

06;12

Интеркалатные структуры с δ -топологической зоной чередующихся полупроводников и магнитоактивных нанослоев и их импедансное поведение в магнитном и электрическом поле

© Н.Т. Покладок,¹ И.И. Григорчак,¹ Я.М. Бужук²

¹ Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина
e-mail: lvangr@rambler.ru

² Львовский национальный университет им. Ивана Франка,
79000 Львов, Украина

(Поступило в Редакцию 12 января 2009 г.)

Лазерно-стимулированным методом сформированы гибридные наноструктуры δ -топологической конфигурации на основе слоистого полупроводника InSe с внедренным в области ван-дер-ваальсовых связей его кристаллической структуры хромом (δ -ТНИС). В таких структурах реализуется гигантский магниторезистивный эффект при комнатных температурах и слабых магнитных полях. В сформированных структурах проявляется сильная магнитофазовая чувствительность и достигается высокочастотный индуктивный отклик, управляемый постоянным электрическим полем, приложенным перпендикулярно нанослоям.

Введение

Сегодня все более очевидным становится существование препятствия на пути широкого практического применения достижений нанонауки и нанотехнологий. Таким препятствием является коагуляция, присущая свободным наносистемам [1–3]. Для преодоления указанной проблемы прилагается множество усилий, результатом которых стало появление таких способов стабилизации наносистем, как блокирование наночастиц алкоксилановыми мостиками [4], изоляция их высокомолекулярными органическими кислотами [5], или темплатный синтез в нанопористых мембранах [6]. Главным недостатком таких подходов является не сложный контроль внесения внешних примесей при декомпозиции органических структур [7] или связанная с ним проблема загрязнения среды, а плохая адаптированность к решению одной из самых актуальных задач нанотехнологии — формирования объемных наноструктур по восходящему принципу [8]. Упомянутый принцип смог бы обеспечить возможность реализации трехмерного коммутирования функциональных наноблоков в единой матричной структуре. В последнем аспекте наиболее приемлемым подходом является интеркаляционный.

Феномен интеркаляции может быть определен как внедрение „гостевых“ компонентов (ионов, атомов, молекул) в гостевые позиции материалов — „хозяев“, которые имеют дальний порядок [9]. Действительно, обеспечивая надежную матричную изоляцию наносистем, интеркаляция как целенаправленное изменение исходной атомно-молекулярной структуры и силовых полей низкоразмерных материалов — „хозяев“, синтез в их внутрикристаллическом поле низкоразмерных химических веществ, так и формирование на атомно-молекулярном уровне определенных структур, а в будущем — и целых функциональных блоков [10]. Бо-

лее того, „маневренность“ определенной выше кристаллоинженерии сильно увеличивается благодаря такому уникальному свойству интеркаляционных процессов, как би- и полиинтеркаляция [11], реинтеркаляция [12], эшелонирование (стадийное упорядочение) [13]. В последнем случае, как и при интеркаляционном формировании наноструктур в целом, непременно возникнет размерно-масштабная гибридность, обусловленная чередованием наноразмерных областей одной фазы с мезо- или микроразмерными — другой. Выяснение особенностей поведения таких объектов во внешних электрических и магнитных полях является необходимым условием понимания физических процессов в них и важной задачей для формирования наноструктур спинтроники с заданными свойствами. Именно этим вопросам и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

В экспериментах базовым объектом (материалом — „хозяином“) выступал селенид индия (InSe). Выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллы представляли собой ярко выраженную слоистую структуру с n -типом проводимости. Ширина запрещенной зоны (по оптическим данным) составляла 1.22 eV. Неконтролируемые собственные дефекты, которые обеспечивали проводимость в интервале температур (77–300 K), были магнитоиндифферентными: наложение постоянного магнитного поля напряженностью 1.75–2.75 kOe как вдоль, так и перпендикулярно кристаллографической оси C не вызывало значительных изменений величины удельного сопротивления и мнимой части комплексного импеданса в частотном диапазоне 10^{-3} – 10^6 Hz. Измерения проводились с помощью импедансного спектрометра „AUTOLAB“ фирмы „ECO CHEMIE“ (Голлан-

