

UNIwersytet WarsZawski
Instytut FIZYKI DOŚWIADCZALNEJ



Jacek Szczytko

MAGNETOOPTYCZNE BADAНИЕ ODDZIAŁYWANIA
WYMIENNEGO $s, p - d$ W GaAs DOMIESZKOWANYM
Mn.

Praca magisterska wykonana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego
pod kierunkiem **prof. dr hab. ANDRZEJA TWARDOWSKIEGO**

19-06-n.e.2007

Podziękowania:

Profesorowi Marianowi Grynbergowi za umożliwienie wykonywania pracy magisterskiej w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego.

Mojemu opiekunowi prof. dr hab. Andrzejowi Twardowskiemu za wspaniały temat badań, pomoc merytoryczną i ogromną cierpliwość.

Dr. Piotrowi Becli za udostępnienie do badań próbek arsenku galu domieszkowanego manganem.

Wojtkowi Macowi, Ani Stachow i Michałowi Herbichowi za udział w pomiarach, dyskusje i koleżeńską atmosferę w pracowni.

Jakubowi Tworzydło za poświęcony mi czas, pomoc w obliczeniach teoretycznych i doskonałą umiejętność przekazywania wiedzy.

Wszystkim pracownikom zakładu Fizyki Ciała Stałego za twórczą atmosferę pracy oraz pomoc w rozwiązywaniu problemów.

Spis treści.

1. Wstęp.....	4
2. Domieszka manganu w GaAs.....	5
3. Wprowadzenie teoretyczne.....	8
3.1. Opis oddziaływania wymiennego. Parametry wymiany.....	8
3.2. Sposób wyznaczania parametrów wymiany. Idea pomiaru.....	9
4. Próbki.....	11
5. Metoda pomiaru.....	12
5.1. Pomiar magnetoptyczny.....	12
5.2 Pomiar namagnesowania.....	13
6. Wyniki pomiarów.....	15
6.1 Pomiar optyczny.....	15
6.2 Pomiar namagnesowania.....	21
6.3 Wyznaczenie parametrów wymiany.....	22
7. Interpretacja i dyskusja wyników.....	24
7.1. Oszacowanie parametru wymiany.....	24
7.2 Próba interpretacji otrzymanych wyników w modelu magnetycznego kompleksu akceptorowego.....	25
7.2.1. Założenia modelu.....	25
7.2.2. Hybrydyzacja p - d.....	26
7.2.3. Stan podstawowy kompleksu akceptorowego manganu (Mn:d5 + dziura).....	27
7.2.4. Hybrydyzacja p - p.....	29
7.2.5. Obliczenia w przypadku hybrydyzacji p - p.....	29
7.2.6. Dyskusja wyniku.....	31
7.3 Inne interpretacje wyników doświadczalnych.....	34
8. Wnioski.....	36
9. Literatura.....	37
DODATKI.....	40
DODATEK A	40
Sposób pozbywania się linii absorpcyjnych powietrza.....	40
DODATEK B	43
Próba wyznaczenia koncentracji jonów manganu w próbkach.....	43
B.1. Model magnetycznego kompleksu akceptorowego.....	43
B.2. Funkcja Brillouina dla Mn ²⁺ : d5.....	44
B.3. Wnioski.....	46

1. Wstęp.

Półprzewodniki półmagnetyczne to kryształy, w których część kationów została zastąpiona przez jony magnetyczne (metale przejściowe i metale ziem rzadkich przypadkowo rozłożone w sieci). Dzięki obecności zlokalizowanych momentów magnetycznych obserwuje się silne rozszczepienia pasm przewodnictwa i walencyjnego w obecności pola magnetycznego wynikające z silnego oddziaływania wymiennego $s, p - d$ (pomiędzy elektronami pasmowymi i elektronami zlokalizowanymi na powłoce d domieszki).

Zainteresowanie, jakim cieszą się półprzewodniki półmagnetyczne grupy III-V, wynika nie tylko z ich potencjalnych zastosowań (możliwość wzrostu warstw (GaMnAs i InMnAs [1]) o wysokiej koncentracji jonów magnetycznych daje nadzieję na wykorzystania tych materiałów np: w urządzeniach optoelektronicznych), ale również z uwagi na ich ciekawe własności fizyczne. Mimo intensywnych badań prowadzonych od wielu lat zjawiska zachodzące w arsenku galu domieszkowanym manganem wzbudzają zainteresowanie i stanowią wyzwanie dla fizyków. Do tej pory brak jest spójnego modelu mogącego w pełni tłumaczyć wszystkie obserwowane w tym materiale efekty. Wydaje się jednak, że model *magnetycznego kompleksu akceptorowego*, zaproponowany w celu wyjaśnienia widma EPR [2], zadowalająco opisuje wyniki wielu eksperymentów. W modelu tym zakłada się, że mangan będący w konfiguracji pięciu elektronów na powłoce d (d^5) wiąże kulombowsko dziurę z pasma walencyjnego (model ten zostanie szczegółowo omówiony w rozdziale 2). Spolaryzowany spinowo stan tej dziury jest odpowiedzialny za odmienne zachowanie się domieszki manganu w GaAs i w kryształach typu II-VI. Jeśli porówna się rezultaty pomiarów magnetoptycznych przeprowadzonych na półprzewodnikach półmagnetycznych grupy II-VI zawierających mangan, to okaże się, że w arsenku galu domieszkowanie tym pierwiastkiem prowadzi do zupełnie innego rozszczepienia pasm walencyjnego.

Przeprowadzono pomiary rozszczepienia składowych przejść ekscytonowych w próbkach GaAs:Mn oraz zmierzono namagnesowanie tych próbek w temperaturze 2.0 K i w polu do 5 T. Zaobserwowano rozszczepienie pasma walencyjnego, które do tej pory charakterystyczne było tylko dla półprzewodników półmagnetycznych typu II-VI z chromem.

Podjęto próbę zinterpretowania uzyskanych wyników w modelu kompleksu akceptorowego. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń teoretycznych okazało się, że o magnetoptycznych własnościach kryształu GaAs:Mn decyduje nie tylko oddziaływanie wymienne $s, p - d$ ale i oddziaływanie wymienne między pasmami a zlokalizowaną na domieszce dziurą ($p - p$). Jest to całkiem nowy system w fizyce półprzewodników półmagnetycznych. Możliwość kontroli koncentracji nośników w paśmie (a w szczególności kompensacji dziur) otwiera nowe, interesujące pola badań.

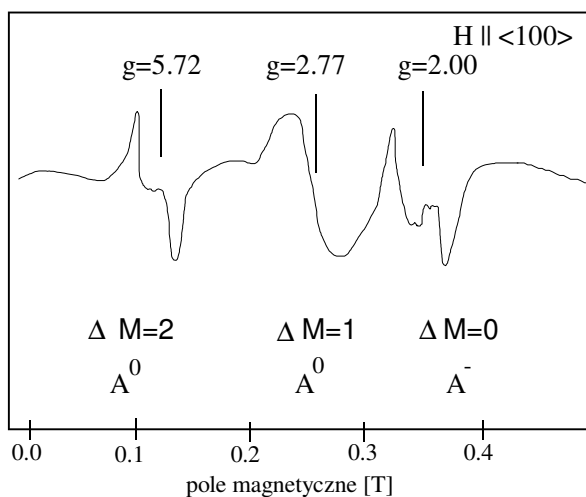
Przeprowadzone w tej pracy pomiary rozszczepienia stanów ekscytonowych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego są standardową metodą pozwalającą określić znak oddziaływania wymiennego i umożliwiającą wyznaczenie wartości parametrów tego oddziaływania.

2. Domieszka manganu w GaAs.

Arsenek galu w punkcie Γ ($k=0$) strefy Brillouina ma prostą przerwę energetyczną. W czystym (intencjonalnie niedomieszkowanym) materiale w 2.0 K przerwa energetyczna wynosi 1.5192 eV (12256 cm^{-1}) [3]. Energia rekombinacji dziury i elektronu w ekscytonie swobodnym jest mniejsza o energię wiązania ekscytonu równą około 4.2 meV [3]. Mangan w GaAs tworzy centrum akceptorowe. Z pomiarów spektroskopowych wynika, że poziom ten znajduje się 113 meV ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego [4, 5].

W wiązaniach kowalencyjnych w GaAs między galem i arsenem atom galu (Ga: $4s^2 4p^1$) uwspólnia swoje trzy elektrony walencyjne [6, 7]. Atom manganu (Mn: $3d^5 4s^2$), podstawiający atom galu, również powinien oddać do pasm trzy elektrony. Wtedy konfiguracją, w jakiej jon manganu występowałby w kryształach typu III-V, byłaby konfiguracja $3d^4$. W takim przypadku można się spodziewać efektu Jahna - Tellera i w konsekwencji np: anizotropii struktury energetycznej i własności magnetycznych w polu magnetycznym. Ten efekt dla konfiguracji d^4 był obserwowany np: w półprzewodnikach półmagnetycznych II-VI z chromem (np: ZnCrSe [8, 9, 10]). Rezultaty rachunków struktury energetycznej jonu chromu, są zgodne z doświadczeniem dopiero po uwzględnieniu tetragonalnej dystorsji sieci wokół jonu magnetycznego.

