

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

Засавицкий И. И., Ковальчик Л., Мацонашвили Б. Н.,  
Сазонов А. В.

Из спектров фотолюминесценции измерена зависимость  $E_g(x)$  при 4.2 и 77 К для кристаллов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.014$ ),  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0.015$ ) и  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ). Для указанных составов зависимость  $E_g(x)$  является линейной с соответствующими наклонами 3.2, 3.4 и 3.8 эВ/доля  $x$ . Из измерений спектров фото- и электролюминесценции в магнитном поле для кристаллов  $Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$  при 4.2 К следует, что имеется большой вклад обменного взаимодействия в  $g$ -фактор дырок. Определена величина обменного интеграла  $J_p = -0.4$  эВ.

Влияние магнитных ионов  $Mn^{2+}$  на зонную структуру полумагнитных полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$  изучено достаточно подробно (см. обзоры [1-3]). Аналогичные исследования полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$  только начинаются и касаются оптических [4, 5], магнитных [6], фотовольтаических [7] и магнитооптических [8, 9] измерений в  $Pb_{1-x}Mn_xTe$ , лазерного [10, 11] и фотовольтаического [12] эффектов в  $Pb_{1-x}Mn_xS$ .

В настоящей работе из спектров фотолюминесценции определена зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xS$ ,  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Mn_xSe$ . Для кристаллов  $PbMnSnSe$  из экспериментов по фото- и электролюминесценции в магнитном поле оценена величина обменного взаимодействия.

*Методика и техника эксперимента.* Исследуемые кристаллы  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.014$ ),  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ),  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) и  $Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$  выращивались методом Бриджмена. При этом состав олова ( $y$ ) в четырехкомпонентном твердом растворе выбирался так, чтобы ширина запрещенной зоны была близка к  $E_g$  исходного бинарного соединения  $PbSe$ . Слитки разрезались на шайбы, из которых выкалывались по плоскости (100) образцы с размерами  $3 \times 2 \times 2$  мм. Далее такой образец раскалывался на две пластинки, одна из которых использовалась для измерения фотолюминесценции, а другая — для локального рентгеноспектрального анализа. Точность определения состава  $\Delta x = \pm 0.003$ . Образцы  $PbMnS(Te)$  были  $n$ -типа, в то время как образцы  $PbMnSe$  и  $PbMnSnSe$  —  $p$ -типа проводимости. Концентрация дырок составляла  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , подвижность дырок — около  $10^4 \text{ см}^2/(В \cdot с)$  при 4.2 К. Лазерные диоды на основе  $PbMnSnSe$  изготавливались путем диффузии и скалывания по плоскостям (100).

Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось импульсным ИАГ лазером ( $h\nu_0 \approx 1.17$  эВ). Интенсивность накачки составляла  $\sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$ . Измерения проводились в геометрии «на отражение» при 4.2 и 77.4 К. В магнитном поле измерения люминесценции проводились в конфигурации Войта, при этом магнитное поле было параллельно кристаллографическому направлению [100]. Спектры излучения регистрировались с помощью решеточного монохроматора и двух приемников излучения на основе  $Ge \langle Au \rangle$  и  $Ge \langle Cu \rangle$ . Ширина запрещенной зоны  $E_g$  определялась по длинноволновому краю спектра излучения. Точность определения  $E_g$  зависела от конкретного образца и составляла

0.1÷0.2 %. В области энергий 0.15 эВ, где производились магнитооптические измерения, спектральное разрешение было 0.15÷0.20 мэВ. Высокое спектральное разрешение позволило наблюдать неоднородность материала по составу (вплоть до  $\Delta x \sim 10^{-4}$ ), а также по интенсивности люминесценции при сканировании по поверхности образца. Для измерений выбирались области с максимальной интенсивностью фотолюминесценции.

