

СПЕКТРЫ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЛКИХ ДОНОРОВ В ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Ю. Г. Семенов, В. А. Стефанович

Развит подход для описания спектров спиновых переходов мелких доноров в полумагнитных полупроводниках при любых концентрациях магнитной примеси. Данный подход, основанный на использовании статистической теории формы линии магнитного резонанса, позволил установить минимальную концентрацию магнитной примеси $n_i \approx 0.5 a_0^{-3}$ (a_0 — радиус основного состояния мелкого центра), при котором положение пика резонанса E_m еще описывается в приближении среднего обменного поля, и максимальную концентрацию $n_i \approx 0.03 a_0^{-3}$, ограничивающую применимость приближения ближайшего соседа для описания E_m . Выполненные в работе численные расчеты E_m представлены графически и с помощью простой аппроксимирующей функции, описывающей переход к приближению среднего поля при $n_i a_0^3 \gg 1$. В работе получили корректное количественное описание эксперименты по спин-флип-комбинационному рассеянию на мелких донорах в $Cd_{1-x}Mn_xS$ и ЭПР мелких доноров в $ZnS : Mn$.

1. В полумагнитных полупроводниках (ПМП) зонные состояния электронов, испытывающих обменное взаимодействие с подсистемой магнитных ионов, расщепляются по спину благодаря прямому действию магнитного поля на спин электрона (зеemanовское расщепление $g_e \mu_B \mathbf{H}$) и молекулярному обменному полю G_e , пропорциональному спиновой поляризации $\langle S_i \rangle$ локализованных спиновых моментов (см. [1] и приведенные там ссылки). Поскольку типичные ПМП $A_{1-x}^{2+}Mn_xB^6$ (x — степень замещения катиона A^2 примесью Mn) являются хорошими парамагнетиками, величина $\langle S_{iz} \rangle$ достигает значений, близких к максимальному S_i , в сравнительно слабых магнитных полях $H \parallel z$ при низких температурах T . При этом в широкощелевых ПМП обменный вклад в спиновое расщепление зоны проводимости

$$G_e = -J_e x \langle S_{iz} \rangle \quad (1)$$

(J_e — носитель-ионная обменная константа, равная для $A_{1-x}^{2+}Mn_xB^6$ 0.2—0.5 эВ, на 1—2 порядка может превосходить зеemanовское расщепление (эффект гигантского спинового расщепления [1])).

В случае электронных центров большого радиуса, эффективно взаимодействующих с большим числом \bar{N} магнитных ионов, спиновые расщепления определяются уже не средним (1), а локальным обменным полем G_i , природа которого может быть как чисто флуктуационной, так и определяться поляронным эффектом [2].

Изучению последних эффектов было посвящено множество экспериментальных работ, использующих метод спин-флип-комбинационного рассеяния (СФКР). Наблюдаемые при этом сдвиги E_m максимумов линии комбинационного рассеяния с переворотом спина удовлетворительно описывались в модели локального обменного поля $E_m \approx |G_i + g_e \mu_B \mathbf{H}|$. Вместе с тем в [3] было отмечено, что обменный вклад в сдвиг пика линии СФКР $\Delta E_m - g_e \mu_B H$ может не совпадать с величиной G_i даже в достаточно сильных полях H (в отсутствие поляронного и спин-флуктуационного вклада в G_i), если не достаточно хорошо выполняется условие $\bar{N} \gg 1$. Данное расхождение связывалось с флуктуациями состава ПМП на масштабе по-

рядка радиуса состояния электрона a_0 . Их учет, как показал анализ [3], приводит к несовпадению пика линии СФКР, за который «отвечают» наиболее вероятные конфигурации магнитных ионов, с положением центра тяжести этой линии. Предложенная, однако, в [3] модель учитывает влияние обменного взаимодействия электрона на доноре лишь с ближайшим соседним магнитным ионом и оказывается применимой в области крайне низких концентраций n_i , удовлетворяющих условию

$$(4\pi n_i/3)^{1/3} a_0 \ll 1. \quad (2)$$

Область промежуточных концентраций, определяемых соотношением $4\pi n_i a_0^3/3 \sim 1$, теоретически не исследовалась. Между тем в этой области концентраций магнитной компоненты следует ожидать уже заметного отклонения ΔE_m от G_i , а обработка экспериментальных результатов, полученных в [4, 5], требует учета данного обстоятельства.

2. При описании спектра спиновых переходов $1s$ -состояния мелкого донора будем исходить из стандартного вида гамильтониана обменного взаимодействия, дополненного операторами зеемановской энергии

$$\mathcal{H} = \sum_j A(R_j) S_i^z S_e^z + \sum_j \omega_l S_i^z + \omega_e S_e^z, \quad (3)$$

где

$$A(R_j) = -J_e \frac{\Omega_0}{\pi a_0^3} \exp(-2R_j/a_0). \quad (4)$$

Здесь $\omega_l = g_l \mu_B H$ и ω_e — зеемановские частоты магнитного иона и электрона, $1/\Omega_0$ — концентрация катионов ПМП, R_j — расстояние от центра донора до j -го иона.

