

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.712

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОНОВ  $Mn^{2+}$   
В МАТРИЦЕ ХАЛЬКОПИРИТА  $CuGaSe_2$

© 2021 г. М. А. Зыкин<sup>a</sup>, \*, Т. Г. Аминов<sup>a</sup>, В. В. Минин<sup>a</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mzykin@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2020 г.

После доработки 07.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Проведены исследования методом ЭПР-спектроскопии допированных марганцем полупроводников со структурой халькопирита  $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$  ( $x = 0.02-0.20$ ). Для всех образцов наблюдается синглетный сигнал с величиной  $g$ -фактора  $\sim 2.00$ , ширина которого уменьшается с ростом концентрации марганца от 22.5 до 16.2 мТл. Для наиболее разбавленного образца с  $x = 0.02$  в высокочастотном  $W$ -диапазоне (93 ГГц) наблюдается тонкая и сверхтонкая структура спектра иона  $Mn^{2+}$ . Оценен параметр сверхтонкого расщепления  $A$  и определено время продольной и поперечной релаксации при 10 К методом электронного спинового эха.

**Ключевые слова:** халькопириты, импульсная ЭПР-спектроскопия, высокочастотная ЭПР-спектроскопия, разбавленные магнитные полупроводники

**DOI:** 10.31857/S0044457X2101013X

## ВВЕДЕНИЕ

После демонстрации возможности совмещения ферромагнитных и полупроводниковых свойств в одном веществе на примере GaAs, допированного марганцем [1], резко вырос интерес к получению таких соединений; начался активный поиск новых полупроводниковых материалов, способных проявлять ферромагнетизм при высоких температурах. Подобные материалы могут найти применение в так называемых устройствах спинтроники второго поколения [2–5], в которых магнитным состоянием полупроводниковых слоев можно управлять напрямую, меняя концентрацию носителей заряда.

подавляющее большинство исследуемых разбавленных магнитных полупроводников представляет собой соединения с алмазоподобной структурой, допированные магнитными ионами (чаще всего марганцем). Так, наиболее исследованными и перспективными являются допированные полупроводники семейства III–V ( $GaAs:Mn$ ), однако также активно исследуются полупроводники семейств IV [6], II–VI [7–9] и более сложные тройные аналоги с халькопиритной структурой: II–IV–V<sub>2</sub> (типа  $CdGeP_2$ ) [10–13] и I–III–VI<sub>2</sub> (типа  $CuGaS_2$ ) [14–17]. В последних двух сериях возникновение магнитных свойств может быть связано как со встраиванием марганца в структуру халькопирита, так и с образованием примесных магнитных фаз типа  $MnAs$  [18, 19].

Во “флагманском” соединении GaAs:Mn введение ионов марганца обеспечивает одновременно появление магнитных ионов и свободных носителей заряда (дырок), так как осуществляется гетеровалентное замещение (трехвалентный галлий замещается на двухвалентный марганец). Наличие свободных дырок при этом является необходимым условием для возникновения ферромагнетизма, поскольку они обеспечивают дальние обменные взаимодействия между магнитными центрами, описываемые механизмом Зенера [20, 21]. Различие в заряде марганца и галлия существенно осложняет получение целевых соединений, поскольку резко ограничивает растворимость марганца, однако это удается преодолеть неравновесными физическими методами получения (молекулярно-лучевая эпитаксия). Таким образом, вопрос о степени окисления марганца и наличии свободных дырок является ключевым при исследовании потенциальных разбавленных магнитных полупроводников. В настоящей работе с применением в том числе и высокочастотной ЭПР-спектроскопии исследованы новые соединения – допированные марганцем халькопириты  $CuGaSe_2$ .

