Магнитный резонанс в нанопроволоках Ge_{0.99}Mn_{0.01}

© Р.Б. Моргунов^{*,**,***}, А.И. Дмитриев^{*,**}, Ү. Tanimoto^{***}, И.Б. Кленина^{****}, O.L. Kazakova^{*****}, J.S. Kulkarni^{******}, J.D. Holmes^{*****}

* Оренбургский государственный университет,

460018 Оренбург, Россия

** Институт проблем химической физики Российской академии наук,

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

*** Hiroshima University, Graduated School of Science, Higashi Hiroshima,

739-8526, Japan

**** Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук,

142292 Пущино, Московская обл., Россия

***** National Physical Laboratory, Teddington, UK

****** University College Cork, Cork, Ireland

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2006 г.)

Разделены вклады нескольких различных подсистем в магнитные свойства нанопроволок $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$. Установлено, что спектр ферромагнитного резонанса содержит четыре компоненты, две из которых имеют одинаковую температурную зависимость и форму Лоренца. Предположительно эти компоненты спектра отвечают возбуждению спиновых волн в подсистеме ионов Mn^{3+} в условиях одновременного действия обменного и диполь-дипольного взаимодействий. Еще одна Лоренцева компонента отвечает резонансу в другой подсистеме локализованных центров Mn^{2+} . Последняя (четвертая) компонента спектра имеет асимметричную форму Дайсона и характеризует резонанс на подвижных парамагнитных центрах. Обнаружена корреляция между температурными зависимостями параметров спектра магнитного резонанса на локализованных центрах (ионах Mn^{3+} и Mn^{2+}) и в подсистеме носителей заряда. Это свидетельствует о том, что ферромагнитный обмен между локализованными центрами возникает вследствие переноса спина носителями заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17576), Japanese Society for the Promotion of Science (grant N P 05388), а также Фонда содействия отечественной науке.

PACS: 75.75.+a, 76.50.+g

Магнитные свойства полупроводников, легированных переходными металлами открывают новые возможности для создания спин-поляризованного тока и приборов спинтроники, а также ячеек магнитной памяти с высокой плотностью записи [1]. Недавние сообщения о ферромагнетизме нанопроволок Ge, легированных ионами Mn при температурах, близких к комнатной [2,3], свидетельствуют о реалистичности создания приборов спиновой электроники, работающих при нормальных условиях. Нанопроволоки представляют собой объект мезоскопической физики, поскольку в поперечном направлении их размеры сравнимы или меньше характерных масштабов электрических и магнитных процессов: глубины скинслоя, корелляционной магнитной длины и т.п. Это дает возможность получить фундаментальную информацию о природе магнетизма, а также принципиально новые подходы к оптимизации магнитных свойтсв разбавленных магнитных полупроводников.

Исследование ферромагнитного резонанса в нанопроволоках [4–9] позволяет определить особенности спиновой динамики в магнитоупорядоченном состоянии нанопроволок. В частности, удается определить магнитную анизотропию, время спиновой релаксации системы, спектр возбуждения спиновых волн. На этом пути были предсказаны и обнаружены новые физические явления, связанные с переходом к наноразмерным объектам. Это появление диполь-дипольных резонансов в спектре спиновых волн, взаимодействие нанопроволок и кореллированная прецессия спинов в них, ферромагнитный антирезонанс и многие явления, характерные для магнетизма одномерных объектов. Можно ожидать, что магниторезонансные явления в нанопроволоках и других наноразмерных магнетиках принесут столько же практической пользы и фундаментальных знаний о магнетизме, сколько в свое время было получено при исследовании тонких магнитных пленок.

Насколько известно авторам, эта работа является первым экспериментальным исследованием магнитного резонанса в нанопроволоках магнитных разбавленных полупроводников. Цель настоящей работы — изучение магнитных центров различной природы, разделение вкладов различных магнитных подсистем в магнитные свойства нанопроволок Ge_{0.99}Mn_{0.01}, а также обнаружение корреляций магнитных восприимчивостей каждой из подсистем.