Выделим в (3) диагональную по z -компонентам спинов часть. Тогда вычисленная в нулевом приближении частота перехода спина электрона из состояния $m = -1/2$ в состояние $m = 1/2$ есть

$$\omega(\{M_j\}) = \Delta\omega(\{M_j\}) + \omega_e = \sum_j A(R_j) M_j + \omega_e. \quad (5)$$

В работе [6] было показано, что параметром малости теории возмущений по недиагональной части гамильтониана (3) может служить отношение ширины линии спинового перехода к его частоте. Можно показать, что в случае достаточно сильных магнитных полей таким параметром является также отношение обменного сдвига линии СФКР ΔE_m к расстройке зеемановских частот $|\omega_l - \omega_e|$. Последнее условие может оказаться полезным в случае малых значений $n_i a_0^3$, когда ширина линии спинового резонанса плохо определена из-за отклонения формы линии от гауссовской.

Полагая, что выполнено одно из двух названных условий, перейдем к анализу выражения (5). Усреднение вклада обменного взаимодействия $\Delta\omega$ в (5) по конфигурациям и спиновым состояниям магнитных ионов приводит к выражению для среднего поля (1). Положение максимума линии спинового резонанса E_m определим из анализа формы линии. Учитывая аддитивный вклад магнитных ионов в обменный сдвиг частоты перехода (5) и предполагая отсутствие корреляций в пространственном их распределении при отсутствии заметного спин-спинового взаимодействия между магнитными ионами, воспользуемся статистической теорией формы линии магнитного резонанса [7]. В этом методе функция распределения частот резонансных переходов будет определяться выражением

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[iEt - G(t)] dt, \quad (6)$$

где

$$G(t) = \pi n_l \sum_{m=-S_l}^{S_l} 4q_m \int_0^{\infty} [1 - \exp(-itmA(r))] r^2 dr. \quad (7)$$

В (6) мы воспользовались тем, что $\Omega_0^{1/2} \ll a_0$ и от узельного распределения величин $A(R_j)$ перешли к континуальному; вероятность того, что магнитный ион находится в спиновом состоянии М записана нами через больцмановский фактор ($k_B=1$)

$$q_m = \exp(-m\omega_l/T) \Big/ \sum_{m=-S_l}^{S_l} \exp(-m\omega_l/T). \quad (8)$$

Таким образом, после подстановки (4) в (7) и (6) и очевидной замены переменных, задача свелась к вычислению Фурье-образа от $\exp(-G(t))$, где

$$G(t) = (\pi/2) n_l a_0^3 \sum_m q_m [\chi_1(\tau_m) + i\chi_2(\tau_m)], \quad (9)$$

$$\tau_m = mtA(0),$$

$$\chi_1(\tau) = \int_0^1 (1 - \cos \tau x) \ln^2 x \frac{dx}{x},$$

$$\chi_2(\tau) = \int_0^1 \sin \tau x \ln^2 x \frac{dx}{x}. \quad (10)$$

Интегралы $\chi_1(\tau)$ и $\chi_2(\tau)$ не выражаются через элементарные функции, но могут быть представлены в виде рядов

$$\chi_1(\tau) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} \tau^{2k}}{(2k)! (2k)^3}, \quad \chi_2(\tau) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \tau^{2k+1}}{(2k+1)! (2k+1)^3}. \quad (11)$$

Численный расчет интегралов (9), (10), а также анализ асимптотических ($\tau \rightarrow \infty$) выражений показал, что при $\tau \geq 5$ хорошей аппроксимацией являются выражения

$$\chi_1(\tau) \approx a_1 (\ln |\tau|)^{b_1}, \quad \chi_2(\tau) \approx a_2 \tau (\ln |\tau|)^{b_2}, \quad (12)$$

где $a_1=0.58318$, $a_2=4.47801$; $b_1=2.81494$, $b_2=-1.36887$.