Obliczenia teoretyczne dla konfiguracji manganu d^4 (Mn^{3+}) zostały przeprowadzone w celu wyjaśnienia wyników pomiarów podatności magnetycznej w funkcji temperatury [11, 12]. Dały one dobrą zgodność z doświadczeniem tylko przy założeniu statycznej dystorsji Jahna-Tellera (energii deformacji Jahna-Tellera około 300 cm^{-1} [11]). Taka dystorsja powinna być dobrze widoczna w pomiarach ESR (spinowego rezonansu elektronowego) i w pomiarach absorpcji w dalekiej podczerwieni jako zmiana energii struktur widma na skutek zmiany orientacji kryształu (por [10]).



Rys. 2.1.

Widmo ESR GaMnAs z pracy [2], ukazujące sygnały pochodzące od neutralnego (A^0) i zjonizowanego (A^-) akceptora Mn.

W pomiarach ESR przeprowadzonych na próbkach GaAs:Mn nie zaobserwowano jednak anizotropii widma. Wywnioskowano stąd brak dystorsji Jahna-Tellera [2]. Widoczna w widmie charakterystyczna struktura manganu Mn: d^5 (Rys. 2.1.) zasugerowała autorom artykułu [2], że w arsenku galu mangan może przyjmować na powłokę d^4 dodatkowy elektron (prowadząc do konfiguracji d^5 (por. [13])). Z kolei kształt widma - występowanie dwóch linii

pochodzących od neutralnego centrum akceptorowego, z których jedna wskazuje na przejście o energii prawie dokładnie dwa razy większej niż druga, świadczy o tym, że podstawowym stanem elektronowym jonu jest triplet¹ (Rys. 2.1.). Nie jest do końca jasne dlaczego przy tak niewielkiej koncentracji jonów manganu udaje się zaobserwować tak szeroką (600 Gs) strukturę EPR pochodzącą od neutralnego akceptora.

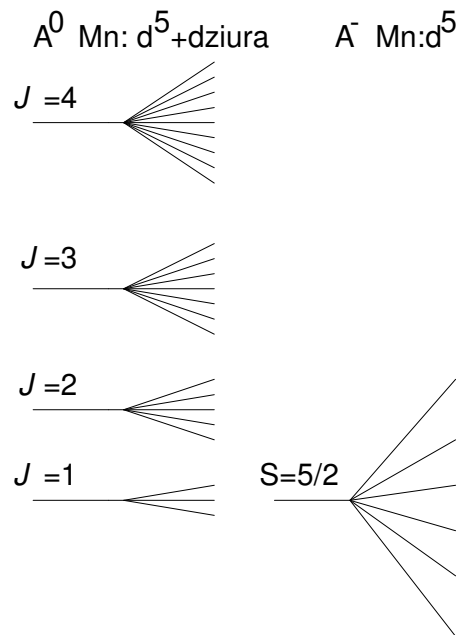
Na podstawie wyżej wymienionych danych doświadczalnych powstał model *magnetycznego kompleksu akceptorowego* MAC (ang: Magnetics Acceptor Complex). W modelu tym mangan w sieci GaAs pozostaje w konfiguracji d^5 . Jest zatem w kryształ centrum ujemnym Mn^- i może kulombowsko związać dziurę. Taki kompleks ma całkowity moment pędu równy sumie spinów manganu i dziury. Z pomiarów ESR wynika także, że dziura wiązana jest antyferromagnetycznie (zaobserwowano przejścia charakterystyczne dla tripletu, więc przyjęto, że stanem podstawowym jest stan o całkowitym momencie pędu $J=1$ ($J=5/2_{Mn} - 3/2_{dziury}$)). Dodatkowe informacje o charakterze oddziaływania Mn^{2-} - dziura uzyskano w pomiarach fotoluminescencji w polu magnetycznym [14] [15]. W pomiarach tych zaobserwowano, że wraz ze wzrostem pola magnetycznego zmienił się stopień polaryzacji światła wyświecanego przez próbkę. W porównaniu z przejściami na stan akceptorowy manganu, stopień polaryzacji miał przeciwny znak do obserwowanego przy przejściach na niemagnetyczny akceptor [15]. Polaryzacja kołowa światła emitowanego w procesie fotoluminescencji jest inna gdy moment pędu dziury jest skierowany równoległe i inna gdy jest skierowany antyrównoległe do spinu elektronów na powłoce d^5 manganu. W dokładnych obliczeniach teoretycznych stopnia polaryzacji światła uzyskano doskonałą zgodność z doświadczeniem [14].

Do tej pory brak jest jednak poprawnego teoretycznego opisu kompleksu akceptorowego. Powszechnie używa się modelu, w którym na akceptorze jest związana dziura z wierzchołka pasma walencyjnego [2, 14, 16], a momenty pędu kompleksu ($\frac{5}{2}\frac{3}{2}$) opisane są współczynnikami Clebsha-Gordana. Takie podejście upraszcza rachunki ale z uwagi na silnie zlokalizowany stan dziury (duży potencjał jonizacji równy $\Delta_{jon} = 113$ meV) nie jest zadowalające. Próby opisu podatności magnetycznej i namagnesowania w tak skonstruowanym modelu MAC nie dają w szerokim zakresie temperatur dobrej zgodności z doświadczeniem [17] (por. DODATEK B) i wymagają założenia obecności w kryształ GaAs:Mn zjonizowanych akceptorów A^- (Mn^{2+}). O właściwościach magnetycznych kryształów decydowałyby wtedy dwa typy centrów: A^0 ($Mn^{2+} +$ dziura) i A^- (Mn^{2+}), przy czym w 2.0 K aż 75 % kompleksów manganowych musiałoby być zjonizowanych..

¹W obecności zewnętrznego pola magnetycznego, w przypadku idealnej symetrii tetraedrycznej kryształu, przejście z $\Delta M=2$ jest zabronione. Jednak, gdy w kryształ nie ma idealnej symetrii to przejście staje się dozwolone:



Wtedy energia, w jakiej jest widoczne przejście $\Delta M=2$ jest dwa razy większa od energii przejścia $\Delta M=1$.



Schematyczny rysunek obrazujący rozszczepienie w polu magnetycznym poziomów energetycznych manganu. Po lewej stronie mangan jako neutralny akceptor (ze związaną dziurą), po prawej - centrum zjonizowane. (za pracą [17])

Pomiary magnetoptyczne wykonane przez Liu i Heimana [18] wykazały, że rozszczepienie linii ekscytonowych widocznych w polaryzacjach prawo- (σ^+) i lewo- (σ^-) skrzyżowanej w GaAs: Mn (energia przejścia $E(\sigma^+) > E(\sigma^-)$) jest przeciwne do rozszczepienia w czystym materiale ($E(\sigma^+) < E(\sigma^-)$). W dużych polach magnetycznych (powyżej 10 T) zaobserwowano znaczne zwiększenie się wartości rozszczepienia linii ekscytonowych (w porównaniu z rozszczepieniem w polach 0 - 10 T). Efekt ten zinterpretowano jako dołączenie drugiej, dodatkowej dziury do kompleksu $Mn^{2-} + h$ (powstaje zjonizowane centrum akceptorowe A^+). Pod wpływem pola magnetycznego, na skutek lokalizacji funkcji falowej dziury wokół jonu Mn^{2-} , następuje silne oddziaływanie drugiej, słabiej związanej dziury z jonem magnetycznym co prowadzi do silniejszego rozszczepienia.

Powyższe wyniki wskazują, że natura centrum akceptorowego związanego z manganem pozostaje niejasna. Jak dotąd nie udało się skonstruować teoretycznego modelu umożliwiającego w zadowalający sposób opisać wszystkie obserwowane w GaAs:Mn efekty.

3. Wprowadzenie teoretyczne.

3.1. Opis oddziaływania wymiennego. Parametry wymiany.

Wkład energetyczny pochodzący od oddziaływania wymiennego elektronu pasmowego z jonami magnetycznymi może być zapisany w postaci Heisenberga-Kondo [19]:

$$H_{ex} = -\sum_i J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \mathbf{S}_i \mathbf{s}$$

gdzie J oznacza całkę wymiany, \mathbf{S} i \mathbf{R} spin i położenie jonu magnetycznego, \mathbf{s} i \mathbf{r} spin i położenie elektronu pasmowego. Sumowanie odbywa się po wszystkich jonach magnetycznych w kryształach. W zależności od tego czy oddziaływanie wymiany ma charakter antyferromagnetyczny czy ferromagnetyczny, J ma wartość ujemną lub dodatnią. Taki hamiltonian jest jednak nierozwiązywalny, gdyż wymaga znajomości wartości spinu dla każdego jonu magnetycznego. O wiele wygodniejsze jest podejście statystyczne, w którym przyjmuje się, że o makroskopowych właściwościach kryształu decyduje przede wszystkim średni spin jonów magnetycznych. W przybliżeniu *pola molekularnego* operator spinu \mathbf{S} każdego z jonów magnetycznych zastępowany jest średnią termodynamiczną $\langle \mathbf{S} \rangle$ obliczoną dla całego kryształu:

$$H_{ex} \approx -\sum_i J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \langle \mathbf{S} \rangle \mathbf{s} = -\sum_i J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \langle \mathbf{S}_z \rangle \mathbf{s}_z$$

$\langle \mathbf{S}_z \rangle$ jest średnią termodynamiczną rzutu operatora spinu jonu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego (w obecności jednorodnego zewnętrznego pola magnetycznego przyjmuje się oś z równoległą do linii tego pola), \mathbf{s}_z jest rzutem spinu nośnika na tę samą oś. Nadal jednak istnieje problem z sumowaniem, które odbywa się po wszystkich jonach magnetycznych.

