

# Спектры излучения при релаксации экситона на флуктуации локальной намагниченности в полумагнитных полупроводниках

© А.В. Кудинов, Ю.Г. Кусраев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 июня 1998 г.)

Рассмотрен первый этап эволюции спинового состояния локализованного экситона в полумагнитном полупроводнике — выстраивание углового момента экситона вдоль флуктуации локальной намагниченности. Показано, что в условиях резонансного оптического возбуждения локализованных экситонов их спиновая релаксация сопровождается релаксацией по энергии. При возбуждении поляризованным светом этот процесс приводит к анизотропии углового распределения моментов в спектре конечных экситонных состояний и, следовательно, к поляризации вторичного свечения. Проведен расчет спектров излучения для кубического кристалла и обсуждается возможность их экспериментального наблюдения.

1. В полумагнитных полупроводниках (ПМП) типа  $\text{CdMnTe}$  обменное взаимодействие экситонов с  $3d$ -электронами, локализованными на ионах марганца, приводит к существенной зависимости энергии экситона от величины среднего спина ионов марганца. В случае делокализованных экситонов это проявляется во внешнем магнитном поле как гигантское зеемановское расщепление спиновых подуровней [1], однако в нулевом поле состояние экситона вырождено, поскольку оно взаимодействует с громадным числом хаотически ориентированных спинов магнитных ионов. Для локализованных экситонов существен лишь спин магнитных ионов, усредненный по области локализации экситона. Средняя по области локализации проекция спина (локальная намагниченность) флуктуационно отлична от нуля даже в отсутствие внешнего поля. Энергия взаимодействия экситона с локальной намагниченностью зависит от величины относительной флуктуации последней, поэтому эффект флуктуаций тем больше, чем меньше объем локализации экситона.

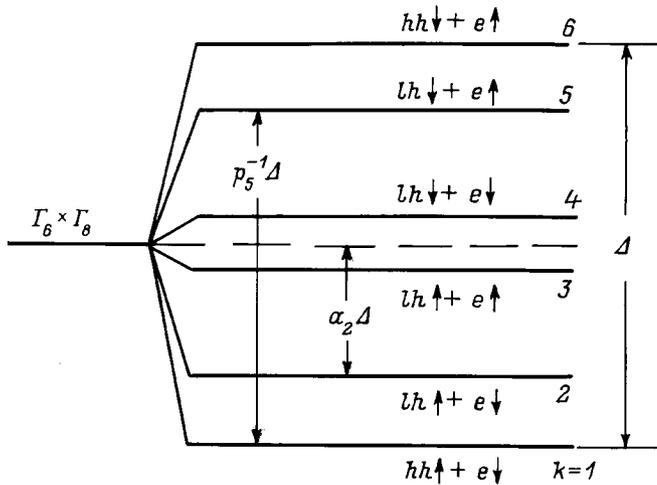
Наличие флуктуаций намагниченности приводит к уширению экситонных линий [2], проявляется в рамановских спин-флип-процессах [3–5] и в поляризованной люминесценции [6–8]. По мере понижения температуры в неупорядоченной и сильно взаимодействующей спиновой системе магнитных ионов возникают большие времена релаксации, что в конечном итоге приводит к замораживанию хаоса (переходу в спин-стекольное состояние) [9]. О наличии долгоживущих флуктуаций намагниченности свидетельствуют оптические эксперименты по замораживанию намагниченности при охлаждении в магнитном поле [10].

Возможно, именно из-за больших релаксационных времен флуктуации намагниченности проявляются в поляризации стационарной магнитополярированной люминесценции полумагнитных систем, хотя магнитной момент, образующийся при формировании полярона, как правило, намного больше момента флуктуации. Варнок с соавторами [6] предложил флуктуационный подход для объяснения высокой степени циркулярной поляризации люминесценции при резонансном возбуждении локали-

зованных состояний в ПМП. Спектральные зависимости поляризации излучения, возникающей при такой постановке эксперимента, были проанализированы в [7] для объемных кристаллов  $\text{CdMnTe}$  и в [8] для квантовых ям со слоями  $\text{CdMnTe}$ . В этих работах был обнаружен "флуктуационный" сдвиг между максимумами спектров циркулярных компонент люминесценции, который является наиболее зримым обоснованием флуктуационного механизма. Однако поляронное уширение линии люминесценции в стационарном режиме (имеющее место даже при резонансном возбуждении [11]) существенно сглаживает спектральные особенности поляризации; особенно это относится к объемным кубическим кристаллам.

