

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $Cd_{1-x}Mn_xTe$

П. Н. Букиевский, Ю. П. Гнатенко, А. Х. Рожко

Исследованы температурные зависимости ($T=1.8-50$ К) энергетического положения экситонных полос отражения и люминесценции для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x \leq 0.20$). Показано, что в области $T \leq 10$ К при $x \geq 0.05$ коротковолновое смещение полосы экситонного отражения связано с уменьшением эффективной концентрации ионов Mn^{2+} , принимающих участие в обменном взаимодействии с носителями, связанными в экситон, в результате образования антиферромагнитных кластеров ионов Mn^{2+} , а длинноволновое смещение полосы излучения локализованных экситонов при $x > 0.10$ — с проявлением эффекта магнитного полярона, который заметно усиливается в слабом внешнем магнитном поле. Обнаружено сильное влияние интенсивности лазерного возбуждения ($P \leq 1$ Вт/см²) и внешнего магнитного поля ($H=2.0$ кЭ) на температурную зависимость энергетического положения полосы излучения локализованных экситонов.

Полупроводниковые твердые растворы замещения на основе кристаллов группы A^2B^6 , одной из компонент которых являются ионы марганца, относятся к новому классу полупроводниковых материалов — полумангнитных [1] или магнитосмешанных [2] полупроводников. Особенностью твердых растворов замещения является наличие флуктуаций потенциала кристаллической решетки [3], которые оказывают существенное влияние на характер движения и условия образования экситонов, носителей заряда, обуславливая их дополнительное рассеяние, локализацию, изменение энергетического спектра [4]. Наличие локализованных магнитных моментов в случае магнитосмешанных полупроводников заметно влияет на экситоны и носители в таких твердых растворах замещения [5].

Интерпретация ряда магнитных, электрических и оптических свойств магнитосмешанных полупроводников проведена в рамках образования в них магнитных поляронов [6, 7], впервые рассмотренных в [8]. Образование магнитного полярона является результатом обменного взаимодействия между локализованными магнитными моментами ионов Mn^{2+} и свободными или локализованными на донорных (акцепторных) центрах носителями или экситонами. Это взаимодействие вызывает ферромагнитное упорядочение отдельных областей кристалла и может приводить к дополнительной локализации носителей или экситонов. Наблюдаемое в работах [6, 7] при $T < 4$ К длинноволновое смещение линий излучения экситонов связано с таким взаимодействием в областях кристалла, ограниченных боровскими радиусами доноров или акцепторов. Образование антиферромагнитных кластеров ионов Mn в результате обменного взаимодействия между локализованными магнитными моментами приводит к смещению края поглощения в коротковолновую сторону [9, 10].

Цель настоящей работы состоит в получении на основе оптических исследований сведений об особенностях проявления в экситонных спектрах кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ эффекта магнитного полярона, а также образования в таких кристаллах антиферромагнитных кластеров ионов Mn^{2+} .

1. Методика эксперимента

Исследования выполнены на кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x < 0.20$), выращенных методом Бриджмена. Концентрация Mn определялась с помощью рентгеновского микроанализатора «MS-46». При этом не обнаружено образования макроскопических (>2 мкм) неоднородностей в распределении ионов Mn^{2+} .