1. Методика

Нанопроволоки Ge_{1-x}Mn_x синтезированы внутри мембраны анодированного оксида алюминия путем использования техники сверхкритической жидкости



Рис. 1. a — ТЕМ-изображение пучка нанопроволок, частично извлеченных из мембраны путем растворения последней. Отдельная нанопроволока видна с правой стороны пучка. b — ТЕМ-фотография с высоким разрешением внутренней части отдельной нанопроволоки Ge_{0.97}Mn_{0.03} с периодичностью кристаллической решетки d = 3.3 Å, соответствующей периоду решетки в Ge (111).

(SCF) [2]. Были использованы мембраны толщиной $60\,\mu\text{m}$ с порами диаметром $d = 60\,\text{nm}$. Нанопроволоки вырастали при 500°C от стенок нанопор, в результате распада дифенилгерманита и дикарбонила марганца в сверхкритическом состоянии СО2. Длина нанопроволок $L = 60 \,\mu \text{m}$ определялась толщиной мембраны (рис. 1, *a*). Среднее расстояние между нанопроволоками составляло $D \sim 200$ nm. Структурные и химические характеристики полученных нанопроволок определяли с помощью электронного просвечивающего микроскопа, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Концентрация марганца в нанопроволоках была установлена методом рентгеновской флуоресценции. Была исследована также тонкая структура края поглощения рентгеновского излучения. Совокупность перечисленных методов позволила утверждать, что нанопроволоки состоят из поликристаллического германия (рис. 1, b). Примесь марганца распределена в нанопроволоке неравномерно — ее концентрация нарастает к границе между нанопроволокой и мембраной. Было установлено, что Мп не агрегируется в крупные кластеры и магнитные сплавы Ge₈Mn₁₁, Ge₅Mn₃, Ge₃Mn₅ отсутствуют в образце. Более того, атомы марганца не занимают соседние места в кристаллической решетке. Таким образом, степень разделения примеси в кристаллической решетке германия была достаточно высока.

Было установлено, что среднее валентное состояние марганца 2.7 ± 0.05 , это позволяет предпологать, что в объеме нанопроволоки преимущественно содержится Mn^{2+} , а ближе к ее поверхности — Mn^{3+} . Измерения намагниченности выполнены с помощью SQUID магнетометра MPMS XL, Quantum Design в диапазоне температур 1.8-370 К и в постоянном магнитном поле до 10 kOe. Магнитное поле было приложено вдоль оси нанопроволок, а полученные значения магнитного момента образца скорректированы с учетом диамагнитного момента мембраны.

Спектры магнитного резонанса в виде зависимости производной мнимой части магнитной восприимчивости по магнитному полю от величины последнего были получены с помощью спектрометра Varian-300 в X-диапазоне при частоте микроволнового поля 9.4 GHz и частоте модуляции 100 kHz. Образцы помещали в прямоугольный резонатор в пучность магнитного микроволнового поля. В специальной серии опытов, проведенной при комнатной температуре в спектрометре с цилиндрическим резонатором, было установлено, что удаление образца от оси резонатора в область больших значений микроволнового электрического поля не приводит к изменению вида спектра. Это свидетельствует о том, что сигнал дисперсии не искажает полученный спектр магнитного резонанса. Изменение мощности микроволнового поля на несколько порядков величины в диапазоне 0.1-100 mW также не влияет на полученные спектры. Для подсчета эффективного магнитного момента образца был использован контрольный парамагнитный образец CuSO₄ · 5H₂O. При этом сравнивали вторые интегралы спектра магнитного резонанса нанопроволок и известного количества медного купороса.

2. Результаты и обсуждение

Магнитный момент образца с нанопроволоками в зависимости от магнитного поля H был измерен при нескольких температурах. Обнаружено, что в исследованном диапазоне температур 1.8–300 К наблюдается гистерезис намагниченности образца (рис. 2), что свидетельствует о дальнодействующем ферромагнитном упорядочении спинов. Полученные гистерезисные кривые типичны для ферромагнетиков, т.е. наблюдается насыщение в полях 2–7 kOe, петли имеют форму, близкую к прямоугольной, а коэрцитивная сила H_c равна 600 Oe даже при комнатной температуре.

