

УДК 537.621.4:537.622.4

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$

© 2025 г. С. В. Зайцев^{1,*}, А. И. Дмитриев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», Черноголовка, Россия

*E-mail: szaitsev@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Обнаружена корреляция температурных зависимостей комбинационного рассеяния света и ферромагнитного резонанса в нанопроволоках разбавленного магнитного полупроводника $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$. Так, с ростом температуры происходит резкий красный сдвиг («смягчение») линий оптических фононов при $T \approx 74$ К. Наблюданное поведение свидетельствует о сильном взаимодействии носителей не только с фононами, но и с магнитной системой.

Ключевые слова: разбавленные магнитные полупроводники, ориентированные нанопроволоки, магнитная восприимчивость, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S0367676525020233, EDN: DTOZJX

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные полупроводники (ФМП) представляют огромный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. Наиболее изученные ФМП, такие как InMnAs GaMnAs , имеют существенное ограничение по температуре Кюри $T_C < 173$ К [2], что значительно ниже комнатной температуры. Позже было установлено, что в соединениях германия $\text{Ge}_{1-x}\text{Me}_x$, ($x \leq 6\%$), легированном примесями переходных металлов Me (Co, Mn, Cr, Fe), ферромагнетизм (ФМ) наблюдается вплоть до комнатных температур и выше [3]. В пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ с составом $x \approx 0.35$ также был обнаружен ФМ при комнатной температуре [4]. Поскольку кремниевые и германиевые ФМП непосредственно совместимы с современной полупроводниковой технологией, эти соединения также представляют огромный интерес для индустриальных применений [5]. В настоящее время продолжаются активные исследования полупроводниковых структур на основе разбавленных ФМП группы IV [1, 5]. Ферромагнетизм в ориентированных нанопроволоках (НП) диаметром 35–60 нм на основе соединений германия $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ наблюдается вплоть до комнатной температуры [3], что делает НП очень интересным объектом для возможных применений в нанооптике и наноэлектронике. Ориентированные НП

представляют собой мезоскопический объект [6], в котором размеры в поперечном направлении (по диаметру НП) сравнимы или меньше характерных масштабов: глубины скин-слоя, корреляционной магнитной длины и др. Это дает возможность получить фундаментальную информацию о природе магнетизма и отработать принципиально новые подходы к оптимизации магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников. В работе [7] было найдено, что в НП $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ подвижные носители заряда (дырки) взаимодействуют с ФМ кластерами Co, имеющими температуру Кюри $T_C \approx 25$ К. В то же время известно, что рамановски-активные LO-фононы активно взаимодействуют со свободными носителями заряда, предположительно участвующими в косвенном ФМ обмене между спинами магнитных ионов [1]. Поэтому целью настоящей работы было исследование взаимного влияния магнитных подсистем (кластеров Co и твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$) с носителями заряда в НП $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и ферромагнитного резонанса (ФМР).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопроволоки $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 1\text{--}3\%$) синтезированы внутри пор в мембранных анодированного оксида алюминия (АО) методом сверхкри-

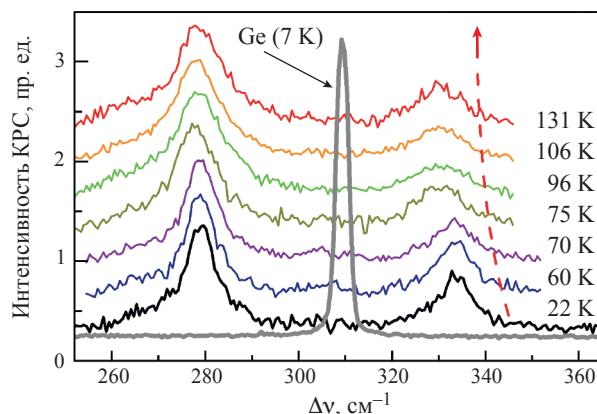


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света в нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$. Спектры сдвинуты по вертикали. Для сравнения приведен спектр нелегированного кристаллического германия при $T = 7$ К.

тической жидкости [7]. Мембранны имели толщину 60 мкм с порами диаметром 60 нм и средним расстоянием между ними ≈ 200 нм (рис. 1). Синтез нанопроволок (НП) проводился при 600°С и давлении 37.5 МПа в сверхкритическом состоянии CO_2 в процессе распада октакарбонила дикобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и дифенилгерманиита Ph_2GeH_2 . Структурные и химические характеристики полученных нанопроволок определяли с помощью электронного просвечивающего микроскопа, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [7]. Концентрация кобальта в нанопроволоках была установлена методом рентгеновской флуоресценции. Результаты проведенных анализов позволили установить, что нанопроволоки состоят из поликристаллического германия. Атомы кобальта в НП распределяются неравномерно, образуя нанокластеры в объеме нанопроволок, что существенно влияет на их магнитные свойства [7]. Средняя плотность нанопроволок в мемbrane составляет $1.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, что соответствует среднему расстоянию между ними ≈ 300 нм.

Спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре X-диапазона Bruker ESR-300 при температурах $T = 4$ –140 К в криостате Oxford Instruments с регулируемой температурой [7]. Точность регулировки температуры лучше 0.3 К. Образец помещался в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Изменяемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi/dH$. Также в процессе измерений контролировалась доброкачность резонатора. Мощность СВЧ-излучения в резонаторе составляла $6 \cdot 10^{-4}$ Вт, частота модуляции 100 кГц. Рамановская спектроскопия образца НП проведена в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой ($T \geq 7$ К). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) из-

мерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрометра МДР-12 с голограммической решеткой 2400 штрихов/мм и CCD-детектора Roper Instrument, охлаждаемого жидким азотом. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный лазер $\lambda = 532$ нм с диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 10× в пятно диаметром ≈ 20 мкм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для $\lambda = 532$ нм с оптической плотностью OD = 6 и сдвигом полосы пропускания ≈ 250 см $^{-1}$. Разрешение установки ≈ 1 см $^{-1}$. Интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед об разцом составляла ≈ 1 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$. Для сравнения приведен также спектр чистого (нелегированного) кристаллического германия при $T = 7$ К. Видно, что при введении примеси Co в германий вместо одиночной линии рамановски-активного LO-фонона германия ≈ 310 см $^{-1}$ возникают две линии фононов при ≈ 280 см $^{-1}$ и ≈ 334 см $^{-1}$, которые существенно уширены по сравнению со спектром кристаллического германия. Отметим, что к наблюдаемому расщеплению линии LO-фонона чистого германия могут приводить эффекты фононного конфайнмента и деформация при сжатии [8]. Кроме того, как отмечалось выше, исследуемые НП $\text{Ge}_{0.97}\text{Co}_{0.03}$ содержат нанокластеры Co [7], что свидетельствует об их сложной структуре. В то же время наличие нанокластеров оксида кобальта (CoO или Co_3O_4) в НП исключается. Например, в оксиде кобальта CoO при криогенных температурах наблюдались три узкие линии при ≈ 140 см $^{-1}$, ≈ 220 см $^{-1}$ и ≈ 296 см $^{-1}$ [9], которые были отнесены к магнитным возбуждениям. Также в работе [10] сообщалось о наличии уширенной линии при ≈ 285 см $^{-1}$, появление которой было отнесено к аморфным кластерам германия. Более детальная информация о причинах такого нетипичного расщепления требует дополнительных детальных исследований НП методом электронной микроскопии высокого разрешения. Таким образом, каждая линия спектра КРС имеет слабое по интенсивности низкоэнергетическое плечо (ниже на ≈ 10 –12 см $^{-1}$), что характерно для включений аморфного германия [10]. Обе линии с хорошей точностью подгоняются двумя гауссианами, соответствующими аморфной и кристаллической компонентам. Малая доля низкоэнергетической компоненты, менее 15%, свидетельствует о высоком кристаллическом качестве нанопроволок. Полученная зависимость

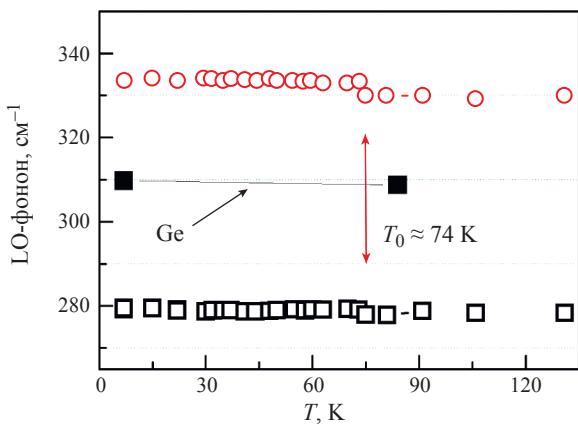


Рис. 2. Температурная зависимость рамановских LO-фононов в нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ на рис. 1. Ошибка подгонки положения линий меньше 0.4 см^{-1} (размер символа) при полуширине линий $\approx 7 \text{ см}^{-1}$.

