

## Магниторезистивные свойства наноструктурированных магнитных металлов, манганитов и магнитных полупроводников

© Н.И. Солин,<sup>1</sup> Л.Н. Ромашев,<sup>1</sup> С.В. Наумов,<sup>1</sup> А.А. Саранин,<sup>2</sup> А.В. Зотов,<sup>2</sup>  
Д.А. Олянич,<sup>2</sup> В.Г. Котляр,<sup>2</sup> О.А. Утас<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,  
690041 Владивосток, Россия  
e-mail: solin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 23 октября 2014 г. В окончательной редакции 24 февраля 2015 г.)

Рассмотрены способы управления магниторезистивными параметрами магнитных металлических сверхрешеток, манганитов и магнитных полупроводников. Уменьшая толщину ферромагнитных слоев в сверхрешетках (например, слоев Fe в сверхрешетках Fe/Cr), можно формировать суперпарамагнитные кластерно-слоистые наноструктуры, магнитосопротивление которых слабо зависит от направления внешнего магнитного поля, что для практических приложений такого типа материалов весьма существенно. Создавая вакансии Mn и дополнительно отжигая манганиты лантана в атмосфере кислорода, можно увеличить их магнитосопротивление более чем в  $10^4$  раз. Изменяя толщину  $p-n$ -перехода в структуре из ферромагнитных полупроводников можно увеличить их магнитосопротивление на 2–3 порядка.

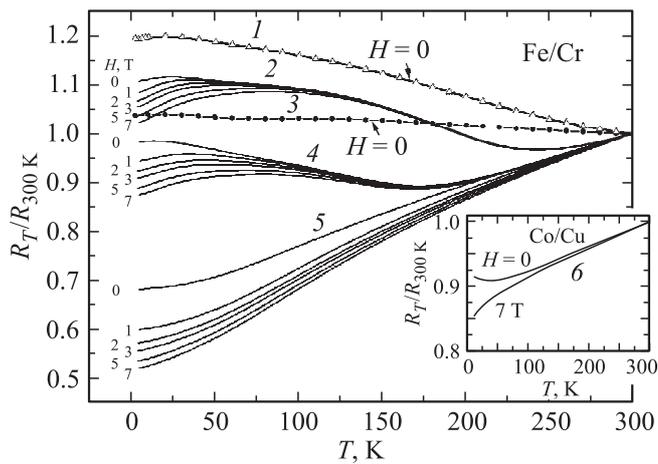
### Введение

В настоящее время наиболее перспективными магниторезистивными материалами являются магнитные сверхрешетки с гигантским магниторезистивным (GMR) эффектом, манганиты с колоссальным магнитосопротивлением и ферромагнитные полупроводники (FMSC) с огромными величинами магнитосопротивления (MR). В сверхрешетках, состоящих из чередующихся нанотолщинных слоев ферромагнитного и „немагнитного“ металлов (например, сверхрешетки Fe/Cr, Co/Cu) GMR-эффект обусловлен изменением обменного взаимодействия между соседними ферромагнитными слоями при наложении магнитного поля. При этом электро-сопротивление магнитных сверхрешеток может уменьшиться при комнатной температуре на десятки процентов [1–3]. В манганитах MR обусловлено фазовым расслоением [4], в FMSC-обменным расщеплением зоны проводимости [5]. В манганитах электро-сопротивление может изменяться под влиянием магнитного поля до  $10^5$ – $10^7\%$ . Наибольшие значения MR (до  $10^{11}\%$ ) обнаружены в FMSC при низких температурах [4,6]. Однако известные трактовки механизмов MR качественно объясняют, но не дают ответа на вопрос, как создавать материалы с большими значениями MR. Понимание природы MR позволяет ставить задачу целенаправленного создания этих материалов с необходимыми параметрами. Многочисленные экспериментальные исследования, выполненные к настоящему времени на перечисленных разновидностях магнитных материалов, показали возможность существенного управления их магниторезистивными характеристиками путем изменения структурных параметров. Ниже обсуждаются полученные авторами результаты в данном направлении.

Измерения электро-сопротивления проведены 4-контактным методом в магнитном поле до 9 Т в интервале температур 5–300 К. Контакты приготовлены из In с помощью ультразвукового паяльника. Магнитные и электрические исследования проведены на установке PPMS и на магнитометре MPMS-5XL SQUID в Центре магнитных исследований ИФМ УрО РАН.

