

Обнаружение сигналов магнитного резонанса с аномальной дисперсией и двух типов изолированных центров марганца в кристалле халькопирита $(\text{Zn},\text{Mn})\text{GeP}_2$

П. Г. Баранов, С. И. Голощапов¹⁾, Г. А. Медведкин, В. Г. Воеводин*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Сибирский физико-технический институт, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2003 г.

Обнаружена аномально интенсивная дисперсия в сигналах магнитного резонанса кластеров марганца в кристалле халькопирита с высокой концентрацией марганца $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$. Наблюдалась сигналы ЭПР двух типов изолированных ионов марганца, один из которых, вероятно, обладает акцепторными свойствами, что делает марганец самодостаточной примесью для образования ферромагнитного состояния в соответствии с последними теоретическими предсказаниями.

PACS: 76.30.-v, 76.50.+g, 75.30.-m, 75.50.Pp

Заряд и спин электронов составляют основу современной информационной технологии, однако зарядовые и спиновые свойства используются в различных материалах типа полупроводниковых (Si, GaAs) и ферромагнитных, соответственно. Естественно предположить, что наиболее перспективно использовать свойства заряда и спина электронов в одном и том же материале, при этом, подобно тому, как электронные свойства (проводимость) контролируются легированием донорных или акцепторных примесей, магнитные свойства могут изменяться введением магнитных примесей, другими словами, решение проблемы заключается в создании нового класса материалов – магнитных полупроводников. Первоначально казалось, что наиболее подходящими полупроводниками являются соединения типа II–VI, которые могут быть легко легированы магнитными ионами, например марганца в больших концентрациях, поскольку марганец легко замещает катион, например, цинк. Однако в таких материалах трудно контролировать n и p -типы проводимости. В то же время, соединения типа III–V трудно легировать ионами Mn в достаточных концентрациях из-за низкой растворимости этих элементов. Разработка методов легирования таких соединений с помощью молекулярной лучевой эпитаксии (МЛЭ) является одним из путей решения проблемы [1], однако перспективным является также использование тройных соединений типа халькопиритов (например, ZnGeP_2), которые, с одной стороны, являются аналогами соединений

III–V, с другой стороны, марганец естественным образом может замещать цинк. В этом случае большие концентрации марганца могут быть получены в равновесных условиях в отличие от пересыщенных растворов соединений III–V (Mn), полученных методом МЛЭ. Следует добавить, что использование тройных соединений (например, иттрий-алюминиевых гранатов) вместо двойных (сапфир) позволило в свое время решить проблему введения больших концентраций примесей редкоземельных элементов в кристаллы для создания лазеров на их основе.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из наиболее прямых методов исследования магнитных примесных ионов в кристаллах. Имеется ряд работ, в которых марганец исследовался методом ЭПР в кристаллах III–V [2–4] и ряде халькопиритов [5, 6]. Во всех материалах, за исключением GaAs, наблюдались спектры ЭПР только ионов Mn^{2+} . В кристалле GaAs наряду со спектрами Mn^{2+} были обнаружены сигналы комплексов Mn^{2+} -дырка, причем дырка находилась на делокализованной орбите с центром на ионе Mn^{2+} [2, 3], то есть Mn^{2+} является отрицательно заряженным акцептором $A^-(3d^5)$.

В последнее время появился ряд работ, в которых сообщалось о наблюдении магнитного упорядочения (ферромагнетизма) при комнатной температуре в пленках халькопиритов, легированных марганцем в больших концентрациях [7–9], в частности, в пленках $(\text{Zn},\text{Mn})\text{GeP}_2$, выращенных на монокристаллических подложках ZnGeP_2 [8, 9]. Недавно ферромагнетизм при комнатной температуре был обнаружен в объемных материалах $(\text{Zn},\text{Mn})\text{GeP}_2$ [10]. В ра-