Спектр ЭПР при направлении магнитного поля спектрометра перпендикулярно плоскости пластины (вдоль оси нанопроволок) состоял из четырех линий, показанных на рис. 3. Линии 1-3 с высокой точностью ~ 0.97% аппроксимировались лоренцианами, а линия 4 имела асимметричную форму Дайсона, характерную для спектров ЭПР носителей заряда в полупроводниках [10,11]. Подсчет количества спинов для линии 1 путем вычисления площади под кривой поглощения (второго интеграла) и сравнение с этим же параметром для калибровочного образца медного купороса показали, что для



Рис. 2. Гистерезисная петля в нанопроволоках $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$ с диаметром 60 nm при T = 300 (темные кружки) и 4 K (светлые кружки). Намагниченность нормирована на намагниченность материала в насыщении.



Рис. 3. Спектры ЭПР при различных углах Θ между осью нанопроволок и постоянным магнитным полем H_0 спектрометра при T = 15 K.

среднего спина S = 2.5 (электронный спин иона Mn^{2+}) число спинов в образце в 10 раз превышает расчетное (полученное из концентрации независимых невзаимодействующих ионов) при T = 300 К. Следовательно, при температурах, близких к комнатной, наблюдаются ферромагнитные корелляции спинов нанопроволок.

Асимметрия линии 4 может быть обусловлена либо подвижностью парамагнитных центров, на которых наблюдается резонанс (ими могут быть носители заряда — дырки в германиевых нанотрубках), либо поликристалличностью нанопроволок и сильной разориентацией отдельных кристаллитов, которая приводит к спектру, похожему на наблюдаемый в порошках.

Серия линий 1-3 была анизотропна (рис. 3), однако ориентационную зависимость можно было построить только для эффективного *g*-фактора линии 1 (рис. 4),

поскольку более слабые линии 2 и 3 поглощались линией 1 в большинстве ориентаций образца по отношению к внешнему магнитному полю. Линия 4 была изотропна, т.е. вращение оси нанопроволок по отношению к магнитному полю не меняло резонансное поле и ширину линии 4. Это указывает на то, что природа центров, ответственных за резонансы 1-3 и линию 4, различна. Кроме того, анизотропия линий 1-3 указывает на то, что соответствующие магнитные центры действительно локализованы внутри нанопроволок, а не являются случайной примесью в мембране. Было установлено, что мембрана без нанопроволок, а также мембрана с германиевыми нанопроволоками, но без примеси марганца не дают сигнала магнитного резонанса. Температурные зависимости ширин линий $H_{pp}(T)$ серии 1-3 аналогичны



Рис. 4. Зависимости эффективных *g*-факторов для линий *I* и *4* от угла Θ между постоянным магнитным полем *H*₀ и осью нанопроволок, отсчитываемого, как показано на врезке, при температуре *T* = 15 K.



Рис. 5. Температурные зависимости ширин линий H_{pp} магнитного резонанса 1-4 при ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси нанопроволок.

друг другу (рис. 5). В диапазоне 300-70 К наблюдается сужение каждой линии этой серии, а при более низких температурах ширины линий постоянны. Поскольку ширина линии, как правило, определяется вкладом нескольких факторов, наблюдаемое поведение объясняется уменьшением температурно-зависимого фактора уширения линии до нуля при 70 К (таким фактором может быть спиновая релаксация, рассеяние спиновых волн фононами и т.п.). Поэтому постоянная ширина линий H_{pp} при более низких температурах $T < 70 \,\mathrm{K}$ определяется не зависящими от температуры факторами (неоднородность образца, разброс в ориентациях нанопроволок или в ориентациях полей анизотропии внутри проволок и т.п.). Полученные зависимости ширин линий от температуры свидетельствуют о том, что при температуре ниже 70 К в нанопроволоках происходит резкое изменение магнитного состояния, которое отчетливо наблюдается в использованном динамическом режиме измерений. Этот переход может быть вызван, например. взаимолействием магнитной полсистемы с кристаллической решеткой или конкуренцией обменных взаимодействий разного знака между несколькими магнитными подсистемами. Весьма вероятной представляется конкуренция обменных взаимодействий внутри подсистем ионов Mn³⁺ и Mn²⁺, а также между этими подсистемами. Отметим, что присутствие ионов Mn³⁺ и Mn^{2+} было экспериментально установлено ранее в [3].