### Кластерно-слоистые наноструктуры с Кондо-подобным поведением электро-сопротивления

Среди искусственно получаемых металлических мультислойных наноструктур, обладающих GMR-эффектом, особое внимание привлекают к себе своими уникальными магнитотранспортными свойствами кластерно-слоистые наноструктуры [7,8]. По технологии получения это фактически такие же магнитные сверхрешетки, состоящие из чередующихся слоев ферромагнитного (например, Fe или Co) и „немагнитного“ (например, Cr или Cu) металлов, но имеющие принципиальное отличие, заключающееся в том, что рост слоев ферромагнитного металла приостанавливается в них на начальных стадиях, а именно — до того, как слои сформировались бы сплошными. Такие незаполненные слои, состоящие из хаотически расположенных магнитных островков (кластеров), обеспечивают наноструктурам, как было показано нами ранее на сверхрешетках Fe/Cr, Кондо-подобное поведение электро-сопротивления, суперпарамагнитные свойства и состояние спинового стекла при низких температурах [8,9]. Наличие суперпарамагнитных свойств обеспечивает наноструктурам линейный характер зависимости магнитосопротивления от напря-



**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления сверхрешеток Fe/Cr и Co/Cu с ультратонкими (кластерными) слоями Fe (образцы 1–5) и Co (образец 6), измеренные в постоянных магнитных полях различной напряженности: 1 — MgO/Cr(80Å)/[Fe(0.6Å)/Cr(10Å)]<sub>60</sub>, 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(70Å)/[Fe(0.8Å)/Cr(10.5Å)]<sub>30</sub>, 3 — MgO/Cr(80Å)/[Fe(0.3Å)/Cr(10Å)]<sub>60</sub>, 4 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(70Å)/[Fe(1.2Å)/Cr(10.5Å)]<sub>30</sub>, 5 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(70Å)/[Fe(2.1Å)/Cr(10.5Å)]<sub>30</sub>, 6 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr(80Å)/[Co(0.6Å)/Cu(9.6Å)]<sub>30</sub>. В формулах образцов указаны номинальные толщины слоев, определенные по скорости и времени формирования слоев.

женности магнитного поля, а Кондо-подобное поведение электросопротивления приводит к существенному увеличению магнитосопротивления наноструктур в области азотных и гелиевых температур.

В настоящей работе наряду с исследованиями магнитотранспортных свойств кластерно-слоистых наноструктур Fe/Cr, полученных на монокристаллических подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сверхвысоком вакууме на установке молекулярно-лучевой эпитаксии „Катунь-С“, исследованы сверхрешетки Co/Cu с ультратонкими (кластерными) слоями Co, приготовленные на магнетронной установке MRS-4000-C6 (ULVAC). Исследования показали, что у кластерно-слоистых наноструктур Co/Cu Кондо-подобные эффекты выражены гораздо слабее, чем у наноструктур Fe/Cr. Это хорошо видно на рис. 1, где приведены температурные зависимости электросопротивления образцов кластерно-слоистых наноструктур Fe/Cr (образцы № 1–5) и Co/Cu (образец № 6). Видно, что электросопротивление сверхрешеток Fe/Cr с номинальной толщиной слоев Fe менее 2 Å с понижением температуры вначале уменьшается, а затем, начиная с некоторой температуры, возрастает. Наложение магнитного поля приводит к уменьшению электросопротивления, что наиболее проявляется в области низких температур. На вставке рис. 1 приведены температурные зависимости электросопротивления наноструктуры Co/Cu (образец № 6), имеющей номинальную толщину слоев Co 0.6 Å. Видно, что возрастание электросопротивления в данной кластерно-слоистой наноструктуре

сравнительно небольшое, оно наблюдается лишь при гелиевых температурах и исчезает при наложении магнитного поля.

Исследования магнитных свойств сверхрешеток Fe/Cr и Co/Cu показали, что с уменьшением толщины слоев Fe и Co и при переходе их от сплошного состояния к кластерному происходит магнитный переход от ферромагнитного состояния к суперпарамагнитному. Причем наноструктуры с ультратонкими слоями Fe — с номинальной толщиной менее 2 Å — проявляют свойства, характерные для идеальных суперпарамагнетиков, т.е. у них отсутствует магнитный гистерезис, величина намагниченности не зависит от направления магнитного поля, а кривые намагничивания идеально совпадают с функцией Ланжевена и при этом выполняется принцип суперпозиции изотерм намагниченности, измеренных при различных температурах.

Исследования показали, что наблюдаемое Кондо-подобное поведение электросопротивления у кластерно-слоистых наноструктур обусловлено их специфической магнитной (суперпарамагнитной) структурой. Изменяя эту структуру с помощью магнитного поля, а также путем изменения толщины слоев, т.е. концентрации и размеров ферромагнитных кластеров, можно увеличить существенно гигантский магниторезистивный эффект при азотных и гелиевых температурах.

Следует отметить, что большую роль при формировании планарных наноструктур играет рельеф (морфология) поверхности подложек. Известно, что основные свойства поверхности подложек могут быть изменены (иногда существенно) созданием на ней субмонослойных поверхностных реконструкций. В ряде случаев такая модификация поверхности приводит к изменению режимов эпитаксиального роста на ней металлических слоев и как следствие к формированию наноструктур, которые на обычной поверхности подложки не наблюдаются [10].

Суперпарамагнитные кластерно-слоистые наноструктуры с GMR-эффектом, несомненно, представляют интерес как для дальнейших научных исследований, так и для разработки на их основе магнитных устройств, например широкодиапазонных сенсоров магнитного поля, работающих в низкотемпературных условиях.

