

Спин-орбитальное взаимодействие носителей заряда с примесями в ориентированных нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$)

© Р.Б. Моргунов[¶], А.И. Дмитриев, Ф.Б. Мушенок, О.Л. Казакова*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Национальная физическая лаборатория, Теддингтон,
Соединенное королевство Великобритании

(Получена 13 ноября 2008 г. Принята к печати 25 ноября 2008 г.)

Методом электронного спинового резонанса исследованы ориентированные нанопроволоки $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$). В спектрах электронного спинового резонанса идентифицированы линии, отвечающие магнитоупорядоченной подсистеме локализованных спинов (кластеров сплавов Ge с переходными металлами), и асимметричная линия Дайсона, отвечающая электронному парамагнитному резонансу носителей заряда в Ge. Обнаружено закономерное уменьшение эффективного g -фактора асимметричной линии Дайсона с увеличением спин-орбитального взаимодействия в ряду ионов переходных металлов Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , которыми были легированы нанопроволоки Ge.

PACS: 75.75.+a, 76.50.+g

1. Введение

В настоящее время идет активная работа над созданием разбавленных магнитных полупроводников (diluted magnetic semiconductors, DMS) — материалов, обладающих спонтанным ферромагнитным упорядочением. Практический интерес к DMS велик в связи с возможностью их использования в качестве инжекторов спин-поляризованных носителей заряда в приборах спинтроники [1–3]. В фундаментальном аспекте интерес к DMS обусловлен поиском новых механизмов ферромагнитного упорядочения. Расстояния между ионами переходных металлов, диспергированных в кристаллической решетке полупроводника, слишком велики, чтобы их электронные оболочки перекрывались. Поэтому прямое обменное взаимодействие не может приводить к ферромагнетизму в DMS. Вопрос о природе ферромагнитного упорядочения в DMS путем косвенного обменного взаимодействия через носители заряда в настоящее время остается открытым. Существует две основные модели косвенного обменного взаимодействия в DMS. Одна из них предполагает, что носители заряда делокализованы (модель Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды, модель РККИ) [4–6]. В основе другой модели лежит предположение о том, что косвенный обмен обусловлен локализованными носителями заряда (поляронная перколяционная модель) [7–11]. Теоретические результаты, полученные в рамках модели РККИ, совпадают с экспериментом лишь качественно (например, объяснен рост температуры Кюри с ростом концентрации примесных ионов) [4,5]. Однако значения температуры Кюри, предсказываемые в рамках модели РККИ для DMS IV группы, существенно ниже экспериментальных [4,5]. Теоретические результаты, полученные в рамках поляронной перколяционной модели, лучше согласуются с экспериментальными данными [11]. Данная работа

является продолжением серии работ [12–20], в которых были исследованы статические и высокочастотные динамические магнитные свойства и электропроводность нанопроволок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x$ и тонких пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$. Сообщалось о том, что наноструктуры на основе Ge, легированного переходными металлами, обладают ферромагнитным упорядочением при комнатных температурах [13], корреляцией магнитных и электрических свойств [14–16], микроволновым магнетосопротивлением [17–20] и т. д. Так как ферромагнитное упорядочение в DMS обусловлено носителями заряда, в данной работе основное внимание будет уделено подсистеме дырок в p -Ge. Цель настоящей работы — идентификация линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) носителей заряда в спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$).

2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Методика приготовления ориентированных, параллельных друг другу нанопроволок из поликристаллического Ge, легированного переходными металлами, методом сверхкритической жидкости подробно описана в [21,22]. Нанопроволоки были выращены в результате распада реагентов, содержащих Ge и один из переходных металлов. Эти компоненты содержались в окиси углерода CO_2 , находящейся в сверхкритическом состоянии. Кристаллизация происходила в нанопорах мембраны анодированного оксида алюминия. Нанопроволоки имели диаметр 60 нм и длину 0.1 мм. Средние расстояния между ними составляли ~ 200 нм.

