

УДК 621.315.592

СПИНОВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В ПОЛУМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ТИПА A^4B^6

И. И. Засавицкий, А. В. Сазонов

Исходя из p -модели электронного спектра бинарных полупроводников A^4B^6 в приближении среднего поля рассчитаны спиновые расщепления электронных состояний в полумагнитных полупроводниках типа A^4B^6 . Результаты расчета применены для анализа экспериментальных данных по спектрам поглощения и люминесценции в магнитном поле. Введение Mn приводит к сильному увеличению g -факторов дырок. Определены параметры обменного взаимодействия для $PbMnTe$.

Для создания приборов, управляемых магнитным полем, представляет интерес вопрос о влиянии магнитной компоненты (Mn, Eu, Yb) на g -факторы твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $Pb_{1-x}Yb_xTe$ (Se). По аналогии с полумагнитными полупроводниками на основе A^2B^6 [1] здесь можно ожидать сильного увеличения g -факторов электронов и дырок. В настоящее время экспериментальные данные по g -факторам полумагнитных полупроводников на основе A^4B^6 носят противоречивый характер. Так, в [2, 3] наблюдалось сильное увеличение g -факторов с ростом x в $Pb_{1-x}Mn_xS(Se)$ ($x \leq 0.01$), в то время как в [4] указывается на независимость g -факторов от состава в $Pb_{1-x}Mn_xTe$.

Данная работа посвящена расчету электронного спектра этих соединений в магнитном поле и анализу экспериментальных работ [2-4]. Расчет основан на p -модели [5] электронного спектра бинарных соединений A^4B^6 и выполнен в приближении среднего поля. В полумагнитных полупроводниках на основе A^2B^6 это приближение дает хорошее согласие с экспериментом. Для соединений на основе A^4B^6 его применимость показана в [6-8].

Энергия оптических переходов в магнитном поле

Для определенности в качестве магнитной компоненты будем рассматривать Mn, имеющий пять электронов в незаполненной d -оболочке ($S=5/2$). d -электроны Mn формируют зону, для которой блоховскую функцию в приближении виртуального кристалла можно представить в виде

$$\varphi_{d, \kappa}(r) = \sqrt{\frac{2\pi}{N}} \sum_p e^{ik\rho} f_d(r - \rho), \quad (1)$$

где ρ пробегает подрешетку металла (предполагается, что атомы Mn замещают атомы металла). Волновые функции электронов и дырок в точке L зоны Бриллюэна были вычислены в рамках p -модели в [5] и имеют вид для валентной зоны

$$\left. \begin{aligned} \varphi^+ &= \cos \theta^+ X^+_{\uparrow} + \sin \theta^+ Z^+_{\downarrow}, \\ K\varphi^+ &= \sin \theta^+ Z^+_{\uparrow} - \cos \theta^+ X^+_{\downarrow} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

и для зоны проводимости

$$\left. \begin{aligned} \varphi^- &= -\sin \theta X_{-}^{-} \uparrow + \cos \theta Z^{-} \downarrow, \\ K\varphi^- &= \sin \theta X_{+}^{-} \downarrow + \cos \theta Z^{-} \uparrow. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Спин квантуется вдоль оси $Z \parallel [111]$. Волновые функции Z, X_{\pm} реализуют одно- и двумерные представления группы D_{3d} точки L и выражаются через атомные p -орбитали $f_{x,y,z}$ металла φ^- и халькогена φ^+ . Верхний индекс соответствует четности состояния, θ^{\pm} — параметры спин-орбитального смешивания. Все остальные обозначения соответствуют работе [5].

Кулоновское взаимодействие зонных φ^- (φ^+) и локализованных φ_d электронов приводит к возникновению прямого и обменного взаимодействия. Прямое взаимодействие сдвигает исходные состояния φ^- и φ^+ , что может быть причиной сильного изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава x . Обменное взаимодействие приводит к дополнительному вкладу в расщепление крамеровско-сопряженных состояний в магнитном поле [9].

