Электронный спиновый резонанс в ориентированных нанопроволоках Ge_{0.99}Cr_{0.01}

© Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, А.И. Дмитриев, О.L. Kazakova*, Y. Tanimoto**

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия * National Physical Laboratory, Teddington, U.K. ** Osaka City University, Graduated School of Science, Osaka, Japan E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2008 г.)

Исследован электронный спиновый резонанс в нанопроволоках $Ge_{0.99}Cr_{0.01}$, выращенных в нанопорах анодированного оксида алюминия. В интервале температур 4–300 К в спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок наблюдается асимметричная изотропная резонансная линия, отвечающая парамагнитному резонансу носителей заряда. При температурах ниже 50–70 К в спектрах спинового резонанса нанопроволок $Ge_{0.99}Cr_{0.01}$ появляется множество дополнительных резонансных линий, отвечающих антиферромагнитному резонансу в кластерах GeCr. Обнаружено закономерное уменьшение эффективного *g*-фактора асимметричной линии Дайсона, соответствующей носителям заряда в германии, с увеличением спин-орбитального взаимодействия в ряду ионов переходных металлов Mn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , которыми были легированы нанопроволоки германия.

PACS: 75.75.+a, 76.50.+g

1. Введение

Решением задачи поиска элементов для будущей электроники является создание приборов спинтроники, в которых для управления их свойствами помимо заряда электрона будет использоваться его спин [1-3]. Центральным вопросом спинтроники является вопрос о времени спиновой когерентности. Если это время слишком мало, то разориентация спинов приводит к потере информации, переносимой каждым спином. Поэтому термин спинтроника часто употребляют со словом "когерентный". Измерения времени спиновой когерентности при комнатной температуре показали, что в полупроводниках оно на несколько порядков величины больше (> 100 ns), чем в металлах ($\sim 0.1 - 20$ ns), обычно используемых в спиновых мультислоях. Поэтому "полупроводниковая" спинтроника более привлекательна и реалистична, чем "металлическая". В настоящее время идет активная работа над созданием DMS (Diluted Magnetic Semiconductors — разбавленных магнитных полупроводников). Несмотря на выигрыш во времени спиновой когерентности, большинство исследуемых DMS имеют весьма низкие температуры Кюри, что ограничивает их практическое применение. Этот недостаток может быть устранен при переходе к наноструктурам DMS. Наноструктурирование полупроводника увеличивает растворимость примеси переходных металлов в его кристаллической решетке до желаемых 1-2%, обеспечивающих магнитоупорядоченное состояние [4,5].

Настоящая работа является продолжением серии работ [6–14], в которых были исследованы статические и динамические магнитные и электрические свойства нанопроволок $Ge_{1-x}Mn_x$, $Ge_{1-x}Co_x$ и тонких пленок $Ge_{1-x}Mn_x$. Было установлено, что наноструктуры $Ge_{1-x}Mn_x$ обладают ферромагнитным упорядочением при комнатных температурах [7], корреляцией магнитных и электропроводящих свойств [8–10], микроволновым магнитосопротивлением [11–14] и т. д. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между спиновой динамикой и высокочастотными магнитными и электрическими свойствами нанопроволок Ge, легированного Cr.

Методика экспериментов и приготовления образцов

Нанопроволоки Ge0.99 Cr0.01 были выращены в результате распада дифенилгерманита и карбонила хрома в окиси углерода СО₂, находящейся в сверхкритическом состоянии. Кристаллизация происходила в нанопорах мембраны анодированного оксида алюминия Al₂O₃. Диаметр нанопроволок $d = 60 \,\mathrm{nm}$ и их длина $70 \,\mu\mathrm{m}$ определялись диаметром параллельных друг другу нанопор и толщиной мембраны Al_2O_3 соответственно. На рис. 1, *а* показано изображение отдельной нанопроволоки, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. В рентгенограмме (рис. 1, b) отчетливо наблюдаются пики, соответствующие атомным плоскостям германия (111), (220), (311), (400) и (331). Кроме того, методом рентгеновской дифракции было показано, что в нанопроволоках Ge0.99Cr0.01 присутствуют кластеры сплавов GeCr. Для разделения вкладов различных подсистем в общую намагниченность нанопроволок и



Рис. 1. *а*) Изображение нанопроволоки Ge_{0.99}Cr_{0.01}, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. *b*) Рентгенограмма нанопроволок Ge_{0.99}Cr_{0.01} в мембране Al₂O₃.

