

## БОЛЬШОЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Н.И.Солин, С.В.Наумов

Институт физики металлов Уральского отделения РАН<sup>1)</sup>  
620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 ноября 2000 г.

Исследован новый источник достижения больших значений магнетосопротивления в магнитном полупроводнике. Механизм магнетосопротивления основан на возникновении объемного заряда, обедненного слоя, контактной разности потенциалов  $U_c$  на границе раздела двух полупроводников с разными уровнями Ферми  $E_n^F$  и  $E_p^f$  и на зависимостях в магнитном полупроводнике  $U_c$ , электросопротивления и размера обедненного слоя от напряженности магнитного поля. Предлагаемая модель экспериментально подтверждена на микроструктуре, состоящей из нанесенного на поверхность объемного монокристалла  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$   $n$ -слоя  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с толщиной до нескольких десятков микрон. В зависимости от параметров микроструктуры в области температуры Кюри обнаружены сильные (до  $\sim 30$  раз) увеличения тока, протекающего через  $n$ -слой, при включении магнитного поля ( $H \sim 15$  кЭ).

PACS: 72.20.Mu, 73.25.+i, 73.40.-c

Выяснение природы магнетосопротивления (MR) в магнитных материалах – в сверхрешетках, в магнитных полупроводниках, в манганитах лантана – является, ввиду практической значимости, одной из актуальных задач современной физики. Наибольшие значения MR (до  $10^{11}\%$ ) обнаружены в магнитных полупроводниках [1, 2]. Известные механизмы MR в магнитных полупроводниках-пересечения примесной зоны и зоны проводимости, магнитных поляронов, ферронов, разделения фаз и др.[1] – качественно объясняют, но не дают ответа на вопрос, как создавать материалы с большими значениями MR. Вследствие этого большие значения MR в магнитных полупроводниках наблюдаются на “случайных” образцах, не известны механизмы их изменения и условия создания таких материалов. Примерно такая же ситуация и в манганитах лантана. Колоссальные значения магнетосопротивления ( $\approx 10^6 - 10^8\%$ ) в манганитах лантана наблюдаются в основном на пленках или сверхрешетках [3]. В совершенных объемных монокристаллических манганитах лантана значения MR не такие высокие и могут быть, по-видимому, поняты в рамках модели двойного обмена с учетом имеющихся в перовскитах каскада структурных, фазовых переходов, зарядового, орбитального упорядочения и других особенностей этих материалов [4]. Вышесказанное объясняет поиск других механизмов магнетосопротивления.

Известно [5], что ненадежность и неясность многих результатов, полученных в первых работах по исследованию классических полупроводников, были связаны с неумением отделять объемные эффекты от эффектов влияния поверхности или границы раздела веществ различной природы и что абсолютное большинство применений полупроводников основано на поверхностных и контактных явлениях. В [6] мы объясняли особенности кинетических явлений и MR поликристаллических манганитов поверхностными контактными явлениями. Полагали, что на поверхности

<sup>1)</sup> e-mail: suhorukov@imp.uran.ru

гранулы имеется слой со свойствами, несколько отличающимися от свойств образца внутри гранулы. Обычно такой слой формируется, например, в ферритах [7] вследствие отсутствия равновесия между атмосферой и образцом при его приготовлении. Природа магнетосопротивления предполагалась основанной на возникновении объемного заряда, контактной разности потенциалов, обедненного (запорного) слоя на границе раздела поверхностный слой - внутреннее зерно гранулы и на зависимости контактной разности потенциалов от напряженности магнитного поля. На основании исследований на постоянном токе и на сверхвысоких частотах электро- и магнетосопротивления манганитов от температуры и напряженности электрического поля (пробоя) мы оценили [6] толщину неоднородного поверхностного слоя ( $\approx 10^{-5}$  см) и высоту потенциального барьера ( $U_c \approx 0.05$  эВ) поверхностный слой - внутреннее зерно гранул. В данной работе в подтверждение этих предположений приводятся модель и экспериментальное доказательство влияния неоднородных состояний ("разделения фаз"), поверхностных и контактных явлений на MR в магнитных полупроводниках.