Спектр электронных возбуждений в магнитном поле описывается в представлении функций (2) и (3) гамильтонианом

$$\left(\begin{array}{cc} \left(\frac{E_g}{2} \hat{1} - \frac{x}{2} J_c \langle S \rangle \sigma \right) + \mu (\sigma H), & \sigma P \\ \sigma P & - \frac{E_g}{2} \hat{1} - \frac{x}{2} J_v \langle S \rangle \sigma + \mu (\sigma H) \end{array} \right), \quad (4)$$

где $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, а σ_i — матрица Паули, $P = (P_x P_x, P_y P_y, P_z P_z)$, P_i — матричные элементы оператора скорости, $\hat{p}_i = -i\hbar \nabla_i + \frac{e}{c} A_i$, $A = (A_x, A_y, A_z)$ — вектор-потенциал, H — магнитное поле, μ — магнетон Бора. Средний спин определяется через функцию Бриллюэна $B_S(\eta)$,

$$\langle S \rangle = -S B_S(\eta) n, \quad (5)$$

$$B_S(\eta) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} \eta \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \frac{1}{2S} \eta, \quad (6)$$

$n = H/H$, $\eta = \bar{g} \mu S H / kT$, $\bar{g} = 2 - g$ — фактор атомного S -терма марганца. В выражении (4) оставлены только диагональные по индексу $n = x, y, z$ обменные интегралы — внутрицентровый J_c и межцентровый J_v . Недиагональный обменный интеграл возникает только во второй координатной сфере и ввиду сильной локализованности d -оболочки им можно пренебречь.

В пределе слабых магнитных полей ($\mu H \ll kT$) $\langle S \rangle$ линейно зависит от приложенного поля и можно получить выражение для g -фактора с учетом вклада обменного взаимодействия. Используя подход, развитый в [7], получим для зоны проводимости ¹

$$g_{\parallel}^c = x J_c Q \cos 2\theta^- + 2 \cos 2\theta^- + 4m_0 \left(\frac{a}{\hbar} \right)^2 P_{\perp}^2 \left(\frac{\cos^2 \delta}{E_g} + \frac{\sin^2 \delta}{\Delta_{36}} - \frac{1}{\Delta_{35}} \right), \quad (7)$$

$$g_{\perp}^c = -x J_c Q \cos^2 \theta^- - 2 \cos^2 \theta^- - 2m_0 \left(\frac{a}{\hbar} \right)^2 P_{\perp} P_{\parallel} \sin 2\delta \left(\frac{1}{E_g} - \frac{1}{\Delta_{36}} \right) \quad (8)$$

и для валентной зоны

$$g_{\parallel}^v = -x J_v Q \cos 2\theta^+ - 2 \cos 2\theta^+ - 4m_0 \left(\frac{a}{\hbar} \right)^2 P_{\perp}^2 \left(\frac{\cos^2 \delta}{E_g} + \frac{\sin^2 \delta}{\Delta_{24}} - \frac{1}{\Delta_{14}} \right), \quad (9)$$

$$g_{\perp}^v = x J_v Q \sin^2 \theta^+ + 2 \sin^2 \theta^+ + 2m_0 \left(\frac{a}{\hbar} \right)^2 P_{\perp} P_{\parallel} \sin 2\delta \left(\frac{1}{E_g} - \frac{1}{\Delta_{24}} \right). \quad (10)$$

Здесь

$$Q = \frac{\bar{g} S (S+1)}{3kT}, \quad (11)$$

¹ В [7] в формулах (5), (7) для поперечных, g_{\perp}^c, g_{\perp}^v -факторов вместо 4 перед m_0 должны стоять коэффициенты -2 и 2 соответственно.

остальные обозначения соответствуют работе [7]. Из формул (7)—(10) видно, что обменное взаимодействие по существу сводится к заметному изменению вклада свободного электрона, который в немагнитных узкозонных полупроводниках обычно незаметен на фоне большого спинового расщепления, связанного с сильным kr -взаимодействием состояний, формирующих запрещенную зону.

Если выделить зонный g^0 и обменный вклады в g -факторы, то выражения (7)—(10) упрощаются: для зоны проводимости

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel}^c &= g_{\parallel}^{0c} + xJ_c Q \cos 2\theta^-, \\ g_{\perp}^c &= g_{\perp}^{0c} - xJ_c Q \cos^2 \theta^-, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

для валентной зоны

$$\left. \begin{aligned} g_{\parallel}^v &= g_{\parallel}^{0v} - xJ_v Q \cos 2\theta^+, \\ g_{\perp}^v &= g_{\perp}^{0v} + xJ_v Q \sin^2 \theta^+. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Здесь знаки зонных вкладов выбраны $g_{\parallel, \perp}^{0c} > 0$ и $g_{\parallel, \perp}^{0v} < 0$.

Нами на кристаллах $Pb_{1-x}Mn_xSn_ySe$ с примерно одинаковой E_g изучалась зависимость спектров люминесценции в магнитном поле от содержания Mn. При введении Mn изменяется наклон линий T_1 , T_2 и T_3 , причем для $x=0.02$ наклон линии T_1 меняет знак с положительного на отрицательный. Это объясняется увеличением g -фактора дырок благодаря обменному вкладу. Полученное значение обменного интеграла для дырок составляет $J_p = -0.4$ эВ. Более подробно эти результаты будут огубликованы.

