

УДК 535.56

© 1990

МАГНИТНЫЙ ПОЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ В  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 

В. Ф. Агекян, А. Ю. Серов

Селективное возбуждение люминесценции экситонов в твердых растворах с магнитной компонентой  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $x=0.3\div 0.4$ ) показало, что стоксов сдвиг люминесценции  $\Delta_0$  относительно энергии квантов возбуждения определяется образованием магнитного полярона. В  $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$   $\Delta_0=23$  мэВ при  $T=2$  К, но уменьшается до нуля при  $T=30$  К. Магнитное поле усиливает магнитную жесткость решетки  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , так что магнитная поляронная энергия уменьшается вдвое во внешнем поле  $H=5$  Тл. Спектральные и поляризационные свойства люминесценции экситонов и их зависимость от энергии квантов возбуждения могут быть объяснены на основе представлений о гигантском зеемановском расщеплении экситонных уровней, локализации экситонов на флуктуациях состава твердого раствора, пороге подвижности экситонов, специфике релаксации энергии при наличии магнитной компоненты.

Проблема магнитного полярона (МП), суть которой заключается в понижении энергии электрона вследствие взаимодействия его магнитного момента с моментами окружающих атомов твердого тела, обсуждалась в многочисленных работах. Она особенно актуальна для кристаллов, содержащих магнитную компоненту, но не обладающих строгим магнитным порядком. К такого типа веществам относятся твердые растворы (ТР)  $A_{1-x}^{II}C_xB^{VI}$ , где катион  $A^{II}$  (Cd, Zn, Hg) частично замещен элементами С группы железа. Наилучшие результаты с точки зрения качества такого полумагнитного твердого раствора (ПМТР) достигаются при введении марганца, двухвалентные ионы которого занимают регулярные позиции катионов, в то время как, например, железо имеет тенденцию к внедрению в междоузлия и образованию кластеров. ПМТР  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  имеет сравнительно малую деформацию решетки и может быть получен в виде пленок и однородных объемных кристаллов большого размера.<sup>1</sup> По этой причине  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  имеет технические приложения и является очень популярным объектом для оптических исследований.

МП в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  изучался главным образом по спектрам экситонно-примесных комплексов, где легко проследить за изменением энергии экситона, связанного на точечном примесном дефекте (акцепторе), в зависимости от величины магнитного поля и температуры [2-4]; однако эти исследования ограничены областью малых концентраций Mn.

С ростом концентрации третьей компоненты С становится актуальной локализация экситонов на флуктуациях потенциала ТР [5, 6]. Если эта компонента является магнитной, процесс локализации усложняется, поскольку статистические композиционные флуктуации сопровождаются магнитными флуктуациями. Специфика ситуации состоит в том, что в зависимости от среднего значения  $x$  концентрационная флуктуация, например, в сторону уменьшения  $x$  может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением концентрации  $N_s$  нескомпенсированных электронных спинов магнитных атомов. Судя по прямым измерениям намагнитченности [7, 8] и магнитному сдвигу люминесценции [9], максимальное значение  $N_s$  достигается при  $x=0.15$ , так как при  $x > 0.15$   $N_s$  уменьшается

<sup>1</sup>  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  переходит в упорядоченное антиферромагнитное состояние при  $x > 0.65$  [1].

следствие образования антиферромагнитных пар ионов  $Mn^{2+}$ , занимающих ближайшие катионные позиции. Таким образом, в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x < 0.15$  уменьшение локального значения  $x_1$  всегда уменьшает  $N_s$ , но в тех случаях, когда средняя концентрация Mn превышает 15 %, увеличение  $x_1$  снижает  $N_s$ , а уменьшение  $x_1$  до 0.15 — увеличивает.<sup>2</sup>

Энергия локализации экситона в ПМТР состоит из двух слагаемых: магнитного и немагнитного, поэтому ее зависимость от  $x$  является сложной и влияет соответствующим образом на свойства люминесценции локализованных экситонов в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  при низких температурах в магнитном поле.

