заліза FeGe і FeGe₂, плівки яких широко застосовуються в інтегрованих мікроелектронних пристроях, утворюються в широкому інтервалі температур та характеризуються близькою до ідеальної стехіометрією і практично від-

сутністю області гомогенності.

Вивченню кристалічної структури і фазового складу, температурних і польових залежностей питомого опору плівок Fe_xGe_{1-x} , отриманих методом магнетронного розпилення, в інтервалі температур 2–300 К присвячена робота [12], авторами якої встановлено, що властивості плівкових систем суттєво залежать від концентрації Fe, що пов'язано із зміною механізмів розсіювання електронів при варіюванні концентрації магнетної компоненти.

Нами був застосований експериментальний підхід, запропонований в роботі [13], авторами якої проведені дослідження температурної залежності питомої провідності плівкових сплавів рідкоземельний метал (Sc, Y)/ферромагнетний метал (Fe, Co, Ni)/напівпровідник (Ge). Досліджено властивості не системи взагалі, а конкретної фази, прогнозовано сформованої за певних експериментальних умов.

Усе зазначене вище обумовило актуальність даної роботи, мета якої полягала у дослідженні магнеторезистивних властивостей фази германіду заліза FeGe, який утворюється при загальній концентрації атомів Ge від 60 до 70% в тришарових плівкових системах Fe/Ge/Fe, отриманих методом пошарової конденсації з наступним відпалюванням протягом трьох циклів «нагрівання ↔ охолодження» в температурному інтервалі 300–1070 К.

2. МЕТОДИКА ТА 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 Fe і Ge на ситалові підкладки (П) через маску з геометричними розмірами 1×10 мм. За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D і UT70B та хромель-алюмелевої термопари контролювалися електричний опір плівок (точність $\pm 0,05\%$) та температура відпалювання (точність ± 1 К). Магнеторезистивні властивості досліджувались в автоматизованому режимі [14] за температури 300 К з використанням чотириточкової схеми у трьох геометріях вимірювання магнетоопору (МО): поздовжній, поперечній та перпендикулярній (рис. 1). Постійне магнетне поле створювалося електромагнетами із максимальною величиною магнетної індукції $B = 450$ мТл.

Для розрахунку величини МО використовувалося співвідношення:

$$MO = [R(B) - R(450)]/R(450) = \Delta R/R(450),$$

де $R(B)$ — опір плівкового зразка в зовнішньому магнетному полі, $R_{\min} = R(450)$ — опір при $B = 450$ мТл.

Дослідження кристалічної структури і фазового складу плівкових зразків проводилися методами просвічуючої електронної мік-

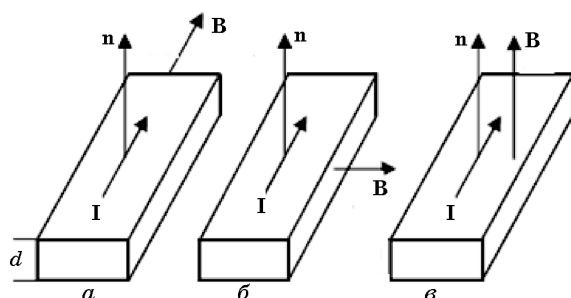


Рис. 1. Геометрії вимірювання МО: *a* — поздовжня (\parallel), *б* — поперечна (\perp), *в* — перпендикулярна (\perp) геометрії.

роскопії та електроннографії (мікроскоп ПЕМ-125К). Дифракційні картини розшифровувалися за стандартною методикою, яка детально описана в роботі [15].

Загальна концентрація атомів окремих компонент розраховувалася за формулою

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

де $i = 1, 2$, а D і μ — густина і молярна маса Fe або Ge.

Товщина окремих шарів контролювалась методом кварцового резонатора, що забезпечувало високу точність вимірювання (± 1 нм).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Дослідження фазового складу пліткових систем Fe(10)/Ge(x)/Fe(15)/П, Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П і Fe(5)/Ge(x)/Fe(5)/П при $x = 2-40$ нм у невідпаленому і відпаленому стані вказують на його залежність від температури відпалювання та загальної концентрації атомів Fe і Ge. Товщина окремих шарів була вибрана таким чином, щоб розглянути варіанти різного співвідношення загальної концентрації атомів окремих компонент, а саме $c_{\text{Fe}} < c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Fe}} \cong c_{\text{Ge}}$ і $c_{\text{Fe}} > c_{\text{Ge}}$.