Ponieważ domieszki są rozłożone w sieci krystalicznej półprzewodnika w sposób przypadkowy, a więc nieperiodyczny, do rozwiązywania problemów występujących w półprzewodnikach półmagnetycznych stosuje się najczęściej przybliżenie kryształu wirtualnego (ang. Virtual Crystal Approximation). W przybliżeniu tym zakłada się, że funkcja falowa elektronu w półprzewodniku jest zdelokalizowana na obszarze wielu komórek elementarnych. Innymi słowy: elektron w paśmie ma możliwość oddziaływania z wieloma zlokalizowanymi centrami magnetycznymi, co efektywnie daje się przybliżyć przez średni (dla wszystkich jonów kryształu) moment magnetyczny zlokalizowany w każdym z węzłów sieci krystalicznej. Przybliżenie kryształu wirtualnego, dzięki symetrii translacyjnej równania, pozwala uprościć rachunki przez zastąpienie sumowania po wszystkich jonach magnetycznych przez sumowanie po wszystkich kationach w kryształach. Dostajemy wtedy:

$$H_{ex} = -x \mathbf{s}_z \langle \mathbf{S}_z \rangle \sum_j J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) = -x N_0 J \mathbf{s}_z \langle \mathbf{S}_z \rangle$$

gdzie iloczyn $x \langle \mathbf{S}_z \rangle$ jest średnią termodynamiczną rzutu spinów jonów magnetycznych, przypadającą na komórkę elementarną, N_0 to liczba węzłów kationowych w jednostce objętości.

Wartości własne tego hamiltonianu obliczone na stanach o spinie \mathbf{S} elektronów pasmowych przewodnictwa c_s i walencyjnego v_s definiują dwa parametry wymiany: α i β [20]

$$N_0 \alpha x \langle \mathbf{S}_z \rangle = \langle c_{1/2} | H_{ex} | c_{1/2} \rangle - \langle c_{-1/2} | H_{ex} | c_{-1/2} \rangle = 2 \langle c_{1/2} | H_{ex} | c_{1/2} \rangle = -2 \langle c_{-1/2} | H_{ex} | c_{-1/2} \rangle$$

oraz

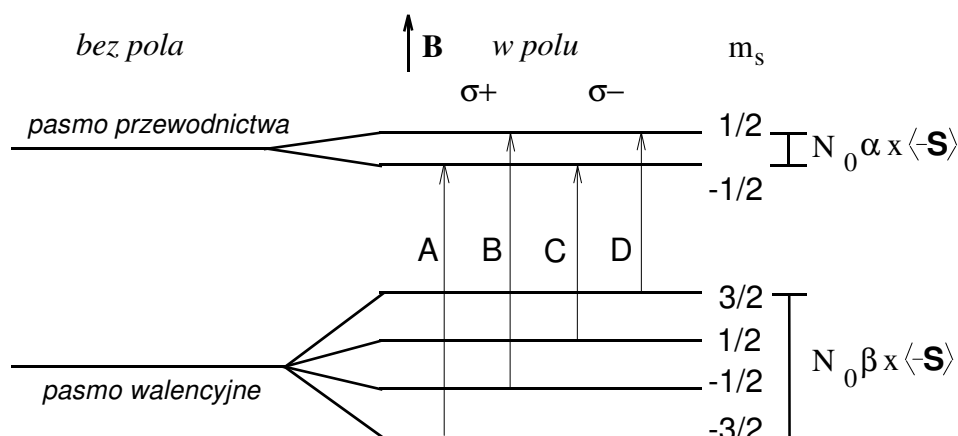
$$N_0 \beta x \langle \mathbf{S}_z \rangle = \langle v_{3/2} | H_{ex} | v_{3/2} \rangle - \langle v_{-3/2} | H_{ex} | v_{-3/2} \rangle = 2 \langle v_{3/2} | H_{ex} | v_{3/2} \rangle = -2 \langle v_{-3/2} | H_{ex} | v_{-3/2} \rangle$$

Wielkości te opisują oddziaływanie wymienne $s, p - d$ w kryształach pomiędzy elektronem z pasma przewodnictwa i z pasma walencyjnego, a jonem magnetycznym. Te dwa parametry decydują o rozszczepieniu pasm przewodnictwa i walencyjnego w polu magnetycznym.

3.2. Sposób wyznaczania parametrów wymiany. Idea pomiaru.

Oddziaływanie wymienne elektronu pasmowego z jonami magnetycznymi kryształu prowadzi do dużych rozszczepień pasm energetycznych i w efekcie do wzmocnienia efektów magnetoptycznych w kryształach. Porównanie pomiarów optycznych z wynikami pomiarów namagnesowania pozwala na wyznaczenie całki wymiany.

W kryształach o strukturze blendy cynkowej, pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa rozszczepiają się w punkcie Γ odpowiednio na 4 i 2 podpasma energetyczne. W półprzewodnikach półmagnetycznych decydujący jest wpływ pola na jony magnetyczne (pole magnetyczne porządkuje $\langle \mathbf{S} \rangle$) i dopiero poprzez oddziaływanie $s, p - d$ na elektrony pasmowe.



Rozszczepienie dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego w przypadku ferromagnetycznego oddziaływania $p - d$ dla pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi z (jak na rys.) i dodatniego g -czynnika jonu magnetycznego (za pracą [20])

W konfiguracji Faradaya (czyli takiej, w której kierunek pola magnetycznego jest prostopadły do padającego światła) możliwe są jedynie przejścia, w których $\Delta m_s = \pm 1$. Są cztery takie przejścia (rys. wyżej): A, B, C, D. Przejścia optyczne A i D (z pasma walencyjnego dziur ciężkich) są trzykrotnie silniejsze od przejść B i C (z pasma dziur lekkich). Energie E ekscytonów A, B (widocznych w polaryzacji prawoskrętnej σ^+), C, D

(widocznych w lewoskrętnej σ^-), w przybliżeniu pola molekularnego i kryształu wirtualnego dają się zapisać w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń jako [20]:

$$\begin{cases} E_A = E_0 + 3b - 3a \\ E_B = E_0 + b + 3a \\ E_C = E_0 - b - 3a \\ E_D = E_0 - 3b + 3a \end{cases} \quad (3.1)$$

gdzie wielkości a i b opisują rozszczepienia pasm przewodnictwa i walencyjnego, a mianowicie:

$$a = \frac{1}{6} N_0 \alpha x \langle -\mathbf{S} \rangle$$

$$b = \frac{1}{6} N_0 \beta x \langle -\mathbf{S} \rangle$$

natomiast E_0 jest energią ekscytonu swobodnego w zerowym polu magnetycznym.

Energia rozszczepienia składowych A i D wyraża się więc wzorem:

$$\Delta E_{AD} = E_D - E_A = -6b + 6a = N_0 (\alpha - \beta) x \langle -\mathbf{S}_z \rangle \quad (3.2)$$

Ponieważ makroskopowe namagnesowanie mierzy $x \langle \mathbf{S}_z \rangle$

$$\mathbf{M} = -\frac{\mu_0 x}{m} \langle \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \rangle_z = \frac{\mu_0 g}{m} x \langle -\mathbf{S}_z \rangle \quad (3.3)$$

więc rozszczepienie ΔE_{AD} powinna być liniową funkcją namagnesowania \mathbf{M} .

$$\Delta E_{AD} = N_0 (\alpha - \beta) \frac{m}{\mu_0 g} \mathbf{M} \quad (3.4)$$

W równaniu (3.3) m jest sumą masy molowej anionu i kationu, \mathbf{L} i \mathbf{S} to momenty orbitalny i spinowy jonu magnetycznego (dla Mn: d^5 $\mathbf{L} = 0$), zaś g to czynnik giromagnetyczny ($g = 2$ dla jonu o wyłącznie spinowym momencie magnetycznym [13]).

Mierząc rozszczepienie ekscytonu (różnicę w położeniach linii A i D) oraz namagnesowanie \mathbf{M} możemy wyznaczyć różnicę $N_0(\alpha - \beta)$. Wielkość ta ilościowo charakteryzuje oddziaływanie wymienne między jonem magnetycznym a elektronami pasm walencyjnego i przewodnictwa. Znak całek wymiany niesie informację o samym oddziaływaniu: ferromagnetycznym, gdy całka jest dodatnia, lub antyferromagnetycznym, dla całki ujemnej.

