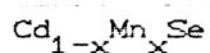


INSTYTUT FIZYKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

LUMINESCENCJA KRYSZTAŁÓW MIESZANYCH



Leszek Bryja

Praca doktorska wykonana w
Zakładzie Ciała Stałego
Instytutu Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego i
Instytucie Fizyki
Politechniki Wrocławskiej

Promotor:

doc. dr hab. J. A. Gaj
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

WROCŁAW 1988

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
MAGAZYN
KOWALE



259882 L / 1



Akc. 25 / D / 84

Podziękowania

Pragnę wyrazić swą wdzięczność mojemu Promotorowi tej pracy doc. drowi hab. J.A.Gajowi, za pomoc i cenne uwagi, które umożliwiły powstanie tej pracy.

Pragnę podziękować doc. drowi hab. J.Ginterowi za stymulujące dyskusje, oraz drowi hab. M.Nawrockiemu i drowi A.Golnikowi za cenne rady udzielone mi podczas wykonywania eksperymentu.

Chciałbym również serdecznie podziękować mgr M.Arciszewskiej za cenną pomoc w przygotowaniu próbek.

Szczególnie serdecznie pragnę podziękować mojej Zonie za zrozumienie i wsparcie duchowe okazane mi podczas spisywania tej pracy

Chciałbym również podziękować prof. J.M.Pawlikowskiemu za umożliwienie mi stażu naukowego w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, oraz życzliwość okazaną mi podczas wykonywania tej pracy.

Spis treści

1. Cel pracy	3
2. Krótka charakterystyka materiału	7
2.1 Selenek kadmu	7
2.2 Selenek kadmu z manganem	13
3. Metody eksperymentalne	19
3.1 Układ pomiarowy	19
3.2 Przygotowanie materiału do badań	23
4. Wyniki pomiarów	27
4.1 Pomiary luminescencji, transmisji i odbicia w funkcji temperatury	28
4.2 Pomiary luminescencji i transmisji w funkcji pola magnetycznego	41
4.2.1 Konfiguracja Faradaya	42
4.2.2 Konfiguracja Voigta	53
4.3 Analiza fenomenologiczna własności luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	59
5. Dyskusja wyników. Model teoretyczny.	63
5.1 Wpływ fluktuacji magnetycznych na zmianę przerwy energetycznej w funkcji temperatury	64
5.2 Luminescencja CdSe w obszarze bliskim krawędzi absorpcji podstawowej	77
5.3 Wpływ wprowadzenia paramagnetycznych jonów manganu na zachowanie się luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	81

5.3.1 Model rzutu spinów jonów magnetycznych na kierunek spinu nośnika (RSM)	85
5.3.2 Model jednakowo oddziaływujących jonów (JOJ)	101
5.3.3 Destabilizacja kompleksu ekscytonu związanego na neutralnym donorze w polu magnetycznym	113
5.3.4 Wpływ lokalnych fluktuacji magnetyzacji, fluktuacji składu i niejednorodności rozkładu jonów manganu na zachowanie się luminescencji kompleksu D^0X	123
5.3.5 Zachowanie się luminescencji ekscytonu swobodnego X. Zanik luminescencji D^0X ze wzrostem składu. Szerokość połówkowa widma luminescencji	127
6. Podsumowanie	129
Literatura	133

1. Cel pracy

Półprzewodniki półmagnetyczne (ang.-Semimagnetic Semiconductors- SMSC), określane również w literaturze jako rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne (ang.-Diluted Magnetic Semiconductors- DMS) [1], otrzymuje się poprzez zastąpienie części jonów w związkach półprzewodnikowych jonami pierwiastków grupy przejściowej. Do najbardziej znanych należą stopy półprzewodników grupy II-VI z ich odpowiednikami magnetycznymi, w których kation zastępowany jest najczęściej przez jon manganu lub żelaza. Ogólnie przyjętym sposobem oznaczania tej klasy związków jest podanie zawartości molowej każdego kationu np. $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$. Związki te wykazują szereg anomalnych własności magnetoptycznych i magnetotransportowych. Efekty te spowodowane są wpływem oddziaływań wymiennych jonów metali przejściowych (niecałkowicie zapełniona podpowłoka 3d) na nośniki prądu. Do najciekawszych zjawisk obserwowanych w badaniach optycznych tych związków należą: zachowanie się nośników prądu na stanach ekscytonów swobodnych, jak również na stanach zlokalizowanych nośników i ekscytonów związanych na płytkich domieszkach, w funkcji temperatury i pola magnetycznego. Na pierwszej grupie stanów (zdelokalizowane) zaobserwowano, w pomiarach odbicia i absorpcji, anomalnie duży efekt Zeemana [2], jak również znaczną różnicę w zależności przerwy energetycznej od temperatury i składu, w stosunku do zależności przerwy energetycznej w niemagnetycznych półprzewodnikach i stopach

półprzewodnikowych [3]. Na drugiej grupie stanów, tj. na stanach zlokalizowanych nośników prądu zaobserwowano w pomiarach rozproszenia Ramana [4] i fotoluminescencji [5] tworzenie się polaronów magnetycznych. Zagadnienia te zostały dość dobrze zbadane eksperymentalnie w stopach tellurku kadmu z manganem [2-10]. Opis ilościowy obserwowanych zjawisk jest obecnie na różnym poziomie zaawansowania. Dobrą zgodność przewidywań modeli teoretycznych z danymi eksperymentalnymi otrzymuje się przy interpretacji efektów obserwowanych na stanach zdelokalizowanych, tj. przy interpretacji efektu Zemana na stanie ekscytonu swobodnego [2] i zmiany przerwy energetycznej w funkcji temperatury i składu [11-13]. Natomiast interpretacja efektu związanego polaronu magnetycznego, występującego na stanach zlokalizowanych, jest w obecnym stadium rozwoju niewystarczająca, gdyż w ramach istniejących modeli teoretycznych [4-10] otrzymuje się dobrą zgodność ilościową z danymi eksperymentalnymi jedynie dla kryształów o małej zawartości składnika magnetycznego ($x \leq 0.05$).

Selenek kadmu z manganem jest podobnie jak tellurek kadmu z manganem związkiem o szerokiej przerwie energetycznej i posiada bogate widmo fotoluminescencji, a przy tym luminescencja ta cechuje się dużą intensywnością. Ponieważ zaś $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ jest związkiem o strukturze krystalograficznej typu wurcytu, w przeciwieństwie do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, który posiada sieć krystalograficzną typu blendy cynkowej (kubiczna), wydaje się ciekawym przeprowadzenie systematycznych badań transmisji i rekombinacji promienistej tego związku, w obszarze bliskim podstawowej krawędzi absorpcji, w funkcji temperatury i pola

magnetycznego, które mogłyby dostarczyć nowych informacji o fizycznych własnościach ekscytonów i polaronów, jak również pozwoliłyby zweryfikować dotychczas istniejące modele teoretycznego opisu tych zjawisk. Badania te stanowią przedmiot niniejszej pracy.

2. Krótką charakterystyka materiału

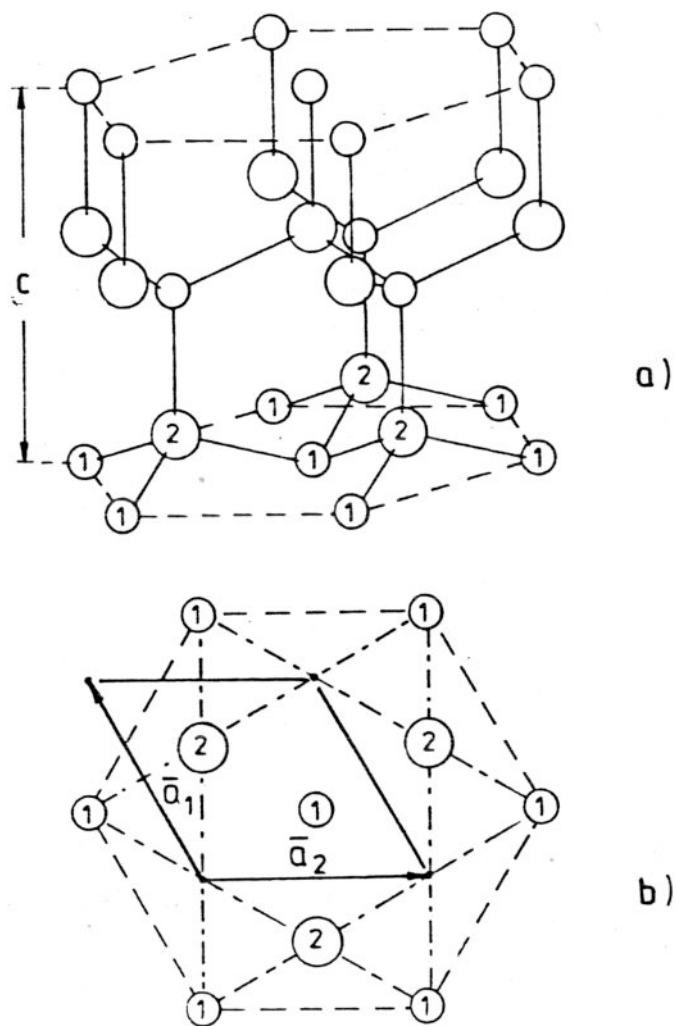
2.1 Selenek kadmu

Selenek kadmu posiada sieć krystalograficzną typu wurcytu (grupa przestrzenna C_{6v}^4 - rys 2.1). Dane doświadczalne i obliczenia numeryczne [14-16] pokazują, że zarówno minimum pasma przewodnictwa jak i maksimum pasma walencyjnego znajdują się w punkcie Γ . Pasma przewodnictwa zbudowane jest z funkcji typu s kadmu i w środku strefy Brillouina odpowiada mu reprezentacja Γ_7 . Pasma to jest dwukrotnie zdegenerowane ze względu na spin elektronu:

$$u_{1/2, \pm 1/2}(\vec{r}) = s \uparrow, \downarrow$$

gdzie strzałkami oznaczony jest rzut spinu elektronu.

Pasma walencyjne jest zbudowane z funkcji typu p selenu i odpowiadają mu trzy, dwukrotnie zdegenerowane, blisko siebie położone pasma określane w literaturze jako A, B i C. Pasmom tym odpowiadają w punkcie Γ reprezentacje Γ_9 , Γ_7 i Γ_7 . Strukturę energetyczną tych pasm oblicza się uwzględniając jednocześnie wpływ zaburzeń pochodzących od "oddziaływania spin-orbita" i "pola krystalicznego". Drugie z wymienionych zaburzeń opisuje obniżenie symetrii potencjału krystalicznego przy przejściu od kryształów o kubicznej strukturze krystalograficznej do kryształów o strukturze typu wurcytu. Hamiltonian zaburzenia w postaci macierzowej zapisuje się zazwyczaj w następujących funkcjach bazy:



rys.2.1 Struktura krystalograficzna CdSe (wurtzyt), 1-jony kadmu
2- jony selenu, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ stałe komórki elementarnej

$$X_+\uparrow, X_+\downarrow, X_-\uparrow, X_-\downarrow, Z\uparrow, Z\downarrow \quad (2.2)$$

gdzie $X_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(X \pm iY)$, funkcje X , Y i Z transformują się jak funkcje atomowe p_x , p_y i p_z pod wpływem operacji symetrii kryształu, a oś Z skierowana jest wzdłuż kierunku osi szóstego rzędu- $\bar{Z} \parallel \bar{C}_6$. Przy braku naprężeń osiowych hamiltonian w punkcie Γ redukuje się do dwóch identycznych macierzy trójwymiarowych:

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 - \Delta_2 & \sqrt{2}\Delta_3 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} X_+\uparrow ; X_-\downarrow \\ X_+\downarrow ; X_-\uparrow \\ Z\uparrow ; Z\downarrow \end{matrix} \quad (2.3)$$

Z prawej strony macierzy zaznaczone są oba zbiory funkcji bazy, w których jest ona obliczana. Diagonalizując powyższą macierz otrzymuje się położenia maksimum trzech najwyższych pasm walencyjnych:

$$\begin{aligned} E_A &= \Delta_1 + \Delta_2 \\ E_{B,C} &= (\Delta_1 - \Delta_2)/2 \pm \sqrt{(\Delta_1 - \Delta_2)^2/4 + 2\Delta_3^2} \end{aligned} \quad (2.4)$$

i odpowiadające im funkcje falowe:

$$\begin{aligned} \text{A: } u_{3/2, +3/2}(\bar{r}) &= X_+\uparrow \\ u_{3/2, -3/2}(\bar{r}) &= X_-\downarrow \\ \text{B: } u_{3/2, +1/2}(\bar{r}) &= +\sqrt{1-b^2} X_+\downarrow + bZ\uparrow \\ u_{3/2, -1/2}(\bar{r}) &= -\sqrt{1-b^2} X_-\uparrow + bZ\downarrow \\ \text{C: } u_{1/2, +1/2}(\bar{r}) &= bX_+\downarrow - \sqrt{1-b^2} Z\uparrow \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$u_{1/2, -1/2}(\vec{r}) = b X_{-1} + \sqrt{1-b^2} Z_{-1}$$

gdzie

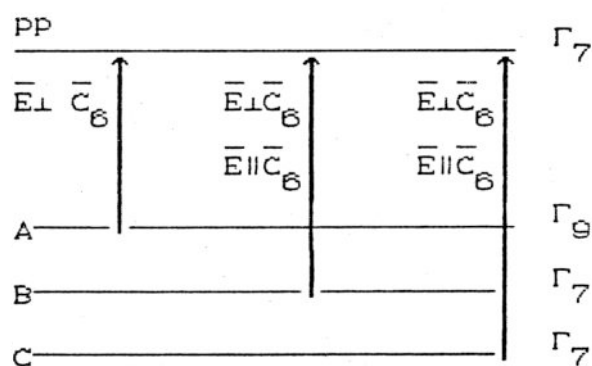
$$b^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{(\Delta_1 - \Delta_2)}{\sqrt{(\Delta_1 - \Delta_2)^2/4 + 2\Delta_3^2}} \right] \quad (2.6)$$

Parametry Δ_1 , Δ_2 , i Δ_3 wyznacza się na podstawie eksperymentu [15]. Ze wzorów opisujących funkcje falowe wynikają polaryzacyjne reguły wyboru dla przejść optycznych w kryształach typu wurcytu (rys. 2.2). Reguły te różnią się głównie tym od polaryzacyjnych reguł wyboru dla przejść optycznych w kryształach kubicznych, że przejścia z maksimum najwyższego pasma walencyjnego A do minimum pasma przewodnictwa dozwolone są jedynie w polaryzacji $\vec{E} \parallel \vec{C}_6$ ($\vec{E}$ - wektor natężenia pola elektrycznego).

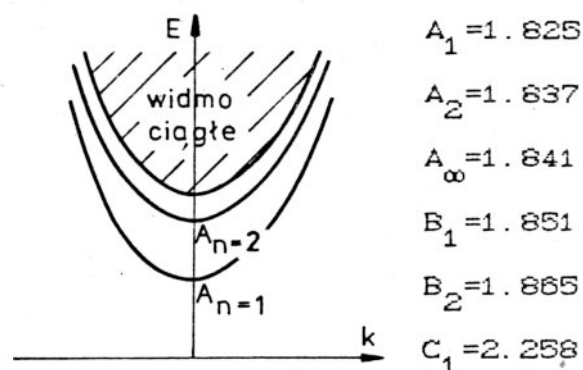
Badania optyczne CdSe wykazują istnienie w tym związku stanów ekscytonowych [14]. Problem ten jest dobrze znany w fizyce półprzewodników [16]. Rozwiązuje się go w ramach przybliżenia masy efektywnej otrzymując wodoropodobny układ poziomów energetycznych ekscytonu:

$$E_n = - \frac{m^*}{\epsilon^2} R_y \frac{1}{n^2} \quad (2.6)$$

gdzie $1/m^* = 1/m_e + 1/m_d$ jest masą zredukowaną układu elektron-dziura, ϵ przenikalnością dielektryczną ośrodka, a R_y stałą Rydberga. Energie E_n liczone są względem minimum odległości pasma przewodnictwa i walencyjnego. Układ poziomów ekscytonowych



Rys. 2.2 Reguły polaryzacyjne dla przejść optycznych w CdSe



Rys. 2.3 Układ poziomów ekscytonowych w CdSe.

i wartości energii dla kilku z nich zostały przedstawione na rys. 2.3. Z reguł polaryzacyjnych dla przejść optycznych wynika pewna bardzo ważna własność luminescencji CdSe z poziomów bliskich podstawowej krawędzi absorpcji. Otóż, ponieważ w widmach luminescencji w tym obszarze widoczne są jedynie przejścia rekombinacyjne wewnątrz kompleksów ekscytonowych o symetrii funkcji falowej dziury zgodnej z symetrią pasma A, to jest ona spolaryzowana liniowo ($\vec{E} \perp \vec{C}$). Przejścia wewnątrz kompleksów o symetrii funkcji falowej dziury zgodnej z symetrią pasm B,C są niewidoczne, gdyż energia tych przejść jest większa od energii ekscytanu swobodnego i kwanty tych przejść są pochłaniane ze względu na bardzo duży współczynnik absorpcji podstawowej ($\alpha \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ [17]). Parametry struktury pasmowej i niektóre dane materiałowe CdSe zostały zestawione w tabeli 2.1.

Tabela 2.1

E_g [eV]	masa efektywna			Δ_1 [meV]	Δ_2 [meV]	Δ_3 [meV]	ϵ
	elektronu	dziury					
		$\perp$	$\parallel$				
1.821	0.13	0.5	>1	68.8	138	157	9.4

2.2 Selenek kadmu z manganem

Kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ odznaczają się dobrą stechiometrią i posiadają w zakresie składów $0 \leq x \leq 0.5$ sieć krystalograficzną typu wurcytu [18]. Materiały o zawartości molowej manganu $x > 0.5$ mają wytrącenia czystego CdSe i MnSe . Stałe sieciowe zmieniają się liniowo ze składem i wynoszą [18]:

$$\begin{aligned} a(x) &= [(4.298 \pm 0.001) - 0.124x] \text{ \AA} \\ c(x) &= [(7.016 \pm 0.003) - 0.193x] \text{ \AA} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Z pomiarów optycznych wykonanych przez różnych autorów wynika, że przerwa energetyczna w tych materiałach znajduje się w punkcie Γ i zmienia się liniowo ze składem [19-24]. W temperaturze 2K energia ekscytonu A wynosi [22]:

$$E_A = [(1.821 \pm 0.02) + (1.54x \pm 0.02)] \text{ eV} \quad (2.8)$$

W zakresie składów $0 \leq x \leq 0.2$ materiał jest paramagnetyczny. Dla składów $0.2 \leq x \leq 0.5$ obserwuje się w niskich temperaturach przejścia do fazy szkła spinowego [25,26].

Oddziaływanie nośników prądu ze zlokalizowanymi spinami jonów magnetycznych jest dobrze znane z badań fizycznych półprzewodników magnetycznych [27]. Nosi ono nazwę oddziaływania wymiennego. W półprzewodnikach półmagnetycznych postuluje się je w postaci Heisenberga [28-30]:

$$\hat{H}^{vy} = - \sum_j \hat{J}(\vec{R}_j - \vec{r}) \hat{S}_j \hat{\sigma} \quad (2.9)$$

gdzie $\hat{J}(\vec{R}_j - \vec{r})$ - operator wymiany j -tego jonu magnetycznego działający na przestrzenną część funkcji falowej

$\hat{S}_j$ -operator spinu j-tego jonu magnetycznego

$\hat{\sigma}$ -operator spinu nośnika

Przy rozpatrywaniu wpływu powyższego oddziaływania na nośniki pasmowe prądu, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, stosuje się zazwyczaj przybliżenie średniego pola. W związkach o kubicznej strukturze krystalograficznej dla nośników o niedużym pseudopędzie ($k \approx 0$) ma ono wówczas postać [30]:

$$\hat{H}_{pp}^{vy} = -\alpha N_O \times \langle \hat{S}^z \rangle \hat{\sigma}_e^z \quad (2.10a)$$

dla pasma przewodnictwa i

$$\hat{H}_{pv}^{vy} = -\beta N_O \times \langle \hat{S}^z \rangle \hat{\sigma}_d^z \quad (2.10b)$$

dla pasma walencyjnego, gdzie

$\alpha = \langle S | \hat{J} | S \rangle$ jest całką wymiany dla pasma przewodnictwa,

$\beta = \langle X | \hat{J} | X \rangle$ jest całką wymiany dla pasma walencyjnego

$\hat{\sigma}_e^z, \hat{\sigma}_d^z$ są operatorami rzutu spinu elektronu i dziury na kierunek wypadkowej magnetyzacji,

N_O jest ilością komórek elementarnych w jednostce objętości

$\langle \hat{S}^z \rangle$ jest operatorem średniej termodynamicznej rzutu spinu jonu magnetycznego na kierunek wypadkowej magnetyzacji.

W selenku kadmu z manganem ze względu na istnienie wyróżnionego kierunku całka wymiany dla pasma walencyjnego może wykazywać pewną anizotropię i dlatego też najogólniej należy ją opisywać przez dwie stałe:

$$\beta_x = \langle X | \hat{J} | X \rangle = \langle Y | \hat{J} | Y \rangle, \quad \beta_z \langle Z | \hat{J} | Z \rangle \quad (2.10c)$$

Z postaci hamiltonianu wymiany wynika, że zarówno pasmo

przewodnictwa jak i wszystkie trzy pasma walencyjne rozszczepiają się w polu magnetycznym na dwie składowe. Przykładając pole magnetyczne wzdłuż osi szóstego rzędu $\bar{B} \parallel \bar{C}_6$ otrzymuje się następujące rozszczepienia:

$$E_{1/2, \pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} \alpha N_0 \times \langle S \rangle \quad (2.11a)$$

dla pasma przewodnictwa i

$$A: E_{3/2, \pm 3/2} = \pm \frac{1}{2} \beta_z N_0 \times \langle S^z \rangle$$

$$B: E_{3/2, \pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} [\beta_z b^2 - \beta_x (1 - b^2)] N_0 \times \langle S^z \rangle \quad (2.11b)$$

$$C: E_{1/2, \pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} [\beta_z (1 - b^2) - \beta_x b^2] N_0 \times \langle S^z \rangle$$

dla pasma walencyjnego

Istnieje wiele prac podających wartości całek wymiany dla $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [4,8,19-21,24,31,32]. Całkę wymiany dla pasma przewodnictwa wyznacza się zazwyczaj wykonując na tych samych materiałach pomiary magnetyzacji i rozproszenia ramanowskiego z obroceniem spinu elektronu na donorze (ang. Spin Flip Raman Scattering) w funkcji pola magnetycznego. Ponieważ stan podstawowy elektronów na podpowłoce 3d, paramagnetycznych jonów manganu, ma zerową orbitalną liczbę kwantową ($L=0$), to magnetyzacja systemu jonów magnetycznych jest wprostproporcjonalna do średniej termodynamicznej rzutu spinu jonów manganu na kierunek pola magnetycznego. Mając zatem z pomiaru magnetyzacji wartość $\langle S^z \rangle$, a z pomiaru SFRS wielkość rozszczepienia stanów donora, można na podstawie równania (2.11a) wyznaczyć całkę wymiany dla pasma przewodnictwa. Wartości całki wymiany dla pasma przewodnictwa podawane przez

różnych autorów wykazują niewielkie różnice w stosunku do wartości podanej po raz pierwszy przez M. Nawrockiego et al [4]:

$$N_{\alpha} = 260 \text{ meV} \quad (2.12)$$

Należy zaznaczyć, że błąd wyznaczenia wartości powyższej całki wynikający z nieuwzględnienia w tej pracy porządkowania spinów jonów magnetycznych przez pole wymienne elektronu jest mały ze względu na duży promień lokalizacji elektronu na stanie donorowym. Problem ten został dokładnie przedyskutowany w pracy T. Dietla i J. Spałka [8].

Określenie w podobny sposób całki wymiany dla pasma walencyjnego jest niemożliwe, gdyż dotychczasowe próby przeprowadzenia pomiarów rozproszenia ramanowskiego z obrotem spinu nośnika na stanie akceptorowym kończyły się niepowodzeniem [33]. Jest to najprawdopodobniej związane ze znacznymi różnicami energii poszczególnych akceptorów, które powodują znaczne rozmycie widm rozproszeń ramanowskich. Różnice te mogą być spowodowane przez lokalną zmianę szerokości przerwy energetycznej (materiał stopowy) jak również lokalne naprężenia osiowe, będące wynikiem różnicy stałych sieciowych CdSe i MnSe, jak również potencjałów jonowych Cd i Mn. Zatem całkę wymiany dla pasma walencyjnego należy wyznaczyć z innego eksperymentu. Zazwyczaj w tym celu wykonuje się pomiary magnetoodbicia [21,23, 31,32] lub magnetoabsorpcji [19,20,24], łącznie z pomiarem magnetyzacji. Mając z pomiarów magnetoptycznych wartości rozszczepień ekscytonowych, a z pomiarów magnetyzacji średnią termodynamiczną rzutu spinu jonów manganu $\langle S^z \rangle$, można

korzystając ze znajomości całki wymiany dla pasma przewodnictwa, wyznaczyć na podstawie wzorów (2.11) całkę wymiany dla pasma walencyjnego. Ponieważ, wartości rozszczepień ekscytonowych otrzymuje się z pomiarów magnetoodbicia na podstawie interpretacji otrzymanych widm, które są zazwyczaj rozmyte, wydaje się, że określenie całki wymiany na podstawie pomiarów magnetotransmisji, które bezpośrednio dają wielkości rozszczepień jest dużo dokładniejsze. Dlatego w poniższej pracy będą używane dane pochodzące z pracy M.Arciszewskiej i M.Nawrockiego [24], w której były wykonane pomiary na ultracienkich próbkach, umożliwiającymi pomiary rozszczepień energetycznych ekscytonów A i B, jak również określenia położenia najniższej energetycznej składowej ekscytonu C. W pracy tej autorzy zmierzili pewną (niedużą) anizotropię całki wymiany dla pasma walencyjnego:

$$N_{O\beta_x} = -1237.8 \text{ meV}$$

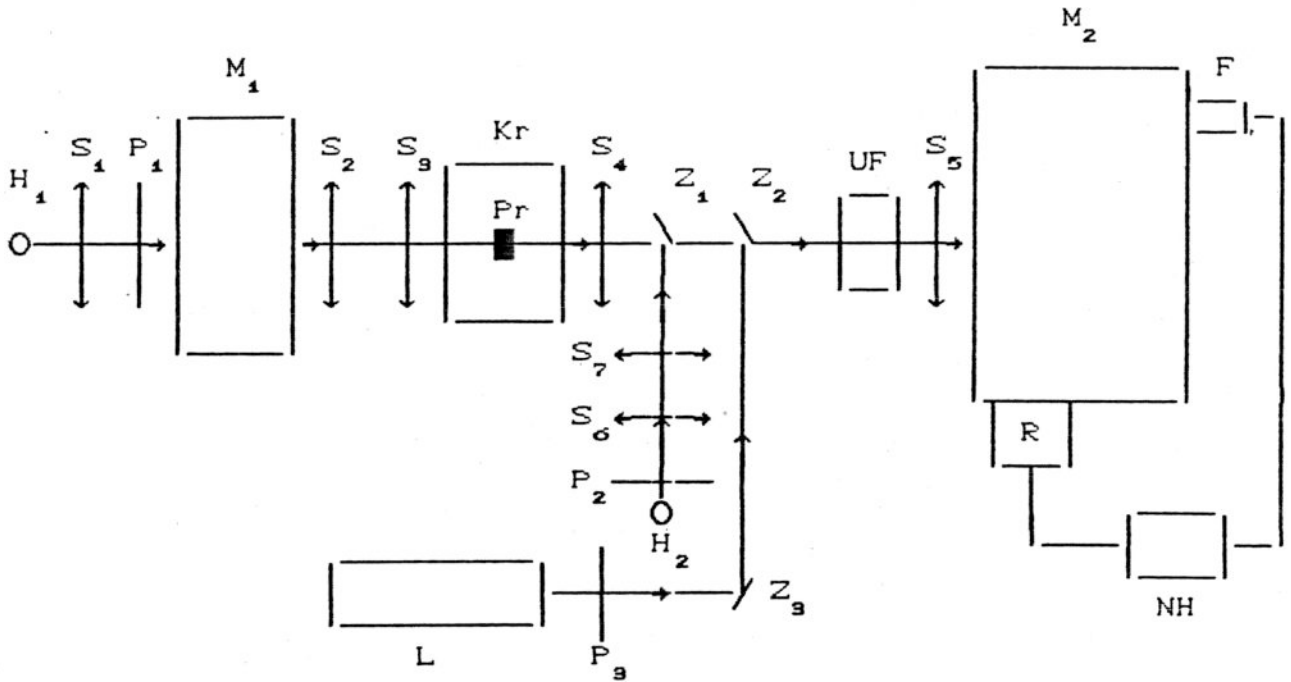
$$N_{O\beta_z} = -1301.4 \text{ meV} \quad (2.13)$$

Jak zatem widać z rów. 2.12 i 2.13 oddziaływanie elektronów z jonami manganu jest typu ferromagnetycznego, a oddziaływanie dziur z jonami manganu jest typu antyferromagnetycznego, przy czym to ostatnie jest ponad pięć razy większe co do bezwzględnej wartości.

3. Metody eksperymentalne

3.1 Układ pomiarowy

Eksperymentalna część niniejszej pracy została przeprowadzona w układzie optycznym umożliwiającym pomiary luminescencji, transmisji i odbicia w obszarze od bliskiej podczerwieni do bliskiego nadfioletu. Schemat układu jest przedstawiony na rys.3.1. Badane kryształy były umieszczane w kriostacie helowym z magnesem nadprzewodzącym umożliwiającym, pomiary w zakresie temperatur od 2 do 300K i pola magnetycznego do 5T. W temperaturze poniżej 4.2K próbki były chłodzone ciekłym helem, a powyżej helem gazowym. Jako źródło światła w pomiarach transmisji był używany oświetlacz halogenowy wysokiej jasności, którego potrzebna część widma była wybierana poprzez przepuszczenie światła przez monochromator SPM-2. Przy całkowicie rozwartej szczelinie wejściowej, lekko rozwartej szczelinie wyjściowej i użyciu pryzmatu kwarcowego, możliwe było otrzymanie na wyjściu z monochromatora dość płaskiego widma świetlnego o szerokości niezbędnej do przeprowadzenia eksperymentu. Monochromator ten spełniał zatem rolę filtru wstępnego. Ograniczenie szerokości widmowej światła pobudzającego było niezmiernie istotne z dwóch powodów. Po pierwsze: odcięcie krótkofalowej części widma, silnie pochłanianej przez kryształ, ograniczało grzanie próbki, które ze względu na fakt, że próbki były bardzo cienkie (patrz tekst poniżej) zmniejszałoby istotnie dokładność



Rys. 3.1 Schemat układu pomiarowego

H_1 - oświetlacz halogenowy wysokiej jasności

H_2 - oświetlacz halogenowy

S_1 - S_7 - soczewki skupiające

P_1 + P_2 - modulatory światła

Z_1 + Z_3 - zwierciadła odbijające

M_1 - monochromator typu SPM-2, firmy Karl Zeiss Jena

M_2 - monochromator typu GDM-1000, firmy Karl Zeiss Jena

Kr - kriostat helowy z magnesem nadprzewodzącym, firmy

Oxford Instruments

Pr - próbka badanego materiału

L - laser argonowy typu LNA-1, firmy Karl Zeiss Jena

UF - układ filtrów polaryzacyjnych

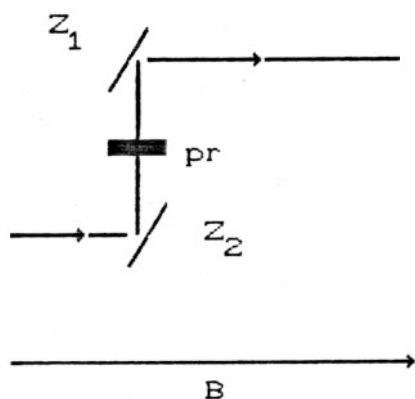
NH - nanowoltomierz homodynowy firmy Ithaco Dynatrac

F - fotopowielacz typu RCA-636 lub Hamamatsu R-666

R - pisak połączony z monochromatorem

pomiaru temperatury. Po drugie: odcięcie części widma o energii większej od energii ekscytonu A ograniczało pobudzanie luminescencji, które w znaczny sposób zafałszowałoby widmo transmisji. Po wyjściu z monochromatora SPM-2 światło było skupiane na próbce, przechodziło następnie przez układ filtrów polaryzacyjnych i było skupiane na szczelinie monochromatora GDM-1000, który służył jako analizator badanego widma. Do pomiarów odbicia używano lampy halogenowej. Ze względu na fakt, że pomiary te były wykonywane na grubych próbkach, ograniczenie szerokości widmowej światła pobudzającego nie było konieczne. Luminescencja była pobudzana jedną z linii lasera argonowego (zazwyczaj o długości $\lambda=488\text{nm}$). Analiza widm luminescencji i odbicia była analogiczna jak w przypadku transmisji. W celu pozbycia się błędów przy analizie polaryzacji liniowej badanych widm spektralnych, spowodowanych silną polaryzacją liniową światła w układzie monochromatora GDM-1000, w trakcie wykonywania pomiarów, w których analizowana była polaryzacja liniowa światła (pomiary w funkcji temperatury i pola magnetycznego w konfiguracji Voigta), przed jego szczeliną wejściową umieszczana była ćwierćfalowa płytka opóźniająca, która zmieniała polaryzację światła z liniowej na kołową. Jako detektory światła były używane, w zależności od długości fal badanych widm, dwa bardzo czułe fotopowielacze: RCA 636 i Hamamatsu R-666 (z katodą z arsenku galu) o bardzo płaskich charakterystykach widmowych. Pomiary były wykonywane techniką homodynową (detekcji fazowej). Światło pobudzające było modulowane, i częstość modulacji była podawana na wzmacniacz homodynowy, który mierzy sygnał z fotopowielacza o częstości i fazie

zgodnej z sygnałem modulatora. Pozwala to na znaczne obniżenie poziomu szumu pochodzącego od światła rozproszonego. Przy analizie światła spolaryzowanego kołowo (pomiar w funkcji pola magnetycznego, w konfiguracji Faradaya) były używane romby Fresnela, które ze względu na fakt, że polaryzacja światła następuje w nich poprzez odbicie są przydatne w znacznie szerszym zakresie widmowym niż ćwierćfalowe płytki opóźniające. Należy tu zaznaczyć, że układ kriostatu z cewką nadprzewodzącą jest tak skonstruowany, że standardowo wykonuje się w nim jedynie pomiary w konfiguracji Faradaya (jest tylko jedna para okienek, których oś jest równoległa do pola magnetycznego). Pomiary w konfiguracji Voigta wymagają wykonania specjalnej "przystawki", zmieniającej kierunek wiązki świetlnej w przestrzeni kriostatu, w której znajduje się badana próbka. "Przystawka" ta jest przedstawiona na rys. 3.2.



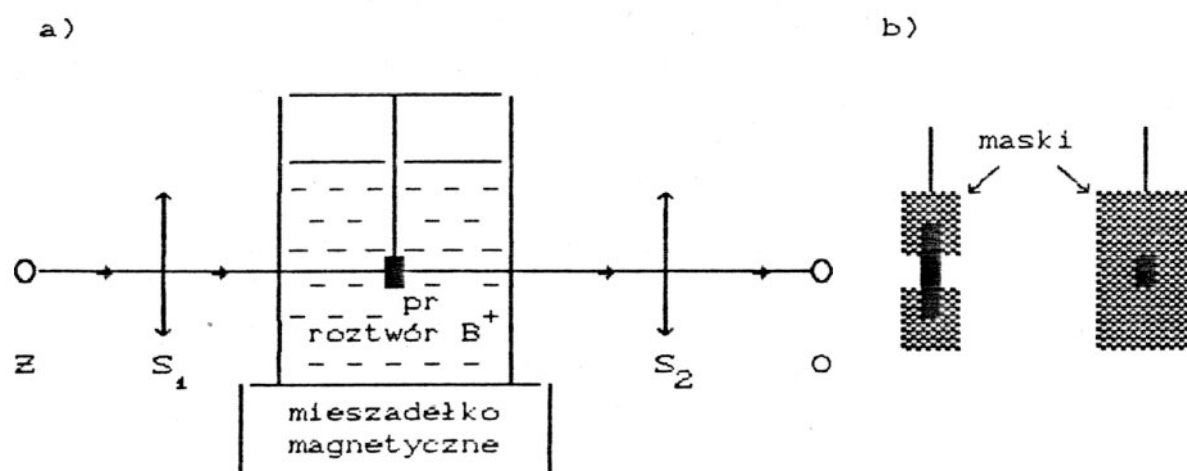
Rys. 3.2 "Przystawka do konfiguracji Voigta",

Z_1, Z_2 - zwierciadła odbijające, pr - badana próbka

3.2 Przygotowanie materiału do badań

W celu określenia energii wiązania badanych kompleksów, oprócz pomiarów luminescencji, niezbędne jest wykonanie również pomiarów pozwalających określić energie stanów zdelokalizowanych. Pomiar widma odbicia jest pomiarem, który nastrocza najmniej kłopotów eksperymentalnych. Jednakże widma te, w kryształach mieszanych, są zazwyczaj silnie rozmyte (szczególnie dla wysokich składów) i przez to dokładność określenia energii stanów zdelokalizowanych jest mała, a często rozmycie jest tak duże, że widma takie są w ogóle nieinterpretowalne. Z tym ostatnim przypadkiem ma się właśnie do czynienia dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ o składach $x > 0.05$. Dlatego też, w niniejszej pracy zdecydowano się na pomiary widma transmisji. Ze względu na bardzo duży współczynnik absorpcji w obszarze podstawowej krawędzi absorpcji ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [17]) konieczne było wykonanie bardzo cienkich próbek. Wykonane one zostały metodą trawienia chemicznego, zastosowaną po raz pierwszy w badaniach półprzewodników półmagnetycznych przez A. Twardowskiego [34]. Monokryształy badanych materiałów były najpierw cięte na płaskorównoległe płytki o grubości około 0.2 mm, a następnie trawione w jednoprocentowym roztworze bromu z metanolem. Metoda ta nie pozwala wprowadzić na otrzymanie próbek o dobrze określonym kształcie, ale możliwe jest uzyskanie na próbce bardzo cienkich miejsc, o grubości poniżej $1 \mu\text{m}$, umożliwiających pomiary transmisji w obszarze energetycznym powyżej krawędzi

absorpcji podstawowej, a stąd na określenia minimów transmisji, które bezpośrednio dają położenie energetyczne poziomów ekscytonowych. Ponieważ szybkość trawienia $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ w jednoprocentowym roztworze bromu w metanolu wynosi około $10\mu\text{m}/\text{min}$, a konieczne jest uzyskanie cienkich miejsc o grubości około $1\mu\text{m}$, w ostatniej fazie przygotowania próbek zmniejsza się stężenie roztworu do około 0.2% Schemat układu używanego do otrzymania cienkich próbek przedstawiony jest na rys.3.3.



