

# ЭПР взаимодействующих центров марганца в арсениде галлия

© К.Ф. Штельмах<sup>¶</sup>, М.П. Коробков, И.Г. Озеров

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 2003 г. Принята к печати 3 февраля 2003 г.)

Представлены результаты исследований спектров ЭПР арсенида галлия, легированного марганцем, свидетельствующие о существовании межузельного состояния примеси. Последнее участвует в кулоновском взаимодействии с узельными состояниями марганца. Совместный анализ температурных зависимостей спектров ЭПР и значений  $g$ -фактора показывает, что межузельный центр обладает электронной конфигурацией  $d^5$ . Центры замещения создают в месте расположения межузельного иона сильное случайное кристаллическое поле. Результаты объяснимы в предположении существования не нулевого электрического дипольного момента нейтрального состояния марганца.

## 1. Введение

Магнетизм арсенида галлия, легированного марганцем с концентрациями около  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , характеризуется высокими значениями температуры Кюри [1]. При соответствующих режимах легирования арсенид галлия остается полупроводником, что позволяет надеяться на создание электронных приборов, использующих взаимодействие поляризованных носителей с магнитным полем примесных атомов.

Существующие варианты описания примесного ферромагнетизма арсенида галлия, легированного марганцем [1], предполагают существование обменного взаимодействия центров замещения. Цель настоящей работы заключается в том, чтобы показать, что даже при низкой концентрации марганца в высокоомных кристаллах присутствуют межузельные центры, участвующие во взаимодействиях с другими состояниями.

Давно известно, что марганец, встраиваясь в решетку арсенида галлия, образует два зарядовых состояния [2]. Первое из них, обладающее нулевым относительно кристалла зарядом (нейтральное), образуется при неполном заполнении электронами химической связи, т.е. в образовании связи участвуют только два электрона марганца, а не три, как происходит при встраивании в кристалл других переходных атомов. Образовавшаяся в связи дырка участвует в обменном взаимодействии с  $d$ -электронами марганца, что приводит к появлению результирующего спина основного состояния  $S = 1$  [3]. В дальнейшем этот центр будет обозначаться как  $\text{Mn}^0$ . Кроме того, в образцах сильно компенсированных или  $n$ -типа проводимости всегда обнаруживаются состояния с почти кубическим окружением, обладающие электронной конфигурацией  $d^5$  и спином  $S = 5/2$ . В соответствии с общепринятой терминологией в дальнейшем будем называть эти состояния ионизованными и обозначать  $\text{Mn}^+$ . Наконец, сравнительно недавно при исследовании ДЭЯР облученного нейтронами слабо легированного марганцем арсенида галлия были обнаружены межузельные центры марганца  $\text{Mn}_{\text{int}}$ , обладающие электронной кон-

фигурой  $d^5$  [4]. Спектр охарактеризован значением  $g$ -фактора ( $g = 2.0006$ ) и постоянной сверхтонкой структуры (СТС)  $A = 266 \text{ МГц} \equiv 88.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

В сильно компенсированных марганцем образцах арсенида галлия помимо спектров ЭПР одиночных центров примеси наблюдался переход, характеризующийся аномальным температурным поведением интенсивности сигнала и необычным значением  $g$ -фактора ( $g = 4.18 \pm 0.03$  [5]). Эти особенности были объяснены существованием сильного обменного взаимодействия между центрами марганца. Однако в свете приведенных далее данных это объяснение представляется некорректным.

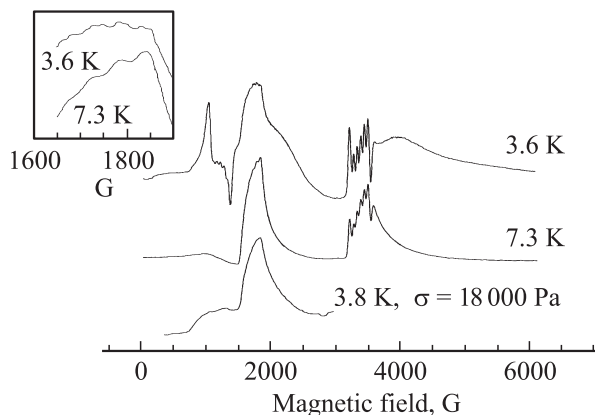
Действительно, при исследовании образцов  $\text{GaAs}(\text{Mn})$   $n$ -типа проводимости [6] или образцов  $p$ -типа, компенсированных цинком [7], рассматриваемый спектр не наблюдался, несмотря на приблизительно одинаковые концентрации введенного марганца. Этот факт означает, что во взаимодействии могут принимать участие лишь парамагнитные центры, обладающие различными состояниями. При действии сильной обменной связи между различными ионами значение результирующего  $g$ -фактора является промежуточным между значениями  $g$ -факторов изолированных состояний [8]. В нашем случае  $g_{\text{neu}} = 2.81$ ,  $g_{\text{ion}} = 2.002$  [7,5], что явно противоречит наблюдаемому значению  $g \sim 4$ .