В экспериментах использовали спектрометр Bruker EMX plus. Спектры электронного спинового резонанса были получены в виде зависимости первой произ-

[¶] E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

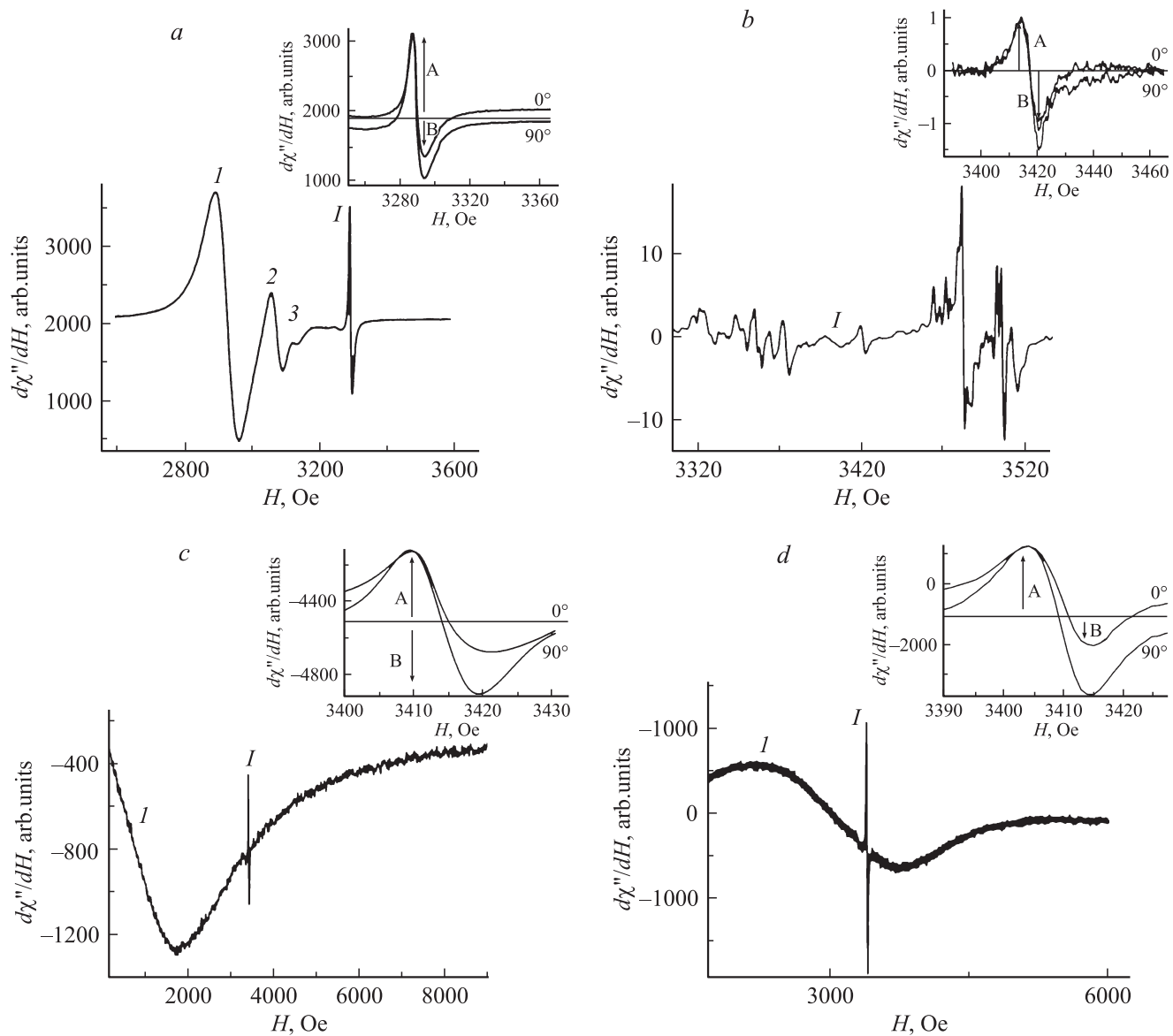


Рис. 1. Спектры электронного спинового резонанса при температуре $T = 15$ К нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ (a), $\text{Ge}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$ (b), $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ (c), $\text{Ge}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ (d). Постоянное магнитное поле спектрометра направлено вдоль оси нанопроволоки. (1–3) — линии спектра. На вставках — асимметричная линия Дайсона I при углах 0° и 90° между осью нанопроволоки и направлением постоянного магнитного поля.

водной мнимой части магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля H , $d\chi''/dH$. Эксперименты проводились при частоте микроволнового поля ~ 10 ГГц (X -диапазон) и частоте модуляции 100 кГц в температурном диапазоне $T = 4$ – 300 К. Образцы располагали в пучности магнитной составляющей микроволнового поля в прямоугольном резонаторе.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры электронного спинового резонанса нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$) сильно отличались друг от друга в той части, которая отвечала

резонансу на примесях (рис. 1). Нами было показано, что линии 1–3 спектра электронного спинового резонанса нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ (рис. 1, a) соответствуют ферромагнитному резонансу в магнитоупорядоченных подсистемах локализованных спинов ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{2+} [14–16]. Множество линий спектра нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$ (рис. 1, b) отвечает антиферромагнитному резонансу в антиферромагнитных кластерах GeCr [23]. В работе [24] авторы провели расчет энергетического спектра антиферромагнитных кластеров, содержащих ~ 10 спинов во внешнем магнитном поле. Вклад в энергетический спектр вносят энергетические уровни каждого спина, что приводит к формированию сложного энергетического спектра, состоящего из множества

