

## 08 Высокочастотная ЭПР-спектроскопия парамагнитных центров марганца в кристаллах GaAs : Mn

© Р.А. Бабунц, А.С. Гурин, И.В. Ильин, А.П. Бундакова, М.В. Музафарова,  
А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов<sup>¶</sup>, П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: nikolai.romanov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 15 июня 2021 г.

В окончательной редакции 15 июня 2021 г.

Принята к публикации 16 июня 2021 г.

Методы высокочастотного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использованы для исследования уникальных свойств центров марганца в кристалле GaAs:Mn в сильных магнитных полях при низких температурах. На частотах 94 и 130 GHz зарегистрированы переходы ЭПР в комплексе, представляющем собой ион марганца, замещающий Ga, и являющийся ионизированным акцептором  $Mn_{Ga}^{2+} (A^-)$ , который связан изотропным обменным взаимодействием с делокализованной (мелкой) дыркой ( $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH (shallow hole)). В таком комплексе  $Mn_{Ga}^{2+}$  со спином  $S = 5/2$  связан антиферромагнитным обменным взаимодействием с мелкой дыркой с угловым моментом  $J = 3/2$ . В результате сложения угловых моментов  $F = S + J$  имеются четыре энергетических уровня с  $F = 1, 2, 3, 4$ , характеризующихся вырождением  $2F + 1$  в нулевом магнитном поле, и с нижним уровнем  $F = 1$ . Проанализирована сложная система энергетических уровней этого комплекса в магнитном поле и возможность точного определения обменных взаимодействий по спектрам ЭПР. Исследован другой комплекс на основе ионизированного акцептора  $Mn_{Ga}^{2+}$ , взаимодействующего с локализованным дырочным центром, в виде диамагнитного иона  $O^{2-}$ , замещающего As. Этот комплекс,  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ , характеризуется аксиальной симметрией вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  кубического кристалла GaAs с анизотропным спектром ЭПР. Благодаря высокому фактору Больцмана, в наших исследованиях был определен порядок спиновых уровней тонкой структуры этого комплекса. Влияние больцмановского распределения населенностей уровней продемонстрировано также для комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH.

**Ключевые слова:** высокочастотный ЭПР, кристалл GaAs, акцептор Mn, мелкая дырка, обменное взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51596.146

### 1. Введение

Практически все применения полупроводниковых материалов требуют их легирования электрически активными примесями, создающими электронную ( $n$ ) и дырочную ( $p$ ) проводимость, либо обуславливающими их полупроводниковые свойства. Развитие новой области — спинтроники, требует внедрения магнитных материалов в приборные структуры, однако такие применения ограничены совместимостью магнитных материалов с основными полупроводниками, например, с GaAs. Естественным направлением развития этой области является легирование полупроводниковых материалов магнитными примесями, так называемые „полумагнитные“ полупроводники, в которых магнитные свойства проявляются непосредственно внутри полупроводника. При их использовании в электронных и оптических полупроводниковых устройствах добавляется новая степень свободы, связанная со спином носителей. Магнитные примеси в виде ионов переходных элементов могут быть введены в полупроводники типа II–VI в высоких концентрациях, поэтому основное внимание по созданию полумагнитных полупроводников было обращено

на эти соединения [1–3]. Однако к настоящему времени наиболее перспективной считается система GaAs:Mn, которая продемонстрировала ферромагнитные свойства при достаточно высокой температуре, оставаясь при этом полупроводниковым материалом  $p$ -типа [4,5]. Прямозонный полупроводник GaAs с шириной запрещенной 1.43 eV является основным материалом в оптоэлектронике для использования в оптической связи, при этом, как электронные устройства, так и оптические излучатели работают при комнатной температуре. В GaAs:Mn реализуются несколько типов парамагнитных центров марганца, при этом центральное место занимает необычная система в виде иона  $Mn^{2+}$ , замещающего Ga, и являющегося акцептором  $Mn_{Ga}^{2+} (A^-)$ , который связан изотропным обменным взаимодействием с делокализованной дыркой с мелкими уровнями [6–9]. В результате создается мелкий акцептор, в котором магнитный ион непосредственно связан с электрически активным акцептором (см. обзор [9]).

Разбавленный магнитный полупроводник (Ga, Mn)As [5] совместим с обычным полупроводником GaAs, что позволило рассматривать его в качестве идеального материала для исследований и возможных

применений в спинтронике. Таким образом, легирующая примесь Mn в GaAs является мелким акцептором, одновременно создающим магнитный ион и дырку. Ферромагнетизм в GaAs:Mn возникает при введении высокой (более 1%) концентрации магнитных ионов  $Mn^{2+}$ . Считается, что ферромагнитная связь между спинами  $S = 5/2$  ионов  $Mn^{2+}$  возникает благодаря наличию делокализованных дырок, являющихся своеобразным „клеем“ [10].

Задачей настоящей работы является проведение исследований центров марганца в высоких магнитных полях и низких температурах, т. е. в условиях, когда заселены только нижние спиновые уровни в соответствии с распределением Больцмана.

## 2. Методика эксперимента

Объемный кристалл GaAs:Mn был выращен методом Чохральского и легирован Mn с концентрацией  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Заготовка в форме шайбы выращивалась в направлении [111]. Образцы вырезались в виде параллелепипеда с размерами  $\sim 3 \times 3 \times 1 \text{ mm}$  и устанавливались таким образом, чтобы можно было вращать их вокруг ребра, совпадающего с одним из направлений  $\langle 110 \rangle$  кристалла.