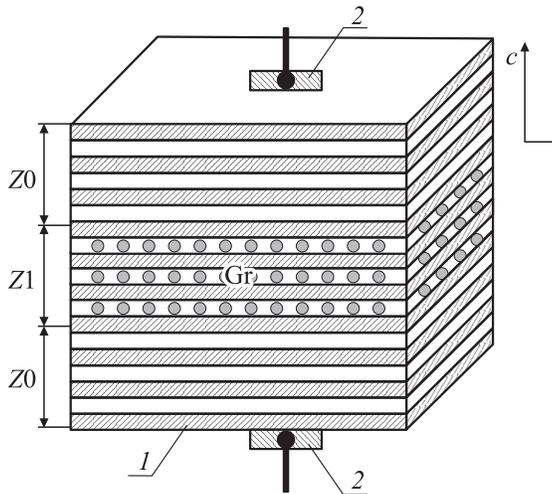


Рис. 1. Схематическое изображение строения структуры δ -ТНИС: 1 — монокристалл InSe; 2 — контакт; Z0 — неинтеркалированные зоны кристалла; Z1 — зона кристалла, интеркалированная Cr.

дия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES.

Хорошо известно [14–15], что моноселенид индия характеризуется наличием „гостевых“ позиций — ориентированных перпендикулярно кристаллографической оси C , областей действия слабых ван-дер-ваальсовых сил. Внедрение в указанные внутрикристаллические промежутки „гостевых“ компонентов и является сущностью интеркаляции [16].

Именно интеркаляционным способом была сформирована исследуемая структура, изображенная на рис. 1, „гостевым“ компонентом которой выступает Cr. Его внедрение осуществлялось лазерным способом из-за ограничений электрохимического метода интеркалирования d -элементами, их невысоким потенциалом выделения. Для этого из выращенного слитка был изготовлен образец в форме прямоугольного параллелепипеда размером $4.85 \times 3.46 \times 0.9$ mm, в котором две грани перпендикулярны кристаллографической оси C , а четыре других — параллельны ей. На одну из этих четырех граней методом термического напыления в вакууме наносилась пленка хрома толщиной $1\text{--}3$ μm с использованием в соответствии с рис. 1 маски. После этого луч неодимового лазера (режим свободной генерации, продолжительность импульса 2 ms, длина волны излучения $\lambda = 1.06$ μm , плотность энергии излучения 9.5 ± 0.5 J/cm²) направлялся на образец со стороны напыленной пленки под углом $90^\circ \pm 1^\circ$.

Легко видеть, что полученная таким образом структура имеет δ -подобный (ненулевой ширины) характер, в которой отличная от нуля область представляет собой интеркалированную зону кристаллической матрицы Z1. Последняя состоит из чередующихся полупроводниковых и магнитоактивных нанослоев. В принципе, ее

можно уподобить модифицированной структуре спинового блокатора [17]. В нем металлические кобальтовые электроды заменены на полупроводниковые — селенид индиевый (зона Z0 на рис. 1), а вместо хаотически расположенных кобальтовых островков в кремнии сформирована периодическая мультислойная наноструктура полупроводник (InSe)—металл (Cr) (зона Z1 на рис. 1). Именно с указанной наноструктурой и связана надежда на увеличение гигантского магниторезистивного эффекта (ГМРЭ) при комнатной температуре и слабых магнитных полях, и как следствие — роста эффективности спиновой блокады.

Результаты и их обсуждение

Внедрение хрома в Z1-область моноселенида индия практически не изменяет величины удельного сопротивления вдоль кристаллографической оси C и его зависимости от частоты (рис. 2, кривые 1, 2).

Такая же ситуация имеет место и при наложении постоянного магнитного поля напряженностью 1.75 kOe как вдоль, так и перпендикулярно слоям. Однако повышение напряженности до 2.75 kOe вызывает появление гигантского положительного (в диапазоне частот $f = 0\text{--}150$ Hz) и отрицательного при $f > 150$ Hz магниторезистивного эффекта (рис. 2, кривая 3).