¹⁾e-mail: stanislav.goloshchapov@mail.ioffe.ru

боте [11] представлены исследования магнитного резонанса в системе $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2/\text{ZnGeP}_2$. Сигналы ЭПР изолированных ионов Mn^{2+} , замещающих цинк, были зарегистрированы в подложке ZnGeP_2 , причем марганец продиффундировал в подложку, содержащую по данным ЭПР [11] высокую концентрацию вакансий цинка в процессе изготовления магнитной пленки. Было высказано также предположение, что в подложке имеется не один тип центров марганца. Наличие двух типов марганца в $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2$ является принципиальной проблемой, поскольку, согласно новой теории [12], марганец может замещать германий и создавать дырки, которые и приводят к ферромагнетизму этих соединений. Таким образом, поиск сигналов ЭПР марганца, замещающего германий, является одной из актуальных задач. Цель настоящей работы заключается в проведении исследований объемных кристаллов $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$, содержащих высокие концентрации ($\sim 2\%$) марганца, методами магнитного резонанса.

Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте 9.3 GHz (X-диапазон) с использованием проточного гелиевого криостата, изготовленного в лаборатории и позволяющего изменять температуру в области 4–300 К. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления в результате одного сканирования.

Несколько типов сигналов магнитного резонанса были обнаружены в кристаллах $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ ($\sim 2\%$). Часть сигналов представляла собой спектры ЭПР поглощения изолированных ионов марганца, характеризующиеся обычной сверхтонкой (СТ) структурой в виде шестерки линий из-за СТ взаимодействия неспаренных электронов с ядерным магнитным моментом марганца $I = 5/2$; эти сигналы наблюдались без существенных изменений во всем диапазоне температур, при которых проводились исследования (4–300 К). Был зарегистрирован также сигнал в виде широкой (~ 30 мТл) неразрешенной линии, который существенно отличался от обычного сигнала ЭПР, поскольку характеризовался аномально интенсивной дисперсией.

На рис.1 приведены спектры ЭПР структуры $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2/\text{ZnGeP}_2$ (1a, 1b) и кристалла $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$, содержащего $\sim 2\%$ Mn (2). Спектры ЭПР 1a и 1b зарегистрированы при температуре 4.2 К в подложке ZnGeP_2 структуры (из-за малой толщины пленки $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2$ сигналы ЭПР в ней не могли наблюдаться) в ориентациях, близких к $\mathbf{V}\parallel c$ (пять пачек линий тонкой структуры, соответствующие переходам $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$; $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow M_S = \pm 1/2$;

