

05.03

## Конкуренция зонного и прыжкового механизмов переноса носителей заряда в тонких пленках Ge:Mn

© А.И. Дмитриев, Л.И. Бураков

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2016 г.)

Исследованы закономерности дырочного транспорта в его взаимосвязи с перколяционным магнетизмом, обусловленным локализованными носителями заряда, одновременно участвующими в формировании магнитных и электрических свойств тонких пленок Ge:Mn. Установлено, что при температурах  $T > 22$  К в образцах Ge:Mn (2 at.% Mn) происходит безактивационный зонный перенос носителей заряда. При низких температурах имеет место прыжковый механизм с переменной длиной прыжка.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-5754.2016.3.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44163.317

### 1. Введение

Одним из ключевых направлений спинтроники, да и физики твердого тела в целом, является создание и управление спиновой поляризацией носителей заряда в полупроводниках. В настоящее время надежно установлено, что в самых различных полупроводниках, сильно легированных переходными металлами (1–10 at.%), при низких температурах наблюдается дальний магнитный порядок за счет косвенного обменного взаимодействия, передаваемого носителями заряда [1–4]. Поэтому разбавленные магнитные полупроводники — эффективная среда для создания спиновой поляризации носителей заряда.

Известные трудности в изготовлении разбавленных магнитных полупроводников и интерпретации их магнитных свойств обусловлены плохой растворимостью примеси переходных металлов в полупроводниковой матрице и, как следствие, образованием ферромагнитных кластеров вторичной фазы — наночастиц сплава легирующей примеси и полупроводника [5–10]. При этом разбавленные магнитные полупроводники имеют две магнитные подсистемы: твердый раствор ионов переходных металлов, являющихся, как правило, примесью замещения, и кластеры вторичной фазы. Присутствие этих кластеров обычно считалось вредным, так как кластеризация примеси приводит к обеднению подсистемы диспергированных ионов переходных металлов, а значит к понижению соответствующей температуры Кюри, которая и без того обычно не превышает 110 К.

Недавно появились экспериментальные свидетельства того, что в разбавленном магнитном полупроводнике GaSb:Mn спиновая поляризация носителей заряда может быть чувствительна к намагниченности кластеров MnSb [10]. И это далеко не единственный пример. В настоящее время различными группами исследователей накоплен экспериментальный материал, свидетельствующий о спин-поляризованном состоянии носителей

заряда в разбавленных магнитных полупроводниках, содержащих ферромагнитные кластеры вторичной фазы. В качестве примеров можно указать: магнитный круговой дихроизм и фарадеевское вращение в пленках GaAs:Mn с кластерами MnAs, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [5,6]; положительное магнетосопротивление в пленках GaAs:Mn с кластерами MnAs, полученных методом ионной имплантации [7]; анизотропное микроволновое магнетосопротивление в пленках Ge:Mn с кластерами Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, полученных методом ионной имплантации [8,9]; аномальный эффект Холла и анизотропное магнетосопротивление в пленках GaSb:Mn с кластерами MnSb, полученных методом импульсного лазерного осаждения [10]. Заметим, что перечисленные выше „спинтрониические“ эффекты наблюдаются при комнатных температурах в отсутствие дальнего магнитного порядка в образце. Более того эти эффекты наблюдаются в самых разных материалах, приготовленных различными методами. Возникает совершенно новый подход к созданию и управлению спиновой поляризацией носителей заряда в разбавленных магнитных полупроводниках с помощью ферромагнитных кластеров, внедренных в полупроводник.