На постоянном токе относительное магнитосопротивление представляется зависимостью

$$\delta_H = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H),$$

где $\rho(0)$ — сопротивление электрическому току при отсутствии магнитного поля, $\rho(H)$ — электросопротивление в магнитном поле напряженностью $H = 2.75$ kOe. Оно составляет величину +98.21% для сформированной структуры δ -ТНИС.

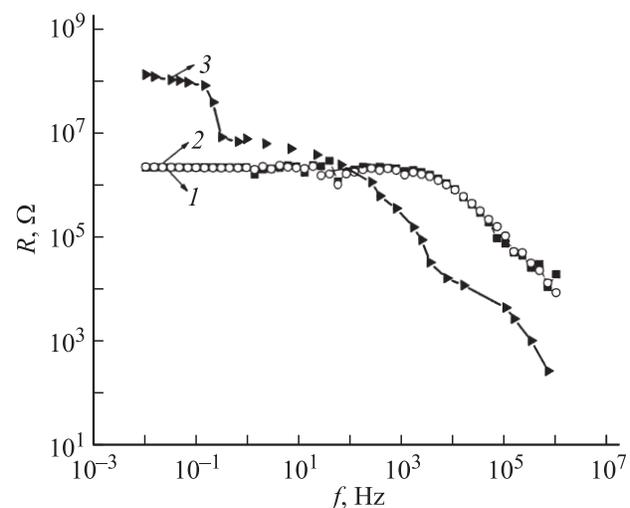


Рис. 2. Частотные зависимости сопротивления, перпендикулярно слоям исходного селенида индия (1), сформированной структуры без приложения магнитного поля (2) и в магнитном поле напряженностью 2.75 kOe.

