

PACS numbers: 71.20.Nr, 72.80.Ey, 73.40.Vz, 73.43.Qt, 73.50.Jt, 75.30.Vn, 75.70.Pa

## **Гігантський магнеторезистивний ефект у напівпровідниках з магнетоактивними нанопрошарками**

Н. Т. Покладок, І. І. Григорчак, Д. І. Попович<sup>\*</sup>, Я. М. Бужук<sup>\*\*</sup>,  
І. М. Будзуляк<sup>\*\*\*</sup>

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. Степана Бандери, 12,  
79013 Львів, Україна*

*<sup>\*</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики НАН України,  
вул. Наукова, 3<sup>б</sup>,  
79060 Львів, Україна*

*<sup>\*\*</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна*

*<sup>\*\*\*</sup>Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,  
76000 Івано-Франківськ, Україна*

Методом лазерно-стимульованої інтеркаляції одержано монокристали селеніду галію з втіленим манганом. Показано, що в таких структурах реалізується гігантський магнеторезистивний ефект, величина і знак якого залежать від концентрації втіленого «гостьового» компоненту. Механізм виявленого ефекту пропонується пов'язати зі зміною топології станів інтеркаляту в околі рівня Фермі під дією магнетного поля.

By the method of the laser-stimulated intercalation, gallium-selenide single crystals with interstitial manganese are obtained. As shown, in such structures, the giant magnetoresistance is realized. Its magnitude and sign depend on the concentration of the introduced 'guest' component. According to the proposed model, the effect is concerned with the change of topology of intercalate states in the vicinity of Fermi level caused by the magnetic field.

Методом лазерно-стимулированной интеркаляции получены монокристаллы селенида галлия с внедренным марганцем. Показано, что в таких структурах реализуется гигантский магнеторезистивный эффект, величина и знак которого зависят от концентрации внедренного «гостьового» компонента. Механизм обнаруженного эффекта предположительно связан с изменением топологии состояний интеркалята в окрестности уровня Ферми под действием магнитного поля.

**Ключові слова:** нанопрошарки, магнеторезистивний ефект, інтеркаляція, спінтроніка, Зеєманова делокалізація.

*(Отримано 11 листопада 2007 р.)*

## 1. ВСТУП

Однією з ключових проблем інформаційних технологій є відсутність високочутливих ефективних головок для зчитування інформації з магнетних носіїв. Прориву в цій галузі, як і в усій магнетоелектроніці, можна досягнути, створивши матеріяли, які би забезпечували процеси зчитування з високою густиною магнетного запису. Таку здатність матеріялів забезпечує наявність в них гігантського магнеторезистивного ефекту (ГМРЕ) [1].

Магнеторезистивний ефект — це відносна зміна електроопору матеріялу при накладанні магнетного поля:  $\delta_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$ , де  $\rho(0)$  — опір електричному струмові при відсутності магнетного поля,  $\rho(H)$  — електроопір в магнетнім полі напруженості  $H$ . Вперше ГМРЕ був виявлений в штучно створеній надґратниці Fe/Cr у 1988 році [2]. Величина  $\delta_H$  при температурі 4,2 К в полі з  $H = 20$  кЕ складала 90% і сильно зменшувалася при кімнатній температурі. Ефект гігантського магнетоопору пізніше був виявлений в магнетних мультишарах інших 3d-феромагнетних металів з немагнетними прошарками [3]. Для них, як і для гранульованих сплавів, [4–6]  $\delta_H$  складала 200% та 5% при температурах відповідно 4 К та кімнатній в магнетнім полі з напруженістю від 0,5 до 30 кЕ. Гігантський магнеторезистивний ефект властивий не тільки мультишаровим структурам. В роботі [7] повідомляється про колосальний магнетоопір у монокристалах  $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ :  $\delta_H = 17,2\%$  при кімнатній температурі і  $H = 8,2$  кЕ. Близькі значення цих параметрів властиві для манганових перовскітів [8].