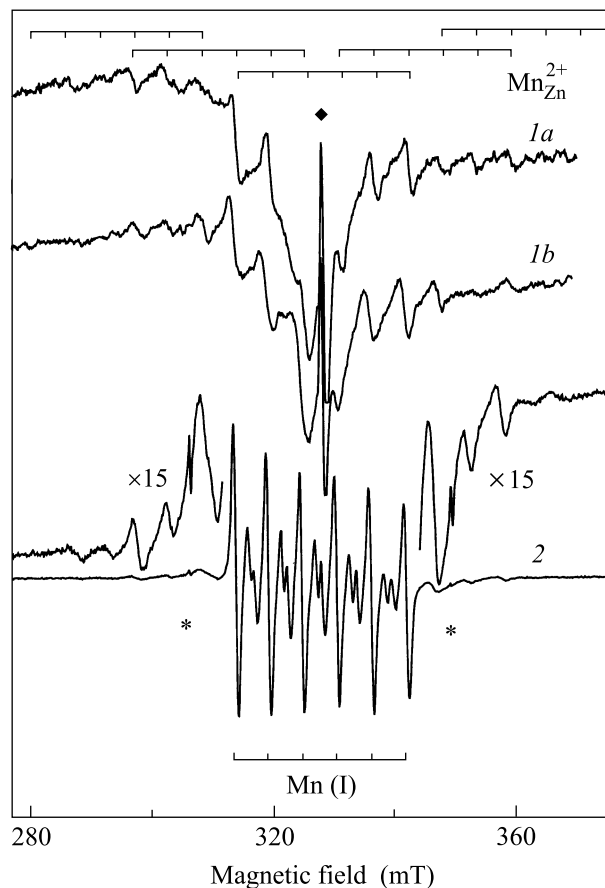


Рис.1. Спектры ЭПР структуры $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2/\text{ZnGeP}_2$ (1a, 1b) и кристалла $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$, содержащего $\sim 2\%$ Mn (2). Спектры ЭПР 1a и 1b зарегистрированы в подложке ZnGeP_2 структуры, при температуре 4.2 К в ориентациях, близких к $\mathbf{V}\parallel c$ и $\mathbf{V}\perp c$, соответственно, пять пачек линий тонкой структуры показаны только для ориентации $\mathbf{V}\parallel c$; спектр 2 зарегистрирован в кристалле $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ (2%) при ориентации магнитного поля, соответствующей максимальному расщеплению тонкой структуры, приписанной спектру Mn(II) и температуре 30 К. Отдельно показаны низкополевая и высокополевая части сигнала 2 с усилением $\times 15$. Шестерка линий СТ структуры с запрещенными переходами между ними приписана центрам Mn(I). Узкая линия на кривых 1a и 1b с $g = 2.00237$, обозначенная ромбом, принадлежит кварцу, а узкие линии, обозначенные на спектре 2 звездочками, принадлежат крайним линиям в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO , который использовался нами в качестве репера

$M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow M_S = \pm 3/2$ показаны только для ориентации $\mathbf{V}\parallel c$, см. [11]) и $\mathbf{V}\perp c$, соответственно. Спектр 2 зарегистрирован в кристалле $\text{ZnGeP}_2:\text{Mn}$ ($\sim 2\%$) при температуре 30 К. Сигналы ЭПР 1a и 1b принадлежат изолированным ионам Mn^{2+} , замещающим ионы цинка ($\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$), а широкая неразрешенная

линия в виде поглощения принадлежит насыщенным сигналам ЭПР изолированных вакансий цинка (для насыщения этой линии, перекрывающейся с сигналами Mn^{2+} , и были использованы низкие температуры 4.2 К, сигнал ЭПР вакансий цинка использовался для выставления ориентации кристалла).

В спектре рис.1 2 наблюдаются шесть практически эквидистантных узких линий примерно одинаковой интенсивности, между ними видны дополнительные пять пар линий. Этот сигнал ЭПР (обозначим его как Mn(I)) является типичным для центрального перехода $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ для ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$), где линиям, расположенным между шестеркой основных переходов, соответствуют запрещенные переходы $\Delta M_S = 1, \Delta m_I = \pm 1$. В спектре 2 видны дополнительные линии меньшей интенсивности (показанные также с усилением $\times 15$), расположенные симметрично относительно центральной линии и представляющие собой тонкую структуру изолированных центров марганца (спектр 2 был зарегистрирован в ориентации с максимальным расщеплением этой тонкой структуры). Линии тонкой структуры, по-видимому, не принадлежат Mn(I) центрам из-за большой разницы в интенсивностях, поэтому обозначим их как Mn(II). Узкая линия с $g = 2.00237$, обозначенная ромбом, принадлежит кварцу, а узкие линии, обозначенные звездочками, принадлежат крайним линиям в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO. Эти линии использовались в качестве реперных сигналов.

На рис.2 показаны ориентационные зависимости сигналов ЭПР в кристалле $ZnGeP_2:Mn$ ($\sim 2\%$), зарегистрированные при 25 К. 0° соответствует ориентации, при которой расщепление тонкой структуры является максимальным и ширина линий минимальна. Шестерка линий сверху обозначена как Mn(I), и ее положение незначительно изменяется с ориентацией. Четыре группы по шесть линий внизу соответствуют положению линий тонкой структуры для угла 0° . Соответствие их центру Mn(I) или центру с $S = 2$ обсуждается в тексте

с увеличением угла и достигает максимума при угле 90° , причем наибольший эффект наблюдается для внешних пачек тонкой структуры, поэтому сигнал практически не виден при значениях угла, превышающих $\sim 40^\circ$, и внешние линии уширяются быстрее. Также определенный вклад в уширение линий тонкой структуры могут внести обменные взаимодействия между ионами марганца. В дополнение были зарегистрированы сравнительно интенсивные сигналы ЭПР в виде шестерки линий СТ структуры марганца в области полей 150–160 мТл ($g \sim 4$), которые, вероятно, соответствуют запрещенным перехо-