Rys.3.3 Układ używany do otrzymywania cienkich próbek:

Z- żarówka podświetlająca, S_1 , S_2 - soczewki
pr- przygotowywana próbka, O- obserwator.

Próbka jest podświetlana i proces tworzenia się cienkiego miejsca jest obserwowany przez lupę. Detektorem jest oko obserwatora. Stałość roztworu w pobliżu próbki jest zapewniona przez zastosowanie mieszadełka magnetycznego. Próbka jest umieszczona w specjalnych maskach, które umożliwiają trawienie kryształu jedynie w środku. Użycie masek jest istotne, gdyż próbka po procesie trawienia jest gruba na brzegach, a zatem jest ona wytrzymała mechanicznie, co ułatwia jej zamocowanie

podczas wykonywania pomiarów. W momencie zaobserwowania tworzenia się cienkiego miejsca próbka jest bardzo szybko wyciągana z roztworu i płukana kilkakrotnie w metanolu. Przy przygotowaniu próbek o dużej zawartości manganu były one dodatkowo płukane w nasyconym roztworze wodnym siarczynu sodowego, co zapobiegało pokrywaniu się ich ciemnym nalotem, który uniemożliwiał pomiary.

Tak otrzymane próbki powodują jednak znaczne kłopoty eksperymentalne związane z ich małą pojemnością cieplną, a zatem koniecznością ograniczenia intensywności światła pobudzającego. Jak już zostało wspomniane, w celu ograniczenia mocy światła pobudzającego podczas wykonywania pomiarów transmisji wykorzystywano filtr wstępny (monochromator SPM-2), który ograniczał szerokość widma światła emitowanego przez żarówkę halogenową. W pomiarach luminescencji konieczne było ograniczenie mocy światła lasera. Zmniejsza to niestety stosunek sygnał-szum. W celu optymalnego wybrania mocy światła pobudzającego postępowano następująco: mierzono sygnał luminescencji przy pewnej niedużej mocy światła pobudzającego, a następnie zmniejszano ją dwukrotnie i ponownie wykonywano pomiar. Jeśli kształt i położenie energetyczne widma luminescencji były w obu przypadkach jednakowe uznawano, że próbka nie jest grzana. W przypadku przeciwnym procedurę powtarzano aż do skutku. Obszarem temperatur, w którym widma luminescencji są szczególnie czułe na moc światła pobudzającego są temperatury nieco wyższe od temperatury wrzenia helu, gdyż próbki są wtedy chłodzone helem gazowym, a kT jest nadal małe (w obszarze temperatur $T \leq 4.2$ próbki są chłodzone ciekłym helem, a dla temperatur dużo większych jest

duże kT). Jest to akurat obszar, w którym badane widma wykazują największe zmiany i dlatego też pomiary w tym zakresie należy wykonywać z niezwykłą ostrożnością. W celu bardzo dokładnego określenia temperatury w tym obszarze, używano opornika Allana-Bradleya, którego opór zmienia się bardzo silnie (o kilka rzędów) właśnie w tym obszarze, co umożliwia pomiary z dokładnością lepszą niż 0.1 K.

Pomiary luminescencji i transmisji (lub odbicia) były wykonywane na przemian w jednej serii pomiarów, tzn. przy ustalonych warunkach zewnętrznych (temperatura, pole magnetyczne) wykonywany był najpierw jeden, a następnie drugi pomiar i dopiero wówczas zmieniano warunki zewnętrzne.

4. Wyniki pomiarów

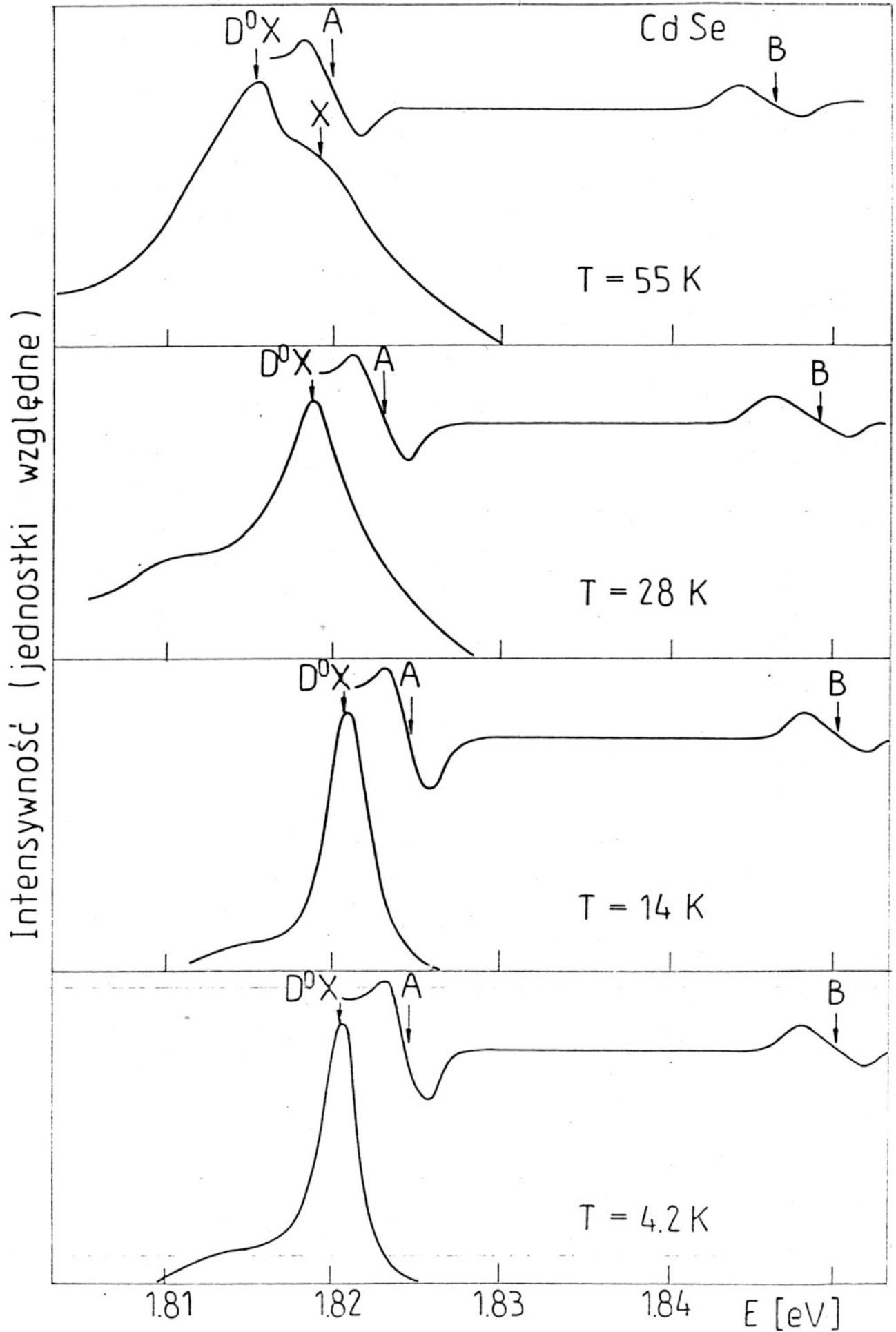
Kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ badane w niniejszej pracy pochodziły z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Były one otrzymywane zmodyfikowaną metodą Bridgmana, pozwalającą na uzyskanie dość dużych monokryształów (rzędu kilku cm^3) o dobrej jakości. Pomiarów transportowe [35] wykazują, że są to materiały typu n. W niniejszej pracy badano fizyczne własności ekscytonów swobodnych i kompleksów ekscytonowych związanych na płytkich domieszkach, w materiałach o składach $x=0.$, 0.016, 0.041, 0.091, 0.224, 0.28. Wartości składów zostały wyznaczone na podstawie porównania wyników pomiarów wartości energii ekscytonu swobodnego A otrzymanych w niniejszej pracy z zależnością tej energii od składu podanej przez P. Wiśniewskiego i M. Nawrockiego [22] (rów. 2.8). Zostały przeprowadzone systematyczne pomiary luminescencji (wszystkie składy), odbicia ($x=0.$, 0.016) i transmisji ($x=0.041$, 0.091, 0.224, 0.28) w funkcji temperatury (2-60K) i pola magnetycznego (0-5T).

4.1 Pomiary luminescencji, transmisji i odbicia w funkcji temperatury

Kształty widm luminescencji i transmisji (lub odbicia) dla wszystkich badanych materiałów, w kilku wybranych temperaturach, przedstawione są na rys. 4.1-4.6. Po stronie niższej energetycznej przedstawione są widma luminescencji, a po stronie wyższej energetycznej widma odbicia lub transmisji. Wykresy wykonane są we względnych jednostkach intensywności. W celu łatwego porównania otrzymanych wyników, rysunki dla materiałów o wyższych składach ($x \geq 0.091$) zostały wykonane w dwa razy węższej skali energetycznej niż dla materiałów o niskich składach. Kryształy o składach $x=0.$, 0.016 były grubymi próbkami otrzymanymi poprzez odłupanie kawałka próbki od monokryształu. Tak otrzymane powierzchnie nie wpływają w sposób istotny na wyniki pomiarów jak to ma miejsce przy otrzymywaniu próbek poprzez cięcie i szlifowanie. Kryształy o składach $x \geq 0.091$ były cienkimi próbkami otrzymanymi w sposób opisany w poprzednim rozdziale. Wyróżniona oś kryształu (C_B) była równoległa do płaszczyzny próbki co umożliwiało analizę polaryzacji liniowej otrzymanych widm optycznych.

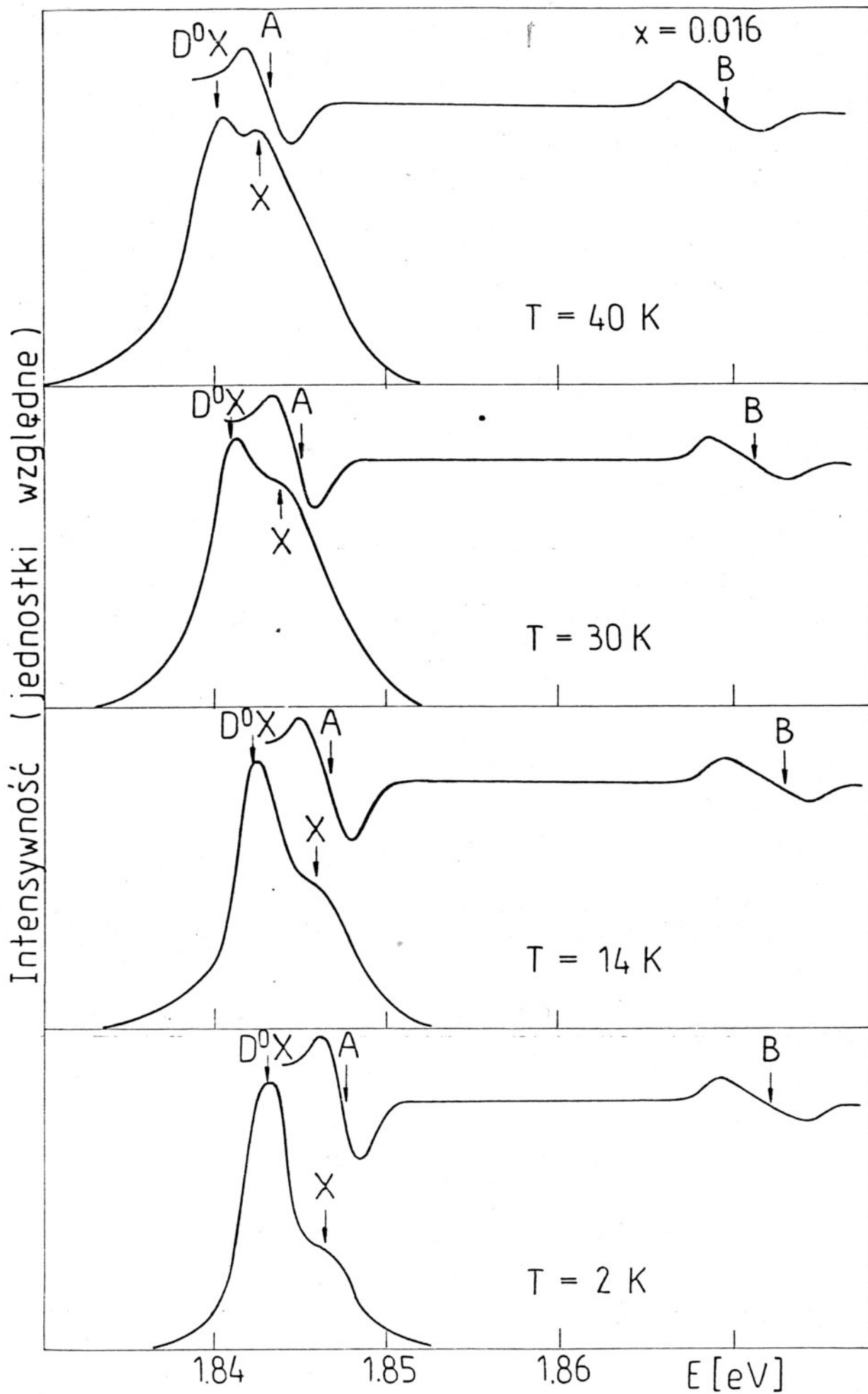
a) Widma optyczne kryształów o składach $x=0.0$, 0.016 , 0.041

Na rys. 4.1-4.3 przedstawione są wyniki pomiarów w materiałach o składach $x=0.$, 0.016 , 0.041 . Zarówno widma luminescencji jak i odbicia ($x \leq 0.016$) i transmisji ($x=0.041$)

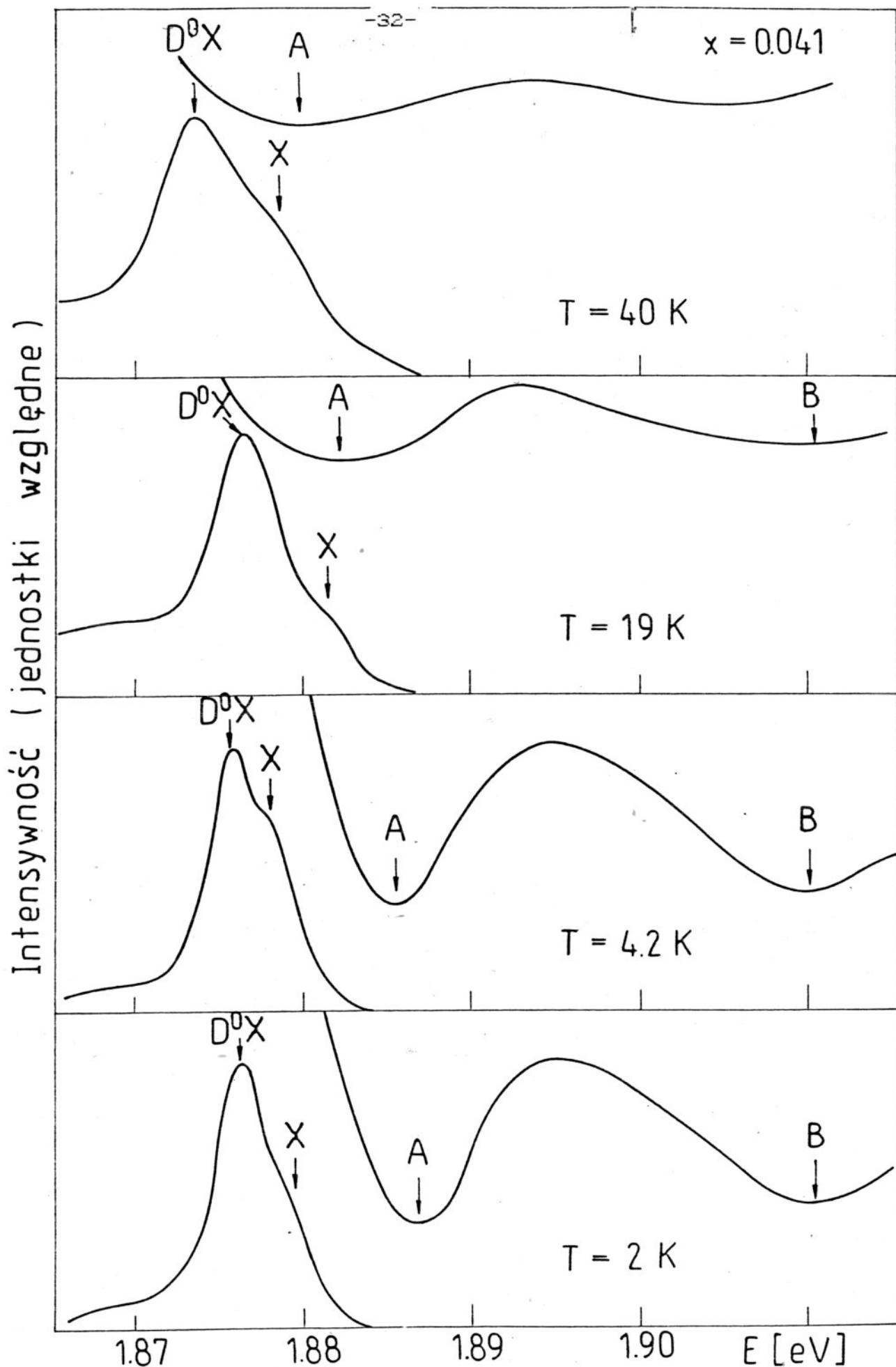


rys.4.1 Widma luminescencji (dolna krzywa) i odbicia (górna krzywa) CdSe w różnych temperaturach.

są spolaryzowane ($\bar{E}_1\bar{C}_6$) w obszarze poniżej energii ekscytonu swobodnego B, zgodnie z regułami przejść optycznych dla CdSe (patrz rys.2.1). W pomiarach transmisji i odbicia obserwuje się ekscytony A i B, a w pomiarach luminescencji dwie linie o dużej intensywności, a w pewnych temperaturach ich powtórzenie fononowe. Z porównania położenia energetycznego obu linii luminescencyjnych w kryształach CdSe z danymi literaturowymi [14] wynika, że są to linie rekombinacji promienistej: ekscytonu swobodnego- X i ekscytonu związanego na neutralnym donorze- D^0X . Ponieważ zachowanie się obu linii rekombinacji promienistej, w funkcji temperatury, w kryształach o składach $x=0.016$ i $x=0.041$ jest analogiczne jak w kryształach CdSe, tzn. intensywność luminescencji linii wyżejenergetycznej jest w niższych temperaturach mniejsza niż linii niżejenergetycznej, a w wysokich temperaturach jej intensywność jest większa założono, że są to również linie X i D^0X . Położenie energetyczne ekscytonów swobodnych A i B określa się dla kryształu o składzie $x=0.041$ jako minimum transmisji, a dla kryształów o składach $x=0.$ i $x=0.016$ na podstawie interpretacji pomiarów widm odbicia. Istnieje wiele różnych modeli teoretycznego opisu widm odbicia, w obszarze ekscytonu swobodnego [36,37]. Modele te podają różne wartości energii ekscytonu (zależy to od założenia kształtu współczynnika absorpcji), przy czym energia ta znajduje się zawsze pomiędzy energiami, dla których występuje maksimum i minimum współczynnika odbicia. W niniejszej pracy przyjęto, że energia ekscytonu swobodnego jest średnią arytmetyczną obu tych energii. Przy założeniu tym odległość energetyczna ekscytonu swobodnego od maksimum intensywności luminescencji linii D^0X



rys.4.2 Widma luminescencji (dolna krzywa) i odbicia (górna krzywa) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.016$) w różnych temperaturach.

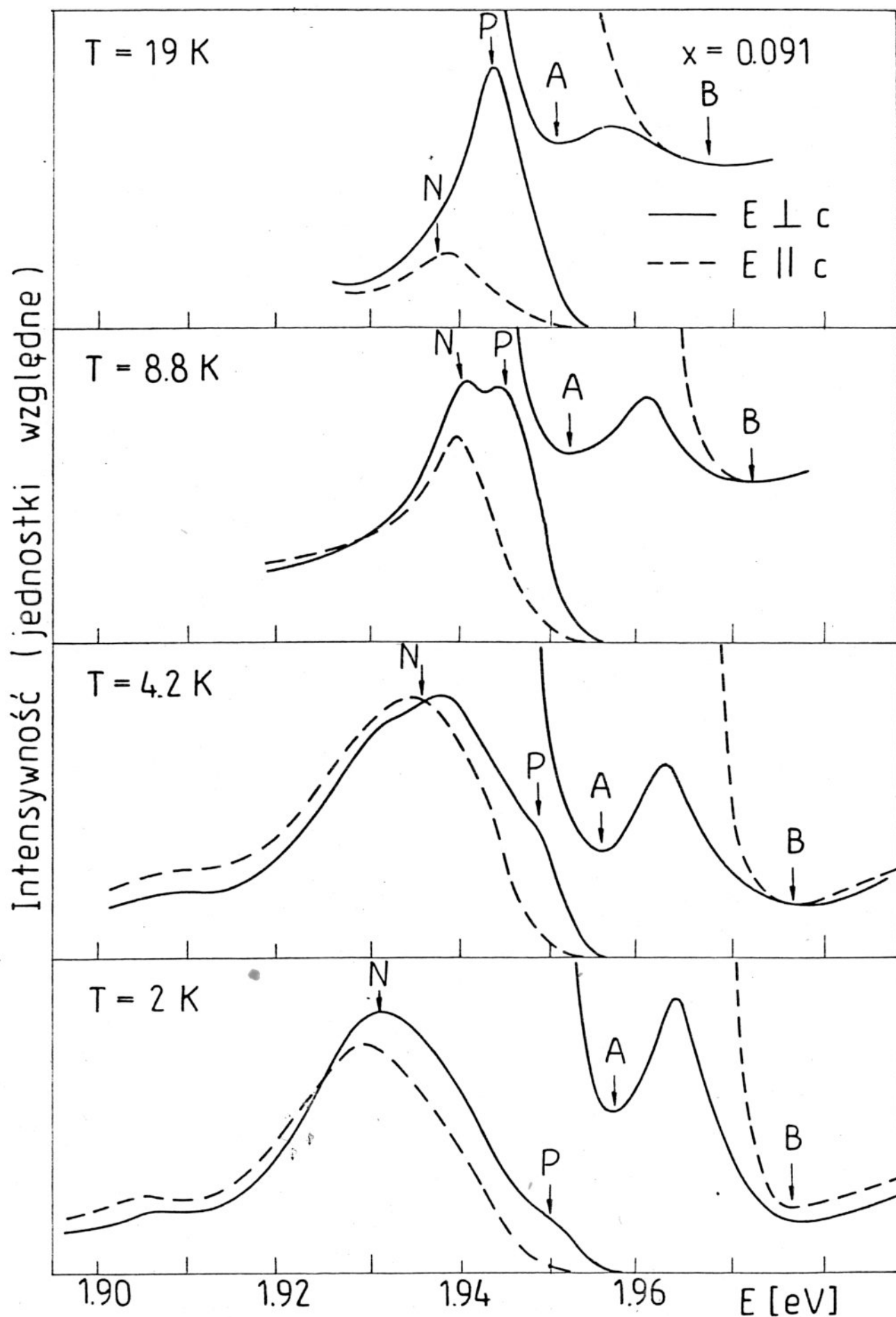


rys.4.3 Widma luminescencji (dolna krzywa) i absorpcji (górna krzywa) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.041$) w różnych temperaturach

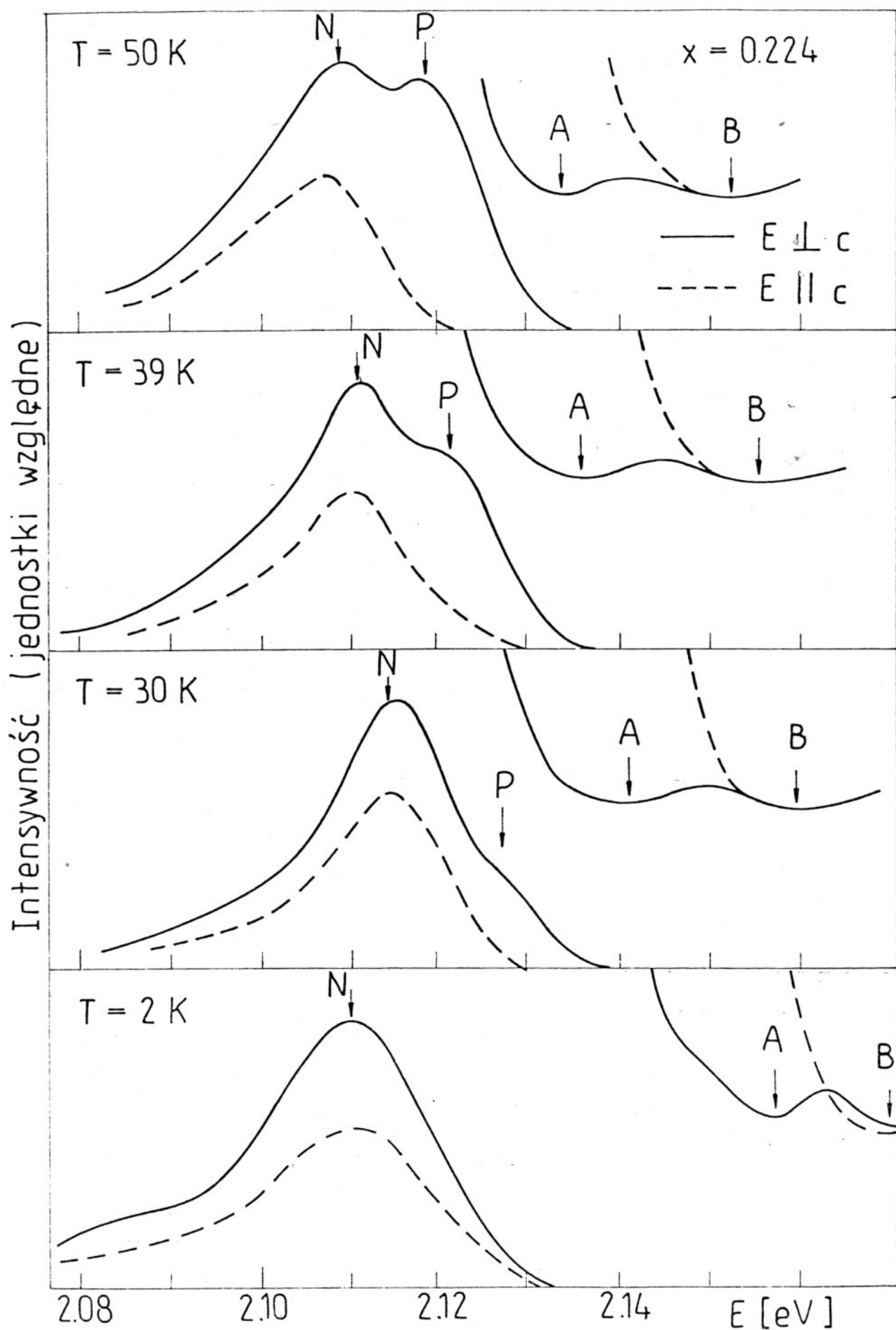
(energia wiązania ekscytynu do neutralnego donora), w CdSe, wynosi około 3meV, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Położenie energetyczne maksimum intensywności luminescencji ekscytynu swobodnego, w CdSe, jest przesunięte w stosunku do jego energii wyznaczonej z pomiarów odbicia, o około 0.5meV ze względu na reabsorpcję. Wielkość tego przesunięcia w kryształach o składach $x=0.016$ i $x=0.041$ jest znacznie większa i wzrasta z obniżeniem temperatury i wzrostem zawartości manganu.

b) Widma optyczne dla kryształów o składach $x=0.091$, 0.224

Na rys.4.4-4.5 przedstawione są wyniki pomiarów w materiałach o składach $x=0.091$ i 0.224 . W widmach transmisji tych kryształów widoczne są ekscytyny A i B, których polaryzacja jest taka sama jak w CdSe. W widmach luminescencji widoczne są podobnie jak dla niższych składów dwie intensywne linie. Dla pewnych temperatur można zaobserwować również ich powtórzenie fononowe. Linia wyżejenergetyczna jest w obu kryształach spolaryzowana ($\bar{E} \perp \bar{C}_6$) podobnie jak w kryształach o niższych składach, dlatego też określono ją jako P. Linia niżejenergetyczna jest natomiast niespolaryzowana, tzn. jest widoczna w polaryzacji zabronionej dla CdSe ($\bar{E} \parallel \bar{C}_6$), dlatego też określana jest tutaj jako N. Jak widać z porównania otrzymanych widm, z widmami dla niższych składów ($x \leq 0.041$), szerokość połówkowa luminescencji dla wyższych składów jest kilkakrotnie większa. Ponadto szerokość linii N w kryształach składzie $x=0.091$ rośnie gwałtownie z obniżaniem temperatury w zakresie od 10K do 2K. Intensywność linii N w tym kryształach



rys. 4.4 Widma luminescencji (dolne krzywe) i absorpcji (górne krzywe) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.091$) w różnych temperaturach



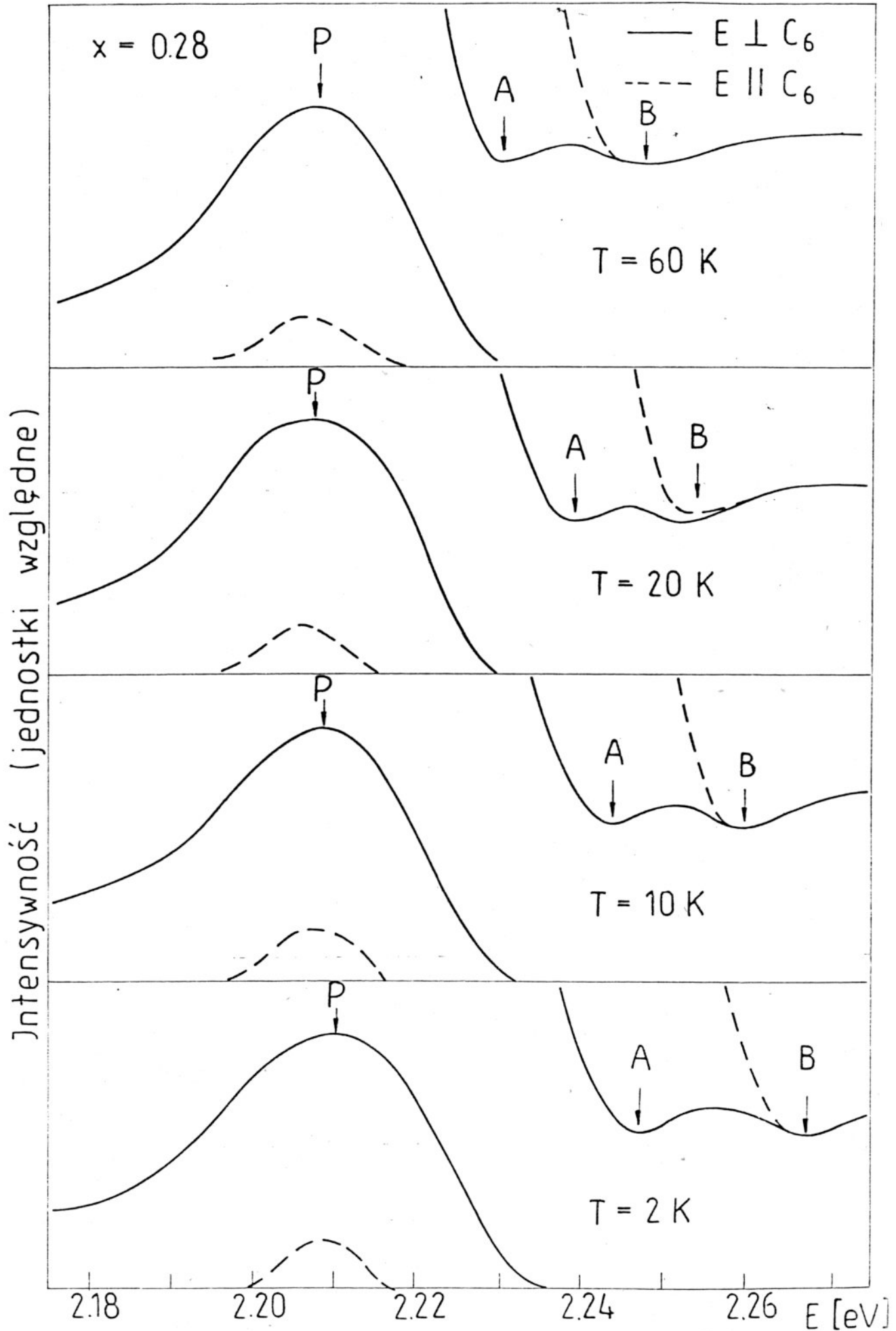
rys. 4.5 Widma luminescencji (dolne krzywe) i absorpcji (górne krzywe) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.224$) w różnych temperaturach

spada gwałtownie w temperaturach powyżej 10K i dla $T > 15K$ jej położenie energetyczne może być określone jedynie w polaryzacji $\bar{E}||\bar{C}$, w której niewidoczna jest linia P. W polaryzacji $\bar{E}_1\bar{C}$ ginie ona bowiem na zboczu tej ostatniej. Dla temperatur $T > 25K$ intensywność linii N w polaryzacji $\bar{E}||\bar{C}$ jest porównywalna z szumem i nie można określić jej położenia. Linia P jest w tym kryształcie widoczna w całym zakresie temperatur, przy czym w temperaturach najniższych $T < 5K$ widoczna jest ona na zboczu linii N. Linia N w kryształcie o składzie $x=0.224$ widoczna jest w całym zakresie temperatur. Linia P w tym kryształcie widoczna jest dopiero w temperaturach wyższych od 25K, najpierw jako zbocze linii N, a w temperaturach $T > 40K$ jej położenie może być określone dokładnie.

c) Widma optyczne kryształu o składzie $x=0.28$

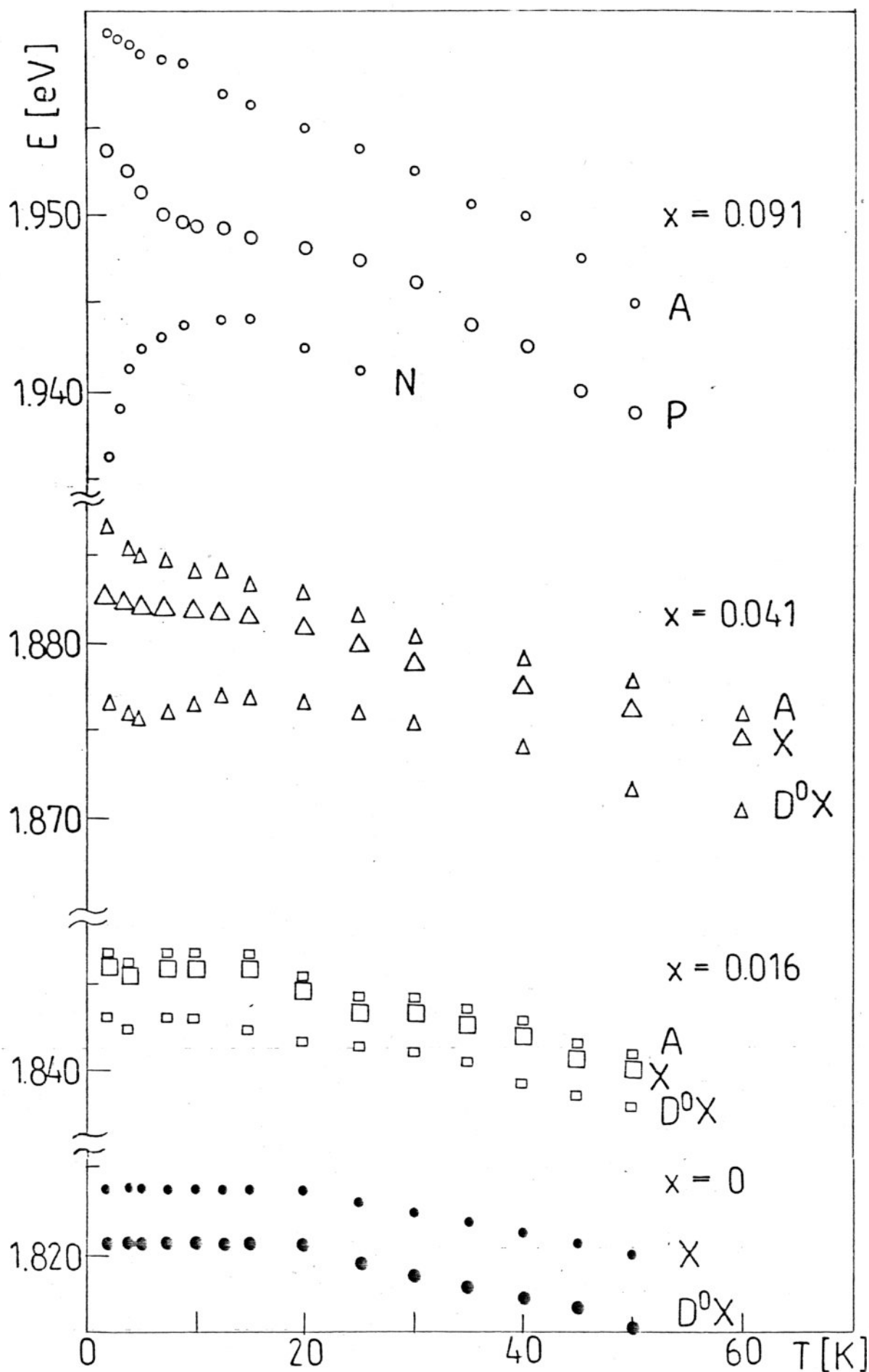
Na rys.4.6 przedstawione są wyniki pomiarów dla kryształu o składzie $x=0.28$. W transmisji widoczne są ekscytyny A i B, przy czym ich reguły polaryzacyjne są takie same jak dla CdSe. W luminescencji widoczna jest w całym zakresie temperatur jedna, bardzo szeroka, dość dobrze spolaryzowana linia, określana jako P.