Порівнюючи наведені різні об'єкти робимо висновок, що саме гігантський МРЕ виникає в структурах, для яких характерні розміри магнетних неоднорідностей є зрівняними, чи навіть меншими від довжини вільного пробігу електронів. Зрозуміло, що для формування зазначених неоднорідностей необхідно, щоб феромагнетні області були розмежовані неферомагнетними. В якості останніх сьогодні застосовують або парамагнетні перехідні метали (V, Cr, Nb, Mo, Ru, Ir) або благородні (Au, Ag) та Cu. Проте, враховуючи значні зусилля напрямлені на інтеграцію магнетизму в напівпровідникову архітектуру сучасних пристроїв функціональної електроніки [9], надзвичайно актуальною виявилася б ситуація, коли в якості неферомагнетної області виступала б напівпровідникова фаза. Тому метою даної роботи якраз і є отримання напівпровідникових структур з почерговими магнетоактивними нанопрошарками

та дослідження особливостей прояву у них магнеторезистивного ефекту.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Поставлена в роботі мета досягається інтеркаляцією, як методом формування наноструктур з матричною ізоляцією [10]. Остання є чи не найактуальнішою для вирішення проблеми стабільності наносистем [11].

Вихідними реагентами для синтезу напівпровідникових монокристалів GaSe були: Ga металічний ГЛ-000, Se елементарний ОСЧ 17-4. Синтез відповідних сполук здійснювався безпосереднім сплавленням компонентів у графітізованих вакуумованих кварцових ампулах, з метою уникнення прилипання речовини під час синтезу до стінок ампули. При цьому нагрів спочатку відбувався до температури 600°C з витримкою 20 год. при ній, після чого включався вібратор при повільному підвищенні температури до 1060°C, яка підтримувалася впродовж 10 годин. Ампули з просинтезованою речовиною повільно охолоджувалися в печі до кімнатної температури. Одержані таким чином зливки мали однорідну структуру і були вихідним матеріалом для вирощування монокристалів GaSe методом Бріджмена. Швидкість опускання ампули змінювали від 3 до 10 мм/год (оптимальна швидкість опускання становила 3–4 мм/год, температурний градієнт 30°/см).

Втілення «гостьового» мангану в монокристали селеніду галію здійснювалось запропонованим нами [12] лазерно-стимульованим способом. Для цього було виготовлено зразки у формі прямокутного паралелепіпеда розмірами 8 мм×4 мм×0,5 мм. На одну з чотирьох граней, паралельних кристалографічній осі С, методом вакуумного напорошення наносилася плівка мангану товщиною 0,2–0,3 мкм. Після цього промінь від імпульсного YAG:Nd-лазера, що працював у режимі вільної генерації, направлявся на зразок зі сторони напиленої плівки під кутом  $90 \pm 1^\circ$ . При цьому тривалість імпульсу становила 2 мс, довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 1,06$  мкм, густина енергії випромінювання —  $9,5 \pm 0,5$  Дж/см<sup>2</sup>. Збільшення вмісту втіленого мангану досягалося лише ростом числа імпульсів, тому що інші зазначені параметри режимів є сталими для використовуваного лазерно-технологічного комплексу.

За наведених умов кожний інтеркаляційний лазерний імпульс забезпечував вміст втіленого мангану приблизно на рівні 1 ат.%. Тому ступінь манганового «гостьового» навантаження керувалася кількістю вищенаведених послідовних технологічних операцій і позначалася індексом  $n$  у формулі  $\langle \text{Mn} \rangle_n \text{GaSe}$ .