Идея неупругого спин-флип-перехода в отсутствие магнитного поля сама по себе не является новой. Рассеяние света с переворотом спина электрона на нейтральном доноре наблюдалось, например, в [5], причем рамановское смещение линии в этой работе связывалось с эффектом магнитного полярона. В настоящей работе мы рассчитаем поляризованные спин-флип-спектры локализованных экситонов, резонансно возбуждаемых в обменных полях магнитных флуктуаций. При этом мы будем опираться на результаты работы [7], однако учтем распределение магнитных флуктуаций по величине и, напротив, откажемся от феноменологического учета поляронного сдвига и уширения. Последнее соответствует начальному этапу эволюции спинового состояния локализованного экситона — выстраиванию его углового момента вдоль флуктуации намагниченности. Основное внимание будет уделено случаю кубического кристалла, однако мы обсудим также более простой случай гексагональных кристаллов или квантовых ям.

2. Пусть светом с малой спектральной шириной резонансно возбуждаются локализованные экситоны в урбаховской области хвоста плотности состояний. Возбужденные экситоны не мигрируют, т.е. рекомбинация происходит в тех же микрообластях кристалла, что и возбуждение. В области локализации каждого экситона имеется флуктуация суммарного спина ионов марганца, которая расщепляет экситонное состояние. Будем



**Рис. 1.** Расположение оптически активных экситонных спиновых подуровней в кубическом ПМП типа CdMnTe. Уровни расщеплены обменным полем магнитной флуктуации. Рисунок поясняет смысл коэффициентов  $a_k$  и  $p_k$  (на примере  $a_2$  и  $p_5$ ): они характеризуют положение  $k$ -го подуровня по отношению к центру мультиплета и к нижнему подуровню соответственно. Коэффициенты связаны очевидным соотношением  $p_k^{-1} = a_k + 1/2$ .

предполагать вслед за авторами [6] изотропное нормальное распределение локальной намагниченности, так что вероятность обнаружить в данной области намагниченность величиной  $m$  будет распределена как  $m^2 \exp(-m^2)$ . При этом если характерная флуктуационная намагниченность невелика и экситонное расщепление линейно по  $m$  (что в реальных системах всегда выполняется), то саму намагниченность удобно характеризовать величиной вызванного ею расщепления  $\Delta$

$$W(\Delta) \propto \Delta^2 \exp(-\Delta^2), \quad (1)$$

где  $W(\Delta)$  характеризует вероятность иметь в наугад выбранном состоянии экситонное расщепление  $\Delta$ , а  $\Delta$  — безразмерное расщепление, измеряемое в единицах  $\langle \Delta \rangle = \Delta((m^2)^{1/2})$ . Под экситонным расщеплением мы везде понимаем величину расщепления крайних подуровней экситонного спинового мультиплета (рис. 1).

Экспоненциальный спад плотности состояний в окрестности энергии квантов возбуждающего света характеризуется урбаховским параметром  $U$ , который мы тоже будем измерять в единицах  $\langle \Delta \rangle$ . Подчеркнем, что эта затравочная плотность состояний считается невозмущенной обменными полями флуктуаций: их влияние мы учитываем в процессе расчета.