Przeprowadzone pomiary pozwalają określić z bardzo dużą dokładnością położenia energetyczne ekscytonów swobodnych A i B, jak również położenia maksimów linii widocznych w luminescencji. Są one wykreślone w funkcji temperatury na rys.4.7 i 4.8. Dla jasności rysunków położenie energetyczne ekscytonu B nie zostało zaznaczone, gdyż odległość

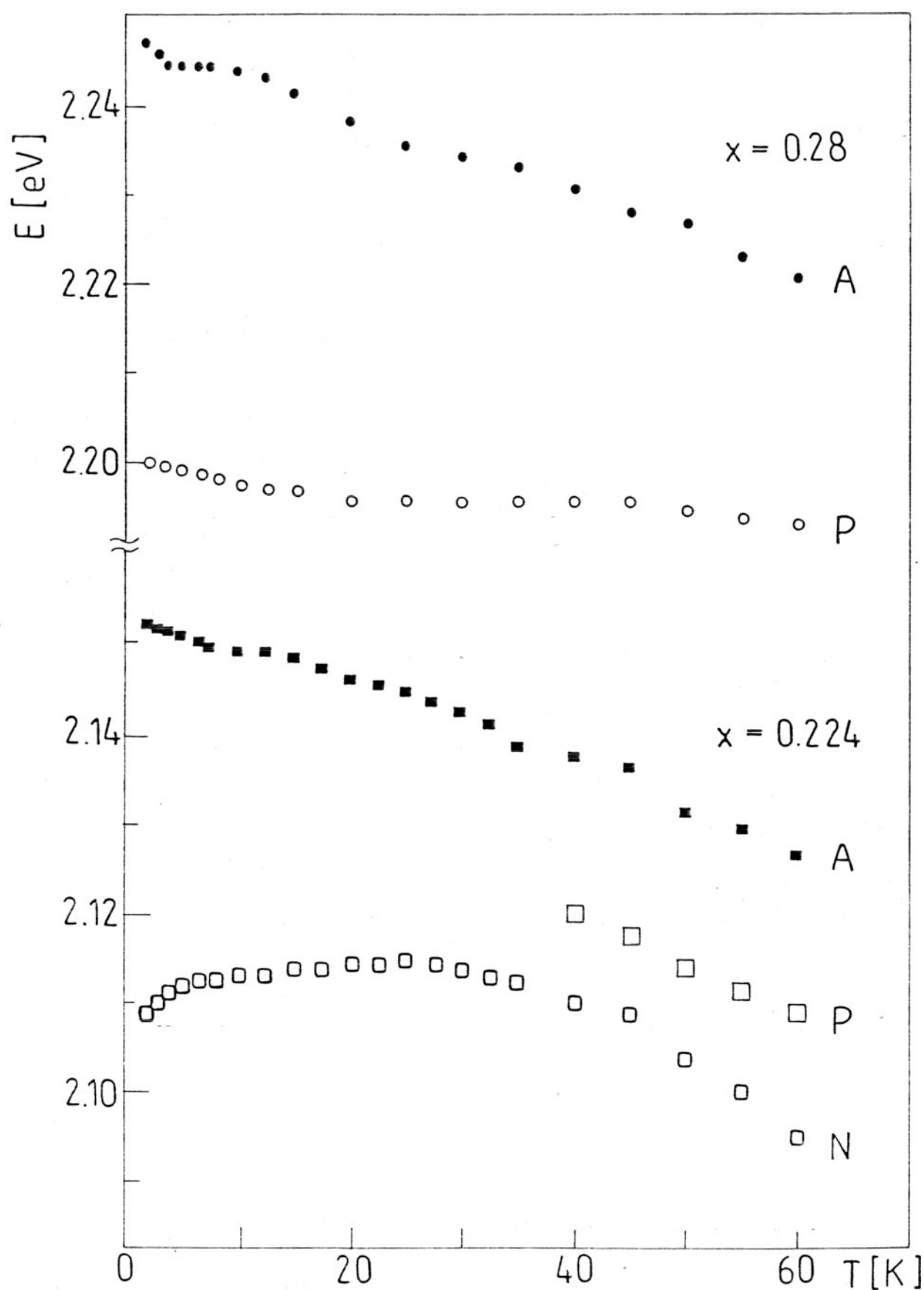


rys. 4.6 Widma luminescencji (dolne krzywe) i absorpcji (górne krzywe) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.28$) w różnych temperaturach

energetyczna ekscytonów A i B jest niezależna od temperatury i wykazuje nieduży spadek ze wzrostem zawartości manganu (25 meV dla $x=0$ i 22 meV dla $x=0.28$). Na rysunkach tych widać silny wzrost nachylenia krzywej $E_A(T)$ ze wzrostem zawartości manganu. Widać również, z porównania krzywych $E_A(T)$ dla: CdSe i $Cd_{1-x}Mn_xSe$, że płaski charakter zależności energii ekscytonu swobodnego A od temperatury w obszarze najniższych temperatur, w selenku kadmu, jest zastępowany w selenku kadmu z manganem zależnością liniową, co jest szczególnie widoczne w kryształach o składach $x=0.224$ i $x=0.28$.



rys. 4.7 Zależność położenia linii absorpcyjnej A i luminescencyjnych X, D⁰X, N i P od temperatury, w Cd_{1-x}Mn_xSe (x=0.0, 0.016, 0.041, 0.091)



rys. 4.8 Zależność położenia linii absorpcyjnej A i luminescencyjnych N i P od temperatury w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.224, 0.28$)

4.2 Pomiary luminescencji i transmisji w funkcji pola magnetycznego

Pomiary luminescencji i transmisji w funkcji pola magnetycznego zostały wykonane w materiałach o składach $x=0.041$, 0.091 , 0.224 , 0.28 . Zostały one przeprowadzone w dwóch konfiguracjach:

a) Konfiguracji Faradaya: dla składów $x=0.041$, 0.091 , 0.28 . Oś sześciokrotna była prostopadła do płaszczyzny próbki i równoległa do pola magnetycznego $\vec{B} \parallel \vec{C}_6$.

b) Konfiguracji Voigta: dla składów $x=0.224$ i 0.28 . Oś sześciokrotna była równoległa do płaszczyzny próbki i równoległa do pola magnetycznego $\vec{B} \parallel \vec{C}_6$.

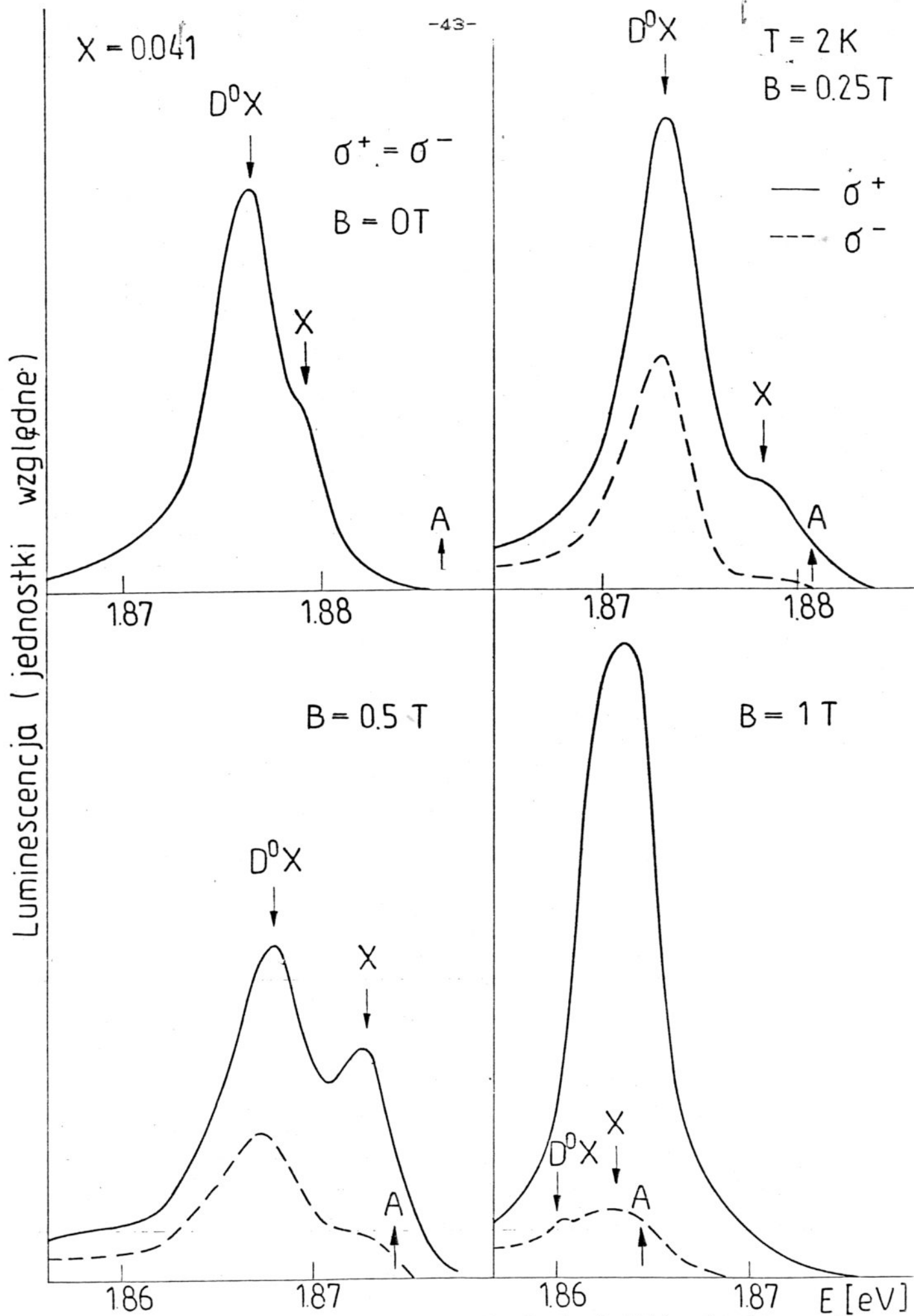
Pomiary w konfiguracji Faradaya w kryształach o składzie $x=0.224$ nie zostały wykonane ze względu na brak materiału o jakości odpowiedniej do wykonania cienkiej próbki z osią C_6 prostopadłą do płaszczyzny.

4.2.1 Wyniki pomiarów w konfiguracji Faradaya

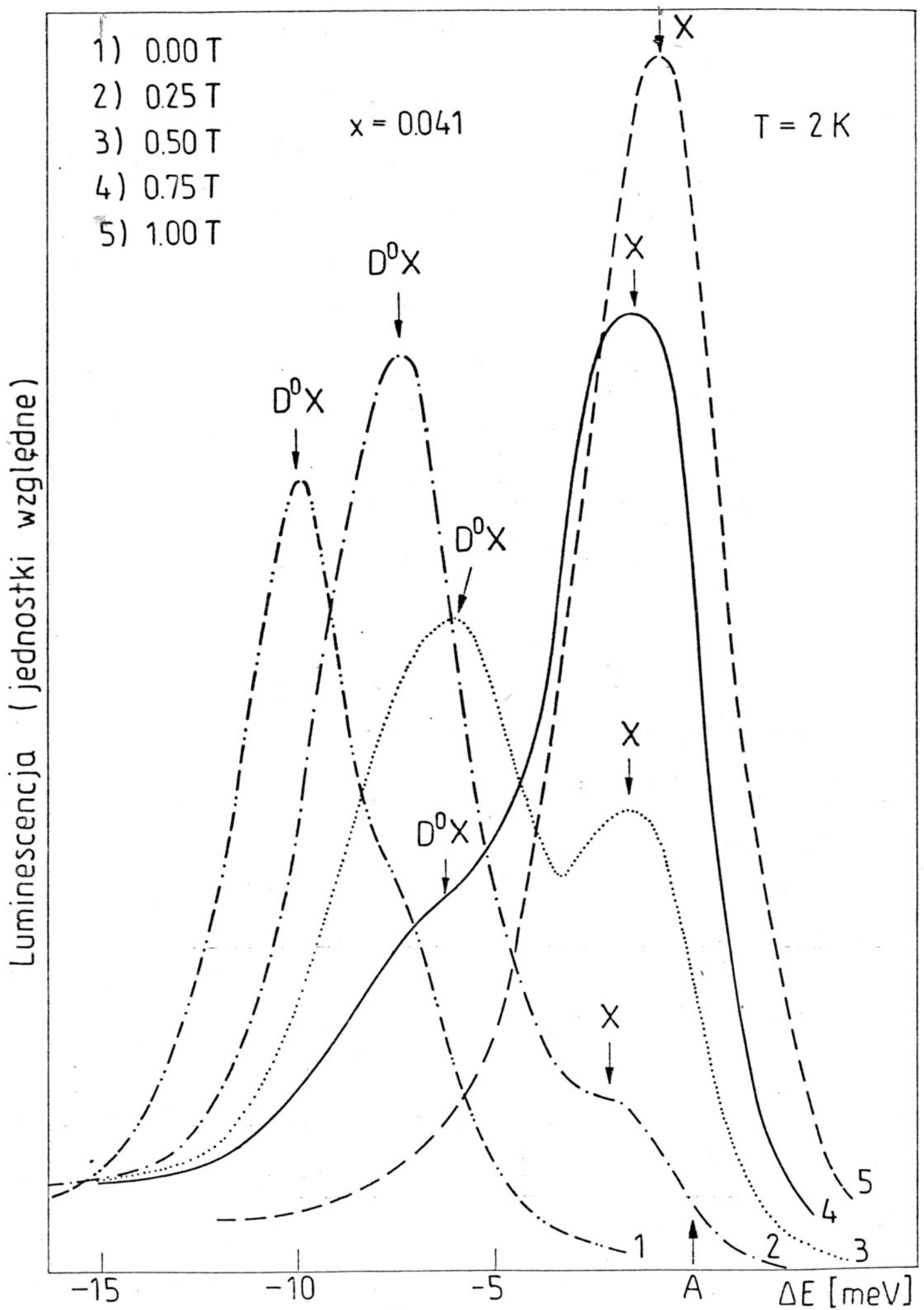
a) Kryształy o składach $x=0.041$, 0.91

Na rys.4.9 zostały przedstawione widma luminescencji kryształu o składzie $x=0.041$, dla kilku wybranych pól magnetycznych, w polaryzacjach σ^+ i σ^- . Położenie niżejenergetycznej składowej rozszczepionego ekscytonu swobodnego A widocznego w pomiarach transmisji oznaczone jest przez $\uparrow A$. Z rysunku tego widać wyraźnie, że luminescencja obu linii: X i D^0X ulega bardzo silnej polaryzacji kołowej ze wzrostem pola magnetycznego, przy czym linia X polaryzuje się szybciej. Kształt i położenie luminescencji obu linii w obu polaryzacjach są takie same. W nieobecności pola magnetycznego linia X widoczna jest na zboczu linii D^0X i intensywność jej luminescencji jest ponad rząd wielkości mniejsza niż intensywność luminescencji linii D^0X . Ze wzrostem pola magnetycznego sytuacja ulega odwróceniu: intensywność luminescencji linii X rośnie podczas gdy linii D^0X maleje. Dla pól magnetycznych $B > 1T$ linia D^0X staje się niewidoczna. Na rys.4.10 została porównana odległość energetyczna obu linii luminescencyjnych od niżejenergetycznej składowej ekscytonu A (zaznaczonej $\uparrow A$), widocznej w pomiarach transmisji, dla kilku pól magnetycznych w polaryzacji σ^+ . Z rysunku tego widać bardzo wyraźnie zmianę intensywności luminescencji obu linii, jak również zmniejszanie się ich odległości od linii $\uparrow A$.

Na rys.4.11-4.12 wykreślono widma luminescencji kryształu o



rys. 4.9 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.041$) w konfiguracji Faradaya. $\uparrow A$ - położenie ekscytynu swobodnego

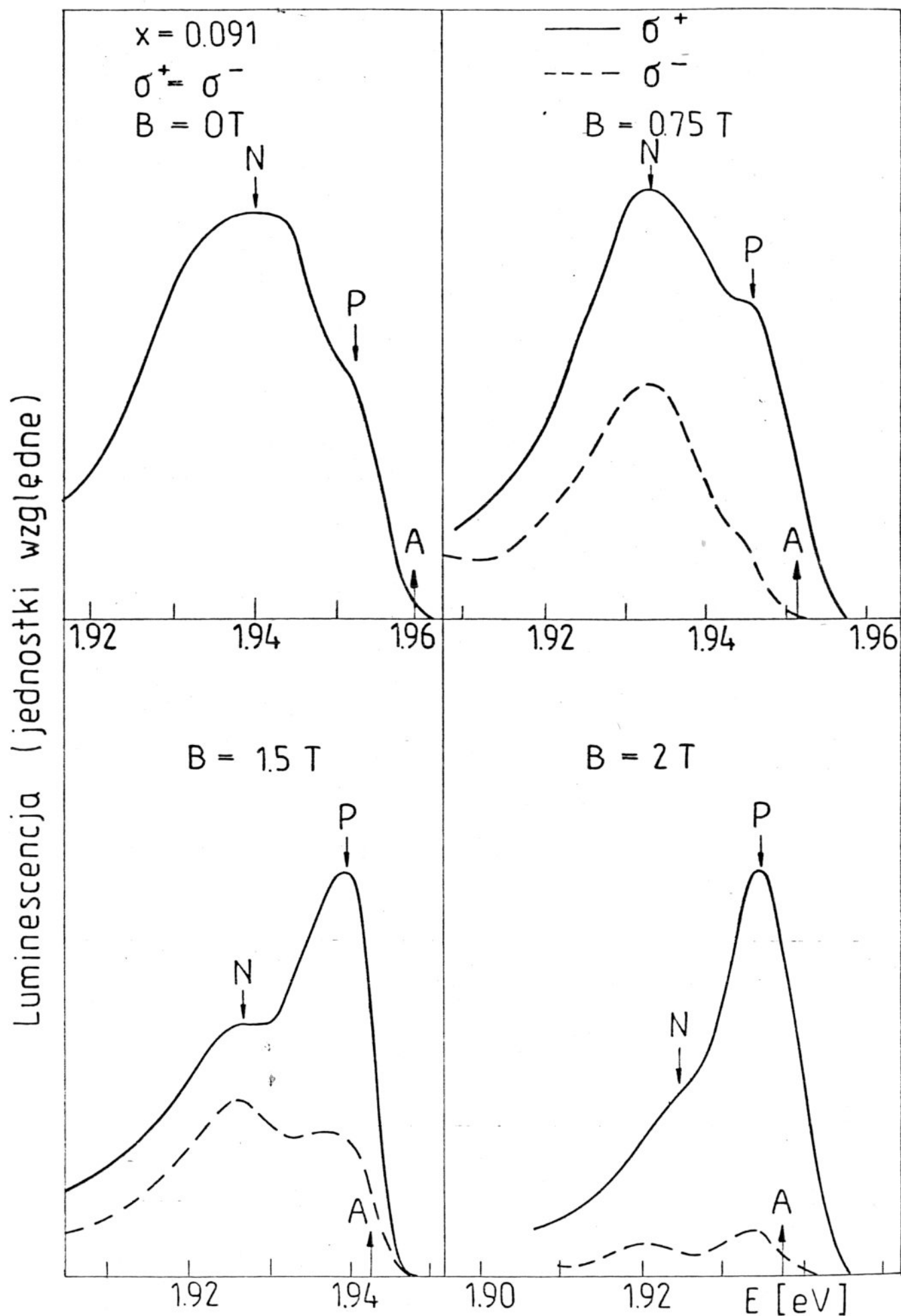


rys. 4.10 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.041$) w konfiguracji Faradaya w polaryzacji σ^+ . $\uparrow A$ -położenie ekscytonu swobodnego

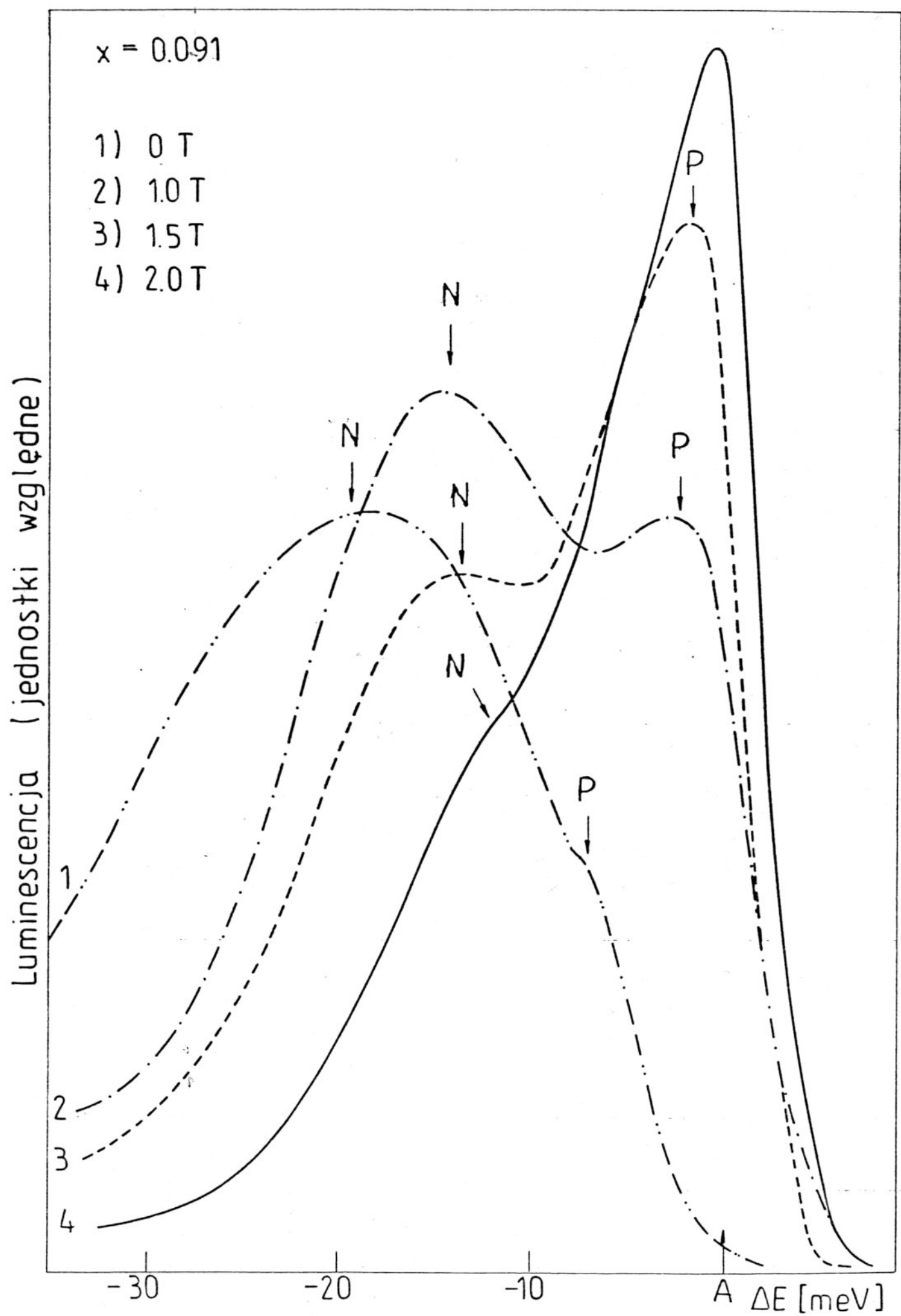
składzie $x=0.091$ w funkcji pola magnetycznego. Oznaczenia są analogiczne jak na rys.4.9-4.10. Widać, że zachowanie się luminescencji linii N i P jest jakościowo takie same jak luminescencji linii D^0X i X w kryształach o składzie $x=0.041$: intensywność luminescencji linii P rośnie a linii N maleje, aż do całkowitego zaniku, ze wzrostem pola magnetycznego. Różnica polega na szybszej polaryzacji kołowej luminescencji obu linii, ze wzrostem pola magnetycznego, w kryształach o niższym składzie i zaniku luminescencji linii D^0X w polu około dwukrotnie niższym niż linii N, jak również na znacznie większej szerokości połówkowej luminescencji w kryształach o wyższym składzie. Ponadto, szerokość połówkowa luminescencji linii N maleje znacznie szybciej ze wzrostem pola magnetycznego, niż linii D^0X . Na rys.4.13-4.14 wykreślono położenia energetyczne stanów ekscytonu swobodnego A (pomiar magnetotransmisji) i maksimów intensywności linii luminescencji w funkcji pola magnetycznego w kryształach o składach odpowiednio $x=0.041$, 0.091 .

b) Kryształ o składzie $x=0.28$

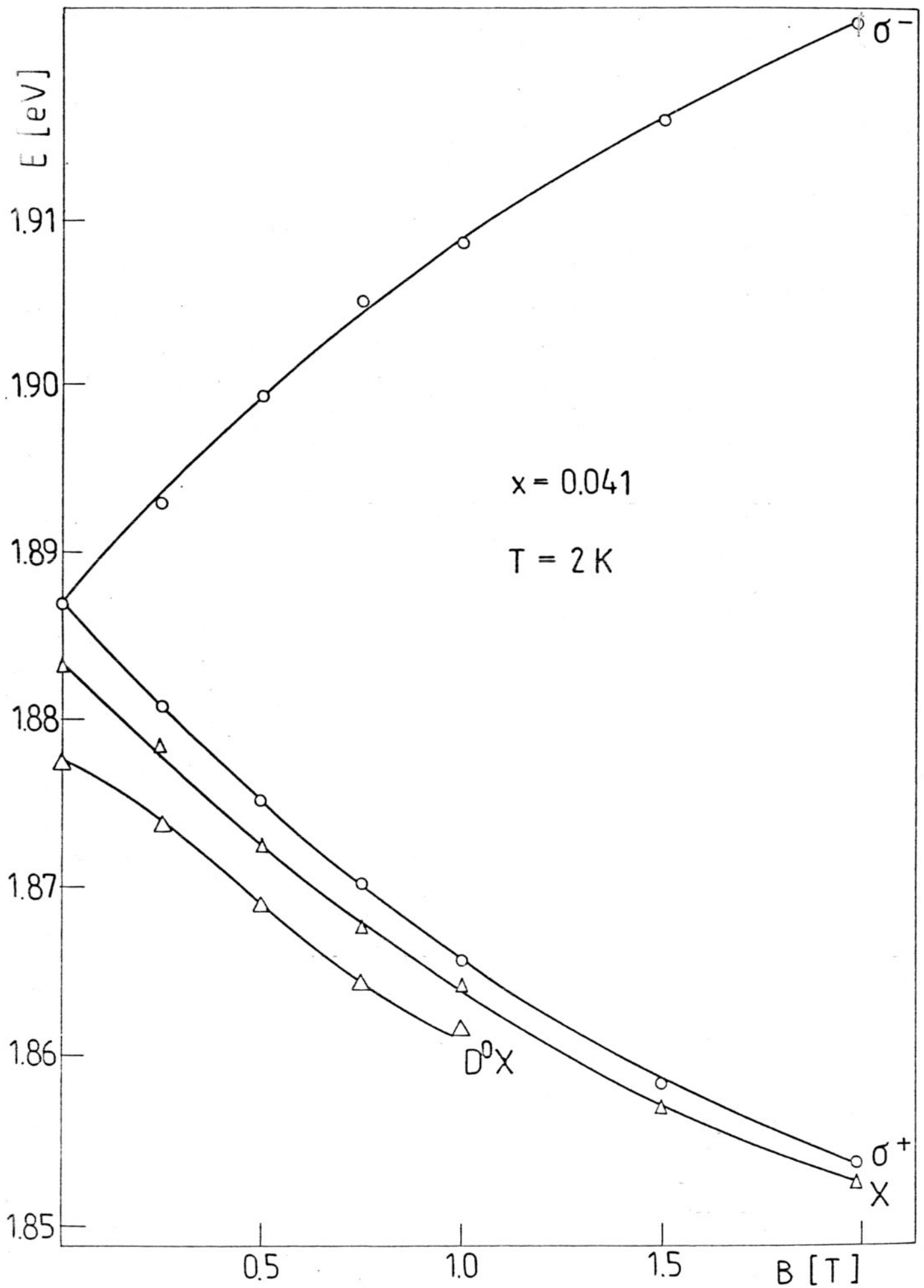
Widma luminescencji kryształu o składzie $x=0.28$ pokazane są, dla kilku wybranych pól magnetycznych, w polaryzacjach σ^+ i σ^- na rys.4.15. W całym zakresie przykładanych pól magnetycznych widoczna jest jedna linia - P (patrz również poprzedni podrozdział), której szerokość maleje ze wzrostem pola magnetycznego. Luminescencja tej linii ulega szybkiej polaryzacji kołowej ze wzrostem pola magnetycznego. Jej odległość od niżejenergetycznej składowej ekscytonu A



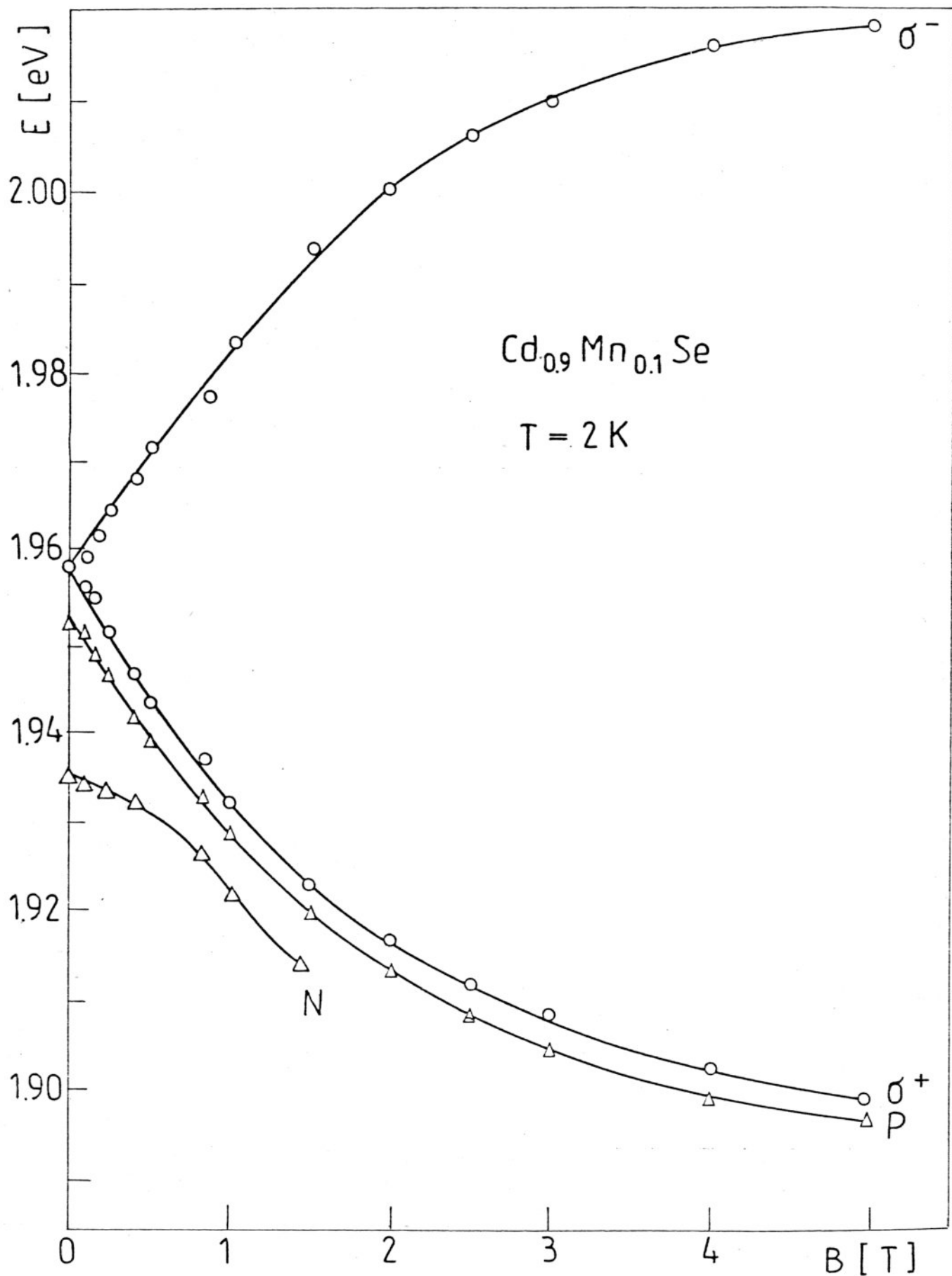
rys. 4.11 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.091$) w konfiguracji Faradaya. $\uparrow A$ - położenie ekscytonu swobodnego



rys. 4.12 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.091$) w konfiguracji Faradaya w polaryzacji σ^+ . $\uparrow$ A-położenie ekscytynu swobodnego