В исследованных нами образцах  $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$  и  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  экситоны должны локализоваться на флуктуациях потенциала решетки в тех областях, где локальные концентрации ионов  $Mn^{2+}$  меньше средней, поскольку увеличение  $x$  сопровождается расширением запрещенной зоны [10] (областям с пониженной концентрацией Mn соответствует большее значение  $N_s$ ). Область, по которой следует устанавливать значение  $x_1$ , определяется протяженностью волновых функций носителей, образующих экситон. Поскольку эффективные массы электронов и дырок в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  близки, экситоны, по-видимому, локализуются как целое на крупномасштабных флуктуациях относительных концентраций катионных компонент Cd и Mn.

Возникает вопрос о преобладающем механизме локализации экситонов в ПМТР, где возможны следующие варианты: 1) происходит обычная немагнитная локализация на флуктуации электростатического потенциала с последующей магнитной релаксацией; 2) локализация имеет место на магнитной флуктуации, образованной случайным выстраиванием магнитных моментов  $Mn^{2+}$  с последующим согласованием ориентации моментов экситона (в основном дырки) и магнитных ионов.

Спектрально-временные и поляризационные свойства люминесценции экситонов определяются соотношением их излучательного времени жизни с временами локализации и магнитной релаксации, в связи с чем следует определить, наблюдаются ли в стационарных условиях экситоны, захваченные композиционными флуктуациями и релаксировавшие по магнитной энергии, или же магнитная релаксация произойти не успевает. Измерения кинетики люминесценции экситонов в различных ТР  $A^{IV}B^{VI}$  [11] показали, что имеется сильное отличие между ТР с анионным замещением  $CdS_{1-x}Se_x$  и ПМТР с катионным замещением  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ; в последнем случае люминесценция затухает значительно быстрее, так что динамику образования МП не удастся наблюдать в наносекундном диапазоне. Пикосекундное исследование межзонно возбужденной люминесценции показало, что формирование МП при  $T=2$  К происходит за время порядка 0.1 нс [12]. Отсюда можно сделать вывод, что в стационарных условиях наблюдается люминесценция экситонов, прошедших магнитную релаксацию, поскольку время затухания экситонной люминесценции на порядок больше.

Низкотемпературная локализация экситонов на флуктуациях и их магнитная релаксация проявляются в межзонно возбужденной люминесценции  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x > 0.1$  как несовпадение максимумов излучения  $E_{\text{н}}^{(0)}$  и поглощения  $E_{\text{п}}$ . В случае селективного возбуждения люминесценция имеет следующие особенности. При энергии квантов возбуждения  $E_{\text{в}} > E_{\text{п}}$  положение максимума излучения не зависит от  $E_{\text{в}}$  и равно  $E_{\text{н}}^{(0)}$ ; когда же  $E_{\text{в}}$  становится меньше, чем  $E_{\text{п}}$ , начинаются сужение полосы и сдвиг максимума излучения  $E_{\text{н}}$  в длинноволновую сторону (рис. 1, а). С некоторого значения  $E_{\text{в}}$  при  $T=2$  К величина  $\Delta = E_{\text{в}} - E_{\text{н}}$  перестает меняться

<sup>2</sup> Оценку интервала  $x_1$ , актуального для тех или иных экспериментов в конкретном образце  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ , можно получить, основываясь на зависимости  $(1.603 + 1.64x)$  эВ,  $T=2$  К [10].

<sup>3</sup> Это значение  $E_{\text{в}}$  приблизительно соответствует  $E_{\text{н}}^{(0)}$ . Измерение зависимости  $\Delta$  от  $E_{\text{в}}$  ограничивается пределом, ниже которого не удастся возбудить экситонную люминесценцию. Из рис. 1, б видно, что в довольно широком интервале  $E_{\text{в}}$  величина  $\Delta$  практически не меняется.

( $\Delta = \Delta_0$ ), для  $x=0.3$   $\Delta_0=23$  мэВ (рис. 1, б), для  $x=0.4$   $\Delta_0$  немного возрастает. При повышении температуры  $\Delta_0$  уменьшается и доходит до нуля при  $T > 30$  К, в этом случае энергия максимума излучения не меняется пока  $E_v > E_n^{(0)}$ , а при дальнейшем уменьшении  $E_v$  полоса экситона сдвигается вместе с  $E_v$ , так что  $E_n = E_v$  (рис. 1, в, г).