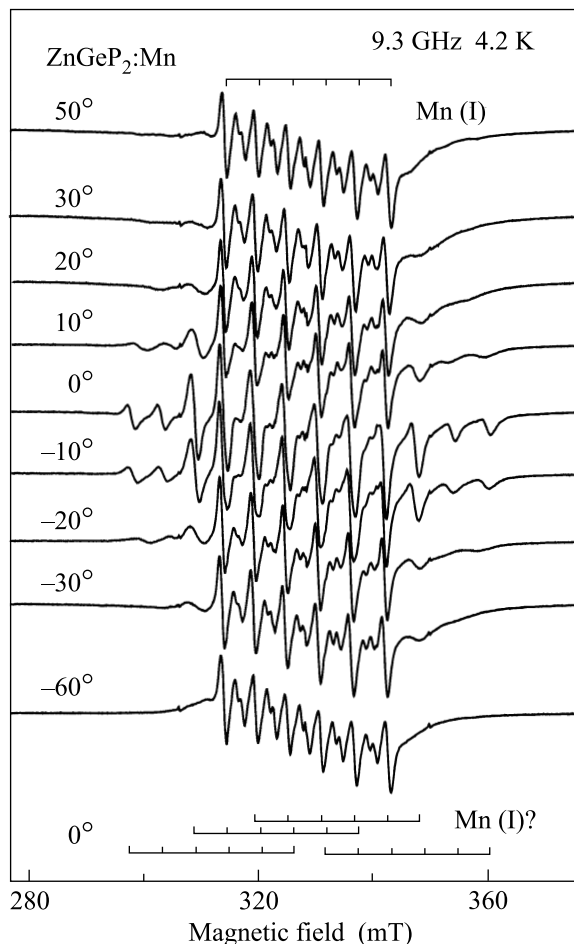


Рис.2. Ориентационные зависимости сигналов ЭПР, наблюдавшихся в кристалле $ZnGeP_2:Mn$ ($\sim 2\%$), зарегистрированные при 25 К. 0° соответствует ориентации, при которой расщепление тонкой структуры является максимальным и ширина линий минимальна. Шестерка линий сверху обозначена как Mn(I), и ее положение незначительно изменяется с ориентацией. Четыре группы по шесть линий внизу соответствуют положению линий тонкой структуры для угла 0° . Соответствие их центру Mn(I) или центру с $S = 2$ обсуждается в тексте

с увеличением угла и достигает максимума при угле 90° , причем наибольший эффект наблюдается для внешних пачек тонкой структуры, поэтому сигнал практически не виден при значениях угла, превышающих $\sim 40^\circ$, и внешние линии уширяются быстрее. Также определенный вклад в уширение линий тонкой структуры могут внести обменные взаимодействия между ионами марганца. В дополнение были зарегистрированы сравнительно интенсивные сигналы ЭПР в виде шестерки линий СТ структуры марганца в области полей 150–160 мТл ($g \sim 4$), которые, вероятно, соответствуют запрещенным перехо-

дам для центров Mn(I) с правилами отбора $\Delta M_S = 2$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Для этих запрещенных сигналов ЭПР наблюдались существенные ориентационные зависимости их интенсивности, а также для некоторых ориентаций наблюдалось расщепление сигналов ЭПР на большее число линий. Спектры ЭПР, представленные на рис.2, существенно отличаются от обычных сигналов Mn_{Zn}^{2+} , поэтому мы считаем, что они принадлежат изолированным ионам марганца, находящимся в другой позиции кристаллической решетки. Можно высказать два предположения относительно наблюдаемой тонкой структуры на рис.2. Первое предположение заключается в том, что эта структура связана с центральной шестеркой линий (Mn(I), показана вверху на рис.2)) и принадлежит центру с $S = 5/2$, то есть иону Mn^{2+} , поскольку появление этой тонкой структуры коррелирует с исчезновением линий запрещенных переходов, а также все линии сравнимы по интенсивности. Константа СТ структуры центров марганца Mn(I) сравнима с соответствующей константой для Mn_{Zn}^{2+} (~ 5.6 мТл), что может свидетельствовать о сильной ковалентности [14], таким образом, междоузельная позиция марганца может быть исключена из рассмотрения и весьма вероятно, что марганец занимает позицию германия в решетке. Согласно второму предположению, линии тонкой структуры, наблюдавшиеся на рис.2, можно рассматривать отдельно от центральной шестерки линий, предположив, что тонкая структура для Mn(I) полностью усреднена, например, из-за сильных обменных взаимодействий. Тогда тонкая структура на рис.2 в виде взаимно перекрывающихся четырех групп линий по шесть в каждой группе может принадлежать центрам Mn^{3+} со спином $S = 2$, что, тем более, подтверждает германиевую позицию марганца.