Рис. 6. Температурные зависимости эффективных *g*-факторов, соответствующих линиям 1, 3 (*a*) и 2, 4 (*b*), при ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси нанопроволок.



Рис. 7. Температурные зависимости произведения температуры T на магнитные восприимчивости χ , соответствующие линиям *1*, *2* (*a*) и *3*, *4* (*b*) при ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси нанопроволок.

О наличии магнитного перехода свидетельствуют также температурные зависимости эффективных g-факторов серии линий 1-3 (рис. 6). Для линий 1 и 3 в диапазоне 300-70 К наблюдается плавное возрастание g при понижении температуры, а в диапазоне 70-5 К рост *g*-фактора становится более сильным. Линия 2 также имеет перелом на температурной зависимости g-фактора, однако в отличие от линий 1 и 3 наблюдается уменьшение g-фактора при понижении температуры. У линии 4 д-фактор остается постоянным во всем диапазоне температур. Одинаковые температурные зависимости ширин линий и g-факторов для линий 1 и 3 и их отличие от температурных зависимостей этих же параметров для линий 2 и 4 свидетельствует о том, что в полный магнитный момент всего образца вносят вклад три различных подсистемы, которые в спектре магнитного резонанса представлены линиями 1 и 3 (первая подсистема), линией 2 (вторая подсистема) и линией 4 (третья подсистема).

Еще более заметные изменения магнитных свойств всех трех подсистем при 70 K имеются на зависимостях магнитной восприимчивости χ , умноженной на темпера-



Рис. 8. a — температурная зависимость амплитуды I линии 4 при ориентации магнитного поля спектрометра вдоль оси нанопроволок. На врезке показано отношение амплитуды положительной части сигнала магнитного резонанса к отрицательной в зависимости от температуры. b — ориентационная зависимости отношения A амплитуды положительной части спектра линии 4 к амплитуде отрицательной части B. Угол 0 градусов соответствует направлению микроволнового магнитного поля H_1 перпендикулярно оси нанопроволок.

туру Т. Этот параметр, расчитанный из вторых интегралов для всех четырех линий спектра, ведет себя весьма сходным образом при изменении температуры для каждой из линий спектра (рис. 7). Необходимо отметить, что для линии 4 аппроксимация была произведена суммой лоренцевой компоненты и сигнала дисперсии. При этом восприимчивость вычислялась, исходя из формы лоренцевой компоненты. Поскольку величина χT имеет смысл эффективного числа спинов, ее немонотонное поведение для всех магнитных подсистем означает, что имеется по меньшей мере два магнитных фазовых перехода. Один из них, согласно [2,3], происходит при T > 300 К. Это, как было установлено ранее, переход в ферромагнитное состояние. Другой переход наблюдается при $T \approx 70$ K. Поэтому наблюдаемая суперпозиция температурных зависимостей отражает переходы между тремя разными магнитными состояниями.

Параметр χT для линии 4 имеет температурную зависимость, сходную с поведением этого параметра для