## Нанокластерные манганиты лантана с дефицитом марганца

В настоящее время природа электросопротивления и магнитосопротивления в манганитах лантана в основных чертах выяснена и объясняется в модели фазового расслоения [4,11–13]. Исходное соединение LaMnO<sub>3</sub> является антиферромагнитным полупроводником и магниторезистивными свойствами не обладает. Замещение трехвалентного La<sup>+3</sup> в La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> на двухвалентный ион (акцептор A≡Ca, Sr, Ba) приводит к возникновению носителей тока. При замещении одной трети ионов La<sup>+3</sup> ионами двухвалентных металлов манганит становится

ферромагнитным металлом с колоссальным магнито-сопротивлением в области температуры Кюри ( $T_C$ ). Носители тока в легированных манганитах лантана не являются свободными. Они захватываются ближайшим ионом  $Mn^{+3}$ , образуя  $Mn^{+4}$ . Так как все 8 ионов  $Mn^{+3}$  ближайшего окружения к акцептору эквивалентны, то состояние электрона „размазано“ между ними, и вокруг акцептора возникает магнитный полярон — элементарная ячейка кластера размером  $2R_{pol} = \sqrt{3}a \approx 0.7$  nm, где  $a \approx 0.4$  nm — параметр решетки. Электрон локализован в потенциальной яме кулоновской блокады

$$E_C \approx e^2 / (2\varepsilon'_p R_{pol}), \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\varepsilon'_p$  — диэлектрическая проницаемость. При значениях  $\varepsilon'_p = 12$  и  $2R_{pol} = 0.7$  nm значение  $E_C \approx 150$  meV  $\approx 2 \cdot 10^3$  K во много раз превышает комнатную температуру. Проводимость обусловлена туннелированием (прыжками) носителей между поляронами, в парамагнитной области температур имеет полупроводниковый характер и может описываться выражением, применяемым в гранулярных металлах [14]:

$$\rho \sim \exp(E_C/k_B T) \exp(-2\chi s), \quad (2)$$

где  $\chi$  — параметр туннелирования,  $s$  — расстояние между поляронами (кластерами). 1-й член в выражении (2) связан с преодолением энергии кулоновской блокады, а 2-й член определяет перекрытие волновых функций поляронов и увеличивается при  $s \rightarrow 0$ . В определенном смысле фазово-расслоенные среды (манганиты) являются аналогом гранулярных композитов, в которых металлические частицы (Fe, Co) размерами 20–50 Å внедрены в диэлектрик ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ). Изменениями размеров полярона с концентрацией легирующих элементов, с температурой и магнитным полем (образованием более крупных островков — кластеров) из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений решетки объясняется многообразие свойств манганитов [11–13].

Понимание природы MR манганитов позволяет ставить задачу целенаправленного создания материалов с высокими значениями MR в широкой области температур. Из рассмотренной выше качественной модели MR в манганитах следует, что для этого необходимо, чтобы концентрация акцепторов была близка к порогу протекания, но при этом размеры кластеров не (или слабо) увеличивались при понижении температуры, чтобы образец оставался в диэлектрическом состоянии и не переходил в проводящее состояние. Именно в таких соединениях электросопротивление уменьшается в магнитном поле на 3–5 порядков. Для этого обычно образец переводят в неупорядоченное (типа спин-стеклоное) состояние [13,15].

Предложен способ достижения высоких значений MR в широкой области температур и приготовлены материалы с высокой чувствительностью к магнитному полю — электросопротивление уменьшается более чем в  $10^4$ – $10^5$  раз в магнитном поле. Поставленная задача

Температура Кюри  $T_C$ , избыток кислорода  $\delta$  и концентрация ионов  $Mn^{+4}$  исследованных образцов

Образец	$T_C$ , К	$\delta$	$x_{Mn^{+4}}$ , %
$La_{0.95}Ca_{0.05}MnO_3$	126–128	$\approx 0$	5
$La_{0.95}Ca_{0.05}Mn_{0.97}O_3$	125	$\approx 0$	14
$La_{0.95}Ca_{0.05}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	92	0.046	23.2
$La_{0.90}Ca_{0.10}MnO_3$	146–151	$\approx 0$	10
$La_{0.90}Ca_{0.10}Mn_{0.97}O_3$	150	$\approx 0$	19
$La_{0.90}Ca_{0.10}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	87	0.037	26.4
$La_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$	178–183	$\approx 0$	15
$La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_3$	161	$\approx 0$	24
$La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$	86	0.017	27.3