**Результаты измерений.** На рис. 1 показана зависимость энергии кванта излучения от состава для трех твердых растворов —  $Pb_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.014$ ),  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0.015$ ) и  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  ( $0 \leq x \leq 0.020$ ). Видно, что для указанной области составов зависимость  $E_g(x)$  можно считать линейной. На-

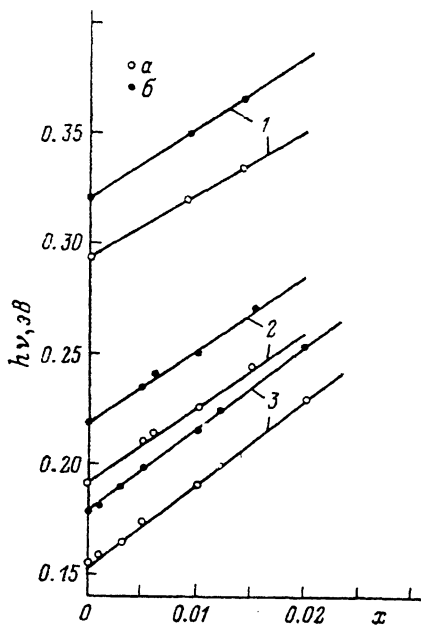


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава для твердых растворов  $Pb_{1-x}Mn_xS$  (1),  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  (2),  $Pb_{1-x}Mn_xSe$  (3).

T, К: а — 4.2, б — 77.

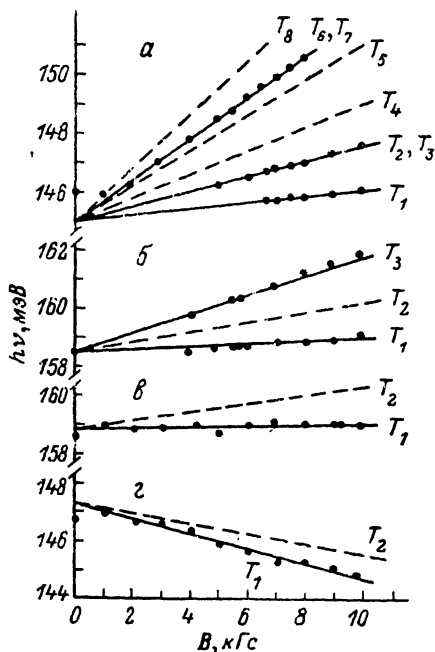


Рис. 2. Зависимость энергии максимумов в спектрах фотолюминесценции от магнитного поля для твердого раствора  $Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$  при 4.2 К и  $B \parallel [100]$ .

а —  $x=y=0$ ; б —  $x=0.003$ ,  $y=0.005$ ; в —  $x=0.005$ ,  $y=0.025$ ; з —  $x=0.02$ ,  $y=0.08$ .

клон  $dE_g/dx$  практически одинаков при обеих температурах (4.2 и 77 К) и составляет 3.2, 3.4 и 3.8 эВ/доля  $x$  соответственно для  $Pb_{1-x}Mn_xS$ ,  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  и  $Pb_{1-x}Mn_xSe$ . Для двух образцов с большим содержанием марганца —  $Pb_{0.95}Mn_{0.05}Te$  и  $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Se$  наблюдаемые энергии кванта излучения были заметно меньше (соответственно 273 и 267 мэВ при 77 К), чем следует из соответствующих значений линейных наклонов  $dE_g/dx$ .

Отметим, что энергия кванта излучения для бинарных кристаллов (без марганца), выращенных по методу Бриджмена, больше, чем ширина запрещенной зоны, измеренная на качественных эпитаксиальных слоях с концентрацией носителей заряда  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В зависимости от образца, концентрации носителей и уровня возбуждения это различие достигает значений  $\sim 10$  мэВ. Оно обусловлено относительно низким квантовым выходом излучения в кристаллах, выращенных по методу Бриджмена. В связи с этим требуется высокий уровень возбуждения, что приводит к бурштейновскому сдвигу и разогреву кристалла, т. е. к увеличению энергии кванта излучения. Это означает, что и для бриджменовских кристаллов с марганцем получается завышенное (в пределах 10 мэВ) значение  $E_g$ . На величину наклонов, однако, это влияет слабо.

Влияние магнитного поля на спектры излучения изучалось на образцах  $Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$  с примерно одинаковой  $E_g$ . На рис. 2 показана зависимость

энергий максимумов в спектрах излучения от магнитного поля. В эпитаксиальных слоях PbSe ( $x=y=0$ ) в небольших полях наблюдаются переходы только с переворотом спина  $T_6, T_7$  и  $T_2, T_3$ , вырожденные попарно из-за зеркальной симметрии зон [13]. С ростом магнитного поля при некотором значении  $B$  включается переход с сохранением спина  $T_1$ , который затем в квантовом пределе остается единственным [13].