трех остальных линий спектра. Однако температурные зависимости всех остальных характеристик магнитного резонанса линии 4 отличаются от линий 1-3. Корреляции в температурном поведении параметра χT линии 4 с остальными линиями спектра можно объяснить влиянием магнитных фазовых переходов на спиновую релаксацию носителей заряда. Амплитуда I линии 4, равная сумме положительной А и отрицательной В амплитуд, монотонно нарастает при понижении температуры, оставляя отношение A/B неизменным (рис. 8, a). Как правило, чем большую роль играет проводимость образца, тем больше отношение A/B [10,11]. На рис. 8. *b* показана зависимость этого параметра от ориентации мембраны по отношению к направлению микроволнового магнитного поля. Из этой зависимости следует, что максимальное отношение А/В наблюдается, когда микроволновое поле Н₁ направлено вдоль оси нанопроволок, т. е. в ситуации, когда в нанопроволоках индуцируется максимальная ЭДС индукции. Если бы асимметрия была вызвана поликристалличностью образца, отношение A/B не должно было бы зависеть от ориентации образца в резонаторе. Поэтому рис. 8, b доказывает, что линия 4 возникает вследствие парамагнитного резонанса носителей заряда (предположительно дырок) в нанопроволоках, а не посторонней парамагнитной примеси в диэлектрической мембране. В [2,3] отмечалось, что наряду с ферромагнитной составляющей наблюдается также вклад парамагнитной подсистемы при измерении магнитного момента образца в СКВИД магнетометре. Это хорошо согласуется с результатами, полученными методами электронного спинового резонанса в настоящей работе.

Переходя к обсуждению, отметим, что сходные температурные зависимости ширин линий, g-факторов и магнитных восприимчивостей для линий 1-3 свидетельствует о том, что их возникновение обусловлено одними и теми же центрами. Поскольку результаты измерений числа спинов методом ЭПР, а также наличие гистерезиса показывают, что во всем исследованном диапазоне температур образцы ферромагнитны, можно предположить, что линии 1 и 3 отвечают ферромагнитному резонансу, возбуждаемому микроволновым полем в нанопроволоках. Наличие пары линий можно объяснить тем, что, согласно [4], в нанопроволоках помимо обменного взаимодействия ориентация спинов управляется диполь-дипольным взаимодействием. Это приводит к появлению дополнительного пика в спектре ферромагнитного резонанса. Различия в ориентационных зависимостях линий 1 и 3 могут возникать из-за того, что направление поля анизотропии (легкой оси намагничивания) не совпадает с осью нанопроволок.

На рис. 4 показана аппроксимация ориентационной зависимости эффективного g-фактора $g = hv/\mu H_{res}$ зависимостью $(hv/\mu g)^2 = (H_{res} \cos \Theta + H_a \cos^2(\Theta - \Theta_a))$ $(H_{res} \cos \Theta + H_a \cos(2\Theta - \Theta_a))$, учитывающей поле анизотропии H_a , его направление по отношению к оси нанопроволоки Θ_a , а также величину g-фактора, принятую нами равной 2. (Здесь h — постоянная Планка, $v = 9.4 \,\text{GHz}$ — постоянная частота микроволнового магнитного поля H_1 , μ_B — магнетон Бора). В результате аппроксимации было получено значение поля анизотропии $H_a = 150 \,\text{Oe}$ при 15 K.

Соотношение диаметра проволоки и расстояния между проволоками d/D сильно влияет на коэрцитивную силу и поле анизотропии. Так, в [6] установлено, что увеличение этого соотношения ведет к росту поля анизотропии, поскольку последнее $H_a = 2\pi M_s(1-6f)$ определяется в основном фактором формы и фактором заполнения $f = 3.67(d/D)^2$. В исследуемом нами случае f = 0.15, что для намагниченности насыщения 5 ети/ст³, взятой из [3], дает поле анизотропии 190 Ое. Это хорошо согласуется со значением H_a , полученным из ориентационной зависимости.

Интегральная интенсивность линии 4 в спектре ЭПР весьма мала по сравнению со значениями, предсказываемыми для парамагнитной примеси марганца, а тем более для ферромагнитного состояния. Приведенные выше аргументы свидетельствуют в пользу того, что эта линия соответствует делокализованным носителям заряда в германии. Хотя ее g-фактор близок к величине g-фактора 2.023 на оборванных связях в аморфном германии [12], ширина этой линии H_{pp} при комнатной температуре оказывается в наших экспериментах почти на порядок меньше. Кроме того, парамагнитный резонанс на оборванных связях дает симметричную линию лоренцевой формы. Следовательно, линию 4 нельзя приписать аморфизированным прослойкам германия между кристаллитами. В принципе в германиевых нанопроволоках могут быть также термодоноры, поскольку в процессе их выращивания в них могла оказаться примесь кислорода. ЭПР спектры стабильных и метастабильных термодоноров заметно анизотропны [13,14] и в поликристаллических образцах должны были бы давать значительно более широкие линии по сравнению с теми, которые наблюдаются в наших экспериментах. Таким образом, наиболее вероятное происхождение линии 4 мы связываем с ЭПР на носителях заряда – дырках. В [15] были выполнены измерения магнитной восприимчивости германия р-типа и было показано, что дырки вносят вклад в его магнитные свойства. Однако температурная зависимость соответствующего дыркам магнитного момента была монотонна [15] в отличие от полученного нами результата (рис. 7). Следовательно, магнитный переход в подсистеме ионов марганца оказывает воздействие и на проводящую подсистему.

