

УДК 537.311 : 538.61

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСИТОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $Pb_{1-x}Mn_xI_2$

В. Г. Абрамшвили, А. В. Комаров

Проведены магнитооптические исследования экситонных полос люминесценции в магнитосмешанных полупроводниках $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ с $x=0.01, 0.03, 0.09$. Определена величина суммы констант обменного взаимодействия (ОВ) ионов Mn^{2+} с носителями зоны проводимости Γ_8^- (с эффективным моментом $S_e^* = 1/2$) и валентной зоны Γ_8^+ : $J_e^* + J_h \approx -0.01 \pm 0.002$ эВ. Данная величина имеет такой же знак, как и в соединениях $A_{1-x}^{II}Mn_xB^6$, но ее абсолютное значение существенно меньше аналогичных величин для $A_{1-x}^{II}Mn_xB^6$. Установлено, что ОВ ионов Mn^{2+} с носителями (дырками) валентной зоны Γ_8^+ является антиферромагнитным $J_h < 0$, так же как в $A_{1-x}^{II}Mn_xB^6$. Обнаружение в $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ такого характера обмена для указанной зоны, сформированной в отличие от $A_{1-x}^{II}Mn_xB^6$ состояниями в основном s -типа, представляется интересным результатом, указывающим на вероятность подмешивания к s -состояниям валентной зоны PbI_2 других типов состояний.

Оптические и магнитооптические (МО) свойства кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ в области собственного краевого поглощения исследовались в [1, 2]. Особенности МО характеристик кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ объяснены в рамках модели обменного взаимодействия (ОВ) носителей тока со спиновой подсистемой ионов Mn^{2+} . В данной работе проведены МО исследования экситонных полос рекомбинационного излучения (РИ) кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xI_2$. Основной задачей работы является продолжение изучения особенностей ОВ в магнитосмешанном гексагональном полупроводнике $Pb_{1-x}Mn_xI_2$, отличающемся от гексагональных полупроводников группы $A_{1-x}^{II}Mn_xB^6$ [3, 4] по структуре зон носителей и кристаллической решетки.

Исследовались кристаллы $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ (4H-политипа, симметрии c_6) с $x=0, 0.01, 0.03, 0.09$. Концентрация Mn измерялась методом рентгеновского микроанализа. Спектры РИ регистрировались на спектрофотометре ДФС-12 при $T=2$ К в магнитных полях $H \leq 30$ кЭ при $k \parallel c_6 \parallel H$ (k — волновой вектор света, c_6 — ось кристалла). Для МО измерений использовалась модуляционная методика типа описанной в [5]. Люминесценция возбуждалась лазером ЛПМ-11 с $\lambda_p = 4414 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности $I(\Delta E)$ экситонной люминесценции исследуемых образцов $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ при $H=0$ от расстройки $\Delta E(x) = E_0(x) - E$, где $E = \hbar\omega$ — энергия кванта излучения; $E_0(x) = \hbar\omega_0(x)$ — резонансные энергии экситонов в спектрах отражения, определенные в [2] и характеризующие положение дна зоны свободных экситонов. Спектр РИ каждого образца аппроксимировался с помощью суперпозиции двух гауссовых контуров ($i=1, 2$) $I^T(\Delta E) = \sum_i I_i(\Delta E, \Delta E_i, \Gamma_i^m, \Gamma_i)$ с параметрами: ΔE_i — энергетическое положение максимума, I_i^m — интенсивность в максимуме, Γ_i — полуширина гауссового контура i -й резонансной полосы, полученными при наилучшей подгонке расчетных кривых $I^T(\Delta E)$ к эксперименту. Интерпретация наблюдаемых полос РИ на рис. 1 дана с помощью обозначений: X — полоса свободного экситона (для $x=0$); $I_{D,x}$ — полосы экситонов, связанных на нейтральных

донорах (для $x=0, 0.01$); I_L — полосы экситонов (для $x=0.01, 0.03, 0.09$), локализованных на флуктуациях концентрации ионов Mn [1].

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости энергий максимумов полос РИ I_{D_0x} , I_L и резонансных энергий E_0 свободных экситонов. Введение ионов Mn в матрицу PbI_2 , кроме сдвига в область больших энергий с ростом x (рис. 2), приводит к уширению полос РИ I_{D_0x} и I_L .