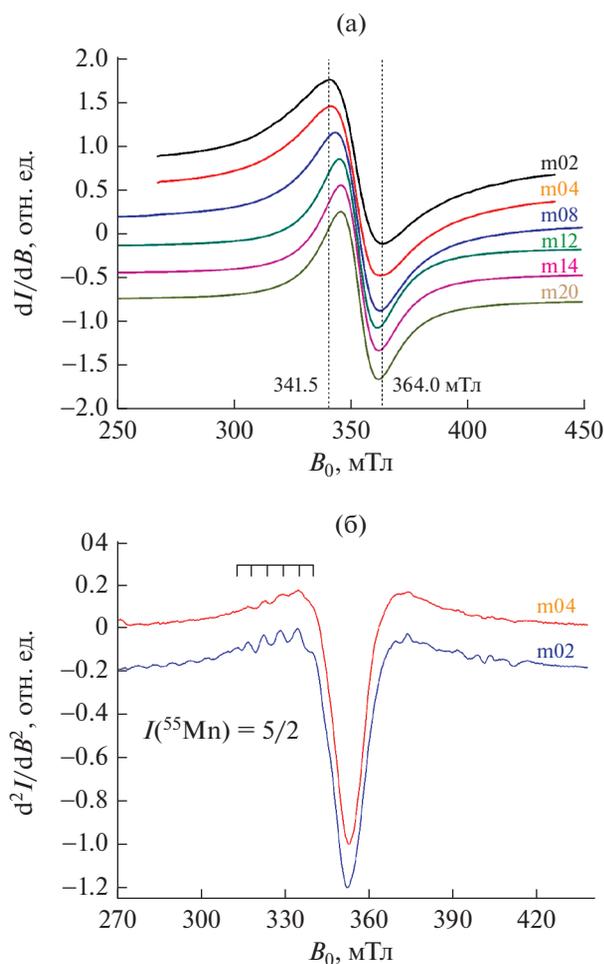
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПР-спектры шести образцов  $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2$  с различной концентрацией марганца (табл. 1)

**Таблица 1.** Исследованные образцы  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  с различной концентрацией марганца  $x$  и параметры измеренных спектров ЭПР:  $g$ -фактор, ширина пика  $\Delta N_{pp}$

Образец	$x$	$g$ -фактор	$\Delta N_{pp}$ , мТл
<b>m02</b>	0.02	1.998	22.5
<b>m04</b>	0.04	2.002	21.2
<b>m08</b>	0.08	1.994	19.0
<b>m12</b>	0.12	1.989	16.2
<b>m14</b>	0.14	1.987	16.2
<b>m20</b>	0.20	1.988	16.2

были измерены на приборе Elexsys E-680 фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота  $\sim 9.8$  ГГц) при комнатной температуре. Наиболее разбавленный образец с  $x = 0.02$  также был исследован в W-диапазоне (рабочая частота  $\sim 93$  ГГц) при температуре 10 К методом электронного спинового эха.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР образцов в X-диапазоне при комнатной температуре: а – первая производная для всех образцов; б – вторая производная для наиболее разбавленных образцов **m02** и **m04**.

ЭПР-спектры всех образцов при комнатной температуре в X-диапазоне приведены на рис. 1а.

Для всех образцов наблюдается одиночный интенсивный сигнал с  $g = 1.99–2.00$ . Для наиболее разбавленного образца **m02** (2 мол. % Mn) на второй производной сигнала поглощения ЭПР обнаруживается сверхтонкое расщепление (рис. 1б), связанное с ядерным спином ( $I = 5/2$ ) изотопа  $^{55}\text{Mn}$ , – классический секстет. При повышении концентрации марганца возникающее диполь-дипольное взаимодействие приводит к существенному уширению линий и размыванию сверхтонкого расщепления. Так, на второй производной спектра образца **m04** сверхтонкая структура еще прослеживается, хотя менее выражено, чем у более разбавленного образца **m02**; в более концентрированных образцах сигнал уже размывается в один широкий пик. Это может быть связано как с уменьшением расстояния между катионами марганца в решетке халькопирита, так и с образованием примесной фазы  $\text{MnSe}$  или  $\text{MnSe}_2$ , где катионы марганца расположены существенно ближе. В то же время наблюдается уменьшение ширины основного пика  $\Delta N_{pp}$  при повышении концентрации, что может говорить о более неоднородном окружении катионов марганца в разбавленных образцах наравне с наличием обменных взаимодействий между ионами марганца (обменное сужение линий).