Дослідження фазового стану і мікроструктури одношарових плівок Ge як компонент тришарових систем Fe/Ge/Fe вказують на те, що плівки Ge при відносно низьких температурах мають аморфну структуру і при певній температурі кристалізуються. Так, наприклад, плівка Ge(20)/П за температур відпалу до $T_{\text{в}} = 520$ К знаходиться в аморфному стані (рис. 2, *a*); при менших товщинах область стабілізації аморфної фази зміщується в бік більших температур. При $T_{\text{в}} = 570$ К плівка Ge(20)/П кристалізується, але знаходиться в дуже дисперсному стані (середній розмір кристалітів $L_{\text{ср}} \cong 10-15$ нм); при температурі $T_{\text{в}} = 620$ К плівка має полікристалічну струк-

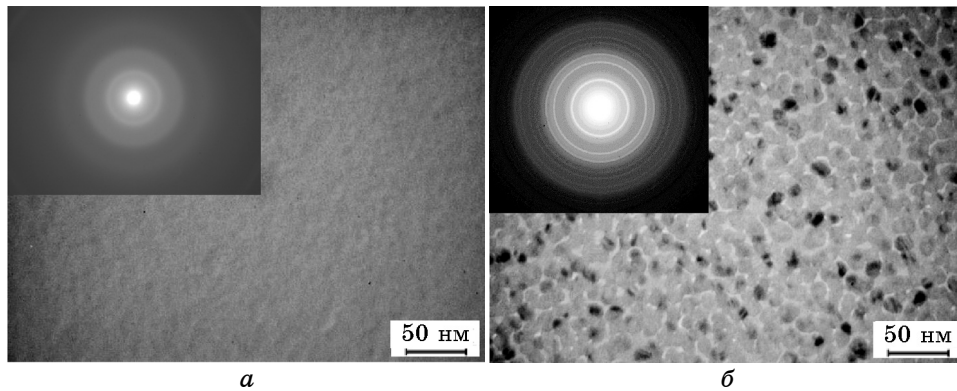


Рис. 2. Електроннограми та відповідні їм мікроструктури одношарових плівок Ge(20)/П (в дужках — товщина плівки в нм) при $T_b = 470$ (а) та 620 К (б).

туру (рис. 2, б) із $L_{cp} \cong 25$ нм. На електроннограмах від одношарових плівок Ge фіксуються сліди діоксиду германію GeO_2 у вигляді дуже слабких ліній (102) і (203), у той же час при відпалюванні плівки Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/П до $T_b = 1070$ К (рис. 3, б) ці лінії на електроннограмах відсутні, що говорить про розпад GeO_2 .

На електроннограмах від тришарових систем на основі плівок Fe і Ge, відпалених до температури $T_b = 870$ К, у випадку $c_{Fe} < c_{Ge}$ (рис. 3, а) фіксуються лінії твердого розчину атомів Fe в Ge (т.р. (Ge, Fe)) із слідами GeO_2 (із лініями вказаними вище), такі плівки мають дрібнодисперсну структуру ($L_{cp} \cong 25\text{--}30$ нм). У тришарових системах, відпалених до 1070 К, на основі т.р. (Ge, Fe) формуються германіди заліза $FeGe_x$, де $1 \leq x < 2$ (рис. 3, б). Сформований у результаті відпалювання германід заліза $FeGe_x$ проявляє антиферомагнетні властивості до 298–398 К [16, 17]. На електроннограмі також фіксується дуже слабка лінія від фази $FeGe_2$. Таким чином, при відпалюванні тришарових систем Fe/Ge/Fe/П при $c_{Fe} < c_{Ge}$ утворюється т.р. (Ge, Fe), на основі якого формуються германіди заліза $FeGe_x$ із $L_{cp} \cong 45\text{--}70$ нм, магнеторезистивні властивості яких і було досліджено в даній роботі.