Рассмотрим теперь другой предельный случай — случай сильного поля ($\mu H \gg kT$, $\mu H \ll E_g$). Тогда из (5) и (6) получается

$$\langle S \rangle = -[S - \exp(-\eta/S)] n. \quad (14)$$

Этот случай соответствует экспериментальной работе [4] по магнитопоглощению в пленках $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.01$), выращенных на подложках BaF_2 (111). Измерения проводились в конфигурациях Фарадея и Фогта при $H \geq 2T$ и $T=1.6$ К. Для этих значений магнитного поля и температуры второй член в (14) составляет меньше 10 % от первого.

Подставляя (14) в (4) и пренебрегая экспоненциальным членом, несложно получить выражения для энергий межзонных переходов в L-долине [111] при магнитном поле $H \parallel [111]$,

$$T_{11} = E_g - \frac{xS}{2} (J_c \cos 2\theta^- + J_v \cos 2\theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) - \frac{1}{2} (g_{\parallel}^{0c} - g_{\parallel}^{0v}) \right], \quad (15)$$

$$T_{21} = E_g + \frac{xS}{2} (J_c \cos 2\theta^- - J_v \cos 2\theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) + \frac{1}{2} (g_{\parallel}^{0c} + g_{\parallel}^{0v}) \right], \quad (16)$$

$$T_{31} = E_g - \frac{xS}{2} (J_c \cos 2\theta^- - J_v \cos 2\theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) - \frac{1}{2} (g_{\perp}^{0c} + g_{\perp}^{0v}) \right], \quad (17)$$

$$T_{41} = E_g + \frac{xS}{2} (J_c \cos 2\theta^- + J_v \cos 2\theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) + \frac{1}{2} (g_{\perp}^{0c} - g_{\perp}^{0v}) \right]. \quad (18)$$

Здесь линии T_{11} и T_{41} соответствуют переходам с сохранением спина, а линии T_{21} и T_{31} — переходам с переворотом спина. Существенно, что наклон линий $T_{i1}(H)$ определяется исключительно параметрами $g_{\parallel, \perp}^{0c(v)}$ и m_r . Это объясняет результат, полученный авторами работы [4] (в диапазоне $\mu H \gg kT$), что эффективная масса и g -фактор, найденные по стандартной методике из наклонов dT_{i1}/dH , оказались в $Pb_{0.99}Mn_{0.01}Te$ такими же, как и в немагнитном материале с соответствующим значением E_g . Понятно и противоречие этого результата с результатами работы [2, 3], выполненными в диапазоне слабых магнитных полей ($\mu H \ll kT$), где был получен большой вклад обменного взаимодействия в g -фактор.

Если в выражениях (15)—(18) произвести формальную экстраполяцию к нулевому полю, то при $H=0$ для каждой линии T_{i1} получается своя асим-

плотика, в то время как в полупроводниках без магнитной примеси все линии сходятся в одной точке $T_{i,l} \rightarrow E_g$. Это объясняет расщепления в «нулевом» магнитном поле, полученное в [4]. Следует отметить, что наблюдаемые в конфигурации Фарадея линии T_2 и T_3 имеют одинаковые наклоны. Энергетический зазор между ними равен

$$T_{3l} - T_{2l} = -xS (J_c \cos 2\theta^- - J_v \cos 2\theta^+). \quad (19)$$

Появление этого зазора в нулевом поле показано на рисунке слева (а).

В поперечном магнитном поле ($\mathbf{H} \parallel [110]$) для $T_{i,l}(H)$ получаются выражения

$$T_{1l} = E_g + \frac{xS}{2} (J_c \cos^2 \theta^- + J_v \sin^2 \theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) - \frac{1}{2} (g_{1c}^{qc} - g_{1v}^{qv}) \right], \quad (20)$$

$$T_{2l} = E_g - \frac{xS}{2} (J_c \cos^2 \theta^- - J_v \sin^2 \theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) + \frac{1}{2} (g_{1c}^{qc} + g_{1v}^{qv}) \right], \quad (21)$$