4. Próbki.

Pomiary prowadzone były na próbkach kryształów GaMnAs wyhodowanych metodą Czochralskiego (wzrostu ze stopionej masy) w Massachusetts Institute of Technology w Cambridge. Niestety, w równowagowych procesach wzrostu kryształów trudno jest uzyskać koncentracje manganu wyższe niż 0.1%. Wprowadzenie nawet tak niewielkiej ilości tego pierwiastka do sieci krystalicznej GaAs powoduje pogorszenie jakości materiału. Widoczne jest to między innymi w poszerzeniu i spłyceciu struktury ekscytonowej obserwowanej w trakcie pomiaru. Próbki użyte w doświadczeniach miały różne koncentracje jonów manganu. Dane technologiczne podają wartości domieszkowania w granicach $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. W eksperymencie magnetoodbicia zmierzono 12 próbek z różnych wytopów, jednak tylko trzy z nich miały wystarczająco wyraźne odbiciowe struktury ekscytonowe. Pomiary magnetyczne zrobione zostały dla tych trzech próbek:

próbka	dane technologiczne	skład [%]*
A7	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$	0.041
G1	$2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$	0.054
S2	-	0.088

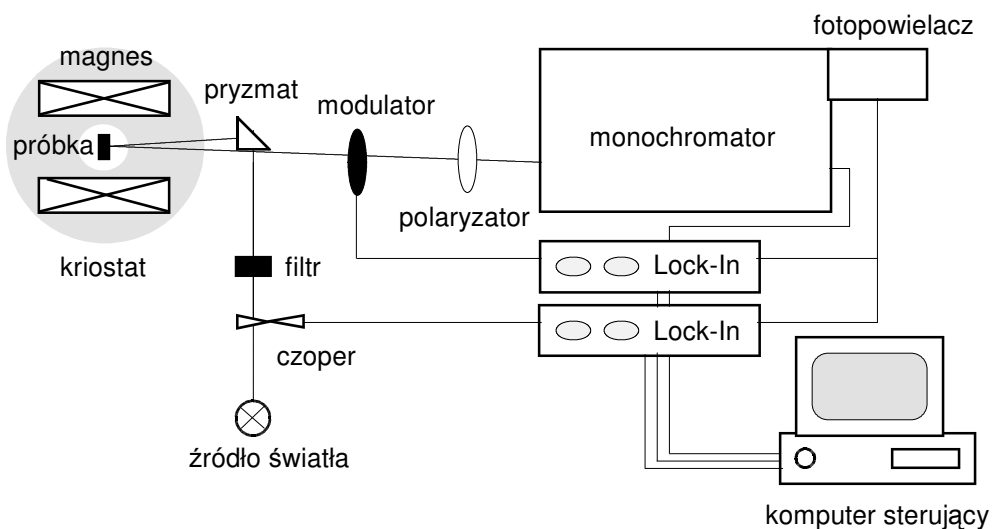
* wyznaczone z pomiarów namagnesowania (szczegółowo omówione w DODATKU C)

5. Metoda pomiaru.

Ze względu na małą koncentrację manganu należało się spodziewać niewielkiego rozszczepienia ekscytonu. W związku z tym zastosowano standardową metodę spektroskopii ekscytonowej stosowaną do badania tych półprzewodników półmagnetycznych grupy II-VI, w których szerokość struktur ekscytonowych była znacznie większa od ich rozszczepienia. Badano całkowite natężenie światła odbitego i stopień jego polaryzacji w temperaturze 2.0 K, polu do 5.0 T, w obszarze energii ekscytonu swobodnego.

5.1. Pomiar magnetoptyczny.

Układ pomiarowy używany do pomiarów optycznych umożliwiał mierzenie (w funkcji długości fali) natężenia światła odbitego od próbki, w polu do 5.0 T. Mierzono sumę i różnicę natężeń dwóch polaryzacji kołowych. Schemat układu przedstawia poniższy rysunek.



Pomiary były wykonywane w konfiguracji Faradaya (kierunek pola magnetycznego był równoległy do padającego światła). Próbki, umieszczone w kriostatcie optycznym firmy Oxford Instruments, zanurzone były w nadciekłym helu (o temperaturze 2.0 K kontrolowanej przez pomiar ciśnienia par He nad poziomem cieczonej). Światło z oświetlacza halogenowego (o mocy 150 W), po przejściu przez czerwony filtr, było skupiane na próbce w plamkę o rozmiarach około 1 mm². Czerwony filtr był potrzebny z uwagi na to, że pomiary były w całości wykonywane w pierwszym rzędzie dyfrakcji monochromatora. Światło odbite przechodziło przez modulator elastooptyczny PEM i przez polaryzator liniowy. Modulator pełnił rolę ćwierćfalówki i zamieniał polaryzacje światła odbitego z kołowych: (prawo- i lewo- skrętnej) na dwie liniowe (prostopadłe do siebie), z których tylko jedna mogła przejść przez polaryzator liniowy. Następnie światło analizowane było w monochromatorze dwusiatkowym GDM1000. Detektorem był fotopowielacz Hamamatsu R943-02. Dwa nanowoltomierze homodynowe typu Lock-In mierzyły spadek napięcia prądu fotopowielacza na oporze 2.5 k Ω . Lock-In zsynchronizowany z podstawą czasu z modulatora, dawał sygnał proporcjonalny bezpośrednio do różnicy natężeń światła między obydwoma polaryzacjami kołowymi.

Drugi Lock-In (zsynchronizowany z czopperem) mierzył sygnał proporcjonalny do całkowitego światła dochodzącego do monochromatora po odbiciu od próbki, czyli sumę natężeń światła w polaryzacjach σ^- i σ^+ .

Pomiary wykonywane były w zakresie 12050 - 12350 cm⁻¹ (jest to obszar ekscytonu swobodnego w GaAs) z krokiem 1 cm⁻¹. Stała czasowa Lock-Inów ustawiona została na 1/3 s.

Istotne było znalezienie stosunku sygnałów z obu Lock-Inów (ich kalibracja względem siebie). Było to wykonywane przy pomocy polaryzatora kołowego wstawionego przed modulator (pomiar wykonywany był na długości fali linii widmowej sodu 16978 cm⁻¹, gdyż w tym przypadku układ (głównie polaryzator kołowy i liniowy) wykazywał wysoki stopień polaryzacji). W takim ustawieniu oba Lock-Iny powinny pokazywać tę samą wartość napięcia na fotopowielaczu (gdyż mierzą sygnał jednej polaryzacji). Jeśli wskazania były inne, można było znaleźć stosunek tych dwóch sygnałów λ uwzględniany przy opracowywaniu wyników ($1 < \lambda < 1.5$).

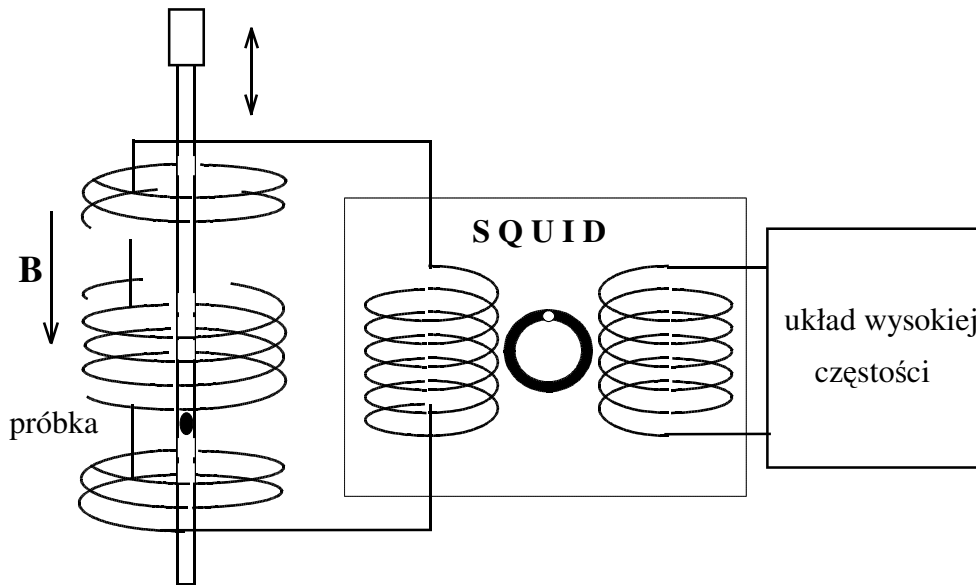
$$\lambda = \frac{\text{napięcie na Lock-Inie mierzącym sumę sygnałów } I(\sigma^-) + I(\sigma^+)}{\text{napięcie na Lock-Inie mierzącym różnicę sygnałów } I(\sigma^-) - I(\sigma^+)} \Bigg|_{I(\sigma^+) = 0}$$

Jednym z najważniejszych problemów w pomiarach odbiciowych jest uzyskanie odpowiedniej powierzchni próbek. Zła powierzchnia sprawia, że praktycznie nie można zaobserwować ekscytonu. By uniknąć zanieczyszczeń kryształy używane do pomiaru były bezpośrednio przed pomiarem odłupywane z większych kawałków. Ponieważ jednak te większe kryształy najczęściej były zlepkiem wielu monokryształów, trudno było uzyskać płaskie powierzchnie. Szumy układu optycznego były na poziomie 10⁻³ całego sygnału.