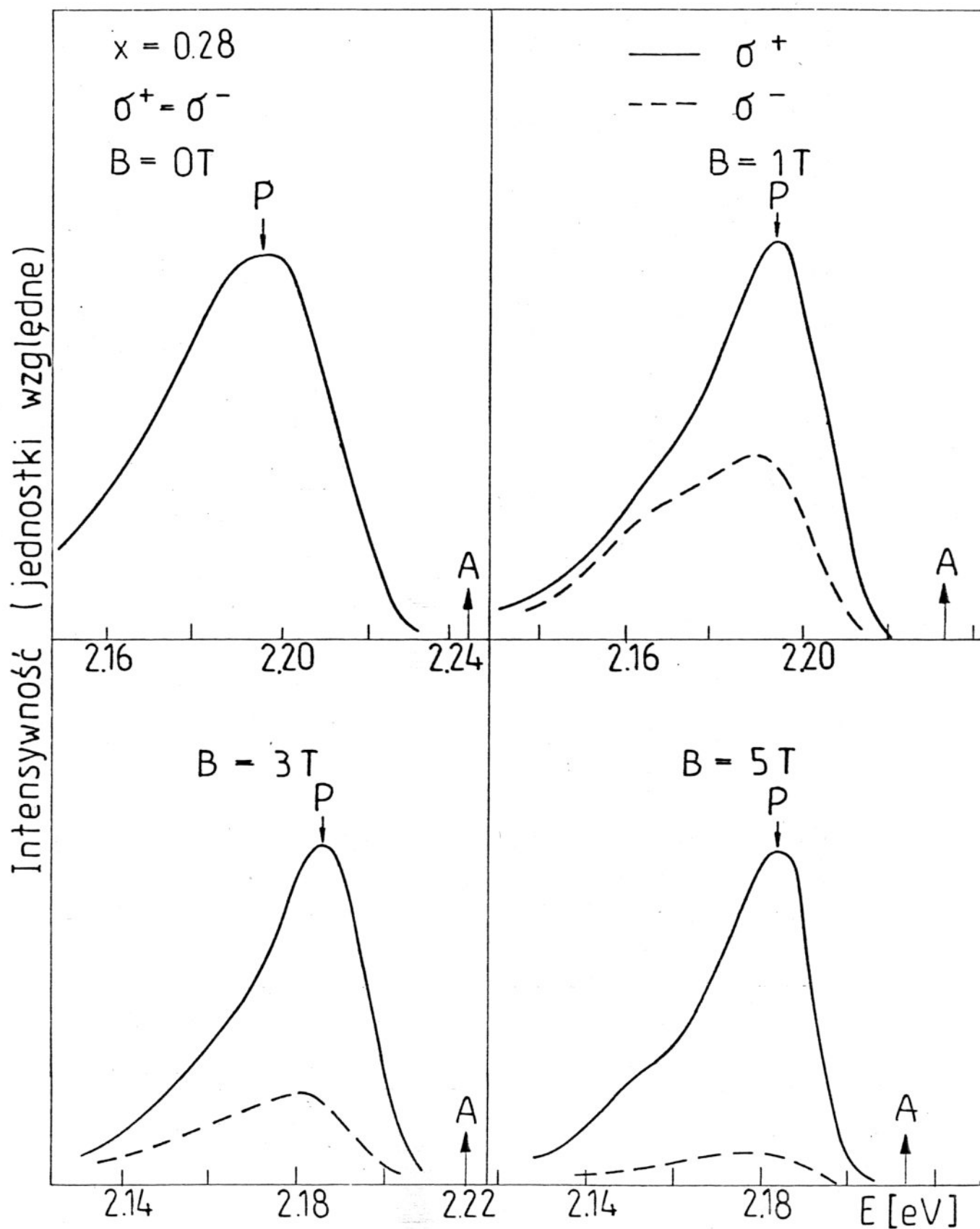


rys. 4.13 Zależność energii ekscytonu swobodnego A (σ^+ , σ^-) i luminescencji linii X i D^0X w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.041$), od pola magnetycznego



rys. 4.14 Zależność energii ekscytonu swobodnego A (σ^+ , σ^-) i luminescencji linii N i P w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.091$), od pola magnetycznego

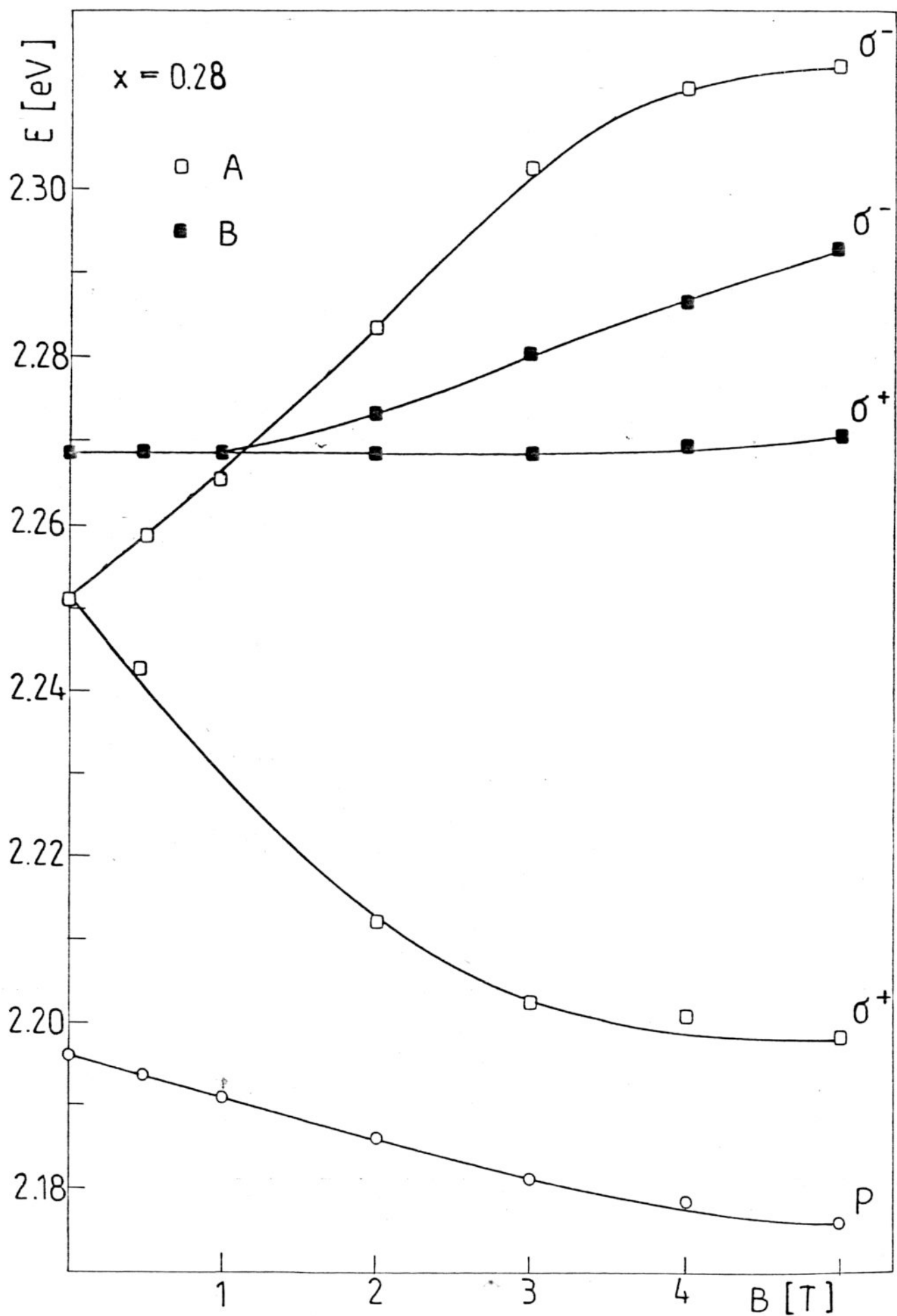
(zaznaczonej $\uparrow A$) maleje szybko ze wzrostem pola magnetycznego, będąc dla $B=5T$ około trzykrotnie mniejszą niż w polu $B=0T$. Zależność ta widoczna jest wyraźnie na rys.4.16, na którym wykreślone są położenia energetyczne rozszczepionych składowych ekscytonów A i B, widoczne w pomiarach transmisji, i maksimum intensywności luminescencji linii P.



rys. 4.15. Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.28$) w konfiguracji

Faradaya.

↑ A- położenie ekscytynu swobodnego

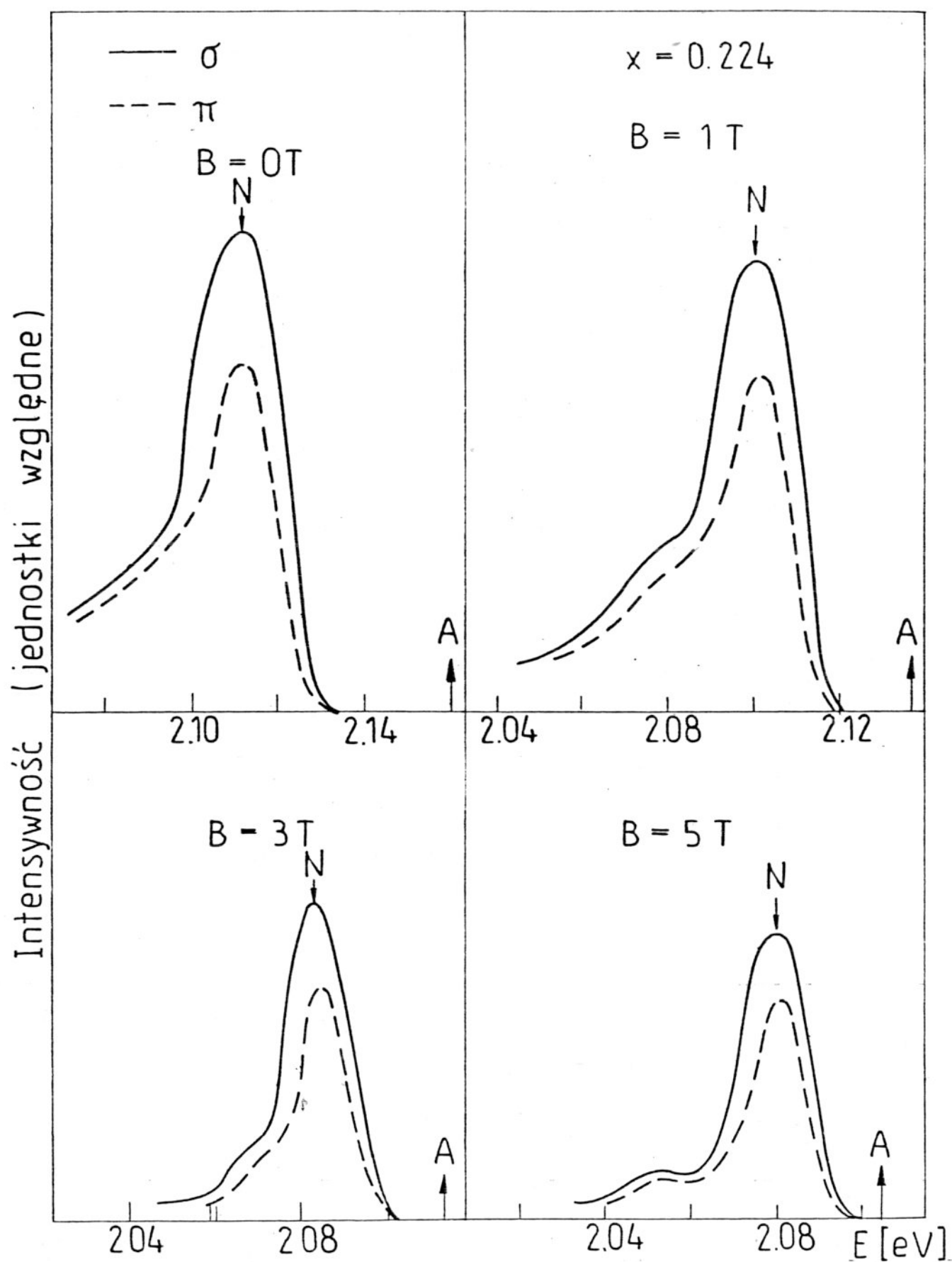


rys. 4.16 Zależność energii ekscytonów swobodnych A i B i luminescencji linii P w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.28$), od pola magnetycznego

4.2.2 Wyniki pomiarów w konfiguracji Voigta

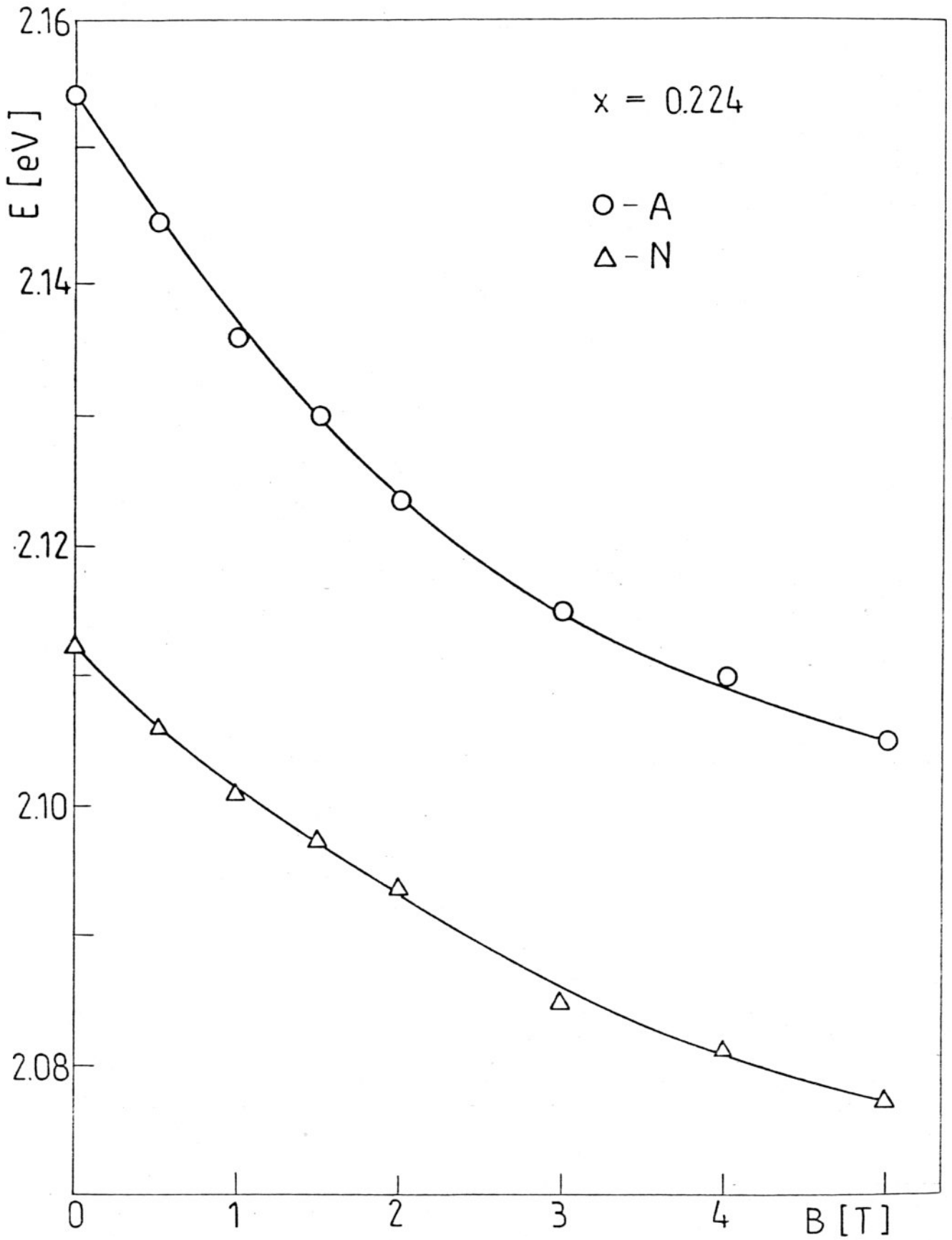
a) Kryształ o składzie $x=0.224$

Pomiary w funkcji pola magnetycznego w konfiguracji Voigta zostały wykonane na tej samej próbce, na której zostały wykonane pomiary w funkcji temperatury, w zerowym polu magnetycznym (patrz poprzedni podrozdział), co ze względu na anomalne zachowanie się luminescencji tego kryształu ułatwia znacznie analizę otrzymanych wyników (patrz tekst poniżej). Widma luminescencji tego kryształu w kilku wybranych polach magnetycznych w polaryzacji σ i π zostały przedstawione na rys.4.17. Położenie niżejenergetycznej składowej ekscytonu swobodnego A zostało zaznaczone przez $\uparrow A$. Widać, że w całym zakresie przykładanych pól magnetycznych widoczna jest jedna linia luminescencyjna N (patrz również poprzedni podrozdział), której kształt i położenie energetyczne, w obu polaryzacjach, zmieniają się w jednakowy sposób, tzn. jej szerokość połówkowa, jak również położenie energetyczne maksimum intensywności maleją ze wzrostem pola magnetycznego. Względna intensywność luminescencji w obu polaryzacjach nie zmienia się w zakresie przykładanych pól. Na rys.4.18 wykreślona jest położenie niżejenergetycznej składowej ekscytonu swobodnego A (określenie w pomiarach transmisji położenia składowej wyżejenergetycznej było niemożliwe) i maksimum intensywności luminescencji linii N. Z rysunku tego widać, że odległość energetyczna obu tych linii maleje ze wzrostem pola



rys. 4.17 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.224$) w konfiguracji

Voigta. $\uparrow A$ - położenie ekscytynu swobodnego

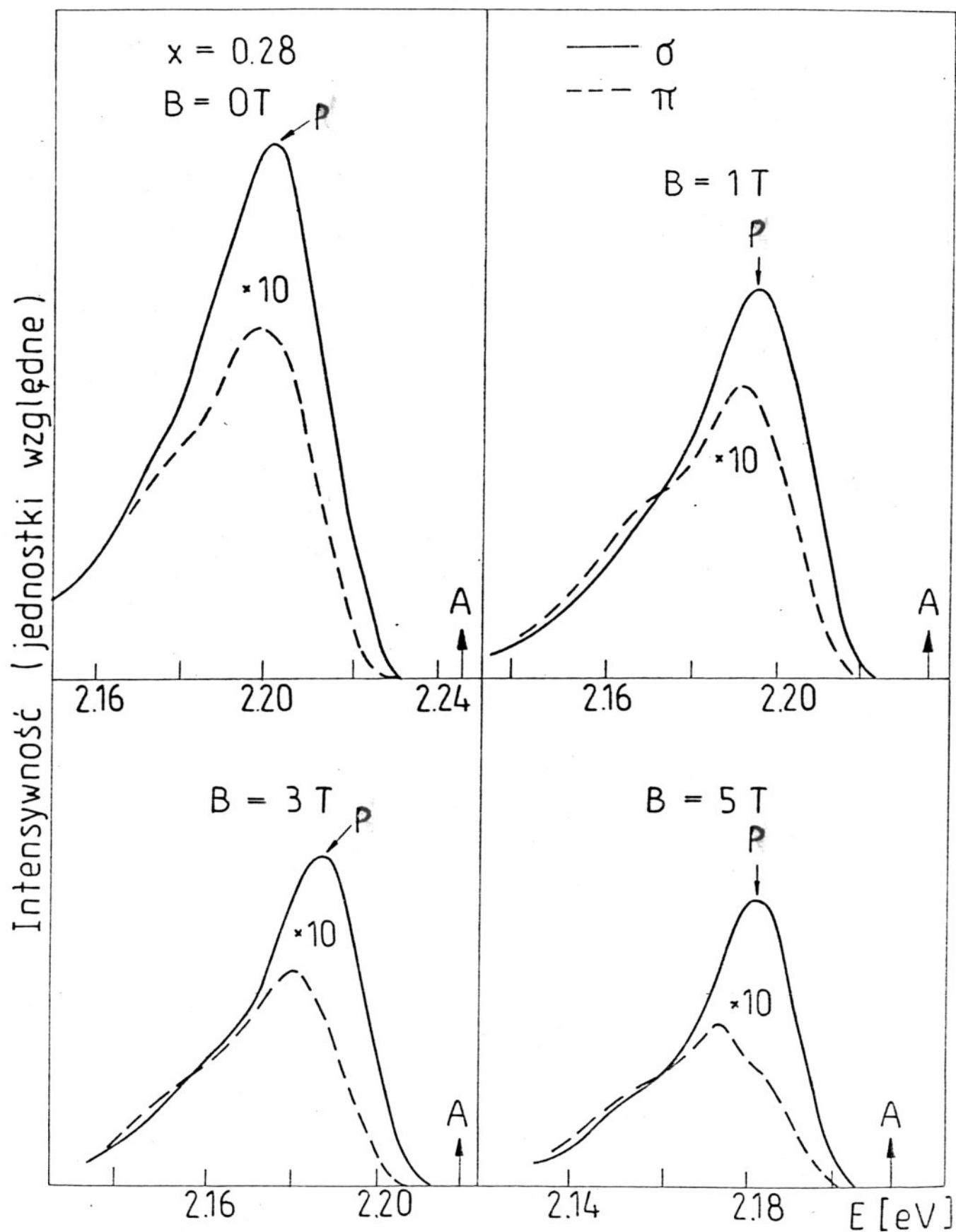


rys.4.18 Zależność energii ekscytonu swobodnego A i luminescencji linii N w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.224$), od pola magnetycznego

magnetycznego.

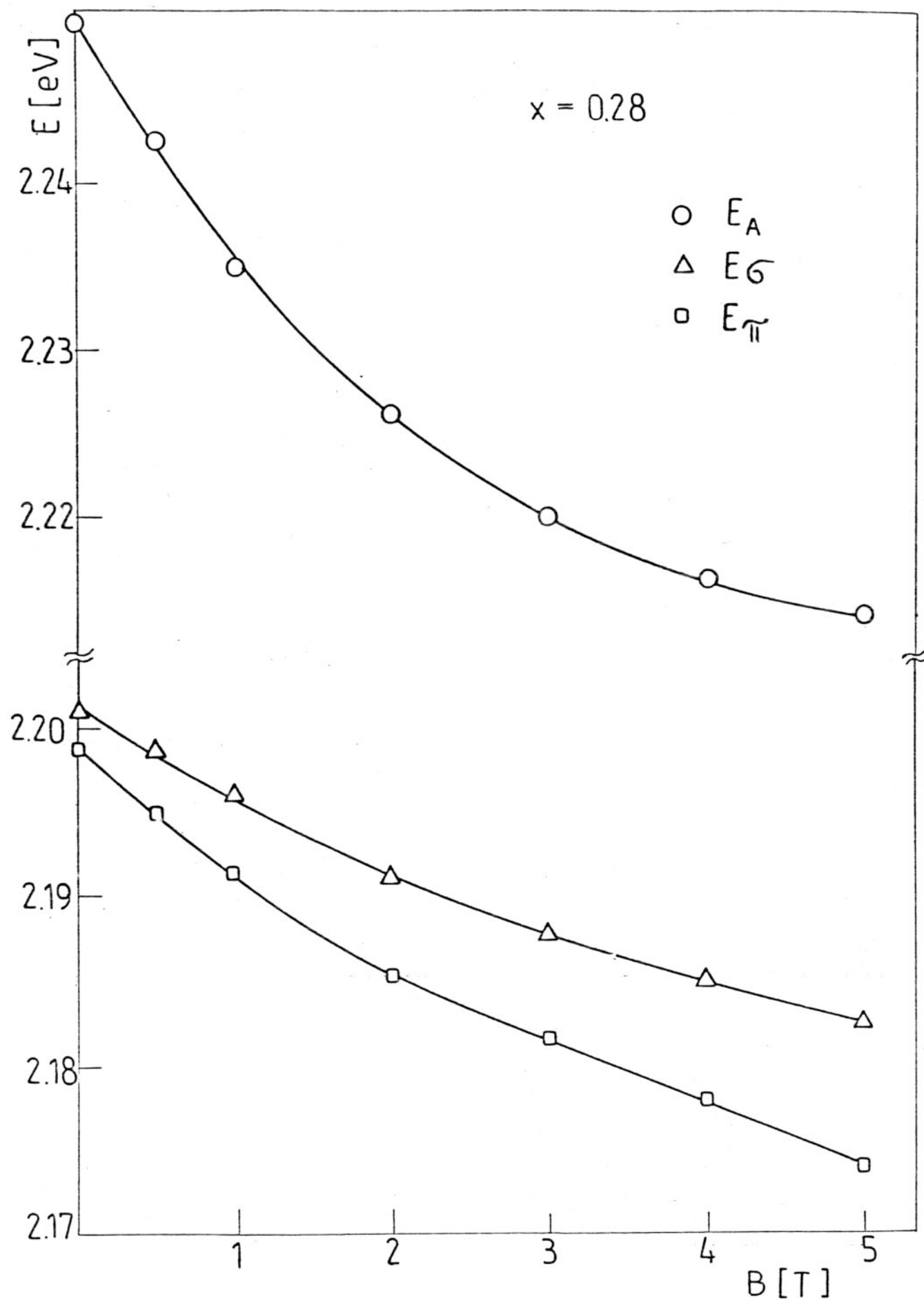
b) Kryształ o składzie $x=0.28$

Wyniki pomiarów luminescencji tego kryształu w obu polaryzacjach, dla kilku wybranych pól magnetycznych, zostały przedstawione na rys.4.19. Położenie niższejenergetycznej składowej ekscytonu A zaznaczone jest przez $\uparrow A$. W widmach luminescencji, w tej konfiguracji, obserwuje się podobnie jak w konfiguracji Faradaya jedną linię, w całym zakresie przykładanych pól magnetycznych. Kształt linii podobnie jak i jej względna intensywność są takie same w obu polaryzacjach σ i π , podczas gdy różne jest w obu tych polaryzacjach jej położenie energetyczne. Odległość energetyczna maksimów intensywności luminescencji w obu polaryzacjach rośnie ze wzrostem pola magnetycznego, co jest wyraźnie widoczne na rys.4.20.



rys.4.19 Widma luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.28$) w konfiguracji

Voigta. $\uparrow A$ - położenie ekscytynu swobodnego



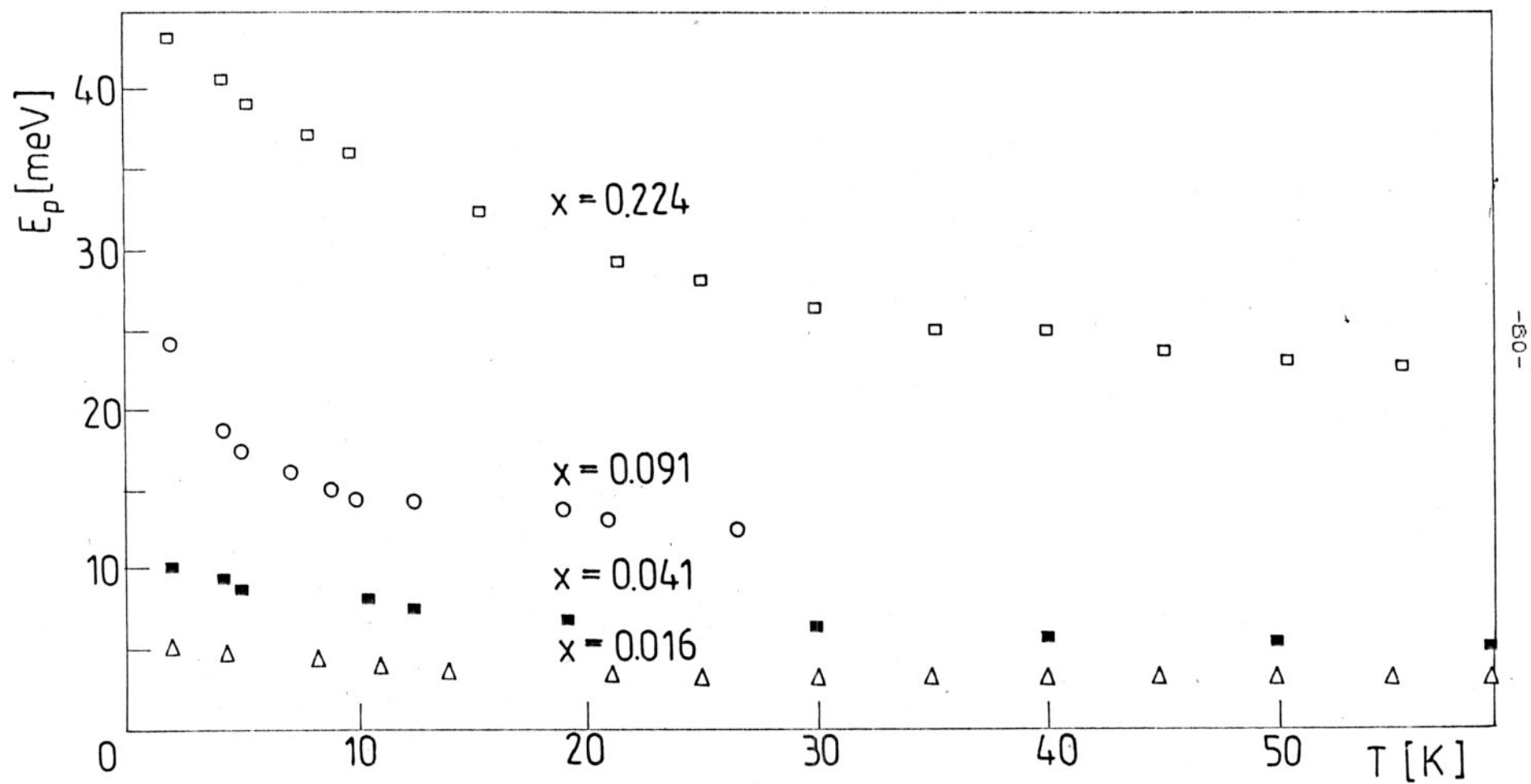
rys. 4.20 Zależność energii ekscytonu swobodnego A i luminescencji linii N w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.28$), od pola magnetycznego (σ, π)

4.3 Analiza fenomenologiczna luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Wyniki badań eksperymentalnych, opisane w poprzednich rozdziałach, pokazują istotne różnice własności luminescencji kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, w porównaniu z własnościami luminescencji CdSe. Do najistotniejszych należą:

- 1° Silny wzrost odległości linii niżejenergetycznej (oznaczanej dla niskich składów D^0X , a dla wyższych N), od linii ekscytonu swobodnego, widocznego w pomiarach transmisji i odbicia ($E_p = E_A - E_D^0 X(N)$, patrz rys.4.21), ze wzrostem zawartości manganu i obniżaniem temperatury (charakterystyczne zagięcie w najniższych temperaturach). Odległość ta jest w kryształach o składzie $x=0.224$ kilka razy większa od odległości linii D^0X od linii ekscytonu swobodnego w CdSe (równej 3meV), nawet w najwyższych temperaturach.
- 2° Silna depolaryzacja liniowa linii niżejenergetycznej w kryształach o składach $x \geq 0.091$.
- 3° Silny wzrost intensywności linii wyżejenergetycznej i spadek intensywności linii niżejenergetycznej, aż do całkowitego jej zaniku, ze wzrostem pola magnetycznego, w kryształach o składach $x=0.041$ i $x=0.091$.
- 4° Silny wzrost szerokości połówkowej luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ze wzrostem zawartości manganu.

W związku z tak istotnymi różnicami, ważnym staje się problem określenie fizycznej natury badanych linii. Bardzo pomocną jest tu analiza zachowania się tych linii w polu magnetycznym. Otóż, ze wzrostem wartości pola magnetycznego



rys.4.21 Doświadczalna zależność odległości linii A i $DX^0(N)$, od temperatury w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, dla różnych składów

intensywność linii niżejenergetycznej w kryształach o składach $x=0.041$ i $x=0.091$ gwałtownie maleje, aż do całkowitego zaniku, podczas gdy intensywność linii wyżejenergetycznej gwałtownie rośnie. Własność tą można zinterpretować przy założeniu, że linia niżejenergetyczna jest rekombinacją promienistą ekscytonu związanego na neutralnym donorze (z efektem polaronu magnetycznego), podczas gdy linia wyżejenergetyczna jest rekombinacją promienistą ekscytonu swobodnego. Jak wiadomo bowiem elektrony na stanie podstawowym D^0X tworzą singlet spinowy, a zatem nie mogą oddziaływać z polem wymiennym jonów manganu. Dlatego też, w odpowiednio silnym polu magnetycznym, tj. przy odpowiednio dużej magnetyzacji ($\langle S^z \rangle \neq 0$), stan ten jest niekorzystny energetycznie, tzn. zysk energetyczny wynikający z przyłączenia się ekscytonu do donora jest mniejszy niż energia oddziaływania wymiennego elektronów, na stanach D^0 i X , z jonami manganu, a zatem kompleks ten nie będzie się tworzył. Efekt ten jest zatem destabilizacją D^0X przez pole magnetyczne. Pole destabilizacji znajduje się z warunku:

$$E_{D^0X}(B,T) > E_{D^0}(B,T) + E_X(B,T) \quad (4.1)$$

Dokładne, ilościowe przedyskutowanie problemu destabilizacji zostanie przedyskutowane w dalszej części pracy.

Powyższa interpretacja fizycznej natury obu linii jest również zgodna z wynikami badań zachowania się luminescencji $Cd_{1-x}Mn_xSe$ w funkcji temperatury. Otóż, we wszystkich kryształach, w których widoczne są obie linie ($x < 0.224$), intensywność linii niżejenergetycznej jest większa niż linii wyżejenergetycznej w niskich temperaturach, a mniejsza w

wysokich temperaturach. Efekt ten jest również obserwowany w CdSe dla linii D^0X i X i jest związany z tym, że względna intensywność dwu linii w luminescencji jest proporcjonalna do względnego prawdopodobieństwa obsadzenia stanów i ilorazu ich gęstości. Iloraz gęstości stanów jest niezależny od temperatury, a względne prawdopodobieństwo obsadzenia stanu wyżejenergetycznego względem niżejenergetycznego rośnie eksponencjalnie do jedności z podwyższaniem temperatury, a zatem ponieważ gęstość stanów ekscytonów swobodnych jest dużo większa niż stanów donorowych, to w odpowiednio wysokiej temperaturze linia X staje się bardziej intensywna niż D^0X . Pozostałe anomalne własności luminescencji $Cd_{1-x}Mn_xSe$ omówione będą dokładnie w dalszej części pracy.

5. Dyskusja wyników. Model teoretyczny.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy poświęcone były wpływowi podstawienia części diamagnetycznych jonów kadmu, w selenku kadmu, poprzez paramagnetyczne jony manganu $Mn^{2+}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^5)$, na fizyczne własności nośników prądu na stanach zdelokalizowanych (eksycytyny swobodne) i stanach zlokalizowanych (płytkie domieszki, eksycytyny zlokalizowane na płytkich domieszkach). W większości prac badających zmiany "półprzewodnikowych" własności półprzewodników półmagnetycznych spowodowanych podstawieniem jonów diamagnetycznych przez jony paramagnetyczne, uważa się, że są one spowodowane głównie poprzez oddziaływanie wymienne nośników prądu z wprowadzonymi jonami magnetycznymi [1].

Poniżej zostanie przedyskutowany wpływ tego oddziaływania na zachowanie się obu wymienionych grup stanów.

5.1 Wpływ fluktuacji magnetycznych na zmianę przerwy energetycznej w funkcji temperatury

Zmiana przerwy energetycznej w funkcji temperatury jest jedną z podstawowych charakterystyk półprzewodnika. W półprzewodnikach niemagnetycznych kształt $E_g(T)$ jest płaski w najniższych temperaturach, a w wyższych przechodzi gładko w zależność liniową i bywa najczęściej opisywany empirycznym wzorem:

$$E_g(T) = \frac{aT^2}{T+T_0} \quad (5.1)$$

gdzie a i T_0 są parametrami dopasowania.

Zależność ta jest słuszna również w niemagnetycznych stopach półprzewodnikowych, np. w $CdS_{1-x}Se_x$, $Zn_{1-x}Cd_xTe$.

W półprzewodnikach półmagnetycznych zależność powyższa przestaje być poprawna. W związkach tych zależność $E_g(T)$ wykazuje dwie charakterystyczne różnice w stosunku do opisanej powyższym wzorem:

- 1^o Nachylenie krzywej $E_g(T)$ w części liniowej (wysokie temperatury) rośnie silnie ze wzrostem zawartości składnika magnetycznego (dla dużych składów nawet dwukrotnie), podczas gdy w stopach niemagnetycznych zmiana współczynnika nachylenia nie przekracza kilkunastu procent.
- 2^o Płaski charakter krzywej $E_g(T)$ w najniższych temperaturach dla związków niemagnetycznych zastępowany jest w związkach półmagnetycznych zależnością liniową.

Problem ten jest znany od dość dawna z badań widm elektrodobicia w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [3]. Tak znaczne różnice wskazują na to, że zmiana $E_g(T)$ w półprzewodnikach półmagnetycznych jest związana nie tylko z samym faktem zamiany jednych kationów na inne, lecz z tym, że wprowadza się do półprzewodnika jony metali przejściowych o niezerowym momencie magnetycznym. Tak więc w obliczeniach teoretycznych należy uwzględnić oddziaływanie wymiany nośników pasmowych ze zlokalizowanymi jonami magnetycznymi.

Przez długi czas zależność $E_g(T)$ w półprzewodnikach półmagnetycznych próbowano opisywać analogicznym wzorem jak dla półprzewodników niemagnetycznych, dopasowując krzywą teoretyczną (rów. 5.1) do wartości eksperymentalnych w wysokich temperaturach [38]. W wyniku takiego dopasowania otrzymywano, w obszarze najniższych temperatur, mniejszą wartość przerwy energetycznej od jej wartości otrzymanej w eksperymencie, przy czym wartość tej rozbieżności rosła z obniżaniem temperatury i wzrostem zawartości składnika magnetycznego. Różnicę tą interpretowano jako wpływ oddziaływań wymiennych nośników prądu ze zlokalizowanymi jonami manganu. Tak więc zakładano, że wpływ oddziaływania wymiany na zmianę wartości przerwy energetycznej jest najistotniejszy w niskich temperaturach. Taka interpretacja obserwowanych anomalii jest jednak błędna, gdyż jak zostało to niedawno pokazane przez dwie grupy autorów: R. Bylsme et al [11] i J.A. Gajda i A. Golnika [12,13], oddziaływania te mają istotny wpływ w wysokich temperaturach. W powyższych pracach stworzono po raz pierwszy spójną teorię ujmującą zmianę $E_g(T)$ dla różnych zawartości składnika magnetycznego. Model ten został, jak na razie, zweryfikowany w

związkach kubicznych ([11-13]). Ze względu na podobny charakter zależności $E_g(T)$ w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [39,40], wydaje się, że powyższy model może być z powodzeniem zastosowany do interpretacji danych eksperymentalnych otrzymanych w tym związku. Poniżej zostanie przedstawiony model zmiany przerwy energetycznej w funkcji temperatury, w półprzewodnikach półmagnetycznych, zaproponowany w pracy J.A.Gaja i A.Golnika [12].