установления особенностей спиновой динамики в нанопроволоках нами были получены спектры электронного спинового резонанса с помощью спектрометра Bruker EMX plus, работающего в X-диапазоне ($\sim 9.5 \,\mathrm{GHz}$), с частотой модуляции 100 kHz. Композитный образец с нанопроволоками помещался в пучность магнитного поля. В процессе измерений добротность резонатора контролировалась и оставалась практически постоянной при записи спектра ($Q \sim 10500$ при T = 2 K), т.е. возбуждение резонанса не изменяло настроек спектрометра. Размеры композитного образца с нанопроволоками $\sim 1\,\mathrm{cm},$ диаметр отдельных нанопроволок и среднее расстояние между ними были значительно меньше длины СВЧволны в X-диапазоне спектрометра ($\sim 3 \, \text{cm}$), поэтому весь образец находился в однородном микроволновом поле. Спектры магнитного резонанса регистрировались в виде зависимости первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi''/dH$ от внешнего магнитного поля Н.

Магнитный момент M образца измеряли на СКВИДмагнитометре MPMS 5 XL. Quantum Design в диапазоне полей 0—50 kOe в интервале температур 2—300 К. Полученные значения магнитного момента были скорректированы с учетом диамагнитного вклада мембраны Al₂O₃ без нанопроволок.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры электронного спинового резонанса нанопроволок Ge0.99Cr0.01 в диапазоне температур 4-300 К при ориентации оси нанопроволок перпендикулярно постоянному магнитному полю спектрометра. В интервале температур 4-60 К наблюдается множество резонансных линий, которые сгруппированы в две группы a, b и линию c. При температурах $T > 60 \, {\rm K}$ наблюдается только линия *с*. При увеличении температуры T от 4 до 27 К резонансные поля H_{res} всех линий группы а смещаются в область более высоких полей, а затем при дальнейшем нагреве до 50 К резонансные поля всех линий этой группы смещаются в область более низких полей, соответствующих эффективному *g*-фактору, близкому к 2 (рис. 3, *a*). Линии группы b ведут себя противоположным образом. При увеличении температуры от 4 до 27 К резонансные поля всех линий группы b сначала уменьшаются, а затем в диапазоне температур 27-50 К резонансные поля всех линий этой группы увеличиваются (рис. 3, а). При увеличении температуры выше 50 К линии групп а и b резко убывают по амплитуде и перестают наблюдаться в спектре. Таким образом, в интервале температур от 50 до 60 К наблюдается существенная перестройка спектра электронного спинового резонанс нанопроволок: линии групп а и b частично накладываются на линию с и



Рис. 2. Спектры магнитного резонанса нанопроволок Ge_{0.99}Cr_{0.01} при различных температурах.



Рис. 3. *а*) Температурные зависимости резонансных полей H_{res} линий спектра магнитного резонанса. Постоянное магнитное поле перпендикулярно оси нанопроволок. *b*) Зависимости резонансных полей H_{res} некоторых линий из групп *a* и *b* и линии *c* от угла θ между направлением постоянного магнитного поля **H** и осью нанопроволок при T = 4 K.

в дальнейшем исчезают. Резонансное поле линии c не зависит от температуры (рис. 3, a).