Положения ΔE_m максимумов линии (6) при различных значениях безразмерной концентрации магнитных ионов $\nu = n_l a_0^3$ и магнитного поля $h = \omega_l/T$ были нами численно получены на ЭВМ с использованием нескольких первых членов рядов (11) при малых τ и аппроксимирующих выражений (12) при больших τ для функций $\chi_1(\tau)$ и $\chi_2(\tau)$. Важный случай магнитного насыщения описывает $h \rightarrow \infty$. На рис. 1 приведена вычисленная в этом пределе зависимость отношения ΔE_m к среднему полю (1) от ν . Видно, что пик линии спинового резонанса достигает заметного (на 10 % и более) отклонения от положения, диктуемого средним полем (1), при $\nu \leq 0.5$. Вместе с тем, как видно из приведенной на рис. 1 кривой 2, полученной по формулам работы [3], приближение ближайшего соседа [3] хорошо описывает отношение $f_{\infty}(\nu) = \Delta E_m/G_e$ при $\nu \leq 0.03$. Заметим, что в области не очень низких значений концентрации $\nu \geq 0.03$ хорошей аналитической аппроксимацией служит формула (рис. 1)

$$f_{\infty}(\nu) = \exp(-A/\nu^B), \quad \nu \geq 0.03, \quad (13)$$

в которой $A=0.04665$, $B=1.1547$. В случае конечного (ненасыщающего) значения h необходимо учесть вклад термически возбужденных по спину магнитных ионов согласно распределению (7). На рис. 2 приведены вычисленные для описанного выше случая кривые $f_h(\nu)$ для случая $S=5/2$, отвечающего примесной подсистеме Mn^{2+} . Видно, что с уменьшением маг-

житного поля (повышением температуры) отклонение ΔE_m от среднего поля (1) усиливается.

Кривые на рис. 2 являются основным результатом работы. Вместе с тем для приложений отношение $f_h(\nu)$ желательно аппроксимировать простой аналитической функцией. Для этого заметим, что $f_0(\nu)$ приближенно описывается выражением, аналогичным (13)

$$f_0(\nu) = \exp(-c/\nu), \quad \nu \geq 0.03, \quad (14)$$

где $c=0.1091$. В случае произвольных h справедлива аппроксимация

$$f_h(\nu) = f_\infty(\nu) \frac{B_\varphi(\nu)(h\varphi(\nu))}{B_s(hs)}, \quad \nu \geq 0.03, \quad (15)$$

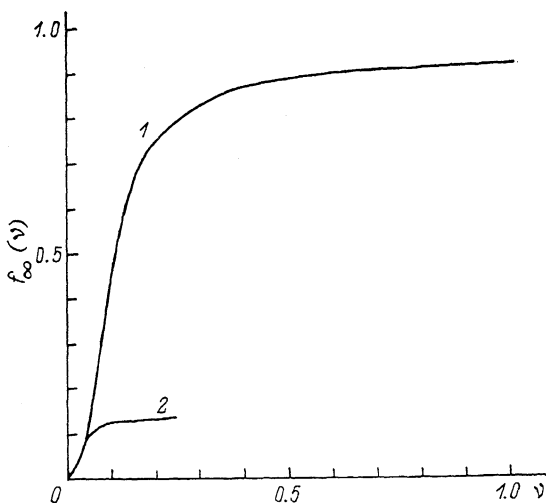


Рис. 1. График функции $f_\infty(\nu)$. Кривая 1 рассчитана по формулам (6)–(8) данной работы, кривая 2 — по формулам работы [3].

где

$$B_s(x) = \left(1 + \frac{1}{2s}\right) \operatorname{cth} \left(1 + \frac{1}{2s}\right) x - \frac{1}{2s} \operatorname{cth} \frac{x}{2s},$$

— функция Бриллюэна,

$$\varphi(\nu) = (s+1) \exp\left(-\frac{c}{\nu} + \frac{A}{\nu^B}\right) - 1. \quad (16)$$

Учитывая, что при $\nu \rightarrow \infty$ $\varphi(\nu) \rightarrow s$, $f_\infty(\nu) \rightarrow 1$, видно, что выражение (15) правильно описывает переход к среднему полю, т. е. $f_h(\nu) \rightarrow 1$ для $\nu \gg 1$. В области малых значений $\nu \leq 0.03$ следует воспользоваться результатами теории [3].

3. Полученные нами результаты позволяют корректно обработать экспериментальные данные [4, 5]. В [4] исследовались спиновые расщепления ΔE_h Γ_9 -валентной зоны кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ в магнитном поле при концентрациях $x=0.001$; 0.005 и 0.014. Наблюдаемые расщепления ΔE_h в насыщающих полях H сравнивались с энергиями СФКР мелких доноров ΔE_m , которые по предположению описываются в приближении среднего поля (1). В результате был сделан вывод о резком увеличении обменной константы J_h для дырочной зоны с уменьшением концентрации ионов Mn^{2+} . Между тем для CdS радиус основного состояния водородоподобного донора составляет $a_0 \approx 23 \text{ \AA}$, в то время как $\Omega_0 = 56.14 \text{ \AA}^3$, поэтому для $x=10^{-3}$ $\nu = xa_0^3/\Omega_0 \approx 0.2$, что говорит о необходимости учета отклонения ΔE_m от G_s . В [4] ширина линии СФКР была меньше спинового расщепления, что позволяет применить результаты нашей теории. Согласно опре-