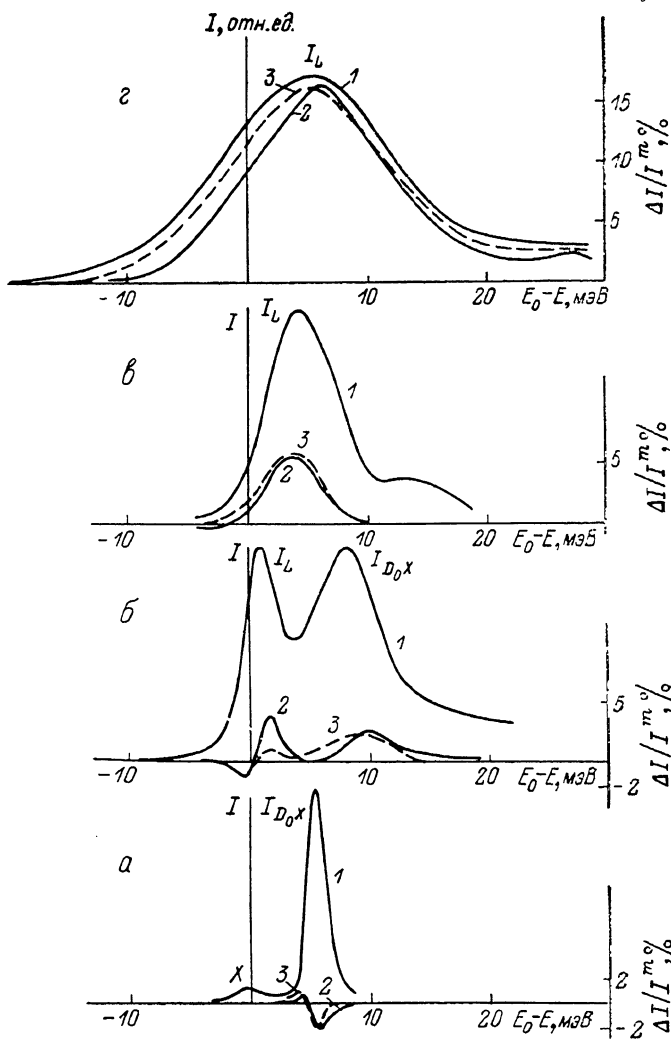


Рис. 1. Спектральные зависимости интенсивности $I(\Delta E)$ экситонной люминесценции при $H=0$ и сигнала $\Delta I/I^m$ в поле $H=10$ кЭ при $T=2$ К в кристаллах $Pb_{1-x}Mn_xI_2$. x : а — 0, б — 0.01, в — 0.03, г — 0.09. 1 — полосы РИ; 2 — экспериментальный сигнал $\Delta I/I^m$; 3 — сигнал $\Delta I/I^m$, рассчитанный по формулам (2), (2а). Кривые 2, 3 представлены в увеличенном масштабе (правая ось координат).

МО эффекты при $k \parallel c_0 \parallel H$ должны сводиться к расщеплению наблюдаемых экситонных полос на две σ^+ - и σ^- -поляризованные компоненты (при $H \neq 0$). Однако расщеплений полос РИ в $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ зарегистрировать не удалось (при $H \leq 30$ кЭ, $T=2$ К), так как величины расщеплений $\Delta \Omega_{\pm}^{\pm}(H) = \Delta E_{\pm}^+(H) - \Delta E_{\pm}^-(H)$ оказались значительно меньше ширины Γ_{\pm} их резонансных контуров. В связи с этим мы применили более чувствительную методику, подобную [5], основанную на определении величины

$$\Delta I(\Delta E) = I^+(\Delta E)_H - I^-(\Delta E)_H, \quad (1)$$

где $I^{\pm}(\Delta E)$ — интенсивность РИ для σ^{\pm} -поляризованного света при $H \neq 0$. На рис. 1 кривыми 2 представлены (в увеличенном масштабе) графики