## 2. Результаты измерений

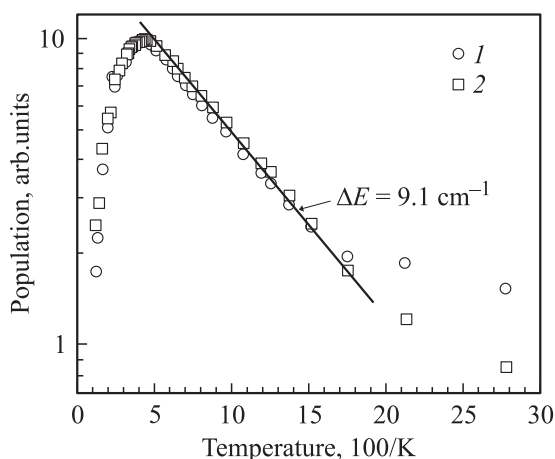
Измерения проводились на спектрометре ЭПР ER 220D фирмы „Bruker“ в температурном диапазоне 3.8–100 К. При измерениях использовались сильно компенсированные образцы, подобные тем, что были использованы в работе [5].

Полный спектр ЭПР марганца, включающий интересный переход, приведен на рис. 1. Спектр состоит из двух практически изотропных линий со значениями  $g$ -факторов  $4.07 \pm 0.03$  и  $g \approx 2.0$  (ср. с [5]). В отличие от [5] значение  $g$ -фактора 4.07 определялось по центру характерной для марганца слабо разрешенной СТС с постоянной  $A = (99 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $T = 7.3 \text{ К}$ ). Враще-

<sup>¶</sup> E-mail: shtelmah@spes.stu.neva.ru



**Рис. 1.** Вид спектров ЭПР образца A57 при различных температурах. Для сравнения на вставке приведены фрагменты спектров. Нижний спектр получен при приложении к образцу одноосного давления при  $T = 3.8$  K.



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительной намагниченности компонент спектра ЭПР образца A57 с  $g$ -факторами: 1 —  $\approx 2.0$ , 2 — 4.07.

ние образца в магнитном поле при низких температурах ( $T < 7.3$  K) ведет к исчезновению сверхтонкой структуры при некоторых ориентациях. Интенсивность данного спектра существенно отличается при исследовании различных образцов, вырезанных из одного кристалла. Эта причина, а также наложение перехода с  $g \approx 2.0$  на линии спектра одиночных состояний ионизованного центра марганца  $Mn^{2+}$  объясняет отсутствие упоминания о переходе с  $g \approx 2.0$  в работе [5] и низкую точность определения  $g$ -фактора.

Измерения, проведенные на образцах, содержащих марганец в концентрациях от  $10^{16}$  до  $10^{18}$   $cm^{-3}$ , показали, что при отсутствии СТС значение  $g$ -фактора первой компоненты спектра может находиться в диапазоне от 4.00 до 4.20 при прочих равных условиях. Поэтому температурные зависимости интенсивности перехода и значения  $g$ -фактора противоречат выводу [9] о прохождении линии с  $g = 4.07$  (по данным [9],  $g = 4.0$ ) как

запрещенного перехода ЭПР ионизованного состояния марганца  $Mn^{2+}$ , находящегося в кубической координации узельной позиции.

В целом переходы обладают необычной формой, которая обостряется при повышении температуры (см. вставку к рис. 1). Температурные зависимости относительной интенсивности обоих переходов пропорциональной заселенности состояния [8] практически идентичны, что продемонстрировано на рис. 2 (образец A57 [5]). Это позволяет утверждать, что переходы с указанными значениями  $g$ -факторов представляют собой спектр ЭПР единого состояния, а характерная сверхтонкая структура говорит о том, что это одно из состояний марганца. Возможность наблюдения ЭПР до температур  $\sim 100$  K свидетельствует о малом значении скорости спин-решеточной релаксации, т.е. состояние орбитально не вырождено. Значение постоянной СТС по своей величине незначительно превышает значения, полученные при исследовании марганца в кристаллах с преимущественно ионной связью: во фторидах кадмия и бария, например, значение  $A \leq 93 \cdot 10^{-4}$   $cm^{-1}$  [10]. Другими словами, гибридизация  $d$ -функций с функциями валентной зоны практически равна нулю.