Наличие выраженного сверхтонкого расщепления позволяет рассматривать образец **m02** как содержащий фактически изолированные ионы марганца в матрице халькопирита. Как известно, увеличение частоты СВЧ-излучения используемого ЭПР-спектрометра способно существенно (пропорционально увеличению рабочей частоты спектрометра ЭПР) увеличить разрешение спектра по магнитному полю. С целью подробного исследования образца с  $x = 0.02$  для него дополнительно были проведены измерения спектров ЭПР в высокочастотном W-диапазоне при температуре 10 К (рис. 2).

В полученном спектре наблюдается характерная для  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) картина тонкого расщепления (набор из 5 линий, каждая из которых представляет собой секстет, связанный со сверхтонким расщеплением), обусловленная снятием вырождения между крамерсовыми дублетами ( $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ ) в кристаллическом поле. Оцененная величина параметра сверхтонкого взаимодействия составила  $A \approx 6.4$  мТл, что говорит о ковалентном характере связи марганца в решетке халькопирита и близко к аналогичному значению параметра  $A$ , зарегистрированному для марганца в близком соединении  $\text{CuInSe}_2$  [22].

Для разбавленного образца **m02** с использованием методик импульсной ЭПР-спектроскопии были проведены измерения времени спин-реше-

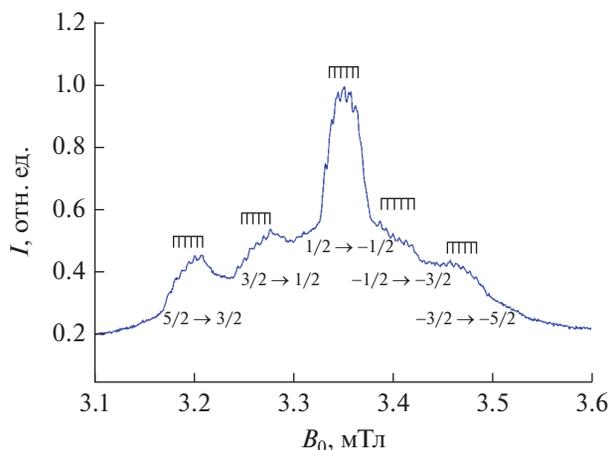


Рис. 2. Спектр ЭПР образца **m02** в W-диапазоне при температуре 10 К.

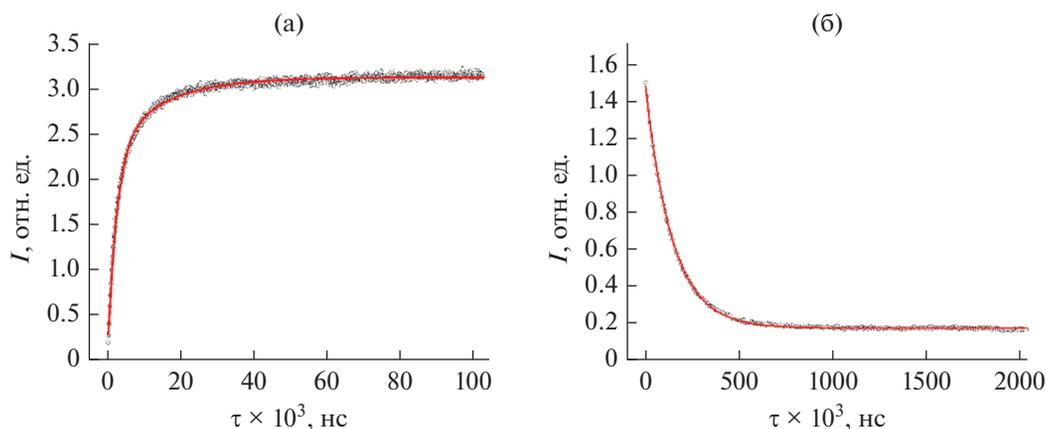


Рис. 3. Определение времени спин-решеточной (а) и спин-спиновой (б) релаксации методом электронного спинового эха для образца **m02** при температуре 10 К.