Исследования ЭПР проводились в трех диапазонах: стандартном 3 см диапазоне (частота 9.4 GHz) и высокочастотных диапазонах 3 mm (94 GHz) и 2 mm (130 GHz). Для регистрации спектров ЭПР в высокочастотных 3 mm и 2 mm диапазонах, был применен спектрометр, созданный в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в кооперации с компанией ДОК. Спектрометр работает в непрерывном и импульсном режимах, диапазон изменения магнитных полей 0–7 Т, диапазон изменения температуры 1.5–300 К. Наряду со стандартной методикой регистрации спектров ЭПР с низкочастотной модуляцией магнитного поля, был добавлен режим с низкочастотной модуляцией частоты, который дает преимущества при работе в сильных магнитных полях, так как исключаются шумы, связанные с воздействием сильных магнитных полей на модуляционные катушки.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение результатов

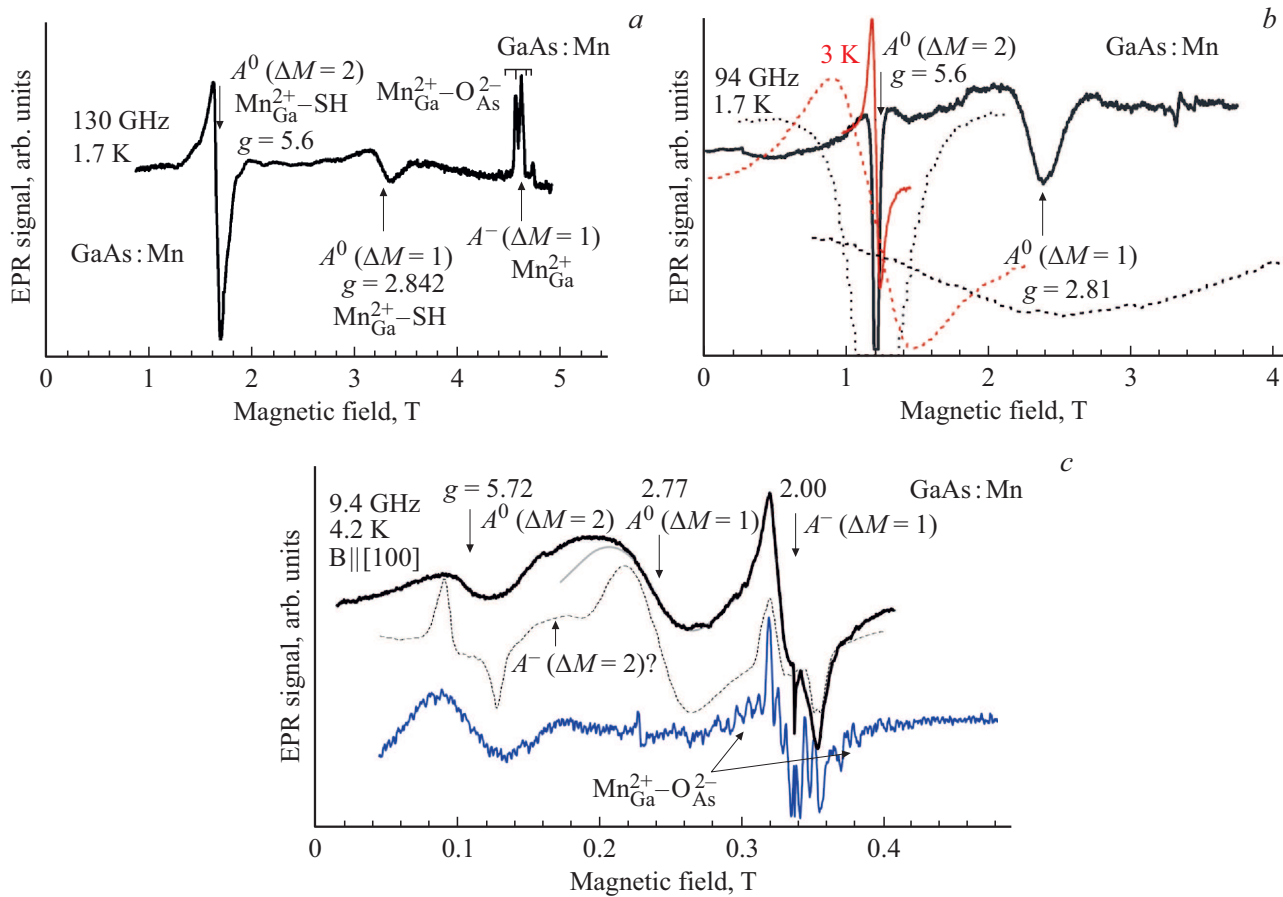
На рис. 1 представлены спектры ЭПР центров марганца в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированные при температурах 1.7–4.2 К в трех диапазонах: в высокочастотных 2 mm диапазоне 130 GHz (a) и 3 mm диапазоне 94 GHz (b), а также в стандартном 3 см диапазоне 9.4 GHz (c). Зарегистрированы три типа центров марганца: (i) ионы  $Mn^{2+}$ , занимающие позиции Ga,  $Mn_{Ga}^{2+}$ , являющиеся отрицательно заряженными акцепторами  $A^-$ , захватившие мелкие дырки, делокализованные вокруг  $Mn_{Ga}^{2+}$ , как кулоновского центра притяжения; (описанный выше комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$ ); (ii) ионы  $Mn_{Ga}^{2+}$ , являющиеся

отрицательно заряженными акцепторами  $A^-$  ( $Mn_{Ga}^{2+}$ ); (iii) ион  $Mn^{2+}$ , занимающий позицию Ga,  $Mn_{Ga}^{2+}$  и являющийся отрицательно заряженным акцептором  $A^-$ , в ближайшем окружении которого вдоль молекулярной связи тетраэдра в направлении  $\langle 111 \rangle$  располагается кислород в непарамагнитном состоянии  $O^{2-}$ , замещающий  $As-O_{As}^{2-}$ , (комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ ). Модели трех рассмотренных центров марганца представлены на рис. 2, где условно показан примерный радиус делокализованной дырки с центром на ионе  $Mn_{Ga}^{2+}$ , который, как показано в работе [9], имеет величину порядка 1 nm. Таким образом, мелкая дырка распространяется на несколько элементарных ячеек кубического кристалла GaAs. Представляет особый интерес исследования комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$  в наноструктурах, где ожидается проявление эффектов конфинмента, которые неизбежно приведут к изменениям в обменном взаимодействии между спиновой системой марганца и угловым моментом мелкой дырки.

На рис. 1, c также приведены спектры ЭПР, зарегистрированные в 3 см диапазоне в дополнительном образце, в котором наблюдается разрешенная сверхтонкая (СТ) структура, как для ионов  $Mn_{Ga}^{2+}$  в бездефектном окружении, так и для комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ . При этом видно, что величина СТ расщепления в обоих центрах примерно одинаковая. В этом образце наблюдается только запрещенный переход для комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$ , разрешенный переход не виден, по-видимому, из-за сильных напряжений в кристалле. На этом рисунке также для сравнения пунктирной линией показан спектр, подобный, приведенному в работе [6], в которой спектры ЭПР комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$  были зарегистрированы в стандартном 3 см диапазоне. Эти измерения не позволили непосредственно обнаружить влияние на спектр ЭПР следующего, возбужденного состояния комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$  с  $F = 2$ , на его существование указывали только косвенные данные.