пересекающихся уровней, расщепленных в магнитном поле. Спиновые переходы между энергетическими подуровнями приводят к формированию спектра антиферромагнитного резонанса, состоящего из множества линий. Линия I большой ширины в спектрах нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ (рис. 1, *c*) и $\text{Ge}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ (рис. 1, *d*) соответствует ферромагнитному резонансу в кластерах сплавов Ge с переходным металлом [12].

Во всех нанопроволоках помимо линий, относящихся к магнитным примесям, наблюдалась узкая линия I с эффективным g -фактором, близким к 2 (рис. 1, *a, b, c, d*). Интегральные интенсивности линии I в спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок малы по сравнению со значениями, предсказываемыми для парамагнитной примеси переходных металлов, а тем более для ферромагнитного состояния. В работах [14–16] были проанализированы и отвергнуты возможные объяснения происхождения линии I , такие как ЭПР на оборванных связях в поликристаллическом Ge [25] или на термодонорах [26,27]. Более того, вариации концентраций примесных ионов не влияют на эффективный g -фактор и ширину асимметричной линии I (как это можно было бы ожидать, если бы линия I отвечала ЭПР на дефектах структуры). Линия I имеет асимметричную форму во всех типах нанопроволок. Асимметрия линии I в принципе может быть обусловлена поликристаллическостью нанопроволок и сильной разориентацией отдельных кристаллитов, которые приводят к спектру, похожему на спектры порошков. Однако отношение амплитуды низкополюсового крыла (А) к амплитуде высокополюсового крыла (В) зависит от ориентации образца в резонаторе (см. вставки на рис. 1, *a, b, c, d*). Если бы асимметрия была вызвана поликристаллическостью нанопроволок, то отношение А/В не должно было бы зависеть от ориентации. Поэтому анизотропия параметра А/В линии I доказывает, что она является линией Дайсона, которая отвечает ЭПР носителей заряда (дырок) в нанопроволоках [28–30]. Под носителями заряда подразумеваются дырки примесных уровней в Ge. Так как концентрация легирующей примеси очень высока, 10^{20} см^{-3} , дырки уже не локализованы на примеси, а движутся через весь кристалл (примесная проводимость). Эти носители заряда даже при самых низких температурах, $\sim 4\text{ К}$, дают сигнал в спектре ЭПР [31–33].