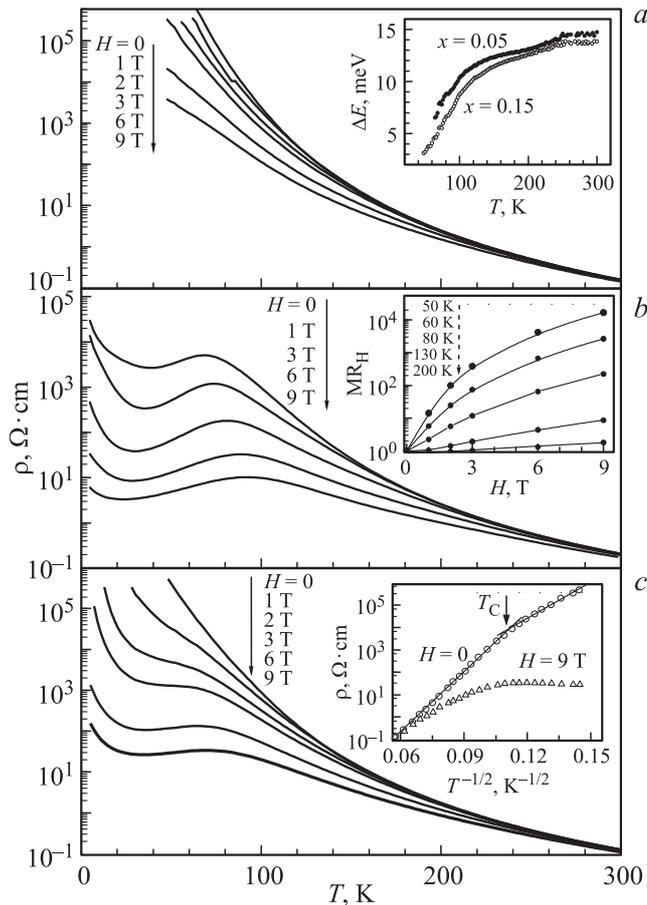
достигалась формированием неоднородного образца за счет создания дефектов как в подсистеме лантана, так и марганца, и в подсистеме кислорода — дополнительным отжигом в атмосфере кислорода и последующим процессом закалки [16]. Для достижения высоких значений MR концентрация  $Mn^{+4}$ , определяемая концентрациями акцепторов и вакансиями Mn, выбирается близкой к порогу протекания. Манганит переводился в неупорядоченное состояние отжигом в атмосфере кислорода и последующей закалкой. Способ испытан на манганите лантана, легированного кальцием. Поликристаллические образцы  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_3$  ( $x = 0.05$ – $0.15$ ,  $z = 0$ – $0.03$ ) были синтезированы методом твердофазной реакции из порошков  $La_2O_3$ ,  $Mn_2O_4$  и  $CaO$  [17].

Большинство работ в манганитах связано с исследованиями влияния замещений в редкоземельной подрешетке, где трехвалентный редкоземельный ион  $R^{+3}$  замещен металлом иной валентности. Предлагается создавать высокие значения MR за счет дефицита Mn в слабелегированных манганитах лантана. Каждая вакансия Mn в  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_3$  создает 3 иона  $Mn^{+4}$  и возникают носители тока ( $Mn^{+4}$ ) с концентрацией  $x_{Mn^{+4}} = x + 3z$ . Хотя дефицит Mn в  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_3$  является источником возникновения дополнительных ионов  $Mn^{+4}$ , он не приводит к усилению двойного обмена. Дефицит 3% Mn незначительно изменяет  $T_C$  образцов с  $x = 0.05$ – $0.10$ ,  $T_C$  заметно уменьшается для  $x = 0.15$  (см. таблицу). Отсутствие Mn разрывает цепь  $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$  переноса носителей и способствует зарождению кластеров вблизи вакансии Mn. Вакансии Mn незначительно изменяют цепь перескока электрона  $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$  и энергию двойного обмена. Вследствие этого  $T_C$  слабо уменьшается при увеличении концентрации  $Mn^{+4}$ . Как показали наши исследования, эти материалы не обладают высокими магниторезистивными свойствами, в них наблюдаются обычные, характерные для манганитов лантана изменения значений MR вблизи  $T_C$ .

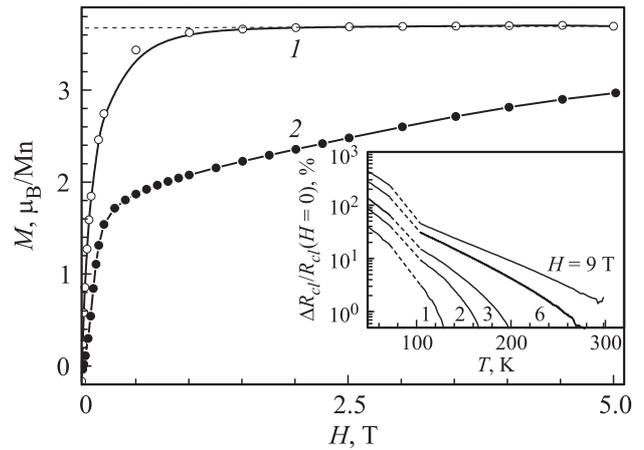
Отжиг образцов  $La_{1-x}Ca_xMn_{1-z}O_{3+\delta}$  в кислороде приводит к значительным изменениям их магнитных (см. таблицу) и электрических свойств (рис. 2). Отжиг в кислороде создает избыток кислорода  $\delta$ , увеличива-