Ранее нами были исследованы тонкие пленки Ge:Mn, полученные методом ионной имплантации [11,12]. В образцах наблюдалось две температуры Кюри. Высокая температура Кюри ~ 300 К отвечает кластерам Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>. Ферромагнитное упорядочение в подсистеме диспергированных ионов, происходящее по перколяционному сценарию, наблюдалось при температурах ~ 10 К. В настоящей работе созданы условия для исследования фундаментальных закономерностей электропроводности и ее взаимосвязи с перколяционным магнетизмом, обусловленным носителями заряда, одновременно участвующих в формировании магнитных и электрических свойств. Исследование транспортных явлений в системах с перколяционным ферромагнетизмом является

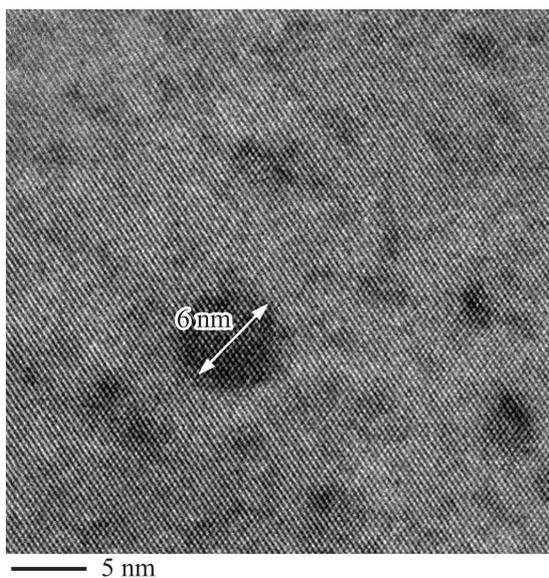
новой фундаментальной задачей. Целью настоящей работы являлось установление механизма переноса носителей заряда и закономерностей дырочного транспорта в перколяционно намагниченных тонких пленках Ge:Mn, содержащих кластеры  $Mn_5Ge_3$ .

## 2. Методика

Образцы Ge:Mn (2 at.% Mn) толщиной 120 nm были изготовлены методом ионной имплантации ионов марганца в пластины монокристаллического германия (рис. 1). Подробно методика изготовления образцов тонких пленок описана в работах [13–16]. Структура пленок и валентное состояние ионов марганца были исследованы ранее методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13–16]. Было установлено, что пленки Ge:Mn содержат кластеры  $Ge_3Mn_5$  со средним диаметром 4.3 nm, а также изолированные ионы  $Mn^{2+}$  в узлах кристаллической решетки германия (рис. 1).

Измерения магнитного момента пленок проводили с помощью СКВИД магнитометра MPMS 5XL, Quantum Design при температурах  $T = 2–350$  K в постоянном магнитном поле напряженностью  $H = 1$  kOe.

Электрическое сопротивление образцов на постоянном токе измеряли стандартным четырехконтактным способом при температурах  $T = 4.2–300$  K. Образцы с характерными размерами  $\sim 5$  mm приклеивали токопроводящей графитовой пастой к четырем тонким платиновым проволокам, укрепленным на измерительном модуле. Модуль с приклеенным образцом монтировали внутри медного стаканчика на конце тонкостенной трубки из