Принцип расчета подробно изложен в [7]. Из-за хаотической ориентации локальных полей свет любой поляризации возбуждает экситоны на каждом из спиновых подуровней (рис. 1), однако эффективность возбуждения различна и определяется поляризацией возбуждающего света, правилами отбора, положением подуровня в мультиплете и ходом плотности состояний. Далее экситоны,

возбужденные на верхних подуровнях, в результате спиновой релаксации переходят на нижний подуровень, рассеивая при этом порцию энергии, зависящую от номера возбужденного подуровня и от локального расщепления, и рекомбинируют уже с нижнего спинового подуровня (мы считаем температуру малой по сравнению с  $\langle \Delta \rangle$ , т.е. пренебрегаем тепловой активацией экситонов). Соответственно при рекомбинации эти экситоны испускают кванты с дефицитом энергии по отношению к квантам возбуждающего света. Напротив, экситоны, возбужденные на нижнем спиновом подуровне, излучают на частоте возбуждающего света независимо от величины локального расщепления.

Запишем с учетом (1) распределение интенсивности рекомбинационного излучения экситонов, возбужденных на  $k$ -м спиновом подуровне, по величинам локального расщепления

$$\frac{dI_k^\pi}{d\Delta} \propto \Lambda_k^\pi \Delta^2 \exp(-\Delta^2) \exp(a_k \Delta / U). \quad (2)$$

Здесь  $\Lambda_k^\pi$  — рассчитанные в [7] поляризационные множители, соответствующие поляризационной геометрии опыта  $\pi$  (см. пояснение к таблице), а смысл коэффициентов  $a_k$  ясен из рис. 1. Для получения спектральной развертки интенсивности излучения следует учесть, что дефицит  $\varepsilon$  энергии излучаемого кванта, возникающий из-за перехода на нижний спиновый подуровень (спин-флип-перехода), не равен полному расщеплению  $\Delta$ , а составляет лишь некоторую зависящую от  $k$  часть  $\Delta$ . Соответствующее преобразование "сжатия" распределений (2),  $\Delta = p_k \varepsilon$  (смысл коэффициентов  $p_k$  ясен из рис. 1), позволяет получить распределение интенсивности уже

Коэффициенты  $a_k$ ,  $p_k$  и поляризационные множители  $\Lambda_k^\pi$  при "ориентации" и "выстраивании" экситонов по варноковскому типу в кубических ПМП

$k$	$a_k$	$p_k$	$\Lambda_k^+$	$\Lambda_k^-$	$\Lambda_k^\parallel$	$\Lambda_k^\perp$
1	1/2	$\infty$	18	3	12	9
2	7/30	15/4	6	6	4	8
3	1/30	15/7	6	1	4	3
4	-1/30	15/8	1	6	4	3
5	-7/30	15/11	6	6	4	8
6	-1/2	1	3	18	12	9

Примечание. При расчете  $a_k$  и  $p_k$  предполагалось, что величины электронной и дырочной обменных констант относятся как 1:4, а их знаки противоположны. Это справедливо с хорошей точностью для распространенных кубических ПМП [1]. Множители  $\Lambda_k^\pi$  представляют собой относительные интенсивности люминесценции в поляризационной геометрии опыта  $\pi$  при возбуждении лишь  $k$ -го спинового подуровня; они учитывают правила отбора по угловому моменту и хаотическую ориентацию локальных полей. Индекс  $\pi$  принимает значения (+, -, ||, ⊥), что соответствует циркулярной поляризации возбуждающего света (первая пара символов) или линейной поляризации (вторая пара), причем регистрация ведется в той же поляризации (первый и третий символы) или в ортогональной ей (второй и четвертый символы).

по  $\varepsilon$ , т. е. фактически спектр излучения:

$$\frac{dI_k^\pi}{d\varepsilon} \propto \Lambda_k^\pi p_k (p_k \varepsilon)^2 \exp(-(p_k \varepsilon)^2) \exp(a_k p_k \varepsilon / U). \quad (3)$$

Для нижнего подуровня  $p_k$  обращается в бесконечность (однако интенсивность, естественно, остается конечной), а спектр приобретает  $\delta$ -образную форму

$$\frac{dI_1^\pi}{d\varepsilon} \propto \delta(\varepsilon) \Lambda_1^\pi \left[ \frac{1}{8U} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \exp\left(\frac{1}{16U^2}\right) \times \left(1 + \Phi\left(\frac{1}{4U}\right)\right) \left(1 + \frac{1}{8U^2}\right) \right]. \quad (4)$$

