

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

© 2025 г. С. В. Зайцев<sup>1,\*</sup>, А. И. Дмитриев<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Федеральное 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. Наблюдаемое 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 рассеяния света.

DOI: 10.31857/S0367676525020233, EDN: DTOZJX

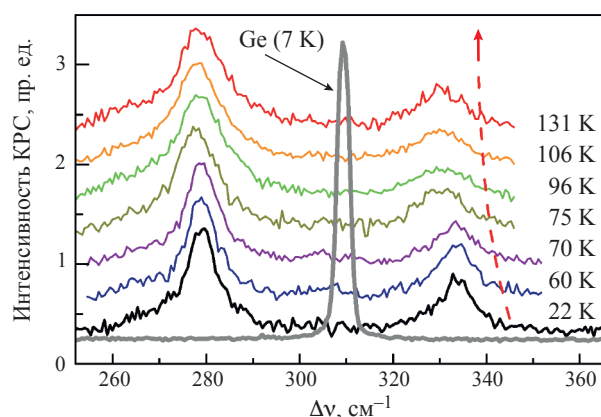
### ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные полупроводники (ФМП) представляют огромный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. Наиболее изученные ФМП, такие как  $\text{InMnAs}$ ,  $\text{GaMnAs}$ , 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 промышленных применений [5]. В настоящее время продолжают 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 мембранах анодированного оксида алюминия (ААО) 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.

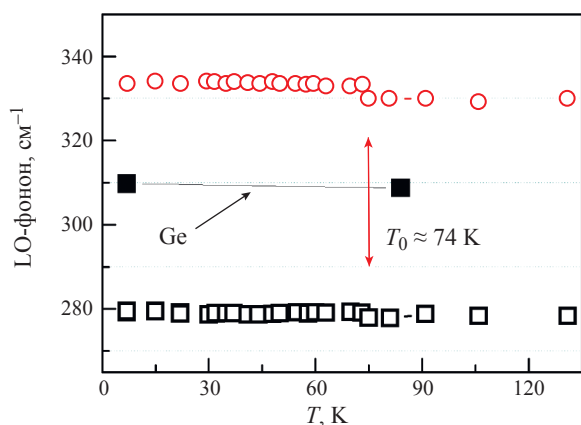
тической жидкости [7]. Мембраны имели толщину 60 мкм с порами диаметром 60 нм и средним расстоянием между ними  $\approx 200$  нм (рис. 1). Синтез нанопроволок (НП) проводился при  $600^\circ\text{C}$  и давлении 37.5 МПа в сверхкритическом состоянии  $\text{CO}_2$  в процессе распада октакарбонила дикобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и дифенилгерманида  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$ . 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 мембране составляет  $1.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , что соответствует среднему расстоянию между ними  $\approx 300$  нм.

Спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре X-диапазона Bruker ESR-300 при температурах  $T = 4\text{--}140$  К в криостате Oxford Instruments с регулируемой температурой [7]. Точность регулировки температуры лучше 0.3 К. Образец помещался в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости  $d\chi/dH$ . Также в процессе измерений контролировалась добротность 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-

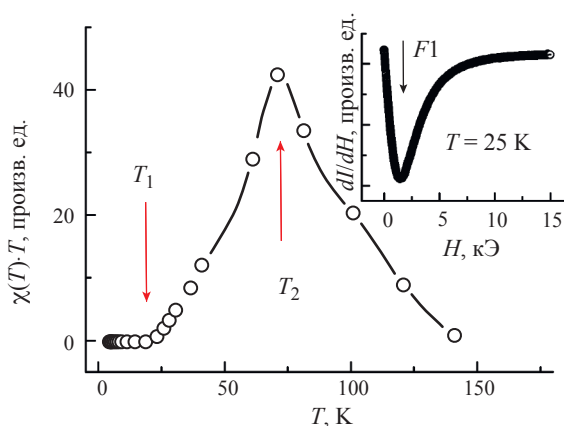
мерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрометра МДР-12 с голографической решеткой 2400 штрихов/мм и CCD-детектора Roper Instrument, охлаждаемого жидким азотом. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный лазер  $\lambda = 532$  нм с диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 10 $\times$  в пятно диаметром  $\approx 20$  мкм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для  $\lambda = 532$  нм с оптической плотностью  $\text{OD} = 6$  и сдвигом полосы пропускания  $\approx 250 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение установки  $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед образцом составляла  $\approx 1$  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  $\approx 310 \text{ см}^{-1}$  возникают две линии фононов при  $\approx 280 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 334 \text{ см}^{-1}$ , которые существенно уширены по сравнению со спектром кристаллического германия. Отметим, что к наблюдаемому расщеплению линии LO-фонона чистого германия могут приводить эффекты фононного конфинмента 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) в НП исключается. Например, в оксиде кобальта CoO при криогенных температурах наблюдались три узкие линии при  $\approx 140 \text{ см}^{-1}$ ,  $\approx 220 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 296 \text{ см}^{-1}$  [9], которые были отнесены к магнитным возбуждениям. Также в работе [10] сообщалось о наличии уширенной линии при  $\approx 285 \text{ см}^{-1}$ , появление которой были 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  $\approx 10\text{--}12 \text{ см}^{-1}$ ), 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  $0.4 \text{ см}^{-1}$  (размер символа) при полуширине линий  $\approx 7 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\chi(T) \cdot T$  — произведения 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 и  $T = 25 \text{ К}$ .

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

Наблюдаемое anomальное температурное поведение фоновой подсистемы — «смягчение» (уменьшение) частоты LO-фонона 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  $T = 8\text{--}23 \text{ К}$  спектр имеет четыре линии  $F1\text{--}F4$  [7], а выше  $23 \text{ К}$  линия  $F1$  резко увеличивается по амплитуде и ширине по сравнению с линиями  $F2\text{--}F4$ , 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  $\text{Co}$ , присутствующих в нанопроволоках. Температура  $T_1$  соответствует температуре Кюри кластеров  $\text{Co}$   $T_C \approx 25 \text{ К}$ , 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 фоновой 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  $\text{Co}$ . 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  $\text{GeCo}$ , 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  $\text{Co}$ , связанные косвенным обменным взаимодействием через носители (дырки). Однако выделение вклада этого дальнего действующего механизма на основании полученных данных пока не представляет

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 легированному марганцем нанопроволокам  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  [14]. В силу того, что рамановски-активные ЛО-фононы сильно взаимодействуют со свободными носителями заряда, предположительно участвующими в косвенном ФМ обмене между спинами магнитных ионов [1, 15], корреляция температурных зависимостей частот ЛО-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., Мушенков 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. No. 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. // *ФТТ.* 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. // *ФТТ.* 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 $\text{Ge}_{1-x}\text{Co}_x$ nanowires

S. V. Zaitsev<sup>a,\*</sup>, A. I. Dmitriev<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>b</sup>*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  $\text{Ge}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$ . 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.