Зарядовое и спиновое состояния центров Mn(II) пока не удалось однозначно установить из-за сильного перекрытия их сигналов ЭПР с более интенсивными линиями центров Mn(I). Важно подчеркнуть, что тонкая структура, представленная на рис.1 (2) и рис.2, наблюдается для разных ориентаций магнитного поля, то есть оси симметрии этих центров не совпадают. Наряду с естественным предположением, что эти сигналы принадлежат центрам Mn^{2+} , нельзя исключить наличие состояния с целым спином S , что исключает зарядовое состояние Mn^{2+} и соответствует состояниям Mn^{3+} или Mn^+ , однако необходимы дополнительные исследования в прецизионно ориентированных кристаллах. Основной задачей настоящего сообщения было показать, что в кристалле имеется несколько различных спектров ЭПР изолированных ионов марганца. Нельзя исключить нали-

чия двойников в кристалле, что усложняет расшифровку спектров ЭПР, однако мы исследовали кристаллы разных размеров (отличающихся примерно на порядок) и при этом существенного различия в спектрах ЭПР не наблюдалось.

На рис.3 представлен спектр магнитного резонанса, зарегистрированный в кристалле $ZnGeP_2:Mn$ ($\sim 2\%$) при температуре 25 К по поглощению (1) и дисперсии (по изменению частоты СВЧ в момент резонанса) (2). Видна широкая неразрешенная ли-

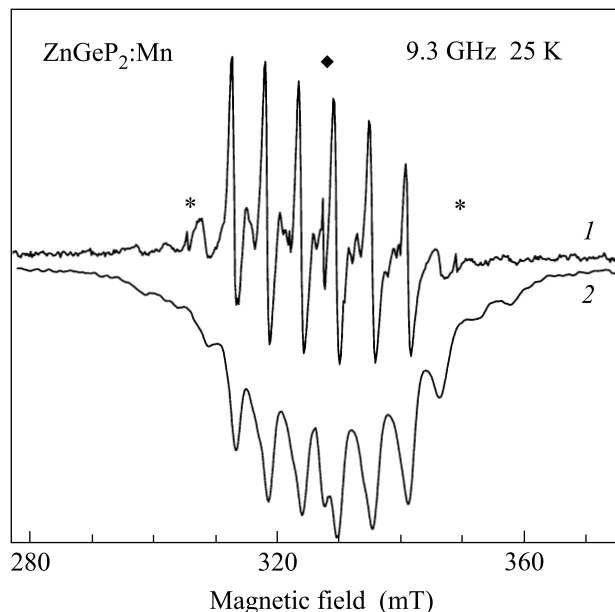


Рис.3. Спектры ЭПР кристалла $ZnGeP_2:Mn$, содержащего $\sim 2\%$ Mn, зарегистрированные при 25 К по поглощению (1) и дисперсии (2). Ориентация кристалла примерно соответствует углу 10° на рис.2. Значение узких линий, обозначенных ромбом и звездочками, то же, что и на рис.1

ния, на которую накладываются сигналы изолированных ионов марганца, ранее показанные на рис.1 (2) и рис.2. При обычной регистрации по поглощению СВЧ мощности (1) эти сигналы наблюдаются в виде производной, однако интенсивность широкой линии была значительно меньше сигналов ЭПР изолированных ионов марганца. Таким образом, сигналы с широкими линиями отличаются аномально большой дисперсией и, по-видимому, принадлежат кластерам из ионов марганца, находящихся в позициях цинка, причем не исключено, что ионы марганца магнитно упорядочены. Зависимость интенсивности этого сигнала от температуры качественно соответствует зависимости намагниченности от температуры, наблюдавшейся в работе [10], где для близкой концентрации марганца ($\sim 2\%$) наблюдалось сравнительно быстрое

уменьшение намагниченности в области температур 4–50 К и последующее плавное уменьшение намагниченности вплоть до 300 К.