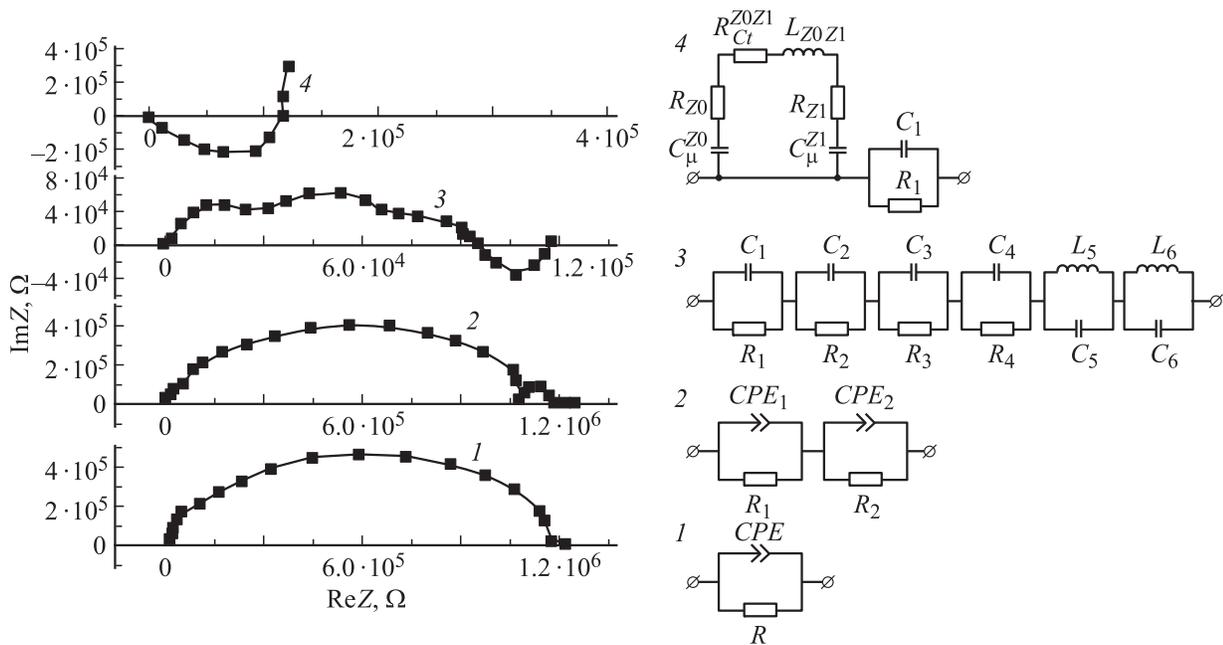


Рис. 3. Диаграммы Найквиста и соответствующие им электрические эквивалентные схемы импедансного поведения вдоль оси *C* селенида индия (1) и δ -ТНИС без магнитного поля (2); и в магнитном поле напряженностью 1.75 (3) и 2.75 кОе (4).

Из диаграмм Найквиста, представленных на рис. 3, следует, что для исходной матрицы „хозяина“ InSe они хорошо моделируются параллельной схемой $R \parallel CPE$ (вставка 1 к рис. 3), которая определяет перенос заряда через потенциальный рельеф матрицы вдоль оси *C*. В данном случае применение в эквивалентной электрической схеме элемента постоянной фазы *CPE* определяет существенность вклада распределенности емкости ($1 > n > 0.9$). Импеданс *CPE* в комплексной плоскости выражается как

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где *A* — коэффициент пропорциональности; *n* — показатель степени, обозначающий фазовое отклонение. Формирование дополнительного барьера интеркаляционной зоны *Z1* приводит к появлению дополнительной дуги в низкочастотной области, в результате чего эквивалентная электрическая схема 1 трансформируется в схему 2. Приложение магнитного поля напряженностью 1.75 кОе к δ -ТНИС вызывает дальнейшую модификацию диаграмм Найквиста до вида 3 (рис. 3). Особенностью полученной зависимости $Im(Z) = f(Re(Z))$ является появление низкочастотной дуги в IV квадрате комплексной плоскости, что соответствует индуктивному отклику системы, или так называемой отрицательной емкости.

Обнаруженный эффект появления отрицательной емкости имеет чрезвычайно важное практическое значение для решения проблемы формирования звеньев с индуктивным импедансом при планарной технологии микросхем, не говоря об особенной актуальности ее для нанoeлектроники. Связано это с тем, что она может создать условия для разработки наноразмерных линий

задержки как элементов микро- (нано) схем, которые изготавливаются в едином технологическом процессе. Поэтому сегодня к отрицательной емкости эквивалентной индуктивности существует особенный интерес [18,19].

Компьютерное моделирование с использованием программы ZView 2 дало возможность построить соответствующую эквивалентную схему для указанного выше случая (рис. 3, кривая 3). В ней последовательно соединенные параллельные $R \parallel CPE$ ($1 > n > 0.9$) звенья определяют модификацию энергетического рельефа исходной кристаллической матрицы барьерами, наведенными внедренным „гостевым“ компонентом и магнитным полем, а параллельные $L \parallel C$ звенья формируют индуктивную дугу.

Физические механизмы, приводящие к возникновению отрицательной емкости, как правило, являются разными для различных систем и структур, в которых она наблюдается, и многие из них, к сожалению, еще не совсем понятны [20–24]. В нашем случае появление низкочастотной индуктивной ветви вызвано применением магнитного поля, в результате чего происходит когерентная ориентация спинов магнитоактивных компонентов вдоль магнитного поля. Это, в свою очередь, приводит к существенному увеличению длины свободного пробега носителей заряда и падению активного сопротивления. Тогда, согласно [24], низкочастотный индуктивный отклик будет отчетливо проявляться при частоте $\omega \ll \omega_0$ (ω_0 — соответствует круговой частоте, когда период колебаний равен продолжительности диффузии от межфазной границы до омического контакта). Полученные в этом случае значения индуктивности L_1 и L_2 составили 2.34 и 1.29 Н/см² соответственно.