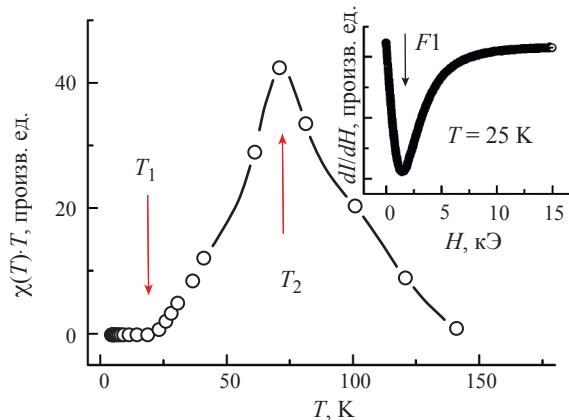


Рис. 3. Температурная зависимость $\chi(T) \cdot T$ – произведение магнитной восприимчивости на температуру для линии $F1$ спектра ФМР. Величина $\chi(T) \cdot T$ нормирована на ее значение при $T = 140 \text{ К}$. Стрелками отмечены особенности при температурах T_1 и T_2 (см. текст). На вставке – спектр ФМР при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль осей нанопроволок при $T = 25 \text{ К}$.

положения центра тяжести обеих линий показана на рис. 2. Видно, что после слабого монотонного изменения с ростом температуры (менее 1 см^{-1}) происходит их существенный резкий красный сдвиг (более 3 см^{-1} для моды 334 см^{-1}) при $T_0 \approx 74 \text{ К}$.

Наблюдаемое аномальное температурное поведение фононной подсистемы – «смягчение» (уменьшение) частоты LO-фона в $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ коррелирует с результатами исследования в них ферромагнитного резонанса (ФМР). На рис. 3 приведены температурная зависимость $\chi(T) \cdot T$ – произведения магнитной восприимчивости на температуру для линии $F1$ спектра ФМР, полученного путем двукратного интегрирования спектра линии $F1$ [7], а сам спектр ФМР при

$T = 25 \text{ К}$ – на вставке к рисунку. В интервале температур $T = 8–23 \text{ К}$ спектр имеет четыре линии $F1–F4$ [7], а выше 23 К линия $F1$ резко увеличивается по амплитуде и ширине по сравнению с линиями $F2–F4$, так что при более высоких температурах эти линии ($F2$, $F3$ и $F4$) практически не видны (см. вставку на рис. 3). На то, что линия $F1$ отвечает именно ФМР, указывают ее большая ширина, много больше ширины линий, характерных для парамагнитного резонанса, ее g -фактор, много меньший величины $g = 2$, характерной для парамагнитного резонанса, и специфическая форма линии. Две другие линии соответствуют магнитному резонансу на оборванных связях (дефектах) в германии, которые образовались, по-видимому, при легировании кобальтом, а четвертая линия характерна для носителей заряда – дырок в системе $\text{Ge}: \text{Co}$ [1, 11].

Резкое изменение вида спектра при $T_1 \approx 25 \text{ К}$ и параметров линии $F1$ (рост ее ширины и значения резонансного поля с температурой) свидетельствует о том, что при этой температуре в нанопроволоках происходит изменение магнитного состояния, которое в работе [7] объяснялось магнитным переходом в подсистеме нанокластеров Co, присутствующих в нанопроволоках. Температура T_1 соответствует температуре Кюри кластеров Co $T_C \approx 25 \text{ К}$, содержащихся в нанопроволоках. Об этом свидетельствует также особенность при T_1 (отмечено стрелкой на рис. 3) на температурной зависимости произведения $\chi(T) \cdot T$ для линии $F1$ в спектре ФМР. Интересно, что температуре $T_2 \approx 74 \text{ К}$, при которой наблюдается максимум зависимости $\chi(T) \cdot T$, соответствует резкое уменьшение частот обоих LO-фононов на их температурной зависимости (рис. 3).

Для понимания такого синфазного поведения магнитной и фононной систем: корреляции температурных зависимостей $\chi(T) \cdot T$, частот LO-фононов и их возможной связи, обратимся к результатам детальных исследований нанопроволок $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ в работе [7]. В этой работе из анализа поведения линии $F1$ для ФМР-резонанса следует, что магнетизм образцов нанопроволок не сводится к магнетизму только нанокластеров Co. Также в [7] было найдено, что значения постоянной анизотропии и времен спиновой релаксации существенно отличаются от соответствующих значений для кластеров чистого кобальта, поэтому необходимо учитывать вклад в магнитные свойства образцов также кластеров GeCo , которые присутствуют в нанопроволоках, согласно данным электронной микроскопии [7]. Не исключено, что определенный вклад в магнитные свойства твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ могут вносить диспергированные ионы Co, связанные косвенным обменным взаимодействием через носители (дырки). Однако выделение вклада этого дальнодействующего механизма на основании полученных данных пока не представляется