Перечисленные особенности позволяют представить состояние как межузельный ион марганца  $Mn_{int}$ , обладающий электронной конфигурацией  $3d^5$ . Следует отметить, что значения параметров спектра отличаются от величин, приведенных в [4] (см. выше).

### 3. Анализ и обсуждение результатов

Объяснить отмеченные особенности спектра можно, используя представление о действии совокупности случайных по величине сильных аксиальных и ромбических кристаллических полей со случайной ориентацией осей  $Z$ . В этом случае изотропия рассматриваемых переходов, нестандартная форма линии и отсутствие разрешенной СТС определяются усреднением спектра по всем возможным углам поворота оси  $Z$ , а немонотонная температурная зависимость заселенности объясняется тем, что состояние не является нижним.

В исследованных кристаллах самой распространенной примесью является марганец, поэтому при малой концентрации примеси наиболее вероятными источниками случайных кристаллических полей должны быть центры замещения  $Mn^{2+}$ , обладающие избыточным отрицательным зарядом относительно матрицы кристалла, а также нейтральные состояния  $Mn^0$ . Соотношение концентраций этих центров в зависимости от общей концентрации марганца в кристалле приведено в [5].

Аксиальное кристаллическое поле может быть создано любым заряженным примесным центром, в том числе и состоянием  $Mn^{2+}$ . Используя операторы-эквиваленты, это поле можно представить в виде  $D_z S_z^2$ . Соответственно состояния  $Mn^0$  могут создавать поле ромбической симметрии при условии, что они обладают ненулевым

электрическим дипольным моментом. В подтверждение этого предположения можно привести результаты [9], свидетельствующие об электродипольной природе спектра магнитного резонанса  $Mn^0$ . Стабилизация направления оси электрического диполя может быть объяснена действием на нейтральный центр кулоновских потенциалов, созданных заряженными центрами, в особенности положительного потенциала центра  $Mn_{int}$ . Учет последнего приведет к ориентации диполя, при которой его положительный заряд окажется дальше от центра  $Mn_{int}$ , чем отрицательный. Существенно, что ромбическое кристаллическое поле может быть получено при условии, что ось, соединяющая заряды диполя, не совпадает с осью, соединяющей центры  $Mn^0$  и  $Mn_{int}$ . Используя обычные обозначения [8] в форме операторов-эквивалентов, это поле можно записать в виде  $(D_x - D_y)(S_x^2 - S_y^2)$ .

В рамках представлений картины взаимодействующих состояний можно определить знаки потенциалов, действующих на межузельный центр марганца. Потенциал, создаваемый центром  $Mn^-$ , отрицателен, что соответствует его заряду относительно матрицы кристалла. Если принять предложенный выше механизм пространственной фиксации электрического диполя центра  $Mn^0$ , то разность потенциалов, созданных отдельными компонентами диполя, окажется также отрицательной.

Разумеется, вклад в спектр рассматриваемых состояний марганца могут дать и любые другие отличные по своей природе совокупности зарядов аналогичной симметрии. Например, дипольная структура может быть образована парой  $Mn^- - D^+$ , где  $D$  — донор [5]. Однако изменение формы линии ЭПР при изменении температуры в диапазоне 3.8–8 К говорит о проявлении динамики источников кристаллического поля. Аналогом может служить движение частиц в жидкости, что ведет к сужению линии ЯМР или сужению линии ЭПР за счет быстрых осцилляций локального поля, воздействующего на магнитный центр, при условии быстрой спин-решеточной релаксации источника этого поля [8]. Здесь уместно заметить, что в указанном выше температурном диапазоне ( $T \leq 8$  К) спектр ЭПР  $Mn^0$  уширяется при повышении температуры вплоть до его полного исчезновения [7]. Поэтому в качестве источника ромбического поля представляется наиболее вероятным именно состояние  $Mn^0$ .

Таким образом, спектр взаимодействующих центров марганца можно описать модельным гамильтонианом вида

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\beta\mathbf{H}S, \quad (1)$$

где  $D$  и  $E$  — константы характеризующие аксиальное и ромбическое поля, действующие на центр,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{H}$  — вектор напряженности магнитного поля,  $S = 5/2$  — спин состояния  $Mn_{int}$ . Члены, описывающие сверхтонкое взаимодействие и учитывающие сохранение центра тяжести расщепленных уровней, в выражении (1) опущены как несущественные для проводимого анализа.