Імпедансні виміри, проводилися в діапазоні частот  $10^{-3}$ – $10^6$  Гц за допомогою комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Голлан-

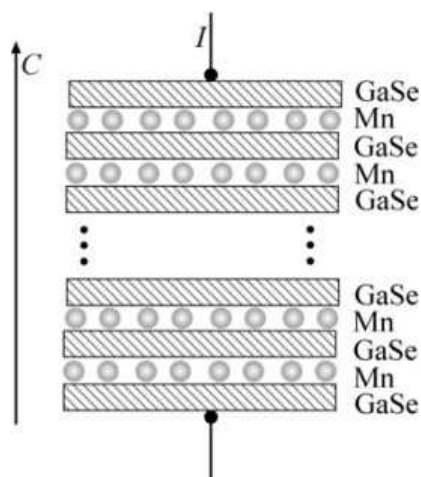


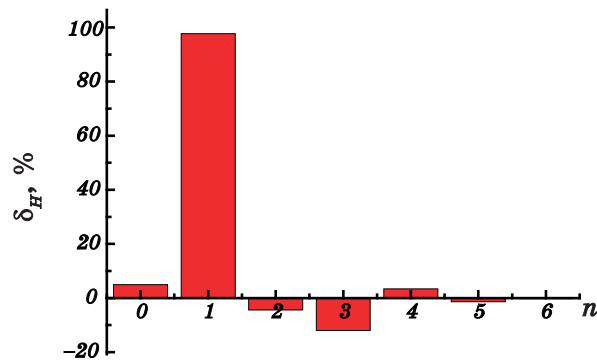
Рис. 1. Схематичне зображення геометрії вимірів.

дія), укомплектованого програмами FRA-2 та GPES. Вплив магнетного поля вивчався шляхом поміщення зразків між полюси постійного магнету з напруженістю (як і в [3]) 0,5 кЕ при двох орієнтаціях кристалографічної осі  $C$  (вздовж якої вимірювався відклик): паралельно та перпендикулярно до вектора напруженості. Схематично геометрія вимірів показана на рис. 1.

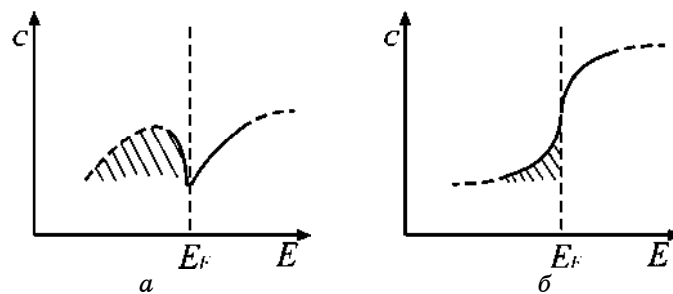
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 показано зміну питомого опору вздовж кристалографічної осі  $C$  під дією магнетного поля, орієнтованого вздовж зазначеної осі. Видно, що уже після першого впровадження виникає гігантський додатній магнеторезистивний ефект при кімнатній температурі. Зі збільшенням кількості втіленого мангану спостерігається його релаксація, яка супроводжується зміною знаку  $\delta_H$ . Після першого інтеркаляційного імпульсу значення  $\delta_H$  при кімнатній температурі перевищувало відповідне для мультишарів  $3d$ -ферромагнетного металу [3] майже у 20 разів. Це яскраво підтверджує перспективність запропонованої інтеркаляційної технології. Виявлена знаковмінність  $\delta_H$  не «вписується» у традиційні моделі гігантського магнеторезистивного ефекту. Тому ми пропонуємо механізм спостережуваних явищ, в основі якого лежить зміна розподілу енергетичних станів над і під рівнем Фермі внаслідок втілення мангану. Вона може бути обумовлена як внесеними рівнями мангану, так і перерозподілом станів власних дефектів. Якісно це можна представити схемою, наведеною на рис. 3.

Для обґрунтування та розвинення висунутої гіпотези було про-



**Рис. 2.** Залежність магнетоопору сполук інтеркалювання  $\langle \text{Mn} \rangle_n \text{GaSe}$  від кількості лазерних інтеркаляційних імпульсів.