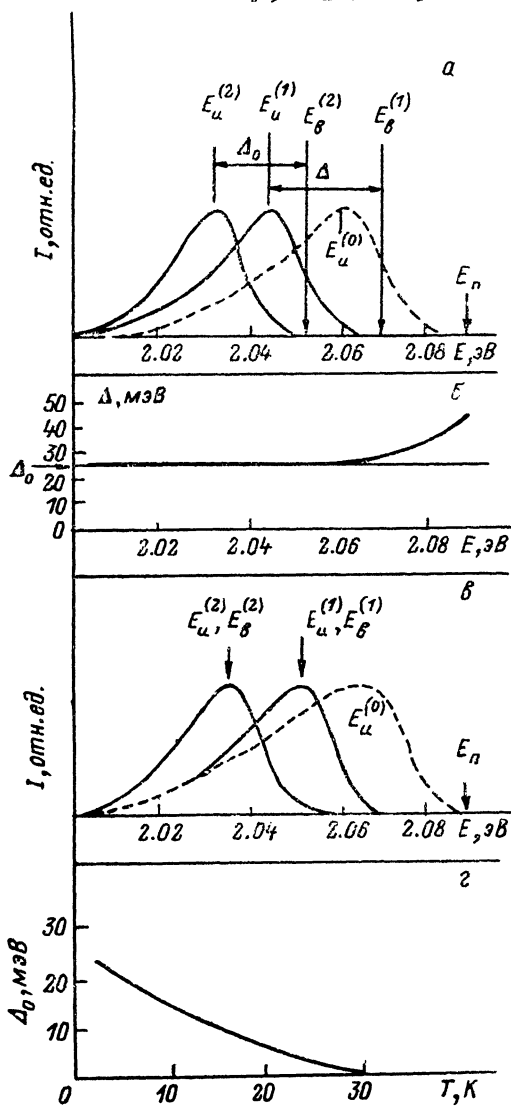


Рис. 1. Люминесценция экситонов в  $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$ . а — нормированные спектры при межзонном (штриховая линия) и селективном (сплошные линии) возбуждении,  $T=2$  К. Полосам излучения  $E_n^{(1)}$  и  $E_n^{(2)}$  соответствуют энергии возбуждения  $E_v^{(1)}$  и  $E_v^{(2)}$ ;  $E_n$  — энергия экситонного максимума; б — зависимость  $\Delta = E_v - E_n$  от энергии возбуждения  $E_v$ ; в — нормированные спектры при межзонном (штриховая линия) и селективном (сплошные линии) возбуждении,  $T=20$  К (энергии  $E_v$  и  $E_n$  совпадают, т. е.  $\Delta_0=0$ ); г — температурная зависимость  $\Delta_0$ .

Вид спектра селективно возбужденной люминесценции при  $T=2$  К в принципе допускает два истолкования. 1) Его можно интерпретировать как фоновые реплики излучения экситонов, рожденных светом в локализованном состоянии с энергией, равной  $E_v$ ,<sup>4</sup> тем более что при  $T=2$  К  $\Delta_0$  близко к энергиям фононов решетки  $Cd_{1-x}Mn_xTe$   $LO_1=15$  мэВ типа CdTe и  $LO_2=25$  мэВ типа MnTe. Отсутствие четкой фоновой структуры в этом случае можно отнести на счет спектральной диффузии. 2) Стоксовский сдвиг люминесценции при селективном возбуждении можно объяснить образованием МП. В этом случае  $\Delta_0$  характеризует увеличение энергии связи экситона вследствие выстраивания моментов ионов  $Mn^{2+}$  под ориентирующим действием моментов носителей, образующих

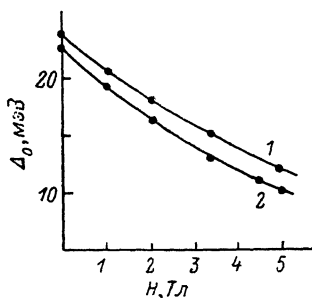


Рис. 2. Изменение поляронного параметра  $\Delta_0$ , характеризующего магнитную релаксацию экситона, в  $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$  (1) и  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  (2) в магнитном поле.  $T=2$  К.