Hamiltonian oddziaływania wymiennego pomiędzy nośnikiem prądu a zlokalizowanymi spinami jonów manganu przyjmuje się w formie Heisenberga (patrz rów.2.7):

$$\hat{H}^{vy} = -\frac{1}{N_0} \sum_j \hat{J}(\vec{r}-\vec{R}_j) \hat{\sigma} \hat{S}_j \quad (5.2)$$

gdzie N_0 -ilość komórek elementarnych w jednostce objętości, pozostałe oznaczenia analogiczne jak w rów.2.7

Zakłada się znikanie magnetyzacji

$$\langle S^z \rangle = 0 \quad (5.3)$$

tzn. rozpatruje się przypadek bez pola magnetycznego. Ponadto zakłada się również zamrożenie systemu magnetycznego jonów manganu podczas przejścia optycznego. Zmianę energii stanów pasmowych wskutek oddziaływania (5.2) oblicza się metodą rachunku zaburzeń. Przy założeniu (5.3) poprawka pierwszego rzędu jest równa zeru, a rzędu drugiego wynosi:

$$\Delta E^n(k, T) = E^n(k, T) - E_0^n(k, T) =$$

$$\sum_q \sum_m \frac{\langle n, k | \hat{H}^{vy} | m, k+q \rangle \langle m, k+q | \hat{H}^{vy} | n, k \rangle}{E_0^n(k, T) - E_0^m(k+q, T)} \quad (5.4)$$

gdzie wskaźniki n i k oznaczają numer pasma i wektor falowy, a $E_0^n(k, T)$ i $E^n(k, T)$ oznaczają energię stanu $|n, k\rangle$ dla przypadku bez zaburzenia (5.2) i przy jego uwzględnieniu. Poprawkę tę oblicza się osobno dla pasma przewodnictwa i walencyjnego. Ponieważ w dalszych rozważaniach będzie uwzględniony jedynie wpływ oddziaływania (5.2) na wartości energetyczne stanów w punkcie Γ ($k=0$), to wskaźnik k zostanie pominięty (tj. obliczana będzie poprawka energetyczna do wartości $E_g(T)$). Pasma przewodnictwa jest dwukrotnie zdegenerowane i funkcje $u_{1/2, \pm 1/2}(\vec{r})$ są zbiorem zupełnym operatora spinu nośnika $\hat{\sigma}$. Dlatego też w równaniu (5.4) można wykonać najpierw sumowanie po obu podpasmach pasmach przewodnictwa, skąd otrzymuje się:

$$E(T) - E_0(T) = \sum_q \frac{3}{4} |J_q|^2 \Gamma_q / [E_0(0, T) - E_0(q, T)] \quad (5.5a)$$

gdzie

$$J_q = \int d^3r (u_n^q(\vec{r}))^* \hat{J}(\vec{r}) u_n^o(\vec{r})$$

$$\Gamma_q = \frac{1}{N_o} \times \sum_j \langle S_o S_j \rangle_T e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

Podobne sumowanie można wykonać w związkach kubicznych dla pasm walencyjnych przy ograniczeniu się jedynie do najwyższego pasma i zaniedbaniu rozszczepienia pasma poza punktem Γ , na pasmo dziur ciężkich i lekkich. Przy takim bowiem założeniu

funkcje $u_{9/2, \pm 9/2}^q(\vec{r})$ i $u_{9/2, \pm 1/2}^q(\vec{r})$ są zbiorem zupełnym operatora momentu pędu $\hat{j}$ i we wzorze (5.2) można dokonać podstawienia $\hat{\sigma} = \frac{1}{3}\hat{j}$, a następnie wykonać sumowanie po pasmach walencyjnych, A, B, i C, skąd:

$$E(T) - E_0(T) = \sum_q \frac{1}{9} j(j+1) |J_q|^2 \Gamma_q / [E_0(0, T) - E_0(q, T)] \quad (5.5b)$$

przy czym $J_0 = N_0 \alpha$ dla pasma przewodnictwa i $J_0 = N_0 \beta$ dla pasma walencyjnego. Dla związków o strukturze wurcytu wzór (5.5a) jest nadal słuszny, gdyż układ pasm przewodnictwa jest taki sam jak w związkach kubicznych. Stosowanie równania (5.5b) wymaga jednak pewnego uzasadnienia. Otóż, ponieważ najwyższe pasmo walencyjne jest rozszczepione wskutek obniżenia symetrii (w stosunku do struktury kubicznej) to sumowanie po q we wzorze (5.4) powinno być wykonane dla każdego pasma osobno. Ponieważ jednak rozszczepienie to jest małe (25 meV w punkcie Γ) w porównaniu z szerokością pasma (około 1 eV) i funkcje falowe pasma B niewiele różnią się od funkcji $u_{9/2, \pm 1/2}^q(\vec{r})$ (w punkcie Γ) wydaje się, że dalsze stosowanie przekształcenia (5.5b) nie wpłynie istotnie na wyniki obliczeń. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że stosowanie założenia równości mas dziur ciężkich i lekkich, jest jeszcze grubszym przybliżeniem.

Dla obliczenia sum (5.5) konieczne jest wykonanie pewnych upraszczających założeń o spektralnej zależności J_q i Γ_q . W pracy [12] zakłada się, że funkcja J_q ma maksimum dla $q=0$ i szybko maleje ze wzrostem q . Z drugiej strony, ponieważ oddziaływanie pomiędzy jonami manganów jest typu antyferromagnetycznego, to funkcja korelacji Γ_q ma płaski przebieg w całej strefie Brilluina dla $T \rightarrow \infty$, a z obniżaniem

temperatury na krzywej tej pojawiają się rosnące piki wokół wektorów, q charakterystycznych dla uporządkowania antyferromagnetycznego (blisko granicy strefy Brillouina). Stąd, przy założeniu, że całka J_q jest mała w otoczeniu tych punktów, można przybliżyć funkcję korelacji Γ_q jej wartością dla $q=0$:

$$\Gamma_q \approx \Gamma_0 = \frac{1}{N_0} \times \sum_j \langle S_0 S_j \rangle_T \quad (5.6)$$

Γ_0 jest natomiast proporcjonalna do średniej termodynamicznej kwadratu całkowitego spinu i może być wyrażone przez makroskopową podatność magnetyczną [41]:

$$\Gamma_0 = N^{-2} \langle S^2 \rangle_T = 3k_B T \chi_{mol} / [N_0 N_A (g\mu_B)^2] \quad (5.7)$$

gdzie N_A jest liczbą Avogadro'a, a χ_{mol} - molowa podatność magnetyczną. Zatem wkład magnetyczny do zmiany przerwy energetycznej wyraża się prosto poprzez iloczyn podatności magnetycznej i temperatury, tj. wielkości, które można zmierzyć eksperymentalnie. Gdyby półprzewodniki półmagnetyczne były rozcieńczonymi paramagnetykami to przyczynek ten byłby stały ($\lambda T = \text{const}$), przy czym inny dla każdego składu. Ponieważ jednak są one rozcieńczonymi antyferromagnetykami należy oczekiwać, że energia tego oddziaływania będzie wzrastać ze wzrostem temperatury, jak również ze wzrostem zawartości składnika magnetycznego. Oprócz przyczynka magnetycznego do zmiany przerwy energetycznej uwzględnia się również przyczynki niemagnetyczny, który jest związany, między innymi, ze zmianą energii fononów przy zmianie składu stopu. Zakłada się, że

jest on wprostproporcjonalny do zawartości molowej jonów manganu i zmiany $E_g(T)$ w półprzewodniku bez manganu:

$$\Delta E^{nm}(T) = \alpha \times [E_g^{CdSe}(T) - E_g^{CdSe}(0)] \quad (5.8)$$

Uwzględnia się również zmianę przerwy energetycznej w funkcji składu w $T=0$ (porównaj przybliżenie kryształu wirtualnego) traktując $E_g(x,0)$ jako parametr dopasowania. Przy zastosowaniu wszystkich powyższych przybliżeń otrzymuje się ostatecznie wzór opisujący zależność przerwy energetycznej od temperatury i składu:

$$E_g(x,T) = E_g(x,0) + (1+\alpha x)[E_g^{CdSe}(T) - E_g^{CdSe}(0)] + bT\chi_{mol}(x,T) \quad (5.9)$$

gdzie b jest parametrem dopasowania, jednakowym dla wszystkich składów (jego sens fizyczny zostanie przedyskutowany przy końcu tego rozdziału).

W celu zweryfikowania powyższej teorii dla $Cd_{1-x}Mn_xSe$ skompletowano niezbędne dane eksperymentalne. Wartości przerwy energetycznej zostały wzięte:

- 1° Dla temperatur od 2 do 80K z niniejszej pracy [40]
- 2° Dla temperatur od 80 do 300K z pracy J. Stankiewicz [39] w której wartości $E_g(x,T)$ zostały obliczone na podstawie interpretacji widma elektrodobicia.

Wartości podatności magnetycznej zostały wzięte z prac A. Lewickiego et al [42,43]. W temperaturach powyżej temperatury ciekłego azotu $T > 77K$ eksperymentalnie zmierzona podatność może być opisana prawem Curie-Weissa [42]:

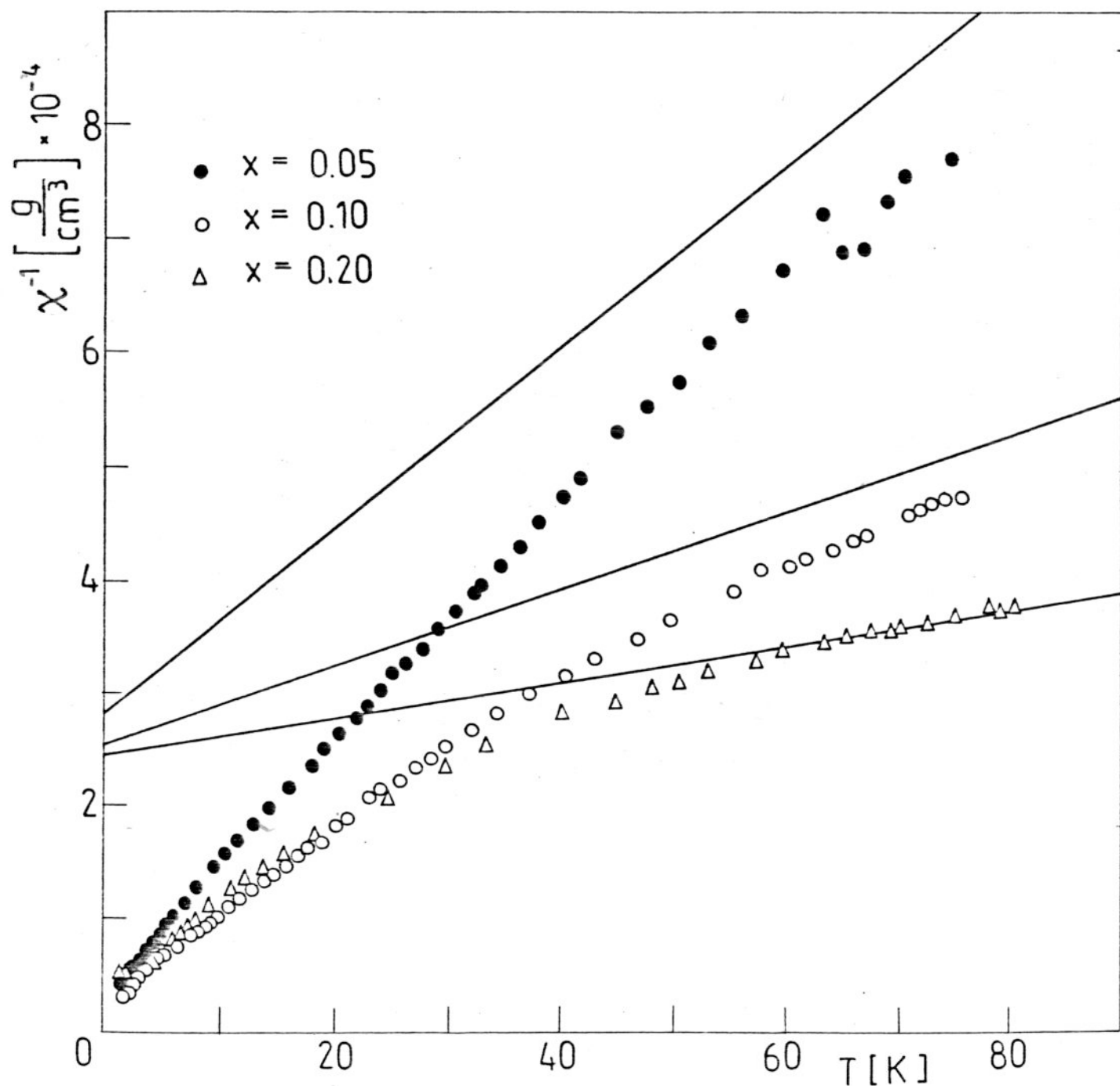
$$\chi_{mol}(x,T) = C_m(x) / [T - \theta(x)] \quad (5.10)$$

gdzie $\theta(x) = \theta x$ $\theta = (-743 \pm 15) \text{K}$

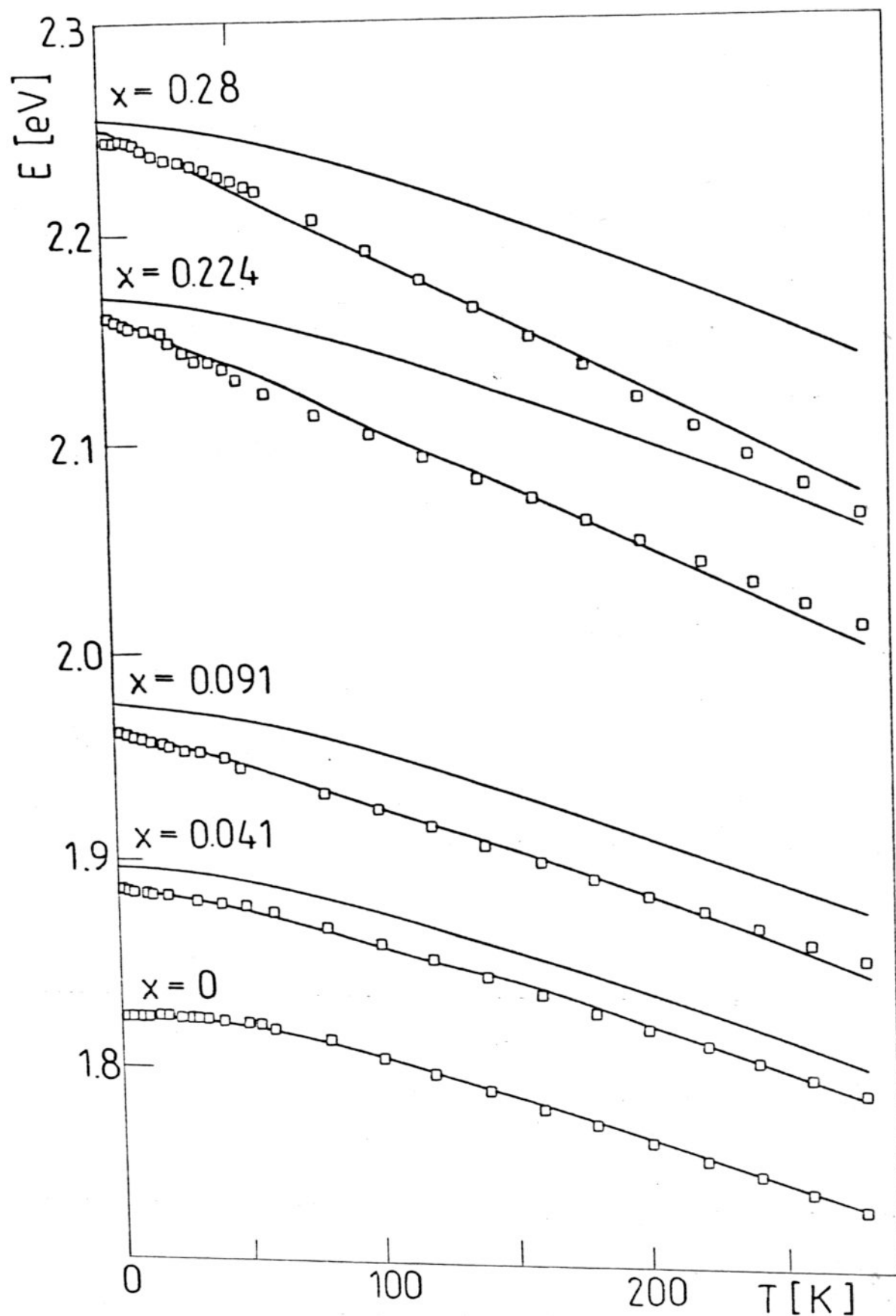
$$C_m(x) = C_m x \quad C_m = (4.81 \pm 0.17) \frac{\text{cm}^3 \text{K}}{\text{mol}}$$

Dla temperatur poniżej temperatury ciekłego azotu $T < 77 \text{K}$ prawo to przestaje być słuszne. Wyniki pomiarów podatności magnetycznej dla tego obszaru temperatur zostały przedstawione na rys.5.1 [43]. Liniami ciągłymi przedstawione jest prawo Curie-Weissa aproksymowane z obszaru wysokich temperatur.

Na rys.5.2 zostały porównane wyniki obliczeń numerycznych $E_g(x, T)$ (linie ciągłe) z danymi eksperymentalnymi (kwadraty). Górne krzywe dla każdego ze składów przedstawiają wyniki obliczeń bez uwzględnienia przyczynku magnetycznego. Wzrost odległości krzywych górnych od dolnych, ze wzrostem temperatury i zawartości manganu, pokazuje w bardzo przejrzysty sposób wpływ oddziaływania wymiany na zmianę przerwy energetycznej. Ze względu na fizyczną naturę tego oddziaływania bywa ono często określane w literaturze jako wpływ fluktuacji magnetycznych. Uwzględniając fakt, że dane eksperymentalne do obliczeń numerycznych skompletowano z kilku prac (pomiarów na różnych kryształach, otrzymanych w różnych laboratoriach) należy stwierdzić, że powyższy model teoretyczny bardzo dobrze opisuje wyniki eksperymentalne. Stałe używane i otrzymane w obliczeniach zostały zestawione w tabelii 5.1



rys. 5.1 Zależność podatności magnetycznej od temperatury w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, dla różnych składów. Krzywe ciągłe - aproksymacja prawa Curie-Weissa z obszaru wysokich temperatur



rys.5.2 Porównanie wartości doświadczalnych zależności przerwy energetycznej od temperatury (kwadraty), z modelem teoretycznym (linie ciągłe)

Tabela 5.1

parametry	wartości	uwagi
$N_o \beta$ [eV]	-1.259	za pracą [24] (wartość średnia)
używane m_h/m_o	0.7	wartość średnia
N_o [cm ⁻³]	$1.78 \cdot 10^{22}$	za pracą [18]
α	0.65	
b [eV Gs ² erg ⁻² K ⁻¹]	-0.085	
otrzymane $E(x,0)$	1.890	x=0.041
	1.969	x=0.091
	2.166	x=0.224
	2.259	x=0.28
q_c [cm ⁻¹]	$3.77 \cdot 10^7$	

Powyższe obliczenia były przeprowadzone z użyciem parametru dopasowania b (rów.5.9). Należałoby więc sprawdzić czy otrzymana wielkość tego parametru ma sens fizyczny. Otóż, znając wartość b można, przy pominięciu wpływu na zmianę $E_g(T)$ oddziaływania wymiennego jonów manganu z elektronem z pasma przewodnictwa, obliczyć na podstawie równań 5.5b, 5.7 i 5.9 następującą sumę:

$$N_o^{-1} \sum_q |J_q|^2 / [E_o(0) - E_o(q)] = b N_A (g\mu_B) / j(j+1) \quad (5.11)$$

lub równoważną całkę

$$\int d^3q |J_q|^{-2} / [E_o(0) - E_o(q)] = (2\pi)^3 \sum_q |J_q|^{-2} / [E_o(0) - E_o(q)] =$$

$$b (2\pi)^3 N N_A (g\mu_B)^2 / [j(j+1)k_B] \quad (5.12)$$

przy założeniu, że:

$$E_o(0, T) - E_o(q, T) = E_o(0, 0) - E_o(q, 0) \equiv E_o(0) - E_o(q) \quad (5.12a)$$

Uwzględnienie w powyższych wzorach jedynie oddziaływania wymiennego dziura-jony manganów i pominięcie oddziaływania wymiennego elektron-jony manganów jest uzasadnione tym, że to ostatnie jest ponad dwa rzędy wielkości mniejsze, gdyż:

1° Całka wymiany jest dla elektronów około pięciu razy mniejsza niż dla dziury (J_q wchodzi w kwadracie do rów. 5.12)

2° Mianownik energetyczny jest dla elektronu około pięciu razy większy niż dla dziury, ponieważ taki jest stosunek ich mas efektywnych.

Zakładając sferycznie paraboliczne pasma można całkę z rów. 5.12 przekształcić do postaci:

$$\int |J_q|^{-2} dq = \frac{h^2}{8\pi m_h} \int d^3q |J_q|^{-2} / [E_o(0) - E_o(q)] =$$

$$= -b \frac{h \pi N N_A (g\mu_B)^2}{m_h j(j+1)k_B} \quad (5.13)$$

Ponieważ J_q jest malejącą funkcją w pracy [12] przybliża się ją funkcją Heavyside'a:

$$J_q = \begin{cases} J_o = N_o \beta & \text{dla } |\bar{q}| \leq q_c \\ 0 & \text{dla } |\bar{q}| \geq q_c \end{cases} \quad (5.14)$$

skąd łatwo na podstawie rów. 5.13 obliczyć wartość parametru odcięcia wynoszącą:

$$q_c = |J_o|^{-2} \int dq |J_q|^2 = 3.77 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (5.15)$$

która jest równa około 1/2 długości wektora falowego na granicy strefy Brillouina w kierunku (1,1,1). Tak więc wyznaczona wartość parametru b ma sens fizyczny (nie miałaby go gdyby q_c wykraczało poza strefę Brillouina).

5.2 Luminescencja CdSe w obszarze bliskim krawędzi absorpcji podstawowej

W luminescencji bliskiej krawędzi absorpcji podstawowej CdSe, w niskich temperaturach widoczne są zazwyczaj dwie intensywne linie: rekombinacji promienistej ekscytonu swobodnego, oznaczanej najczęściej przez X i ekscytonu związanego na neutralnym donorze, oznaczanej najczęściej przez D^0X . W kryształach o wysokiej jakości można w tym obszarze energetycznym zaobserwować również kilka linii mniej intensywnych [44]. W niniejszej pracy obserwowane były tylko dwie pierwsze linie (rys.4.1), jak również w pewnych temperaturach można było zaobserwować małointensywną linię powtórzenia fononowego linii ekscytonu swobodnego. Jak wiadomo problem ekscytonu swobodnego daje się stosunkowo prosto rozwiązać metodą masy efektywnej (w CdSe przy zaniedbaniu anizotropii masy efektywnej). Problem ekscytonu związanego na neutralnym donorze jest zdecydowanie bardziej skomplikowany (trzy ciała w polu centralnym) i nie jest do tej pory rozwiązany w sposób ścisły. Wśród wielu metod przybliżonego rozwiązania tego zagadnienia, jedną z najlepszych wydaje się być obecnie metoda zaproponowana przez B.Stébé i G.Munschy'go [45]. W ramach przybliżenia masy efektywnej, stosując wieloparametrową funkcję obwiedni, zbudowaną dla wszystkich trzech cząstek z funkcji typu s, autorzy pokazują, że kompleks D^0X (jak również ze względu na symetrię A^0X) jest stabilny, tzn. $E_{D^0X} < E_{D^0} + E_X$ dla wszystkich wartości stosunku mas

efektywnych elektronu i dziury $\alpha = m_e^*/m_d^*$. Energie wiązania ekscytonu do neutralnego donora (akceptora) podane przez autorów są bardzo bliskie wartościom eksperymentalnym. W pracy tej podane są również, użyteczne przy przeprowadzaniu innych obliczeń wykorzystujących jej wyniki, średnie odległości cząstek od centrum kulombowskiego w funkcji stosunku mas efektywnych α . Stąd, zamiast stosować wieloparametrową funkcję obwiedni, co byłoby bardzo kłopotliwe rachunkowo (jest ich dla najlepszych dopasowań 35), można użyć przybliżonej funkcji kompleksu D^0X z funkcjami obwiedni typu 1s:

$$\mathcal{F}_{D^0X}(\bar{r}_{1e}, \bar{r}_{2e}, \bar{r}_d) = \frac{1}{\pi^{3/2} a_e^3 a_d^{3/2}} \exp\left[-\left(\frac{r_{1e}}{a_e} + \frac{r_{2e}}{a_e} + \frac{r_d}{a_d}\right)\right] \quad (5.16)$$

gdzie $\bar{r}_{1e}$, $\bar{r}_{2e}$, $\bar{r}_d$ oznaczają współrzędne, natomiast a_e i a_d , promienie pierwszej orbity borowskiej elektronów (odpowiednio pierwszego i drugiego) i dziury. Promienie orbit borowskich można wyznaczyć ze wzoru na średnią odległość $-r_{sr}$ cząstki od centrum kulombowskiego na stanie 1s:

$$1.5 a = r_{sr} \quad (5.17)$$

a r_{sr} można wyznaczyć z pracy [45]. Ponieważ funkcja obwiedni elektronów jest symetryczna to zgodnie z zakazem Pauliego ich funkcja blochowska musi być antysymetryczna, tzn. jeden elektron znajduje się na stanie $u_{1/2, +1/2}(\bar{r}) = s\uparrow$, a drugi na stanie $u_{1/2, -1/2}(\bar{r}) = s\downarrow$. Funkcja blochowska dziury jest równa jednej z dwu funkcji $u_{3/2, \pm 3/2}(\bar{r}) = X_+\uparrow, X_-\downarrow$. Stąd funkcja falowa kompleksu D^0X , w tym przybliżeniu, wygląda następująco:

$$\Psi_{D^0X}(\bar{r}_{1e}, \bar{r}_{2e}, \bar{r}_d) =$$

$$\mathcal{F}_{D^0X}(\bar{r}_{1e}, \bar{r}_{2e}, \bar{r}_d) u_{3/2, \pm 3/2}(\bar{r}_d) u_{1/2, +1/2}(\bar{r}_{1e}) u_{1/2, -1/2}(\bar{r}_{2e})$$

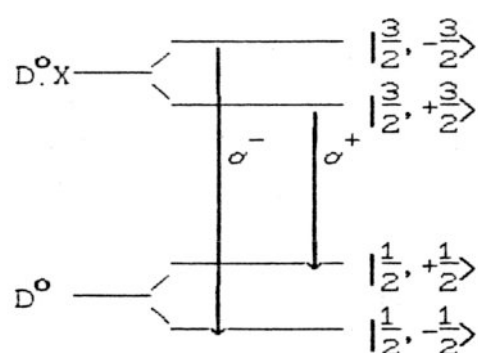
(5.18a)

Zatem elektrony tego kompleksu znajdują się na stanie singletowym (całkowity spin $S=S_1+S_2=0$) i całkowity spin kompleksu, jak również całkowity moment pędu równe są odpowiednio spinowi i momentowi pędu dziury. Stanem podstawowym dla przejścia rekombinacyjnego w kompleksie D^0X jest stan elektronu na neutralnym donorze, opisany w przybliżeniu masy efektywnej funkcją falową postaci:

$$\Psi_{D^0}(\bar{r}) = \mathcal{F}_{D^0}(\bar{r}) u_{1/2, \pm 1/2}(\bar{r}) \quad (5.18b)$$

$$\text{gdzie } \mathcal{F}_{D^0}(\bar{r}) = \frac{1}{\pi^{1/2} a_{D^0}^{3/2}} \exp \left(- \frac{r}{a_{D^0}} \right)$$

W polu magnetycznym każdy ze stanów: podstawowy i wzbudzony rozszczepia się na dwie składowe. Przy przyłożeniu pola wzdłuż osi sześciokrotnej ($\bar{C}_6 \parallel \bar{B}$), luminescencja kompleksu D^0X rozszczepia się na dwie składowe, widoczne w konfiguracji Faradaya w polaryzacji σ^+ i σ^- (rys. 5.3).



Rys. 5.3 Rozszczepienie poziomów $D^{\bullet}X$ i $D^{\bullet}$ w polu magnetycznym $\vec{C}_6 \parallel \vec{B}$; σ^+ i σ^- składowe luminescencji w konfiguracji Faradaya.

5.3 Wpływ wprowadzenia paramagnetycznych jonów manganu na zachowanie się luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

W badaniach stanów zlokalizowanych nośników prądu w półprzewodnikach półmagnetycznych stwierdzono występowanie zjawiska porządkowania spinów jonów manganu przez nośniki prądu pod wpływem oddziaływania wymiennego. Pole wymienne uporządkowanych jonów magnetycznych obniża z kolei energię stanu nośnika. Efekt ten został po raz pierwszy zaobserwowany w badaniach rozproszenia ramanowskiego z obroceniem spinu elektronu na stanie neutralnego donora w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, przeprowadzonych przez M. Nawrockiego et al [4] i badaniach luminescencji kompleksu ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ przeprowadzonych przez A. Golnika et al [5]. Jeśli efekt ten występuje na stanie zlokalizowanym nośnika zwykło się go określać jako związany polaron magnetyczny (ang. bound magnetic polaron-BMP), a jeśli na stanie zdelokalizowanym- swobodnym polaronem magnetycznym (ang. free magnetic polaron- FMP).

Problem polaronu magnetycznego doczekał się wielu opracowań teoretycznych [4-10], jednakże ilościowa, a dla kryształów o dużej zawartości manganu nawet jakościowa zgodność teorii z eksperymentem jest ciągle daleko niewystarczająca. Należy przy tym wspomnieć, że jakkolwiek modele teoretyczne budowane są z myślą o ujęciu problemu całościowo, dla wszystkich składów, to ich porównanie z eksperymentem odbywa się dla niskich składów (zazwyczaj dla $x \leq 0.05$), gdzie odstępstwa w zachowaniu się

luminescencji w półprzewodnikach półmagnetycznych od jej zachowania się w wyjściowych półprzewodnikach niemagnetycznych nie są zbyt duże. Próby interpretacji danych eksperymentalnych dla kryształów o dużej zawartości składnika magnetycznego bazujące na tych modelach dają wyniki negatywne.

W zasadzie funkcjonują trzy podstawowe modele teoretyczne opisujące efekt związanego polaronu magnetycznego:

1. Model rzutu spinów jonów manganu na kierunek spinu nośnika (RSM) [5]
2. Model jednakowo oddziaływujących jonów (JOJ) [6]
3. Model rzutu spinu nośnika na kierunek wypadkowej magnetyzacji (RSN) [8]

Pierwszy z powyższych modeli bywa też określany jako model średniego pola; dwa pozostałe jako modele fluktuacyjne. Modele te były używane do interpretacji widm luminescencji kompleksu ekscytynu związanego na neutralnym akceptorze w kubicznym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [5-8].

Luminescencja $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ wykazuje szereg podobieństw do rekombinacji promienistej $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, jak również posiada cechy charakterystyczne dla tego tylko związku, związane z jego różną strukturą krystalograficzną (wurcyt). Poza tym tellurek kadmu z manganem jest zawsze typu p, podczas gdy selenek kadmu z manganem jest zawsze typu n, a zatem w pierwszym związku ekscytony swobodne wiążą się na akceptorach (głównie neutralnych), podczas gdy w drugim na donorach (głównie neutralnych).

Dwa pierwsze, wyżej wymienione modele, można użyć do interpretacji danych eksperymentalnych luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, (drugi z pewnymi poprawkami -patrz tekst poniżej),

natomiast trzeci w związku z istnieniem w tych kryształach wyróżnionego kierunku nie może być zastosowany.

Efekt wzrostu energii wiązania ekscytonu do domieszki kulombowskiej w półprzewodnikach półmagnetycznych interpretuje się zazwyczaj jako wynik oddziaływań wymiennych jonów magnetycznych ze zlokalizowanymi nośnikami. Wpływ tego oddziaływania na energię stanu zlokalizowanych nośników uwzględnia się rachunkiem zaburzeń, w ramach przybliżenia masy efektywnej. Hamiltonian oddziaływania wymiennego (patrz rów. 2.7) systemu związany nośnik - spiny jonów manganu, można wówczas przekształcić do postaci [5]:

$$\hat{H}_e^{vy} = -\alpha \sum_j |\mathcal{F}_e(\vec{r})|^2 \hat{S}_j \hat{\sigma}_e \quad (5.20a)$$

dla elektronu i

$$\hat{H}_d^{vy} = -\beta \sum_j |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 \hat{S}_j \hat{\sigma}_d \quad (5.20b)$$

dla dziury. W powyższych równaniach została uwzględniona jedynie część oddziaływania zlokalizowanego nośnika z jonami manganu zależna od spinów, pominięta natomiast ta część, która związana jest z różnicą potencjału jonu manganu i kadmu. Zakłada się, że jest ona uwzględniona w przybliżeniu kryształu wirtualnego:

$$\hat{V}_{\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}}(\vec{r}) = \hat{V}_{\text{CdSe}}(\vec{r}) \cdot (1-x) + \hat{V}_{\text{MnSe}}(\vec{r}) \cdot x \quad (5.21)$$

W przybliżeniu tym pomija się również wpływ podstawienia jonów kadmu przez jony manganu na oddziaływanie kulombowskie nośnika z centrum kulombowskim. Zazwyczaj zakłada się, że energia tego oddziaływania jest stała w funkcji x , lub też, w przypadku

rozpatrywania stanów o dostatecznie dobrze znanej funkcji falowej (donor, akceptor), uwzględnia się możliwość jej zmiany, związana ze zmianą promienia lokalizacji nośnika, pod wpływem oddziaływania wymiennego (rachunek wariacyjny [46]). Ponadto przy zapisie oddziaływania, w układzie jony manganu-zlokalizowany nośnik, nie uwzględnia się oddziaływania wymiennego pomiędzy samymi jonami manganu. Z pomiarów magnetyzacji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [47] wynika, że oddziaływanie to pomiędzy najbliższymi sąsiadami jest typu antyferromagnetycznego (całka wymiany $J_{\text{A}}/k_{\text{B}} = -16.8\text{K}$ [47]). Oddziaływanie z drugimi sąsiadami jest również typu antyferromagnetycznego, ale jest ponad rząd wielkości mniejsze. Można zatem przyjąć, że rów. 5.20 opisuje poprawnie jedynie oddziaływanie zlokalizowanego nośnika z tymi jonami manganu, w których najbliższym otoczeniu nie ma innych jonów manganu (oddziaływanie zlokalizowanego nośnika z parami magnetycznymi i kompleksami o większej liczbie jonów manganu zostanie przedyskutowane w dalszej części pracy).

Pomimo zastosowania tylu uproszczeń problem ten (rów. 5.20) nie może być dalej rozwiązany dokładnie i należy zastosować dalsze przybliżenia.

Pierwszym z omawianych przybliżeń jest model rzutowania spinów jonów manganu na kierunek spinu nośnika (RSM). Był to pierwszy model użyty do opisu zjawiska związanego polaronu magnetycznego w półprzewodnikach półmagnetycznych [5].