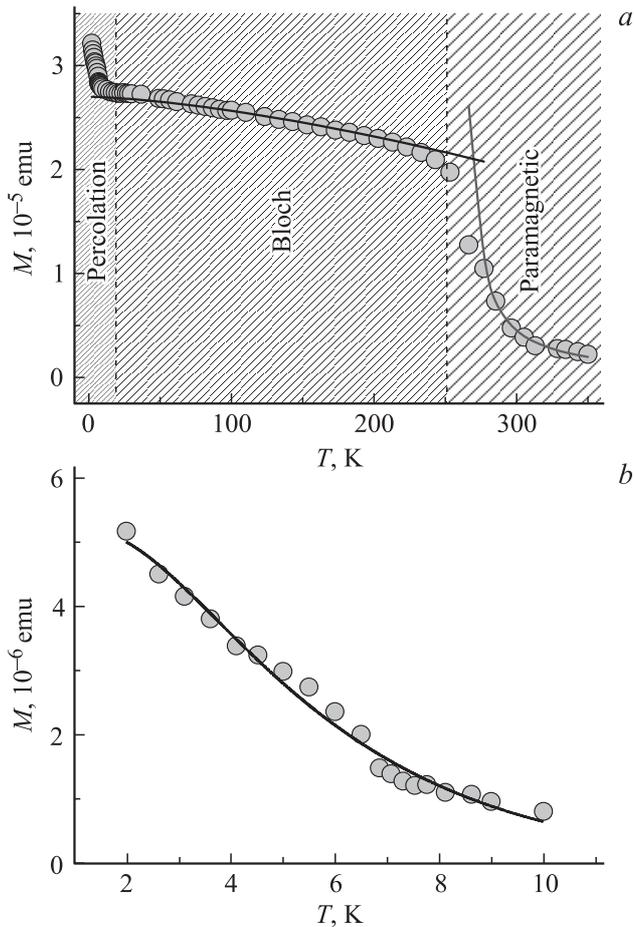


**Рис. 1.** Изображение поперечного сечения ионно-имплантированной пленки Ge:Mn (2 at.% Mn), полученное на просвечивающем электронном микроскопе.

нержавеющей стали, которую с помощью электродвигателя РД-09, снабженного редуктором оборотов, плавно погружали в транспортный гелиевый дьюар. Скорость изменения температуры в среднем составляла  $\sim 1$  K/min. В качестве источника тока использовался программируемый источник напряжения Hewlett-Packard 59501B Power Supply Programmer с большим балластным сопротивлением  $\sim 400$  kOhm. Измерения были выполнены на электрическом токе  $25 \mu A$ . Напряжение на образце регистрировалось с помощью нановольтметра Keithley 181 Nanovoltmeter.

## 3. Результаты и обсуждение

**3.1. Магнитные свойства.** Магнитные свойства тонких пленок Ge:Mn с различной концентрацией марганца, выращенных при различных температурах, подробно были исследованы нами ранее в работах [11,12]. Здесь кратко приведены лишь те экспериментальные результаты, которые необходимы для обсуждения закономерностей электронного транспорта образцов во взаимосвязи с их магнитными свойствами. На рис. 2, *a* приведена температурная зависимость магнитного момента  $M(T)$  образца Ge:Mn (2 at.% Mn). При температурах выше  $T = 266$  K образец находится в парамагнитном состоянии, а зависимость  $M(T)$  описывается законом Кюри-Вейса (рис. 2, *a*). Понижение температуры приводит к ферромагнитному упорядочению в подсистеме кластеров  $Ge_3Mn_5$ . Температурная зависимость магнитного момента в интервале температур  $T = 30–230$  K описывается законом Блоха (рис. 2, *a*). При самых низких температурах  $T < 10$  K в образце происходит второй магнитный фазовый переход (рис. 2, *a*), связанный с дальним магнитным упорядочением в подсистеме диспергированных ионов  $Mn^{2+}$ . При этом вид температурной зависимости  $M(T)$  становится иным (рис. 2, *a*). Ранее нами было установлено, что в температурном интервале  $T = 2–10$  K зависимость  $M(T)$  описывается формулой, полученной в рамках теории протекания [11,12]. В основе перколяционной модели лежит предположение о том, что обменное взаимодействие обусловлено локализованными носителями заряда (в случае акцепторной примеси марганца — дырками). Для корректного анализа магнитных свойств подсистемы диспергированных ионов  $Mn^{2+}$  необходимо предварительно выделить ее вклад в суммарный магнитный момент. Для этого в интервале температур  $T = 30–230$  K, где ферромагнетизм образца обусловлен только вкладом кластеров  $Ge_3Mn_5$ , а изолированные ионы  $Mn^{2+}$  находятся в парамагнитном состоянии, была выполнена аппроксимация зависимости  $M(T)$  законом Блоха (рис. 2, *a*). Затем кривая Блоха была экстраполирована в область низких температур и вычтена из суммарного магнитного момента (рис. 2, *a*). Результат описанной процедуры представлен на рис. 2, *b*. Сплошной линией



