

# Структура и физические свойства селенида галлия, лазерно интеркалированного никелем

© Н.Т. Покладок, И.И. Григорчак, Б.А. Лукиянец, Д.И. Попович\*

Национальный университет „Львовская политехника“,  
79013 Львов, Украина  
E-mail: lvangr@rambler.ru

\* Институт прикладных проблем механики и математики Национальной академии наук Украины,  
79013 Львов, Украина

(Поступила в Редакцию 16 июня 2006 г.)

Получены интеркалированные кристаллы селенида индия и галлия. Показано, что лазерно стимулированное внедрение Ni в образцы GaSe приводит к гигантскому магниторезистивному эффекту (ГМР), величина и знак которого зависят от концентрации „гостевого“ компонента. Для структур внедрения InSe(Si) ГМР-эффект существенно меньше и не превышает 5%. Предложено объяснение полученных экспериментальных данных на основе явлений магнитной делокализации (локализации) носителей тока с участием состояний интеркалированных магнитоактивных атомов из окрестности уровня Ферми.

PACS: 71.20.Tx, 75.47.De

## 1. Введение

Уникальная возможность управления с помощью оптических и электрических методов ферромагнитными свойствами гибридной системы ферромагнетик–полупроводник вызывает сегодня повышенный интерес [1], связанный в частности, с проблемами создания современных функциональных устройств спинтроники. Поскольку эффект влияния полупроводника на ферромагнетик тем выше, чем тоньше ферромагнитная пленка, становится актуальной задача получения полупроводниковых структур с минимально возможной толщиной чередующихся магнитоактивных слоев. С этой точки зрения особое внимание привлекает к себе интеркаляция как метод формирования наноструктур с матричной изоляцией [2]. Последняя является исключительно важной для решения проблемы стабильности наносистем [3]. Поэтому основная цель настоящей работы состоит в получении структур на базе слоистого полупроводника GaSe с внедренным в его наноразмерные ван-дерваальсовы щели никелем, а также в исследовании их основных свойств и обосновании практической ценности предложенного способа для решения технологической проблемы реализации супермагнетизма.

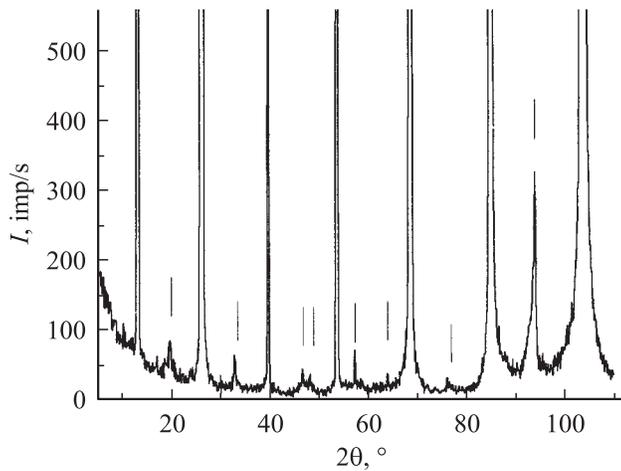
## 2. Экспериментальная часть

Внедрение „гостевого“ никеля в монокристаллы селенида галлия осуществлялось лазерным способом из-за ограничений электрохимического метода интеркалирования  $d$ -элементами, обусловленных их невысоким потенциалом выделения. С этой целью из выращенных методом Бриджмена слитков были изготовлены образцы в форме прямоугольного параллелепипеда размером  $8 \times 4 \times 0.5$  mm, в котором две грани перпендикулярны кристаллографической оси  $C$ , а четыре параллельны