По различию зависимостей резонансных полей линий спектра электронного спинового резонанса от угла θ между осью нанопроволок и направлением постоянного магнитного поля также можно выделить две группы линий a, b и линию c (рис. 3, b). Мы не приводим угловые зависимости всех линий групп a и b, чтобы не загромождать рисунок, а также потому, что все линии одной группы имеют сходные угловые зависимости при 4K (рис. 3, b). Резонансные поля линий группы a при увеличении угла θ от 0° увеличиваются, достигая максимума при 90°. Дальнейшее увеличение угла θ до 180° уменьшает резонансные поля линий группы a до значений, соответствующих $\theta = 0^\circ$. Линии группы b имеют аналогичную угловую зависимость со

сдвигом по фазе на π (рис. 3, b). Наличие ориентационной зависимости линий спектра поликристаллических нанопроволок свидетельствует о том, что главным фактором наблюдаемой анизотропии линий групп a, bявляется анизотропия формы нанопроволок. Значение резонансного поля линии c не зависит от ориентации мембраны с нанопроволоками в постоянном магнитном поле спектрометра.

Чтобы ответить на вопрос, имеется ли дальний магнитный порядок в нанопроволоках, мы сравнили статическую χ_{DC} и высокочастотную динамическую χ_{RF} магнитные восприимчивости нанопроволок. Статическую магнитную восприимчивость определили по формуле $\chi_{DC} = M/H$, где M — магнитный момент нанопроволок, измеренный на СКВИД-магнитометре в постоянном магнитном поле H. Для обнаружения отклонений температурной зависимости от закона Кюри и оценки количества спинов в образце мы пересчитали статическую магнитную восприимчивость χ_{DC} нанопроволок в эффективный магнитный момент $\mu_{eff} = (8\chi_{DC}T)^{1/2}$. Высокочастотную динамическую магнитную восприимчивость нанопроволок χ_{RF} с точностью до постоянного множителя определили путем двукратного интегрирования спек-



Рис. 4. *а*) Зависимости динамической магнитной восприимчивости χ_{RF} нанопроволок Ge_{0.99}Cr_{0.01} и произведения $\chi_{RF}T$ от температуры *T*. Сплошными жирными линиями показаны зависимость $\chi_{glass}(T)$ для спиновых стекол и зависимость Кюри–Вейсса $\chi_{Curie}(T)$. *b*) Зависимости магнитного момента *M* и эффективного магнитного момента μ_{eff} нанопроволок от температуры *T*.

тра электронного спинового резонанса. При этом мы суммировали вклады всех резонансных линий. Вкладом линии с при низких температурах можно пренебречь, так как ее второй интеграл значительно меньше вклада всего остального спектра при T < 60 K. При высоких же температурах T > 60 K, напротив, основной вклад в магнитную восприимчивость вносят парамагнитные частицы, отвечающие линии с, в то время как все остальные линии спектра исчезают. Зависимости $\chi_{DC}(T)$ и $\gamma_{\rm RF}(T)$ аналогичны друг другу (рис. 4, *a*, *b*). Магнитная восприимчивость образца χ уменьшалась с ростом температуры, и в области 50К наблюдался порог. Температурная зависимость произведения высокочастотной динамической магнитной восприимчивости на температуру $\chi_{\rm RF}T(T)$ была похожа на зависимость $\mu_{\rm eff}(T)$, полученную в экспериментах с постоянным магнитным полем на СКВИД-магнитометре (рис. 4, а, b). Таким образом, анализ температурной зависимости спектров электронного спинового резонанса нанопроволок позволил установить, что вклад в их магнитные свойства при высоких и низких температурах вносят различные частицы. Сходство температурных зависимостей статической и высокочастотной динамической магнитных восприимчивостей свидетельствует о парамагнитном или суперпарамагнитном состоянии образца и отсутствии дальнего магнитного порядка, обычно приводящего к большим различиям в динамических и статических магнитных измерениях. Этот вывод подтверждается также и тем, что аппроксимация зависимости магнитного момента образца от постоянного магнитного поля функцией Бриллюэна при $T = 2 \,\mathrm{K}$ (рис. 5) приводит к значению среднего спина S = 1.8 (промежуточное значение между S = 3/2 и 2). Такое значение спина можно объяснить тем, что в образце присутствуют два типа ионов хрома Cr^{2+} и Cr^{3+} со спинами 2 и 3/2 соответственно.