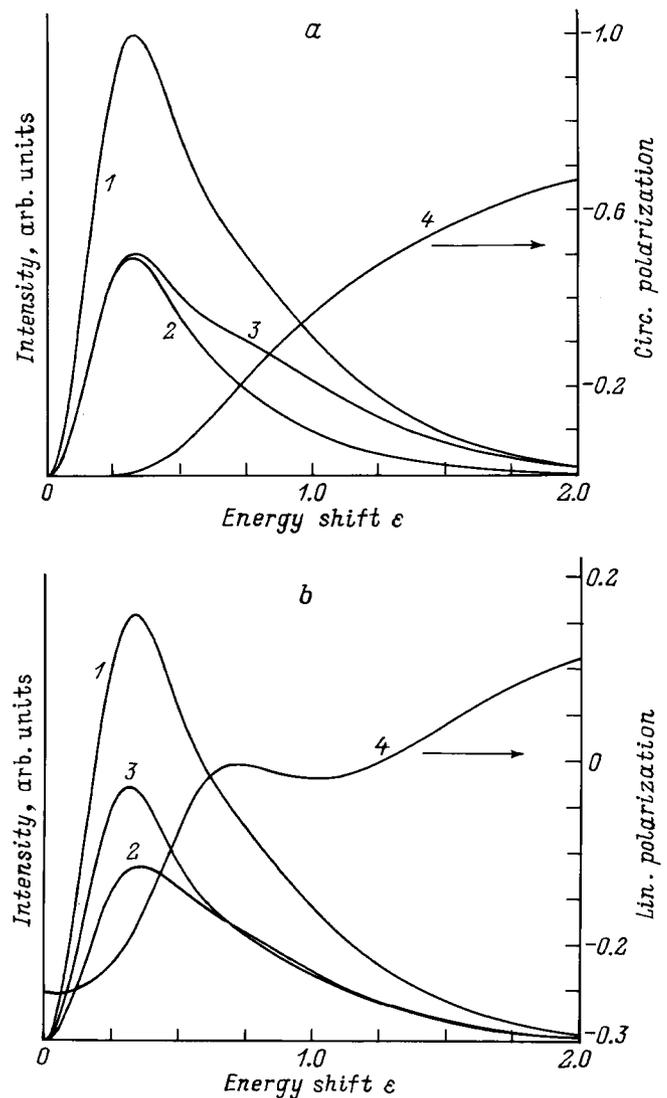
В этом выражении  $\delta(x)$  — дельта-функция,  $\Phi(y)$  — интеграл ошибок. Из формул (3) и (4) видно, что единственным параметром модели является урбаховский параметр  $U$  (выраженный в единицах  $\langle \Delta \rangle$ ). Некоторые черты получающихся результатов довольно слабо зависят и от значения этого параметра.

Структура суммарного спектра излучения складывается из  $\delta$ -образного всплеска при  $\varepsilon = 0$ , связанного с возбуждением экситонов на нижних спиновых подуровнях ("резонансная линия"), и собственно флип-спектра, формируемого остальными спиновыми подуровнями. При нулевом  $\varepsilon$  конечную интенсивность имеет только резонансная линия, поляризация которой зависит лишь от поляризационной геометрии опыта (это 5/7 для "оптической ориентации" и 1/7 для "выстраивания"). Поляризация флип-спектра уже зависит от  $U$ , а ее знак в основном противоположен знаку поляризации возбуждающего света и резонансной линии. Интегральная поляризация всего спектра зависит от  $U$  и заключена между нулем (при постоянной плотности состояний,  $U \rightarrow \infty$ ) и поляризацией резонансной линии (при резком ходе плотности состояний,  $U \rightarrow 0$ ).