ей. На одну из четырех граней методом термического напыления в вакууме наносилась пленка никеля толщиной  $1\text{--}3$   $\mu\text{m}$ . После этого луч от лазера на стекле с неодимом, работающий в режиме свободной генерации (продолжительность импульса составляла 2 ms, длина волны излучения  $\lambda = 1.06$   $\mu\text{m}$ , плотность энергии излучения  $-9.5 \pm 0.5$  J/cm<sup>2</sup>), направлялся на образец со стороны напыленной пленки под углом  $90 \pm 1^\circ$  к ней. Рентгеноструктурный анализ полученных интеркалатов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.7902$  Å) в режиме  $\theta\text{--}2\theta$  сканирования. Параметры решеток и изменение межслойного расстояния определялись с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Райли  $f(\theta) = \cos(\theta) \text{ctg}(\theta)$  [4]. Импедансные измерения проводились в диапазоне частот  $10^{-3}\text{--}10^6$  Hz с помощью измерительного комплекса „AUTOLAB“ фирмы „ECO CHEMIE“ (Голландия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES. Влияние магнитного поля на электропроводность исследовалась путем помещения образцов между полюсами постоянного магнита с индукцией 0.05 Т при ориентациях  $C$ -оси — параллельно и перпендикулярно к вектору магнитной индукции.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена рентгенодифрактограмма селенида галлия после лазерного интеркалирования никелем, на которой наблюдаются интенсивные дифракционные отражения от плоскостей (002), (004), (006), (008), (0010), (0012) и (0014) монокристалла GaSe. Сравнение полученных результатов с данными для исходных образцов (облученных лазером без Ni-внедрения) показывает увеличение параметра решетки вдоль нормали к слоям ( $\Delta C$ ) на  $0.0270 \pm 0.0001$  Å. Расчет дифрактограммы свидетельствует о появлении ряда дополнительных



**Рис. 1.** Рентгенодифрактограмма интеркалатной структуры GaSe(Ni), полученной методом лазерного внедрения.

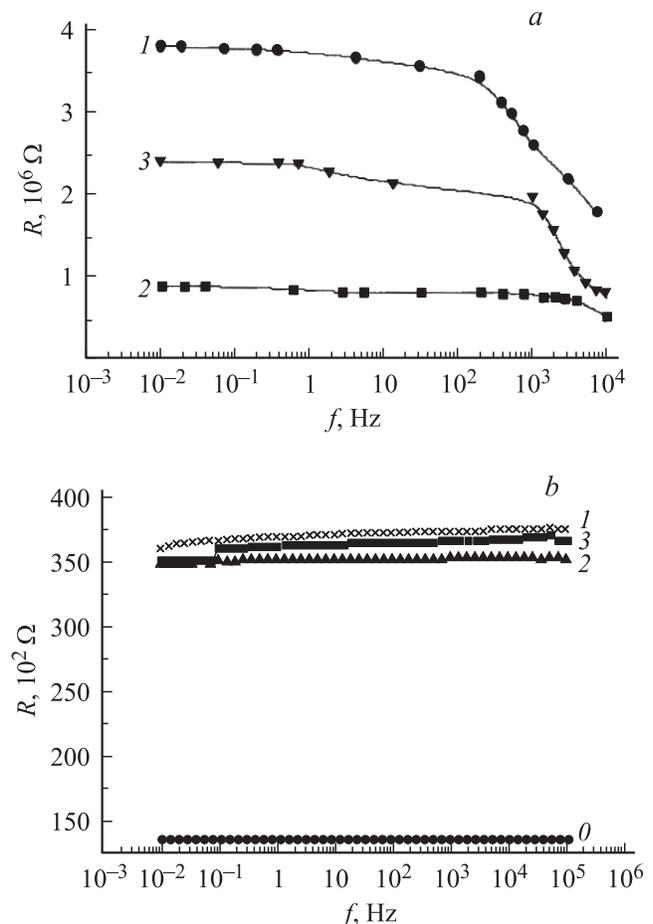
дифракционных линий (рис. 1), которые соответствуют межплоскостным расстояниям 5.26, 3.17, 2.26, 2.19, 1.87, 1.29 и 1.23 Å, что указывает на появление новой неидентифицированной фазы. Отсутствие дифракционных максимумов, соответствующих металлическому никелю, отражает приоритетное влияние одного из основных структурообразующих факторов — деформационных полей, обусловленных, в частности, несогласованностью постоянной решетки матрицы и слоя интеркалянта, которая способствует образованию дискретных наностроек с „гостевого“ компонента и их репродукции с образованием фрактальных сеток.