экситон, а зависимость  $\Delta_0(T)$  определяется ослаблением МП при температурном разупорядочении моментов  $Mn^{2+}$ .

Для выяснения этих вопросов мы исследовали межзонно и селективно возбужденную люминесценцию в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  с  $x=0.3$  и  $0.4$  в магнитном поле до 5 Тл (магнитный сдвиг люминесценции в  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  был измерен

<sup>4</sup> Спектры такого типа при селективном возбуждении наблюдались, например, в  $CdS_{1-x}Se_x$  [6].

в работе [9]).<sup>5</sup> Ограничиваясь пока селективным возбуждением, определим основной результат: величина  $\Delta_0$  сильно зависит от  $H$  и в поле 5 Тл уменьшается приблизительно вдвое (рис. 2). Это свидетельствует о том, что стоковский сдвиг селективно возбужденной люминесценции следует интерпретировать в терминах МП с характерным энергетическим параметром  $\Delta_0(x, T, H)$ . Уменьшение  $\Delta_0$  отражает магнитное ужесточение решетки ориентирующим действием поля  $H$  на моменты  $Mn^{2+}$ . Тот факт, что величина  $\Delta_0$  во всех случаях становится практически постоянной начиная с некоторого значения  $E_B$ , позволяет сделать вывод, что экситон локализуется на концентрационных флуктуациях, после чего происходит магнитная релаксация, т. е. вклад локализации экситонов на магнитных флуктуациях с подходящим направлением момента оказывается незначительным.

Зависимость спектральных и поляризационных свойств люминесценции экситонов от  $x$ ,  $H$ ,  $E_B$  и поляризации возбуждения оказалась довольно сложной. Она отражает два основных свойства ПМТР: 1) гигантскую величину зеемановского расщепления экситона [13, 14]; 2) существование порога

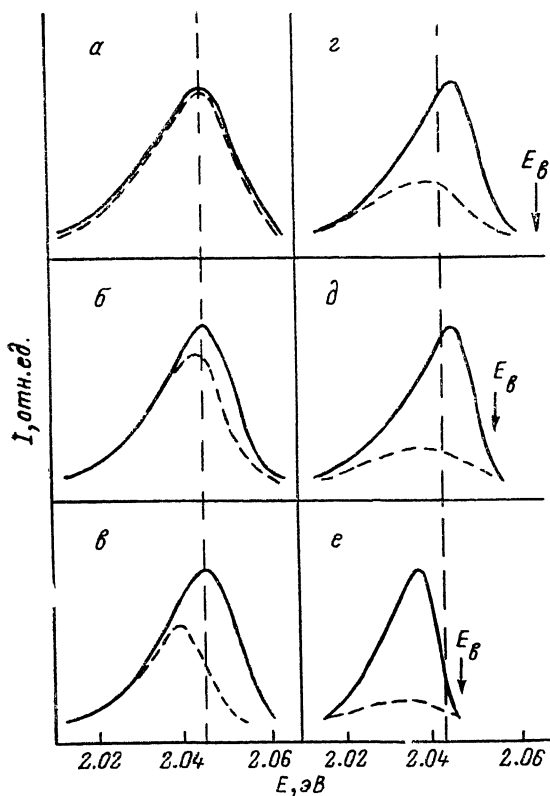


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции экситонов в  $Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te$  в поле  $H=5$  Тл,  $T=2$  К.

Сплошные линии — полоса  $[\sigma_1^+, \sigma_2^+]$ , штриховые — полоса  $[\sigma_1^-, \sigma_2^+]$ .  $E_B$ , эВ: а — 2.140, б — 2.088, в — 2.074, г — 2.062, д — 2.053, е — 2.045 (см. соответствующие точки на рис. 4).