Особливості структури германіду заліза $FeGe$ були вивчені в роботах [17, 18]. Авторами роботи [17] встановлено, що фаза $FeGe$ може мати ОЦК або гексагональну кристалічну решітку. Фаза $FeGe$ з кубічною структурою [17] може утворюватись при температурах $T_b < 900$ К (параметр решітки $a = 0,4698$ нм). Примітивна комірка гексагональної решітки, що складає третю частину від повної гексагональної комірки і містить 6 атомів, половина з яких атоми Ge, показана на рис. 4, б. Атоми Ge розташовані у вершинах ромбів у верхній та нижній площинах комірки, а також в центрах тяжіння двох правильних трикутників, які складають ромб, що знаходиться на поло-

вині висоти комірки. Атоми Fe розташовуються тільки на верхній та нижній площинах комірки на середині сторін та в центрах ромбів.

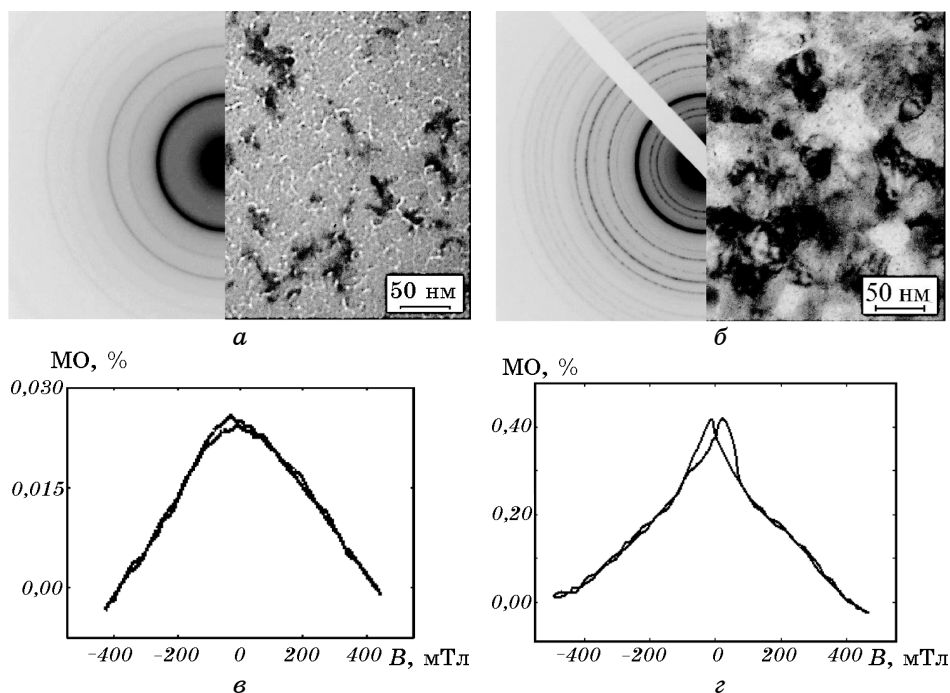


Рис. 3. Електронोगрами, відповідні їм мікроструктури та польові залежності МО в перпендикулярній геометрії вимірювання для невідпаленої (а, в) і відпаленої до 1070 К (б, з) тришарової системи Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/П.

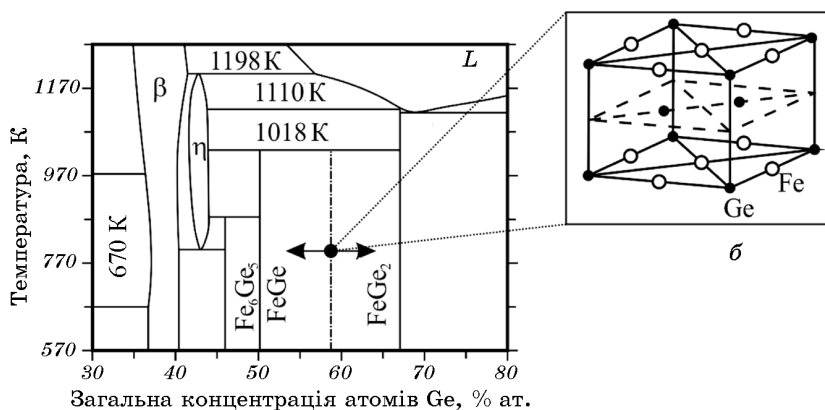


Рис. 4. Фрагмент фазової діаграми для системи Fe–Ge [16] (а) і елементарна комірка гексагональної решітки фази $FeGe_x$ ($x \cong 1$) [17] (б).