**Интерфейсная модель колоссального магнетосопротивления.** На поверхность слабо проводящего магнитного полупроводника с толщиной  $t_p$  помещается тонкая хорошо проводящая пленка магнитного полупроводника с толщиной  $t_n$  (рис.1) со значениями уровней Ферми  $E_p^F$  и  $E_n^F$ . В предельном случае - это полупроводни-

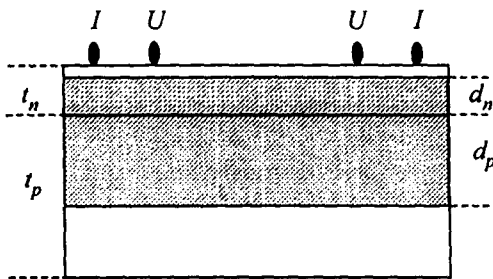


Рис.1 Схема контактной структуры из  $n$ - и  $p$ -полупроводников:  $t_n$ ,  $t_p$  - толщины пленок,  $d_n$  и  $d_p$  - толщины объемных зарядов  $n$ - и  $p$ -полупроводников;  $I$  и  $U$  - измерительные токовые и потенциальные контакты

ки  $p$ - и  $n$ -типа. Установление равновесия между полупроводниками [5] происходит путем диффузии электронов из  $n$ -области в  $p$ -область, а дырок - в  $n$ -область. При приведении в контакт этих пленок на границе раздела образуется объемный заряд и возникает контактная разность потенциалов  $U_c = E_n^F - E_p^F$ , определяемая разностью уровней Ферми  $p$ - и  $n$ -пленок. Число электронов, которое должно перейти из  $n$ - в  $p$ -область при контакте полупроводников на расстоянии  $d$ , можно оценить величиной [5]

$$n_d = U_c \epsilon_0 / e d. \quad (1)$$

При непосредственном контакте полупроводников на расстоянии межатомного расстояния  $d = 5 \cdot 10^{-8}$  см, число диффундирующих электронов при значениях диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 = 10$  и  $U_c = 0.2$  эВ равно  $n_d \approx 2 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . В атомном слое полупроводника с концентрацией примесей  $N = 10^{15}$  см $^{-3}$  содержится  $n_s = (10^{21})^{2/3} \approx 10^{10}$  см $^{-2}$  электронов. И граничные слои  $d_n$  и  $d_p$  полупроводников (до 1000 атомных слоев) оказываются обедненными электронами. Слой значительной толщины  $d_L = d_n + d_p$  (до десятков микрон в зависимости от параметров полупроводника) становится непроводящим из-за уменьшения концентрации носителей в запорном слое на величину порядка  $\exp(U_c/T)$ . Например, при  $U_c = 0.2$  эВ и температуре  $T = 100$  К концентрация носителей заряда в запорном слое должна уменьшиться более чем в  $10^9$  раз.

При приведении в контакт этих пленок электросопротивление  $n$ -слоя увеличится (или вернее: протекающий через  $n$ -слой ток уменьшится) вследствие (рис.1):

1) уменьшения объема проводящего слоя, если толщина пленки  $\tau_n$  сравнима с толщиной слоя объемного заряда  $d_n$ ,  $\tau_n \geq d_n$ ;

2) уменьшения концентрации носителей заряда в запирающем слое при  $\tau_n < d_n$ .

Особенностью магнитных полупроводников являются сильные изменения зонной структуры, соответственно  $E^F$  и  $U_c$ , от напряженности магнитного поля. Наибольшие изменения края поглощения ("красный сдвиг") в магнитном поле наблюдаются вблизи температуры Кюри  $T_C$  и составляют в ферромагнитных полупроводниках типа  $\text{EuO}$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  величины порядка  $dU/dH = 5 - 10 \text{ мЭВ/кЭ}$  [8]. В магнитном поле контактная разность потенциалов уменьшается, приводя к отрицательному магнитосопротивлению. И даже в сравнительно невысоких магнитных полях  $\sim 10 \text{ кЭ}$  запирающий слой может стать антизапирающим,  $U_c = 0$ , и электросопротивление  $n$ -пленки резко уменьшится, принимая свое почти начальное значение.

**Эксперимент.** Для проверки предлагаемой модели мы создали на поверхности монокристалла  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$   $p$ -типа слой  $n$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  примерно одинаковой толщины, но с разной концентрацией электронов. Известно [9-11], что электропроводность специально не легированных кристаллов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  обусловлена вакансиями по ртути и селену. В неотожженном (as grown) кристалле обычно наблюдается  $p$ -тип проводимости. Отжигом в парах ртути можно изменять как электропроводность, так и тип носителей заряда [9-11].