подвижности, разделяющего протяженные и локализованные состояния экситонов. Пусть  $\sigma_1^-$  и  $\sigma_2^-$  обозначают два состояния круговой поляризации возбуждающего света, а  $\sigma_1^+$  и  $\sigma_2^+$  — два состояния круговой поляризации люминесценции. При межзонном возбуждении спектры люминесценции экситонов в условиях  $[\sigma_1^-, \sigma_2^+]$  и  $[\sigma_1^+, \sigma_2^+]$  совпадают (рис. 3, а). В условиях  $[\sigma_1^-, \sigma_2^-]$  и  $[\sigma_1^+, \sigma_2^-]$  люминесценция отсутствует, откуда следует, что за время жизни в экситоне успевают произойти полная релаксация возбуждения с верхнего зеемановского уровня  $\sigma^-$  на нижний  $\sigma^+$ . Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения  $E_B$  происходят длинноволновый сдвиг и ослабление полосы излучения в  $[\sigma_1^-, \sigma_2^+]$ , в то время как  $[\sigma_1^+, \sigma_2^+]$ -полоса до некоторого значения  $E_B$  усиливается, ее минимум несколько сдвигается в коротковолновую сторону, контур сужается и становится асимметричным. Когда  $E_B$  проходит через  $E_B$  и приближается к  $E_B^{(0)}$ , сдвиг  $[\sigma_1^+, \sigma_2^+]$ -полосы меняет знак, т. е. также становится длинноволновым. Далее полоса ослабляется, величина  $\Delta$  для нее перестает зависеть от  $E_B$  и определяется только  $x$  и  $H$ . В этом интервале  $E_B$  люминесценция уже практически не наблюдается при  $\sigma^-$ -поляризации возбуждающего света. Для  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te$  свойства селективно возбужденной люминесценции в магнитном поле

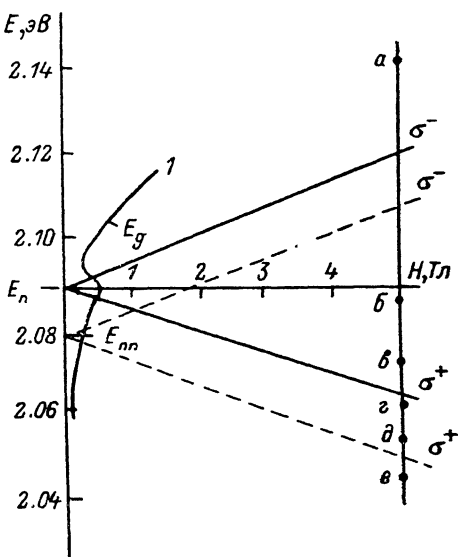
<sup>5</sup> Концентрационный интервал  $x=0.3\div 0.4$  удобен для селективного возбуждения люминесценции лазером на красителе родамин 6G.

аналогичны. Разница в том, что энергетические расстояния между полосами, возбужденными светом с  $\sigma^-$ - и  $\sigma^+$ -поляризациями, меньше вследствие меньшей магнитной чувствительности образца.

Можно интерпретировать зависимость поляризации и структуры люминесценции в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  от  $E_b$  и  $H$ , сопоставляя ее с картиной зеемановского расщепления экситонного максимума в фарадеевской геометрии (рис. 4), соответствующей условиям нашего эксперимента ( $H=5$  Тл). В области  $E_b > 2.12$  эВ свет в обоих состояниях поляризации возбуждает экситоны, расположенные выше порога подвижности (сплошные линии на рис. 4). В этом случае контуры полос излучения совпадают. Ситуация меняется, когда  $E_b$  уменьшается настолько, что светом с  $\sigma^-$ -поляризацией возбуждаются экситоны, лежащие ниже порога подвижности (штриховые линии на рис. 4). В этом случае двум поляризациям возбуждения соответствуют два типа рождающихся экситонов — нелокализованные и локализованные, что и объясняет разделение двух контуров излучения.

Рис. 4. Упрощенная схема зеемановского расщепления экситонов в  $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ .

Показаны лишь сильные  $\sigma$ -компоненты свободных и локализованных экситонных состояний (сплошные и штриховые линии). Кривая 1 — спектр поглощения;  $E_g$ ,  $E_n$ ,  $E_{nn}$  — порог межзонного поглощения, максимум экситонного поглощения и порог подвижности экситонов.  $T=2$  К. Вертикальная линия и точки  $a$ — $e$  соответствуют значению  $H$  и энергиям возбуждения  $E_b$  на рис. 3.