делению $f_h(\nu)$ отношение величин обменных полей валентной зоны и зоны проводимости выражается через ΔE_m

$$G_h/G_e = (G_h/\Delta E_m) f_h(\nu). \quad (17)$$

Для насыщающего поля можно воспользоваться $f_\infty(\nu)$ определяемой из рис. 1 или выражением (13). В таблице приведены результаты обработки экспериментальных данных [4], из которых установлены обменные константы валентных зон J_h . Из таблицы, в частности, следует важность учета поправки $f_h(\nu)$ в (17) для установления «концентрационной зависимости» обменной константы J_h . Последняя оказалась не столь резкой, а само значение J_h при $x=0.001$ — не столь большим, как это следовало из работы [4].

В работе [5] при $T=2$ К наблюдался сдвиг $\Delta H=160$ Э линии магнитного резонанса мелкого донора в ZnS, обусловленный легированием кристалла ионами Mn^{2+} . Сдвиг ΔH заметно уступал спектральному интервалу между линиями донора и Mn^{2+} , т. е. и в этом случае аппроксимация (5) применима. Концентрация Mn^{2+} точно не измерялась и была оценена как

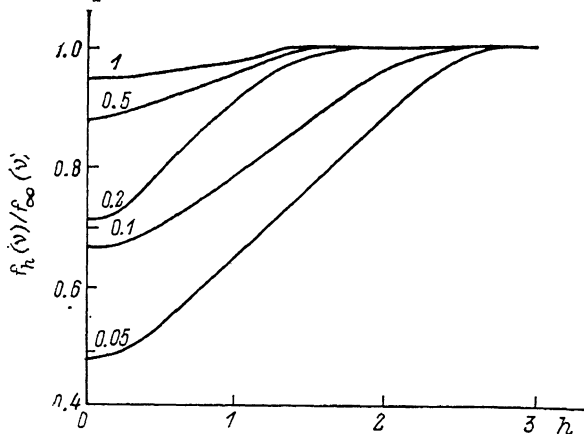


Рис. 2. Зависимость $f_h(\nu)/f_\infty(\nu)$. Числа у кривых отвечают значениям ν .

$x \sim 10^{-4}$ ($2.5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$). Водородоподобный радиус состояния $a_0 \approx 19$ Å, откуда $\nu \sim 0.01$. Таким образом, в этой области концентраций следует воспользоваться результатами теории [3].

Вклад обменного взаимодействия в сдвиг магнитного резонанса описывается соотношением

$$g_e \mu \Delta H = J_e x \langle |S_z| \rangle f_h(\nu), \quad (18)$$

где $h=0.89$, а оцененная в [8] обменная константа $J_e=0.3 \pm 0.2$ эВ. Последнее значение для J_e согласуется с выражением (18) и расчетами $f_h(\nu)$ по формулам работы [3], если $x=(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$, что согласуется с [5]. Без учета в (18) фактора $f_h(\nu)$ (равного ~ 0.024 при $x=1.3 \cdot 10^{-4}$) расхождение между теорией и экспериментом превысило бы порядок.

Авторы благодарны А. А. Климову за помощь при проведении численных расчетов.

Константы обменного взаимодействия J_h и отношения J_h/J_e , полученные из данных работы [4] для $Cd_{1-x}Mn_xS$, при различных концентрациях Mn^{2+} . Величины J_h^* получены в [4] без учета поправки $f_h(\nu)$

x	n_i , см $^{-3}$	ν	$f_\infty(\nu)$	J_h^*/J_e	J_h/J_e	J_h^* , эВ	J_h , эВ
$1 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{19}$	0.217	0.76	15	11.4	3.3	2.5
$5 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{19}$	1.08	0.94	13	12.2	2.9	2.7
$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{20}$	3.03	1	9.5	9.5	2.1	2.1

Список литературы

- [1] Рябченко С. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т. 46. № 3. С. 440—445.
- [2] Dietl T., Spalek J. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. N 5. P. 355—358; Рябченко С. М., Семенов Ю. Г. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 4. С. 1419—1431; Heimen A., Wolff P. A., Wagnok J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 8. P. 4848—4860.
- [3] Рябченко С. М., Семенов Ю. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1637—1640.
- [4] Губарев С. И., Тяжлов М. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 8. С. 385—387.
- [5] Баранов П. Г., Буланый М. Ф., Ветров В. А., Романов Н. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 11. С. 517—519.
- [6] Рубо Ю. Г., Хазан Л. С., Шека В. И., Моздор Е. В. ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 5. С. 1880—1890.
- [7] Stoneham A. M. // Rev. Mod. Phys. 1969. V. 41. N 1. P. 82—108.
- [8] Абрамишвили В. Г., Рябченко С. М., Терлецкий О. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 33—39.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
30 ноября 1990 г.