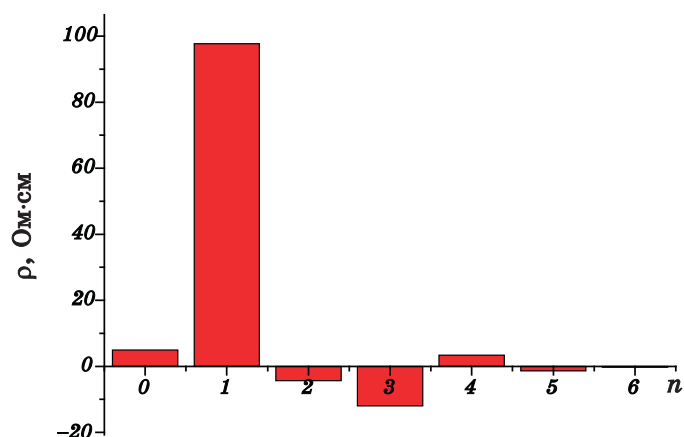


**Рис. 3.** Схематичне зображення характеру концентраційного розподілу енергетичних рівнів дефектів, що ініціює під впливом магнетного поля від’ємний (а) та додатній (б) магнеторезистивний ефект, де  $E_F$  — енергія Фермі.

аналізовано зміну питомого опору без магнетного поля при збільшенні ступеня інтеркаляції манганом (рис. 4). Видно, що одержаний характер гістограми не відповідає характеру залежності  $\delta_H(n)$ . Це дає нам підстави зробити наступні припущення.

1. Зростання  $\rho(0)$  після першого інтеркаляційного імпульсу і поява додатнього ГМРЕ може свідчити про те, що в даному разі введення мангану супроводжується локалізацією носіїв струму (аналогічні явища спостерігали в дихалькогенідах перехідних металів автори робіт [13–14]) з одночасним збільшенням відношення густини станів над і під рівнем Фермі в його  $\delta$ -околі. При цьому у зміну магнетоопору переважаючий вклад вносить зміна концентрації носіїв струму, викликана Зеємановим ефектом у відповідності до рис. 3, б.

2. Подальше зростання кількості втіленого мангану ( $n = 2$ ) призводить до переважаючого вкладу як в електроопір, так і магнетоопір процесів розсіяння. У відсутності магнетного поля носії струму си-



**Рис. 4.** Залежність питомого опору в сполуках інтеркалювання  $\langle \text{Mn} \rangle_n \text{GaSe}$  від кількості лазерних інтеркаляційних імпульсів.

льно розсіюються на хаотично орієнтованих спінах магнетоактивних нанопрошарків. Прикладене зовнішнє магнетне поле орієнтує спіни паралельно, в результаті чого різко падає розсіювання, що візуалізує перехід від схеми рис. 3, б до 3, а.

3. Поведінку  $\rho(0)$  і  $\delta_H$  як функцій числа інтеркаляційних імпульсів для  $n \geq 3$  можна пояснити, якщо допустити, що за цих умов розсіювання носіїв струму практично не змінюється з ростом кількості впровадженого мангану. Тоді поведінку  $\delta_H(n)$  слід пов'язувати з по черговими переходами від магнетної локалізації носіїв струму до магнетної делокалізації, ініційованих Зеемановим ефектом за рахунок вищезазначеного перерозподілу енергетичних рівнів. Іншими словами, монотонний спад  $\rho(0)$  при  $n \geq 2$  на фоні знакозмінної поведінки  $\delta_H$  може бути зумовлений ймовірністю формування однодомної структури з когерентними перемагнетованими магнетоактивними прошарками згідно умови Кондорського і моделі Стонера–Вольфарта [15, 16]. Однак, для остаточного висновку про магнетний стан Mn в структурі GaSe необхідні подальші дослідження.