При введении марганца число наблюдаемых переходов уменьшается, по-видимому, из-за низкого квантового выхода излучения материала. Линия  $T_2$  в спектрах фотолюминесценции не наблюдается вообще. Однако ее удается наблюдать в спектрах электролюминесценции (рис. 3). Наклоны линий  $k = d(h\nu)/dB$  меняются и зависят от концентрации марганца. Для линии  $T_3$  наклон возрастает от  $2.5 \cdot 10^{-7}$  до  $3.6 \cdot 10^{-7}$  эВ/Гс, а для линии  $T_2$  — уменьшается от  $2.5 \cdot 10^{-7}$  до  $1.6 \cdot 10^{-7}$  эВ/Гс. Для линии же  $T_1$  наклон уменьшается с увеличением содержания марганца и меняет знак на отрицательный, т. е. он равен 1.0, 0.4, 0.15 и  $-2.6 \cdot 10^{-7}$  эВ/Гс соответственно для  $x=0, 0.003, 0.005$  и 0.02.

*Обсуждение результатов.* В твердых растворах типа  $A^{IV}V^{VI}$  введение изovalентных элементов приводит к плавному изменению зонных параметров ( $E_g, m^*$ ,

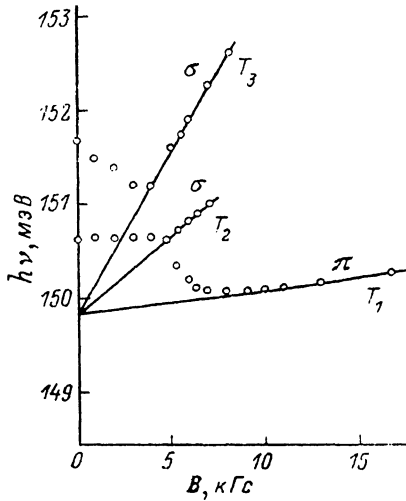


Рис. 3. Зависимость энергии максимумов в спектрах электролюминесценции от магнитного поля для твердого раствора  $Pb_{0.992}Mn_{0.003}Sn_{0.005}Se$  при 4.2 К и  $B \parallel [100]$ .

Линия  $T_1$  соответствует переходам с сохранением спина, а линии  $T_2$  и  $T_3$  — переходам с переворотом спина.

$g$ -факторов), которое может быть описано в рамках одноэлектронного подхода ( $p$ -модель [14]). Введение в твердый раствор переходного металла с незаполненной  $d$ -оболочкой требует учета прямого и обменного взаимодействия между зонными электронами и локализованными  $d$ -электронами ионов марганца. Сильное изменение ширины запрещенной зоны в этих материалах [ $dE_g/dx = 3.2 \div 3.8$  эВ/доля  $x$ , в то время как в  $Pb_{1-x}Sn_xTe(Se)$  эта величина составляет  $0.5 \div 1$  эВ/доля  $x$ ] может быть обусловлено влиянием прямого взаимодействия. Обменное взаимодействие, в первую очередь, проявляется в изменении расщепления крамеровско-сопряженных состояний в магнитном поле.

Энергия оптического перехода в магнитном поле  $B$  равна

$$h\nu = E_g + \frac{1}{2} \left[ \frac{m_0}{m_r} (2l + 1) \pm (g^c \pm g^r) \right] \mu B, \quad (1)$$

где  $m_r$  — приведенная эффективная масса,  $l=0, 1, 2, \dots$  — номер уровня Ландау,  $g^c$  ( $g^r$ ) —  $g$ -фактор электронов (дырок),  $\mu$  — магнетон Бора. При этом для переходов между двумя уровнями Ландау с одинаковыми  $l$  должны наблюдаться четыре перехода — два с сохранением спина и два с переворотом спина. Введение ионов Mn в кристаллическую решетку приводит к изменению  $g$ -фактора. По своей структуре вклад обменного взаимодействия в  $g$ -фактор аналогичен вкладу свободного электрона [15], который обычно не заметен на фоне большого спинового расщепления, связанного с  $k \cdot p$ -взаимодействием состояний, формирующих запрещенную зону [16]. Обменный же вклад в  $g$ -фактор при достаточных концентрациях магнитной примеси ( $x \geq 0.1\%$ ) оказывается большим. Величина обменного вклада в продольную и поперечную компоненты  $g$ -фактора была получена в работе [15]. При  $\mu B \ll kT$  выражения для  $g$ -факторов имеют вид для зоны проводимости

$$g_{||}^c = g_{||}^{c0} + xJ_c Q \cos 2\theta, \quad g_{\perp}^c = g_{\perp}^{c0} - xJ_c Q \cos^2 \theta \quad (2)$$