ся возможным. В этой связи необходимо отметить, что магнитные свойства твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ очень чувствительны к методу приготовления образцов. Так, например, выращенные методом низкотемпературной эпитаксии тонкие пленки $\text{Co}_{0.02}\text{Ge}_{0.98}$ имеют p -тип проводимости и температуру Кюри $T_C \approx 15$ К, а после отжига они проявляют ферромагнетизм при более высоких температурах, вплоть до $T_C \approx 150$ К [11]. В работе [12] были выполнены измерения магнитные измерения восприимчивости германия p -типа и было показано, что дырки вносят существенный вклад в его магнитные свойства, однако температурная зависимость отвечающего дыркам магнитного момента была монотонна, в отличие от полученного нами результата (рис. 3). Поскольку величина $\chi(T) \cdot T$ имеет физический смысл эффективного числа спинов в магнитной системе [13], ее немонотонное поведение — максимум на температурной зависимости при $T_0 \approx 74$ К означает, что в исследуемых нанопроволоках происходит магнитный фазовый переход, который оказывает воздействие и на подсистему подвижных носителей заряда (дырок), аналогично легированным марганцем нанопроволокам $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ [14]. В силу того, что рамановски-активные LO-фононы сильно взаимодействуют со свободными носителями заряда, предположительно участвующими в косвенном ФМ обмене между спинами магнитных ионов [1, 15], корреляция температурных зависимостей частот LO-фононов (рис. 2) и величины $\chi(T) \cdot T$ (рис. 3) указывает на взаимодействие дырок также с ФМ кластерами сплавов (твердого раствора) $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$. Таким образом, хоть прямые электрические измерения в нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ невозможны, комплексное совместное изучение магнитного резонанса и комбинационного рассеяния света подтверждают существенный вклад носителей (дырок) в их магнитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами были изучены температурные зависимости комбинационного рассеяния света и ферромагнитного резонанса в нанопроволоках разбавленного ферромагнитного полупроводника $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$. Обнаружено, что с ростом температуры происходит резкий красный

сдвиг («смягчение») линий оптических фононов при $T \approx 74$ К. Наблюдаемое поведение коррелирует с максимумом на температурной зависимости произведения магнитной восприимчивости $\chi(T) \cdot T$ для линии ферромагнитного резонанса и свидетельствует о сильном взаимодействии носителей не только с фононами, но и с магнитной системой.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietl T., Ohno H. // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. P. 187.
2. Jungwirth T., Wang K.Y., Masek J. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Art. No. 165204.
3. Моргунов Р.Б., Дмитриев А.И., Мушенок Ф.Б., Казакова О.Л. // ФТП. 2009. Т. 43. № 7. С. 928; Morgunov R.B., Dmitriev A.I., Mushenok F.B., Kazakova O.L. // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 7. P. 896.
4. Aronzon B.A., Rylkov V.V., Nikolaev S.N. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 7. Art. No. 075209.
5. Zhou S., Schmidt H. // Materials. 2010. V. 3. P. 5054.
6. Дмитриев А.И., Дмитриева М.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 231; Dmitriev A.I., Dmitrieva M.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 203.
7. Моргунов Р.Б., Дмитриев А.И., Tanimoto Y. и др. // ФТП. 2008. Т. 50. № 6. С. 1058; Morgunov R.B., Dmitriev A.I., Tanimoto Y. et al. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. No. 6. P. 1103.
8. Liu J.L., Jin G., Tang Y.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 586.
9. Chou H.-H., Fan H.Y. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. Art. No. 3924.
10. Niu X., Dalal V.L. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 9. Art. No. 096103.
11. Ko V., Teo K.L., Liew T., Chong T.C. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Art. No. 042504.
12. Stevens D.K., Cleland J.W., Crawford Jr. J.H., Schweinler H.C. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 1084.
13. Kittel C. Introduction to solid state physics. Ch. 16. N.Y.: Wiley, 1986.
14. Моргунов Р.Б., Дмитриев А.И., Tanimoto Y. и др. // ФТП. 2007. Т. 49. № 2. С. 285; Morgunov R.B., Dmitriev A.I., Tanimoto Y. et al. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. No. 2. P. 286.
15. Seong M.J., Chun S.H., Cheong H.M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. Art. No. 033202.

Raman scattering in ferromagnetic Ge_{1-x}Co_x nanowires**S. V. Zaitsev^{a,*}, A. I. Dmitriev^b**^a*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*^b*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia***e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

Correlation of the temperature dependencies of Raman scattering and ferromagnetic resonance is found in nanowires of a dilute magnetic semiconductor Ge_{0.99}Co_{0.01}. A sudden softening of the optical phonons lines occurs at $T \approx 74$ K. The observed behavior indicates a strong interaction of carriers not only with phonons, but also with the magnetic system.

Keywords: dilute magnetic semiconductors, oriented nanowires, magnetic susceptibility, raman scattering of light.