спектров $\Delta I (\Delta E)_H / I^m(x)$, где $I^m(x)$ — максимальная интенсивность РИ соответствующего образца $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$, полученные в поле $H=10$ кЭ. При изменении H менялись амплитудные характеристики спектров $\Delta I (\Delta E)_H$, при этом их форма существенно не изменялась. Экспериментальные кривые $\Delta I (\Delta E)_H$ аппроксимировались при обработке теоретическим выражением вида $\Delta I^T(\Delta E) = \sum_i \Delta I_i^T(\Delta E) [^6]$, где

$$\Delta I_i^T(\Delta E) = A_i(H) I_i^+(\Delta E, \Delta E_i, I_i^m, \Gamma_i) + B_i(H) I_i^-(\Delta E, \Delta E_i, I_i^m, \Gamma_i) \quad (2)$$

— функция, которая представляет дифференциальный спектр i -й резонансной полосы в виде суперпозиции двух кривых, одна из которых имеет форму исходного контура этой полосы I_i , а другая — его производной $I_i^+ = \partial I_i / \partial(\Delta E)$. В этом приближении ($\Delta \Omega_i^{\pm} \ll \Gamma_i$) предполагается, что i -полоса РИ $I_i^T(\Delta E, \Delta E_i, I_i^m, \Gamma_i)$ в магнитном поле расщепляется на две σ^+ - и σ^- -поляризованные компоненты I_i^+ и I_i^- , характеризующиеся зависящими от H значениями параметров $\Delta E_i^{\pm}(H)$ и $I_i^{m\pm}(H)$ при неизменном Γ_i . При этом коэффициенты $A_i(H)$ и $B_i(H)$ уравнения (2) можно записать так:

$$A_i(H) = \Delta \Omega_i^{\pm}(H), \quad B_i(H) = [I_i^+(H) - I_i^-(H)] / [I_i^+(H) + I_i^-(H)], \quad (2a)$$

т. е. $A_i(H)$ описывает величину расщепления, $B_i(H)$ — степень различия между интенсивностями σ^{\pm} -компонент i -й полосы, с помощью ЭВМ рассчитывались кривые $\Delta I^T(\Delta E)$, которые подгонялись к экспериментальным зависимостям $\Delta I(\Delta E)$ (кривые 2 на рис. 1) при вариации величины и знака параметров A_i и B_i для каждой i -й полосы, входившей в спектр РИ данного образца. Кривые 3 на рис. 1 соответствуют записям спектров $\Delta I^T(\Delta E) / I^m(x)$ при наиболее оптимальной подгонке к эксперименту

Рис. 2. Концентрационная зависимость энергий максимумов полос РИ I_{D_0x} , I_L и резонансных энергий E_0 свободных экситонов в отражении в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$.

Точки — эксперимент для I_{D_0x} (1), I_L (2) и E_0 (3). Прямые проведены по точкам: E_0 (1), I_L (II), I_{D_0x} (III).

(кривые 2). Однако обратим внимание, что в приближении (2) не удается описать резкий спад кривых 2 в области коротковолнового склона полосы I_L (рис. 1). Кроме того, плохо описывается и кривая $\Delta I(\Delta E)$ на коротковолновом склоне полосы I_{D_0x} в $\text{Pb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{I}_2$ в области, где она перекрывается с полосой I_L (рис. 1).

На рис. 3, а, б представлены значения параметров A_i и B_i (для разных x , $H=10$ кЭ), полученных при наилучшей подгонке расчетных кривых $\Delta I^T(\Delta E)$ (рис. 1, кривые 3) к эксперименту (кривые 2). Изменение знака и величины параметров $A_i(x, H)$, $B_i(x, H)$ экситонных полос РИ в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ ($A_i < 0$, $B_i > 0$) в сравнении с PbI_2 ($A_i > 0$, $B_i < 0$) указывает на то, что введение ионов Mn в матрицу PbI_2 приводит к изменению знака и величины их расщепления при $H \neq 0$. Наблюдаемые в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ концентрационные изменения знака и величины расщепления (при $x \neq 0$, $H \neq 0$) экситонных полос происходят за счет носитель-ионного ОВ. С этим выводом согласуется и характер магнитопольевых зависимостей $A_i(H)$ величин расщеплений экситонных полос, которые подобно аналогичным зависимостям, полученным в [2], и содержат нелинейный по полю вклад, пропорциональный намагниченности парамагнитной системы ионов Mn^{2+} .