Повышение напряженности приложенного к δ -ТНИС магнитного поля до 2.75 кОе приводит к радикальной трансформации диаграммы Найквиста, ярко обозначая ее высокочастотный индуктивный характер (рис. 3, кривая 4). Для построения импедансной модели для каждой из фаз структуры (рис. 1) используем понятие химической емкости C_μ [20], которая равна отношению концентрации носителей заряда n к положению уровня Ферми E_{Fn} (она всегда имеет положительное значение):

$$C_\mu = e^2 \partial n / \partial E_{Fn}. \quad (2)$$

Тогда, обозначив через R_{ct}^{Z0-Z1} сопротивление переноса заряда из неинтеркалированной зоны кристалла в интеркалированную Z1, релаксационные дебаевские сопротивления каждой из индивидуальных фаз соответственно как

$$R_{Z0} = \tau_{Z0} / C_\mu^{(Z0)}, \quad (3)$$

$$R_{Z1} = \tau_{Z1} / C_\mu^{(Z1)}, \quad (4)$$

эквивалентную электрическую схему, которая моделирует полученную диаграмму Найквиста, необходимо представить в виде 4 (рис. 3).

В ней индуктивность

$$L_{Z0Z1} = \tau_{Z0} R_{ct}^{(Z0Z1)} \quad (5)$$

является результатом функциональной взаимозависимости релаксации двух фаз [19], приводящей к трансформации дебаевской релаксации фазы Z1 в недебаевскую. Параллельное $R \parallel C_1$ звено отображает перенос заряда через вторую неинтеркалированную зону. Компьютерная параметризация построенной модели, в частности, показала, что хорошее совпадение экспериментальной и модельной диаграмм достигается при условии

$$\frac{R_{ct}^{(Z0Z1)} C_\mu^{Z1}}{\tau_{Z0}} \geq 10^4. \quad (6)$$

Данное эмпирическое соотношение, подчеркивая кооперативность релаксаций, указывает на существенное отличие в значениях времени релаксаций в двух фазах. Наиболее вероятно, что причина этого кроется в следующем: повышение напряженности магнитного поля, приложенного к δ -ТНИС, ведет не только к более эффективному спиновому деблокированию и вследствие этого к росту прыжковой проводимости в магнитоактивных „гостевых“ компонентах, но и к зеемановской локализации носителей тока на ловушечных центрах вблизи уровня Ферми. То, что последний фактор преобладает в низкочастотном диапазоне, как раз и демонстрирует кривая 3 на рис. 2. Другими словами, механизмом функциональной взаимозависимости релаксаций можно считать конкурентную корреляцию зеемановской блокады проводимости и ее спинового деблокирования.

Проявление вышеописанных эффектов, в свою очередь, должно привести к недебаевскому, аномально частотному поведению реальной части диэлектрической