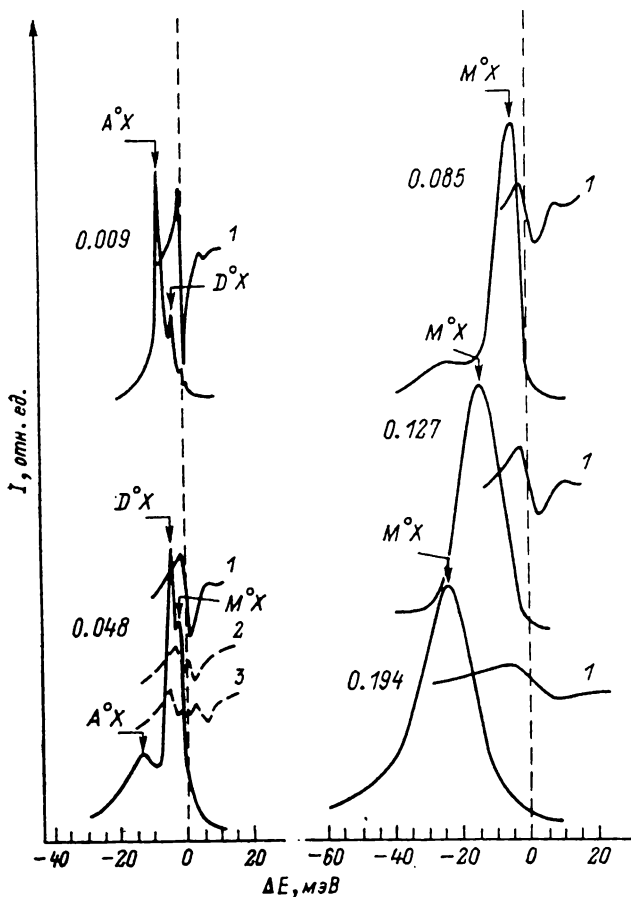


Рис. 1. Спектры излучения связанных D^0X , A^0X и локализованных M^0X экситонов и спектры экситонного отражения (1, 2, 3) при $T=1.8$ К для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ различного состава.

$x=0.009, 0.048, 0.085, 0.127, 0.194$. 1 — при $H=0$; 2, 3 — в слабом магнитном поле $H=2.0$ кЭ в π - и σ -поляризациях соответственно.

Измерения спектров экситонного отражения (ЭО) и фотолюминесценции (ФЛ) выполнены при помощи спектрофотометра СДЛ-1. Возбуждение люминесценции осуществлялось аргоновым ЛГН-404-А ($\lambda=5145 \text{ \AA}$) и гелий-неоновым ЛГ-126 ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) лазерами. Интенсивность лазеров выбиралась такой, когда положение линий излучения связанных экситонов при прочих равных условиях не зависело от интенсивности возбуждения. Спектральная ширина щели монохроматора для всех измерений не превышала 1 см^{-1} . Точность измерения и стабилизации температуры системой «УТРЕКС» в области $1.8-50$ К составляла 0.01 К.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерений спектров ЭО и ЭЛ исследованных монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при $T=1.8$ К. Увеличение концентрации Mn вызывает коротковолновое смещение полос ЭО и за-

метное их уширение, что согласуется с ранее полученными результатами и подробно исследовано в [11, 12].

Форма спектра ЭЛ существенно изменяется с увеличением в кристаллах содержания Mn. Так, при $x=0.009$ спектр ЭО подобен аналогичному спектру в случае чистого CdTe [13]. Две наиболее коротковолновые линии обусловлены проявлением продольно-поперечного расщепления свобод-