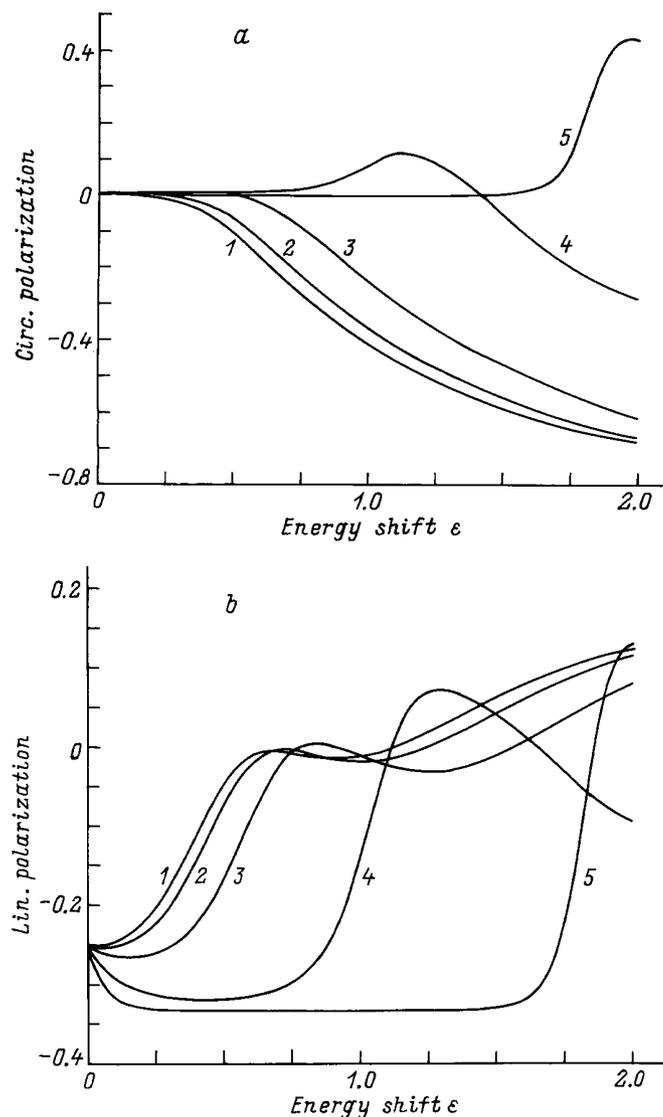
На рис. 2, *a, b* приведены флип-спектры в геометриях "оптической ориентации" и "выстраивания", рассчитанные по (3) при практически разумном, судя по оценкам [6–8], значении  $U = 1$ . Из этого рисунка видно, что при "ориентации" (рис. 2, *a*) поляризация имеет большие абсолютные значения, чем при "выстраивании" (рис. 2, *b*), и более асимметрично распределена по спектру (резонансная линия при  $\varepsilon = 0$  поляризована положительно!). Поэтому при стационарной регистрации магнитополяронной люминесценции условия для наблюдения "ориентации" в уширенном спектре значительно выгоднее, чем для наблюдения "выстраивания" [7]. Однако в расчете как раз флип-спектры "выстраивания" обнаруживают в отличие от спектров "ориентации" интересную немонотонную зависимость поляризации, которая, как видно из рис. 3, имеет почти универсальный вид при изменении  $U$  вплоть до весьма малых значений (кривые 1–3).

Заканчивая обсуждение рис. 2 и 3, обратим внимание на два обстоятельства. Во-первых, легко видеть, что чем резче спектральный ход плотности состояний, тем

большая доля интенсивности излучения сосредоточена в резонансной линии и тем меньше интенсивности приходится на флип-спектр. Поэтому расчетные зависимости типа 4 и 5 на рис. 3, когда во флип-спектрах доминирует вклад второго спинового подуровня, вряд ли представляют практический интерес. Во-вторых, следует иметь в виду, что при конечной температуре тепловая активация экситонов приведет к модификации флип-спектров в первую очередь за счет состояний с малыми локальными расщеплениями. Это должно сказываться в области спектра порядка нескольких  $k_B T$  от возбуждающей линии и при реальных величинах флуктуационных расщеплений может привести к размытию щели между резонансной линией и флип-спектром.