и для валентной зоны

$$g_{\parallel}^{\pm} = g_{\parallel}^{0\pm} - xJ_v Q \cos 2\theta^{\pm}, \quad g_{\perp}^{\pm} = g_{\perp}^{0\pm} + xJ_v Q \sin^2 \theta^{\pm}, \quad (3)$$

где

$$Q = gS(S+1)3kT, \quad (4)$$

$g=2$  — фактор спектроскопического расщепления свободного электрона,  $S=5/2$  — полный спин иона Mn,  $\theta^{\pm}$  — параметр спин-орбитального смешивания [16]. Здесь знаки зонных вкладов выбраны:  $g_{\parallel, \perp}^{0c} > 0$  и  $g_{\parallel, \perp}^{0v} < 0$ . Вычислив значения  $\cos 2\theta^- = -0.13$ ,  $\cos^2 \theta^- = 0.43$ ,  $\sin^2 \theta^+ \simeq 1$ ,  $\cos^2 \theta^+ \simeq -1$ , можно сказать, что обменный вклад в  $g$ -фактор дырок практически изотропен, а для электронов обменные вклады в продольную и поперечную компоненты имеют один и тот же знак. Отсюда следует незеркальное поведение  $g$ -факторов электронов и дырок в зависимости от направления магнитного поля. Влияние магнитной компоненты на  $g$ -факторы определяется двумя параметрами обменного взаимодействия  $J_c$  и  $J_v$ , которые требуется определить из эксперимента.

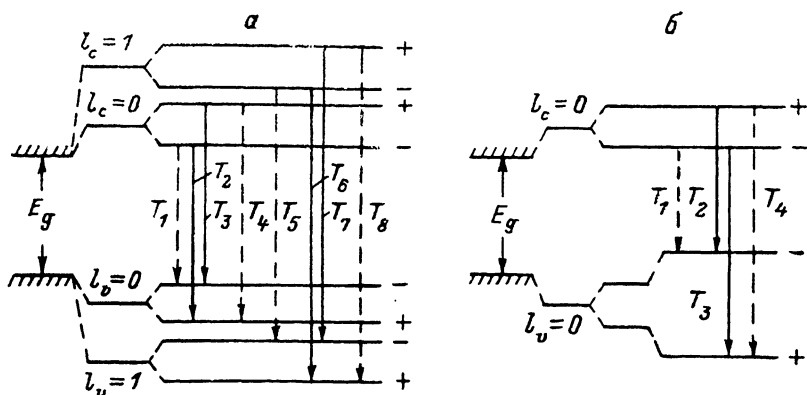


Рис. 4. Схема оптических переходов в магнитном поле для материала  $Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$ .  $E_g = \text{const}$ ,  $B = 10$  кГс; а —  $x=y=0$ ; б —  $x=0.02$ ,  $y=0.08$ .

Определяя значения  $g$ -факторов для случая  $B \parallel [100]$  и подставляя их в формулу (1), находим величины наклонов  $k=d(h\nu)/dB$  для различных переходов. Подгоночными параметрами являются  $J_c$  и  $J_v$ . Результаты расчета приведены на рис. 2, где сплошными линиями показаны наблюдаемые переходы, а штриховыми — ненаблюдаемые переходы. На рис. 4 показана предлагаемая схема переходов в магнитном поле для материала без Mn и с Mn. В результате расчета получаем  $J_c = 0.2$  и  $J_v = -0.4$  эВ. Что касается параметра  $J_c$ , то результат подгонки слабо зависит от его значения. С использованием этих значений  $J_c$  и  $J_v$  по формулам (2) и (3) для направления  $[100]$  были определены  $g$ -факторы электронов и дырок в зависимости от состава, которые показаны на рис. 5. Видно, что при  $x=0.02$   $g$ -фактор дырок увеличивается почти на порядок при неизменной  $E_g$ . Аналогичное увеличение  $g$ -факторов носителей заряда в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xSe(Te)$  достигается уменьшением  $E_g$  примерно в 4 раза [17].