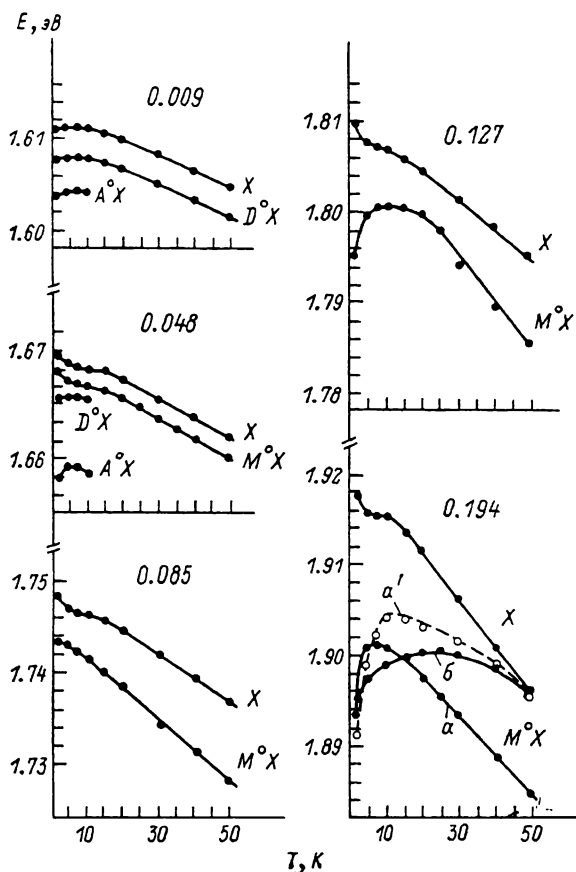


Рис. 2. Температурные зависимости энергетического положения свободных X , связанных $A^\circ X$, $D^\circ X$ и локализованных $M^\circ X$ экситонов в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при значениях $x=0.009, 0.048, 0.085, 0.127, 0.194$.

Кривые α и α' — температурные зависимости энергетического положения $M^\circ X$ -полосы при $H=0$ и в слабом магнитном поле $H=2.0$ кЭ соответственно. Кривая β — при возбуждении лазером ЛГ-126 (мощность излучения 10 мВт) и Ag^+ -лазером, мощность которого ослаблена до 10 мВт.

ного экситона, а остальные связаны с излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах (наиболее интенсивная $A^\circ X$ -линия) и донорах ($D^\circ X$ -линия). Повышение содержания Mn приводит к сильному относительному уменьшению интенсивности $A^\circ X$ -линии и возникновению между положением свободного экситона и $D^\circ X$ -линии интенсивной $M^\circ X$ -линии, которая при дальнейшем увеличении значения « x » становится определяющей в спектре ЭЛ и сильно уширяется.

На рис. 2 представлены температурные зависимости энергетического положения максимумов наблюдаемых линий и полос в спектре ЭЛ, а также полос ЭО, определенных по положению, соответствующему середине расстояния между максимумом и минимумом кривой отражения [12]. Характер указанных зависимостей существенно изменяется для различных концентраций Mn в исследуемых кристаллах. Аналогично приведенным выше результатам измерения спектров ЭЛ полученные температурные зависимости при $x=0.009$ подобны чистому CdTe [13], за исключе-

нием небольшого длинноволнового сдвига A^0X -линии при пониженной температуры от 4.5 до 1.8 К. При $x=0.048$ данное длинноволновое смещение A^0X -линии выражено более отчетливо. Для D^0X -линии излучения такое смещение является заметно меньшим.

При $x \geq 0.05$ полосы ЭО в области температур < 10 К испытывают коротковолновое смещение. Характер температурной зависимости M^0X -полосы излучения в низкотемпературной области сильно зависит от концентрации Mn: при $x=0.048$ такая зависимость аналогична свободному экситону, а при больших x наблюдается тенденция к изменению направления смещения в длинноволновую сторону ($x=0.085$), что отчетливо проявляется для значений $x=0.127$ и 0.194 . Следует отметить, что форма температурной зависимости M^0X -полосы излучения не зависит от длины волны возбуждения, а существенно изменяется в зависимости от интенсивности возбуждения ЭЛ и приложенного небольшого внешнего магнитного поля (см. рис. 2 при $x=0.194$). Кривые «а» и «а'» получены при возбуждении аргоновым лазером ($P=1$ Вт/см²) в отсутствие магнитного поля и для $H \approx 2.0$ кЭ соответственно. Кривая «б» относится к возбуждению гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328$ Å, $P=10$ мВт/см²), а также аргоновым лазером, интенсивность которого ослаблена до $P \approx 10$ мВт/см². Следует также отметить, что аналогичная зависимость энергетического положения M^0X -полосы излучения от интенсивности лазерного возбуждения наблюдается также для твердых растворов замещения $Cd_{1-x}Zn_xTe$, т. е. не зависит от наличия в кристалле ионов Mn^{2+} .