Певна кореляція вищенаведеного з експериментальними даними простежується на Найквістових діаграмах. Для неінтеркальованого селеніду галію функціональна залежність:  $\text{Im}(Z) = f\{\text{Re}(Z)\}$  ( $Z$  — комплексний імпеданс) має вигляд одного півкола, що вказує на механізм провідності поперек шарів за участю носіїв заряду з околу рівня Фермі. Тоді трансформацію Найквістових діаграм до дводугового вигляду, зображеного на рис. 5 (криві 2, 3) найбільш ймовірно пов'язати з появою додаткового бар'єру для перенесення носіїв заряду після інтеркаляції. При високих ступенях «гостьового» навантаження відношення ємності локалізованих станів до делокалізованих значно спадає, що і проявляється у зменшенні дуги на Найквістових

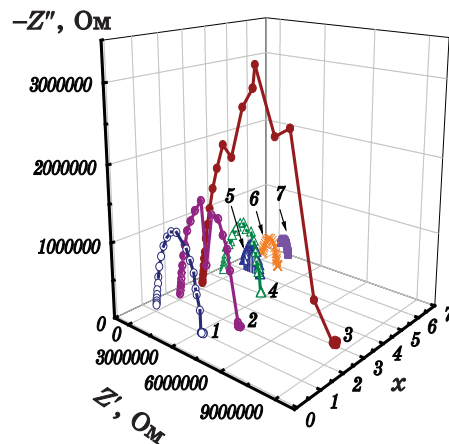


Рис. 5. Найквістові діаграми для GaSe, лазерно-інтеркальованого Mn (1 — вихідний матеріал, 2, 3, 4, 5, 6, 7 — послідовність лазерних інтеркаляцій).

діаграмах.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Лазерно-інтеркаляційним способом сформовано структури  $\langle \text{Mn}_n \rangle \text{GaSe}$ , для яких гігантський магнеторезистивний ефект значно перевищує при кімнатній температурі і магнетнім полі напруженістю 0,5 кЕ відповідну величину для відомих матеріалів та структур.

2. Гігантський магнеторезистивний ефект, який виникає після інтеркаляції, за величиною і знаком залежить від кількості втіленого мангану.

3. Механізм виникнення ГМРЕ в одержаних структурах несуперечливо можна пояснити Зеємановою локалізацією (делокалізацією) носіїв струму з  $\delta$ -околу рівня Фермі, з інтеркаляційно-модифікованою енергетичною топологією.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. А. Никитин, *Соросовский образовательный журнал*, **8**, № 2: 92 (2004).
2. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**: 2472 (1988).
3. А. А. Берзин, А. І. Морозов, А. С. Сигов, *Физика твердого тела*, **47**, вып. 11: 2009 (2005).
4. A. M. Berkowitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 37454 (1992).
5. M. J. Carey et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**: 2925 (1992).
6. J. Q. Xiao, J. S. Jang and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 3749 (1992).
7. Р. В. Демин, М. И. Королева, А. З. Муминов, Я. М. Муковский, *Физика*

- твердого тела*, **48**, вып. 2: 305 (2006).
8. T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramsres, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, No. 25: 257201-1 (2004).
  9. Б. П. Захарченя, В. Л. Коренев, *Успехи физ. наук*, **175**, № 6: 629 (2005).
  10. І. І. Григорчак, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 1: 7 (2001).
  11. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (Москва: Техносфера: 2004).
  12. І. І. Григорчак, І. М. Будзуляк, З. Д. Ковалюк, *Спосіб інтеркалювання/І*: Патент № 53699 С2. Україна, МПК<sup>7</sup> С01В 19/0. (Україна ) (Заявлено 26.10.1999. Опубл. 15.05.2001) (Бюл.: № 4: 2) (2001).
  13. А. Н. Титов, А. В. Долгошеин, *Фізика твердого тела*, **42**, № 3: 425 (2000).
  14. С. Г. Титова, А. Н. Титов, *Фізика твердого тела*, **49**, № 1: 60 (2007).
  15. Е. И. Кондорский, *ДАН СССР*, **82**, № 3: (1952).
  16. К. А. Звездин, *Фізика твердого тела*, **42**, № 1: (2000).