точной (продольной)  $T_1$  и спин-спиновой (поперечной)  $T_2$  релаксации (рис. 3).

Согласно полученным данным, в образце, по-видимому, присутствуют два типа центров с временами спин-решеточной релаксации 2.5 и 14.3 мкс, время спин-спиновой релаксации составляет  $\sim 143$  нс.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные методом ЭПР-спектроскопии данные (соответствующая картина тонкого расщепления и величина параметра сверхтонкого расщепления) однозначно свидетельствуют о двухвалентном состоянии марганца в решетке халькопирита. В наиболее разбавленном образце (2 мол. % марганца) ионы марганца фактически изолированы друг от друга, однако наблюдается неоднородность окружения марганца, что проявляется в уширении основной линии спектра ЭПР

и наличии двух различных времен спин-решеточной релаксации. При повышении концентрации марганца начинается взаимодействие между ионами, что размывает картину сверхтонкого расщепления.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60080.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ohno H.* // *Science*. 1998. V. 281. № 5379. P. 951.  
<https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
2. *Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al.* // *Nature*. 2000. V. 408. № 6815. P. 944.  
<https://doi.org/10.1038/35050040>
3. *Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F. et al.* // *Science*. 2003. V. 301. № 5635. P. 943.  
<https://doi.org/10.1126/science.1086608>
4. *Ohno H.* // *Phys. B. Condens. Matter*. 2006. V. 376–377. № 1. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007>
5. *Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N.* // *Nat. Mater*. 2005. V. 4. № 3. P. 195.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1325>
6. *Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C. et al.* // *Science*. 2002. V. 295. № 5555. P. 651.  
<https://doi.org/10.1126/science.106634>
7. *Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al.* // *Science*. 2000. V. 287. № 5455. P. 1019.  
<https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
8. *Hays J., Thurber A., Reddy K.M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 8.  
<https://doi.org/10.1063/1.2173956>
9. *Wang X.L., Luan C.Y., Shao Q. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. № 10.  
<https://doi.org/10.1063/1.4795797>
10. *Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X)
11. *Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. № 23. P. 2923.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
12. *Yi H., Lee S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272–276. Suppl. 1. P. 2003.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1038>
13. *Demin R., Koroleva L., Marenkin S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 290–291 PA. P. 1379.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.442>
14. *Freeman A.J., Zhao Y.J.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1453.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3)
15. *Yao J., Kline C.N., Gu H. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. № 9. P. 2579.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014>
16. *Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 2–3. P. 415.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066>
17. *Novotortsev V.M., Shabunina G.G., Koroleva L.I. et al.* // *Inorg. Mater.* 2007. V. 43. № 1. P. 12. [*Новоторцев В.М., Шабунина Г.Г., Королева Л.И. и др.* // Неорганич. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 14.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168507010049>
18. *Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 650. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006>
19. *Marenkin S.F., Ril A.I., Fedorchenko I.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1494. [*Маренкин С.Ф., Риль А.И., Федорченко И.В. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2019. V. 64. № 12. P. 1258.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120088>
20. *Dietl T., Ohno H., Matsukura F.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2001. V. 63. № 19.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205>
21. *Dietl T., Ohno H.* // *Rev. Mod. Phys.* 2014. V. 86. № 1. P. 187.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>
22. *Yao J., Wang Z., Van Tol J. et al.* // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 5. P. 1647.  
<https://doi.org/10.1021/cm902795e>