Наблюдение низкотемпературного коротковолнового смещения энергетического положения свободного экситона в кристаллах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при измерении края экситонного поглощения ранее было отмечено в [9] для $x=0.4$ и 0.73 . Такое смещение объяснено тем, что в области низких температур в результате антиферромагнитного упорядочения часть ионов марганца не принимает участия в обменном взаимодействии с носителями валентной зоны и зоны проводимости. Учет такого взаимодействия приводит к некоторому уменьшению ширины запрещенной зоны, величина которого пропорциональна x . Аналогичный эффект при больших значениях x наблюдается в случае кристаллов $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [10].

В случае однородного распределения магнитных ионов Mn^{2+} , что предполагается в [9], коротковолновое смещение энергетического положения свободных экситонов в области низких температур возможно только при достаточно высоких концентрациях Mn. Однако для твердых растворов замещения (ТРЗ), к которым относятся кристаллы $Cd_{1-x}Mn_xTe$, в результате статистического распределения компонент состава возникают флуктуации потенциала кристаллической решетки. Как показано ранее в [12], при концентрациях Mn $x > 0.02$ роль флуктуаций компонент состава кристалла $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для экситонных состояний становится существенной, что проявляется в неоднородном уширении полос ЭО [12].

С целью получения сведений о возможном влиянии образования антиферромагнитных кластеров ионов Mn^{2+} на коротковолновый сдвиг полосы ЭО для исследуемых кристаллов в работе проведены измерения гигантского спинового расщепления (ГСР) экситонных состояний [6] при слабом магнитном поле для различных образцов кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. В [2] показано, что величина ГСР при малых концентрациях Mn ($\leq 10^{19}$ см⁻³) пропорциональна содержанию ионов Mn, а в случае $x > 0.02$ необходимо вводить эффективную концентрацию $x'/x < 1$ [14].

Зависимость величины ГСР $\Delta E(x)$ (расстояние между крайними минимумами $1s$ -экситонного отражения в σ^+ - и σ^- -поляризации соответственно при $T=1.8$ К) от концентрации Mn для исследуемых кристаллов приведена на рис. 3. На этом же рисунке показана штриховая кривая, которая представляет возможную величину ГСР в случае ее пропорциональности концентрации Mn. Наблюдается заметное отклонение экспериментальной от ожидаемой зависимости $\Delta E(x)$ при значениях $x > 0.02$. Такое поведение зависимости $\Delta E(x)$ при слабом магнитном поле, очевидно, связано с проявлением образования в кристаллах антиферро-

магнитных кластеров ионов Mn^{2+} Об этом свидетельствуют результаты магнитных измерений кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [14], где показано, что при $x \leq 0.02$ намагниченность ионов Mn^{2+} описывается бриллюэновской функцией, т. е. можно полагать, что образование кластеров ионов Mn не происходит. При $x > 0.02$, как следует из результатов работы [14], образуются кластеры с антиферромагнитным характером связи между ионами, размеры которых увеличиваются с ростом содержания Mn. Результаты работы [14] согласуются с данными зависимости $\Delta E(x)$, приведенными на рис. 3. Это позволяет заключить, что наблюдаемый коротковолновый сдвиг полосы ЭО при $T < 10$ К вызван проявлением в оптических спектрах кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x \geq 0.05$) образования кластеров ионов Mn^{2+} с антиферромагнитным упорядочением в результате статистического распределения магнитных ионов.

Наблюдаемое при $T < 10$ К увеличение величины смещения энергетического положения A^0X - и D^0X -линий излучения по отношению к положению свободного экситона свидетельствует о дополнительной локализации связанных экситонов в этом интервале температур. Такое поведение связанных экситонов в случае магнито-смешанных полупроводников ранее отмечалось в работах [6, 7]. Этот эффект обусловлен образованием связанного экситонного магнитного полярона в результате обменного взаимодействия между носителями, входящими в состав связанных экситонов, и локализованными магнитными моментами ионов Mn^{2+} в пределах сферы ра-