В настоящей работе измерения проводятся в высоких магнитных полях и при низких температурах, т. е. в условиях, когда заселены только нижние спиновые уровни. При этом появляется возможность тестирования сложной системы энергетических уровней комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$ , а также системы уровней комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ . В обоих случаях комплексы представляют собой центр марганца,  $Mn_{Ga}^{2+}$ , являющийся отрицательно заряженным (ионизированным) акцептором  $A^-$ , который притягивает или делокализованную мелкую дырку (shallow hole) или дырку, локализованную на соседнем атоме в виде примесного иона кислорода в диамагнитном состоянии  $O_{As}^{2-}$ . Первый комплекс приводит к появлению изотропного спектра ЭПР, во втором случае спектр ЭПР становится анизотропным.

Рассмотрим комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}-SH$ . Его общепринятой моделью является система, в которой дырке энергетически выгодно оставаться на делокализованной орбите вокруг акцептора  $A^-$  в виде  $Mn_{Ga}^{2+}$  ( $3d^5$ ),  $S = 5/2$  (рис. 2,



**Рис. 1.** Спектры ЭПР-центров марганца в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированные в трех диапазонах при температуре 1.7–4.2 K: (a) 2 мм диапазоне 130 GHz; (b) 3 мм диапазоне 94 GHz (красной линией отдельно показан запрещенный переход, зарегистрированный при 3 K) и (c) 3 см диапазоне 9.4 GHz. Зарегистрированы три типа центров марганца: (i) ион  $Mn_{Ga}^{2+}$ , занимающий позицию Ga,  $Mn_{Ga}^{2+}$ , и являющийся отрицательно заряженным акцептором  $A^-$ , захватившим мелкую дырку, делокализованную вокруг  $Mn_{Ga}^{2+}$ , как кулоновского центра притяжения;  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH; (ii) ион  $Mn_{Ga}^{2+}$ , являющийся отрицательно заряженным акцептором  $A^-$ ; (iii) ион  $Mn_{Ga}^{2+}$  в ближайшем окружении которого вдоль молекулярной связи тетраэдра в направлении  $\langle 111 \rangle$  располагается кислород в непарамагнитном состоянии  $O_{As}^{2-}$ , замещающий As,  $O_{As}^{2-}$ , комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ . На (c) приведены спектры ЭПР, зарегистрированные в 3 см диапазоне в том же образце, а также в дополнительном образце, в котором наблюдается разрешенная сверхтонкая структура, как для ионов  $Mn_{Ga}^{2+}$  в бездефектном окружении, так и для комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ . Штриховой линией показан спектр подобный приведенному в работе [6], в которой спектры ЭПР для комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH были зарегистрированы в стандартном 3 см диапазоне. Для сравнения на (b) штриховыми линиями показаны спектры ЭПР для комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH на частоте 94 GHz (отдельно разрешенные и запрещенные переходы), представленные в том же масштабе, в котором приведены спектры на (c) для 3 см диапазона, то есть в десять раз меньше.

левая часть). В этом случае комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}$  плюс мелкая дырка образуется в результате изотропного обменного взаимодействия между электронами  $3d^5$ -оболочки иона  $Mn_{Ga}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) и спинами делокализованной дырки ( $J = 3/2$ ). В результате образуется мелкий акцептор с глубиной уровня порядка 0.1 eV [6–9].

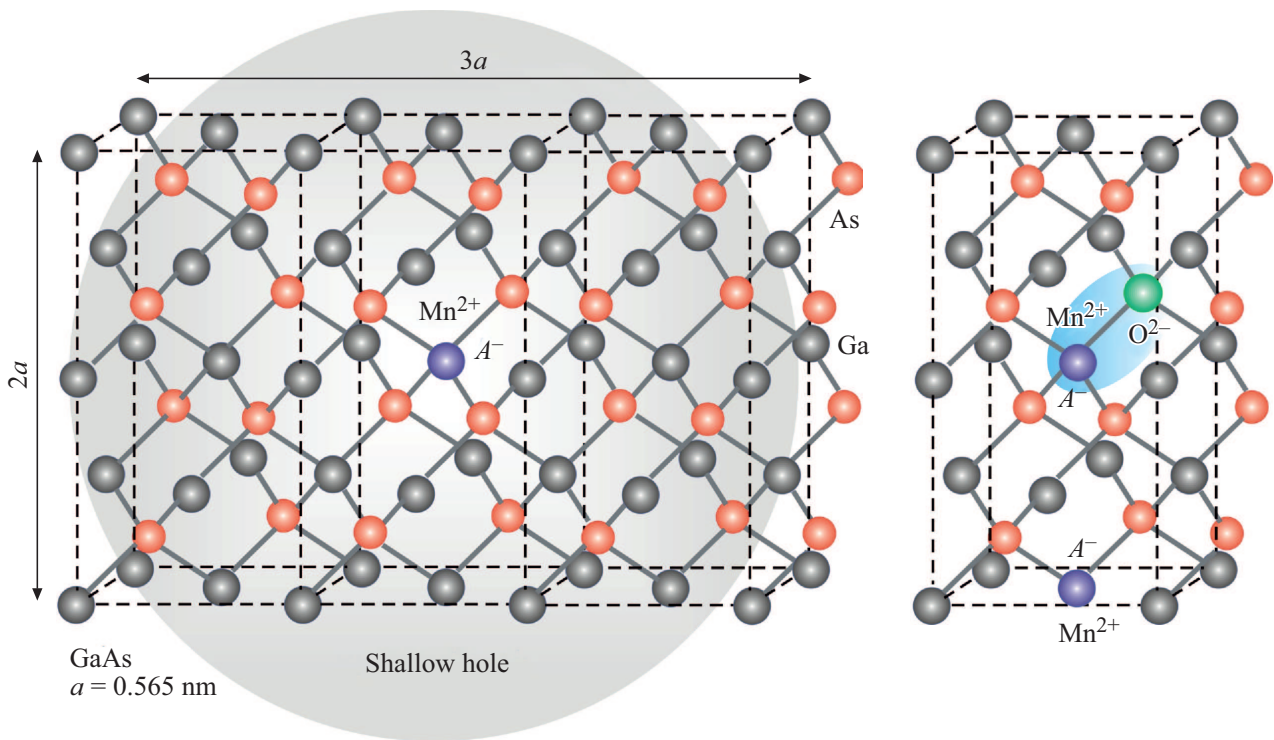
Спектр ЭПР комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH в GaAs может быть описан приближенным спиновым гамильтонианом

$$H = g_S \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + g_J \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} + c \mathbf{S} \cdot \mathbf{J}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{B}$  — магнитное поле,  $g_S$  — изотропный  $g$ -фактор акцептора  $Mn_{Ga}^{2+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ) равный 2.00,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_J$  —  $g$ -фактор мелкой дырки  $g_J = 0.78$  [11],

$c$  — изотропное обменное взаимодействие между  $Mn_{Ga}^{2+}$  и мелкой дыркой.