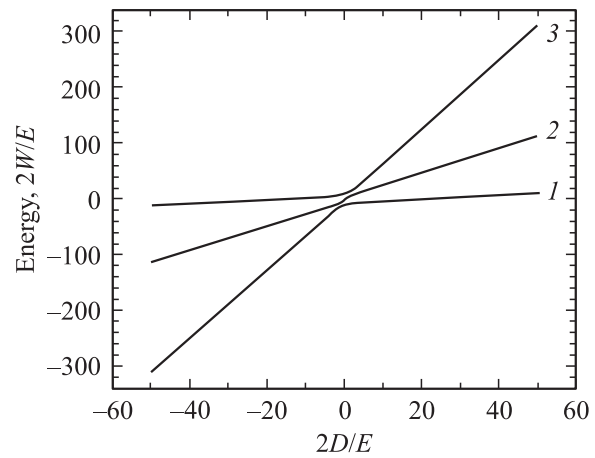


Рис. 3. Положение уровней  ${}^6S$ -состояния в сильном кристаллическом поле (гамильтониан  $I$ ) в единицах  $E/2$  в зависимости от соотношения параметров  $D$  и  $E$ . Цифрами обозначены номера уровней. Значения  $D$  и  $E$  на рисунке положительные.

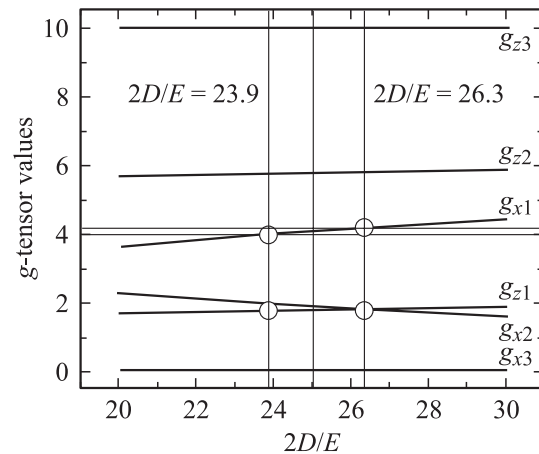


Рис. 4. Расчетные значения компонент  $g$ -тензоров состояний, приведенных на рис. 3, в зависимости от соотношения параметров  $D$  и  $E$ . Вертикальными линиями обозначены величины параметров  $2D/E$ , соответствующие предельным значениям компонент  $g_x$  (пустые кружки) и значению  $g_x = 4.07$  (центральная линия). Значения  $D$  и  $E$  на рисунке отрицательные.

Результаты численной диагонализации гамильтониана (1) и расчета значений компонент  $g$ -тензора  $g_z$  и  $g_x$  [6] приведены на рис. 3 и 4. Из рисунков видно, что значения 4.00–4.18 и  $\sim 2.0$ , характеризующие зеемановское расщепление лишь одного из уровней, можно получить при соотношении  $24 < 2D/E < 26$ . Значение компоненты  $g_x$  верхнего уровня при  $D, E < 0$  изменяется от 4.00 до 4.18. Соответствующие значения  $g_z$  равны 1.80–1.88. Значения компонент  $g$ -тензоров равны  $g_z \sim 10$  и  $g_x \sim 0$  для другого крайнего уровня и  $g_z \sim 6$  и  $g_x \sim 2$  для уровня среднего состояния.

Проверка корректности расчетной схемы предполагает наблюдение переходов по крайней мере с характерными значениями  $g_z \sim 10$  и  $g_z \sim 6$ . В области  $T = 3.8$  К

при приложении к кристаллу механического давления, что, как отмечалось авторами [11], ведет к исчезновению спектра ЭПР нейтрального центра марганца, наблюдается переход со специфической формой линии (рис. 1). Соответствующее значение  $g = 8.3 \pm 0.5$  определено по середине ее высоты подъема, т.е. результаты расчета вполне соответствуют наблюдаемому спектру ЭПР.

Таким образом, анализ спектроскопических особенностей рассматриваемого спектра ЭПР показывает, что межузельные центры марганца могут не только появиться в облученных нейтронами, но и присутствовать в сильно компенсированных образцах. Центры обладают электронной конфигурацией  $d^5$  и испытывают действие сильного кристаллического поля произвольной ориентации.

Относительная интенсивность данного состояния описывается экспонентой (рис. 2). Очевидно, что показатель экспоненты  $\Delta E$  должен быть связан с энергетическими интервалами, разделяющими уровни, приведенные на рис. 3. Грубую оценку этих величин можно получить из следующих соображений. При концентрации примеси около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  среднее расстояние между примесными центрами составляет приблизительно 34 постоянных решетки арсенида галлия. Это позволяет использовать представление о кристалле как о среде, обладающей диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  ( $\epsilon_{\text{GaAs}} = 12$ ), и оценить потенциал  $W_{\text{dipol}}$ , созданный центром  $\text{Mn}^0$  в месте расположения иона марганца  $\text{Mn}_{\text{int}}$ , в классическом приближении.