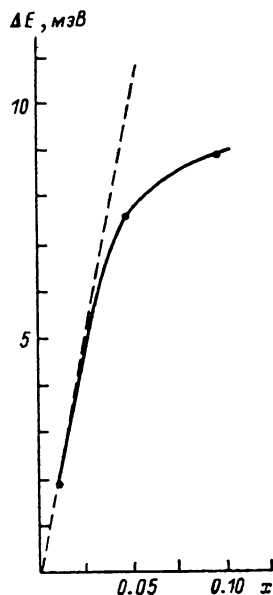


Рис. 3. Зависимость величины гигантского спинового расщепления $1s$ -экситона (τ -поляризация) в слабом магнитном поле $H = 2.0$ кЭ от состава кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. $T = 1.8$ К.

диуса, равного боровскому радиусу донора или акцептора [7]. Как видно из рис. 2, для кристаллов $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ большую величину длинноволнового сдвига испытывает A^0X -линия излучения, соответствующая центру меньшего радиуса.

Интенсивность A^0X - и D^0X -линий излучения связанных экситонов в спектре ЭЛ сильно уменьшается с увеличением содержания Mn. Так, при $x = 0.048$ наблюдение указанных линий в спектре ЭЛ возможно лишь при температуре ≤ 10 К. При более высоких температурах в спектре ЭЛ проявляется только M^0X -полоса излучения. Анализ энергетического положения данной полосы, а также температурной зависимости ее интенсивности позволяет заключить, что эта полоса обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных на флуктуациях потенциала кристаллической решетки, характерных для ТРЗ. Такое заключение согласуется с выводами работ [7, 15], посвященных исследованию низкотемпературных экситонных спектров люминесценции кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Наблюдаемые особенности температурной зависимости энергетического положения M^0X -полосы излучения в области низких температур ($T < 10$ К) для кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с различным содержанием Mn ($x = 0.05 \div 0.20$), очевидно, связано с характером локализации экситонов в таких ТРЗ. Локализованные экситонные состояния, расположенные ниже порога подвижности, который разделяет локализованные и делокализованные состояния, определяют при низких температурах излучательную рекомбинацию в ТРЗ [16]. Это связано с тем, что в твердых растворах замещения время жизни делокализованных экситонов по сравнению

с локализованными малое. Кроме того, для таких кристаллов характерно [16] увеличение времени жизни экситонов τ с ростом их энергии локализации ϵ (глубина локализации относительно порога подвижности), т. е. $\tau \sim \epsilon^{-1}$ [16]. Возможные величины ϵ определяются глубиной ям потенциального рельефа, образованного статистическими флуктуациями состава твердого раствора и поэтому зависят от состава ТРЗ. Как видно из рис. 2, для $x=0.048$ смещение максимума полосы M^0X по отношению к полосе ЭО составляет 2 мэВ, т. е. является небольшим по сравнению с наблюдаемым для образцов с $x=0.127$ (15 мэВ) и $x=0.194$ (25 мэВ).

Учитывая вышеизложенное, следует полагать, что при $x=0.048$ излучение M^0X -полосы вызвано локализованными экситонными состояниями, время жизни которых сравнимо с величиной для делокализованных или свободных экситонов. В последнем случае свободный экситон, являясь образованием большого радиуса, в процессе своего движения охватывает значительную область кристалла, в том числе содержащую антиферромагнитно-упорядоченные кластеры ионов Mn^{2+} . Поскольку время жизни свободных экситонов мало, взаимная ориентация спинов носителей, входящих в его состав, и локализованных магнитных моментов отдельных ионов Mn^{2+} является недостаточной и не позволяет образовать свободный экситонный магнитный полярон. Заметим, что локализация свободных носителей в результате обменного взаимодействия с локализованными моментами может наблюдаться лишь в милikelвинном диапазоне температур [17].

Образование локализованного экситонного магнитного полярона зависит от радиуса флуктуации потенциала кристаллической решетки, и, очевидно, при $x=0.048$ является маловероятным. При больших значениях x в спектре ЭЛ проявляются локализованные экситоны с большей глубиной локализации и соответственно большим временем жизни, что способствует образованию локализованных экситонных магнитных поляронов. С этим обстоятельством, очевидно, связано наблюдаемое при $T < 10$ К длинноволновое смещение M^0X -полосы излучения при $x=0.127$ и 0.194 .