ет соотношение  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  выше порога протекания  $x_{thr} \sim 0.22$  (см. таблицу). Дополнительные носители заряда, локализованные на ионе  $Mn^{3+}$ , образуют  $Mn^{4+}$  с концентрацией  $x_{Mn^{4+}} = x + 3z + 2\delta$ . Однако образцы не переходят в металлическое состояние, они остаются полупроводниками с высокой чувствительностью к магнитному полю — электросопротивление уменьшается (а магнитосопротивление увеличивается) в магнитном поле более чем в  $10^4$  раз (рис. 2).

Отметим, что образцы после отжига при высоких температурах 800–1000°C необходимо закалять, так как при медленном охлаждении концентрация кислорода в образце становится близкой к стехиометрической,  $\delta \approx 0$ . Скорость диффузии кислорода уменьшается с понижением температуры отжига в кислороде. Мы выбрали температуру отжига  $\sim 650^\circ C$ . В этом случае при простом извлечении образца из печи на воздух и



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления  $La_{0.95}Ca_{0.05}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  (a),  $La_{0.90}Ca_{0.10}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  (b) и  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  (c) при  $H = 0-9$  Т. Вставка на рис. 2, a — температурные зависимости энергии активации электросопротивления  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.97}O_{3+\delta}$  при  $x = 0.05$  и 0.15. Вставка на рис. 2, b — кривые магнитосопротивления  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  при разных температурах. Вставка на рис. 2, c — температурная зависимость электросопротивления  $\lg \rho \sim T^{-1/2}$  при  $H = 0$  и 9 Т для  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$ .



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности неотожженного  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_3$  (1) и отожденного в кислороде  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  (2) образцов.  $T = 2$  К. Вставка — температурные зависимости относительного размера кластеров. Цифры на кривых — магнитное поле в Т.

охлаждения его при комнатной температуре значение  $\delta$  практически не изменяется.

Природа высоких значений MR выяснена из исследований магнитных и магнитно-транспортных свойств образцов [18]. Результаты указывают на сложную магнитную микроскопическую структуру образцов. Намагниченность образца, отоженного в кислороде, значительно меньше намагниченности неотожженного образца и увеличивается с увеличением напряженности магнитного поля (рис. 3). Это означает, что в отоженном образце большая часть носителей локализована в кластерах и исключена из обменного взаимодействия. Образец представляет слабелегированное соединение с вкрапленными в него кластерами. Вследствие этого увеличивается расстояние перескока электрона в цепочке  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , уменьшаются энергия двойного обмена и  $T_C$  на 35–75 К. Образцы с  $x = 0.05-0.15$  становятся магнетиками с близкими значениями  $T_C \approx 86-92$  К (см. таблицу). Размеры кластеров определены из магнитных исследований. Экспериментальные кривые намагничивания описываются функцией Ланжевена, позволяющей оценить размеры суперпарамагнитных кластеров  $R_{cl}$ . Кластеры возникают при высоких температурах,  $T^* \sim 350$  К. Размеры их увеличиваются от 8–10 до 15–20 Å при приближении к  $T_C$  [18].

Температурная зависимость электросопротивления исследованных образцов имеет полупроводниковый характер  $\rho(T) \sim \exp(\Delta E_\rho/kT)$  и может быть описана зависящей от температуры энергией активации  $\Delta E_\rho$  (вставка на рис. 2, a). Изменения  $\Delta E_\rho(T)$  и температурные зависимости электросопротивления образцов объясняются действием в манганитах [19] закона проводимости Эфроса-Шкловского (ES):  $\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$ , где  $T_0 \sim 1/R_{ls}$  — температура активации прыжка,  $R_{ls}$  —

размер локализованных состояний (кластеров). Закон ES характерен для гранулярных композитов, в которых размеры гранул стабильны, а MR обусловлено изменением направления намагниченности гранул в магнитном поле [14]. В манганитах в отличие от гранулярных композитов размеры кластеров увеличиваются в магнитном поле [4]. Увеличение размера кластеров приводит к уменьшению энергии кулоновской блокады  $E_C$  в (2) и к росту MR. Из закона ES нельзя непосредственно определить размеры кластеров. Из него могут быть определены относительные изменения размера кластеров  $\Delta R_{cl}/R_{cl}$  от температуры и магнитного поля из исследований электрических свойств в магнитном поле [20]:

$$\begin{aligned} \Delta R_{cl}/R_{cl}^0 &\equiv [R_{cl}(T, H) - R_{cl}(T, H = 0)]/R_{cl}(T, H = 0) \\ &= 1/[1 - (T/T_0)^{1/2} \ln MR_H]^2 - 1, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $MR_H = \rho(H = 0)/\rho(H)$ .