Таким образом, в $\text{ZnGeP}_2\text{:Mn}$ ($\sim 2\%$), весьма вероятно, имеется по крайней мере два типа ионов марганца с разными зарядовыми состояниями по отношению к решетке: (i) $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$, которое можно представить как нейтральное $A^0(3d^5)$ и, вероятно, (ii) $\text{Mn}_{\text{Ge}}^{2+}$ (или $\text{Mn}_{\text{Ge}}^{3+}$), которое имеет состояние в решетке $A^{2-}(3d^5)$ (или $A^-(3d^4)$) и является двойным акцептором, подобно тому, как состояние Mn^{2+} в GaAs является отрицательно заряженным акцептором $A^-(3d^5)$ [2, 3]. Можно предположить, что аномальные ориентационные зависимости в спектрах ЭПР, связанных с Mn_{Ge} , обусловлены наличием дефекта, возможно, дырки, делокализованной вблизи Mn, подобно тому, как это имеет место в кристалле GaAs:Mn [2, 3]. Широкая линия с аномальной дисперсией, весьма вероятно, принадлежит ионам $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$, связанным между собой сильными обменными взаимодействиями ввиду высокой концентрации этих ионов. При этом СТ структура не разрешается из-за этих взаимодействий. Нельзя полностью исключить наличия включений типа MnP, которые могут быть ответственны за широкую линию, аналогично включениям MnAs в соединениях GaMnAs [15], однако исследования фотоэмиссии электронов из пленочных образцов $(\text{Zn,Mn})\text{GeP}_2$ показали отсутствие химических состояний, характерных для соединения MnP.

Результаты настоящей работы подтверждают теоретическое предсказание [12] о наличии в материале стабильных дефектов, индуцирующих дырки, которые могут образовывать комплексы с ионами марганца, замещающими цинк. Следовательно, можно предположить, что марганец является самодостаточной примесью для создания ферромагнитного состояния в соответствии с теорией [12]. В то же время, заключение авторов работы [10] о том, что в халькопиритах, в отличие от системы GaMnAs, ферромагнетизм может не иметь дырочной природой, в свете представленных результатов не может считаться достаточно обоснованным.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 03-02-17645), Санкт-Петербургским комитетом по науке и высшей школе (тема № 8В145) и программой “Физика твердотельных наноструктур”.

1. H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998) and references therein.
2. V. F. Masterov, S. B. Mikhlin, B. E. Samorukov, and K. F. Shtelmakh, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **17**, 1259 (1983) [*Sov. Phys. Semicond.* **17**, 796 (1983)].
3. J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 240 (1987).
4. P. G. Baranov, I. V. Ilyin, and E. N. Mokhov, *Solid State Commun.* **101**, 611 (1997).
5. U. Kaufmann, A. Raeuber, and J. Schneider, *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 169 (1976).
6. N. P. Baran, I. I. Tychina, I. G. Tregub et al., *Sov. Semicond. Phys. [Fiz. Tekh. Poluprovodn.]* **9**, 2366 (1975).
7. G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L949 (2000).
8. G. A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi et al., *J. Cryst. Growth.* **236**, 609 (2002).
9. K. Sato, G. A. Medvedkin, and T. Ishibashi, *J. Cryst. Growth.* **237-239**, 1363 (2002).
10. Sunglae Cho, Sungyoul Choi, Gi-Beom Cha et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257203 (2002).
11. P. G. Baranov, S. I. Goloshchapov, G. A. Medvedkin et al., *J. of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **16**, 131 (2003).
12. Priya Mahadevan and Alex Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047205 (2002).
13. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford 1970.
14. S. J. C. H. M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewicz, and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.* **B44**, 3012 (1991); J. C. M. Henning, *Phys. Lett.* **24A**, 40 (1967).
15. K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz et al., *Phys. Rev.* **B65**, 201303 (2002).