Dobra jakość powierzchni próbki była istotna również dlatego, że już samo domieszkowanie manganem arsenku galu pogarsza strukturę ekscytonową. Głębokość jej modulacji jest nie większa niż 1% sygnału odbitego. Tego samego rzędu są również struktury pochodzące od linii absorpcyjnych pary wodnej w powietrzu. Utrudnia to istotnie analizę wyników (patrz DODATEK A).

5.2 Pomiar namagnesowania.

Pomiary namagnesowania zostały wykonane przy pomocy magnetometru, którego działanie oparte było o nadprzewodzący interferometr kwantowy (magnetometr typu SQUID firmy Cryogenic).



Próbka znajdowała się w polu magnetycznym nadprzewodzącej cewki ($B \approx 6 \text{ T}$). Zmiana strumienia magnetycznego, spowodowana przez ruch próbki wzdłuż linii pola, była detektowana za pomocą gradiometru

sprzężonemu z pętlą interferometru kwantowego SQUID. Z kolei zmianę strumienia pola magnetycznego w nadprzewodzącej pętli SQUID detektował rezonansowo sprzężony z nią układ wysokiej częstotliwości. Czułość magnetometru sięgała wartości 10^{-7} emu . Wartość sygnału pochodząca od próbek była znacznie większa (około 10^{-2} emu). Pomiar wykonywany był w temperaturze 2.0 K (podobnie jak przy pomiarze magneto odbicia kontrolowanej przez pomiar ciśnienia par helu w kriostacie). Pomiar namagnesowania wykonywany był kilkakrotnie dla każdego ustalonego pola magnetycznego w zakresie od 0 do 5.5 T .

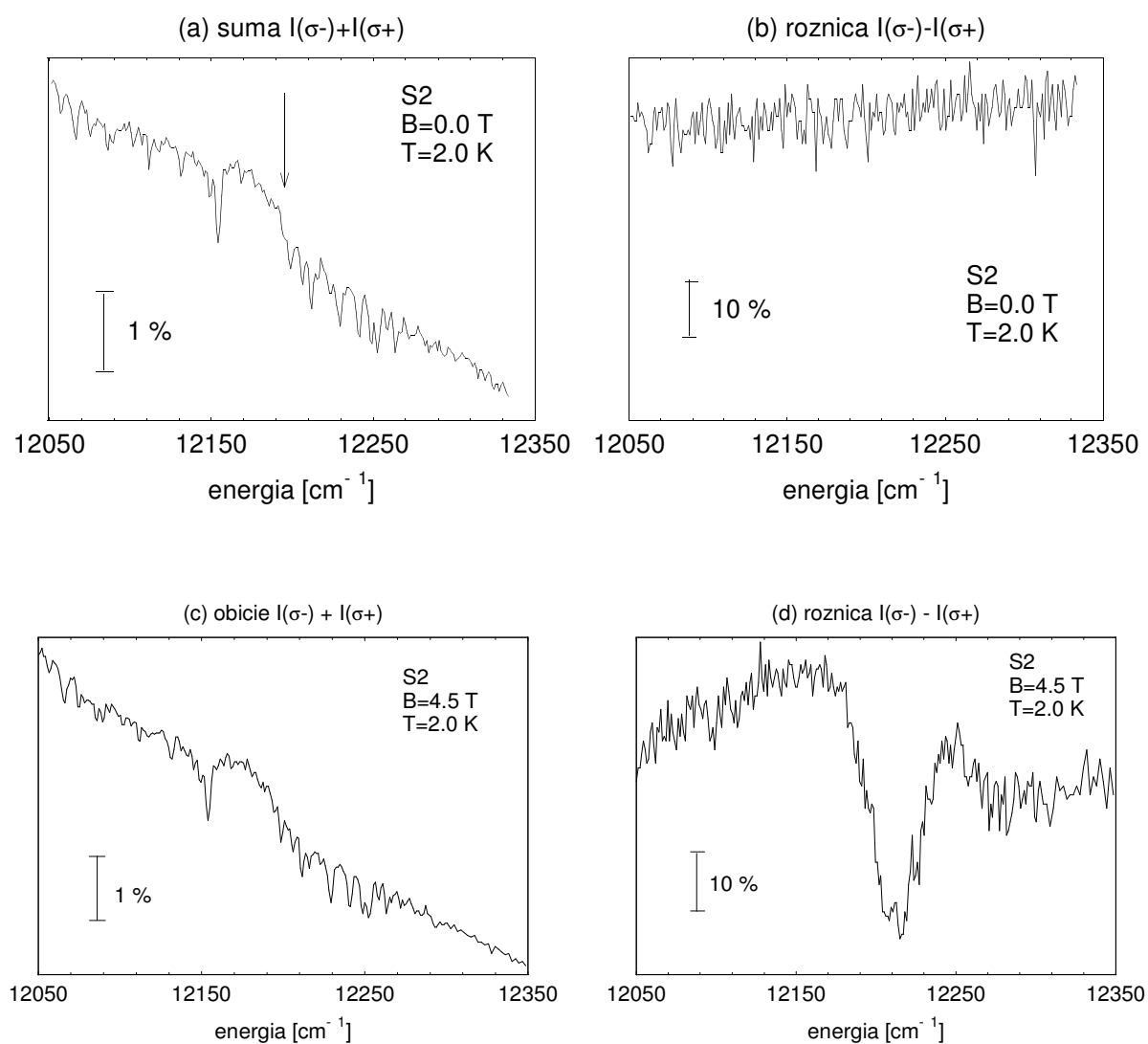
Najpoważniejszym źródłem błędów w pomiarze namagnesowania był systematyczny wkład do wartości namagnesowania pochodzący od plastikowej rurki, w której znajdowała się próbka i od kleju, którym była ona przyklejona. Mierząc samą rurkę z niewielką ilością kleju stwierdzono, że wkład do namagnesowania pochodzący od tego typu układu jest nie większy niż 0.1% [21]. Kolejnym źródłem błędów mogła być niedokładność wyznaczenia masy badanych próbek. Dokładność wagi laboratoryjnej pozwalała na pomiar masy z dokładnością do $0.05 - 0.1 \%$. Innym czynnikiem mogącym wpływać na dokładność otrzymywanych rezultatów była niestabilność temperatury w trakcie pomiaru. Eksperyment należało przeprowadzać w tej samej temperaturze, w jakiej wykonywano pomiary magneto optyczne. Kontrolę ciśnienia par helu w kriostacie (a więc i temperatury próbki) przeprowadzano przy pomocy tego samego manometru, jakiego używano przy pomiarach optycznych. Wartość odchylenia standardowego w serii pomiarów wahała się w granicach $0.1-0.3\%$. Z tych powodów całkowity maksymalny błąd pomiaru oszacowano na 0.5% . Jest to błąd bezwzględnej wartości namagnesowania.

6. Wyniki pomiarów.

W tej części pracy zaprezentowane zostaną rezultaty pomiarów; ich interpretacja znajduje się w następnych rozdziałach. Standardowe procedury stosowane przy wstępnym opracowywaniu danych doświadczalnych zostały dokładniej omówione w DODATKACH na końcu pracy.

6.1 Pomiar optyczny.

Typowe widmo odbicia uzyskane w pomiarze optycznym przedstawia rysunek 6.1. Sama struktura ekscytonowa (rys. 6.1a, 6.1c) widoczna w odbiciu $I(\sigma^-) + I(\sigma^+)$ jest bardzo słaba (około 1 % sygnału). Ponadto wyraźnie widać szereg linii absorpcyjnych pochodzących z powietrza (prawdopodobnie pary wodnej). W nieobecności pola magnetycznego widmo różnicy polaryzacji $I(\sigma^-) - I(\sigma^+)$ nie ma żadnej struktury (bo $I(\sigma^-) \approx I(\sigma^+)$) (rys 6.1b), natomiast po przyłożeniu pola magnetycznego, pojawia się charakterystyczny "dołek" (por. 6.1b i 6.1d).

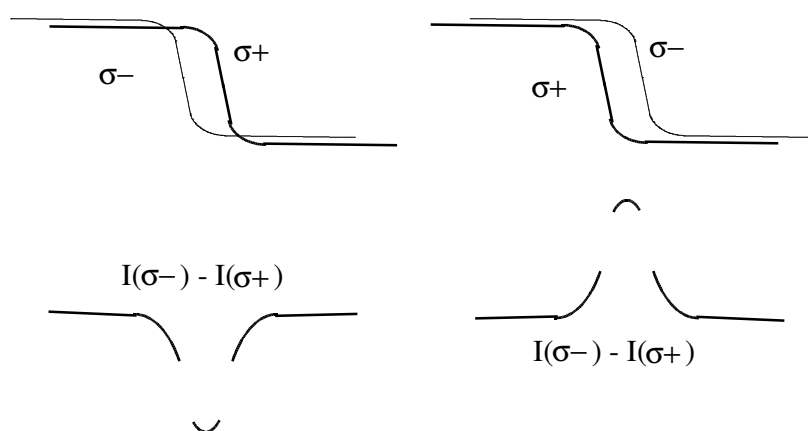


Rys.6.1.