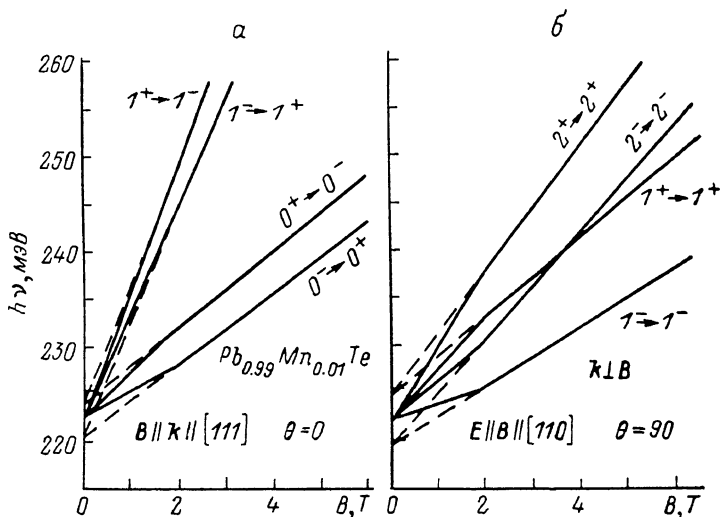
$$T_{3l} = E_g + \frac{xS}{2} (J_c \cos^2 \theta^- - J_v \sin^2 \theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) - \frac{1}{2} (g_{1c}^{qc} + g_{1v}^{qv}) \right], \quad (22)$$

$$T_{4l} = E_g - \frac{xS}{2} (J_c \cos^2 \theta^- + J_v \sin^2 \theta^+) + \mu H \left[\frac{m_0}{m_r} (2l+1) + \frac{1}{2} (g_{1c}^{qc} - g_{1v}^{qv}) \right]. \quad (23)$$

В конфигурации Фогта свет линейно поляризован и наблюдаются переходы с сохранением спина (T_{1l} и T_{4l}), для которых

$$T_{4l} - T_{1l} = -xS (J_c \cos^2 \theta^- + J_v \sin^2 \theta^+) + 2\mu H g_{1c}^{qc}. \quad (24)$$

Видно, что в конфигурации Фогта разница энергий $T_{4l} - T_{1l}$ зависит от магнитного поля, как это показано на правой части рисунка (б). Если



Схематическое изображение результатов работы [4] по магнитопоглощению в эпитаксиальных слоях $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $T=1.6$ К.

Отложена зависимость энергии пиков поглощения от магнитного поля при $H \geq 2T$ и штриховой линией показана экстраполяция к $H=0$, выполненная авторами [4].
 а — конфигурация Фарадея ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{H}$), переходы с переворотом спина для долин вдоль направления $[111]$ ($\theta=0$). б — конфигурация Фогта ($\mathbf{k} \perp \mathbf{H}$), переходы с сохранением спина для долин, ориентированных перпендикулярно полю ($\theta=90^\circ$).

$J_c \cos^2 \theta^- + J_v \sin^2 \theta^+ > 0$, то линейно экстраполированные зависимости $T_{4l}(H)$ и $T_{1l}(H)$ будут пересекаться при $H > 0$. В случае $J_c \cos^2 \theta^- + J_v \sin^2 \theta^+ < 0$ линии $T_{4l}(H)$ и $T_{1l}(H)$ пересекаются в точке $H < 0$. Именно этот случай имел место в [4]. В этой работе из зазоров $T_{3l} - T_{2l}$ ($\mathbf{H} \parallel [111]$) и $T_{4l} - T_{1l}$ ($\mathbf{H} \parallel [110]$) были получены значения расщепления зон в нулевом поле $\Delta E_c = 0.4$ мэВ и $\Delta E_v = 4.6$ мэВ. Сделанный нами пересчет дает для $T_{3l} - T_{2l} = 5$ мэВ ($H=0$) и $T_{4l} - T_{1l} = 4.2$ мэВ. Из формул (19) и (24) определяются значения $J_c = -0.03$ эВ и $J_v = -0.2$ эВ. Для расчета

использованы значения параметров θ^\pm для PbTe по данным работы [6]: $\cos^2 \theta^- = 0.28$, $\sin^2 \theta^+ = 0.95$. Однозначное определение параметров J_c и J_v оказывается возможным благодаря тому, что в конфигурации Фарадея линия T_3 (поглощение света с поляризацией σ_-) имеет энергию большую, чем T_2 (поляризация σ_+). Кроме того, существенно, что расщепление в нулевом поле (в конфигурации Фарадея) для долины [111] оказывается такое же, как и для наклонных долин. Это указывает, что отсутствует анизотропия обменного вклада в расщепления по направлению магнитного поля. Следовательно, как видно из сравнения формул (15)—(18) и (20)—(23), основной вклад в расщепление должна давать валентная зона, где вклад обменного взаимодействия изотропен, поскольку $\sin^2 \theta^+ \simeq -\cos 2\theta^+ \simeq 1$.