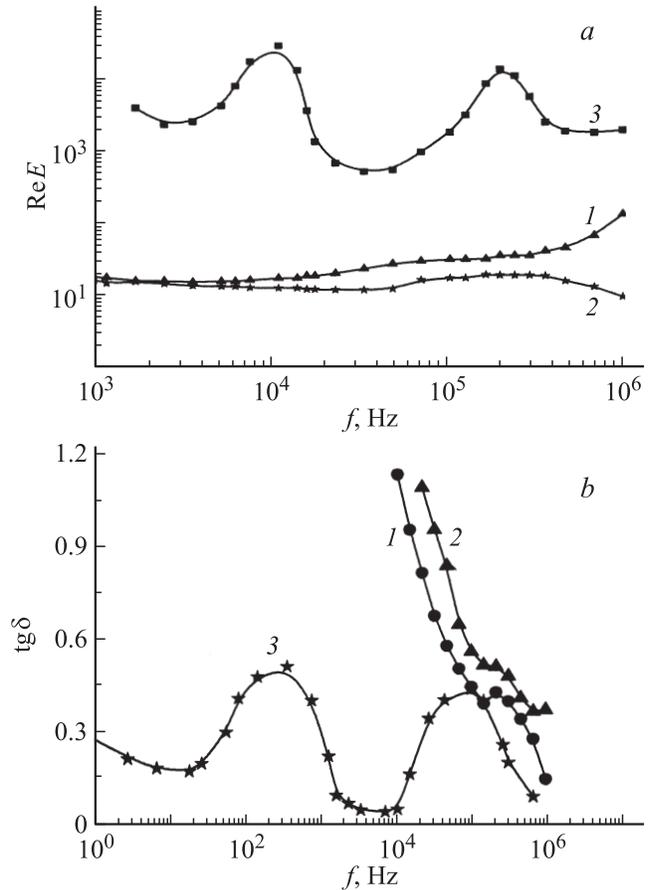


Рис. 4. *a* — зависимость реальной части диэлектрической проницаемости структуры δ -ТНИС без магнитного поля (1) и в магнитном поле напряженностью 1.75 (2) и 2.75 кОе (3) от частоты. *b* — зависимость тангенса угла потерь структуры δ -ТНИС без магнитного поля (1) и в магнитном поле напряженностью 1.75 (2) и 2.75 кОе (3) от частоты.

проницаемости ($\text{Re } \epsilon$) [25,26], и значительному уменьшению тангенса угла потерь ($\text{tg } \delta$) в низкочастотной области. И, действительно (рис. 4, *a*), обнаружены два частотных интервала аномального поведения увеличенной $\text{Re } \epsilon$ и уменьшенного $\text{tg } \delta$ (рис. 4, *b*).

При меньшей напряженности (1.75 кОе) не наблюдается значительных изменений реальной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Следует отметить, что у важной для практического применения частотной области, где тангенс угла потерь составляет меньше единицы, значение $\text{Re } \epsilon$ колоссально возрастает под действием магнитного поля напряженностью 2.75 кОе. Таким образом, можно говорить о возможности применения сформированной структуры как качественного магниточувствительного конденсатора.

Полученная гибридная наноструктура характеризуется довольно интересным поведением и в постоянном электрическом поле, приложенном вдоль кристаллографической оси C (магнитное поле отсутствует). Величина постоянного смещения (U) из диапазона 0.1–0.7 В

для δ -ТНИС вызывает значительное увеличение частотной дисперсии сопротивления (ρ) в этом направлении. При этом, например, при частоте 1 kHz и $U = 0.1$ V $\rho(\omega)$ падает больше чем на порядок с немонотонным изменением в вольтажном диапазоне 0.1–0.7 V, демонстрируя ступенчатый характер (рис. 5, *a*). В результате наблюдается сильная трансформация диаграммы Найквиста от двухдугового характера ($U = 0$) до вида, представленного на рис. 5, *b*. Их характерной особенностью является незавершенность высокочастотной дуги, которая с точки зрения методики эксперимента обусловлена ограниченностью диапазона измерений. Интересно, что на импедансной ступеньке (рис. 5, *a*, кривая 1) отношение $\text{Re} Z / \text{Im} Z$ является самым низким в высокочастотном интервале и самым высоким — в низкочастотном. Последнее свидетельствует о том,