Структура комірки нагадує шарувату структуру, в якій шари з перевагою атомів Fe чергуються із шарами з атомів Ge. У «змішаних» шарах відстань між атомами Fe і Ge точно така ж, як і між атомами Fe, та дорівнює $d = 0,250$ нм [18].

Результати досліджень магнеторезистивних властивостей плівок Fe/Ge/Fe показують (див. таблицю), що максимальні значення $MO = 0,28-0,40\%$ спостерігаються при кімнатній температурі у відпалених до 1070 К системах з товщиною немагнетного шару $d_{Ge} = 25-40$ нм ($c_{Fe} < c_{Ge}$). Зростання величини MO пояснюється утворенням при таких умовах (концентрації і температурі) германідів заліза $FeGe_x$ в усьому об'ємі зразка.

Як приклад, на рис. 3 наведено польові залежності MO для тришарових плівок. Для залежності MO від концентрації c_{Ge} в трьох геометріях вимірювання є характерним збільшення значення MO з ростом загальної концентрації атомів Ge в системі. Особливо це помітно (див. рис. 3, в, з і таблицю) у перпендикулярній геометрії, в якій при концентрації $c_{Ge} = 60-68\%$ ат. величина MO становить $0,35-0,44\%$. Зміщення максимумів на польовій залежності магнетосопротиву пов'язане із формуванням у тришарових системах при $T_B = 1070$ К доменної структури магнетних фаз германідів заліза $FeGe_x$ та, як результат цього, появою магнеторезистивного гістерезису.

ТАБЛИЦЯ. Фазовий склад і магнеторезистивні властивості тришарових плівок Fe/Ge/Fe.

| Система (товщина, нм) | c_{Ge} , % ат. | $T_B = 300$ К | | | Фазовий склад | $T_B = 1070$ К | | | Фазовий склад |
|--------------------------|------------------------|---------------|-------|-------|-----------------------------------|----------------|-------|-------|-----------------------------------|
| | | MO, % | | | | MO, % | | | |
| | | | + | ⊥ | | | + | ⊥ | |
| $c_{Fe} > c_{Ge}$ | | | | | | | | | |
| Fe(10)/Ge(2)/Fe(20)/П | 3 | 0,280 | 0,035 | 0,058 | | - | - | - | |
| Fe(10)/Ge(4)/Fe(15)/П | 8 | 0,082 | 0,037 | 0,029 | | 0,030 | 0,030 | 0,020 | |
| Fe(10)/Ge(6)/Fe(20)/П | 9 | 0,088 | 0,034 | 0,020 | ОЦК-Fe+ | - | - | - | ОЦК-Fe+ |
| Fe(10)/Ge(6)/Fe(15)/П | 11 | 0,086 | 0,045 | 0,032 | +a-Ge+ +т.р.(Ge,Fe) | 0,030 | 0,012 | 0,010 | +т.р.(Ge,Fe) |
| Fe(10)/Ge(8)/Fe(20)/П | 12 | 0,085 | 0,036 | 0,042 | | 0,033 | 0,015 | 0,010 | |
| Fe(10)/Ge(10)/Fe(20)/П | 15 | 0,083 | 0,027 | 0,049 | | 0,035 | 0,023 | 0,025 | |
| $c_{Fe} \equiv c_{Ge}$ | | | | | | | | | |
| Fe(5)/Ge(20)/Fe(5)/П | 52 | 0,015 | 0,025 | 0,011 | ОЦК-Fe+ +a-Ge+ +т.р.(Ge,Fe) | - | - | - | ОЦК-Fe+ +к-Ge+ +т.р.(Ge,Fe) |
| $c_{Fe} < c_{Ge}$ | | | | | | | | | |
| Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/П | 60 | 0,021 | 0,040 | 0,019 | ОЦК-Fe+ +к-Ge+ | 0,35 | 0,28 | 0,40 | к-Ge+ |
| Fe(5)/Ge(40)/Fe(5)/П | 68 | 0,034 | 0,042 | 0,032 | +т.р.(Ge,Fe) | 0,44 | 0,32 | 0,44 | +гек. FeGe _x |