Наряду с изложенной выше схемой переходов (рис. 4) была проанализирована альтернативная модель, в которой происходит инверсия спиновых состояний в валентной зоне при увеличении концентрации марганца. Были получены другие константы обменного взаимодействия  $J_c = -1.3$  и  $J_v = 0.34$  эВ. При этом для подгонки наклонов пришлось несколько варьировать содержание марганца в образцах (например,  $x=0.014$  вместо  $x=0.02$ ), что приводит к отклонению от линейной зависимости  $E_g(x)$ . Полученное большое значение  $J_c$  и тот факт, что внутрizonные исследования в образцах  $n$ -типа указывают на отсутствие обменного взаимодействия в зоне проводимости [8], приводят к модели с преимущественным расщеплением в валентной зоне (рис. 4).

В образцах с Mn переход  $T_2$  наблюдается не всегда (рис. 2, 3). Это объясняется изменением матричных элементов оператора импульса, определяющих

интенсивность переходов  $T_2$  и  $T_3$ , при введении Mn. В зоне проводимости обменный вклад мал, и можно считать, что волновая функция электронов при введении Mn остается неизменной. Для состояний валентной зоны обменный вклад приводит к смешиванию исходных состояний  $\psi_v$  и  $\hat{K}\psi_v$ . Новые состояния выражаются через исходные в виде

$$\begin{aligned}\psi'_v &= \cos \alpha \psi_v + \sin \alpha \hat{K}\psi_v, \\ \hat{K}\psi'_v &= -\sin \alpha \psi_v + \cos \alpha \hat{K}\psi_v,\end{aligned}\quad (5)$$

где  $\hat{K}$  — оператор Крамерса. Параметр  $\alpha$  определяется концентрацией магнитной примеси и может быть выражен через коэффициент анизотропии  $g$ -факторов  $K(x) = g_{\parallel}/g_{\perp}$  следующим образом:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \left[ \frac{K(0) - K(x)}{K(x)K(0) + \operatorname{tg}^2 \varphi} \right] \operatorname{tg} \varphi, \quad (6)$$

где  $\varphi$  — угол между направлением магнитного поля и осью [111] (для направления [100]  $\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{2}$ ). Отношение вероятности переходов  $f_3$  и  $f_2$  равно

$$f_3/f_2 = (1 + A \sin 2\alpha)/(1 - A \sin 2\alpha), \quad (7)$$

где  $A \simeq 1$ . Заметим, что вероятности переходов  $T_2$  и  $T_3$  сравниваются при отсутствии Mn ( $x=0$ ) и при направлении  $\mathbf{B} \parallel [111]$  ( $\varphi=0$ ). При  $x \simeq 0.01$  величина  $\sin 2\alpha \simeq 0.2$ , тогда отношение  $f_3/f_2 \simeq 1.4$ . Таким образом, получается заметное различие в матричных элементах выроджденных в отсутствие Mn переходов  $T_2$  и  $T_3$ . При наличии вынужденных переходов это различие может приводить к подавлению перехода  $T_2$ .

Рассмотренная ситуация имеет место в случае фотолюминесценции сильно легированного материала  $p$ -типа при высоком уровне возбуждения. При инжекционной люминесценции квазиуровни Ферми электронов и дырок в активной области зна-

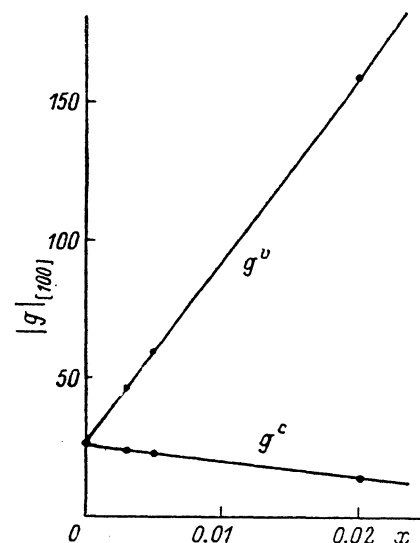


Рис. 5. Зависимость  $g$ -факторов электронов и дырок для направления [100] от содержания Mn в твердом растворе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_y\text{Se}$  при 4.2 K.

$E_g = \text{const} \simeq 0.15$  эВ.

чительно меньше ( $\sim 1$  эВ). Благодаря этому и из-за нарушения зеркальности  $g$ -факторов в определенном интервале магнитных полей, соответствующих достижению квантового предела для дырок, переходы  $T_2$  могут конкурировать с переходами  $T_3$ , что и наблюдается на опыте (рис. 3). При увеличении магнитного поля, когда квантовый предел наступает и для электронов, выключаются оба перехода  $T_2$  и  $T_3$  и остается только переход  $T_1$ .