В рассматриваемом комплексе  $Mn_{Ga}^{2+}$  со спином  $S = 5/2$  связан антиферромагнитным обменным взаимодействием  $c$  (в виде  $c \mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$ ) с мелкой дыркой с угловым моментом  $J = 3/2$ . В результате по правилу сложения моментов  $\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{J}$  ( $F = 1, 2, 3, 4$ ), где в соответствие с правилом интервалов Ландэ  $\Delta E_{F-(F-1)} = cF$ , то есть, интервалы между уровнями в нулевом магнитном поле равны соответственно  $2c, 5c (2c + 3c), 9c (2c + 3c + 4c)$ , начиная с нижнего уровня. Таким образом, основное состояние  $F = 1$  получается, если предположить антиферромагнитную связь дырки с акцепторным ядром  $3d^5$ . Соответствующие собственные



**Рис. 2.** Модели трех центров марганца в кристалле GaAs:Mn: (левая часть) комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH; (правая часть)  $Mn_{Ga}^{2+}$  в бездефектном окружении и комплекс  $Mn_{Ga}^{2+}$ - $O_{As}^{2-}$ . Серым цветом для комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH условно выделено пространственное распространение делокализованной мелкой дырки внутри кристалла.

векторы состояния  $F = 1$  в базисе  $|M_S, M_J\rangle$  вычисляются как [6,9].

$$\begin{aligned}
 |1, +1\rangle &= 1/2\sqrt{2}|5/2, -3/2\rangle - 1/10\sqrt{30}|3/2, -1/2\rangle \\
 &\quad + 1/10\sqrt{15}|1/2, 1/2\rangle - 1/10\sqrt{5}|-1/2, 3/2\rangle, \\
 |1, 0\rangle &= 1/5\sqrt{5}|3/2, -3/2\rangle - 1/10\sqrt{30}|1/2, -1/2\rangle \\
 &\quad + 1/10\sqrt{30}|-1/2, 1/2\rangle - 1/5\sqrt{5}|-3/2, 3/2\rangle, \\
 |1, -1\rangle &= -1/2\sqrt{2}|-5/2, 3/2\rangle + 1/10\sqrt{30}|-3/2, 1/2\rangle \\
 &\quad - 1/10\sqrt{15}|-1/2, -1/2\rangle + 1/10\sqrt{5}|1/2, -3/2\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

В результате расчетов с использованием волновых функций нижнего триплетного уровня с  $F = 1$  (2), получаем изотропный  $g$ -фактор:

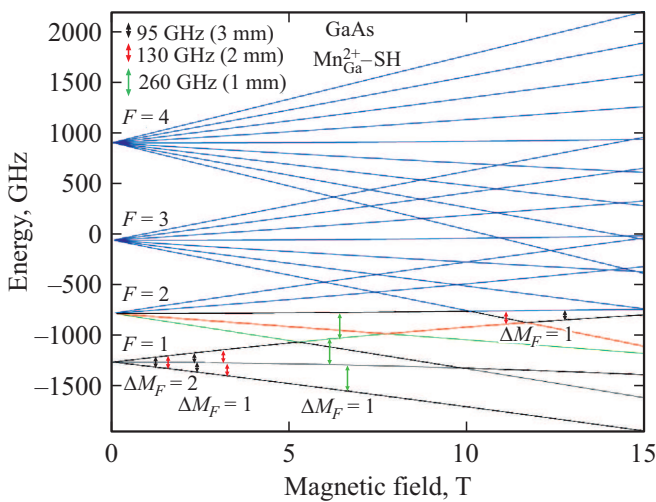
$$g_{F=1} \approx (7/4)g_S - (3/4)g_J \tag{3}$$

С учетом приведенных выше значений  $g_S$  и  $g_J$  получаем из выражения (3)  $g_{F=1} = 2.9$ . Это значение соответствует величине  $g_{F=1} = 2.77$ , измеренной по спектрам ЭПР [6] и  $g = 2.74$ , определенной с помощью комбинационного рассеяния света с переворотом спина (SFRS) [12], что подтверждает используемую модель в виде  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH. В спектрах ЭПР [6] наблюдались две линии; соответствующие переходам  $\Delta M_F = 1$  и  $\Delta M_F = 2$

между подуровнями основного состояния  $F = 1$  с  $g$ -факторами  $g = 2.77$  и  $g = 5.72$  соответственно.

Основное состояние  $F = 1$  разбивается на два мультиплета с проекциями полного углового момента на ось квантования  $M_F = 0$  и  $M_F = \pm 1$  из-за случайного локального напряжения. Это расщепление меньше обменной энергии акцептора Mn, которая принимает значения в диапазоне 4–6 meV как было оценено по данным различных косвенных исследований [13,14]. Прямые измерения разности энергий между состояниями  $F = 1$  и  $F = 2$  методом SFRS дали оценку обменной константы  $\Delta(F_1 - F_2) = 2.2 \text{ meV}$  ( $17 \text{ cm}^{-1}$ ) [12].