Отметим, что эффективный магнитный момент образца $0.5 < \mu_{\rm eff} < 1$ при всех температурах оказывался меньше значения, рассчитанного в предположении, что нанопроволоки парамагнитны $\mu_{\rm eff} = g \left(S(S+1) \right)^{1/2}$ = 3.87 для спина 3/2, и даже меньше расчетного значения $\mu_{\rm eff} = 1.73$ для спина 1/2. Следовательно, значитальная часть примесных ионов хрома не вносила вклад в статические магнитные свойства образца, поскольку их спиновые моменты были взаимно скомпенсированы из-за антиферромагнитного обменного взаимодействия в кластерах GeCr. Сравнение экспериментального значения $\mu_{\rm eff}$ и рассчитанного теоретически для отдельных ионов показывает, что доля ионов, включенных в кластеры, составляет ~ 75%. Ранее было показано [15], что в кластерах GeCr, в которых среднее расстояние между ионами хрома составляет 2-8 Å, обменный интеграл J_{CrCr} меньше нуля, что соответствует антиферромагнитному обменному взимодействию спинов ионов хрома. Образование антиферромагнитных кластеров GeCr при высоких концентрациях хрома было обнаружено экспериментально [16,17]. В этих работах наблюдалось



Рис. 5. Зависимость магнитного момента M нанопроволок от напряженности магнитного поля H при T = 2 К. Сплошной линией показана аппроксимация зависимости M(H) функцией Бриллюэна для спина 1.8. Постоянное магнитное поле приложено перпендикулярно оси нанопроволок.

уменьшение намагниченности образцов по сравнению с расчетным значением, как это имеет место в наших экспериментах. Возможным происхождением множества резонансных пиков, наблюдаемых нами в группах а и b, является антиферромагнитный резонанс в антиферромагнитных кластерах GeCr. В работе [18] 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.

Наличие максимума на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ и порога на зависимости $\chi(T)$ (рис. 4, *a*, *b*) может быть объяснено переходом кластеров GeCr в состояние спинового стекла, в котором при температурах 50-60 К доминируют ферромагнитные корреляции спинов, а при низких температурах (4-50 К) — антиферромагнитные обменные взаимодействия, приводящие к уменьшению эффективного магнитного момента. При этом закон Кюри-Вейсса для магнитной восприимчивости изолированных ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} $\chi_{Curie} = C/(T-\Theta)$ (где C константа Кюри, Т — температура, Θ — температура Вейсса) накладывается на типичную колоколообразную температурную зависимость магнитной восприимчивости χ_{glass} , отвечающей спин-стекольному состоянию в кластерах. Этим объясняется наличие порога на зависимости $\chi(T) = \chi_{\text{Curie}} + \chi_{\text{glass}}.$

При температурах, бо́льших 60 К, в спектре остается лишь одна линия *с*. Для установления происхо-



Рис. 6. Температурные зависимости ширины H_{pp} и магнитной восприимчивости χ асимметричной линии *с*.

