

УДК 537.621.4:537.622.4

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

© 2025 г. С. В. Зайцев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела
имени Ю.А. Осипьяна 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.

Исследована температурная зависимость комбинационного рассеяния света в нанопроволоках разбавленного магнитного полупроводника $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. Обнаружено, что с ростом температуры происходит красный сдвиг («смягчение») линии оптического ЛО-фонона при $T \approx 25$ К. Наблюдаемое поведение коррелирует с данными электронного парамагнитного резонанса подвижных носителей заряда и свидетельствует о сильном взаимодействии дырок с фононной и магнитной подсистемами.

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

DOI: 10.31857/S0367676525020227, EDN: DTLGTZ

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнетизм (ФМ) в легированных примесями переходных металлов (Co, Mn, Cr, Fe) полупроводниках представляют огромный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. Такие наиболее изученные ФМ полупроводники, как InMnAs и GaMnAs , имеют температуру Кюри $T_C < 173$ К [2], что существенно ниже комнатной [2]. После теоретического предсказания ФМ при комнатной температуре в ZnO и GaN [3] продолжались интенсивные исследования в системах III–V и II–VI [1]. Сравнительно менее исследованными оказались полупроводники IV группы, Si и Ge. Так, проявление ФМ с температурой Кюри $T_C = 116$ К в тонких пленках Ge:Mn впервые наблюдали Park и др. [4], а в работе [5] сообщалось о $T_C = 285$ К в объемном Ge:Mn . Позже было установлено, что в легированных марганцем соединениях германия $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.01–0.03$) ФМ наблюдается вплоть до комнатной температуры и выше [6]. Была обнаружена корреляция между температурными зависимостями параметров спектра магнитного резонанса на локализованных центрах (ионах Mn^{2+} и Mn^{3+}) и в подсистеме носителей заряда, что указывало на ФМ обмен этих центров благодаря переносу спина носителями заряда [6]. В пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ с составом $x \approx 0.35$ также был обнаружен ФМ при комнатной температуре [7]. Поскольку кремниевый и герма-

ниевый ФМ полупроводники непосредственно совместимы с современной полупроводниковой технологией, эти соединения также представляют огромный интерес для промышленных применений [8]. ФМ в ориентированных нанопроволоках диаметром 35–60 нм на основе соединений германия $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, который наблюдается вплоть до комнатной температуры [9], чрезвычайно интересен для возможных применений в нанооптике и наноэлектронике. Ориентированные нанопроволоки представляют собой мезоскопический объект, поскольку в поперечном направлении (по диаметру) их размеры сравнимы или меньше характерных масштабов электрических и магнитных процессов: глубины скин-слоя, корреляционной магнитной длины и т.п. Это дает возможность получить фундаментальную информацию о природе магнетизма, а также принципиально новые подходы к оптимизации магнитных свойств разбавленных ФМ полупроводников [10]. Поскольку рамановски-активные ЛО-фононы активно взаимодействуют со свободными носителями заряда, предположительно участвующими в косвенном ФМ обмене между спинами магнитных ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} [1, 6], методика спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) может дать важную информацию о природе ФМ в таких нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$. Целью настоящей работы было исследование взаимной связи системы магнитных центров и носителей заряда в НП $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$

методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ориентированные германиевые нанопроволоки (НП) $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ были синтезированы внутри мембраны анодированного оксида алюминия (ААО) путем применения техники сверхкритической жидкости [9]. Использовались мембраны толщиной 60 мкм с порами диаметром 60 нм и средним расстоянием между ними ≈ 200 нм (рис. 1). Нанопроволоки вырастали от стенок нанопор при 500°C в результате распада дифенилгерманида и дикарбонила марганца в сверхкритическом состоянии CO_2 . Структурные и химические характеристики определяли с помощью электронного просвечивающего микроскопа, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9]. Концентрация марганца в нанопроволоках была установлена методом рентгеновской флуоресценции. Была исследована также тонкая структура края поглощения рентгеновского излучения. Совокупность перечисленных методов позволяет утверждать, что НП состоят из поликристаллического германия. Примесь марганца в НП распределяется неравномерно: ее концентрация нарастает к границе между НП и мембраной [9]. Также было установлено, что Mn не агрегирует в крупные кластеры или магнитные сплавы Ge_5Mn_3 , Ge_3Mn_5 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$. Более того, атомы Mn не образуют пары в кристаллической решетке, т.е. синтезируется действительно разбавленный твердый раствор. Рамановская спектроскопия образца НП проведена в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой ($T \geq 7$ K). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись 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

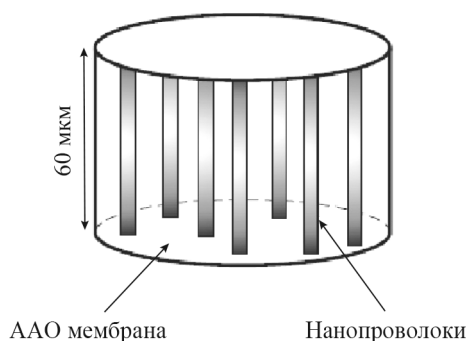


Рис. 1. Строение мембраны анодированного оксида алюминия (ААО), содержащей ориентированные нанопроволоки $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$.