Теория Дайсона связывает искажение линии электронного спинового резонанса с наличием скин-слоя в образце, а именно с отношением времени диффузии спина через скин-слой τ_D к времени спин-решеточной релаксации T_2 . Связь параметра асимметрии А/В линии Дайсона с отношением τ_D/T_2 выражается в виде графиков [29]. Однако эта связь справедлива только для металлов, в которых величины τ_D и T_2 одного порядка. В полупроводниках, содержащих свободные носители заряда, из-за их высокого сопротивления скин-слой имеет большую глубину, чем в металлах, а время диффузии через него на много порядков превышает время спин-решеточной релаксации. В этом случае отношение А/В

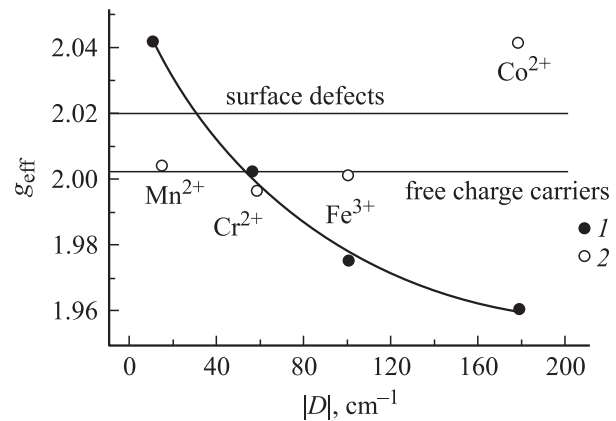


Рис. 2. Зависимость эффективных g -факторов (g_{eff}) асимметричной линии Дайсона от спин-орбитального взаимодействия (D) в нанопроволоках Ge, легированного Mn, Cr, Fe, Co (1). Для сравнения приведены g -факторы ионов переходных металлов в Ge (2). Горизонтальные линии отвечают g -факторам поверхностных дефектов в Ge и свободных носителей заряда [32,33].

должно быть равным 2.7. Однако в наших экспериментах $A/B < 2.7$. Аналогичные отклонения A/B от 2.7 наблюдались для ЭПР в сильно легированном Ge другими авторами [34]. Причина отклонений заключается в том, что в металлах строение дна зоны проводимости не оказывает заметного влияния на движение носителей заряда. В полупроводниках даже с высокой „металлической“ проводимостью носители заряда хорошо „чувствуют“ потенциальный рельеф дна зоны проводимости, который задается характером распределения заряженных примесей [34]. В результате при движении на носитель заряда действует не только внешнее электромагнитное поле, но и электрическое поле с частотой, обратной времени прохождения расстояния, равного периоду изменения потенциала дна зоны проводимости. В связи с этим характерным временем, определяющим параметр асимметрии А/В, может оказаться не время диффузии носителя заряда через скин-слой, а время его диффузии на расстояние, на котором происходит изменение потенциала. Эта ситуация обуславливает отклонение отношения А/В от 2.7.

Эффективные g -факторы (g_{eff}) асимметричных линий Дайсона спектров электронного спинового резонанса нанопроволок $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ ($\text{Me} = \text{Mn, Cr, Co, Fe}$) отличались от величины g -фактора свободных носителей заряда 2.0023 (рис. 2). Это указывает на то, что в примесной зоне при данных концентрациях примеси носитель заряда проводит большую часть времени, будучи связанным с атомами примеси. В этом случае можно ожидать, что отклонение величины наблюдаемого g -фактора от g -фактора свободных носителей заряда будет возрастать при увеличении энергии ионизации (E_i) и спин-орбитального взаимодействия примесных ионов (D). В пределе (при малых энергиях ионизации) величина эффек-