Рассмотрим теперь полученные расщепления (A) в свете особенностей зонной структуры PbI_2 (4H-политипа) [7]. Она состоит из валентной зоны

Γ_8^+ ($S_h=1/2$, $l_h=0$, S_h — спин дырки), сформированной состояниями s -типа и зоны проводимости p -типа, расщепленной кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием на 3 подзоны Γ_8^+ ($S_e^*=1/2$), Γ_7^- ($S_e^*=3/2$), Γ_8^- ($S_e^*=1/2$) (S_e^* — эффективный спин электрона проводимости ($l_e=1$, $S_e=1/2$)). Исходя из имеющихся данных, введение ионов Mn в матрицу PbI_2 приводит к некоторому увеличению запрещенной зоны (рис. 2), т. е. к сдвигу зон, однако можно полагать, что не нарушается общая схема зон и не изменяются правила отбора для оптических переходов. Полосы РИ I_X в PbI_2 и I_L в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ связаны с РИ экситонов ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$) (со спином $S_{ex}=S_e+S_h=0$; 1), образованных электронами ($S_e^*=1/2$) из нижней подзоны Γ_8^- и дырками ($S_h=1/2$) из зоны Γ_8^+ . Полоса РИ I_{D_0X} в этих кристаллах связана с излучательным распадом экситонно-примесного комплекса (ЭПК) D_0X . При захвате экситона ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$) потенциалом ней-

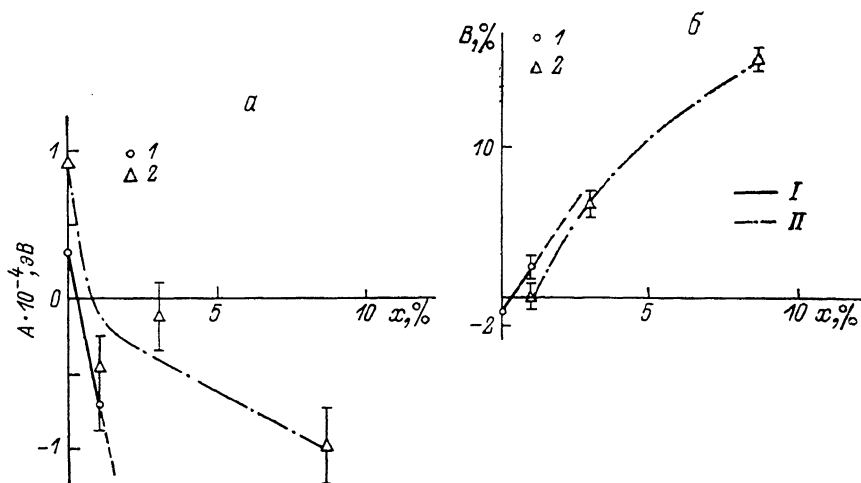


Рис. 3. Зависимости величин параметров $A(x)$ (а) и $B(x)$ (б) полос РИ I_{D_0X} и I_L от концентрации x , полученные при $T=2$ К в поле $H=10$ кЭ для кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$.

Точки — эксперимент для I_{D_0X} (1), I_L (2). Линии проведены по точкам: I_{D_0X} (1), I_L (11).

трального донорного центра D_0 образуются пара электронов со спином $S_e^*=0$ и неспаренная дырка со спином $S_h=1/2$, определяющим магнитные свойства основного состояния ЭПК D_0X . Уровень нейтрального донора характеризуется двукратным вырождением из-за спина $S_e^*=1/2$ входящего в него электрона. Переходы между указанными состояниями формируют изучаемые полосы РИ. В магнитном поле при $k \parallel c_6 \parallel H$ каждая из этих полос расщепляется на две σ^+ - и σ^- -поляризованные компоненты. Величина расщепления между этими компонентами равна

$$\Delta\Omega_{(n)}^+(x, H) = [(g_e^{(n)} + g_h^{(n)})\beta H + x \langle S_M^z \rangle (J_e^{*(n)} + J_h^{*(n)})]. \quad (3)$$