Электросопротивление образцов растет при понижении температуры (рис. 2). Хотя концентрация  $Mn^{+4}$  превышает порог протекания (см. таблицу), образцы не переходят в металлическое состояние. О близости к порогу протекания свидетельствует пик электросопротивления вблизи  $T_C$  в  $La_{0.9}Ca_{0.1}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  при  $H = 0$ . Закон Эфроса-Шкловского  $\lg \rho \sim T^{-1/2}$  выполняется в парамагнитной области температур от  $T^* \approx 270-300$  К до  $T \approx T_C + 15$  К. В магнитно-упорядоченном состоянии зависимость  $\lg \rho \sim T^{-1/2}$  выполняется примерно на 15 К ниже  $T_C$  (вставка на рис. 2, c). Изменение наклона  $\lg \rho \sim T^{-1/2}$  соответствует увеличению размера кластеров в области  $T_C$ . На вставке рис. 3 показаны температурные зависимости относительного изменения размера кластеров  $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0$  для  $La_{0.85}Ca_{0.15}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$  в магнитном поле 1–9 Т полученные из магнитотранспортных исследований, используя выражение (3). Видно, что относительные размеры кластеров  $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0$  увеличиваются с понижением температуры и при увеличении напряженности магнитного поля. Вследствие экспоненциальной зависимости электросопротивления в (2) от размера кластеров и температуры, четырехкратное увеличение размера кластера приводит к уменьшению электросопротивления в магнитном поле более чем на 4 порядка (рис. 2) при низких температурах. Анализ полевых зависимостей  $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0(H)$  исследованных образцов показывает, что результаты соответствуют теоретическим предсказаниям:  $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0(H) \sim H^2$  в парамагнитной области температур и  $\Delta R_{cl}/R_{cl}^0(H) \sim H$  — в магнитно-упорядоченном состоянии [11,19].

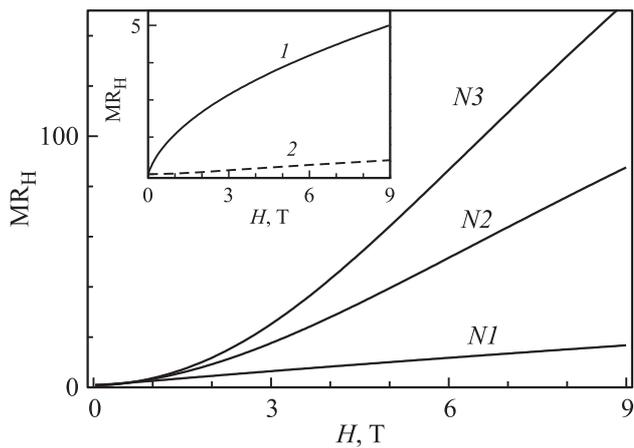
## Магниторезистивные структуры на основе ферромагнитных полупроводников

Ферромагнитные полупроводники (халькогениды европия  $EuO$  и  $EuS$ , хромхалькогенидные шпинели

$ACr_2X_4$ , где  $A = Cd, Hg, Fe, X = S, Se$ ) обладают комплексом электрических свойств, характерным для широкозонных полупроводников (в первую очередь высокими значениями подвижности носителей тока  $\sim 10^3$   $cm^2/Vs$ ) [21]. Их полупроводниковые свойства сочетаются с магнитным упорядочением и малым затуханием спиновых и магнитостатических волн  $\sim 1$  Ое [22]. Другая особенность FMSC, что их зонная структура сильно зависит от напряженности магнитного поля [5,6,23]. Сильная взаимосвязь магнитных и электрических свойств позволяет управлять магнитными свойствами FMSC электрическим полем [24], а магнитным полем — электрическими и оптическими свойствами [6,23]. На основе FMSC могут быть созданы управляемые магнитным и электрическим полями генераторы, модуляторы, аттенуаторы и другие устройства [6].

Большинство применений полупроводников основано на контактных явлениях — на возникновении на границе раздела двух полупроводников контактной разности потенциалов, управляемой электрическим полем [25]. В [26] предложен способ достижения высоких значений MR в структурах на основе FMSC. MR основан на возникновении на границе раздела двух полупроводников с разными уровнями Ферми контактной разности потенциалов, обедненного носителями плохо проводящего тонкого переходного слоя, и на возможности управления в FMSC толщиной и электросопротивлением этого интерфейсного обедненного слоя магнитным полем. В настоящей работе модернизирован способ приготовления структур.