4. ВИСНОВКИ

Дослідження фазового складу та магнеторезистивних властивостей тришарових систем Fe/Ge/Fe вказують на те, що при пошаровій конденсації із наступним відпалюванням від 300 до 1070 К в системах у випадку $c_{\text{Fe}} < c_{\text{Ge}} = 60\text{--}68\%$ ат. відбувається формування магнетних фаз германідів заліза FeGe_x в усьому об'ємі зразка та їх ферромагнетне упорядкування, що призводить до зростання величини МО від (0,02–0,04)% у невідпалених системах до (0,35–0,44)% у відпалених до 1070 К зразках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. F. Toney, J. A. Borchers, K. V. O'Donovan, C. F. Majkrzak, D. T. Margulies, and E. E. Fullerton, *Phys. Lett.*, **86**: 162506 (2005).
2. I. S. Golovin, T. V. Ibleva, S. Jager, P. Jencus, H. Neuhauser, S. A. T. Redfern, and C. Siemers, *Solid State Phenom.*, **137**: 59 (2008).
3. D. Sellmyer and R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures* (Berlin: Springer: 2006).
4. N. A. Morley, M. R. J. Gibbs, K. Fronc, and R. Zuberek, *J. Magn. Magn. Mater.*, **286**: 91 (2005).
5. В. Е. Буравцова, Е. А. Ганьшина, В. С. Гуцин, С. И. Касаткин, А. М. Муравьева, Н. В. Плотникова, Ф. А. Пудонин, *Физика твердого тела*, **46**, No. 5: 864 (2003).
6. С. І. Проценко, Л. В. Однорець, А. М. Черноус, *Електрофізичні та магнеторезистивні властивості плівкових матеріалів в умовах фазоутворення* (Суми: СумДУ: 2011).
7. Y. W. Liu, W. B. Mi, E. Y. Jiang, and H. L. Bai, *J. Appl. Phys.*, **102**: 063712 (2007).
8. V. K. Lazarov, L. Lari, P. M. Lytvyn, V. V. Kholevchuk, and V. F. Mitin, *J. Phys.: Conf. Series*, **371**: 012040 (2012).
9. O. M. Ndwandwe, C. C. Theron, T. K. Marais, and R. Pretorius, *J. Mater. Res.*, **18**, No. 8: 1900 (2003).
10. A. Dayuer and P. Feschotte, *J. Less-Common Met.*, **72**, No. 1: 51 (1980).
11. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
12. W. B. Mi, Y. W. Liu, E. Y. Jiang, and H. L. Bai, *J. Appl. Phys.*, **103**: 093713 (2008)
13. Б. П. Яцишин, Д. М. Фрейк, Ю. К. Гореленко, О. Г. Миколайчук, Г. С. Байцар, *Физика і хімія твердого тіла*, **8**, № 2: 305 (2007).
14. M. G. Demydenko, S. I. Protsenko, D. M. Kostyuk, and I. V. Cheshko, *J. Nano-Electron. Phys.*, **3**, No. 4: 106 (2011).
15. І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко, *Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів* (Суми : СумДУ: 2007).
16. Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин, *Диаграммы состояния двойных металлических систем* (Москва: Машиностроение: 1997), т. 2.
17. И. Н. Шабанова, В. И. Кормилец, Л. Д. Загребин, Н. С. Терехова, *Журн. структур. химии*, **39**, № 6: 1098 (1998).
18. А. З. Меньшиков, Ю. А. Дорофеев, А. Е. Теплых, *Физика твердого тела*, **41**, вып. 2: 283 (1999).