Из крупного монокристалла, изготовленного методом газового переноса по технологии, описанной в [12], были вырезаны и отполированы параллелепипеды с размерами  $\sim (3.5 - 4) \times (0.6 - 0.75) \times (0.6 - 0.75) \text{ мм}$ . Образцы дополнительно отжигались в запаянных ампулах при избыточном давлении паров ртути (от 0.5 до 10 атм) при фиксированной температуре 500 С в течение 30 мин, после чего они охлаждались при комнатной температуре. При этих условиях изменение вакансий ртути будет происходить примерно на одинаковой эффективной толщине. Известно, что в случае диффузионных процессов  $p - n$  переход не резкий и изменение концентрации примесей в переходе происходит плавно. Из наших дополнительных исследований следует, что в указанных условиях существенная диффузия ртути происходила на глубину около  $l_d \approx 30 - 80 \text{ мкм}$ .

Измерения среднего значения электросопротивления  $\rho$  и магнитосопротивления  $\text{MR}_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$  проведены стандартным 4-контактным методом. Индиевые контакты были нанесены ультразвуковым паяльником на поверхность отожженного в ртути слоя (рис.1).

Видно (0, рис. 2), что в однородном неотожженном монокристалле  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  электросопротивление монотонно возрастает с понижением температуры (энергия активации  $\Delta E \approx 0.2 \text{ эВ}$  при  $T \gg T_C$ ), магнетосопротивление положительно в парамагнитной области, меняет знак немного выше температуры Кюри  $T_C = 107 \text{ К}$ , значение  $\text{MR}_H$  мало и монотонно возрастает с понижением температуры до максимальных значений  $\text{MR}_H = -0.15$  при 77 К в поле  $H = 15 \text{ кЭ}$  (0, правая ось рис.3). Результаты типичны для  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , природа электросопротивления изучена и в основном понятна (см. [13]).

Все отожженные образцы ниже  $T_C \approx 107 - 117 \text{ К}$  имеют металлический характер электропроводности, что свидетельствует об электронном типе проводимости

поверхностного слоя [10, 11]. Максимальное уменьшение электросопротивления в 27 раз ( $MR_H \approx -27$ ) мы наблюдали в образце, отожженном при 1 атм ртути. Значение  $MR_H$  уменьшается как при уменьшении (0.5 атм), так и при увеличении давления паров (2 атм) ртути от этой величины. При удалении (отшлифовке) поверхностного слоя примерно на 100 мкм образца, отожженного при 2 атм, значения  $MR_H$  и электросопротивление его изменились почти до значений неотожженного образца, (кривые 2, 2-а и 0, рис. 2 и 3). А небольшие различия в  $\rho$  и  $MR_H$  могут объясняться диффузией некоторого количества ртути и во внутренние слои образца.

Значения электросопротивления неоднородного образца  $HgCr_2Se_4$ , отожженного при 10 атм ртути (10, рис.2) и однородного образца  $HgCr_2Se_4$ , отожженного при 8 атм

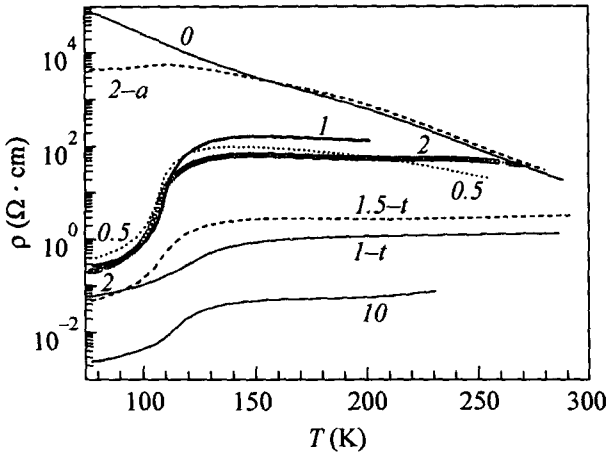


Рис.2. Температурные зависимости среднего значения электросопротивления образцов  $HgCr_2Se_4$ , отожженных при различных давлениях паров ртути. Цифры около кривых – значения давления паров ртути в атм, буквы при цифрах: а – поверхностный слой удален, t – толщина образца тонкая – 0.2–0.35 мм

(1, рис.3 [10]) малы ( $\sim 10^{-3}$  Ом·см) и отличаются друг от друга незначительно. Вследствие малого значения  $\rho$  (высокой концентрации носителей заряда в  $n$ -слое [10]) электроны только из небольшой части  $n$ -слоя переходят в  $p$ -слой, объем проводящей пленки из-за контактных явлений меняется незначительно и, соответственно,  $MR_H$  мало.