На рис. 1, *b* штрихами показаны отдельно разрешенные и запрещенные переходы в спектрах ЭПР комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH на частоте 94 GHz, представленные для сравнения в том же масштабе, в котором приведены спектры на рис. 1, *c* для 3 см диапазона, т.е. в десять раз меньше. Видно, что ширины линий запрещенного перехода почти не отличаются, при этом ширина линии разрешенного перехода в 3 см диапазоне существенно больше по сравнению с 3 см диапазоном. Малое изменение ширины линии запрещенного перехода при увеличении магнитных полей на порядок свидетельствует о том, что в комплексе  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH, имеется малый разброс  $g$ -факторов. Разрешенный переход обычно сильно уширен из-за напряжений в кристалле, которые приводят к расщеплению тонкой структуры в состоянии мелкой



**Рис. 3.** Схема энергетических уровней для центра  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH, представляющего собой ион  $Mn_{Ga}^{2+}$  со спином  $S = 5/2$ , связанный антиферромагнитным обменным взаимодействием с мелкой дыркой с угловым моментом  $J = 3/2$ . Каждый из четырех уровней  $F = 1, 2, 3, 4$  в нулевом магнитном поле (без учета расщеплений, вызванных напряжениями в кристалле) характеризуется  $2F + 1$  кратным вырождением, которое снимается магнитным полем. Для диапазона 130 GHz при низкой температуре видны три перехода в доступных магнитных полях, два разрешенных в поле порядка 3 Т и один запрещенный в половинном поле. В полях порядка 12 Т виден еще один разрешенный переход между уровнем  $M_{F=1} = +1$  и  $M_{F=2} = 0$ , но этот переход находится за пределами возможностей ЭПР-спектрометра. Показаны также переходы для диапазона 94 GHz. Также приведены результаты расчета для ожидаемых переходов в 1 мм диапазоне на частоте 260 GHz.

дырки, вызывающей также расщепление уровней с  $F = 1$  в нулевом магнитном поле.

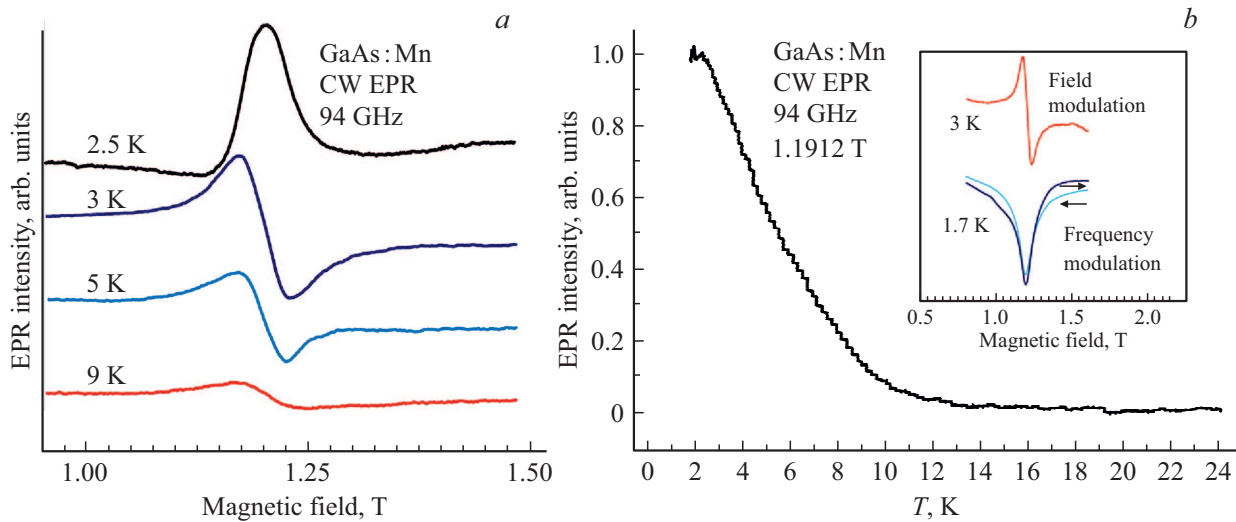
На рис. 3 приведена схема энергетических уровней для центра  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH, представляющего собой  $Mn_{Ga}^{2+}$  со спином  $S = 5/2$ , связанный антиферромагнитным обменным взаимодействием с мелкой дыркой с угловым моментом  $J = 3/2$ . Все четыре уровня в нулевом магнитном поле (без учета расщеплений, вызванных напряжениями в кристалле) характеризуются  $2F + 1$  кратным вырождением, которое снимается магнитным полем. В магнитном поле нижний уровень с  $F = 1$ , являющийся триплетом, расщепляется на подуровни с  $M_F = +1, 0, -1$ . Мы будем рассматривать только нижний триплет, так как верхние уровни не заселены в условиях настоящих экспериментов. Для диапазона 130 GHz видны три перехода в доступных магнитных полях, два разрешенных в поле порядка 3 Т и один запрещенный в половинном поле. Эти переходы и наблюдаются в эксперименте для комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH. Видно, что разрешенные переходы расщеплены, что обусловлено нелинейностью уровня  $M_{F=1} = 0$  в магнитном поле, который отклоняется от горизонтального направления вниз на энергетической шкале, расходясь по энергиям с

уровнем  $M_{F=2} = 0$ , который отклоняется вверх по энергиям. Величина расщепления разрешенных переходов непосредственно связана с влиянием верхнего уровня с  $F = 2$ , то есть определяется величиной обменного расщепления. Из-за большой ширины линии разрешенных переходов (рис. 1, a, b), вызванной напряжениями в кристалле, это расщепление не разрешается в наших экспериментах даже на частоте 130 GHz. В полях порядка 12 Т виден еще один разрешенный переход на частоте 130 GHz между уровнем  $M_{F=1} = +1$  и  $M_{F=2} = 0$ , но этот переход находится за пределами возможностей ЭПР-спектрометра. На частоте 94 GHz этот переход должен наблюдаться в еще более высоких полях. Однако, если увеличить частоту до 260 GHz (1 мм диапазон), то этот разрешенный переход попадает в область доступных магнитных полей, как видно из рис. 3. В этом диапазоне можно будет с большой точностью определить величину обменного взаимодействия в комплексе  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH по спектрам ЭПР.

При расчетах запрещенные переходы  $\Delta M_F = 2$ , показанные на рис. 3, появляются только, если задавать напряжения в кристалле, приводящие к расщеплению уровней  $F = 1$  в нулевом магнитном поле, однако, интенсивность этих переходов является чрезвычайно низкой. Тем не менее мы видим, что и при высоких магнитных полях, рис. 1, a, b, запрещенные переходы чрезвычайно эффективны. Последнее поддерживает предположение, высказанное в работе [15], что запрещенные переходы вызываются электрической компонентой микроволнового поля. В наших экспериментах длина волны 2 и 3 мм сравнима с размерами образца, поэтому в возбуждении переходов между уровнями могут участвовать обе компоненты микроволнового поля. В работе [15] предложен новый механизм переходов ЭПР в системе  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH, а именно, электро-дипольный, поскольку магнитно-дипольным переходам в спектрах ЭПР должны соответствовать линии, на несколько порядков менее интенсивные, по сравнению с наблюдаемыми в экспериментальных спектрах.