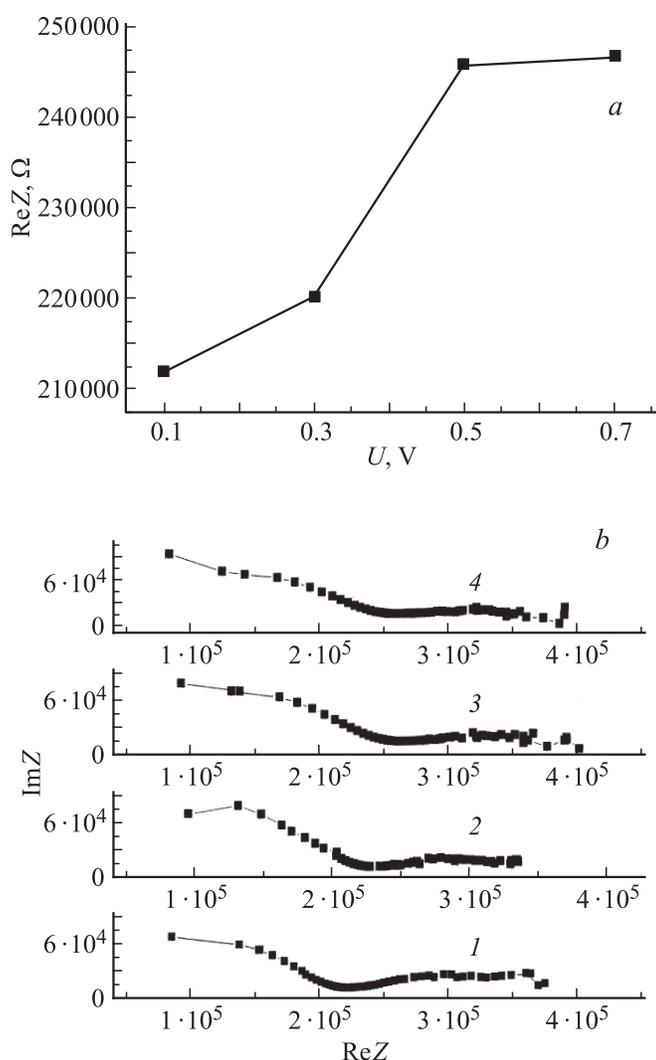


Рис. 5. *a* — зависимость изменения реальной части импеданса, измеренной на частоте 1 kHz, от величины напряжения смещения для δ -ТНИС. *b* — диаграммы Найквиста δ -ТНИС для величины приложенного напряжения: 0.1 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4).

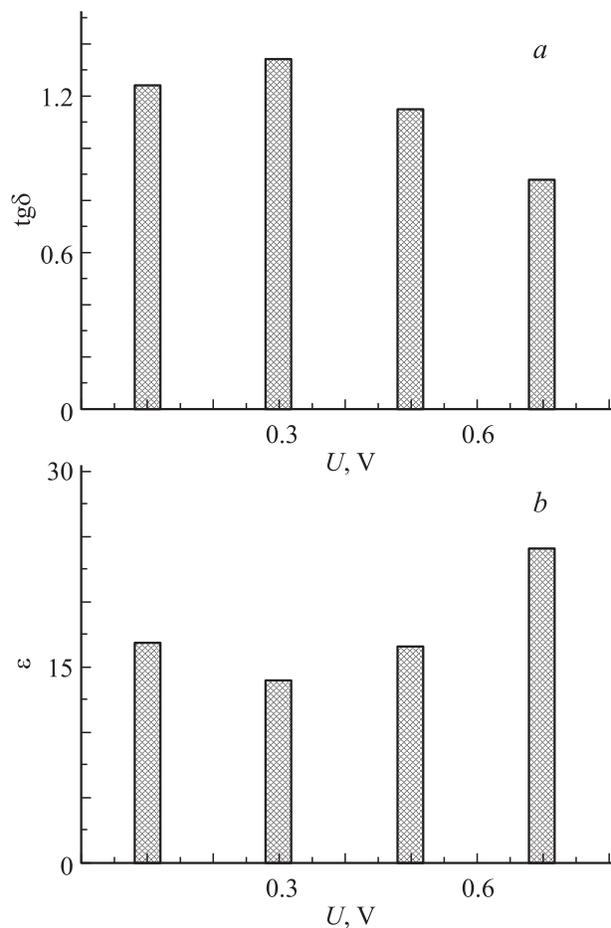


Рис. 6. Зависимость тангенса угла потерь (*a*) и реальной части диэлектрической проницаемости (*b*) на частоте 100 kHz от величины приложенного напряжения смещения к δ -ТНИС.

что сильная локализация носителей тока в δ -ТНИС значительно начинает проявляться при $U \geq 0.5$ V.

Такой характер процессов адекватно проектируется и на ее поляризационные характеристики, а именно, как и ожидалось, наблюдается заметное уменьшение $\text{tg} \delta$ и рост реальной части диэлектрической проницаемости при увеличении U от 0.5 до 0.7 V (рис. 6).