тивного g -фактора должна приближаться к величине g -фактора свободных носителей заряда. На рис. 2 представлена зависимость эффективного g -фактора носителей заряда от величины спин-орбитального взаимодействия в ионах Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} [35], присутствие которых в нанопроволоках было обнаружено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Во-первых, из рис. 2 видно, что асимметричная линия не может быть приписана самим примесным ионам, g -факторы которых в Ge хорошо известны [32,33] и приведены на рис. 2 для сравнения. Во-вторых, только в нанопроволоках $Ge_{0.99}Cr_{0.01}$ эффективный g -фактор асимметричной линии совпадает с g -фактором свободных носителей заряда. Это обусловлено тем, что в ряду переходных металлов Mn, Cr, Fe, Co хром имеет самое низкое значение энергии ионизации — $E_i \approx 0.07$ эВ [36], что существенно ниже соответствующих значений для Mn, Fe, Co. Поэтому, несмотря на высокое значение $D \approx 60$ см⁻¹ [35] ионов Cr^{2+} , эффективный g -фактор асимметричной линии в нанопроволоках $Ge_{0.99}Cr_{0.01}$ близок к g -фактору свободных носителей заряда. Это означает, что в нанопроволоках $Ge_{0.99}Cr_{0.01}$ носители заряда всегда остаются свободными. В нанопроволоках $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$ имеет место обратная ситуация. Несмотря на низкое значение $D \approx 10$ см⁻¹ [35], эффективный g -фактор асимметричной линии сильно отклоняется от g -фактора свободных носителей заряда благодаря высокому значению $E_i \approx 0.16$ эВ [36]. В этом случае имеет место частичная локализация носителей заряда на примесных центрах. Аналогичная ситуация имеет место в нанопроволоках $Ge_{0.99}Fe_{0.01}$ и $Ge_{0.99}Co_{0.01}$, так как примеси Fe^{3+} и Co^{2+} имеет высокие значения E_i и D [35,36].

4. Заключение

В спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок $Ge_{0.99}Me_{0.01}$ ($Me = Mn, Cr, Co, Fe$) обнаружена узкая асимметричная линия Дайсона малой интенсивности, отвечающая ЭПР носителей заряда в Ge. Показано, что эффективный g -фактор асимметричной линии Дайсона отклоняется от g -фактора свободных носителей заряда за счет частичной локализации дырок на примесных центрах. Установлено, что имеются две причины (связь носителя заряда с примесным центром, выражающаяся в энергии ионизации E_i , и спин-орбитальное взаимодействие D примесных ионов), по которым наблюдается отклонение эффективного g -фактора асимметричной линии Дайсона от g -фактора свободных носителей заряда. Обнаружено, что характерным временем, определяющим параметр асимметрии A/B линии Дайсона в нанопроволоках $Ge_{0.99}Me_{0.01}$ ($Me = Mn, Cr, Co, Fe$), является время диффузии носителей заряда на расстояние, на котором происходит изменение потенциала дна зоны проводимости.