При контакте двух проводящих полупроводниковых пленок с  $n$ - и  $p$ -типами проводимости на границе их раздела возникают обедненные носителями заряда слои с толщинами  $d_n, d_p \sim U_c^{1/2}$ , где  $U_c$  — контактная разность потенциалов  $U_c = E_F^n - E_F^p$ , а  $E_F^n$  и  $E_F^p$  — энергии Ферми  $n$ - и  $p$ -слоев. Параметры носителей заряда и толщины пленок  $t_n, t_p$  нужно подобрать так, чтобы  $t_n, t_p \leq d_n$ . Слой значительной толщины  $d_L = d_n + d_p$  (от сотен  $\text{\AA}$  до  $10 \mu m$  в зависимости от параметров полупроводника) становится непроводящим из-за уменьшения концентрации носителей в запирающем слое на величину порядка  $\exp(U_c/T)$ . FMSC обладают сильным  $s-d$ -обменным взаимодействием электронов проводимости с локализованными магнитными моментами. Вследствие этого зонная структура  $n$ -FMSC (дно зоны проводимости, уровень Ферми) сильно зависит от магнитного состояния и от напряженности магнитного поля. Для дырок  $s-d$ -обменное взаимодействие слабое, положение валентной зоны и уровня Ферми при магнитном упорядочении практически не меняется. В FMSC типа  $EuO$  и  $HgCr_2Se_4$  дно зоны проводимости уменьшается на величину порядка  $\sim 5-10$   $meV/kOe$  [24] вблизи  $T_C$ . Вследствие этого в сравнительно невысоких полях значение  $U_c \approx 0$ , соответственно  $d_n \approx 0$ , электросопротивление  $n$ -слоя может сильно уменьшиться и принять почти свое начальное значение, обеспечивая высокие значения MR. По оценкам, электросопротивление интерфейса на основе



**Рис. 4.** Полевые зависимости  $MR = \rho(H = 0)/\rho(H)$   $p$ - $n$ -структур на основе  $\text{In-HgCr}_2\text{Se}_4$ . Структуры N 1, N 2 и N 3 были получены отжигом в вакууме при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3, 1 и 2 h соответственно. На вставке — полевые зависимости MR исходных  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  (1) и  $n$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  (2)  $T = 125\text{ K} \approx T_c$ .

FMSC  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  в магнитном поле может уменьшиться в  $10^3 - 10^5$  раз.

В работах [26] структуры с  $p$ - $n$ -переходом создавались методом отжига в парах ртути на монокристаллах  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . В настоящей работе исследованы особенности формирования структур, когда  $p$ - $n$ -переход создан в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  замещением ионов  $\text{Hg}^{+2}$  на  $\text{In}^{+3}$ . Синтезированы структуры напылением  $\text{In}$  на магнитный полупроводник  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Напыление пленки  $\text{In}$  с толщиной  $\sim 30 - 100 \text{ \AA}$  на поверхность монокристалла магнитного полупроводника  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  проводилось в вакуумно-напылительной установке ВУП-4. Дополнительный отжиг проводился в откачанной до  $10^{-5}$  Торр ампуле при температурах  $200 - 500^\circ\text{C}$ . Толщина слоя  $n$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  регулировалась изменениями длительности напыления  $\text{In}$  и времени отжига. Обнаружено влияние высокой окисляемости  $\text{In}$  даже при относительно низких (порядка  $200^\circ\text{C}$ ) температурах на свойства гетероструктур  $\text{In-HgCr}_2\text{Se}_4$  и необходимость высокого (менее  $10^{-5}$  Торр) вакуума для приготовления структур на основе  $\text{In}$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . Уменьшение содержания кислорода в ампуле достигалось применением геттеров из титановой губки.

Синтезированы микроструктуры напылением  $\text{In}$ , состоящие из нанесенного на поверхность объемного монокристалла  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  слоя  $n$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . В зависимости от параметров структуры (проводимости, толщины слоев и шероховатости их поверхности) обнаружены сильные (около 200 раз) увеличения тока, протекающего через  $n$ -слой при наложении магнитного поля (рис. 4). MR  $p$ - $n$ -структуры примерно на 2 порядка превышает MR исходных  $n$ - и  $p$ -полупроводников. Полагаем, что более высокие значения MR могут быть достигнуты на пленочных структурах, например, напылением на подложку из  $\text{LaAlO}_3$  проводящих пленок  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  и  $n$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с разной толщиной.

## Заключение

Уменьшением толщины слоев ферромагнитного металла в сверхрешетках (в частности, слоев  $\text{Fe}$  в сверхрешетках  $\text{Fe/Cr}$  и слоев  $\text{Co}$  в сверхрешетках  $\text{Co/Cu}$ ) получены суперпарамагнитные кластерно-слоистые наноструктуры с Кондо-подобным поведением электросопротивления и с магнитосопротивлением, не зависящим от направления внешнего магнитного поля, что для практических приложений подобного типа материалов весьма существенно.

Предложен и исследован способ создания манганитов лантана с высокими значениями MR за счет дефицита  $\text{Mn}$  в них. Отсутствие  $\text{Mn}$  разрывает цепь  $\text{Mn-O-Mn}$  переноса носителей и способствует зарождению магнитных кластеров. Для достижения высоких значений MR концентрация  $\text{Mn}^{+4}$ , определяемая концентрациями акцепторов и вакансиями  $\text{Mn}$ , выбирается близкой к порогу протекания, а манганит переводился в неупорядоченное (типа спин-стекольное) состояние отжигом в атмосфере кислорода и закалкой. Электросопротивление обусловлено прыжками (туннелированием) носителей между кластерами, а магнитосопротивление — увеличением их размеров в магнитном поле. Способ апробирован на манганите лантана, легированного кальцием. Получены материалы с высокой чувствительностью к магнитному полю — величина электросопротивления меняется более чем на 4 порядка в магнитном поле при низких температурах.