Как видно, для δ -ТНИС характерная значительная зависимость поляризационных параметров (реальной части комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь) от величины приложенного напряжения вдоль кристаллографической оси C . Поэтому такая структура может быть использована и как варикап с высокой емкостью.

Выводы

1. Лазерно-интеркаляционное формирование интеркалатной структуры δ -топологической конфигурации, состоящей из областей чередующихся полупроводниковых и магнитоактивных нанослоев, дает возможность

сформировать спинблокирующие структуры нового вида. В указанной структуре в отличие от известных аналогов реализуется высший ГМРЭ при комнатных температурах и слабых магнитных полях.

2. Полученная структура проявляет сильную магнитофазовую чувствительность и может быть использована в качестве высокоемкостного конденсатора, на параметры которого можно влиять магнитным и электрическим полем при комнатной температуре.

3. В зависимости от величины напряженности приложенного магнитного поля достигается индуктивный отклик в нужной частотной области, механизм которого объясняется эффектами зеемановской локализации носителей тока и спинового деблокирования прыжковой проводимости.

4. Приложение постоянного электрического напряжения смещения вдоль оси C к δ -ТНИС существенно изменяет кинетические параметры прыжковой проводимости и импедансное поведение.

Список литературы

- [1] Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. № 1. С. 55–83.
- [2] Wolf E.L. Nanophysics and Nanotechnology. Weinheim-WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004. 174 p.
- [3] Покропивний В.В., Поперенко Л.В. Фізика наноструктур. Київ: видавничополіграфічний центр „Київський університет“, 2008. 220 с.
- [4] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
- [5] Штак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурированные материалы. Киев: Академперіодика, 2001. 587 с.
- [6] Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Сер. „Синергетика — от прошлого к будущему“. М., 2006. 592 с.
- [7] Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kozozay V.N., and Skelton D.W. // Book of Abstracts. American Crystallographic Association 2004 Ann. Meet. Chicago, USA, 2004. P. 126.
- [8] Murday J.S. // Amptiak Newsletter. 2002. Vol. 6. N 1. P. 5–10.
- [9] McKinnon W.R., Haering R.R. // Mod. Aspects of Electrochemistry. NY. 1983. N 15. P. 235–261.
- [10] Григорчак И.И. // Фізика і хімія твердого тіла. 2001. Т. 2. № 1. С. 7–55.
- [11] Черныш И.П., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений // Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
- [12] Войтович С.А., Григорчак И.И., Аксіментьева О.І. // Вісник національного університету „Львівка політехніка“. Електроніка. 2006. № 558. С. 53–58.
- [13] Safran S.A. // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. 1987. Vol. 40. P. 246–312.
- [14] Lies R.M.A. // Preparation and cryst. growth material with layered structure. Dordrecht-Boston, 1977. P. 225–254.
- [15] Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. // Phys. Status Sol. 1975. Vol. A31. P. 469–475.
- [16] Whittingham M.S. // Progress in Solid State Chemistry. 1978. N 12. P. 41–99.

- [17] Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., Dennis C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. R 121–R 125.
- [18] Mora-Sero I., Bisquert J. // Nano Letters. 2006. Vol. 6. N 4. P. 640–650.
- [19] Bisquert J., Randriamahazaka H., Garsia-Belmonte G. // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 51. P. 627–640.
- [20] Крымский А.И., Попов Л.К. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. Вып. 4. С. 328–334.
- [21] Болтаев А.П., Бурбаев Т.М., Сибельдин Н.Н. // Изв. РАН. 1999. Т. 63. № 2. С. 312–316.
- [22] Болтаев А.П., Бурбаев Т.М. и др. // Микроэлектроника. 1995. Т. 24. № 4. С. 291–294.
- [23] Пенін Н.А. // ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 4.
- [24] Синица С.П. // Радиотехника и электроника. 1962. № 8.
- [25] Вест А. Химия твердого тела. Ч. 2. М.: Мир, 1988. 336 с.
- [26] Жуковский П.В., Партыка Я., Венгерэк П., Шостак Ю., Сидоренко Ю., Родзик А. // ФТП. 2000. Т. 34. № 10. С. 1174–1177.