5.3.1 Model rzutu spinów jonów magnetycznych na kierunek spinu nośnika

Model ten ma tą zaletę, że można go rozwiązać w sposób ścisły dla części jonów magnetycznych, w których najbliższym otoczeniu nie ma innych jonów manganu. Jak zostanie pokazane można w nim również uwzględnić oddziaływanie zlokalizowanego nośnika z parami jonów manganu, jak również z większymi kompleksami. W modelu tym hamiltonian 5.20 zastępuje się hamiltonianem postaci:

$$\hat{H}_e^{vy} = -\alpha \sigma_e \sum_j |\mathcal{F}_e(\vec{r})|^2 \hat{S}_j^z \quad (5.22a)$$

dla elektronu i

$$\hat{H}_d^{vy} = -\beta \hat{\sigma}_d \sum_j |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 S_j^z \quad (5.22b)$$

dla dziury, przy czym, ponieważ w powyższych równaniach nie jest uwzględnione oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami manganów należy uważać, że opisują one oddziaływanie jedynie pojedynczych jonów manganu z nośnikiem (patrz poprzedni podrozdział). W $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ problem znalezienia energii przejścia optycznego w kompleksie D^0X sprowadza się do rozwiązania problemu oddziaływania wymiennego jonów manganu z elektronem na stanie D^0 i dziurą na stanie D^0X . Ponieważ oba problemy rozwiązuje się w analogiczny sposób, poniżej zostanie zaprezentowane jedynie rozwiązanie tego zagadnienia na stanie D^0X . Z postaci hamiltonianu (5.22b) wynika, że spiny

poszczególnych jonów manganu są od siebie niezależne i dlatego też hamiltonian ten w postaci macierzowej diagonalizuje się w bazie stanów własnych operatorów rzutu spinów manganu. Przy uwzględnieniu jedynie pasma A (pasma B jest odległe o około 25 meV), tzn. ograniczeniu się do stanów dziury o funkcjach blochowskich $X_{+}\uparrow$ i $X_{-}\downarrow$, hamiltonian Heisenberga upraszcza się w tym przybliżeniu do hamiltonianu Isinga:

$$\hat{H}_d^{vy} = -\beta \sigma^z \sum_j |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 \hat{S}_j^z \equiv -\beta \sum_j |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 \hat{\sigma}^z \hat{S}_j^z \quad (5.23)$$

Tak więc w przybliżeniu RSM dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ uwzględnia się jedynie człon diagonalny oddziaływania wymiennego, pomija natomiast człon niediagonalny, zakładając, że jest on równy zeru:

$$\beta \sum_j |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 \left[\frac{1}{2} \hat{S}_j^+ \hat{\sigma}^- + \frac{1}{2} \hat{S}_j^- \hat{\sigma}^+ \right] = 0 \quad (5.24)$$

Stany własne jonu manganu o całkowitym spinie $S = \frac{5}{2}$ (orbitalny całkowity moment $L=0$, porównaj reguły Hunda [27]) są całkowicie opisane przez wartość rzutu całkowitego spinu jonu ($S^z = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$). W przybliżeniu tym łatwo jest obliczyć energię swobodną polaronu magnetycznego, tj. systemu dziura-jony manganu:

$$\begin{aligned} F_d^{vy} = -kT \ln Z &= -kT \ln \left[\sum_{\sigma^z = \pm 1/2} \sum_{S_j^z = -5/2}^{5/2} \exp \left(\beta \sigma^z \sum_j |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 S_j^z / kT \right) \right] = \\ &= -kT \ln \left[2 \prod_j \sum_{S_j^z = -5/2}^{5/2} \exp \left(\beta \sigma_d^z |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 S_j^z / kT \right) \right] \quad (5.25) \end{aligned}$$

wykonując sumowanie po S_j^z otrzymuje się ostatecznie:

$$F_d^{vy} = -kT \ln 2 - kT \sum_j \ln \left\{ \frac{\text{sh} \left[\frac{(2S+1)}{2S} x_j \right]}{\text{sh} \left[\frac{1}{2S} x_j \right]} \right\} \quad (5.26)$$

gdzie $x_j = \beta \sigma_d^z S |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2 / kT$; $S = \frac{5}{2}$; $\sigma_d^z = -\frac{1}{2}$

Różniczkując energię swobodną otrzymuje się średnią energię oddziaływania wymiany na stanie D^0X

$$\begin{aligned} \langle E_{D^0X}^{vy} \rangle &= - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F^{vy}}{T} \right) = -kT \sum_j x_j B_S(x_j) = \\ &= -\beta \sigma_d^z S \sum_j |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2 B_S(\beta \sigma_d^z S |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2 / kT) \end{aligned} \quad (5.27)$$

gdzie $B_S(x)$ jest funkcją Brillouina dla spinu S :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \text{cth} \left(\frac{1}{2S} x \right)$$

Ponieważ funkcja obwiedni dziury na stanie D^0X jest dostatecznie zdelokalizowana (patrz rozdz.5.2) sumę w powyższym wzorze można zastąpić całką:

$$\langle E_{D^0X}^{vy} \rangle = -x N_o \beta \sigma_d^z S \int d^3r |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2 B_S(\beta \sigma_d^z S |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2 / kT) \quad (5.28)$$

gdzie x jest molową zawartością manganu.

Powyższe równanie opisuje oddziaływanie wymienne dziury z jonami manganu w tzw. przybliżeniu pola średniego. W przybliżeniu tym średni spin jonu manganu w położeniu $\bar{r}$ określony jest poprzez oddziaływanie z polem wymiennym, dziury

danym przez kwadrat funkcji falowej:

$$\langle \hat{S}^2(\vec{r}) \rangle = S(S+1) \int |\psi_d(\vec{r})|^2 / kT \quad (5.29)$$

Tak więc w przybliżeniu tym zamiast obliczać energię oddziaływania nośnika z wszystkimi jonami manganu jednocześnie, wystarczy obliczyć energię oddziaływania z pojedynczymi jonami manganu, a następnie zsumować je z wagą funkcji obwiedni na stanie dziury.

Wykorzystując powyższy rezultat metody RSM dla pojedynczych jonów manganu można w tym przybliżeniu obliczyć przyczynek do energii polaronu pochodzący od oddziaływania dziury z parą jonów magnetycznych. Jak wiadomo z pomiarów magnetoptycznych [47] i magnetyzacji [48] oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami manganu w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ jest typu antyferromagnetycznego i można je zapisać w postaci hamiltonianu Heisenberga:

$$\hat{H}^{\text{af}} = -J_{\text{NS}} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (5.30)$$

gdzie

$\hat{J}_{\text{NS}}$ jest operatorem oddziaływania wymiany pomiędzy najbliższymi sąsiadami, działającym na przestrzenną część funkcji falowej jonów manganu

$\hat{S}_1, \hat{S}_2$ są operatorami spinu pierwszego i drugiego jonu manganu

Często zamiast zapisu oddziaływania w powyższej postaci używa się wyrażenia, w którym operator oddziaływania wymiany zastępowany jest przez jego wartość własną, określaną zazwyczaj jako całka wymiany:

$$\hat{H}^{af} = -J_{NS} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (5.31)$$

i wówczas hamiltonian oddziaływania działa jedynie na spinową część funkcji falowej jonów. Stany własne takiej pary łatwo jest znaleźć w bazie stanów własnych operatora całkowitego spinu pary $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, gdyż wówczas powyższy hamiltonian można zapisać w postaci:

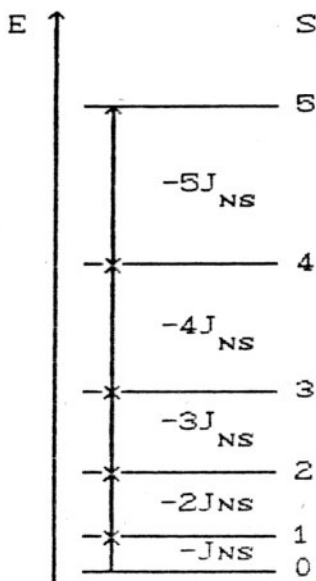
$$\hat{H}^{af} = -J_{NS} \hat{S}_1 \hat{S}_2 = -\frac{1}{2} J_{NS} (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \quad (5.32)$$

Stąd energie własne pary wynoszą:

$$E^{af} = -\frac{1}{2} J_{NS} [S(S+1) - \frac{3S}{2}] \quad (5.33)$$

gdzie $S=0,1,2,3,4,5$

Ponieważ $J_{NS} < 0$ to stanem o najniższej energii jest stan o $S=0$. Układ poziomów energetycznych pary został przedstawiony na rys.5.4.



Rys.5.4 Układ poziomów energetycznych pary

Problem ten można również rozwiązać w bazie rzutu spinów jonów manganu $|S_1^z, S_2^z\rangle$, gdyż jest to również baza zupełna

hamiltonianu (5.31). Rozwiązanie nie jest wtedy tak proste (konieczność diagonalizacji macierz 6x6), lecz taki wybór bazy ma tą zaletę, że można wówczas uwzględnić oddziaływanie jonów manganu z dziurą (elektronem). Wybierając oś kwantyzacji wzdłuż kierunku C_6 można zapisać sumę hamiltonianów oddziaływania wymiany pary i pary z dziurą (w przybliżeniu RSM) w postaci:

$$\hat{H}_d^{vy} + \hat{H}^{af} = -\beta \sigma_d^z \left(\hat{S}_1^z |\mathcal{F}_d(\bar{r}_1)|^2 + \hat{S}_2^z |\mathcal{F}_d(\bar{r}_2)|^2 \right) - J_{NS} \left(\hat{S}_1^z \hat{S}_2^z + \frac{1}{2} \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \frac{1}{2} \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ \right) \quad (5.34)$$

Pierwszy człon powyższego hamiltonianu jest diagonalny w bazie rzutów spinów dziury i jonów manganu, a drugi jak łatwo zauważyć nie miesza stanów o różnym całkowitym rzucie spinów jonów manganu $S^z = S_1^z + S_2^z$. Zatem problem znalezienia poziomów energetycznych powyższego hamiltonianu sprowadza się do diagonalizacji macierzy klatkowej 36x36 (macierze dla $\sigma_d^z = \pm \frac{1}{2}$ są identyczne):

$$\hat{H}_d^{vy} + \hat{H}^{af} = \begin{matrix} & & & & & S^z \\ \left[\begin{array}{cccccc} []_{1 \times 1} & & & & & \\ & []_{2 \times 2} & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & []_{6 \times 6} & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & []_{2 \times 2} \\ & & & & & & []_{1 \times 1} \end{array} \right] & \begin{matrix} +5 \\ +4 \\ \\ 0 \\ -4 \\ -5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (5.35)$$

Największa klatka jest rzędu szóstego. Z prawej strony

macierzy jest zaznaczona wartość rzutu spinu pary dla każdej grupy stanów. Poniżej przedstawiono przykładowo postać jednej z klatek (6x6):

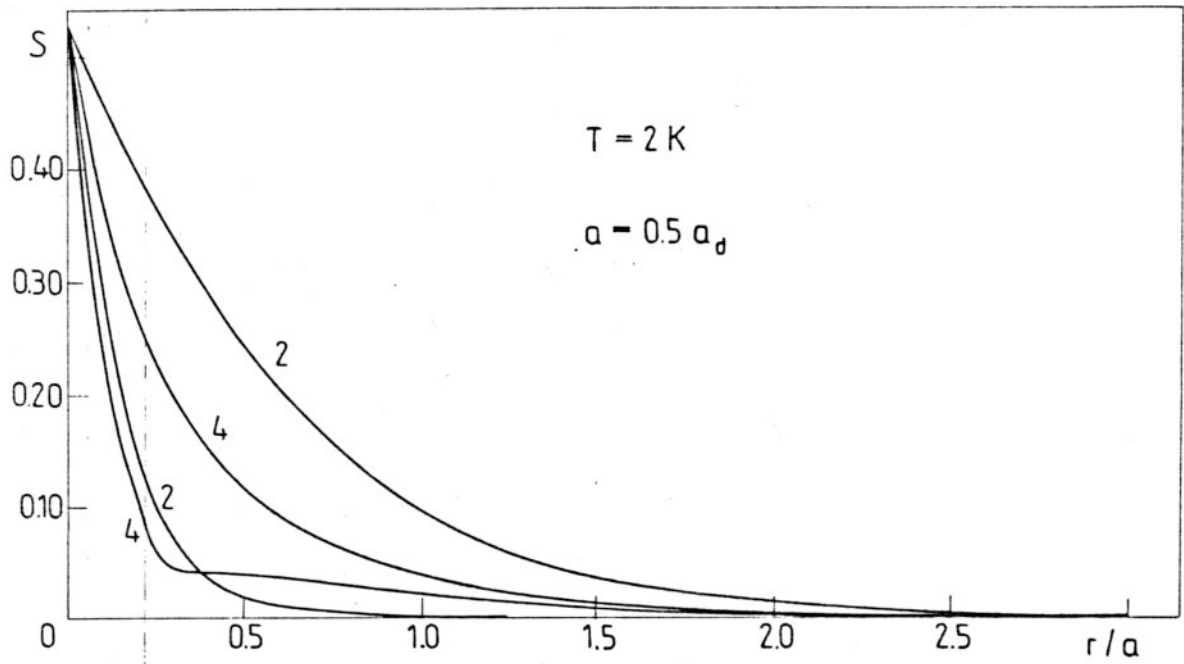
$$\begin{array}{cccccc}
 |+\frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle & |+\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle & |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle & |-\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}\rangle \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 \frac{5}{2}(H_1 - H_2) - \frac{25}{4}J & \frac{1}{2}\sqrt{5}J & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{1}{2}\sqrt{5}J & \frac{3}{2}(H_1 - H_2) - \frac{9}{4}J & \sqrt{2}J & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \sqrt{2}J & \frac{1}{2}(H_1 - H_2) - \frac{1}{4}J & \frac{3}{2}J & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{3}{2}J & \frac{1}{2}(H_2 - H_1) - \frac{1}{4}J & \sqrt{2}J & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}J & \frac{3}{2}(H_2 - H_1) - \frac{9}{4}J & \frac{1}{2}\sqrt{5}J \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{5}J & \frac{5}{2}(H_2 - H_1) - \frac{5}{4}J
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

(5.36)

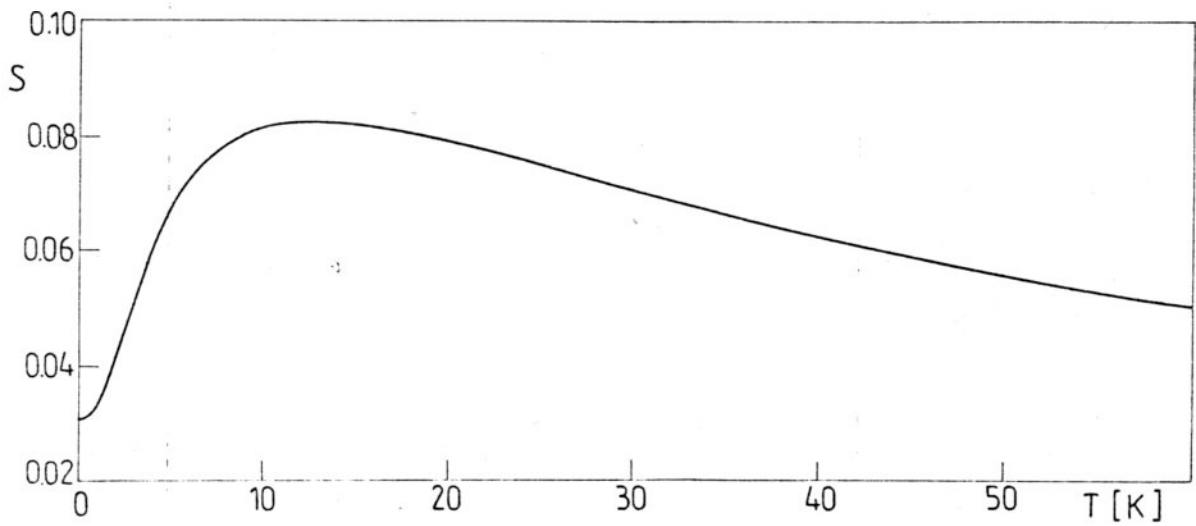
gdzie $H_1 = \frac{1}{2} \beta |\mathcal{F}_d(\vec{r}_1)|^2$, $H_2 = \frac{1}{2} \beta |\mathcal{F}_d(\vec{r}_2)|^2$, $J \equiv J_{NS}$

Powyżej macierzy przedstawione są funkcje bazy (rzut spinu dziury jest taki sam dla wszystkich stanów i został pominięty). Sprowadzenie macierzy 36 rzędu do tak prostej postaci pozwala znaleźć stany własne i energie własne pary w polu wymiennym dziury poprzez diagonalizację numeryczną. Oddziaływanie pary z dziurą tym różni się od oddziaływania pary z jednorodnym polem magnetycznym, że w tym drugim przypadku oddziaływanie każdego jonu manganu z polem jest jednakowe, podczas gdy przy oddziaływaniu z dziurą jest ono różne, co jest wynikiem różnej wartości kwadratu funkcji falowej dziury w pobliżu każdego z jonów. Stąd nawet na stanie $|\sigma; +S, -S\rangle$, tzn. gdy $S = S_1^z + S_2^z = 0$, energia oddziaływania wymiany jest różna od zera. Znajdując stany własne hamiltonianu (5.35) można znaleźć średnią termodynamiczną rzutu spinu pary na

kierunek spinu dziury. Wartość ta jest oczywiście zależna od odległości jak i orientacji pary względem centrum kulombowskiego. W kryształach kubicznych każdy jon manganu ma dwunastu najbliższych sąsiadów, przy czym znajdują się one względem niego w czterech różnych kierunkach przestrzennych. W kryształach wurcytu każdy jon manganu ma "najbliższych sąsiadów" w dwu nieznacznie różnych odległościach. Ponieważ jednak w badaniach eksperymentalnych nie obserwuje się dwu różnych całek wymiany "najbliższych sąsiadów" (prawdopodobnie ze względu na ich niedużą różnicę), w obliczeniach przyjęto założenie o ich jednakowej odległości (przypadek kubiczny). Zależność spinu pary, przy tym założeniu, od odległości od centrum donora, dla oddziaływania ze zlokalizowaną dziurą jest przedstawiona na rys.5.5. Cyfry przy krzywych oznaczają ilu parom odpowiada dany przebieg. Całkując zależność $\langle S^z(\bar{r}) \rangle_T$ (rys.5.5) na stanie dziury (wartość średnia dla wszystkich par) otrzymuje się średnią termodynamiczną rzutu spinu pary na tym stanie. Wielkość ta została przedstawiona na rys.5.6. Widać, że wartość ta jest mała w całym zakresie temperatur i stąd można wyciągnąć wniosek, że przyczynek do energii D^0X pochodzący od oddziaływania wymiennego dziury z parami jest mały i można go pominąć. W podobny sposób można wykazać, że przyczynki energetyczne pochodzące od oddziaływania dziury z kompleksami o parzystej liczbie jonów manganu są również pomijalnie małe. Tak więc istotny wkład do energii polaronu na stanie D^0X (D^0) dają jedynie kompleksy o nieparzystej liczbie jonów manganu, które mają wypadkowy spin różny od zera. Ponieważ dokładne obliczenie przyczynku energetycznego pochodzącego od takich kompleksów byłoby kłopotliwe



rys.5.5 Zależność rzutu spinu pary od odległości, od centrum kulombowskiego, na stanie D^0X , dla różnych orientacji pary względem centrum



rys.5.6 Zależność średniego rzutu spinu pary, na stanie D^0X , od temperatury

rachunkowo, korzystniej jest użyć zamiast wyrażenia postaci (5.27) wyrażenia ze zmodyfikowaną funkcją Brillouina:

$$S B_S \left(\frac{x}{kT} \right) \rightarrow S_0 B_{S_0} \left(\frac{x}{k(T+T_{ef})} \right) \quad (5.37)$$

gdzie $S_0 \leq S=5/2$, $T_{ef} \geq 0$

Podstawienie to zostało po raz pierwszy zaproponowane przy interpretacji rozszczepień ekscytonu swobodnego obserwowanych w pomiarach magnetoodbicia w $Cd_{1-x}Mn_xTe$ przez J.A.Gaja et al [2]. Jakkolwiek S_0 i T_{ef} są parametrami dopasowania posiadają one sens fizyczny: S_0 jest efektywnym spinem przypadającym na jeden jon manganu i jest mniejszy od spinu jonu manganu S , wskutek oddziaływań wymiennych, typu antyferromagnetycznego, jonów manganu między sobą (patrz również tekst powyżej), a T_{ef} odzwierciedla oddziaływanie jonów manganu z drugimi sąsiadami, które jest również typu antyferromagnetycznego lecz ponad rząd wielkości mniejsze niż z pierwszymi sąsiadami. Dokładniejsze omówienie sensu fizycznego stałych S_0 i T_{ef} można znaleźć w pracy J.A.Gaja [49].

Równowaga termodynamiczna na stanach D^0 i D^0X

Uwzględniając poprawkę (5.37) we wzorze (5.28) otrzymuje się średnią energię oddziaływania wymiennego dziury na stanie D^0X z jonami manganu przy ustaleniu się równowagi termodynamicznej na tym stanie:

$$\langle E_{D^0X}^{vY} \rangle = -xN_0 \beta \sigma_d^2 S_0 \int d^3r |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 B_{S_0}(\beta \sigma_d^2 S_0 |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 / kT) \quad (5.38a)$$

Analogicznie wyraża się średnia energia oddziaływania wymiennego elektronu na stanie D^0 z jonami manganu przy ustaleniu się równowagi termodynamicznej na tym stanie:

$$\langle E_D^{vy} \rangle = -\chi N_0 \alpha \sigma_e^z S_0 \int d^3r |\mathcal{F}_e(\bar{r})|^2 B_S (\alpha \sigma_e^z S |\mathcal{F}_e(\bar{r})|^2 / kT) \quad (5.38b)$$

Z powyższych wzorów widać, że stan uporządkowania spinów jonów manganu jest istotnie różny w obu przypadkach (różne pola oddziaływania wymiennego dziury i elektronu). Zatem przyczynek wymienny do energii przejścia rekombinacyjnego $D^0X \rightarrow D^0$ nie może być różnicą powyższych wyrażeń. Przejście to zachodzi najogólniej ze stanu pośredniego między równowagą termodynamiczną na stanie wzbudzonym (D^0X) i stanie podstawowym (D^0). Przy porównaniu wyników powyższej teorii z danymi eksperymentalnymi ogranicza się zazwyczaj do dwu przypadków skrajnych:

1. Równowagi termodynamicznej na stanie D^0 , która zachodzi wówczas gdy czas relaksacji spinowej jest dużo większy od czasu życia luminescencji ($\tau_s \gg \tau_z$). Przy założeniu zamrożenia systemu magnetycznego jonów manganu podczas przejścia optycznego ($\Delta \sum_j S_j = 0$) i obsadzeniu niżejenergetycznego stanu D^0X (co odpowiada przejściu $|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ -patrz rys.5.3) przyczynek wymienny do energii przejścia optycznego $D^0X \rightarrow D^0$ wynosi wówczas:

$$\langle E^{vy} \rangle_{D^0} = \langle E_D^{vy} \rangle_{D^0} - \langle E_{D^0X}^{vy} \rangle_{D^0} =$$

$$\frac{1}{2} \chi S_0 N_0 \int d^3r B_S \left(\frac{1}{2} S \alpha |\mathcal{F}_e(\bar{r})|^2 / kT \right) (\alpha |\mathcal{F}_e(\bar{r})|^2 - \beta |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2) \quad (5.39a)$$

gdzie $\sigma_d^z = \frac{1}{2}$, $\sigma_e^z = \frac{1}{2}$, $S = \frac{5}{2}$

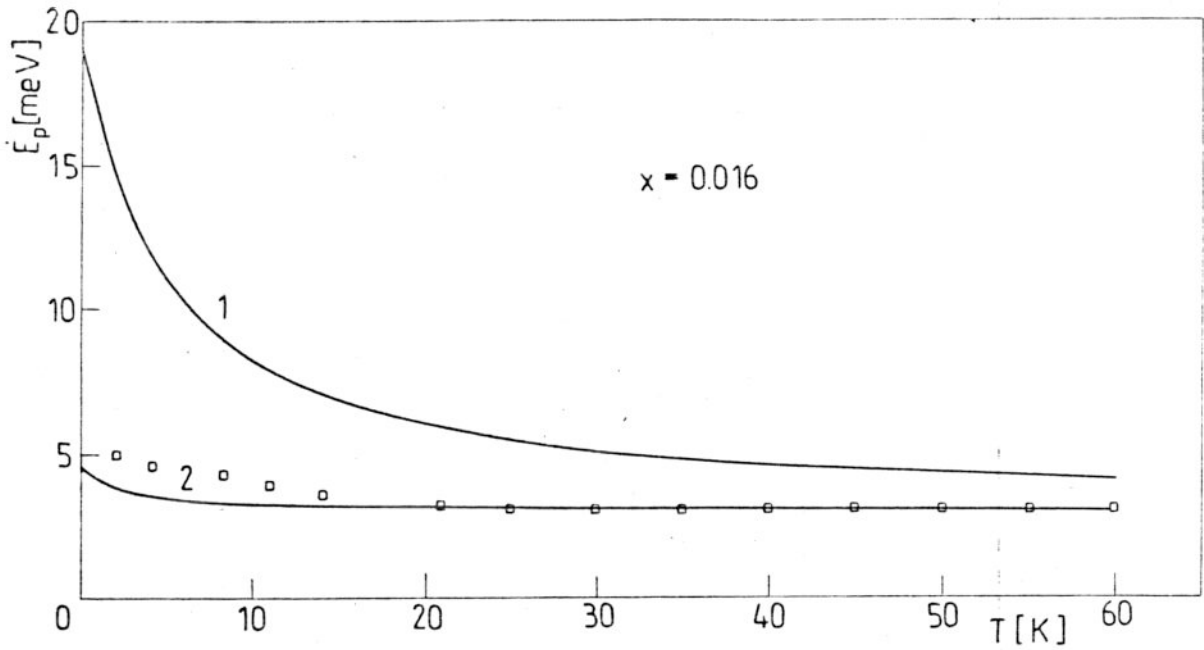
2. Równowagi termodynamicznej na stanie D^0X , która zachodzi wówczas gdy czas relaksacji spinowej jest dużo mniejszy od czasu życia luminescencji ($\tau_s \ll \tau_z$). Przy założeniach identycznych jak dla przypadku poprzedniego przyczynek wymienny do energii przejścia optycznego $D^0X \rightarrow D^0$ wynosi wówczas:

$$\langle E^{vy} \rangle_{D^0X} = \langle E_D^{vy} \rangle_{D^0X} - \langle E_{D^0X}^{vy} \rangle_{D^0X} =$$

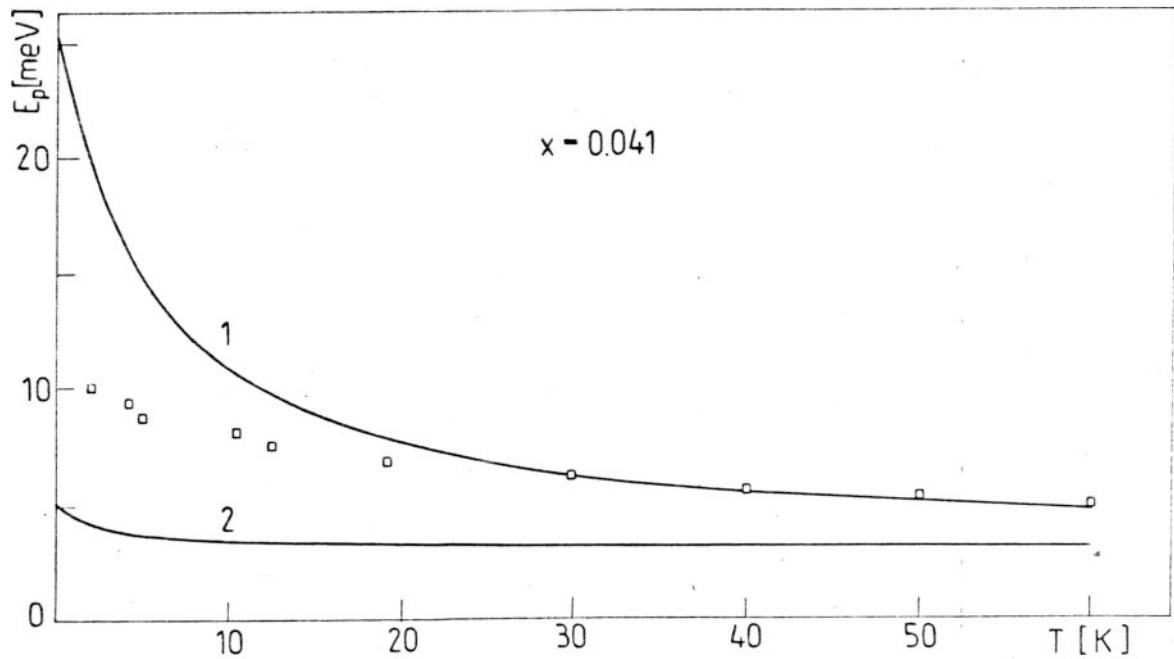
$$\frac{1}{2} S_0 N_0 \int d^3r B_s \left(\frac{1}{2} S \beta |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 / kT \right) (\alpha |\mathcal{F}_e(\vec{r})|^2 - \beta |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2) \quad (5.39b)$$

Na rys. 5.7-5.10 zostały porównane wyniki powyższego modelu z danymi eksperymentalnymi: kwadratami oznaczone są dane eksperymentalne, liniami ciągłymi wyniki obliczeń numerycznych. Energia kulombowska wiązania ekscytonu swobodnego do neutralnego donora przyjęta została jako stała dla wszystkich składów i równa jej wartości dla CdSe ($E_c = 3 \text{ meV}$). Wartości S_0 i T_{ef} zostały wzięte z pomiarów magnetyzacji wykonanych przez D. Dobrowolskiego et al [50]. Cyfry przy krzywych oznaczają przypadki równowagi 1. $\tau_z \gg \tau_s$ 2. $\tau_z \ll \tau_s$. Z rysunków tych widać, że model ten poprawnie opisuje zachowanie się luminescencji w kryształach o niskich składach, gdyż wówczas dane eksperymentalne znajdują się pomiędzy dwoma skrajnymi przypadkami równowagi termodynamicznej. Ze wzrostem zawartości manganu poprawność modelu jest coraz gorsza i dla najwyższego składu, w którym była obserwowana linia D^0X ($x=0.224$) oddaje on poprawnie jedynie charakter zachowania się luminescencji, tzn. charakterystyczne zagięcie E^P z obniżeniem

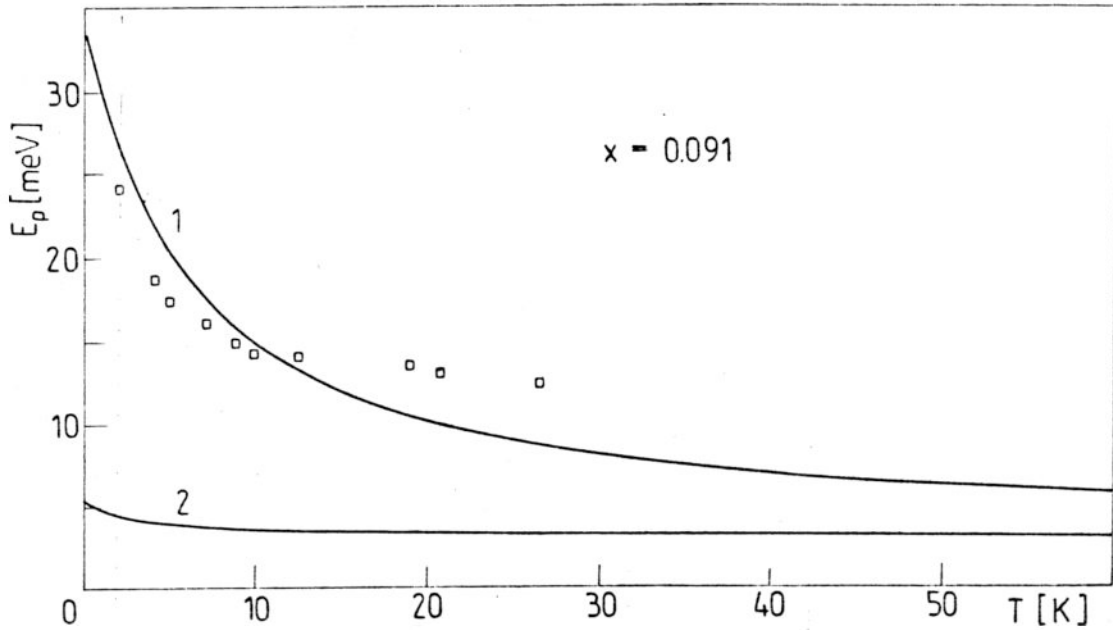
temperatury. Szczególnie duże odstępstwa występują w wysokich temperaturach, gdzie energia polaronu obliczona teoretycznie jest kilkakrotnie mniejsza od widocznej w eksperymencie. W modelu tym nie otrzymuje się oczywiście (ze względu na jego założenia) depolaryzacji linii luminescencji D^0X widocznej w eksperymencie dla składów $x \geq 0.091$ (patrz rys. 4.4-4.5)



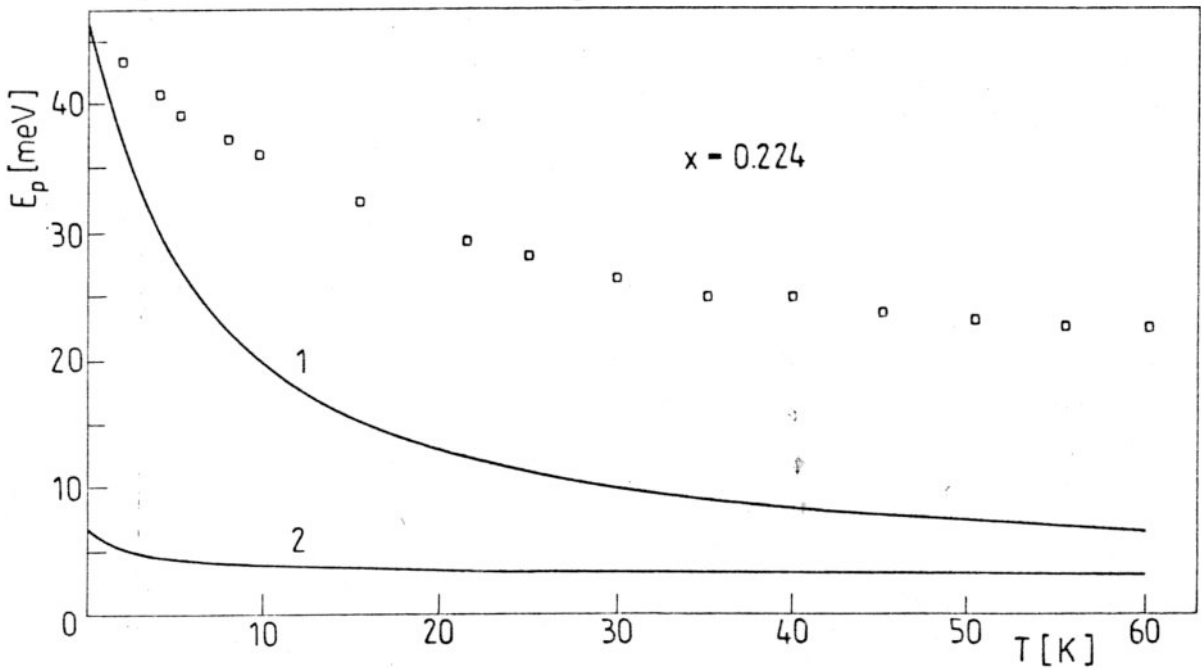
rys.5.7 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X , od temperatury (kwadraty), z wynikami modelu RSM (linie ciągłe), w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.016$): 1- $\tau_s \ll \tau_z$, 2- $\tau_z \ll \tau_s$



rys.5.8 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X , od temperatury (kwadraty), z wynikami modelu RSM (linie ciągłe), w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x=0.041$): 1- $\tau_s \ll \tau_z$, 2- $\tau_z \ll \tau_s$



rys. 5.9 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i $D^0X(N)$, od temperatury (kwadraty), z wynikami modelu RSM (linie ciągłe), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.091$): 1- $\tau_s \ll \tau_z$, 2- $\tau_z \ll \tau_s$



rys. 5.10 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i $D^0X(N)$, od temperatury (kwadraty), z wynikami modelu RSM (linie ciągłe), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.224$): 1- $\tau_s \ll \tau_z$, 2- $\tau_z \ll \tau_s$

5.3.2 Model jednakowo oddziaływujących jonów (JOJ)

W modelu tym zakłada się stałą, niezerową wartość funkcji obwiedni zlokalizowanego nośnika w pewnej objętości i wartość zerową na zewnątrz tego obszaru. Z symetrii problemu (lokalizacja na centrum kulombowskim) wynika, że obszar ten jest kulą o promieniu r_0 i środkiem na centrum kulombowskim. Z warunku normalizacji prawdopodobieństwa znalezienia nośnika w tym obszarze do jedności otrzymuje się:

$$|\mathcal{F}(\vec{r})|^2 = \begin{cases} \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} & \text{dla } r \leq r_0 \\ 0 & \text{dla } r > r_0 \end{cases} \quad (5.40)$$

Hamiltonian oddziaływania wymiennego (5.20) przyjmuje w tym przypadku postać:

$$\hat{H}^{vy} = -\alpha |\mathcal{F}_e(\vec{r})|^2 \hat{\sigma}_e \sum_{j \in (v)} \hat{S}_j \quad (5.41a)$$

dla elektronu i

$$\hat{H}^{vy} = -\beta |\mathcal{F}_d(\vec{r})|^2 \hat{\sigma}_e \sum_{j \in (v)} \hat{S}_j \quad (5.41b)$$

dla dziury. Indeks v oznacza, że sumowanie odbywa się tylko wewnątrz objętości niezerowego prawdopodobieństwa. W modelu tym można zatem dokonać podstawienia:

$$\hat{S} = \sum_{j \in (v)} \hat{S}_j \quad (5.42)$$

tn. przejść do operatora całkowitego spinu jonów manganu wewnątrz obszaru V. W kryształach kubicznych można było znaleźć energie własne powyższych hamiltonianów w bazie operatora całkowitego momentu pędu układu zlokalizowany nośnik -jony manganu: $\hat{J} = \hat{S} + \hat{\sigma}$ i przedstawić iloczyn spinowy (5.41) w postaci [4]:

$$\hat{\sigma} \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{\sigma}^2 - \hat{S}^2) \quad (5.43)$$

a zatem poprawnie uwzględnić kwantową naturę oddziaływania wymiennego. W kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ nie można wykonać tego ostatniego przekształcenia dla pasma walencyjnego, gdyż J nie jest już dobrą liczbą kwantową (ze względu na istnienie wyróżnionego kierunku w kryształ). Jednakże hamiltonian 5.41b może być nadal poprawnie rozwiązany w bazie operatora całkowitego spinu jonów manganu. Podobnie jak dla modelu RSM zostanie zaprezentowane rozwiązanie problemu jedynie dla oddziaływania dziura -jony manganu, gdyż rozwiązanie dla oddziaływania elektron -jony manganu jest analogiczne. Należy przy tym zaznaczyć, że rozwiązanie ostatniego problemu możliwe jest w bazie operatora całkowitego spinu układu, gdyż pasmo przewodnictwa jest izotropowe.