Значения параметров обменного взаимодействия в полумагнитных полупроводниках типа A^2B^6 и A^4B^6

Материал	x	J_c , эВ	J_v , эВ	Литература
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	$0 < x \leq 0.3$	0.22	-0.29	[11]
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	$0 < x \leq 0.1$	0.19	-0.36	[12]
$Hg_{1-x}Mn_xTe$	$0 < x \leq 0.1$	$0.4 \div 0.7$	-0.23	[1]
$Hg_{1-x}Mn_xSe$	$0 < x \leq 0.1$	$0.28 \div 0.4$	-0.28	[1]
$Pb_{1-x}Mn_xTe$	$0 < x \leq 0.02$	-0.03	-0.2	Наши данные
$Pb_{1-x-y}Mn_xSn_ySe$	$0 < x \leq 0.02$	0.2	-0.4	То же

Таким образом, экспериментальные данные по магнитопоглощению в PbMnTe [4] и люминесценции PbMnSnSe в магнитном поле объясняются в рамках единой картины: обменное взаимодействие приводит к увеличению спинового расщепления в валентной зоне, знак J_v отрицателен. В таблице приведены значения параметров обменного взаимодействия для полумагнитных полупроводников A^2B^2 и A^4B^6 , где приняты обозначения $J_c = N_0\alpha$ и $J_v = N_0\beta/3$. Параметр $N_0\beta/3$ определяет расщепление состояний валентной зоны с $j_z = \pm 1/2$. Видно, что константы обменного взаимодействия для валентной зоны полупроводников A^2B^6 и A^4B^6 близки.

В [10] расщепление в нулевом поле связывается с поправками к приближению среднего поля. Однако, как видно, результат работы [4] объясняется в рамках среднего поля. В слабых полях внешнее магнитное поле приводит к увеличению намагниченности, сопровождаемому заметным изменением g -фактора. В сильных полях ($\mu H \gg kT$), соответствующих насыщению намагниченности, остается только зонный вклад в g -фактор, а обменное взаимодействие дает не зависящий от поля вклад в спиновое расщепление, которое проявляется в экспериментах по магнитопоглощению. Расщепление в нулевом магнитном поле, полученное на лазерных диодах на основе PbMnS [3], может быть обусловлено поправками на нелокальность [1] или может быть связано с неоднородностью (многоканальностью) генерации излучения в лазерах.

Итак, введение Mn в полупроводниковые соединения типа A^4B^6 приводит к сильному увеличению g -факторов дырок, в то время как g -факторы электронов изменяются слабо.

Значение константы обменного взаимодействия валентной зоны близко к параметрам обменного взаимодействия в полумагнитных полупроводниках типа A^2B^6 .

Обнаруженное в [4] расщепление состояний в зоне проводимости и валентной зоне отвечает не нулевому полю, а обусловлено линейной экстраполяцией существенно нелинейной зависимости $T_{ii}(H)$, измеренной в сильных полях ($\mu H \gg kT$), в область слабых полей.

Авторы выражают благодарность О. А. Панкратову за обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Ляпилин И. И., Цидильковский И. М.* УФН, 1985, т. 146, № 1, с. 35—72.
- [2] *Karczewski G., von Ortenberg M.* Proc. of 17 th Conf. on the Phys. Semicond, San Francisco, 1984, p. 1435—1438.
- [3] *Kowalczyk L.* Acta Phys. Pol., 1986, vol. A67, N 6, p. 1079—1081.
- [4] *Pascher H., Fantner E. J., Bauer G., Zawadzki W., von Ortenberg M.* Sol. St. Commun., 1983, vol. 48, N 5, p. 461—465.
- [5] *Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В.* ЖЭТФ, 1983, т. 85, № 4 (10), с. 1395—1408.
- [6] *Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В.* ФТТ, 1984, т. 26, № 2, с. 430—435.
- [7] *Панкратов О. А., Сазонов А. В.* ФТТ, 1984, т. 26, № 8, с. 2254—2258.
- [8] *Семенов Ю. Г.* ФТТ, 1987, т. 29, № 6, с. 1908—1910.
- [9] *Уайт Р.* Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985, 303 с.
- [10] *Von Ortenberg M.* Sol. St. Commun., 1984, vol. 52, N 2, p. 111—115.
- [11] *Gaj J. A., Planel R., Fishman G.* Sol. St. Commun., 1979, vol. 29, N 5, p. 435—438.
- [12] *Twardowski A., Swiderski P., von Ortenberg M., Pauthenet R.* Sol. St. Commun., 1984, vol. 50, N 6, p. 509—513.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
15 января 1988 г.