Отметим также обнаруженное в [10] большое значение  $MR_H$  образца  $HgCr_2Se_4$ , отожженного при 1 атм ртути. В связи с этим можно было бы предположить, что полученные результаты по электро- и магнетосопротивлению не связаны с неоднородностью образца, а обусловлены неизвестными причинами, например, концентрационными особенностями механизмов электропроводности  $HgCr_2Se_4$ . С этой целью мы провели отжиг на более тонких образцах: 0.2 мм – при 1 атм ртути, 0.35 мм – при 1.5 атм ртути (кривые 1-t и 1,5-t на рис.2 и 3). Видно (кривые 1,5-t и 1-t рис.2 и 3), что на более тонких образцах значения  $MR_H$  существенно уменьшились по сравнению с  $MR_H$  на толстых ( $t = 0.6 - 0.75$  мм) образцах, причем в образце 1-t и  $MR_H$  и электросопротивление меньше, чем в образце 1,5-t. Эти результаты показывают, что в условиях нашего эксперимента глубина диффузии ртути и толщина объемного заряда  $p$ - $HgCr_2Se_4$ , по-видимому, примерно одинаковы:  $l_d \approx d_p \approx 30 - 100$  мкм.

Нами получены также прямые доказательства влияния поверхностных явлений на электро- и магнетосопротивление и на неотожженных образцах  $HgCr_2Se_4$ . Электросопротивление и  $MR_H$ , измеренные нами на естественных гранях монокристаллов  $HgCr_2Se_4$ , намного выше, чем на срезах. На одном из таких образцов мы обнару-

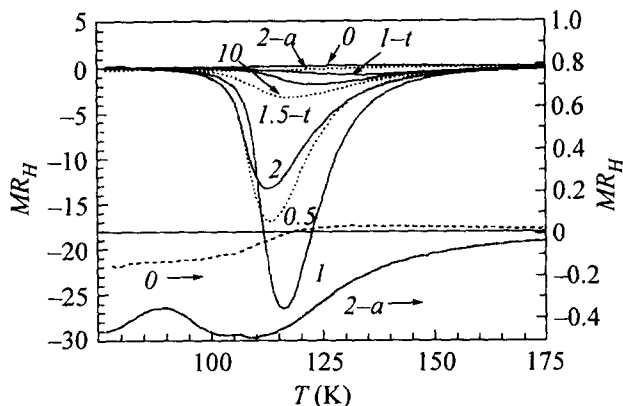


Рис.3. Температурные зависимости магнетосопротивления  $MR_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)$  в магнитном поле 15 кЭ образцов  $HgCr_2Se_4$ , отожженных при различных давлениях паров ртути. На правой оси в увеличенном масштабе приведены  $MR_H$  для двух образцов  $HgCr_2Se_4$ . Обозначения те же, что и на рис.2

жили  $MR_H = -350\%$  в магнитном поле 15 кЭ вблизи  $T_C$ . При удалении поверхности естественной грани примерно на 30–50 мкм значение  $MR_H$  уменьшается с 350% до 10–20%. Результаты, полагаем, объясняются тем, что согласно технологии выращивания монокристаллов  $HgCr_2Se_4$  [12, 14] в ампуле содержится некоторое избыточное количество паров ртути. После выключения печи и при медленном остывании образца происходит своеобразный отжиг в парах ртути и формирование неоднородного поверхностного слоя.

Эти данные неопровержимо свидетельствуют о поверхностном характере природы магнетосопротивления в  $HgCr_2Se_4$ . Полагаем, что достигнутое значение  $d(MR_H)/dH = 0.2\%/Э$  является неоптимальным, и что понимание природы явления и развитие технологии позволят увеличить его по крайней мере на 1–2 порядка.