Отметим, что в работе [15] из анализа спектров магнитопоглощения в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [8] получены значения обменных интегралов  $J_c = -0.03$  и  $J_v = -0.2$  эВ, которые также подтверждают незеркальность перестройки энергетического спектра в полупроводниках типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  при введении магнитной примеси. Эти значения обменных интегралов можно теперь уточнить, используя результаты недавней публикации [18], а именно  $J_c = +0.1$ ,  $J_v = -0.26$  эВ.

**Выводы.** Таким образом, при введении Mn в полупроводники типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ширина запрещенной зоны твердых растворов увеличивается с ростом  $x$ , и при малых значениях  $x$  ( $x \leq 0.02$ ) эта зависимость является линейной. Кроме того, введение Mn нарушает зеркальную симметрию энергетических зон в магнитном поле из-за того, что вклад обменного взаимодействия в  $g$ -фактор для дырок больше, чем для электронов. Для кристаллов  $\text{PbMnSnSe}$  с малым содержанием

Mn оценены величины обменных интегралов. Для проведения более точных измерений фотолуминесценции необходимо использовать эпитаксиальные слои, так как бриджменовские кристаллы имеют невысокий квантовый выход излучения и заметную неоднородность по составу.

Авторы выражают благодарность Г. Кёллеру (H. Köhler, Вюрцбургский университет, ФРГ) и Чен Инг Ан (Chen Ying An, Бразильский институт космических исследований) за предоставление части кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , Г. В. Флусову и М. В. Валейко за помощь в работе.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Galazka R. R. — Proc. 14 Int. Conf. Phys. Semicond., Inst. Phys. Conf. Ser. N 43, 1979, p. 133—140.
- [2] Brandt N. B., Moshchalkov V. V. — Adv. Phys., 1984, v. 33, N 3, p. 193—256.
- [3] Ляйлилин И. И., Цидильковский И. М. — УФН, 1985, т. 146, в. 1, с. 35—72.
- [4] Дробкин И. А., Захарюгина Г. Ф., Нельсон И. В. — ФТП, 1971, т. 5, в. 2, с. 325—327.
- [5] Neuwirth J., Jantsch W., Palmeshofer L., Zulehner W. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1986, v. 19, N 14, p. 2475—2484.
- [6] Андрианов Д. Г., Павлов Н. М., Савельев А. С., Фистуль В. И., Цискаришвили Г. П. — ФТП, 1980, т. 14, в. 6, с. 1202—1212.
- [7] Niewodniczanska-Zawadzka J., Szczerbakow A. — Sol. St. Commun., 1985, v. 55, N 3, p. 249—252.
- [8] Pascher H., Fantner E. J., Bauer G., Zawadzki W., von Ortenberg M. — Sol. St. Commun., 1983, v. 48, N 5, p. 461—465.
- [9] Gorska M., Wojtowicz T., Knap W. — Sol. St. Commun., 1984, v. 51, N 2, p. 115—118.
- [10] Karczewski G., Kowalczyk L., Szczerbakow A. — Sol. St. Commun., 1981, v. 38, N 6, p. 499—501.
- [11] Karczewski G., Kowalczyk L. — Sol. St. Commun., 1983, v. 48, N 8, p. 653—656.
- [12] Karczewski G., Klimkiewicz M., Glass I., Szczerbakow A., Behrendt R. — Appl. Phys., 1982, v. A29, N 1, p. 49—52.
- [13] Гуреев Д. М., Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. — ФТП, 1979, т. 13, в. 11, с. 2129—2134.
- [14] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. — ЖЭТФ, 1983, т. 85, в. 4 (10), с. 1395—1408.
- [15] Засавицкий И. И., Сазонов А. В. — ФТТ, 1988, т. 30, в. 6, с. 1669—1674.
- [16] Панкратов О. А., Сазонов А. В. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 8, с. 2254—2258.
- [17] Гуреев Д. М., Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. — ФТП, 1981, т. 15, в. 11, с. 2269—2272.
- [18] Pascher H., Röhlein P., Bauer G., Palmeshofer L. — Phys. Rev. B, 1987, v. 36, N 17, p. 9395—9398.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР  
Москва  
Институт физики ПАН  
Варшава

Получена 15.01.1988  
Принята к печати 16.05.1988