Полученные экспериментальные данные позволяют также оценить по порядку величины удельное сопротивление нанопроволок. Так, отношение A/B равно 1.2-1.3 для ситуаций, когда толщина скин-слоя сравнима с размерами образца. Принимая во внимание длину нанопроволок 60μ m и считая ее по порядку величины равной толщине скин-слоя, можно получить удельное сопротивление 100 Ohm · cm. Отметим, что трудности в изготовлении омических контактов не позволили до настоящего времени измерить сопротивление нанопроволок другими методами.

3. Выводы

Разделены вклады в полный магнитный момент нанопроволок от магнитоупорядоченной подсистемы локализованных спинов ионов марганца Mn³⁺ и Mn²⁺ и подсистемы подвижных носителей заряда — дырок. Обнаружено, что при 70 К происходит магнитный фазовый переход в подсистеме локализованных спинов. Этот переход приводит к изменению параметров спектра магнитного резонанса во всех подсистемах кристалла. В том числе это отражается на времени спинрешеточной релаксации носителей заряда. Определены поле анизотропии 190 Ое и проводимость образца с нанопроволоками, которая составляет 100 Ohm · ст. Обнаруженная корелляция между микроволновой проводимостью и магнитными свойствами нанопроволок может быть использована для создания приборов спинтроники.

Список литературы

- [1] C. Timm. J. Phys.: Condens. Matter 15, R1865 (2003).
- [2] J.S. Kulkarni, O. Kazakova, D. Erts, M. Morris, M.T. Shaw, J.D. Holmes. Chem. Mater. **17**, 3615 (2005).
- [3] O. Kazakova, J.S. Kulkarni, J.D. Holmes, S.O. Demokritov. Phys. Rev. B 72, 094 415 (2005).
- [4] R. Areas, D.L. Mills. Phys. Rev. B 63, 134439 (2001).
- [5] U. Ebels, J.L. Duvail, P.E. Wigen, L. Piraux, L.D. Buda, K. Ounadjela. Phys. Rev. B 64, 144421 (2001).
- [6] M. Vazquez, M. Hernandez-Vezel, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velazquez, P. Vargas, C. Ramos. Eur. Phys. J. B 40, 489 (2004).
- [7] B.D. Yuhas, D.O. Zitoun, P.J. Pauzauskie, R. He, P. Yang. Angew. Chem. Int. Ed. 44, 1 (2005).
- [8] H. Garcia-Miquel, S.M. Bhagat, S.E. Lofland, G.V. Kurlyandskaya, A.V. Svalov. J. Appl. Phys. 94, 1868 (2003).
- [9] K. Katsumata. J. Phys. Condens. Matter 12, R589 (2000).
- [10] F.J. Dyson. Phys. Rev. 98, 349 (1955).
- [11] G. Feher, A.F. Kip. Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- [12] M.H. Brodsky, R.S. Title. Phys. Rev. Let. 11, 581 (1969).
- [13] F. Callens, P. Clauws, P. Matthys, E. Boesman, J. Vennik. Phys. Rev. B 39, 11175 (1989-II).
- [14] H.H.Th. Bekman, T. Gregorkiewicz, I.F.A. Hidayat, C.A.J. Ammerlaan. Phys. Rev. B 42, 9802 (1990).
- [15] D.K. Stevens, J.W. Cleland, J.H. Crawford, Jr., H.C. Schweinler. Phys. Rev. B 100, 1084 (1955).