Здесь $n=1$ и 2 соответствуют полосам I_{D_0X} и I_L в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ и полосам I_{D_0X} и I_X в PbI_2 (при $x \neq 0$ в (3)); $g_e^{(1)}$, $g_h^{(1)}$ — g -факторы для электрона нейтрального донора (e) и дырки в ЭПК D_0X (h); $g_e^{(2)}$, $g_h^{(2)}$ — для электронов и дырок локализованных экситонов; β — магнетон Бора; $\langle S_M^z \rangle$ — термодинамически средняя проекция спина ионов Mn^{2+} , которая описывается функцией Бриллюэна $\langle S_M^z \rangle = S_M B_S (g_M \beta S_M H / k_B (T + \Theta))$, где $g_M=2$ и $S_M=5/2$ — g -фактор и спин иона Mn^{2+} , k_B — постоянная Больцмана; Θ — эффективная температура, характеризующая ОВ между ионами Mn^{2+} , не связанными в кластеры; $J_e^{*(1)}$ и $J_h^{*(1)}$ — параметры ОВ ионов Mn^{2+} с электроном зоны проводимости Γ_8^- ($S_e^*=1/2$) и дыркой из валентной зоны Γ_8^+ для ЭПК D_0X ; $J_e^{*(2)}$ и $J_h^{*(2)}$ — аналогично для локализованных экситонов.

На основании данных рис. 3, а для расщепления (при $H=10$ кЭ) полосы I_{D_0X} в PbI_2 с учетом уравнения (3) (при $x=0$) определяем параметр

зеemanовского расщепления этой полосы ($g_e^{(1)} + g_h^{(1)} \approx 0.6$). Аналогичная величина для полосы свободных экситонов I_X ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$) в PbI_2 определена в [2]: $(g_e^{(2)} + g_h^{(2)}) = 1.6$. Исходя из значений этих параметров и данных рис. 3, а для расщеплений полос I_L и I_{D_0X} в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ на основе уравнения (3), определяем величины суммы констант ОБ в $\text{Pb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{I}_2$: $(J_e^{(1)} + J_h^{(1)}) \approx (J_e^{*(2)} + J_h^{*(2)}) \approx 0.008 \pm 0.002$ эВ. Оказалось что в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ обменный вклад в расщепления изучаемых полос РИ по абсолютной величине сопоставим (при $x \leq 0.03$) с величиной зеemanовского вклада. Величины $(J_e^{*(n)} + J_h^{*(n)})$, полученные с помощью выражения (3) для $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ с $x=0.03, 0.09$, сказались существенно меньше, чем для $\text{Pb}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{I}_2$, что, вероятно, связано с образованием кластеров из ионов Mn, не дающих вклада в ОБ и уменьшающих x в (3), либо с изменением самих констант ОБ с концентрацией.

Рассмотрим теперь параметры $B_1(x, H)$ и $B_2(x, H)$ полос I_{D_0X} и I_L в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ (рис. 3, б), которые связаны с населенностями N_1^+ ($S_h^z = 1/2$), N_2^+ ($S_{ex}^z = 1$) и N_1^- ($S_h^z = -1/2$), N_2^- ($S_{ex}^z = -1$) подуровней ЭПК D_0X и экситонов L ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$), с положительными и отрицательными проекциями спинов $S_h^z = \pm 1/2$, $S_{ex}^z = \pm 1$ следующими соотношениями:

$$B_1(x, H) = \left(\frac{N_1^+ - N_1^-}{N_1^+ + N_1^-} \right)_{x, H, T^*} = \text{th} \left(- \frac{g_h^{(1)} \beta H + x \langle S_M \rangle J_h^{(1)}}{2k_B T_1^*} \right), \quad (4a)$$

$$B_2(x, H) = \left(\frac{N_2^+ - N_2^-}{N_2^+ + N_2^-} \right)_{x, H, T^*} = \text{th} \left(- \frac{\Delta \Omega^\pm(x, H)}{2k_B T_2^*} \right). \quad (4б)$$