Быстрое падение интенсивности люминесценции при возбуждении  $\sigma^-$ -поляризованным светом определяется уменьшением плотности состояний на хвосте поглощения, расположенном ниже порога подвижности. Когда  $E_b$  уменьшается настолько, что свет с  $\sigma^+$ -поляризацией также возбуждает состояния ниже порога подвижности, начинается длинноволновый сдвиг [ $\sigma_1^+$ ,  $\sigma_2^+$ ]-полосы и мы приходим к ранее описанной ситуации.

В заключение отметим одну особенность области перехода от межзонного возбуждения к селективному. В некотором интервале  $E_b$  наблюдается коротковолновый сдвиг максимума люминесценции относительно его энергии при межзонном возбуждении (рис. 3,  $z$ ,  $d$ ), что, видимо, можно объяснить спецификой ситуации, когда  $E_b < E_n$ , но близко к  $E_n$ : происходит прямое образование экситонов, еще имеющих большую плотность состояний, но уже локализованных на мелких флуктуациях потенциала решетки ПМТР. Подвижность этих экситонов мала, так как переход на более глубокие флуктуации осуществляется только посредством туннелирования. Такие экситоны «застревают» на мелких флуктуациях, релаксируют по магнитной энергии с образованием МП, что в еще большей степени уменьшает вероятность перехода на более глубокие концентрационные флуктуации. В этом случае общая энергия релаксации экситонной системы может быть меньше, чем при локализации свободных экситонов ( $E_b \geq E_n$ ), и спектроскопически проявляется как коротковолновый сдвиг максимума люминесценции. Описанная ситуация реализуется именно в ПМТР, где есть дополнительный магнитный механизм релаксации. Область  $E_b$ , для которой наблюдается коротковолновый сдвиг, соответствует прохождению  $E_b$  через порог подвижности экситонов. Естественно, что пересечение порога подвижности сопровождается сужением и изменением контура экситонного излучения, форма которого при дальнейшем движе-

нии  $E_g$  по хвосту поглощения ПМТР  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  характеризуется в основном магнитную релаксацию монохроматически возбужденных локализованных экситонов.

#### Список литературы

- [1] Galaska R. R., Nagata S., Keesom R. H. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. N 7. P. 3344—3355.
- [2] Nhung T. H., Planel R. // *Physica.* 1983. V. 117B+118B. P. 488—490.
- [3] Jaroszynski J., Dietl T., Sawicki M., Janik E. // *Physica.* 1983. V. 117B+118B. P. 473—475.
- [4] Nhung T. H., Planel R., Benoit à la Guillaume C., Bhattacharjee A. K. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. N 4. P. 2388—2395.
- [5] Lai Shui, Klein M. V. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. N 16. P. 1087—1090.
- [6] Cohen E., Sturge M. D. // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 25. N 6. P. 3828—3840.
- [7] Khattak G. D., Twardowski A., Galaska R. R. // *Phys. St. Sol. (a).* 1985. V. 87. N 1. P. 57—60.
- [8] Heiman D., Isaaks E. D., Beela P., Foher S. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. N 7. P. 3307—3310.
- [9] Агекян В. Ф., Фан Зунг, Погарев С. В. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 11. С. 3312—3314.
- [10] Агекян В. Ф., Фан Зунг // *Вестник ЛГУ, сер. физ.* 1984. В. 16. С. 6—13.
- [11] Агекян В. Ф., Рудь Ю. В., Швабе Р. // *ФТП.* 1987. Т. 26. № 6. С. 1685—1689.
- [12] Wong K. S., Hayes W., Ryan J. F., Ramdas A. K. // *J. Phys. C (Sol. St. Phys.).* 1987. V. 20. N 28. P. 755—760.
- [13] Gaj J. A., Planel R., Fishman G. // *Sol. St. Comm.* 1979. V. 29. N 5. P. 435—438.
- [14] Rebmann G., Rigaux C., Bastard G., Menant M., Triboulet R., Giriat W. // *Physica.* 1983. V. 117B+118B. P. 452—454.

Ленинградский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
8 июня 1990 г.