Модернизирован способ достижения больших значений магнитосопротивления в магнитных материалах, основанный на возникновении обедненного слоя, контактной разности потенциалов на границе раздела двух полупроводников с разными уровнями Ферми и на изменении в ферромагнитном полупроводнике контактной разности потенциалов, размера обедненного слоя от напряженности магнитного поля. Магнитосопротивление экспериментальной структуры, созданной напылением пленки  $\text{In}$  на FMSC  $p$ - $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , примерно на 2 порядка превышает MR исходных  $n$ - и  $p$ -полупроводников.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Спин“ № 01201463330, в рамках Программы научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН — проект 12-С-2-1026.

Авторы выражают благодарность за приготовление образцов В.В. Проглядо и Н.О. Лебедеву, а за помощь в проведении экспериментальных исследований А.В. Королеву.

## Список литературы

- [1] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Pertroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 2472–2475.
- [2] Binasch G., Gru'nberg P., Saurenbach F., Zinn W. // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 39. P. 4282.

- [3] *Parkin S.S.P., More N., Roche K.P.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 64. P. 2304–2307.
- [4] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1996. Т. 166. С. 833–858; Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. С. 484–486.
- [5] *Shapira Y., Foner S., Reed T.B.* // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 2299–2315.
- [6] *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [7] *Schad R., Potter C.D., Bellien P., Verbanck G., Moshchalkov V.V., Bruynseraede Y.* // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 25. P. 3500–3502.
- [8] *Ustinov V.V., Romashev L.N., Milayev M.A., Korolev A.V., Krinitsina T.P., Burkhanov A.M.* // JMMM. 2006. Vol. 300. P. 148–152.
- [9] *Дровосеков А.Б., Крейнс Н. М., Холин Д.И., Королев А.В., Миляев М.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 2. С. 126–131.
- [10] *Олянич Д.А., Чубенко Д.Н., Грузнев Д.В., Котляр В.Г., Устинов В.В., Солин Н.И., Зотов А.В., Саранин А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 35. Вып. 3. С. 15–22.
- [11] *Каган М.Ю., Кугель К.И.* // УФН. 2001. **171**. С. 577.
- [12] *Dagotto E.* // New J. Phys. 2005. Vol. 7. P. 67–95.
- [13] *Tokura Y.* // Rep. Prog. Phys. 2006. Vol. 69. P. 797–805.
- [14] *Sheng P., Abeles B.* // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 28. P. 34–37; *Helman J.S., Abeles B.* // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. P. 1429–1432.
- [15] *Rodriguez-Martinez Lide M., Atfield J. Paul* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 60. P. R15 622–15 625; *Maignan A., Martin C., Van Tendeloo G., Hervieu M., Raveau B.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 15 214(4).
- [16] *Солин Н.И., Наумов С.В., Костромитина Н.В.* Патент на изобретение № 2505485 С1 // Б.И. 2014. № 3.
- [17] *Schiffer P., Ramirez A P., Bao W., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 3336(4).
- [18] *Солин Н.И., Наумов С.В.* // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. Вып. 1. С. 166–181.
- [19] *Varga S.M.* // Phys. Rev. B. 1996. **54**. P. 7328.
- [20] *Солин Н.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. Вып. 12. С. 744–749; *Солин Н.И.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. Вып. 1. С. 109–121.
- [21] *Goldstein L., Gibart P., Selmi A.* // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 1474–1476.
- [22] *Солин Н.И., Анисимов А.Н., Самохвалов А.А., Гуревич А.Г.* // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 11. С. 3498–3500; *Солин Н.И., Самохвалов А.А., Шумилов И.Ю.* // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 7. С. 2246–2248; ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 11. С. 2250–2252.
- [23] *Busch G., Wachter P.* // Phys. Condens. Mater. 1966. Vol. 5. P. 232–237; *Arai T., Wakaki M., Onari S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1973. Vol. 34. N 1. P. 66–73.
- [24] *Солин Н.И., Самохвалов А.А., Шумилов И.Ю.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. Вып. 10. С. 464–466; Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 15. С. 22–26; *Ауслендер М.И., Самохвалов А.А., Солин Н.И., Шумилов И.Ю.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 12. С. 223–233.
- [25] *Смит Р.* Полупроводники. М.: ИЛ, 1962. 468 с. (*Smith R.A. Semiconductors.* Cambridge University Press, 1959.)
- [26] *Солин Н.И., Наумов С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. Вып. 12. С. 885–890; *Солин Н.И., Устинов В.В., Наумов С.В.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 864–870.