**Рис. 2.** Флип-спектры экситонной люминесценции, рассчитанные с помощью формул (3) для геометрий "оптической ориентации" (*a*) и "оптического выстраивания" (*b*). 1 — суммарный спектр интенсивности, 2, 3 — спектры интенсивности компонент излучения, поляризованных как возбуждающий луч (2) и ортогонально ему (3), 4 — спектры поляризации (разность спектров 2 и 3, отнесенная к их сумме).



**Рис. 3.** Спектры поляризации излучения (то же, что кривые 4 на рис. 2) для разных значений урбаховского параметра.  $U$ : 1 —  $\infty$ , 2 — 1, 3 — 0.3, 4 — 0.1, 5 — 0.05.

Наконец, обсудим случай одноосных кристаллов, сверхрешеток или квантовых ям, возбуждаемых поляризованным светом вдоль оси  $Z$ . Из-за резкой анизотропии дырочного  $g$ -фактора в нулевом внешнем поле и при наличии достаточно сильных флуктуаций спиновая структура экситонного состояния здесь существенно проще, чем в кубическом случае. Действие флуктуационных обменных полей выразится в расщеплении дублетов оптически активных тяжелых экситонов. Поскольку все конечные состояния здесь соответствуют циркулярным диполям, ориентированным вдоль  $Z$ , ожидать эффекта "выстраивания" в такой модели не приходится, хотя неполяризованные флип-спектры при линейно поляризованном возбуждении могут наблюдаться. Что же касается эффекта "ориентации", то он должен выразиться в появлении полностью поляризованной резонанс-

ной линии и полностью поляризованного противоположным образом флип-спектра. Заметим, что, поскольку из-за анизотропии  $g$ -фактора существенны будут только  $Z$ -компоненты флуктуационной намагниченности, при гауссовом распределении флуктуаций щели между резонансной линией и флип-спектром не должно быть: флип-спектр должен образовывать монотонно спадающее крыло резонансной линии. При постоянной плотности состояний это крыло будет напрямую воспроизводить распределение  $Z$ -компоненты флуктуационной намагниченности, а при наличии спектрального спада плотности состояний крыло должно редуцироваться вплоть до полного исчезновения при  $U \rightarrow 0$ .

3. Обсудим основные качественные результаты работы в связи с возможностью экспериментального наблюдения экситонных флип-спектров. Спектр излучения, формирующийся в результате резонансного возбуждения локализованного экситона в обменном поле флуктуации намагниченности, состоит из несмещенной резонансной линии, частично поляризованной как возбуждающий свет, и смещенного по энергии флип-спектра, поляризованного в основном противоположным образом. Поэтому в подходящих экспериментальных условиях должна наблюдаться смена знака поляризации рекомбинационного излучения экситонов вблизи возбуждающей линии. Степень поляризации резонансной линии в общем случае не равна единице; она особенно невелика в геометрии "выстраивания", что может быть использовано для контроля за проникновением возбуждающего света в канал регистрации. Форма и поляризация флип-спектров несут информацию о распределении флуктуаций локальной намагниченности.

Препятствовать наблюдению флип-спектров могут формирование магнитного полярона и процессы с испусканием акустических фононов. Магнитополяронный сдвиг можно пытаться исключить таким подбором системы, чтобы поляронное состояние формировалось медленно в масштабе времени жизни экситона [12]. Другой путь заключается в регистрации излучения во времяразрешенном режиме. Поскольку типичное время спиновой релаксации в ПМП  $\sim 1$  ps [13,14], а время формирования полярона  $\sim 100$  ps [12], желательное расположение "временного окна" регистрации в интервале от 1–2 до 10–20 ps. Это, однако, имеет смысл при возбуждении достаточно короткими импульсами. По оценкам работ [6–8], характерная величина флуктуационного расщепления (т. е. единица на шкале  $\epsilon$ ) составляет 1–3 meV, поэтому при длительности импульса в 1 ps его спектральная ширина окажется одного порядка с шириной флип-спектра. Это потребует замены  $\delta$ -функции на реальную форму импульса в (4) и проведения свертки со спектром импульса в (3). При длительности импульса в десятки пикосекунд его спектр можно считать  $\delta$ -образным, однако такая длительность уже приближается к времени формирования полярона. Оптимальная длительность, таким образом, составляет 5–10 ps.