Здесь предполагается, что указанные относительные населенности спиновых подуровней описываются больцмановскими распределениями с эффективными спиновыми температурами T_1^* и T_2^* — ЭПК D_0X и экситонов L ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$), не совпадающими для этих короткоживущих состояний с температурой решетки $T = 2$ К. На основе данных рис. 3, а, б для параметров $A_2(x, H)$ и $B_2(x, H)$ полосы I_L с учетом (4б) получаем величины T_2^* эффективной спиновой температуры для локализованных экситонов L ($\Gamma_8^+ \times \Gamma_8^-$) в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$: $T_2^* = 60, 10$ К для $x = 0.01, 0.09$ соответственно. Уменьшение этого параметра с ростом x в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ связано, вероятно, с увеличением скорости спин-решеточной релаксации этих экситонов из-за их ОБ с подсистемой ионов Mn^{2+} .

Из рис. 3, б видно, что параметр $B_1(H)$ полосы I_{D_0X} в PbI_2 — отрицательный, а в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ — положительный. Тогда из (4а) следует, что в PbI_2 $N_1^-(H) > N_1^+(H)$, а в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ $N_1^+(x, H) > N_1^-(x, H)$. Это означает (см. (4а)), что зеemanовское взаимодействие дырки (в D_0X) с полем ($H \neq 0$) определяется положительным знаком $g_h > 0$, а ее ОБ с ионами Mn характеризуется отрицательной обменной константой $J_h^{(1)} < 0$ (антиферромагнитный обмен).

Упомянутое выше неполное совпадение зависимостей $\Delta I(\Delta E)$ (кривые 2) и $\Delta I^T(\Delta E)$ (кривые 3) можно объяснить, предположив, что в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ существует дисперсионная зависимость величин $T_1^*(\Delta E)$ и $T_2^*(\Delta E)$. Причем из выражений (4а), (4б) видно, что более резкий спад кривых 2 (рис. 1) по сравнению с кривыми 3 на коротковолновых склонах полос I_{D_0X} и I_L может возникать в том случае, если при уменьшении ΔE происходит рост величин T_1^* и T_2^* . Такой характер дисперсии этих параметров качественно согласуется с ожидаемой из теории [8] дисперсией времени жизни экситонов $\tau_{ex}(\Delta E)$ в смешанных кристаллах.

В данной работе определена величина суммы констант ОБ носителей с ионами Mn^{2+} , равная $J_e^* + J_h^* \approx -0.01 \pm 0.002$ эВ, которая имеет такой же знак, как и в $\text{A}_{1-x}^2\text{Mn}_x\text{B}^6$ [3, 4], но ее абсолютное значение существенно меньше, чем в $\text{A}_{1-x}^2\text{Mn}_x\text{B}^6$. Установлено также, что ОБ ионов Mn^{2+} с дырками валентной зоны Γ_8^+ является антиферромагнитным $J_h < 0$, так же как в $\text{A}_{1-x}^2\text{Mn}_x\text{B}^6$. Обнаружение в $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ такого характера обмена для указанной зоны, сформированной в отличие от $\text{A}_{1-x}^2\text{Mn}_x\text{B}^6$ состояниями в основном s-типа, представляется интересным результатом, указывающим

на вероятность подмешивания к s -состояниям валентной зоны других типов состояний.

В заключение хотим поблагодарить С. М. Рябченко за полезные обсуждения и интерес к работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бродин М. С., Блонский И. В., Каратаев В. Н. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1723—1729.
- [2] Абрамишвили В. Г., Комаров А. В., Рябченко С. М. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1129—1134.
- [3] Комаров А. В., Рябченко С. М., Семенов Ю. Г. и др. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4 (10). С. 1554—1560.
- [4] Губарев С. И. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 3. С. 1174—1184.
- [5] Mollenauer L. F., Downie D., Engstrom H., Grant W. B. // Appl. Optics. 1969. V. 8. N 3. P. 661—666.
- [6] Лившиц М. А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. № 6. С. 1099—1104.
- [7] Skolnick M. S., Bimberg D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7080—7088.
- [8] Suslina L. D., Fedorov D. L., Areshkin A. G., Melekhin V. G. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. N 4. P. 345—349.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
4 октября 1988 г.