**Рис. 2.** а) Температурная зависимость магнитного момента  $M(T)$  образца Ge:Mn (2 at.% Mn). Температурный интервал разбит на три области, различающиеся магнитным состоянием образца: парамагнетик, блоховский ферромагнетик, перколяционный ферромагнетик. Серой линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости  $M(T)$  формулой Кюри–Вейса. Черной линией показана аппроксимация зависимости  $M(T)$  при температурах  $T = 30–230$  К формулой Блоха и экстраполяция блоховской кривой в область низких температур. б) Низкотемпературный фрагмент зависимости  $M(T)$  подсистемы диспергированных ионов  $Mn^{2+}$  и ее аппроксимация формулой, полученной в рамках теории протекания.

показана аппроксимация выражением [17]

$$M(T) = M(0) \left[ 1 - \exp\left(-L^3 n_h \ln^3 \frac{SJ}{T}\right) \right], \quad (1)$$

где  $M(0)$  — магнитный момент при 0 К,  $L$  — радиус локализации дырок,  $n_h = 2.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  — концентрация дырок [11,12],  $S = 5/2$  — спин ионов  $Mn^{2+}$ ,  $J$  — обменный интеграл,  $T$  — температура. Из аппроксимации были определены значения обменного интеграла  $J = 66$  К, и радиус локализации дырок  $L = 6 \text{ \AA}$  [11,12].

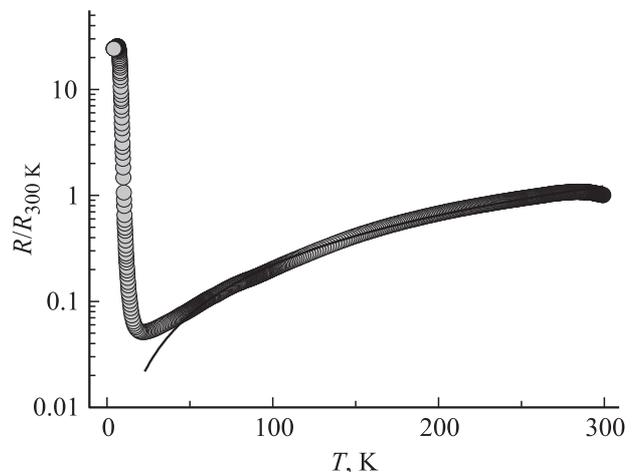
3.2. Электронно-транспортные свойства. На рис. 3 приведена температурная зависимость

электрического сопротивления  $R(T)$  образца Ge:Mn (2 at.% Mn), нормированного на его значение при 300 К. При температурах  $T > 22$  К зависимость  $R(T)$  носит металлический характер, т.к. в этой области температур  $dR/dT > 0$ . Напротив, при температурах ниже 22 К производная  $dR/dT < 0$ , что соответствует полупроводящему состоянию образца.

Высокотемпературный участок кривой  $R(T)$  аппроксимирован степенной функцией  $R \sim T^\alpha$ ,  $\alpha = 1.56$  (рис. 3). Значение показателя степени  $\alpha$ , определенное из аппроксимации, близко к значению  $3/2$ , соответствующему рассеянию дырок на акустических фононах [18,19]. В условиях сильного легирования германия акцепторной примесью марганца уровень Ферми попадает в валентную зону (или находится на расстоянии не более  $k_B T$  от ее границы), что обеспечивает „свободное“ движение дырок без термической активации. Полученный результат означает, что в тонких пленках Ge:Mn (2 at.% Mn) при температурах  $T > 22$  К имеет место безактивационный зонный перенос носителей заряда.

Низкотемпературному участку кривой  $R(T)$  может соответствовать несколько механизмов переноса носителей заряда: активационный механизм переноса термически делокализованных носителей; прыжки локализованных носителей на ближайшие центры; прыжки с переменной длиной по Мотту или по Эфросу–Шкловскому [18]. Наша задача установить, какой из механизмов переноса носителей заряда реализуется в образце при низких температурах.