ждения линии с нами были получены температурные зависимости параметров этой линии: ширины от пика до пика Н_{pp} и второго интеграла, пропорционального динамической магнитной восприимчивости χ (рис. 6). Ширина линии с в диапазоне температур 70-300 К остается постоянной и равной 7 Ое, что близко к ширине линии парамагнитного резонанса носителей заряда в германии [19-21]. При понижении температуры ниже 70 К наблюдается резкий рост Н_{pp}, а затем при T < 50 K происходит уменьшение этой величины до значения 6 Ое. Ниже 20 К снова наблюдается небольшое увеличение Н_{pp}. Аномальное возрастание ширины линии при $T = 50 - 70 \,\text{K}$ коррелирует с возникновением резонансных линий групп а и b. Эта корреляция может означать, что в образце происходит сильное изменение магнитного состояния, и при критической температуре ~ 55 К появляются дополнительные факторы уширения линии, такие как неоднородные магнитные поля кластеров или дополнительные механизмы рассеяния спинов носителей заряда на кластерах, связанные с намагничиванием последних. Температурная зависимость магнитной восприимчивости частиц, соответствующих резонансной линии с, также имеет максимум в диапазоне 50-70 К (рис. 6).

Мы полагаем, что линия с отвечает парамагнитному резонансу носителей заряда в германии. Об этом свидетельствует не только ширина, но и асимметрия линии (рис. 7). Известно, что наличие скин-слоя в образце в СВЧ-поле приводит к специфическому искажению формы линии, описанному Дайсоном [22-24]. Вероятно, этой причиной и обусловлена асимметрия линии с. Хотя эффективный д-фактор этой линии не зависит от температуры и ориентации мембраны с нанопроволоками, отношение положительной части сигнала производной поглощения микроволновой мощности А к отрицательной части В оказывается анизотропным (рис. 7, a) и зависящим от температуры (рис. 7, b). В интервале температур 4-70К линия с остается симметричной $A/B \approx 1$. Повышение температуры от 70 до 200 К приводит к росту отношения A/B до 1.5.

11 Физика твердого тела, 2009, том 51, вып. 8

Дальнейшее увеличение температуры выше 200 К не изменяет отношения A/B. Таким образом, слева от критических температур 50–70 К наблюдается симметричная линия, свойственная диэлектрическим образцам, в то время как справа от этих температур наблюдается асимметрия этой линии. Такое поведение удельного сопротивления объясняется усилением спин-зависимого рассеяния носителей заряда на кластерах GeCr при возникновении магнитного упорядочения в последних. Аналогичная ситуация наблюдалась в работах [17,25].

Известно, что электроны, захваченные примесными уровнями в сильно легированных полупроводниках, имеют эффективный *g*-фактор, отличающийся от *g*-фактора свободного электрона. Это отклоление связано со спинорбитальным взаимодействием примесных ионов, на которых носители заряда локализуются и проводят часть времени [23]. Пользуясь тем, что асимметричная линия Дайсона наблюдается не только в нанопроволоках Ge_{0.99}Cr_{0.01}, но и в нанопроволоках, легированных Mn, Со и Fe, мы построили зависимость ее эффективного *g*-фактора от спин-орбитального взаимодействия в ионах Mn²⁺, Cr²⁺, Fe³⁺, Co² [26], которыми были легированы нанопроволоки (рис. 8). Из рис. 8 видно, что с уве-



Рис. 7. *а*) Асимметричная линия *c* при углах 0 и 90° между постоянным магнитным полем спектрометра и осью нанопроволок при T = 100 K. *b*) Температурная зависимость отношения A/B асимметричной линии *c* при направлении постоянного магнитного поля спектрометра перпендикулярно оси нанопроволок.



Рис. 8. Зависимость эффективных g-факторов асимметричной линии Дайсона от спин-орбитального взаимодействия D в нанопроволоках германия, легированного Mn, Cr, Fe, Co (светлые символы). Для сравнения приведены g-факторы ионов переходных металлов (темные символы) в германии. Горизонтальные линии отвечают g-факторам поверхностных дефектов в германии и свободных электронов [20,21].

личением спин-орбитального взаимодействия в примесных ионах эффективный g-фактор асимметричной линии уменьшается. Вместе с тем эта линия не может быть приписана самим примесным ионам, g-факторы которых в германии хорошо известны [19–21] и приведены на рис. 8 для сравнения. Это подтверждает предположение о том, что асимметричная линия обусловлена носителями заряда, которые большую часть времени проводят на примесных уровнях вблизи дна зоны проводимости.