Увеличение степени никелевой „гостевой“ нагрузки приводит к росту удельного сопротивления  $\rho$  вдоль кристаллографической оси  $C$  от  $3.06 \cdot 10^6$  до  $4.59 \cdot 10^6$  и  $7.04 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}^2$  соответственно после первого и второго интеркаляционных импульсов в широкой частотной области  $10^{-3} - 10^3$  Hz. При частотах выше  $10^3$  Hz наблюдается заметный рост электропроводности. Такое поведение  $\rho(\omega)$  можно объяснить локализацией носителей тока на центрах захвата под уровнем Ферми, внесенных или перераспределенных при интеркаляции никелем. Это подтверждается и изменениями емкости полного отклика локализованных состояний и частотозависимого импеданса, характеризующими прыжки по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, или процессы возбуждения — захвата носителей в „хвосты“ зон или в зоны делокализованных состояний. И действительно, характерный для таких случаев полукруг в плоскости комплексного импеданса имеет разные значения радиуса для неинтеркалированных и интеркалированных образцов.

Поскольку практическое применение спинтроники основывается на эффекте гигантского магнитосопротивления, внимание акцентировалось на исследовании изменения удельного сопротивления вдоль кристаллографической оси  $C$  под действием магнитного поля,

ориентированного как вдоль данной оси, так и перпендикулярно ей. Как оказалось, лазерное внедрение никеля после первого импульса приводит к отрицательному гигантскому магниторезистивному эффекту: удельное сопротивление уменьшается почти в два раза под действием магнитного поля и практически не зависит от ориентации последнего. При увеличении концентрации никеля в ван-дер-ваальсовых щелях наблюдаемый эффект значительно усиливается и начинает зависеть от ориентации магнитного поля (рис. 2, *a*). Аналогичный характер поведения сопротивления перпендикулярно слоям свойствен селениду индия с лазерно внедренным никелем (рис. 2, *b*), но величина магниторезистивного эффекта:  $(R_{\text{magn}} - R_0)/R_0$  не превышает 5% по сравнению с 77% для первого случая.

Учитывая, что для неинтеркалированного селенида галлия функциональная зависимость  $\text{In}(Z) = f\{\text{Re}(z)\}$  ( $Z$  — комплексный импеданс) имеет вид одного полукруга, трансформацию диаграмм Найквиста к виду, изображенному на рис. 3, наиболее вероятно связать с появлением в потенциальном рельефе матрицы до-



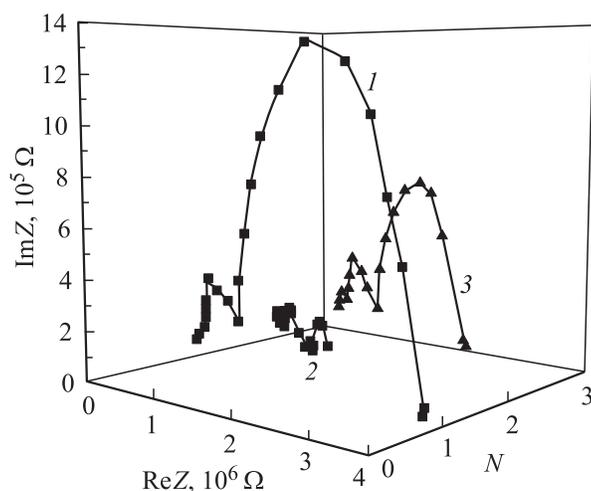
**Рис. 2.** Частотные зависимости сопротивления вдоль кристаллографической  $C$ -оси GaSe (*a*) и InSe (*b*) после двукратного лазерного внедрения никеля без магнитного поля (1) и в магнитном поле, ориентированном вдоль  $C$ -оси (2) и перпендикулярно ей (3) (0 — неинтеркалированный InSe).