В самом деле, мы считаем, что этот механизм может быть предпочтительным, поскольку при моделировании спектров ЭПР получали очень низкую интенсивность запрещенного перехода  $\Delta M_F = 2$ , при этом, чтобы его удалось наблюдать, необходимо было добавить в систему с  $J = 3/2$  расщепление тонкой структуры, которая, очевидно, имеет место из-за напряжений в кристалле.

На рис. 4, a показан запрещенный переход ЭПР-центров  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированный в 3 мм диапазоне (95 GHz) при разных температурах. Видно, что при повышении температуры интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшается. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР-центра  $Mn_{Ga}^{2+}$ -SH показана на рис. 4, b. Отметим, что температура исчезновения спектра ЭПР рассматриваемых комплексов, ранее наблюдаемая в стандартном 3 см диапазоне [6], была порядка 10–12 К, т.е., как следует из наших исследований, не зависит от диапазона



**Рис. 4.** (a) Запрещенный переход ЭПР-центров  $Mn_{Ga}^{-SH}$  в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированный в 3 mm диапазоне (94 GHz) при разных температурах. (b) Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР-центра  $Mn_{Ga}^{+SH}$ . На вставке приведены сигналы ЭПР, зарегистрированные с низкочастотной модуляцией магнитного поля и низкочастотной частотной модуляцией, в обоих случаях использовалась частота модуляции 680 Hz. Спектры зарегистрированы при противоположных направлениях развертки внешнего магнитного поля, показанных стрелками. Так как в системе GaAs:Mn возможно проявление ферромагнитных свойств, отсутствие гистерезиса свидетельствует о том, что в данном случае магнитное упорядочение не происходит.

регистрации спектров ЭПР, т.е. от величины магнитного поля. Можно предположить, что эта температура обусловлена мелким уровнем акцептора и его ионизацией при повышении температуры. На вставке рис. 4, b приведены сигналы ЭПР, зарегистрированные с низкочастотной модуляцией магнитного поля и низкочастотной частотной модуляцией, в обоих случаях использовалась частота модуляции 680 Hz. Спектры зарегистрированы при противоположных направлениях развертки внешнего магнитного поля, показанных стрелками. Так как в системе GaAs:Mn возможно проявление ферромагнитных свойств, отсутствие гистерезиса свидетельствует о том, что в данном случае магнитное упорядочение не происходит. По-видимому, концентрация марганца в исследуемом образце сравнительно мала для таких эффектов.

Спектр ЭПР самого простого дефекта — иона  $Mn^{2+}$ , занимающий позицию Ga,  $Mn_{Ga}^{2+}$ , и являющийся отрицательно заряженным (ионизированным) акцептором  $A^{-}$ , который ранее был изучен методом ЭПР в работах [16,17], описывается спиновым гамильтонианом со спином  $S = 5/2$  в виде

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + (1/6)a \times [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - 1/5S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (4)$$

Первое слагаемое описывает зеемановское взаимодействие, второе слагаемое описывает взаимодействие электронного спина с кубическим кристаллическим полем, последнее слагаемое отражает сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом электрона

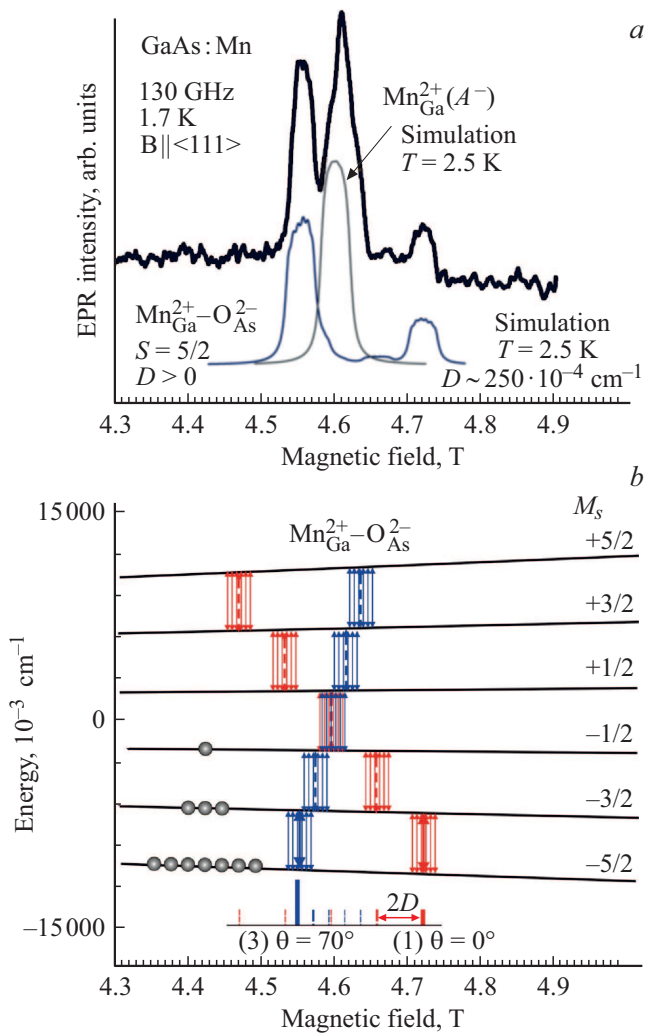
и магнитным моментом ядра марганца ( $^{55}Mn$ , природное содержание 100%,  $I = 5/2$ ). Параметры спинового гамильтониана равны:  $|A| = 52.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $|a| = 14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [16,17]. Эти сигналы ЭПР наблюдаются на рис. 1, a, b, c, при этом на рис. 1, c видна разрешенная сверхтонкая структура. Модель этого центра в виде изолированного иона  $Mn_{Ga}^{2+}$  показана на рис. 2, правая сторона.