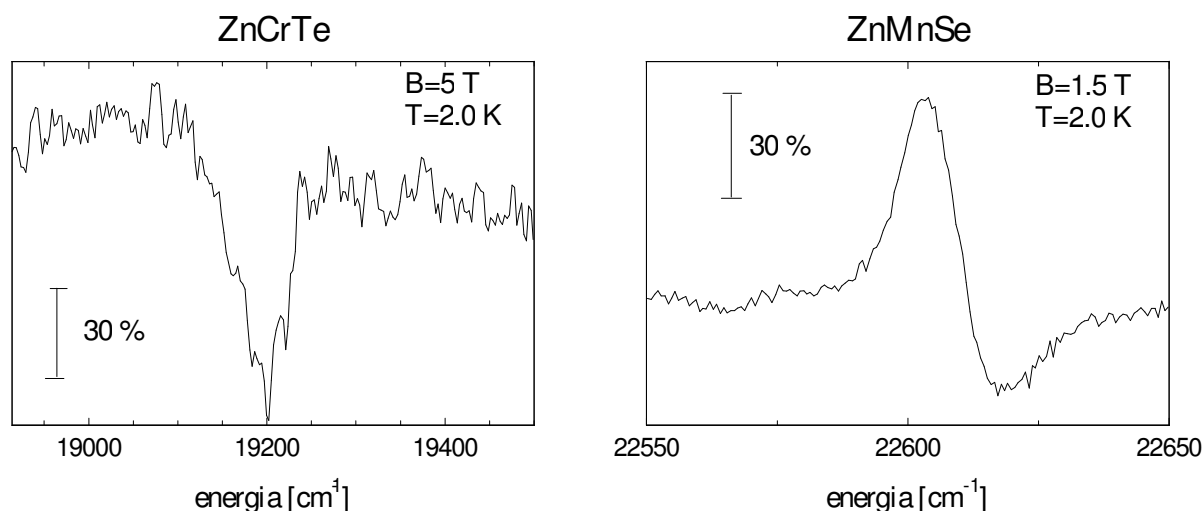
Typowe widmo zebrane w doświadczeniu pochodzące od jednej z próbek (S2) bez pola magnetycznego (a,b) i w polu 4.5 T (c, d). Sposób wyznaczania energii przejść ekscytonowych jest omówiony w dalszej części tego rozdziału. Na rysunkach zaznaczono również skalę w postaci odcinka proporcjonalnego do wartości sygnału sumy i sygnału różnicy.

Obecność dołka jest eksperymentalnym dowodem na to, że pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego następuje rozszczepienie linii ekscytonowych, oraz że energia przejścia widocznego w polaryzacji σ^+ jest wyższa niż przejścia σ^- .

Poniższy schematyczny rysunek przedstawia modelowy kształt widma różnicy $I(P) = I(\sigma^-) - I(\sigma^+)$ w zależności od sposobu rozszczepienia linii ekscytonowych. Jeśli energia przejścia σ^- jest mniejsza niż σ^+ to w widmie różnicy $I(\sigma^-) - I(\sigma^+)$ pojawia się charakterystyczny "dołek", w przeciwnym wypadku - "górkę". Pomiar różnicy natężeń światła w obu polaryzacjach kołowych jest więc bardzo pomocny szczególnie dla małych rozszczepień i niewyraźnych, szerokich struktur.



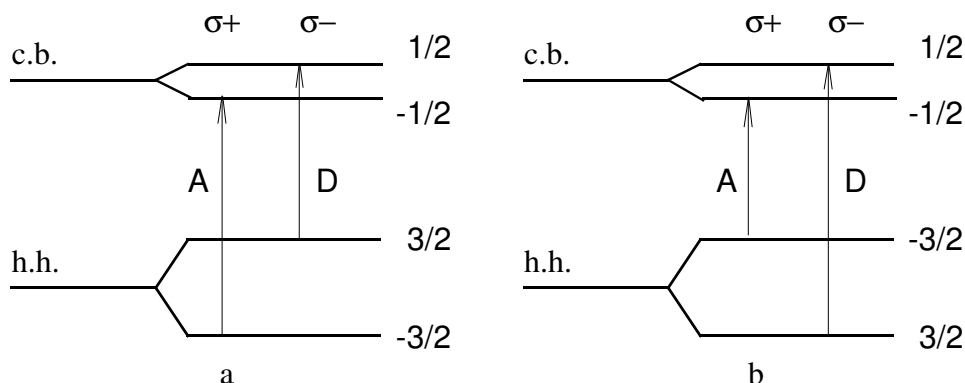
Rozszczepienie zaobserwowane dla GaAs:Mn (w którym $E(\sigma^+) > E(\sigma^-)$) jest charakterystyczne dla ferromagnetycznego oddziaływania $p-d$, obserwowanego poprzednio w materiałach II-VI z chromem. [22, 23] (rys. 6.2) Pomiar ten jest zgodny również z wcześniejszymi wynikami [18], gdzie mierzono bezpośrednio widma $I(\sigma^-)$ i $I(\sigma^+)$.



Rys 6.2

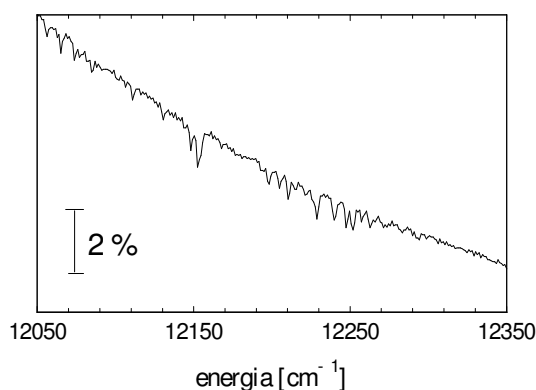
Kształt stopnia polaryzacji. $\{I(\sigma^-) - I(\sigma^+)\} / \{I(\sigma^-) + I(\sigma^+)\}$ obserwowany w półprzewodnikach półmagnetycznych II-VI.

Dla wszystkich pozostałych półprzewodników półmagnetycznych typu II-VI z Mn (a także z kobaltem i żelazem) oddziaływanie pasma walencyjnego z powłoką d jonu jest antyferromagnetyczne (wyjątkiem jest tu chrom) (por. tabelę 7.1.1). Pasma walencyjne rozszczepia się wtedy inaczej - energia przejścia obserwowanego w polaryzacji σ^+ jest niższa niż przejścia σ^- . Przykładem jest tu ZnMnSe, w którym obserwuje się "górkę" w stopniu polaryzacji (rys. 6.2). Również niedomieszkowy GaAs wykazuje antyferromagnetyczne rozszczepienie pasma walencyjnego (rys. 6.7 dalej). Sytuację anty- i ferro- magnetycznego rozszczepienia przedstawia poniższy rysunek:



Rozszczepienie pasma walencyjnego (hh) a) ferromagnetyczne, b) antyferromagnetyczne (dla uproszczenia narysowano tylko składowe A i D). Zaznaczono poziomy elektrony dla obu pasm. Rozszczepienie pasma walencyjnego jest z reguły większe niż pasma przewodnictwa (c.b.). Tylko w przypadku a) możliwa jest sytuacja $E_A > E_D$

Nachylenie widma widoczne na rysunku 6.1a oraz 6.3 jest efektem związanym z charakterystyką układu pomiarowego (głównie lampy halogenowej i monochromatora). Dodatkowa obecność struktur absorpcyjnych powietrza w i tak słabym widmie ekscytonowym bardzo utrudnia dalszą analizę. Mimo, że linie te mają głębokość około procenta całego sygnału, to jednak mają one tę samą amplitudę, co struktura ekscytonowa. Naturalną procedurą w takim wypadku jest zmierzenie widma światła odbitego od lusterka umieszczonego w miejscu próbki (*widmo odniesienia*) (rys. 6.3).