Параметры электронной структуры GaSe после двукратного лазерного внедрения никеля

Наличие и ориентация магнитного поля	Плотность центров перескока вблизи уровня Ферми $N_F \cdot 10^{-44}, \text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$	Расстояние прыжка $L \cdot 10^8, \text{m}$	Разброс ловушечных уровней вблизи уровня Ферми $J \cdot 10^{22}, \text{J}$	Реальная плотность глубоких ловушек $N_t \cdot 10^{-22}, \text{m}^{-3}$
Магнитное поле отсутствует	20.25	4.193	0.032	0.647
Магнитное поле, перпендикулярное $C$ -оси	1.076	2.615	2.480	2.670
Магнитное поле, параллельное $C$ -оси	1.058	2.812	2.028	2.146

полнительного барьера для носителей заряда после интеркаляции (кривая 1 на рис. 3) и еще одного барьера, вызванного магнитным полем (кривые 2 и 3 на рис. 3). На языке эквивалентных электрических схем последняя ситуация будет соответствовать трем последовательно соединенным  $R/C$  звеньям. Высокочастотное  $R1/C1$  звено отображает процессы, связанные с перенесением заряда через потенциальный рельеф неинтеркалированного кристалла, среднечастотное  $R2/C2$  показывает вклад внесенных интеркалянтном дополнительных барьеров и последнее звено свидетельствует о реформировании потенциального рельефа под влиянием магнитного поля.

Таким образом, механизм наблюдаемых явлений непротиворечиво можно объяснить магнитной делокализацией носителей заряда с „хвостов“ плотности состояний, образованных интеркаляцией, приводящей к увеличению концентрации и подвижности носителей тока. Тогда ориентация магнитного поля перпендикулярно оси  $C$  (в отличие от параллельной) вызовет дополнительное рассеивание за счет силы Лоренца. Это отличие и проявляется в расположении кривых 2 и 3



**Рис. 3.** Диаграммы Найквиста для GaSe после двукратного лазерного внедрения никеля без магнитного поля (1) и в магнитном поле, ориентированном вдоль  $C$ -оси (2) и перпендикулярно ей (3).

на рис. 2. Подтверждение такого механизма можно найти при анализе изменения параметров электронной структуры, определенной по теории Джебола–Поллака (см. таблицу). Видно, что в пределах точности эксперимента она не зависит от ориентации магнитного поля, но уменьшение плотности состояний на уровне Ферми, инициируемое эффектом Зеемана, и уменьшение расстояния перескока за счет магнитной делокализации как раз и свидетельствуют в пользу предложенной модели. Можно также предположить, что за аномальное значение магниторезистивного эффекта для селенида галлия с никелем отвечает нанокластеризация магнитоактивного компонента структурой матрицы, для которой одновременно характерна существенно меньшая плотность состояний на уровне Ферми по сравнению с селенидом индия. Тогда процесс перемагничивания может проходить в слабых магнитных полях когерентно: все спины нанокластеров поворачиваются так, что все время остаются параллельно ориентированными между собой. Иными словами, в такой интеркалатной структуре реализуется суперпарамагнетизм — ансамбль нанокластеров, каждый из которых имеет огромный полный спин и, как следствие, гигантский магнитный момент, значительно превышающий значение магнетона Бора.

#### 4. Анализ результатов и выводы

Для анализа полученных результатов воспользуемся некоторыми аналогиями и сделаем обобщения, которые могут послужить основой теоретической модели для описания такого явления.

ГМР-эффект впервые наблюдался в магнитных мультиплетных [5,6], некоторых соединениях и системах, таких как гранулированные AgCo, CuCo [7–9]. В этих и последующих исследованиях ГМР-эффекта обращают на себя внимание два фактора, которые сопровождают его:

- 1) геометрический, т.е. размер образца или его размерность;
- 2) присутствие в образцах элемента переходной группы.

Эти два фактора имеют место в исследованиях ГМР в интеркалированном никелем GaSe.