Przy szukaniu rozwiązań hamiltonianu (5.41b) w bazie operatora całkowitego spinu jonów manganu wygodnie jest zapisać go w postaci:

$$\hat{H}^{vy} = -J_{\beta} \hat{\sigma}_d \hat{S} = -J_{\beta} \left(\hat{\sigma}_d^z \hat{S}^z + \frac{1}{2} \hat{\sigma}_d^+ \hat{S}^- + \frac{1}{2} \hat{\sigma}_d^- \hat{S}^+ \right) \quad (5.44)$$

gdzie $J_{\beta} = \beta |\mathfrak{F}_d(\bar{r})|^2$

Przy ograniczeniu się do pasm A i B (pasmo C można pominąć

B. Należy zaznaczyć, że gdy $m+2=S$, to jak widać z postaci macierzy oddziaływania, rozwiązanie redukuje się do diagonalizacji macierzy trzeciego rzędu; gdy $m+1=S$ - macierzy drugiego rzędu. Znajdując wartości własne powyższej macierzy dla wszystkich S i m można otrzymać średnią energię oddziaływania wymiannego polaronu na stanie D^0X :

$$\langle E_{D^0X}^{vy} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_S \sum_{m=-S}^{+S} \sum_{i=1}^4 G(S) E_i(S, m) \exp \left[\frac{-E_i(S, m)}{k(T+T_{ef})} \right] \quad (5.47a)$$

gdzie Z jest sumą statystyczną i wynosi:

$$Z = \sum_S \sum_{m=-S}^{+S} \sum_{i=1}^4 G(S) \exp \left[\frac{-E_i(S, m)}{k(T+T_{ef})} \right]$$

$G(S)$ jest ilością stanów o wartości własnej operatora $\hat{S}^2$ równej $S(S+1)$

$E_i(S, m)$ są wartościami własnymi macierzy (5.46a)

T_{ef} podobnie jak w modelu RSM odzwierciedla oddziaływanie z innymi sąsiadami.

Podobnie można w tym przybliżeniu obliczyć średnią energię oddziaływania wymiany elektronu na stanie D^0 z jonami manganu:

$$\langle E_{d^0}^{vy} \rangle = \sum_S \sum_{m=-S}^{+S} \sum_{i=1}^2 G(S) E_i(S, m) \exp \left[\frac{-E_i(S, m)}{k(T+T_{ef})} \right] \quad (5.47b)$$

gdzie $E_i(S, m)$ są wartościami własnymi hamiltonianu (5.41a):

$$\hat{H}^{vy} =$$

ze względu na jego dużą odległość od pasm A i B ($E_{AC}=418\text{meV}$, $E_{AB}=25\text{meV}$) łatwo zauważyć, że powyższy hamiltonian miesza dla każdego S co najwyżej cztery funkcje:

$$\begin{aligned} |X_+ \uparrow; S, m\rangle \xrightarrow{\hat{\sigma}^- \hat{S}^+} |C_1 X_+ \downarrow - C_2 Z \uparrow; S, m+1\rangle \xrightarrow{\hat{\sigma}^- \hat{S}^+} \\ |C_1 X_- \uparrow + C_2 Z \downarrow; S, m+2\rangle \xrightarrow{\hat{\sigma}^- \hat{S}^+} |X_- \downarrow; S, m+3\rangle \end{aligned} \quad (5.45)$$

gdzie pierwsze wskaźniki w nawiasach opisują funkcje falowe zlokalizowanego nośnika (zaznaczona jest jedynie ich część blochowska), przy czym $C_1 = \sqrt{1-b^2}$, $C_2 = b$ (patrz rów. 2.5), a drugie wskaźniki oznaczają funkcje falowe układu jonów manganu (drugi wskaźnik oznacza rzut spinu na wyróżniony kierunek). Ponieważ funkcje falowe nośnika są rozwiązaniami hamiltonianu $\hat{H}_0$ dla kryształu wurcytu (patrz rów. 2.3-2.5) to:

$$\hat{H}^0 + \hat{H}^{vy} =$$

$$\begin{aligned} & |X_+ \uparrow; S, m\rangle \quad |C_1 X_+ \downarrow - C_2 Z \uparrow; S, m+1\rangle \quad |C_1 X_- \uparrow + C_2 Z \downarrow; S, m+2\rangle \quad |X_- \downarrow\rangle \\ & \left[\begin{array}{cccc} m & \sqrt{S(S+1)-m(m+1)}C_1 & 0 & 0 \\ \sqrt{S(S+1)-m(m+1)}C_1 & (m+1)(C_1^2-C_2^2)+E_{AB} & -\sqrt{S(S+1)-(m+1)(m+2)}C_1C_2 & 0 \\ 0 & -\sqrt{S(S+1)-m(m+1)(m+2)}C_1C_2 & (m+2)(C_1^2-C_2^2)+E_{AB} & \sqrt{S(S+1)-(m+2)(m+3)}C_1 \\ 0 & 0 & \sqrt{S(S+1)-(m+2)(m+3)}C_1 & (m+3) \end{array} \right] \end{aligned} \quad (5.46a)$$

przy czym dla uproszczenia zapisu elementy powyższej macierzy zapisane są w jednostkach $\frac{1}{2}J_\beta$. E_{AB} jest odległością pasm A i

$$\begin{array}{cc}
 |S\uparrow; S, m\rangle & |S\downarrow; S, m+1\rangle \\
 \left[\begin{array}{cc} \frac{1}{2}J_{\alpha}^m & \frac{1}{2}J_{\alpha}\sqrt{S(S+1)-m(m+1)} \\ \frac{1}{2}J_{\alpha}\sqrt{S(S+1)-m(m+1)} & \frac{1}{2}J_{\alpha}^{(m+1)} \end{array} \right] & (5.46b)
 \end{array}$$

gdzie $J_{\alpha} = \alpha |\mathcal{F}_{\alpha}(\bar{r})|^2$

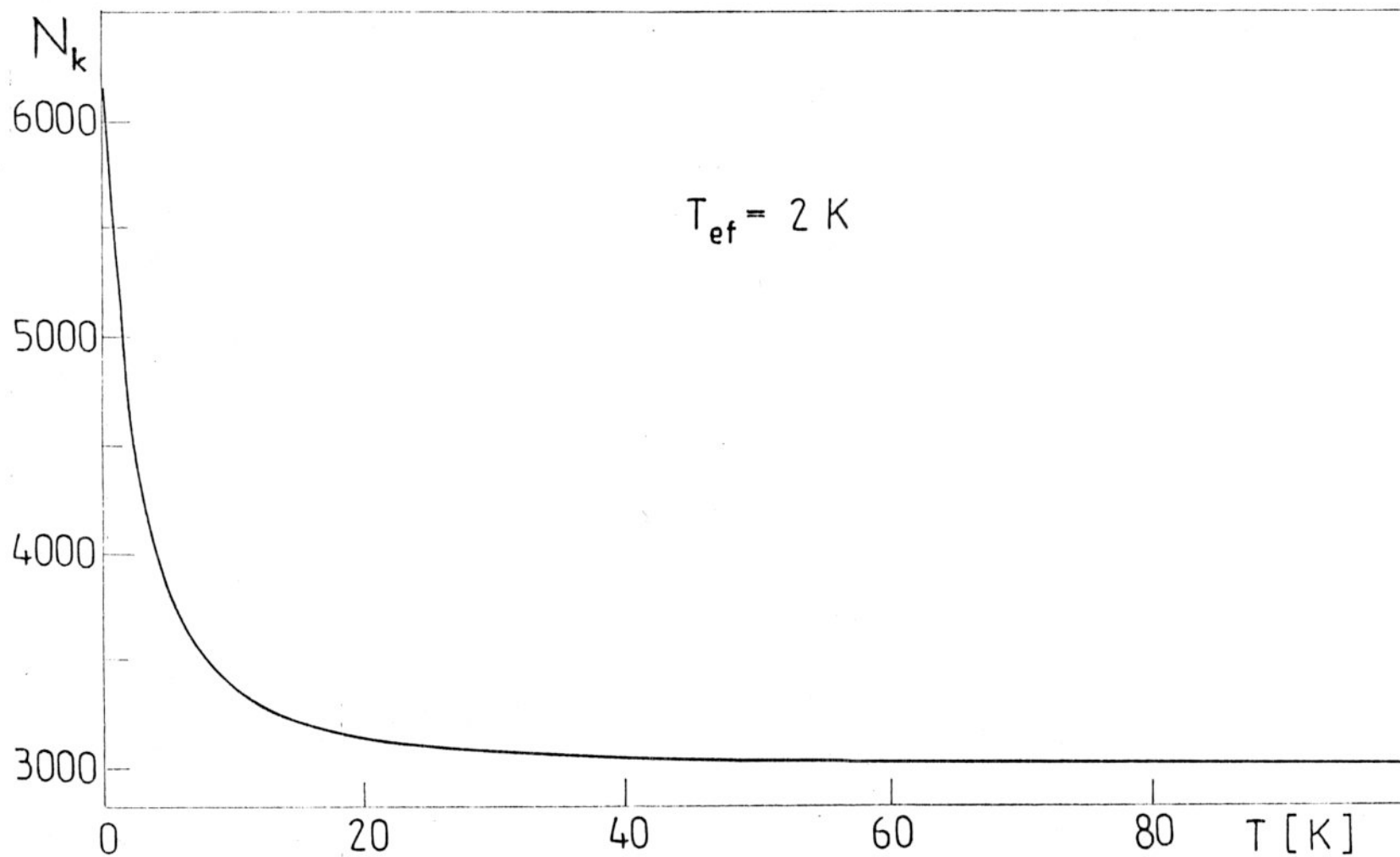
Jako promień kuli stałej wartości funkcji obwiedni stanu D^0X w niniejszej pracy wybrano promień kuli, wewnątrz której magnetyzacja obliczona przy użyciu modelu średniego pola jest równa magnetyzacji otrzymanej w ramach tego samego modelu na stanie D^0X z funkcją obwiedni typu 1s:

$$SB_S(\beta \sigma_d^z S / (\frac{4}{3}\pi r_d^3 k(T+T_{ef}))) = \int d^3r |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 SB_S(\beta \sigma_d^z |\mathcal{F}_d(\bar{r})|^2 / k(T+T_{ef})) \quad (5.49)$$

Analogiczne równanie określa promień kuli stałego prawdopodobieństwa na stanie D^0 . Można pokazać, że dla funkcji obwiedni typu 1s dla dużych temperatur (kT dużo większe od energii oddziaływania pojedynczego jonu manganu z dziurą) promień kuli stałego prawdopodobieństwa jest równy:

$$r_d = \sqrt[3]{6} r_b \quad (5.50)$$

gdzie r_b jest promieniem pierwszej orbity borowskiej (należy rozwinąć funkcję Brillouina w szereg Taylora). Jednakże gdy energia oddziaływania wymiennego staje się porównywalna z kT równanie (5.49) nie już spełnione dla tego promienia. Rachunek numeryczny pokazuje, że promień r_d spełniający powyższą równość rośnie z obniżaniem temperatury. Na rys. 5.11 została przedstawiona zależność liczby kationów (N_k) wewnątrz kuli stałego prawdopodobieństwa znalezienia dziury dla stanu D^0X



rys.5.11 Zależność liczby miejsc kationowych- N_k w obszarze stałego prawdopodobieństwa funkcji falowej, od temperatury

przy założeniu, że $T_{ef}=2K$ (promieniowi określoneму równ. 5.50 odpowiada 3000 miejsc kationowych). Widać, że zależność (5.50) jest dla tego przypadku spełniona dla temperatur $T>20K$, a dla $T=0$ objętość kuli stałego prawdopodobieństwa jest dwa razy większa. Dlatego też w niniejszej pracy przyjęto promień r_d wynikający z równ. 5.49. Warto w tym miejscu zauważyć, że często stosowane przybliżenie obszaru stałego prawdopodobieństwa kulą o promieniu pierwszej orbity borowskiej jest błędne, gdyż prawdopodobieństwo znalezienia nośnika prądu wewnątrz takiej kuli jest bardzo małe (około 0.08).

Mając zatem obszar stałego prawdopodobieństwa funkcji falowej nośnika można obliczyć liczbę jednakowo oddziaływujących jonów manganu:

$$N(x) = [N_k \times S_o(x)] \quad (5.52)$$

gdzie N_k jest liczbą miejsc kationowych w obszarze stałego prawdopodobieństwa funkcji falowej, $S_o(x)$ jest efektywnym spinem jonu manganu (patrz poprzedni rozdział).., a nawiasy kwadratowe oznaczają operację wyciągnięcia części całkowitej liczby w nawiasie.

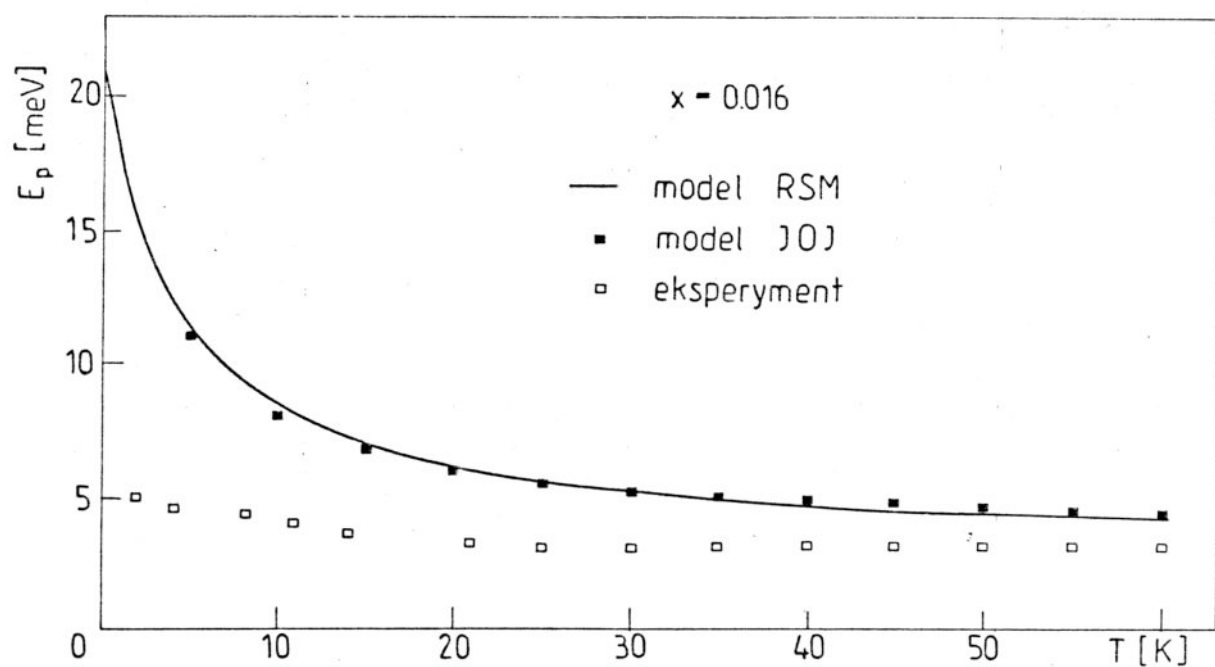
W modelu jednakowo oddziaływujących jonów nie można uwzględnić jednocześnie przyczynków do energii przejścia $D^0X \rightarrow D^0$ pochodzących od oddziaływań wymiennych na obu stanach, ze względu na różne promienie lokalizacji elektronu na stanie D^0 i dziury na stanie D^0X , a więc różną liczbę jednakowo oddziaływujących jonów na obu stanach. Ponieważ jednak energia oddziaływania wymiany elektronu z jonami manganu jest ponad dwa rzędy wielkości mniejszy od energii oddziaływania dziury z jonami manganu to tą pierwszą można pominąć. Różnica obu

energii wynika stąd, że:

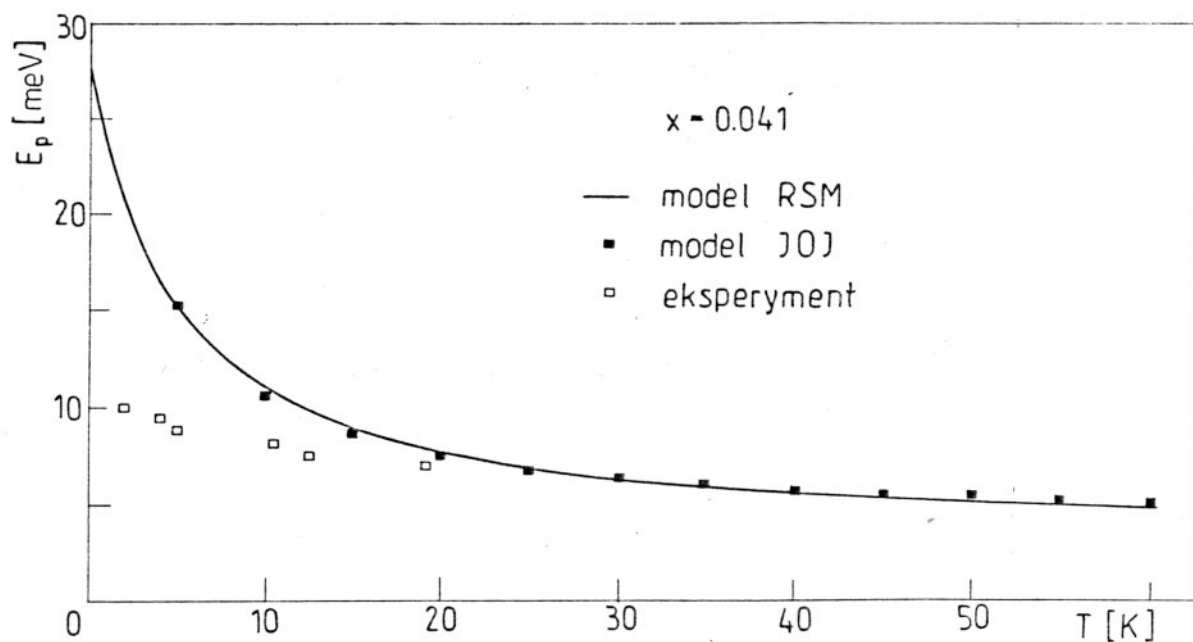
1° Całka wymiany $N_0\alpha$ jest około pięć razy mniejsza od całki $N_0\beta$

2° Promień lokalizacji elektronu na stanie D^0 jest dwa razy większy niż dziury na stanie D^0X (patrz praca[43]), a więc jak wynika z rów. 5.50 i 5.52 liczba jednakowo oddziaływujących jonów jest na pierwszym z wymienionych stanów osiem razy większa niż na drugim.

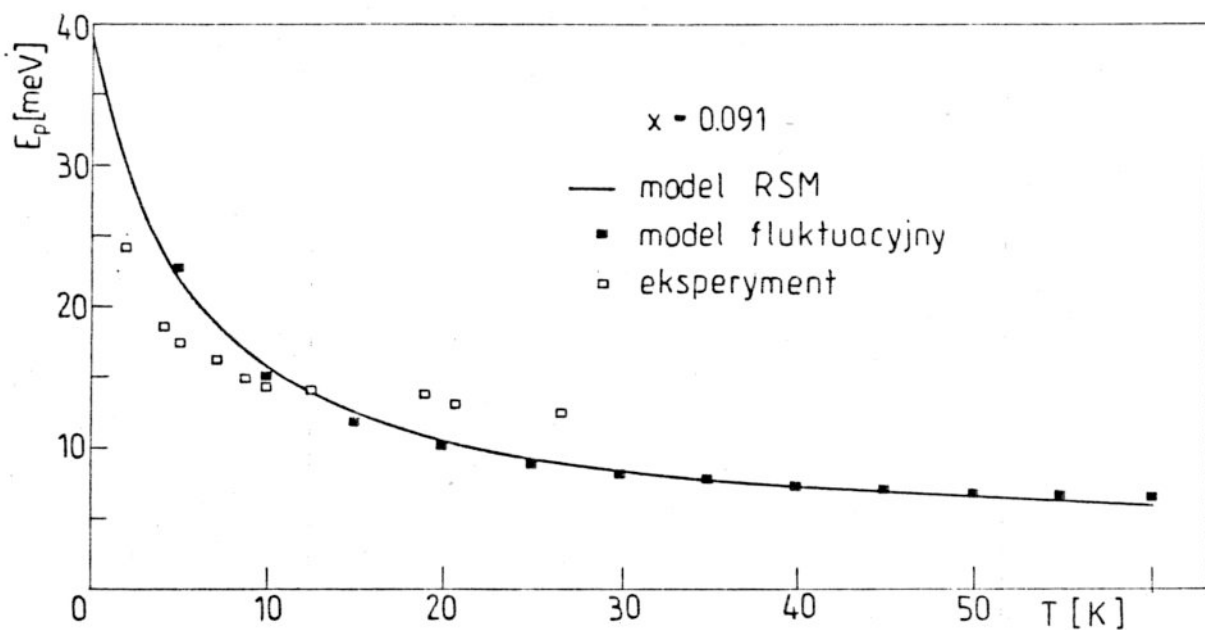
Na rys. 5.12-5.15 zostały przedstawione porównania powyższego modelu (zamknięte kwadraty) z eksperymentem (otwarte kwadraty), jak również z wynikami poprzedniego modelu (linie ciągłe- przypadek równowagi na stanie D^0X). Widać, że podobnie jak poprzedni model (RSM) model fluktuacyjny (JOJ) poprawnie opisuje zachowanie się luminescencji kompleksu D^0X w funkcji temperatury, w kryształach o małej zawartości manganu ($x \leq 0.041$), wykazując podobne rozbieżności z eksperymentem dla kryształów o dużej zawartości manganu. Dokładne uwzględnienie kwantowej natury oddziaływania wymiany odzwierciedla się jedynie w bardziej "płaskim" przebiegu krzywej E_p niż w modelu RSM, tzn. stosunek energii polaronu w niskich temperaturach do jej wartości w wysokich temperaturach jest mniejszy w modelu fluktuacyjnym. W modelu tym otrzymuje się pewną, nieznaczną depolaryzację liniową luminescencji. Została ona przedstawiona na rys. 5.16. Widać jednak, że jest ona ponad rząd wielkości mniejsza od obserwowanej w eksperymencie, w kryształach o dużej zawartości manganu (patrz rys. 4.4-4.5) i dodatkowo silnie maleje z obniżaniem temperatury podczas gdy w eksperymencie jest ona od niej niezależna.



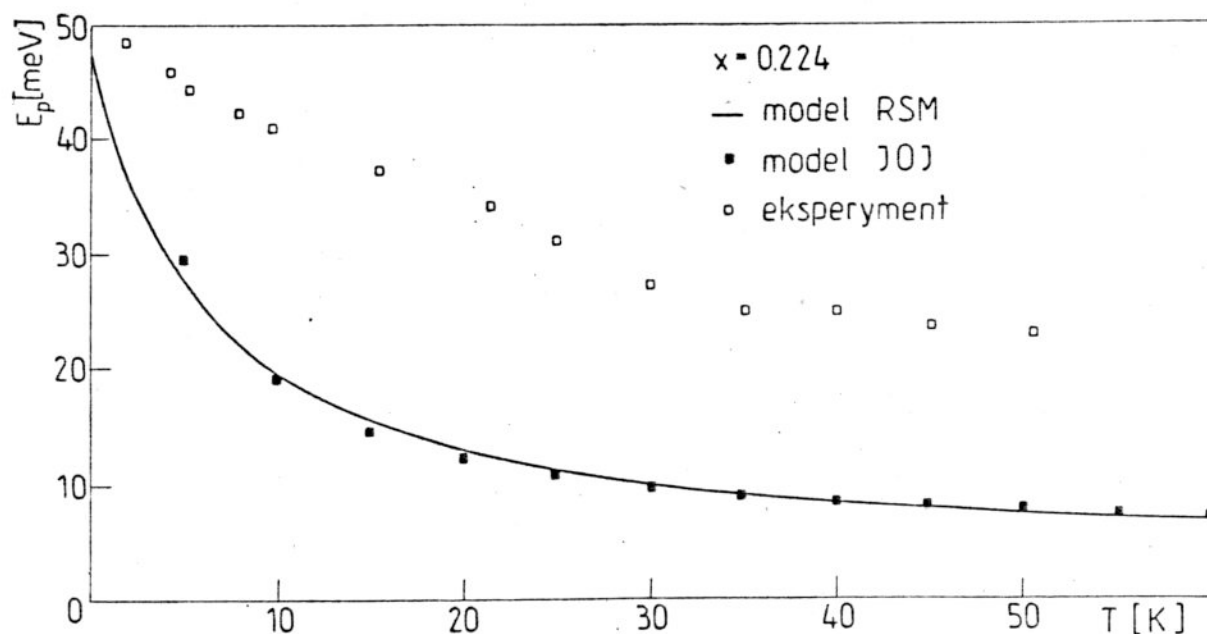
rys.5.12 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X od temperatury ($\square$), z wynikami modelu JOJ ($\blacksquare$) i modelu RSM (linia ciągła), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.016$)



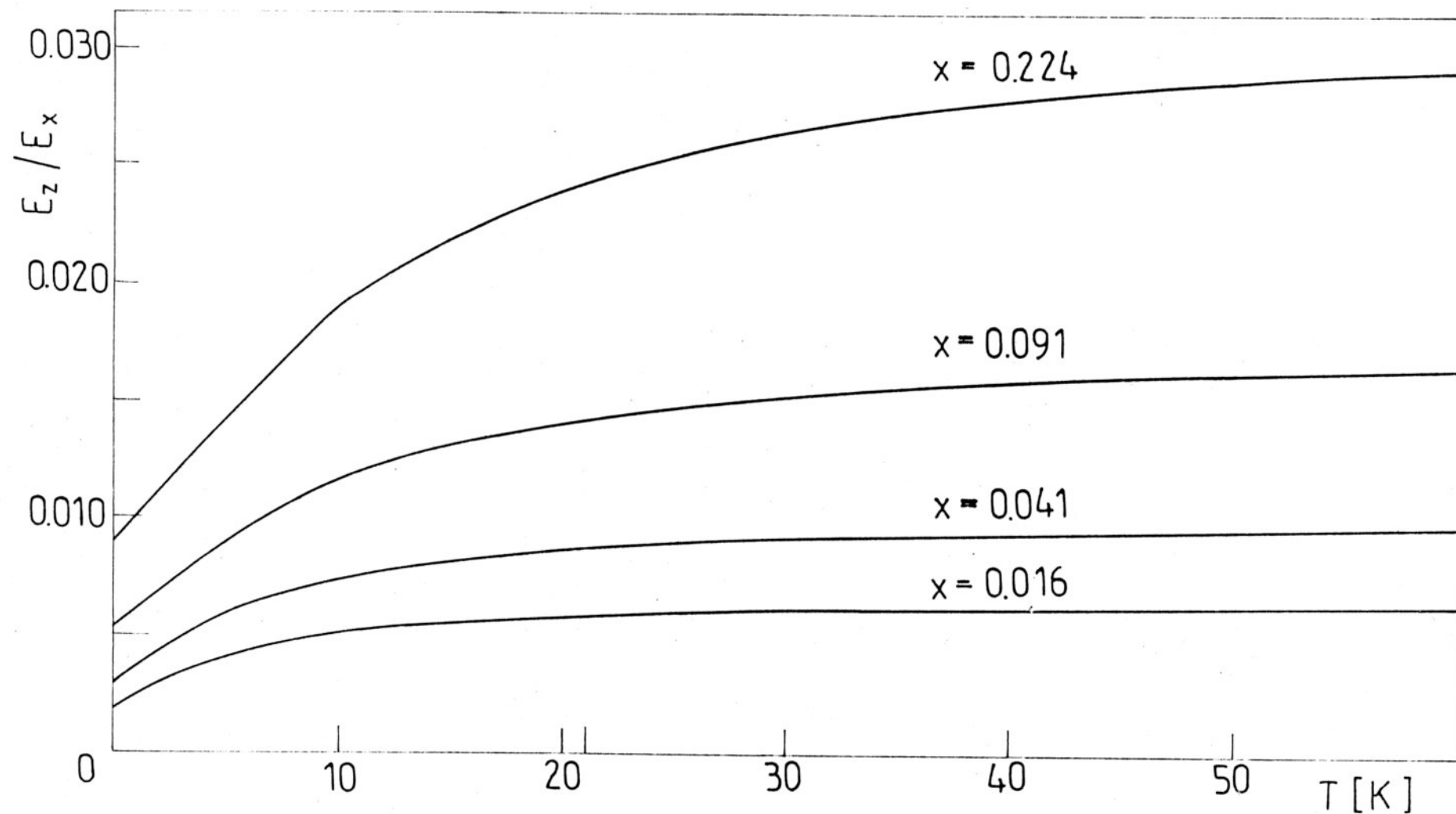
rys.5.13 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X od temperatury ($\square$), z wynikami modelu JOJ ($\blacksquare$) i modelu RSM (linia ciągła), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.041$)



rys.5.14 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X od temperatury ($\square$), z wynikami modelu JOJ ($\blacksquare$) i modelu RSM (linia ciągła), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.091$)



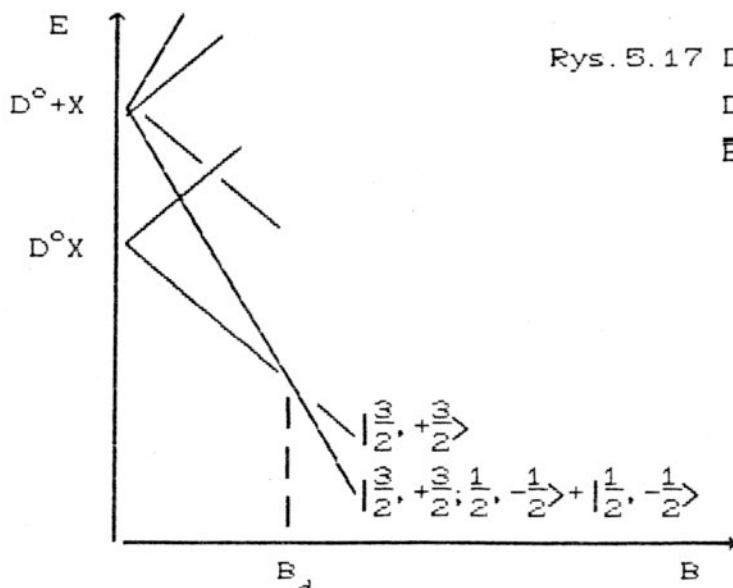
rys.5.15 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X od temperatury ($\square$), z wynikami modelu JOJ ($\blacksquare$) i modelu RSM (linia ciągła), w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.224$)



rys. 5.16 Zależność depolaryzacji linii D^0X od temperatury, w $Cd_{1-x}Mn_xSe$
dla różnych składów, w modelu JOJ

5.3.3 Destabilizacja kompleksu ekscytynu związanego na neutralnym donorze w polu magnetycznym

Jak już zostało wspomniane pomiary luminescencji w obszarze bliskim krawędzi absorpcji podstawowej $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, w funkcji pola magnetycznego są bardzo pomocne przy interpretacji fizycznej natury obserwowanych linii. W selenku kadmu elektrony w kompleksie ekscytynu związanego na neutralnym donorze tworzą singlet, a zatem nie oddziałują one z polem magnetycznym. W odpowiednio wysokim polu energia ekscytynu swobodnego i neutralnego donora z elektronami oddziałującymi z polem magnetycznym jest mniejsza od energii D^0X , a zatem ten ostatni stan nie będzie się tworzył, co określa się często jako jego destabilizację przez pole magnetyczne. Wartość pola destabilizacji B_d jest niezależna od jego orientacji względem wyróżnionego kierunku osi C_6 , gdyż funkcja falowa elektronów jest izotropowa. Zależność ta jest przedstawiona na rys.5.17 dla $\bar{B}||\bar{C}_6$.



Rys.5.17 Destabilizacja kompleksu D^0X w polu magnetycznym $\bar{B}||\bar{C}_6$

Wartość pola destabilizacji, przy zaniedbaniu oddziaływania diamagnetycznego, otrzymuje się z warunku równości energii oddziaływania elektronów z polem magnetycznym i energii wiązania kulombowskiego ekscytonu do neutralnego donora:

$$2 \frac{1}{2} g \mu_B B_d = E_c(B_d) \quad (5.53)$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra, g czynnikiem rozszczepienia spektralnego dla elektronów pasma przewodnictwa.

W stopach selenku kadmu z manganem bezpośredni wpływ pola magnetycznego na energię nośników prądu jest pomijalnie mały w porównaniu z wpływem na tę energię oddziaływań wymiennych z jonami manganu. Wpływ pola magnetycznego jest pośredni poprzez porządkowanie spinów jonów manganu. Energia oddziaływania wymiennego elektronów na stanie D^0 i X z jonami manganu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego wynosi:

$$E_{D^0} + E_X = \frac{1}{2} N_0 \alpha S_0 \left[B_s \left(\frac{(\alpha |\vec{r}(r)|^2 + g\mu_B) S}{2k(T+T_{ef})} \right) + B_s \left(\frac{Sg\mu_B}{k(T+T_{ef})} \right) \right] \quad (5.54)$$

W pracy S.I.Gubareva i B.N.Shepela [51] energia ta jest porównywana z energią wiązania kulombowskiego ekscytonu do neutralnego donora skąd autorzy otrzymują wartość pola destabilizacji B_d stanu D^0X w jednoprocentowym kryształ $Cd_{1-x}Mn_xSe$. Wydaje się jednak, że takie rozwiązanie problemu destabilizacji D^0X nie jest wystarczające w obecności silnego efektu polaronowego (szczególnie dla dużych składów). Należy bowiem uwzględnić zmianę energii D^0X związaną z oddziaływaniem wymiany. Poniżej zostanie zaprezentowany model teoretycznego opisu zjawiska depolaryzacji kompleksu ekscytonu związanego na neutralnym donorze zaproponowanym przez nas w pracy [52].

Kryształy określane w tej pracy jako $x=0.05$ i $x=0.1$, które to określenie było zgodne z ilością substratów użytych do wytopu, mają rzeczywiste składy, określone na podstawie zależności energii ekscytynu swobodnego A od składu $E_A(x)$ z pracy P. Wiśniewskiego i M. Nawrockiego [16] (patrz również rów. 2.8): $x=0.041$ i $x=0.091$. Fakt ten nie wpływa, jak zostanie to poniżej pokazane na wyniki obliczeń.

Rozdzielając w obecności zewnętrznego pola magnetycznego ekscyton od neutralnego donora $D^0X \rightarrow D^0 + X$ otrzymuje się zmianę energii elektronów o wartość:

$$\Delta E_e = \frac{1}{2} x N_o \alpha \langle S_l^z \rangle_{D^0} + \frac{1}{2} x N_o \alpha \langle S_z^z \rangle_X \quad (5.55)$$

gdzie indeksy l i z oznaczają wartości na stanie lokalnym i zdelokalizowanym (patrz rów. 5.54).