Работа выполнена при поддержке в рамках программы Президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] T. Dietl. *Nature Mater.*, **2**, 646 (2003).
- [2] S. Picozzi. *Nature Mater.*, **3**, 349 (2004).
- [3] A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth. *Nature Mater.*, **4**, 195 (2005).
- [4] J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, F. Mácá, P. Weinberger, P. Bruno. *Phys. Rev. B*, **69**, 115 208 (2004).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. *Phys. Rev. B*, **63**, 195 205 (2001).
- [6] M. Ruderman, C. Kittel. *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
- [7] V.I. Litvinov, V.K. Dugaev. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5593 (2001).
- [8] A. Kaminski, S. Das Sarma. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 247 202 (2002).
- [9] A. Kaminski, S. Das Sarma. *Phys. Rev. B*, **68**, 235 210 (2003).
- [10] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. *УФН*, **126**, 233 (1978).
- [11] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, S.C. Erwin, C.S. Hellberg, J.M. Sullivan, J.E. Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B.T. Jonker. *Science*, **295**, 651 (2002).
- [12] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Y. Tanimoto, O.L. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes. *ФТТ*, **50**, 1058 (2008).
- [13] O. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, S.O. Demokritov. *Phys. Rev. B*, **72**, 094 415 (2005).
- [14] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Y. Tanimoto, И.Б. Кленина, O.L. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes. *ФТТ*, **49**, 285 (2007).
- [15] R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, Y. Tanimoto, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, O.L. Kazakova. *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 824 (2007).
- [16] R.B. Morgunov, Y. Tanimoto, I.B. Klenina, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, O.L. Kazakova. *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, 210 (2007).
- [17] R. Morgunov, M. Farle, M. Passacantando, L. Ottaviano, O. Kazakova. *Phys. Rev. B*, **78**, 045 206 (2008).
- [18] O. Kazakova, R. Morgunov, J. Kulkarni. *Phys. Rev. B*, **77**, 235 317 (2008).
- [19] Р.Б. Моргунов, М. Farle, O.L. Kazakova. *ЖЭТФ*, **134**, 141 (2008).
- [20] R. Morgunov, Y. Tanimoto, O. Kazakova. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 024 207 (2008).
- [21] J.D. Holmes, D.M. Lyons, K.J. Ziegler. *J. Chem. Eur.*, **9**, 2144 (2003).
- [22] J.S. Kulkarni, O. Kazakova, D. Erts, M.A. Morris, M.T. Shaw, J.D. Holmes. *Chem. Mater.*, **17**, 3615 (2005).
- [23] Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, А.И. Дмитриев, O.L. Kazakova, Y. Tanimoto. *ФТТ*, **51** (8), в печати (2009).
- [24] A. Ogasahara, S. Miyashita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 4043 (2000).
- [25] M.H. Brodsky, R.S. Title. *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 581 (1969).
- [26] F. Callens, P. Clauws, P. Matthys, E. Boesman, J. Vennik. *Phys. Rev. B*, **39**, 11 175 (1989).
- [27] H.H.Th. Bekman, T. Gregorkiewicz, I.F.A. Hidayat, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **42**, 9802 (1990).
- [28] F.J. Dyson. *Phys. Rev.*, **98**, 349 (1955).
- [29] G. Feher, A.F. Kip. *Phys. Rev.*, **98**, 337 (1955).
- [30] Б.М. Хабибуллин, Э.Г. Хархатьян. *УФН*, **111**, 483 (1973).

- [31] В.Н. Лазукин, И.В. Чепелева, Л.Д. Богомолова. УФН, **83**, 433 (1964).
- [32] *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках*. Сб., перевод с англ. под ред. Н.А. Пенина (М., ИЛ, 1962).
- [33] С.И. Рембеза. *Парамагнитный резонанс в полупроводниках* (М., Металлургия, 1988).
- [34] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек. ФТП, **34**, 1 (2000).
- [35] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971).
- [36] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. *Физические величины* Справочник, под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Spin-orbit interaction of charge carriers with impurities in aligned nanowires $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ (Me = Mn, Cr, Co, Fe)

R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, F.B. Mushenok, O.L. Kazakova*

Institute of Problems of Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* National Physical Laboratory, Teddington,
United Kingdom of Great Britain

Abstract Aligned nanowires $\text{Ge}_{0.99}\text{Me}_{0.01}$ (Me = Mn, Cr, Co, Fe) were studied using electron spin resonance. Resonant lines corresponding to magnetically ordered subsystem of localized spins (clusters of Ge with transition metal alloys) and asymmetric Dyson line corresponding to electron paramagnetic resonance of charge carriers are identified in the spectra of electron spin resonance in Ge. Regular decrease of effective g -factor of asymmetric Dyson line with increase of spin-orbit interaction was found among transition metal ions Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} contained in nanowires.