4. Заключение

Показано, что основной вклад в магнитную восприимчивость нанопроволок Ge0.99Cr0.01 при низких температурах вносят антиферромагнитные кластеры GeCr, которым в спектрах электронного спинового резонанса соответствуют две группы линий, характерных для антиферромагнитного резонанса в кластерах. Установлено, что доля примесных ионов хрома, находящихся в кластерах, составляет 75%. Во всем исследованном температурном диапазоне 4-300 К в спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок наблюдается асимметричная линия Дайсона, отвечающая парамагнитному резонансу носителей заряда в нанопроволоках Ge_{0.99}Cr_{0.01}. Сравнение эффективных д-факторов носителей заряда в нанопроволоках Ge, легированных Cr и другими переходными металлами, позволило обнаружить закономерное уменьшение эффективного g-фактора носителей заряда с увеличением спин-орбитального взаимодействия в ряду ионов переходных металлов Mn²⁺, Cr²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, которыми были легированы нанопроволоки Ge.

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.S. Kulkarni, O. Kazakova, D. Erts, M. Morris, M.T. Shaw, J.D. Holmes. Chem. Mater. 17, 3615 (2005).
- [5] L. Ottaviano, M. Passacantando, A. Verna. J. Appl. Phys. 100, 063 528 (2006).
- [6] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Ү. Tanimoto, O.L. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes. ФТТ 50, 1058 (2008).
- [7] O. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, S.O. Demokritov. Phys. Rev. B 72, 094415 (2005).
- [8] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Ү. Tanimoto, И.Б. Кленина, O.L. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes. ФТТ 49, 285 (2007).
- [9] R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, Y. Tanimoto, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, O.L. Kazakova. J. Magn. Magn. Mater. 310, 824 (2007).
- [10] R.B. Morgunov, Y. Tanimoto, I.B. Klenina, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, O.L. Kazakova. J. Magn. Magn. Mater. 316, 210 (2007).
- [11] R. Morgunov, M. Farle, M. Passacantando, L. Ottaviano, O. Kazakova. Phys. Rev. B 78, 045 206 (2008).
- [12] O. Kazakova, R. Morgunov, J. Kulkarni. J. Phys. Rev. B 77, 235 317 (2008).
- [13] Р.Б. Моргунов, М. Farle, O.L. Kazakova, ЖЭТФ 134, 141 (2008).
- [14] R. Morgunov, Y. Tanimoto, O. Kazakova. Sci. Technol. Adv. Mater. 9, 024 207 (2008).
- [15] G. Kioseoglou, A.T. Hanbichi, B.T. Jonker. Appl. Phys. Lett. 83, 2716 (2003).
- [16] W.B. Paek, J. Kim, S.H. Lim. Phys. Status Solidi B 241, 1521 (2004).
- [17] Y. Yamamoto, S. Itaya, K. Suga, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Hagiwara, K. Kindo, H. Hori. J. Phys. Conf. Ser. 51, 115 (2006).
- [18] A. Ogasahara, S. Miyashita. J. Phys. Soc. Jpn. 69, 4043 (2000).
- [19] В.Н. Лазукин, И.В. Чепелева, Л.Д. Богомолова. УФН 83, 433 (1964).
- [20] Н.А. Пенин. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. ИЛ, М. (1962). 380 с.
- [21] С.И. Рембеза. Парамагнитный резонанс в полупроводниках. Металлургия, М. (1988). 176 с.
- [22] F.J. Dyson. Phys. Rev. 98, 349 (1955).
- [23] G. Feher, A.F. Kip. Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- [24] Б.М. Хабибуллин, Э.Г. Хархатьян. УФН 111, 483 (1973).
- [25] S. Choi, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, C.U. Jung, K. Rhie, B.J. Kim, Y.C. Kim. Appl. Phys. Lett. 81, 3606 (2002).
- [26] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.