Rys.6.3

Widmo odbicia światła od lusterka - widma odniesienia. Wyraźnie widać struktury absorpcyjne powietrza

Jeśli założymy, że zmierzone widmo, takie jak na rysunku 6.1, jest iloczynem sygnału charakterystycznego dla próbki i sygnału charakterystycznego dla układu pomiarowego,

możemy podzielić wartość sygnału zmierzonego z próbką przez wartość widma odniesienia (zmierzonego bez próbki)². Tak opracowane wyniki posłużyły do wyznaczenia z równań (4) natężeń światła I w obu polaryzacjach kołowych σ^- i σ^+ . Ponieważ zmierzono "odbicie" (czyli sumę natężeń światła " $I(R) = I(\sigma^-) + I(\sigma^+)$ ") oraz różnicę polaryzacji (" $I(P) = I(\sigma^-) - I(\sigma^+)$ ") to natężenie światła zmierzone w każdej polaryzacji z osobna wynosi:

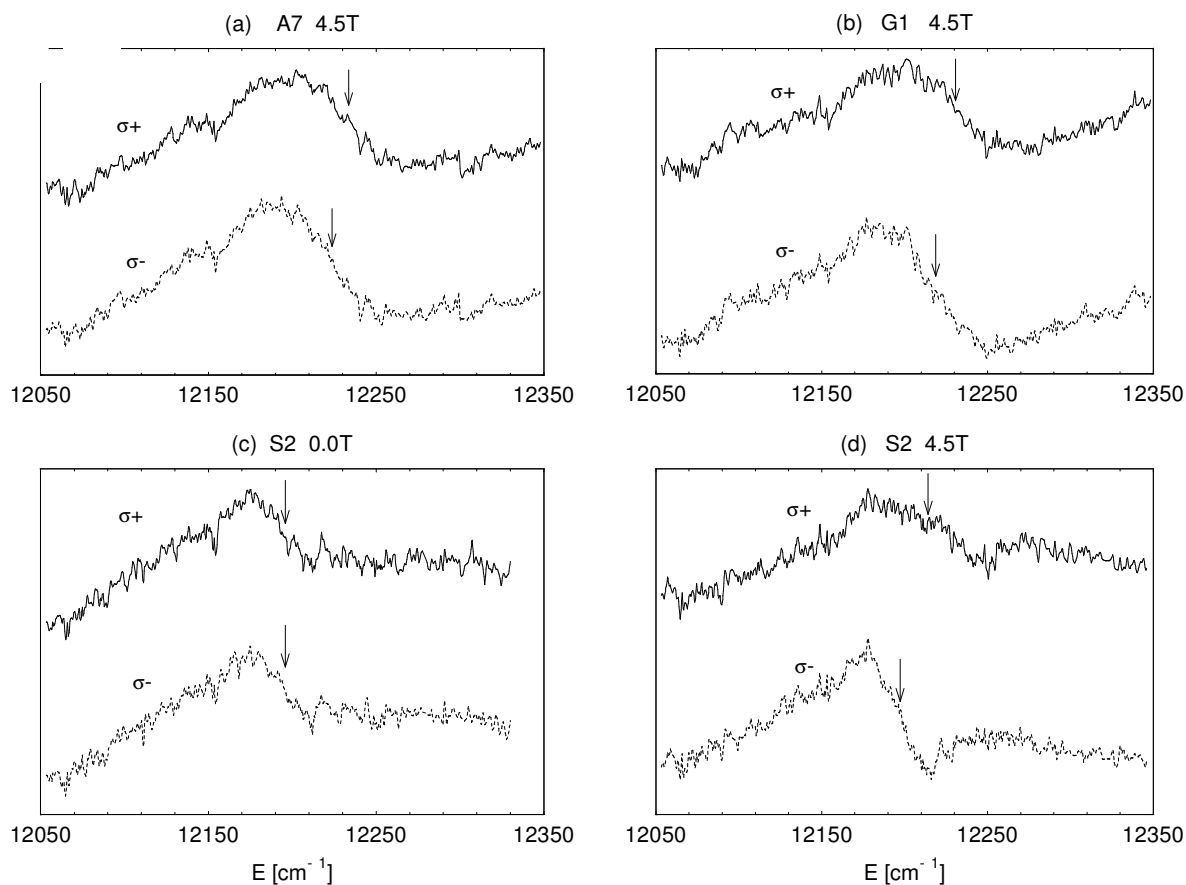
$$\begin{cases} I(\sigma^+) = \frac{1}{2}(I(R) - \lambda I(P)) \\ I(\sigma^-) = \frac{1}{2}(I(R) + \lambda I(P)) \end{cases} \quad (6.1)$$

gdzie λ jest współczynnikiem pochodzącym z porównywania wartości sygnałów Lock-Inów na linii widmowej sodu przed pomiarem (patrz rozdział 5.1.)³.

Struktury ekscytonowe w porównaniu z ich rozszczepieniem ($\square 20 \text{ cm}^{-1}$) są szerokie ($60 - 70 \text{ cm}^{-1}$) (rys. 6.4a,b). Dla próbki S2 (o największej koncentracji manganu) zaobserwowano dodatkowo zmianę kształtu ekscytonu σ^+ w wysokich polach magnetycznych (rys. 6.4c,d).

²Dokładny opis procedury stosowanej przy dzieleniu widma światła odbitego od próbki przez widmo odniesienia znajduje się w DODATKU A.

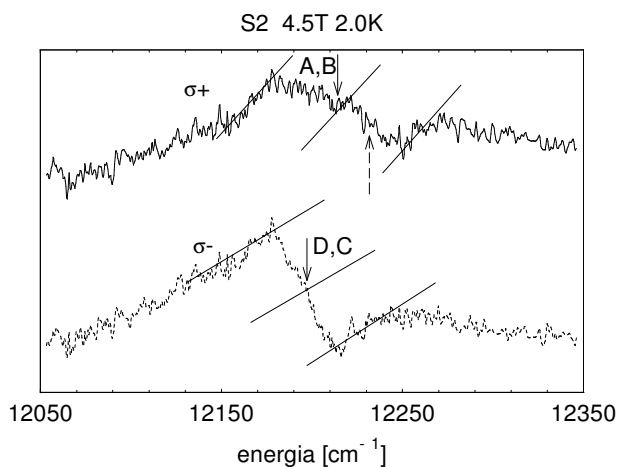
³Uwzględnienie w obliczeniach współczynnika λ jest niezbędne do zachowania odpowiednich proporcji między sygnałami sumy i różnicy polaryzacji. Oczywiście powstaje problem, czy λ skalujące oba Lock-Iny w energii 16978 cm^{-1} (linia widmowa sodu) jest takie samo jak w energii 12200 cm^{-1} (energije mierzone w eksperymencie). Aby rozwiązać tę wątpliwość przeprowadzono odpowiednie pomiary dla używanego standardowo do wyznaczania λ polaryzatora kołowego oraz dla strojonego polaryzatora Babineta-Solaya (dającego możliwość kalibracji w dowolnym zakresie energii). Pomiary polaryzotorem strojonym dały dokładnie te same rezultaty, jakie uzyskano przy użyciu zwykłego polaryzatora kołowego, co dowodzi (przynajmniej w tym zakresie energii) słuszności przyjętej procedury.



Rys. 6.4

Kształt linii ekscytonowych trzech próbek: A7 (a), G1 (b) i S2 (c,d). Widać wyraźną zmianę kształtu linii dla próbki S2.

Jako energię ekscytonu przyjęto wartość energii dla której widmo $I(\sigma^-)$ ($I(\sigma^+)$) przecina się z linią poprowadzoną w połowie wysokości struktury ekscytonowej (rys. 6.5).



Rys 6.5

Sposób wyznaczania efektywnej energii ekscytonu w obu polaryzacjach (próbka S2 w 4.5 T i 2.0 K). Struktura zaznaczona strzałką przerywaną jest omówiona w dalszej części tego rozdziału.

Rozszczepienie ekscytonu ΔE_{mierz} zostało wyznaczone jako różnica energii pomiędzy położeniami struktur widocznych w polaryzacji σ^- i σ^+ . Ponieważ celem wyznaczania energii

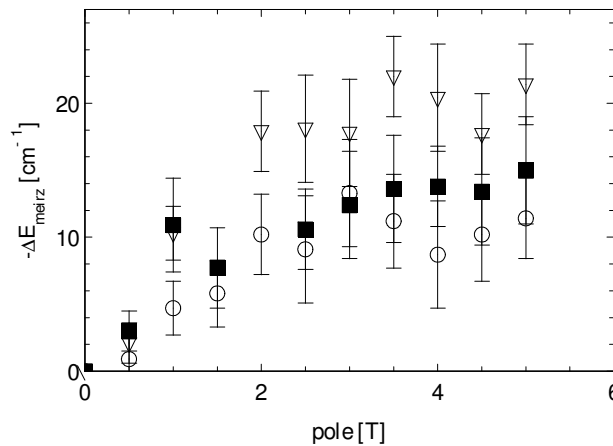
ekscytonu było znalezienie położenia składowych A i D należało uwzględnić zaburzenie kształtu widma przez przejścia z pasma dziur lekkich (linie B i C). W każdej polaryzacji dwie linie: A, B (σ^+) i C, D (σ^-) nie dają się rozdzielić. Jednak dobrym przybliżeniem energii rozszczepienia składowych C, D jest przyjęcie średniej ważonej (6.2) (przejścia optyczne z pasma dziur ciężkich (A i D) są trzykrotnie silniejsze od przejść z pasma dziur lekkich [20]). W wyniku pomiaru spodziewamy się zatem dostać kombinację: ($\Delta E_{BC} = E_C - E_B$ i $\Delta E_{AD} = E_D - E_A$ ze wzoru 3.1)

$$\Delta E_{mierz} = \frac{1}{4} \Delta E_{BC} + \frac{3}{4} \Delta E_{AD} \quad (6.2)$$

Korzystając z układu równań (3.1) i licząc różnice energii ΔE_{BC} i ΔE_{AD} dostajemy

$$\Delta E_{mierz} = \frac{5}{6} \Delta E_{AD} + \frac{1}{3} N_0 \alpha x \langle \mathbf{S} \rangle \quad (6.3)$$

Z tej zależności, znając $N_0 \alpha$, można wyznaczyć wartość ΔE_{AD} . Na poniższym rysunku (Rys. 6.6) przedstawiono jednak wartości ΔE_{mierz} , gdyż łatwiej jest uwzględniać wszystkie poprawki dopiero przy wyznaczaniu całki wymiany (i unikamy w tym miejscu dyskusji o wartości $N_0 \alpha$).