Попытка аппроксимировать температурную зависимость  $R(T)$  функцией  $R \sim \exp(E_0/T)$  приводит к некорректному значению уровня примеси  $E_0 = 6.8 \text{ meV}$ , более чем на порядок меньшему известным значениям для марганца 0.16 eV и 0.37 eV [20]. Также непригодной является модель прыжков локализованных носителей на ближай-



**Рис. 3.** Температурная зависимость электрического сопротивления  $R(T)$  образца Ge:Mn (2 at.% Mn), нормированного на его значение при 300 К. Сплошной линией показана аппроксимация высокотемпературной части ( $T > 22$  К) кривой  $R(T)$  степенной функцией.

шие центры, когда  $R \sim \exp((\mu - E_0)/T)$ . Здесь  $\mu$  — уровень Ферми, разность  $\mu - E_0$  — энергия активации прыжковой проводимости. В этом случае энергия активации  $\mu - E_0 = 6.8 \text{ meV}$ . Последнее равенство означает, что уровень Ферми лежит вблизи примесных уровней марганца  $0.16 \text{ eV}$  и  $0.37 \text{ eV}$  от потолка валентной зоны. Это противоречит высокотемпературным экспериментальным результатам, согласно которым уровень Ферми находится на расстоянии не более  $k_B T$  от потолка валентной зоны. Ввиду того, что оба рассмотренных механизма неприменимы для описания температурных зависимостей электрического сопротивления образца Ge:Mn (2 at.% Mn), соответствующие аппроксимации кривых  $R(T)$  в статье не приводятся.

На рис. 4, *a* и рис. 4, *b* приведен низкотемпературный фрагмент зависимости  $R(T)$  и ее аппроксимация методом наименьших квадратов формулами Мотта (рис. 4, *a*) и Эфроса–Шкловского (рис. 4, *b*). В обоих случаях коэффициент детерминации был не меньше  $R^2 = 0.96$ .

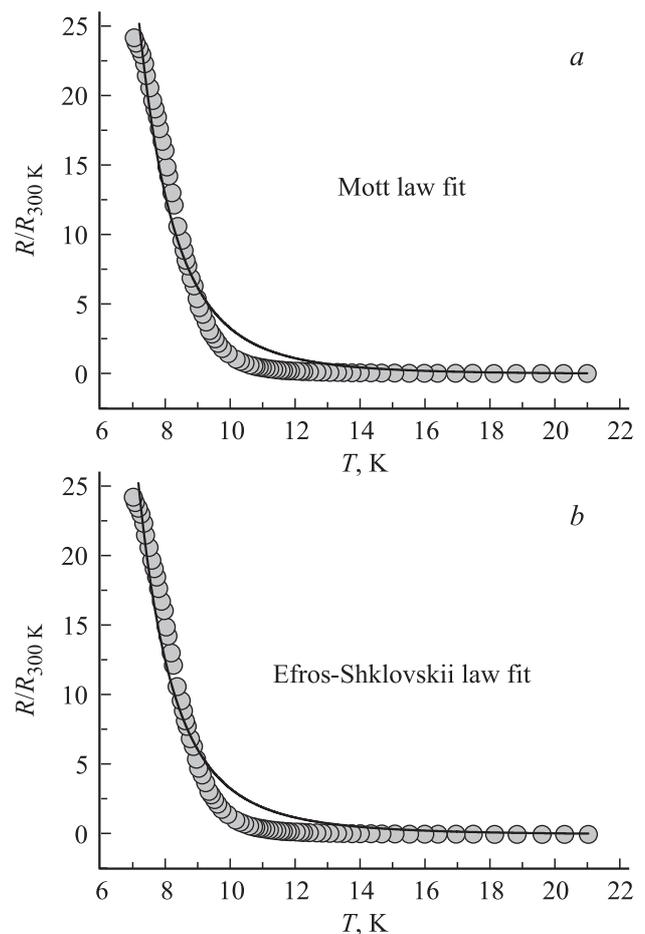
В модели Мотта электрическое сопротивление изменяется с температурой по закону [18]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (2)$$