Z drugiej strony zysk energetyczny wynikający z połączenia się ekscytynu z neutralnym donorem zawiera oprócz energii wiązania kulombowskiego E_c różnicę między energią dziury na stanie lokalnym D^0X i zdelokalizowanym X równą:

$$\Delta E_d = \frac{1}{2} x N_o \beta \langle S_l^z \rangle_{D^0X} - \frac{1}{2} x N_o \beta \langle S_z^z \rangle_X \quad (5.56)$$

stąd warunek destabilizacji D^0X może być zapisany w postaci:

$$\Delta E_e \leq \Delta E_d + E_c \quad (5.57)$$

Należy zauważyć, że różnica energii przejścia rekombinacyjnego w kompleksie D^0X i energii najniższej składowej ekscytynu A widocznej w transmisji: $E_{D^0X} - E_A = E_p$ zawiera oprócz energii ΔE_d i E_c , różnicę energii elektronów: zlokalizowanego na stanie D^0X i zdelokalizowanego na stanie X:

$$\Delta E^* = \frac{1}{2} \times N_o \alpha \langle S_l^z \rangle - \frac{1}{2} \times N_o \alpha \langle S_z^z \rangle \quad (5.58)$$

Dodając powyższą energię do obu stron rów. 5.57 otrzymuje się przy uwzględnieniu rów. 5.56 warunek destabilizacji w postaci:

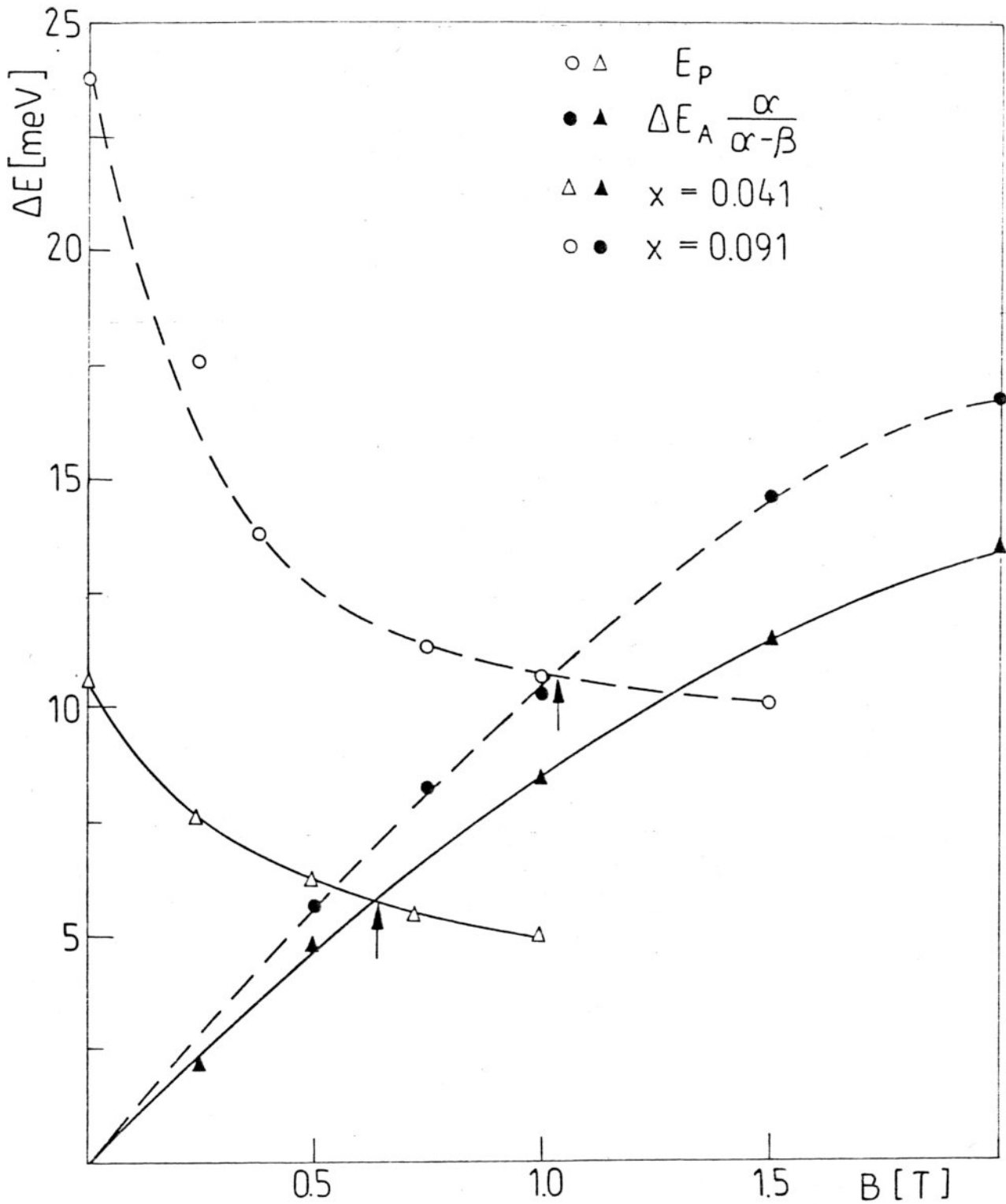
$$\frac{1}{2} \times N_o \alpha \langle S_l^z \rangle_{D^0X} + \frac{1}{2} \times N_o \alpha \langle S_l^z \rangle_{D^0} \leq E_p \quad (5.59)$$

Ponieważ całka wymiany dla pasma przewodnictwa jest dużo mniejsza od całki wymiany dla pasma walencyjnego i promień lokalizacji elektronów na obu stanach jest dużo większy niż dziury na stanie D^0X , to w powyższym równaniu można z niedużym błędem zastąpić energię elektronów na stanach lokalnych ich wartościami na stanach zdelokalizowanych. Wówczas, ponieważ w przeprowadzonym w niniejszej pracy eksperymencie mierzono na tych samych materiałach energię polaronu E_p jak również energię rozszczepienia składowych ekscytonu swobodnego E_A , to warunek destabilizacji można zapisać przy użyciu jedynie danych eksperymentalnych:

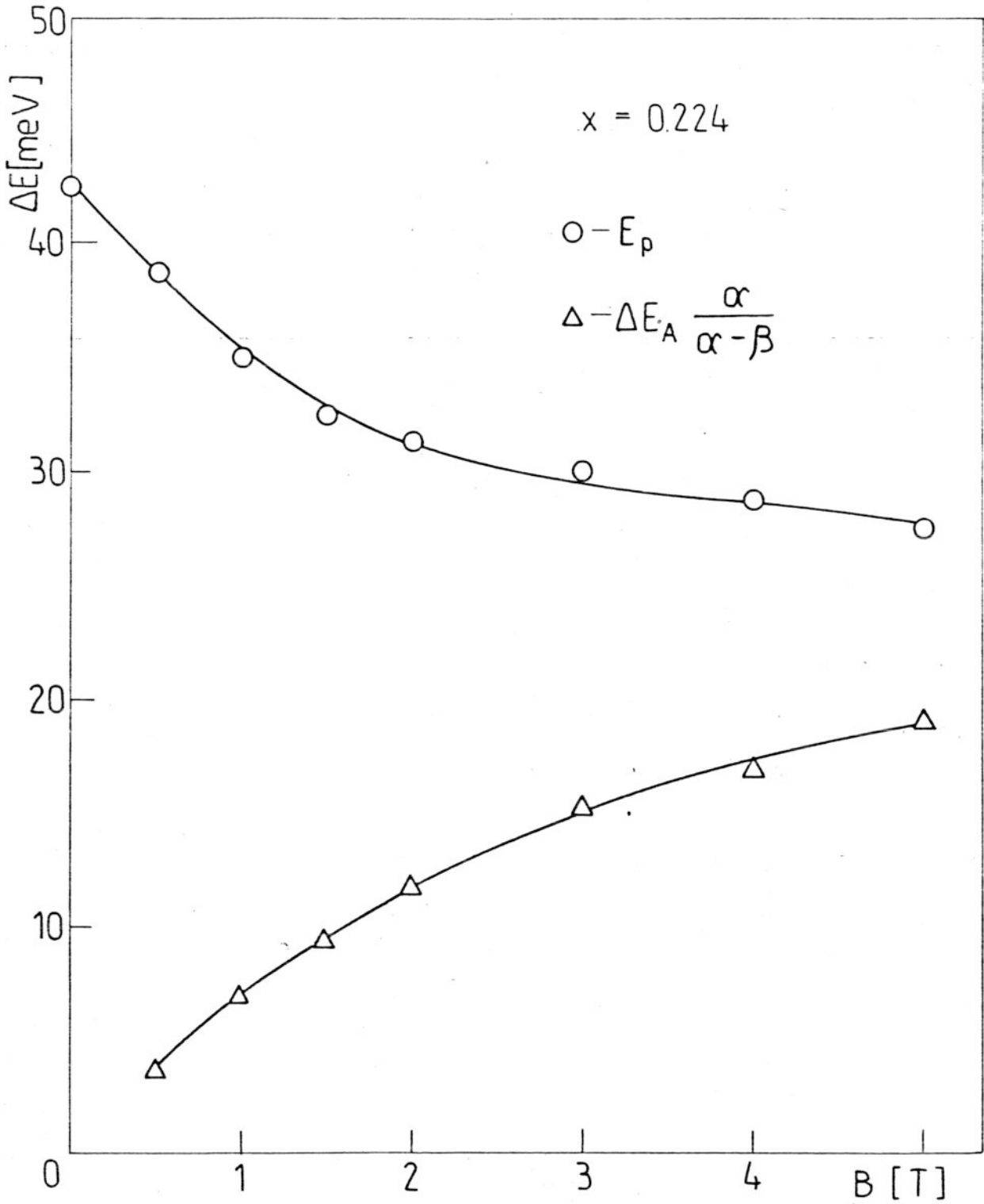
$$\frac{\alpha}{\alpha - \beta} \Delta E_A \leq E_p \quad (5.60)$$

Zależność ta została dla kryształów o składach $x=0.041$ i $x=0.091$ wykreślona na rys. 5.18. Warunek destabilizacji spełniony jest dla pól $B_d=0.65T$ i $B_d=1.05T$ odpowiednio dla niższego i wyższego składu. Jak widać z rys. 4.11 i 4.13 w obszarach tych pól magnetycznych następuje nagle zmiana względnych intensywności luminescencji linii D^0X (N) i X (P), co potwierdza słuszność powyższej teorii dla kryształów o tych składach.

Na rys. 5.19 wykreślono zależność (5.60) dla kryształu o



rys. 5.18 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X , od pola magnetycznego z energią oddziaływania elektronów z jonami manganu w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.041, 0.091$). Strzałkami oznaczone są pola destabilizacji D^0X ($B=0.65, 1.05T$)



rys. 5.19 Porównanie doświadczalnej zależności odległości linii A i D^0X , od pola magnetycznego, z energią oddziaływania elektronów z jonami manganu w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ($x=0.224$)

składzie $x=0.224$. Widać, że w całym zakresie przykładanych pól magnetycznych nie jest spełniony warunek destabilizacji, co jest zgodne z eksperymentem, w którym widoczna jest w całym zakresie pól magnetycznych jedna linia $-N$ (rys.4.17). Należy tu zaznaczyć, że na tej samej próbce zostały przeprowadzone pomiary luminescencji i transmisji, w funkcji temperatury (patrz rys.4.5) i widmach tych widoczne były dwie linie, które na podstawie porównania z wynikami luminescencji kryształów $x=0.041$, $x=0.091$ zostały zinterpretowane jako linie D^0X i X .

Wyniki pomiarów luminescencji kryształu o składzie $x=0.224$, w funkcji pola magnetycznego, pozwalają spojrzeć w nieco inny sposób na zachowanie się stanu D^0X , w kryształach o dużej zawartości manganu. Otóż w powyższych rozważaniach zakładano, że zysk energetyczny z przyłączenia się ekscytonu swobodnego do neutralnego donora jest, poza zyskiem wynikającym z oddziaływania kulombowskiego, wynikiem porządkującego charakteru oddziaływania wymiany, tzn. że wskutek tego oddziaływania zlokalizowany nośnik porządkuje spiny jonów manganu (średnia termodynamiczna rzutu spinu jonów manganu na kierunek spinu nośnika na stanie lokalnym $\langle S^z \rangle_T^l$ jest różna od zera), co z kolei powoduje obniżenie jego energii, podczas gdy średnia termodynamiczna rzutu spinu jonów manganu na stanie zdelokalizowanym $\langle S^z \rangle_T^z$, w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, jest równa zeru i energia tego stanu nie obniża się wskutek oddziaływania wymiany. W eksperymencie przejawia się to wzrostem różnicy energii przejść rekombinacyjnych: wewnątrz kompleksu D^0X i ekscytonu swobodnego A . Oddziaływanie wymiany w ramach modelu rzutu spinów jonów manganu na kierunek spinu nośnika może być traktowane jako dodatkowe pole

magnetyczne $B^{vy}(\vec{r}) = \hat{J}(\vec{r}) \sigma^z |\chi(\vec{r})|^2 / g\mu_B$, a zatem efektywne pole magnetyczne, działające na jony manganu, na stanie lokalnym jest sumą tego pola i pola magnetycznego $B_l^{ef}(\vec{r}) = B^{vy}(\vec{r}) + B$, podczas gdy na stanie zdelokalizowanym $B_z^{ef}(\vec{r}) = B$. Stąd w ramach modelu średniego pola (RSM) różnica magnetyzacji (wprostproporcjonalna do średniej termodynamicznej $\langle S^z(\vec{r}) \rangle_T$) na obu stanach jest równa różnicy magnetyzacji systemu jonów manganu w polach $[B^{vy}(\vec{r}) + B]$ i B . Magnetyzacja jest natomiast wprostproporcjonalna do rozszczepienia składowych ekscytanu A , a zatem w ramach modelu RSM różnica energii przejść: rekombinacyjnego wewnątrz kompleksu D^0X i absorpcyjnego na stanie ekscytanu swobodnego A jest wprostproporcjonalna do różnicy $[\Delta E_A(B^{vy} + B) - \Delta E_A(B)]$. Z pomiarów magnetoabsorpcji dla wszystkich składów (rys. 4.13, 4.14, 4.16, 4.18, 4.20) widać wyraźnie, że pochodna krzywej $\Delta E_A(B)$ gwałtownie maleje ze wzrostem pola magnetycznego, a stąd ponieważ B^{vy} nie zmienia się w funkcji pola magnetycznego wynika, że powyższa różnica, a więc różnica przejść optycznych w kompleksie ekscytanu związanego na neutralnym donorze i ekscytanu swobodnego, w ramach modelu RSM, gwałtownie maleje ze wzrostem pola magnetycznego, co jest niezgodne z wynikami pomiarów w kryształach o składzie $x=0.224$ ($E_p(B=5T)=13.5\text{meV}$). Jak zostało pokazane w poprzednich podrozdziałach uwzględnienie dalekozasięgowych fluktuacji magnetyzacji (w ramach modelu JOJ) daje podobne wyniki jak model średniego pola, a więc również nie może wytłumaczyć obserwowanych anomalii. Tak więc istotny wpływ na własności luminescencji D^0X w kryształach o dużej zawartości manganu muszą mieć inne czynniki dotychczas nieuwzględnione. Wydaje się, że istotne mogą być tu

następujące czynniki:

1° Fluktuacje magnetyzacji

2° Fluktuacje składu

3° Niejednorodności rozkładu jonów manganu
na stanach lokalnych D^0X i D^0 .

Dokładne ilościowe przedyskutowanie wpływu powyższych czynników na własności luminescencji D^0X jest zadaniem trudnym i wykracza poza ramy ogólnie stosowanych przybliżeń: przybliżenia kryształu wirtualnego i modelu średniego pola. Wydaje się jednak celowym przedyskutowanie tego problemu w sposób jakościowy, które pozwoliłoby pełniej zrozumieć problem polaronu magnetycznego, jak również mogłoby wskazać kierunki dalszych badań teoretycznych tego problemu. Rozważania te stanowią przedmiot następnego podrozdziału.

5.3.4 Wpływ lokalnych fluktuacji magnetyzacji, fluktuacji składu i niejednorodności rozkładu jonów manganu, na zachowanie się luminescencji kompleksu D^0X w $Cd_{1-x}Mn_xSe$

Wpływ niejednorodności w rozkładzie jonów manganu na energię stanu lokalnego był rozważany przez C. Benoit à la Guillaume, przy badaniu stanu neutralnego akceptora w $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [53]. Wychodząc z opisu stanu A^0 przez funkcję typu Schechtera [54] (funkcje obwiedni typu s i d), autor minimalizuje energię stanu podstawowego poprzez obrót funkcji typu d, tzn. dopasowując ją do lokalnych fluktuacji rozkładu jonów manganu. Metoda ta zakłada niezmienniczość funkcji falowej nośnika na stanie lokalnym przy zmianie składu stopu. W świetle wyników otrzymanych w niniejszej pracy (silna depolaryzacja liniowa luminescencji D^0X , a więc silne mieszanie funkcji Blocha pasm A, B i C), interpretacja taka jest jednak niewystarczająca.

Porównując widma luminescencji ekscytonu swobodnego i ekscytonu związanego na neutralnym donorze, w kryształach o dużej zawartości manganu widać między innymi, że luminescencja ekscytonu swobodnego jest spolaryzowana, analogicznie jak w CdSe ($\bar{E}_1\bar{C}_0$), podczas gdy luminescencja kompleksu D^0X jest silnie zdepolaryzowana. Efekt ten pokazuje zatem, że stan ekscytonu swobodnego może być opisany nadal, analogicznie jak w CdSe, jako iloczyn funkcji obwiedni i funkcji Blocha z dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego A (zgodnie z przybliżeniem kryształu wirtualnego), podczas gdy

przy opisie stanu D^0X należy uwzględnić ponadto wkład funkcji Blocha z dna pasm B i C (polaryzacyjne reguły wyboru dla przejść optycznych są opisane przez symetrię funkcji Blocha). Mieszanie funkcji Blocha pasm A i B na stanie akceptora w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ o składzie $x=0.05$ było uwzględniane przez D. Scalberta et al [55], przy interpretacji pomiarów, metodą widma rozdzielonego w czasie, luminescencji kompleksu donor-akceptor. Autorzy używają współczynnika mieszania funkcji falowych pasm A i B jako parametru dopasowania, przy obliczaniu wartości całki wymiany na stanie akceptora. Wydaje się, że mieszanie funkcji Blocha na stanie lokalnym może być zinterpretowane jako wpływ czynników wymienionych w poprzednim podrozdziale, tzn. fluktuacji lokalnej magnetyzacji, fluktuacji składu i niejednorodności rozkładu jonów manganu na stanach lokalnych. Czynniki te powodują bowiem silne odstępstwa lokalnej symetrii od symetrii dalekiego porządku (heksagonalna), i dlatego też przy opisie stanu lokalnego w ramach przybliżenia masy efektywnej należy zmodyfikować zarówno symetrię funkcje obwiedni i funkcję Blocha, w stosunku do ich symetrii w CdSe. Lokalne fluktuacje składu i magnetyzacji mogą mieć bardzo silny wpływ na energię jak i symetrię stanu lokalnego, ze względu na silną zmianę przerwy energetycznej ze wzrostem zawartości manganu jak również dużą wartość całki wymiany nośnik prądu-jony manganów. Należy przy tym zauważyć, że podczas gdy fluktuacje lokalnej magnetyzacji powinny szybko maleć ze wzrostem pola magnetycznego, to fluktuacje składu są od pola niezależne, a zatem zysk energetyczny wynikający z dopasowania do nich funkcji falowej zlokalizowanego nośnika (zminilazowania energii) jest

praktycznie stały, w obszarze pól dostępnych w niniejszej pracy. Ponieważ zaś, lokalne fluktuacje składu rosną, aż do wartości składu $x=0.5$, to energia wiązania ekscytonu do neutralnego donora powinna rosnąć ze wzrostem zawartości manganu, w zakresie składów badanych w niniejszej pracy ($x \leq 0.28$), i mieć dużą wartość nawet w zakresie wysokich pól magnetycznych, co jest zgodne z wynikami pomiarów magnetoptycznych kryształu $x=0.224$.

5.3.5 Zanik luminescencji D^0X ze wzrostem składu. Zachowanie się luminescencji ekscytonu swobodnego. Szerokość połówkowa widma luminescencji.

Zanik luminescencji kompleksu D^0X w kryształach o składzie $x=0.28$ można interpretować jako proces zapuławkowania się ekscytonu swobodnego na lokalnej fluktuacji składu. Procesy tego typu były obserwowane przez S. Permogorowa et al w badaniach luminescencji $CdS_{1-x}Se_x$ [56] i przez L. G. Suslinę et al w badaniach luminescencji $Zn_{1-x}Cd_xSe$ [57]. Ponieważ zmiana przerwy energetycznej ze składem jest w obu tych stopach mniejsza niż w $Cd_{1-x}Mn_xSe$, a autorzy obserwują procesy zapuławkowania się ekscytonów już w stopach kilkunastoprocentowych, sensownym jest zatem założenie, że analogiczny proces występuje również w selenku kadmu z manganem. Ze wzrostem zawartości manganu prawdopodobieństwo takiego zapuławkowania się rośnie, gdyż rośnie liczba stanów "puławkowych" i dla pewnego składu jest ich więcej niż stanów D^0 , co w eksperymencie przejawia się jako zanik luminescencji kompleksu D^0X . Ponieważ zapuławkowany ekscyton jest stanem lokalnym, stąd na jego zachowanie się mają wpływ wszystkie czynniki dyskutowane podczas interpretacji luminescencji D^0X . Tak więc zlokalizowany ekscyton polaryzuje spiny jonów manganu, a przez to dodatkowo obniża się jego energia (rys. 4.8). Obserwuje się również słabą depolaryzację liniową luminescencji tej linii, jak również szybszą jej polaryzację w konfiguracji Faradaya niż Voigta (rys. 4.16 i 4.20).

W badaniach przeprowadzonych w niniejszej pracy obserwuje

się również silny wzrost szerokości połówkowej luminescencji obu badanych linii. Efekt ten jest spowodowany zarówno wzrostem fluktuacji wartości przerwy energetycznej, jak również wzrostem fluktuacji magnetyzacji ze wzrostem zawartości manganu. Drugi z wymienionych czynników dyskutowany był ilościowo dla stanu D^0 przez T.Dietla [58]. Na wzrost szerokości połówkowej luminescencji w kompleksach zlokalizowanych (D^0X , ekscyton zapuławkowy na fluktuacjach składu) ma również bardzo silny wpływ proces formowania się polaronu magnetycznego. Problem ten był badany szczegółowo w pracach J.Harrisa et al [59] i J.J.Zayhowskiego et al [60], metodą widma rozdzielonego w czasie. W pracach tych mierzone były czasy życia luminescencji i czasy relaksacji spinowej wewnątrz kompleksu D^0X w $Cd_{1-x}Mn_xSe$ dla składów $0.05 \leq x \leq 0.2$ w temperaturze $T=4.2K$. Stwierdzono, że dla składów $x \geq 0.1$ czasy te są porównywalne, co powoduje silne poszerzenie widm luminescencji. W pracy [59] zaobserwowano również silne anomalne poszerzenie się luminescencji w kryształach o składzie $x=0.1$ przy obniżaniu temperatury w zakresie $T=10 \pm 2K$. Efekt ten obserwowany był również w niniejszej pracy. Niestety, pomiary widma rozdzielonego w czasie luminescencji $Cd_{1-x}Mn_xSe$ były wykonane jedynie w temperaturze $T=4.2K$ (zapewne z powodu kłopotów eksperymentalnych) i dlatego też nie są znane czasy życia luminescencji i czasy relaksacji spinowej w innych temperaturach. Jednakże na podstawie eksperymentów w temperaturze $T=4.2K$ można wyciągnąć wniosek, że anomalny spadek szerokości połówkowej luminescencji, w kryształach o składach około 10%, ze wzrostem temperatury jest spowodowany tym, że jeden z wymienionych czasów staje się, ze wzrostem temperatury, dużo większy od drugiego.

6. Podsumowanie

W niniejszej pracy przeprowadzono badania transmisji, odbicia i luminescencji, należących do klasy tzw. półprzewodników półmagnetycznych, kryształów mieszanych $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, o składach $0 \leq x \leq 0.28$, w obszarze podstawowej krawędzi absorpcji. Przeprowadzono systematyczne badania tych wielkości w funkcji temperatury, w zakresie od 2K do 60K i pola magnetycznego w zakresie od 0T do 5T.

Pomiary odbicia wykonano w kryształach o składach $x=0$ i $x=0.016$, a pomiary transmisji w kryształach o składach $x=0.041$, $x=0.091$, $x=0.224$ i $x=0.28$, przy czym pomiary odbicia przeprowadzono na grubych próbkach ($d \sim 5\text{mm}$), których badaną powierzchnię otrzymywano poprzez odłupanie kawałka kryształu, od kryształu otrzymanego podczas wytopu, a pomiary transmisji wykonano na specjalnie ścienianych (metodą trawienia chemicznego) ultracienkich próbkach ($d \sim 1\mu\text{m}$). W obu pomiarach zaobserwowano tworzenie się ekscytonów swobodnych. Zaobserwowano silny spadek energii przejść ekscytonowych z obniżeniem temperatury i wzrostem zawartości molowej składnika magnetycznego. Efekt ten jest interpretowany, w oparciu o model zaproponowany przez J.A.Gaja i A.Golnika [12], jako wpływ oddziaływań wymiennych nośników prądu z fluktuacjami magnetyzacji. Otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników obliczeń teoretycznych z danymi eksperymentalnymi, co potwierdza poprawność modelu użytego poprzednio, z równie dobrym skutkiem, do interpretacji podobnych zależności przerwy

energetycznej od składu i temperatury w kubicznych półprzewodnikach półmagnetycznych [11-13].

W widmach luminescencji $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ zaobserwowano szereg anomalnych własności, w stosunku do własności luminescencji CdSe . Zaobserwowano między innymi silny wzrost odległości energetycznej maksimum widma luminescencji linii kompleksu D^0X od położenia energetycznego ekscytonu A, widocznego w pomiarach transmisji (odbicia), ze wzrostem składu i obniżeniem temperatury (charakterystyczny wzrost w najniższych temperaturach). Zjawisko to interpretuje się, podobnie jak dla rozpraszania ramanowskiego z obroceniem spinu elektronu na stanie neutralnego donora- D^0 w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [4] i luminescencji w kompleksie ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze- A^0X , w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, jako efekt tworzenia się polaronu magnetycznego (BMP). Do interpretacji ilościowej tego efektu użyto dwu modeli teoretycznych:

1° Modelu rzutu spinów jonów manganu na kierunek spinu nośnika, zwanego również modelem średniego pola

2° Modelu jednakowo oddziaływujących jonów magnetycznych, stosowanych uprzednio do interpretacji efektu BMP w kubicznym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [5-10], przy czym drugi z wymienionych modeli wymagał rozwinięcia na przypadek związku jednoosiowego. Model pierwszy sprowadza się z kolei, w jednoosiowym $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (wurcyt) do zastąpienia hamiltonianu oddziaływania nośnik-jony manganu w postaci Heisenberga, hamiltonianem oddziaływania w postaci Isinga. Modele te pozwalają na poprawne opisanie obserwowanych widm luminescencji kompleksu D^0X w kryształach o małej zawartości molowej manganu ($x \leq 0.041$), lecz są niewystarczające dla opisu tych widm w

kryształach o dużej zawartości molowej manganu. Przewidywania teoretyczne obu modeli dają bowiem zbyt małą energię wiązania ekscytonu do neutralnego donora (szczególnie w wysokich temperaturach). Poza tym pierwszy model nie daje w ogóle a drugi o ponad rząd wielkości mniejszą depolaryzację liniową luminescencji kompleksu D^0X , niż obserwowana eksperymentalnie w kryształach o dużej zawartości manganu ($x \geq 0.091$)

W pomiarach luminescencji w funkcji pola magnetycznego zaobserwowano szybki spadek intensywności (aż do całkowitego zaniku) rekombinacji promienistej kompleksu D^0X , przy jednoczesnym szybkim wzroście intensywności rekombinacji promienistej ekscytonu swobodnego X , ze wzrostem pola magnetycznego, w kryształach o składach $x \leq 0.091$. Efekt ten jest interpretowany jako wynik destabilizacji kompleksu D^0X przez pole magnetyczne. Jest on związany z tym, że elektrony w kompleksie D^0X tworzą singlet spinowy i nie oddziałują z polem wymiennym jonów manganu i dlatego też, w dostatecznie dużym polu magnetycznym, które powoduje dostatecznie dużą magnetyzację, stan D^0+X , z elektronami oddziałującymi z polem wymiennym jonów manganu, ma niższą energię, a zatem ekscyton nie wiąże się do neutralnego donora. Wartości przewidzianych teoretycznie wielkości magnetycznych pól destabilizacji zgadzają się bardzo dobrze z obserwowanym w eksperymencie gwałtownym spadkiem intensywności linii luminescencji D^0X , w obszarze tych pól. Zadziwiający brak destabilizacji stanu D^0X w kryształach o składzie $x=0.224$, w obszarze przykładanych pól magnetycznych (nachlenie krzywej magnetyzacji gwałtownie maleje), jak również niemożność

interpretacji, w ramach dwu zaproponowanych modeli związanego polaronu magnetycznego, energii przejść rekombinacyjnych w kompleksie D^0X i silnej depolaryzacji liniowej luminescencji tego przejścia w kryształach o dużej zawartości manganu ($x \geq 0.091$) pozwalają wysunąć wniosek, że na zachowanie się luminescencji wewnątrz stanów lokalnych mają silny wpływ inne czynniki niż tylko oddziaływania wymiany. Jako czynniki mogące mieć wpływ na te anomalne własności zaproponowano: lokalne fluktuacje magnetyzacji i składu jak również niejednorodności rozkładu jonów manganu w obszarze stanu lokalnego. Wpływ tych czynników przedyskutowano w sposób jakościowy.

Obserwowany również w niniejszej pracy zanik luminescencji kompleksu D^0X w kryształach o składzie $x=0.28$, jak i silny, w tym kryształach, wzrost odległości energetycznej maksimum luminescencji linii $X(P)$ od linii ekscytonu swobodnego A obserwowanego w transmisji, jest interpretowany jako proces zapuławkowania się ekscytonu swobodnego na fluktuacjach składu.

LITERATURA

[1] Patrz prace przeglądowe:

- a. R.R.Gałązka, Proc. XIV Int. Conf. Phys. Semicond.,
Edinburg, Inst. Phys. Conf. Ser. 43, 33 (1979)
- b. J.A.Gaj, Proc. XV Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto
(1980), Jour. Phys. Soc. Japan Suppl. A49, 797 (1980)
- c. J.K.Furdyna, Int. Conf. Phys. Semicond., Montpellier
(1984) Jour. Appl. Phys. 53, 7637 (1982)
- d. N.B.Brandt, V.V.Moshalkov, Adv. Phys. 33, 193 (1984)
- e. W.Willardson, R.Beer, Semiconductors and Semimetals,
XXV, ed.J.Furdyna, J.Kossut, Dilluted Magnetic
Semiconductors, Academic Press (1988)

[2] J.A.Gaj, R.Planel, G. Fishman, Sol.State Comm. 29, 435
(1979)

[3] J.Stankiewicz, N.Bottka, W.Giriat, Proc. XV Int. Conf.
Phys. Semicond., Kyoto 1980, Jour. Phys.Soc. Japan 49, 827
(1980)

[4] M.Nawrocki, R. Planel, G.Fishman, R.R.Gałązka,
Proc. XV Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto (1980), Jour.
Phys. Soc. Japan Suppl.A49, 768(1980), Phys. Rev. Lett. 46
735 (1981)

[5] A.Golnik, J.A.Gaj, M.nawrocki, R.Planel, C.Benoit à la
Guillaume, Proc. Int.XV Conf. Phys.Semicond., Kyoto(1980),
Jour. Phys. Soc. Japan Suppl. A49 819 (1980)

- [6] A. Golnik, Praca doktorska, Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, W-wa 1982
A. Golnik, J. Ginter, J. A. Gaj, Jour. Phys. C 16, 6073 (1983)
- [7] R. Planel, Proc. Int. Conf. Appl. High Magn. Fields Semicond. Phys., Grenoble, Lecture Notes in Physics 177, Springer, Berlin 309 (1983)
- [8] T. Dietl, J. Spałek, Phys. Rev. Lett., 48, 355 (1982)
- [9] D. Heiman, P. A. Wolff, J. Warnock, Phys. Rev. B, 27, 4848 (1983)
- [10] R. Planel, J. Cernogora, J. A. Gaj, C. Benoit à la Guillaume, Proc. XVI Int. Conf. Phys. Semicond., San Francisco (1984)
- [11] R. B. Bylsma, W. M. Becker, J. Kossut, M. Dębska, Phys. Rev. B 33, 8207 (1986)
- [12] J. A. Gaj, A. Golnik, Proc. XV Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1986, Acta Phys. Pol. A71, 197 (1987)
- [13] J. A. Gaj, A. Golnik, J. P. Lascaray, D. Coquillat, M. C. Desjardins-Deruelle, Proc. MRS Fall Meeting, Boston, będzie opublikowane
- [14] G. Wheeler, J. O. Dimmock, Phys. Rev. 125, 1805 (1962)
- [15] D. Langer, R. N. Euwera, T. Koda, Phys. Rev. B2, 4005 (1970)
- [16] G. L. Bir, G. E. Pikus, "Symetria i odkształcenia w półprzewodnikach", PWN, W-wa, 1970 str. 380
- [17] R. B. Parsons, W. Wardzyński, A. D. Yoffe, Proc. Roy. Soc. London A262, 120 (1962)
- [18] H. Wiedemeier, A. G. Sigai, Jour. Elektrochem. Soc., 117, 55 (1970)
- [19] M. Nawrocki, R. R. Gałazka, Proc. IX Conf. Phys. Semicond. Comm., Jaszowiec 1979, W-wa, Pol. Akad. Nauk, 225 (1980)
- [20] M. Arciszewska, M. Nawrocki, Proc. XI Conf. Phys. Semicond. Comm., Jaszowiec 1981, W-wa, Pol. Akad. Nauk 225 (1982)

- [21] A. V. Komarov, S. M. Ryabchenko, Yu. G. Semenov, B. D. Shanina, N. I. Vitrikhovskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 79, 1554 (1980), Sov. Phys. Jour. Eksp. Teor. Phys. 79, 1554 (1980)
- [22] P. Wiśniewski, M. Nawrocki, Phys Status Solidi B, 117, K43 (1983)
- [23] R. L. Aggarwal, S. N. Jasperson, J. Stankiewicz, Y. Shapira, S. Foner, B. Khazai, A. Wold, Phys. Rev. B, 28, 6907 (1983)
- [24] M. Arciszewska, M. Nawrocki, Jour. Phys. Chem. Solids, 47, 309 (1986)
- [25] G. D. Amarasekara, R. R. Gałazka, Y. Q. Yang, P. H. Keeson, Phys. Rev. B, 27, 2686, (1983)
- [26] A. Lewicki, J. Spalek, J. K. Furdyna, R. R. Gałazka, Jour. Magn. Mater. 54-57, 1221 (1986)
- [27] S. Vonsovskij, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 16, 981 (1946)
S. Vonsovskij, "Magnetyzm", PWN, W-wa, (1970)
- [28] J. Kossut, Phys. Status Solidi B, 78, 537 (1976)
- [29] G. Bastard, G. Rigaux, J. Mycielski, A. Mycielski, Jour. Physique, 39, 87 (1978)
- [30] J. A. Gaj, J. Ginter, R. R. Gałazka, Phys. Status Solidi B, 96, 497 (1978)
- [31] Y. Shapira, D. Heiman, S. Foner, Solid State Commun. 44, 1243 (1982)
- [32] M. Ya. Valakh, A. P. Litvinichuk, N. I. Vtrikovskii, Fiz. Tver. Tela 24, 281 (1982), Sov. Phys. Solid. State 24, 159 (1982)
- [33] M. Nawrocki informacja prywatna
- [34] A. Twardowski, praca magisterska, Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, W-wa 1978, praca doktorska, IFD UW, W-wa 1982

- [35] J. Antoszewski, T. Dietl, Proc. XI Int. Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1981, Pol. Acad. Sciens 204 (1982)
- [36] Czżan Guan-in, Optika i spektroskopija 13, 536 (1962)
Czżan Guan-in, Fiz. Tverd. Tela 4, 880 (1962)
- [37] P. J. Dean, D. C. Herbert, "Excitons", ed. K. Cho, ser. "Topics in Current Physics", 14, Springer Verlag 1987
- [38] J. Diouri, J. P. Lascaray, M. El. Amrani, Phys. Rev. B31, 7995, (1985)
- [39] J. Stankiewicz, Phys. Rev. B, 27, 3631 (1983)
- [40] L. Bryja, J. A. Gaj, XIII Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1984; Acta Phys. Pol., A67, 303, (1985)
L. Bryja, J. A. Gaj, XVI Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1987; Acta Phys. Pol., A73, 459, (1988)
- [41] R. M. White, "Kwantowa teoria magnetyzmu", PWN 1979
- [42] A. Lewicki, Z. Tarnawski, R. R. Gałazka, J. Spalek, Proc. XII Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1983, Pol. Acad. Sciens 280, (1983)
- [43] A. Lewicki, J. Spalek, będzie opublikowane
- [44] P. Curie, J. S. Prenner, "Phys. Chem. II-VI Compounds"
ed. M. Aven, J. S. Prenner, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1967)
- [45] B. Stébé, G. Munsch, Solid State Comm., 35, 557 (1980)
- [46] Benoit à la Guillaume, Solid State Comm. (1983)
- [47] D. Heiman, P. Becla, R. Keshaw, D. Ridgley, K. Dwight, P. Wold, R. R. Gałazka, Phys. Rev. B (1986)
- [48] Y. Shapira, P. Becla, D. N. Dominiques, M. J. Naughton, J. S. Brooks, Phys. Rev. B33, 356 (1986)

- [49] J.A.Gaj, Proc. XVI Conf. Phys. Semicond. Compounds, Jaszowiec 1987, Pol. Acta Phys. Pol, A73, 463 (1988).
- [50] D.Dobrowolski, M.von Ortenberg, J.Kossut, R.R.Gałązka, R.Plauthent, Proc. XII Conf. Phys. Semicond. Compounds, Jaszowiec 1983, Pol. Acad. Sciens, 380 (1983).
- [51] S.I.Gubarev, B.N.Shepel, Piśma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 37, 528 (1983)
- [52] L.Bryja, M.Arciszewska, J.A.Gaj, XIV Conf. Phys. Semicond. Comp., Jaszowiec 1985, Acta Phys. Pol. A69, 1051 (1986)
- [53] C.Benoit à la Guillaume, Solid State Comm. 48, 513, (1983).
- [54] D.Schechter, Jour. Phys. Chem. Solid, 23, 237 (1962)
- [55] D.Scalbert, M.Nawrocki, C.Benoit à la Guillaume,
- [56] S.Permogorov, A.Reznitskii, S.Verbin, G.O.Müller, P.Flögel, M.Nikiforowa, Phys. Stat. Sol. B, 113, 589 (1982)
- [57] L.G.Suslina, D.L.Fedorov, A.G.Areskhin, V.G.Meleghin, Sol. State Comm. 55, 345 (1985)
- [58] T.Dietl, Jour. Magn. Magn. Mat. 34 (1983)
- [59] J.H.Harris, A.V.Nurmiko, Phys. Rev. Lett. 51, 1472 (1983)
- [60] J.J.Zaynowski, B.Jaganmath, R.N.Kershaw, D.Ridgley, K.Dwight, A.Wold, Solid State Comm. 55, 941 (1985)

S. 97