В заключение заметим, что в манганитах лантана ситуация с MR примерно такая же, как и в магнитных полупроводниках [1]. Поэтому полагаем, что эти выводы могут быть применимы и к манганитам лантана, так как в них также обнаружены некоторые свидетельства о зависимости зонной структуры от магнитного упорядочения [15]. По-видимому, также можно ожидать, что в некоторых халькогенидах европия и в хромхалькогенидных шпинелях (например, в  $EuO$ ,  $EuSe$ ,  $CdCr_2Se_4$ ) гигантские значения магнетосопротивления, аналогичные обнаруженным в этих соединениях [2], могут быть получены и за счет поверхностной неоднородности этих магнитных полупроводников, так как в них, кроме эффекта красного смещения, при изменении вакансий происходят переходы типа диэлектрик – металл [16].

Таким образом, наличие неоднородных состояний (разделение фаз [1]) и связанные с ними контактные явления (возникновение контактной разности потенциалов и обедненного слоя на границе раздела неоднородностей, экспоненциальная зависимость концентрации носителей заряда в обедненном слое от контактной разности потенциалов  $U_c$ , изменения  $U_c$  и размеров обедненного слоя от напряженности магнитного поля) могут быть источником высоких значений магнетосопротивления.

Работа поддержана Российской федеральной программой “Поверхностные атомные структуры” (проект # 2.4.99) и INTAS # 97-OPEN-30253.

1. Э.Л.Нараев, УФН 165, 529(1995); УФН 166, 833 (1996); ФТТ 40, 2069 (1998).
2. S.von Molnar and S.Methfessel, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967); Y.Shapira, S.Foner, and T.B.Reed, Phys. Rev. B8, 2299 (1973); Y.Shapira, S.Foner, N.F.Oliveira et al., Phys. Rev. B10, 4765 (1974);

- К.П.Белов, Л.И.Королева, Л.Н.Товмасын, ЖЭТФ **73**, 2309 (1977); Н.И.Солин, Н.М.Чеботаев, ФТТ **39**, 848(1997).
3. S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack et al., Science **264**, 413(1994); I.Panagiotopoulos, C.Christiedes, D.Niarchos et al., J. Appl. Phys. **87**, 3926 (2000).
  4. В.М.Локтев, Ю.Г.Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
  5. Р.Смит, *Полупроводники*, М.: ИЛ, 1962. (R.A.Smit, *Semiconductors*, Cambridge at the University Press, 1959).
  6. Н.И.Солин, С.В.Наумов, А.А.Самохвалов, ФТТ **40**, 1881 (1998); ФТТ **42**, 899 (2000).
  7. Я.Смит, Х.Вейн, *Ферриты*, М.: ИЛ, 1962 (J.Smit and H.P.J.Wijn, *Ferrites*, Eindhoven, the Netherlands, Philips Technical Library, 1959).
  8. G.Busch and P.Wachter, Phys. Condens. Mater. **5**, 232 (1966); T.Arai et al., J. Phys. Soc. Japan **34**, 66 (1973).
  9. В.Г.Веселаго, К.М.Голант, И.С.Ковалева и др., ЖЭТФ **87**, 1857 (1984).
  10. L.Goldstein, P.Gibart, and A.Selmi, J. Appl. Phys. **49**, 1474 (1978).
  11. A.Selmi, A.Mauger, and M.Heritier, J. Magn. Magn. Mater. **66**, 295 (1987).
  12. Н.М.Чеботаев, М.И.Симонова, Т.И.Арбузова и др., Известия АН СССР. Неорганические материалы **21**, 1468 (1985).
  13. M.I.Auslender and N.G.Bebenin, Sol. State Commun. **69**, 761 (1989); V.A.Kostylev, B.A.Gizhevskii, A.A.Samokhvalov et al., Phys. Stat. Sol. (b) **158**, 307 (1990); В.А.Костылев, Б.А.Гижевский, А.А.Самохвалов и др. ФТТ **32**, 38 (1990).
  14. P.Gibart, J. Cryst. Growth **43**, 21 (1978).
  15. Y.Okimoto et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 109 (1995); Р.В.Демин, Л.И.Королева, А.М.Балбашов, Письма в ЖЭТФ **70**, 303 (1999).
  16. Э.Л.Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.