где  $R_0$  — предэкспоненциальный фактор, считающийся независимым от температуры; эффективная температура  $T_M$  — характерная величина с размерностью температуры, зависящая от плотности состояний в окрестности уровня Ферми, и определяющая среднюю длину прыжка. Определенная из аппроксимации величина эффективной температуры составляет  $T_M = 1.8 \cdot 10^7 \text{ K}$ . Обычно в самых разных материалах эффективная температура изменяется в пределах  $T_M = 10^3 - 10^5$  [21], однако в наноструктурах, в частности, в квантовых точках CdSe величина  $T_M$  достигает значения  $10^8 \text{ K}$  [22]. В литературе не встречается значений  $T_M$  для материалов, сходных с исследуемыми здесь тонкими пленками Ge:Mn (2 at.% Mn), поэтому для оценки применимости закона Мотта и справедливости определенного из него значения  $T_M$  было сделано следующее. Эффективная температура  $T_M$  была пересчитана в радиус локализации дырок, и полученное таким образом значение  $L$  было сравнено с соответствующим значением, определенным из анализа магнитных данных. В законе Мотта температура  $T_M$  определяется формулой [22]

$$T_M = \frac{21.2}{k_B g L^3}, \quad (4)$$

где  $g = 3n_h/\mu = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  — плотность состояний в окрестности уровня Ферми. Из выражения (4) было оценено значение радиуса локализации дырок  $L = 2 \text{ \AA}$ , которое оказалось близко к соответствующему значению  $6 \text{ \AA}$ , определенному выше из анализа магнитных данных. Близкие значения радиуса локализации дырок, определенные различными методами, с одной стороны подтверждают применимость закона Мотта и



**Рис. 4.** Низкотемпературный фрагмент зависимости  $R(T)$  и ее аппроксимация формулами Мотта (*a*) и Эфроса–Шкловского (*b*).

справедливость определенного значения  $T_M$ , с другой — являются еще одним подтверждением перколяционного сценария ферромагнитного упорядочения в тонких пленках Ge:Mn.

В модели Эфроса–Шкловского зависимость  $R(T)$  описывается формулой [18]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где  $R_0$  — коэффициент, зависимость от температуры которого обычно пренебрегают;  $T_{ES}$  — величина с размерностью температуры, определяемая минимумом показателя экспоненты для величины сопротивления в подсетке Абрахамса–Миллера [18]. Определенная из аппроксимации величина эффективной температуры составляет  $T_{ES} = 3.1 \cdot 10^3 \text{ K}$ . Величина  $T_{ES}$  обычно изменяется в пределах от  $1 \text{ K}$  до  $500 \text{ K}$  [21], однако в наноструктурах, например, в квантовых точках CdSe  $T_{ES}$  достигает значения  $10^4 \text{ K}$  [22]. Нам не удалось найти в литературе значений  $T_{ES}$  для материалов, сходных с исследуемыми здесь тонкими пленками Ge:Mn (2 at.% Mn), поэтому

для оценки применимости закона Эфроса–Шкловского и справедливости определенного из него значения  $T_{ES}$  была выполнена процедура, аналогичная той, что описана выше. В законе Эфроса–Шкловского температура  $T_{ES}$  определяется формулой [22]

$$T_{ES} = \frac{2.8e^2}{\chi k_B L}, \quad (5)$$

где  $\chi = 16$  — диэлектрическая проницаемость германия,  $e$  — элементарный электрический заряд. Используя формулу (5) была выполнена оценка значения радиуса локализации дырок  $L = 8 \text{ \AA}$ , которое оказалось близко к значению  $6 \text{ \AA}$ , полученному из анализа магнитных данных.