Тогда  $W_{\text{dipol}} \leq q^2 l / \epsilon r^2$ , где  $l$  — характерный размер диполя. Принимая  $l = (\sqrt{3}/4)a_{\text{lattice}}$ , т.е. равным расстоянию до ближайшего соседнего атома в решетке с тетраэдрическими связями, заряд  $q$ , равным заряду электрона, а  $r$ , равным среднему расстоянию между центрами марганца, получим  $W_{\text{dipol}} \sim E \leq 0.32 \text{ см}^{-1}$  для концентрации марганца  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Характер температурной зависимости относительной интенсивности линий ЭПР с  $g_x = 4.07$  и  $g_z \sim 2.0$  позволяет утверждать, что рассматриваемое состояние является верхним в рассчитанном спектре при  $D, E < 0$ . Расстояния между уровнями обозначим как  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  (отсчет энергий и индексов ведется снизу). Тогда по результатам расчета спектра и оценки величины  $E$  соответствующие значения равны:  $\Delta E_1 = 8.3 - 8.9 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta E_2 = 15.1 - 16.7 \text{ см}^{-1}$ , что не сильно отличается от величины  $\Delta E = 9.1 \text{ см}^{-1}$ , определенной из температурных измерений заселенности состояния (рис. 2), особенно, если учесть грубость использованного приближения.

#### 4. Заключение

Таким образом, особенности ЭПР взаимодействующих центров марганца в арсениде галлия показывают, что при низких концентрациях спектр ЭПР определяется присутствием в кристалле межузельных ионов марганца  $\text{Mn}_{\text{int}}$ .

Ионы  $\text{Mn}_{\text{int}}$  взаимодействуют с нейтральными и ионизованными состояниями марганца. Взаимодействие между центрами  $\text{Mn}_{\text{int}}$ ,  $\text{Mn}^0$  и  $\text{Mn}^-$  имеет кулоновскую природу.

Результаты объяснимы в предположении, что нейтральное состояние  $\text{Mn}^0$  ( $d^5 + \text{дырка}$ ) обладает ненулевым электрическим дипольным моментом, т.е. дырка пространственно смещена относительно электронного остова  $d^5$ .

#### Список литературы

- [1] T. Jungwirth, W.A. Atkinson, B.H. Lee, A.H. MacDonald. *Physica*, **E6**, 794 (2000); T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [2] В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **18** (1), 1 (1984).
- [3] И.Я. Карлик, И.А. Меркулов, Д.Н. Мирлин, Л.П. Никитин, В.И. Перель, В.Ф. Сапега. *ФТТ*, **24** (12), 3550 (1982).
- [4] S.J.C.H.M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **44** (7), 3012 (1991).
- [5] В.Ф. Мастеров, С.Б. Михрин, Б.Е. Саморуков, К.Ф. Штельмах. *ФТП*, **17** (7), 1259 (1983).
- [6] В.Ф. Мастеров, С.Б. Михрин, К.Ф. Штельмах. *ФТП*, **19** (10), 1867 (1985).
- [7] В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах, М.Н. Барбашов. *ФТП*, **22** (4), 654 (1988).
- [8] А. Абрагам, Б. Блини. *ЭПР переходных ионов* (М., Мир, 1972) т. 1.
- [9] Н.П. Баран, В.Я. Братусь, В.М. Максименко, А.В. Марков, Ю.Г. Семенов. *Письма ЖЭТФ*, **55** (2), 108 (1992).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *ЭПР соединений элементов переходных групп* (М., Наука, 1972).
- [11] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Vacumler, F. Köll. *Phys. Rev. Lett.*, **59** (2), 240 (1987).

Редактор Л.В. Беляков

#### ESR of interacting manganese centers in GaAs

K.F. Shtel'makh, M.P. Korobkov, I.G. Ozerov

St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of ESR investigations indicate the presence of an interstitial impurity state in the GaAs:Mn crystals. It takes place under the Coulomb interaction with substitutional manganese states. A joint analysis of the ESR spectra temperature dependencies and of the  $g$ -factor values shows, that interstitial impurities have electron configuration  $d^5$ . Substitutional manganese states create a strong accidental crystalline field about the interstitial ion. An assumption is made with regard to a possibility of a spatial fixing of a neutral manganese centre electrical dipole.