Слабое магнитное поле, как видно из рис. 2 (кривая a'), при $x=0.194$ вызывает большее длинноволновое смещение максимума M^0X -полосы излучения при $T=1.8$ К. Такое поведение M^0X -полосы излучения вызвано увеличением ферромагнитного упорядочения для экситонного магнитного полярона в присутствии слабого внешнего магнитного поля. Следует отметить, что увеличение длинноволнового смещения в слабом магнитном поле при $T < 10$ К наблюдается также для связанных экситонных магнитных поляронов. В области более высоких температур ($T \geq 10$ К) наблюдается коротковолновое смещение M^0X -полосы излучения (кривая a') по сравнению с аналогичной зависимостью, полученной при $H=0$ (кривая a).

Обнаруженные в настоящей работе сильные изменения в температурных зависимостях энергетического положения M^0X -полосы излучения от интенсивности лазерного возбуждения, а также в слабом магнитном поле при возбуждении аргоновым лазером ($P=1$ Вт/см²) требуют специального рассмотрения и проведения дополнительных исследований, о результатах которых будет сообщено в дальнейшем.

В заключение авторы выражают благодарность П. И. Бабию за предоставленные образцы исследуемых кристаллов, С. М. Рябченко за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Galazka R. R. Postepy Fizyki, 1977, vol. 28, N 5, p. 601—610.
- [2] Комаров А. В., Рябченко С. М., Терлецкий О. В., Жеру И. И., Иванчук Р. Д. ЖЭТФ, 1977, т. 73, № 2, с. 608—618.
- [3] Абязов Н. Н., Райх М. Э., Эфрос А. Л. ФТТ, 1983, т. 25, № 2, с. 353—358.
- [4] Плюхин А. Г., Суслина Л. Т. ФТТ, 1982, т. 24, № 9, с. 2738—2746.
- [5] Рябченко С. М. Изв. АН СССР, 1982, т. 46; № 3, с. 440—445.

- [6] Brandt N. B., Moshchalkov V. V. *Advances in Physics*, 1984, vol. 33, N 3, p. 193—256.
- [7] Golnik A., Ginter J., Gaj J. A. *J. Phys. C*, 1983, vol. 16, N 31, p. 6073—6084.
- [8] Нагаев Э. Л. *ЖЭТФ*, 1968, т. 54, № 1, с. 228—238.
- [9] Diouri J. P., Amrani M. *El. Phys. Rev. B*, 1985, vol. 31, N 12, p. 7995—7999.
- [10] Bylsma R. B., Becker W. M., Kossut J., Debska U. *Phys. Rev. B*, 1986, vol. 33, N 12, p. 8207—8215.
- [11] Рябченко С. М., Семенов Ю. Г., Терлецкий О. В. *ФТТ*, 1985, т. 27, № 10, с. 2901—2908.
- [12] Бабий П. И., Букиевский П. Н., Гнатенко Ю. П. *ФТТ*, 1986, т. 28, № 11, с. 3358—3363.
- [13] Гнатенко Ю. П., Жирко Ю. И., Гавалешко Н. П., Бабий П. И. *ФТТ*, 1984, т. 26, № 11, с. 3431—3433.
- [14] Gaj J. A., Planel R. *Fishm n G. Sol. St. Commun.* 1979, vol. 29, N 5, p. 435—438.
- [15] Агекян В. Ф., Фан Зунг. *ФТП*, 1984, т. 18, № 10, с. 1859—1861.
- [16] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю., Бонч-Бруевич В. А. *Письма в ЖЭТФ*, 1983, т. 38, № 1, с. 22—25.
- [17] Рябченко С. М., Семенов Ю. Г. *ЖЭТФ*, 1983, т. 84, № 4, с. 1419—1431.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
28 июля 1987 г.