Оба значения величины  $L$ , полученные в рамках моделей Мотта и Эфроса–Шкловского, одинаково близки к „референсному“ значению  $L = 6 \text{ \AA}$ . Это затрудняет выбор в пользу того или иного механизма переноса носителей заряда, реализующегося в образце при низких температурах. Известно, что различать прыжки с переменной длиной прыжка по Мотту или по Эфросу–Шкловскому иногда бывает очень трудно [18]. Для этого существуют специальные приемы, описанные в работе [18]. Как минимум для этого уже нельзя считать температурно-независимыми предэкспоненциальные факторы  $R_0$ . Эта работа выходит за рамки настоящей статьи и требует отдельного обсуждения.

#### 4. Выводы

Изучены механизмы переноса носителей заряда в перколяционно намагниченных тонких пленках Ge:Mn. Установлено, что электронно-транспортные свойства образцов Ge:Mn (2 at.% Mn) обусловлены конкуренцией зонного и прыжкового механизмов. При высоких температурах ( $T > 22 \text{ K}$ ) доминирующим механизмом является безактивационный зонный перенос дырок с рассеянием на акустических фононах. При низких температурах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Значения радиуса локализации дырок, определенные в настоящей работе из данных по электропроводности, и полученные ранее из магнитных данных, оказались близки. Что является подтверждением перколяционного сценария ферромагнитного упорядочения в тонких пленках Ge:Mn.

Авторы признательны О.Л. Казаковой за образцы и данные просвечивающей электронной микроскопии.

#### Список литературы

- [1] J.K. Furdyna, N. Samarth. *J. Appl. Phys.* **61**, 3526 (1987).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019 (2000).
- [3] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A.H. MacDonald. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).

- [4] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl. *Nature Mater.* **6**, 440 (2007).
- [5] H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, K. Onodera. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 97 (2000).
- [6] H. Shimizu, M. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **89**, 7281 (2001).
- [7] Sh.U. Yuldashev, Y. Shon, Y.H. Kwon, D.J. Fu, D.Y. Kim, H.J. Kim, T.W. Kang, X. Fan. *J. Appl. Phys.* **90**, 3004 (2001).
- [8] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев. *ФТТ* **51**, 1873 (2009).
- [9] А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов, О.Л. Казакова. *ФТТ* **44**, 320 (2010).
- [10] В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский. *ЖЭТФ* **127**, 838 (2005).
- [11] R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, O.L. Kazakova. *Phys. Rev. B* **80**, 085205 (2009).
- [12] А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов, О.Л. Казакова, Й. Танимото. *ЖЭТФ* **135**, 1134 (2009).
- [13] L. Ottaviano, M. Passacantando, A. Verna, R. Gunnella, E. Principi, A. Di Cicco, G. Impellizzeri, F. Priolo. *J. Appl. Phys.* **100**, 063528 (2006).
- [14] L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Picozzi, A. Continenza, R. Gunnella, A. Verna, G. Bihlmayer, G. Impellizzeri, F. Priolo. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 061907 (2006).
- [15] L. Ottaviano, M. Passacantando, A. Verna, F. D’Amico, R. Gunnella. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242105 (2007).
- [16] M. Passacantando, L. Ottaviano, F. D’Orazio, F. Lucari, M. De Biase, G. Impellizzeri, F. Priolo. *Phys. Rev. B* **73**, 195207 (2007).
- [17] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. *УФН* **126**, 233 (1978).
- [18] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах*. Москва. Физматлит, М. (2013). 288 с.
- [19] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko. *Nature Mater.* **5**, 653 (2006).
- [20] H.H. Woodbury, W.W. Tyler. *Phys. Rev.* **100**, 659 (1955).
- [21] R. Rosenbaum. *Phys. Rev. B* **44**, 3599 (1991).
- [22] H. Liu, A. Pourret, P. Guyot-Sionnest. *ACS Nano* **4**, 5211 (2010).