На рис. 1, a, b, c виден спектр ЭПР комплекса на основе акцептора  $Mn_{Ga}^{2+}$ , взаимодействующего с локализованным дырочным центром, в виде диамагнитного иона  $O_{As}^{2-}$ , замещающего As. Этот комплекс,  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ , спектр ЭПР которого ранее наблюдался в работах [18,19], характеризуется аксиальной симметрией вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  кубического кристалла GaAs с анизотропным спектром ЭПР и спином  $S = 5/2$ . На рис. 5, a показан спектр ЭПР комплекса марганца  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированный в 2 mm диапазоне (130 GHz) в высоком магнитном поле и при низкой температуре 1.7 K, т.е. в условиях высокого фактора Больцмана. Больцмановское распределение населенностей условно показано на рис. 5, b разным количеством шариков.

Спектр ЭПР комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  в GaAs может быть описан спиновым гамильтонианом

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (5)$$

где  $B$  — магнитное поле,  $g$  — изотропный  $g$ -фактор, равный 2.00,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $D$  — параметр тонкой структуры,  $A$  — постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия,  $S = 5/2$  и  $I = 5/2$  — электронный и ядерный спины.



**Рис. 5.** (а) Спектр ЭПР комплексов марганца  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  в кристалле GaAs:Mn, зарегистрированный в 2mm диапазоне (130 GHz) при низкой температуре 1.7 K, т.е. в условиях высокого фактора Больцмана. (b) Схема уровней для четырех центров  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$ , с магнитным полем ориентированным вдоль одного из эквивалентных направлений  $\langle 111 \rangle$  в кубическом кристалле GaAs (различие в уровнях для каждого из четырех центров находится в пределах ширины линии на графиках). В условиях высокого фактора Больцмана, показанного разным количеством шариков, будет наблюдаться эффективное поглощение микроволновой энергии только на переходах между нижними уровнями.  $-5/2 \rightarrow -3/2$  с резким спадом интенсивности поглощения для остальных переходов. Этот эффект наблюдался в эксперименте и виден на симулированном спектре, представленном внизу (а). Сильный сигнал в области  $g = 2.00$  принадлежит центрам  $Mn_{Ga}^{2+}(A^-)$  в бездефектном окружении.

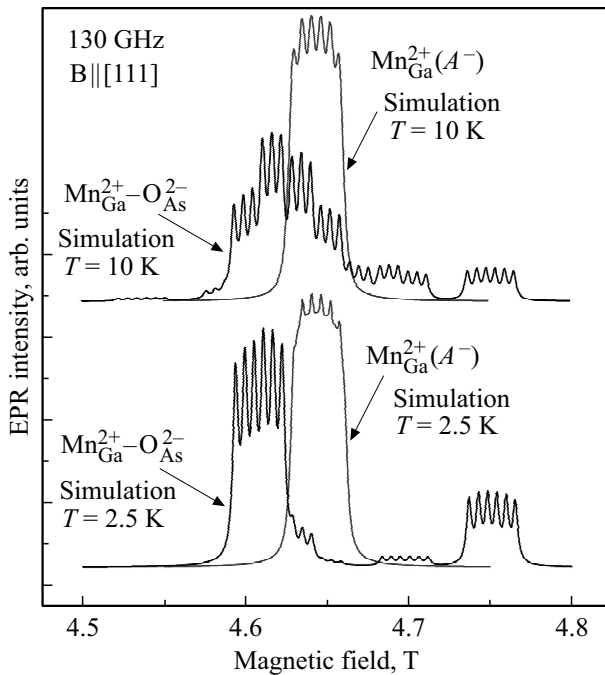
Рассчитанные энергетические уровни и ЭПР-переходы на частоте 130 GHz для комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  показаны на рис. 5, b соответствуют ориентации магнитного поля параллельно оси центра, совпадающих с одной из четырех возможных ориентаций комплекса вдоль одной из молекулярных связей в тетра-

эдре кристалла GaAs. Показаны шесть разрешенных переходов  $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_l = 0$  соответствуют ядерным переходам  $m_l: 5/2 \rightarrow 5/2, 3/2 \rightarrow 3/2, 1/2 \rightarrow 1/2, -1/2 \rightarrow -1/2, -3/2 \rightarrow -3/2, \text{ и } -5/2 \rightarrow -5/2$ . Расчеты проводились с использованием программного пакета В. Грачева ViewEPR.

На рис. 5, b показаны уровни энергии аксиального комплекса  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}, S = 5/2, I = 5/2$  для магнитного поля, ориентированного параллельно одной из осей  $\langle 111 \rangle$ . Ось симметрии одного из четырех возможных комплексов совпадает с направлением магнитного поля и в результате расщепление тонкой структуры является максимальным и равным  $2D$  между соседними переходами. Эти переходы отмечены на рис. 5, b красным цветом. Для трех оставшихся комплексов ориентации оси центра составляют угол  $110^\circ (70^\circ)$ , их переходы совпадают и отмечены на рис. 5, b синим цветом. При вычислениях использовались следующие параметры спинового гамильтониана:  $g = 2.00, A = 53 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, D = 250 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

При термическом равновесии населенности уровней определяются распределением Больцмана, поэтому при понижении температуры преимущественно населены нижние уровни и ЭПР-переходы  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$  более интенсивны. Это приводит к асимметрии спектров ЭПР: при ориентации поля параллельно оси центра максимальную амплитуду должны иметь высокопольные пачки СТ-взаимодействия с центром тяжести, смещенным относительно  $g = 2.00$  на  $4D$  в высокие поля, а при перпендикулярной ориентации ( $\theta = 90^\circ$ ) — пачки с центром, смещенным на  $2D$  в низкие поля. Для реализуемой в данном эксперименте ориентации для трех комплексов с углом  $\theta = 70^\circ$  крайняя линия смещена от центра на расстояние чуть меньшее  $2D$ . На рис. 5, b более интенсивные линии показаны толстыми линиями, переходы меньшей интенсивности показаны штриховыми линиями (без учета СТ-0 структуры). На рис. 5, a внизу показан спектр ЭПР, симулированный для температуры 1.7 K. Видны два интенсивных сигнала, соответствующие переходам  $M_S = -5/2 \rightarrow M_S = 3/2$  для двух углов  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 70^\circ$ . Следует отметить, что отношение интенсивностей двух крайних компонент для сигналов  $\theta = 0^\circ$  на расстояниях  $4D$  и  $2D$  от центра дают информацию о температуре регистрации спектров ЭПР (в области температур ниже 10 K).