Процессы с испусканием акустических фононов (как в акте квазирезонансного возбуждения, так и при рекомбинации локализованного экситона) в твердых растворах  $A^{II}B^{VI}$  по эффективности зачастую успешно конкурируют с соответствующими бесфононными процессами [15]. Поскольку подобные переходы сдвигают спектр излучения на те же несколько миллиэлектронвольт от возбуждающей линии, что и спин-флип-переходы, эти процессы могут спектрально накладываться друг на друга. Мы не располагаем надежными сведениями о сравнительной эффективности бесфононных переходов и переходов с участием фононов в полумагнитных твердых растворах, а судить об этом априори сложно, поскольку ответ зависит от целого ряда факторов. Из общих соображений можно заключить, что для подавления нерезонансных процессов с участием акустических фононов следует выбирать материал с возможно более слабой электрон-фононной связью и возбуждать состояния, локализованные в не слишком малом объеме (см. [15]). При необходимости отделить спин-флип от нерезонансных фононных процессов полезно приложить к образцу слабое магнитное поле, которое приведет к длинноволновому сдвигу флип-спектра.

Авторы благодарят А.Н. Резницкого, В.Ф. Сапегу, А.А. Бугаева, К.В. Кавокина и И.А. Меркулова за участие в обсуждении результатов.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16887).

## Список литературы

- [1] J.A. Gaj. In: Diluted magnetic semiconductors / Ed. J. Furdyna and J. Kossut. Acad. press, N.Y. (1988). P. 275–309.
- [2] Ю.Г. Семенов, С.М. Рябченко. ФТП **17**, *11*, 2040 (1983).
- [3] Д.Л. Алов, С.И. Губарев, В.Б. Тимофеев. ЖЭТФ **84**, 1806 (1983).
- [4] D. Heiman, P.A. Wolff, J. Warnock. Phys. Rev. **B27**, 4848 (1983).
- [5] D.L. Peterson, D.W. Bartholomew, U. Debska, A.K. Ramdas, S. Rodrigues. Phys. Rev. **B32**, 323 (1985).
- [6] J. Warnock, R.N. Kershaw, D. Ridgely, K. Dwidht, A. Wold, R.R. Galazka. J. Lumin. **34**, 25 (1985).
- [7] Б.П. Захарченя, А.В. Кудинов, Ю.Г. Кусраев. ЖЭТФ **110**, 177 (1996).
- [8] D.R. Yakovlev, K.V. Kavokin. Commen. Cond. Mat. Phys. **18**, 51 (1996).
- [9] S. Oseroff, P.H. Keesom. In: Diluted magnetic semiconductors / Ed. J. Furdyna and J. Kossut. Acad. press, N.Y. (1988). P. 73–123.
- [10] Б.П. Захарченя, Ю.Г. Кусраев. Письма в ЖЭТФ **50**, 199 (1989).
- [11] Ю.Г. Кусраев, А.В. Кудинов. ФТТ **36**, 7, 2088 (1994).

- [12] G. Mackh, W. Ossau, D.R. Yakovlev, A. Waag, G. Landwehr, R. Hellmann, E.O. Göbel. Phys. Rev. **B49**, 10 248 (1994).
- [13] H. Krenn, K. Kaltenegger, T. Dietl, J. Spalek, G. Bauer. Phys. Rev. **B39**, 10918 (1989).
- [14] M.R. Freeman, D.D. Awschalom, J.M. Hong, L.L. Chang. Phys. Rev. Lett. **64**, 2430 (1990).
- [15] S. Permogorov, A. Reznitsky. J. Lumin. **52**, 201 (1992).