1) ГМР обнаружен только в присутствии Ni в селениде галлия (в чистом GaSe ГМР не проявляется);

2) Геометрический фактор в данном случае — пониженная размерность самого слоистого кристалла GaSe — его квазидвумерность, обусловлена слабым межслоевым взаимодействием. Важным обстоятельством для проявления в нашем случае ГМР является интеркалированный Ni, расположенный в ван-дер-ваальсовых щелях слоистого кристалла. Это позволяет рассматривать интеркалированный Ni кристалл как квазидвумерную структуру с сохранением в ней идентичности Ni как атома (нулевое приближение). Этот факт, по нашему мнению, может быть причиной уникального магнитного поведения переходного металла в ван-дер-ваальсовой щели слоистого кристалла. Известно, что такие металлы, владеющие в свободном состоянии магнитной электронной оболочкой, могут сохранять только часть своего магнитного момента или совсем его потерять при помещении их в кристаллическую матрицу. Естественно предположить, что введенный в результате легирования Ni в слоистом кристалле имеет больше шансов потерять свою индивидуальность (в данном случае магнитную) как атом, чем интеркалированный Ni. В первом случае мы имеем дело с трехмерным объектом, а во втором — с квазидвумерным. На важность геометрического фактора в магнитных явлениях указывают результаты работ [10,11]. В них показано, что магнитный момент для никелевых кластеров равен  $1.6\mu_B$ , тогда как для объемного никеля он равен только  $0.54\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора). Поэтому можно считать, что интеркалированный никель обладает ненулевым магнитным моментом.

Для объяснения явления ГМР в нашем случае важно (в качестве высшего приближения) учесть взаимовлияние интеркалата и интеркалянта. Результатом такого влияния является размытие как уровня (уровней) интеркалянта, так и модификации зонного спектра кристаллической матрицы. Этот эффект зависит от взаимного положения уровней примеси и зонного спектра, их электронного перемешивания и взаимодействия. Однако из-за наличия магнитного момента в примесном атоме положение его энергетических уровней может меняться внешним магнитным полем. Это обстоятельство может приводить к росту концентрации носителей в кристалле. Пусть мы имеем дело с невырожденным полупроводником GaSe *p*-типа, а валентное электронное состояние интеркалированного в нем атома Ni попадает в запрещенную зону. Известно, что при этом положение уровня Ферми имеет такой вид

$$E_F = \frac{E_v + E_a}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{gN_v}{N_a}, \quad (1)$$

где  $E_v, E_a$  — положение потолка валентной зоны и локализованного уровня соответственно;  $N_a$  — кон-

центрация примесей,  $N_v = 2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ ,  $g$  — фактор вырождения уровня.

Из выражения следует, что при  $T = 0$  К уровень Ферми попадает посередине интервала между потолком валентной зоны и локализованным уровнем. Таким образом, внешним магнитным полем локализованный уровень можно подтягивать к потолку валентной зоны и тем самым увеличивать концентрацию носителей. Это может быть причиной негативного знака магнитосопротивления, подобно тому, что обсуждалось выше. Однозначное подтверждение такого поведения могут дать дополнительные исследования энергетического положения Ni в GaSe. Аналогичная информация о других атомах переходных групп в GaSe разрешит прогнозировать появление или отсутствие ГМР в нем.

## Список литературы

- [1] Б.П. Захарченя, В.Л. Корнев. Успехи физ. наук **175**, 629 (2005).
- [2] И.И. Григорчак. Фізика і хімія твердого тіла **2**, 7 (2001).
- [3] А.И. Гусев. Успехи физ. наук **168**, 55 (1998).
- [4] Л.И. Маркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Наука, М. (1961). 863 с.
- [5] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [6] G. Binash et al. Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [7] A.M. Berkowitz et al. Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- [8] M.J. Carey et al. Appl. Phys. Lett. **61**, 2935 (1992).
- [9] J.Q. Xiao, J.S. Jang, C.L. Chien. Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- [10] F.A. Reuse, S.A. Khanna. Chem. Phys. Lett. **234**, 77 (1995).
- [11] S.E. Weber, P. Jena. Chem. Phys. Lett. **281**, 401 (1997).