На рис. 6 продемонстрировано влияние температуры на спектры ЭПР  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  в GaAs, обусловленное распределением Больцмана населенностей спиновых уровней в сильных магнитных полях. Спектры ЭПР комплексов  $Mn_{Ga}^{2+}-O_{As}^{2-}$  и ионизированных акцепторов  $Mn_{Ga}^{2+}$  симулированы при двух температурах, использовалась ширина линии 2 mT, в 2.5 раза меньше, чем при симуляции спектров на рис. 5, a, чтобы проявить для наглядности разрешенную сверхтонкую структура марганца. Видно, что при повышении температуры увеличивается интенсивность перехода  $-3/2 \rightarrow -1/2$  для ориентации  $\theta = 0^\circ$ , начинает проявляться крайний переход  $+3/2 \rightarrow +5/2$



**Рис. 6.** Демонстрация влияния температуры на спектры ЭПР  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}\text{-O}_{\text{As}}^{2-}$  в GaAs, обусловленного бoльцмановским распределением населенностей спиновых уровней в сильных магнитных полях. Спектры ЭПР комплексов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}\text{-O}_{\text{As}}^{2-}$  и ионизированных акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}$  симулированы для температуры 2.5 K и 10 K. При симуляции использовалась ширина линии 2 мТ, позволяющая проявить разрешенную сверхтонкую структура марганца.

(см. рис. 5, а), а также перераспределяются интенсивности других переходов для ориентации  $\theta = 70^\circ$ . При дальнейшем повышении температуры будет наблюдаться спектр, симметричный относительно центрального перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$ . Сигнал ЭПР-центра  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}$  изменяется незначительно при повышении температуры, только улучшается разрешение сверхтонкой структуры. Тем не менее, это демонстрирует, что при низкой температуре разрешение СТ-структуры хуже, так как регистрируется только крайний переход  $-5/2 \rightarrow -3/2$ , в котором разброс параметров кристаллического поля проявляется сильнее, чем для центрального перехода  $-1/2 \rightarrow +1/2$ . Последний переход преобладает при повышении температуры.

#### 4. Заключение

В работе проведены исследования ЭПР в высокочастотном диапазоне в сильных магнитных полях и низких температурах парамагнитных комплексов двух типов, представляющих собой один и тот же ионизированный акцептор  $A^-$  в виде  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}$  взаимодействующий с делокализованной дыркой с мелкими уровнями, комплекс  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}\text{-SH}$ , и взаимодействующий с дыркой, локализованной на диамагнитном ионе примеси кислорода в со-

седнем узле As, комплекс  $\text{Mn}_{\text{Ga}}^{2+}\text{-O}_{\text{As}}^{2-}$ . Соответствующие модели показаны на рис. 2. Рассчитана система уровней в магнитном поле для двух комплексов, приведены переходы ЭПР и симулированы спектры ЭПР, наблюдаемые в условиях высокого фактора Больцмана, приводящего к заселению только нижних энергетических уровней. Показаны условия, при которых полная картина энергетических уровней может быть получена из результатов ЭПР-исследований. Подтверждены ранее предложенные модели с антиферромагнитным обменным взаимодействием в системе ионизированный акцептор марганца — мелкая дырка, с нижним уровнем с  $F = 1$ , а также установлен порядок уровней в комплексе ионизированный акцептор марганца — локализованная на кислороде дырка с  $S = 5/2$ . Показано, что в исследуемых образцах нет магнитного упорядочения вплоть до высоких магнитных полей и температур 1.7 K.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.С. Аверкиеву, В.Ф. Сапеге и К.Ф. Штельмаху за плодотворные дискуссии, стимулирующие проведение представленных в работе исследований, а также А.Д. Криворучко за участие в экспериментах.

#### Финансирование работы

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 20-12-00216).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.V. Komarov, S.M. Ryabchenko, O.V. Terletskii, I.I. Zheru, R.D. Ivanchuk. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **73**, 608 (1977). [Sov. Phys. JETP **46**, 318 (1977)].
- [2] J.A. Gaj, R.R. Galazka, M. Nawrocki. Solid State Commun. **25**, 193 (1978).
- [3] Semiconductor and Semimetals / Ed. J.K. Furdyna, J. Kossut. Academic, N.Y. (1988). V. 25.
- [4] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye. Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [5] T. Dietl, H. Ohno. Rev. Mod. Phys. **86**, 187 (2014).
- [6] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Kohl. Phys. Rev. Lett. **59**, 240 (1987).
- [7] В.Ф. Мастеров, К.Ф. Штельмах, М.Н. Барбашов. ФТП **22**, 654 (1988). [Sov. Phys. Semicond. **22**, 4, 408 (1988)].
- [8] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, О.Г. Красикова, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков. ФТП **23**, 1, 73 (1989) [Sov. Phys. Semicond. **23**, 44 (1989)].
- [9] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин. ФТТ **60**, 2275 (2018).
- [10] M. Glunk, J. Daeubler, L. Dreher, S. Schwaiger, W. Schoch, R. Sauer, W. Limmer, A. Brandlmaier, S.T.B. Goennenwein, C. Bihler, M.S. Brandt. Phys. Rev. B **79**, 195206 (2009).



- [11] D. Bimberg. Phys. Rev. B **18**, 1794 (1978).
- [12] V.F. Sapega, T. Ruf, M. Cardona. Phys. Status Solidi B **226**, 339 (2001).
- [13] H.C. Averkiev, A.A. Gutkin, E.B. Osipov, M.A. Reshchikov. Sov. Phys. Solid State **30**, 438 (1988).
- [14] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman, A. Thilderkvist. Phys. Rev. B **55**, 6938 (1997).
- [15] N.P. Baran, V.M. Maksimenko, Yu.G. Semenov, V.Ya. Bratus', A.V. Markov. JETP Lett. **55**, 101 (1992).
- [16] N. Almeleh, B. Goldstein. Phys. Rev. **12S**, 1568 (1962).
- [17] R. Bleekrode, J. Dieleman, H.J. Vegter. Phys. Lett. **2**, 355 (1962).
- [18] Y.J. Park, E.K. Kim, S.-K. Min, I.-W. Park, T.H. Yeom, H. Munekata, H. Kukimoto. J. Korean Phys. Society (Proc. Suppl.) **30**, S113 (1997).
- [19] M. Pawłowsky, M. Piersa, A. Wołoś, M. Palczewska, G. Strzelecka, A. Hruban, J. Gosk, M. Kamińska, A. Twardowski. Acta Phys. Polonica A **108**, 825 (2005).

*Редактор Д.В. Жуманов*