твердотельный лазер $\lambda = 532$ нм с диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 10 \times 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 cm^{-1} . Разрешение установки ≈ 1 cm^{-1} . Интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед образцом составляла ≈ 1 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в ферромагнитных НП $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. Видно, что основная линия рамановски-активного ЛО-фона германия ≈ 300 cm^{-1} при введении примеси Mn в германий уширяется по сравнению со спектром чистого кристаллического германия и сдвигается в низкие частоты. На интервале 290–315 cm^{-1} спектры с хорошей точностью подгонялись одним гауссианом и полученная зависимость положения центра тяжести линии показана на рис. 3. Погрешность подгонки положения линии меньше 0.2 cm^{-1} при полуширине линии ≈ 4 cm^{-1} . Видно, что с ростом

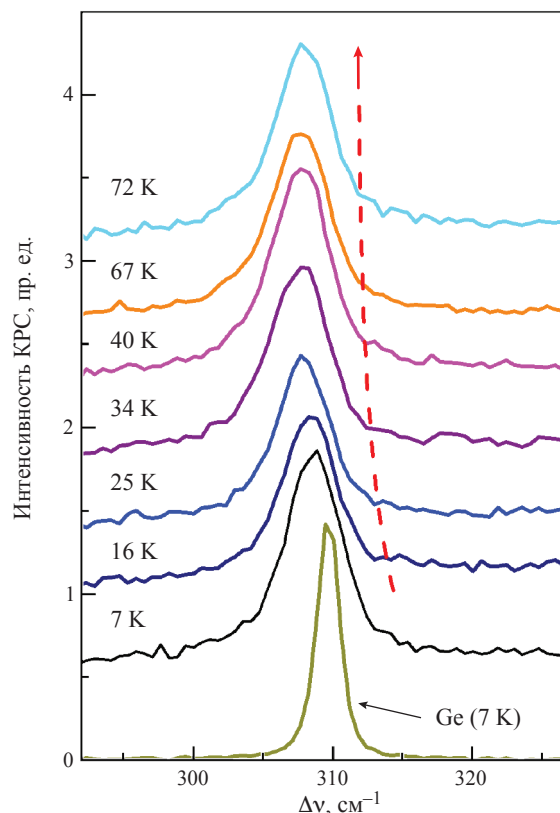


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света в нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. Спектры сдвинуты по вертикали. Для сравнения приведен спектр чистого кристаллического германия при $T = 7$ K.

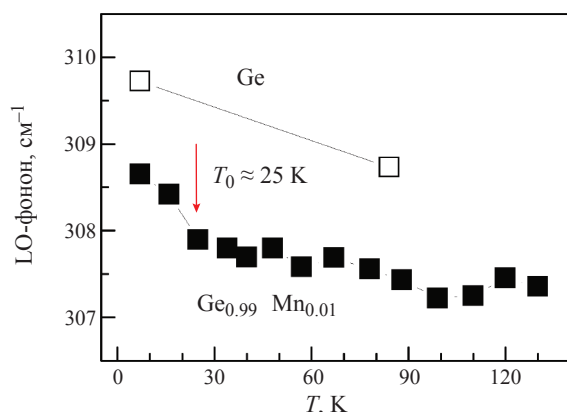


Рис. 3. Температурная зависимость фонона в $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ на рис. 2 Ошибка подгонки положения линии меньше 0.2 см^{-1} (размер символа) при полуширине линии $\approx 4 \text{ см}^{-1}$.

температуры происходит ее существенный красный сдвиг («смягчение») при $T_0 \approx 25 \text{ К}$. Общий сдвиг в диапазоне температур $T = 7\text{--}35 \text{ К}$ составляет $\approx 1.0 \text{ см}^{-1}$, тогда как во всем высокотемпературном диапазоне $T = 40\text{--}135 \text{ К}$ сдвиг менее 0.6 см^{-1} .

Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что подобное anomalous поведение фононной системы — «смягчение» (уменьшение) частоты LO-фонона ниже температуры ферромагнитного (или антиферромагнитного) перехода характерно для соединений манганитов LaMnO_{3+x} , как стехиометрических ($x = 0$), так и нестехиометрических ($x > 0$) [11–13]. В манганитах, проявляющих сильные искажения базисных элементов структуры — октаэдров MnO_3 (эффект Яна–Теллера), реализуется режим сильной связи фононной, орбитальной и магнитной подсистем, который приводит к наличию колоссального магнетосопротивления в этих соединениях (см. работу [13] и ссылки в ней). Именно сильная корреляция решеточной, спиновой и электронной подсистем в манганитах лантана обуславливает определяющее влияние структуры на все их физические свойства (транспортные, магнитные и др.). Что интересно, в манганитах наблюдаются как «смягчение» [11–13], так и «ужесточение» (повышение) частоты LO-фонона ниже температуры магнитного перехода [14,15], как и в настоящей работе.

Как уже отмечалось выше, в исследованных ориентированных нанопроволоках на основе соединений германия $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 1\text{--}5\%$), наблюдается ферромагнетизм вплоть до комнатной температуры, что непосредственно подтвердили измерения на СКВИД-магнитометре [9]. Более того, установленная в работе [10] корреляция температурных зависимостей ферромагнитного резонанса (ФМР) локализованных магнитных ионов (Mn^{2+} и Mn^{3+}) и электронного па-

рамагнитного резонанса (ЭПР) подвижных дырок свидетельствует о взаимодействии носителей заряда с магнитной подсистемой в $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. Что наиболее интересно и важно, для всех линий магнитного резонанса (ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} и носителей заряда — дырок), измеренная в [10] температурная зависимость эффективного магнитного момента $\chi(T) \cdot T$ (произведения магнитной восприимчивости на температуру) в исследуемых НП также имеет резкое изменение именно при $T \approx 25\text{--}30 \text{ К}$. На основании исследования магнитного резонанса в работе [10] был сделан вывод, что в ориентированных нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ спин-поляризованные носители способствуют обменному ФМ взаимодействию локализованных ионов Mn. Таким образом, сильное взаимодействие носителей заряда не только с колебаниями решетки в $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$, но и с магнитной подсистемой ионов марганца в нанопроволоках $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$, приводит к наблюдаемому в эксперименте аномальному поведению LO-фонона германия вблизи температуры магнитного перехода, аналогично манганитам [11,12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате детального исследования температурной зависимости комбинационного рассеяния света в ориентированных нанопроволоках диаметром $\approx 60 \text{ нм}$ на основе разбавленного магнитного полупроводника $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ обнаружено, что линия LO-фонона при введении примеси Mn в германий уширяется и сдвигается в низкие частоты, а с ростом температуры происходит ее существенный красный сдвиг («смягчение») при $T_0 \approx 25 \text{ К}$. Полученные данные и установленная в работах [6, 10] корреляция температурных зависимостей ферромагнитного резонанса локализованных магнитных ионов (Mn^{2+} и Mn^{3+}) и электронного парамагнитного резонанса подвижных носителей (дырок) именно при T_0 свидетельствуют о сильном взаимодействии носителей заряда с магнитной подсистемой в $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. Также полученные данные КРС подтверждают предположение о том, что именно спин-поляризованные носители обеспечивают ферромагнитный обмен между локализованными ионами Mn.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

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. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // Science. 1998. V. 287. P. 1019.

4. *Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C. et al.* // Science. 2002. V. 295. P. 651.
5. *Cho S., Choi S., Hong S.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. No. 3. Art. No. 033303.
6. *Моргунов Р.Б., Дмупреев 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.
7. *Aronzon B.A., Rylkov V.V., Nikolaev S.N. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. No. 7. Art. No. 075209.
8. *Zhou S., Schmidt H.* // Materials. 2010. V. 3. P. 5054.
9. *Kazakova O., Kulkarni J.S., Holmes J.D., Demokritov S.O.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. No. 9. Art. No. 094415.
10. *Дмупреев А.И., Дмупреева 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.
11. *Granado E., Garcia A., Sanjurjo J.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. No. 17. Art. No. 11879.
12. *Jiasi Xu, Jung H. Park, Hyun M. Jang* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 012409.
13. *Choi K.-Y., Pashkevich Yu.G., Gnezdilov V.P. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 6. Art. No. 064406.
14. *Kim K.H., Gu J.Y., Choi H.S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 9. P. 1877.
15. *Hartinger Ch., Mayr F., Loidl A., Kopp T.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. No. 13. Art. No. 134415.

Raman scattering in ferromagnetic $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanowires

S. V. Zaitsev*

Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

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

The temperature dependence of Raman scattering is investigated in nanowires of a dilute magnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$. It was found that with increasing temperature, a red shift (“softening”) of the optical LO-phonon line occurs at $T \approx 25$ K. The observed behaviour correlates with the data of the electron paramagnetic resonance of mobile charge carriers and indicates a strong interaction of holes with the phonon and magnetic subsystems.

Keywords: dilute magnetic semiconductors, oriented nanowires, magnetic susceptibility, Raman scattering.