Rys 6.6

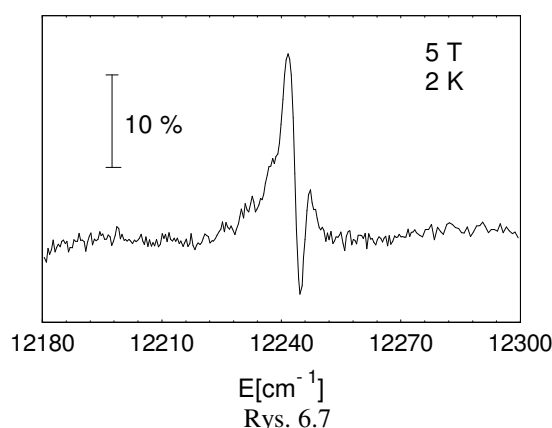
Rozszczepienie ekscytonów trzech próbek o różnych składach manganu w funkcji pola magnetycznego (trójkąty - S2, kwadraty - G1, okręgi - A7)

Duże wartości błędu, zaznaczone na rysunku 6.6, wynikają przede wszystkim z niedokładności wyznaczenia położenia struktury ekscytonowej w widmie. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w przypadku próbki S2 wartość rozszczepienia może być zaniżona o kilka cm^{-1} zwłaszcza dla pól większych od 3.5 T. Wynika to ze sposobu wyznaczenia położenia linii ekscytonowej i sygnalizowanej wcześniej możliwości znacznego zaburzenia kształtu tej linii przez składową pochodzącą z przejść z pasma dziur lekkich. Gdyby przyjąć, że lekkie załamanie w strukturze widocznej w polaryzacji σ^+ (rys. 6.4d, strzałka przerywana) odpowiada przejściu z pasma dziur ciężkich, (tj. linii A) to rozszczepienie ekscytonu próbki S2 na rys. 6.6 wzrosłoby prawie o połowę. Z dwóch powodów: ponieważ identyfikacja tej

dotodkowej struktury nie jest pewna i dlatego, że jej położenie staje się wyraźne dopiero w polach większych niż 3.5 T, do wyznaczenia rozszczepienia ekscytonu dla wszystkich danych zebranych na próbce S2 wykorzystano tę samą (opisaną wcześniej) procedurę (strzałka pełna na rys. 6.5).

W dotychczasowej analizie wyników eksperymentalnych nie uwzględniono zjawisk zachodzących pod wpływem pola magnetycznego w czystym arsenku galu - rozszczepienia Zeemana pasm energetycznych. Pomimo małej koncentracji jonów manganu w badanych próbkach okazało się, że wyznaczone w eksperymencie rozszczepienie linii ekscytonowych A i D jest znacznie większe niż analogiczne rozszczepienie Zeemana w czystym GaAs.

Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego w niedomieszkowanym intencjonalnie arsenku galu obserwuje się słabe rozszczepienie ekscytonów w polaryzacjach σ^- i σ^+ (tylko 1 cm^{-1} w polu 5T) (rys. 6.7).



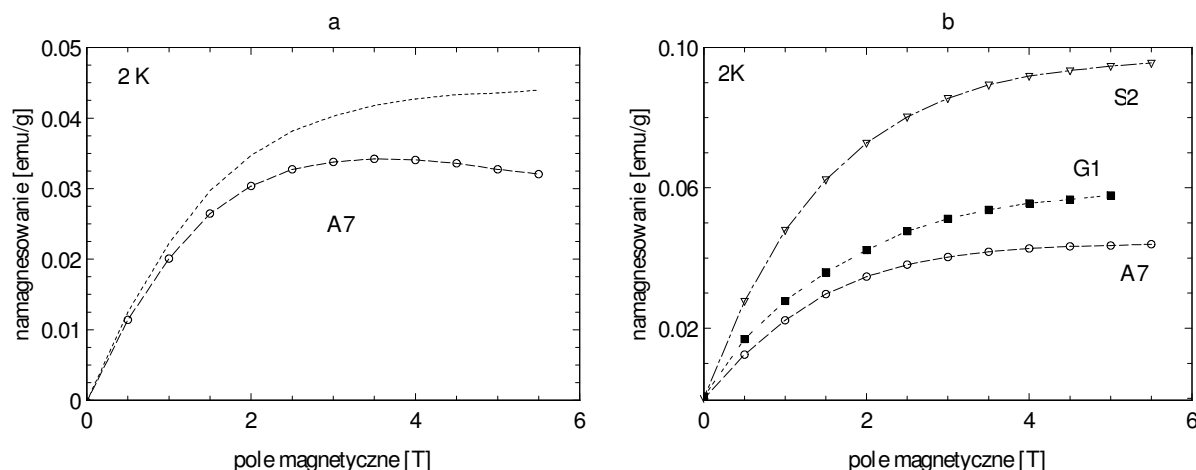
Rys. 6.7
Pomiar czystego GaAs w 5.0T i 2.0K Widmo różnicy polaryzacji.

W odróżnieniu od rozszczepienia obserwowanego w próbkach z manganem energia ekscytonu widoczna w polaryzacji σ^- jest większa niż energia σ^+ . Jest to widoczne w pomiarze stopnia polaryzacji (widać "górkę") (rys 6.7). Rozszczepienie (w polach magnetycznych dostępnych w eksperymencie) nie jest jednak duże i nie przekracza 1 cm^{-1} . Pomiaru te są zgodne z danymi literaturowymi⁴. Znalezione w pomiarach na kryształach GaAs:Mn rozszczepienie ekscytonów zostało powiększone o bezwzględną wartość rozszczepienia czystego materiału.

6.2 Pomiar namagnesowania.

Rysunek 6.8 pokazuje wyniki pomiarów namagnesowania dla trzech zmierzonych optycznie próbek.

⁴Rozszczepienie ekscytonów w polach do 10 T w przybliżeniu jest równe $\Delta E[\text{cm}^{-1}] = 0.2[\text{cm}^{-1}/\text{T}] * B[\text{T}]$ [18]



Rys. 6.8

Wyniki pomiaru namagnesowania trzech próbek o różnych składach manganu w funkcji pola magnetycznego
 a) wyniki dla próbki A7 (okręgi) poprawione o diamagnetyczny wkład czystego GaAs (linia przerywana)
 b) zestawienie wyników dla trzech próbek (uwzględniono diamagnetyzm GaAs).

Wyraźnie widać, że pochodzące z różnych wytopów próbki różnią się wartościami namagnesowania, a więc inna w nich jest koncentracja manganu⁵. Próbka, która w pomiarze optycznym wykazywała największe rozszczepienie ekscytonu ma również największą wartość namagnesowania, próbka o najmniejszym rozszczepieniu ma najmniejsze namagnesowanie. Wkład diamagnetyczny (rys. 6.8a) jest znaczący. Wszystkie pomiary zostały skorygowane na diamagnetyczny wkład sieci krystalicznej arsenku galu. Wkład ten wynosi $2.30 \cdot 10^{-3}$ [emu/g/T] [24]. Na rysunku 6.8b zaznaczono wartość namagnesowania poprawioną o wkład od czystego GaAs.

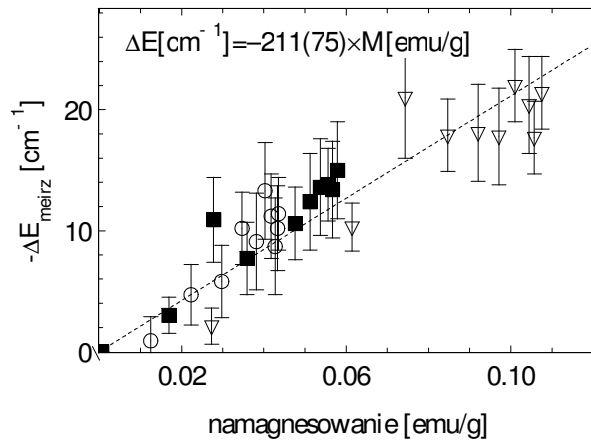
6.3 Wyznaczenie parametrów wymiany.

Doświadczenia, jakie wykonano, miały na celu wyznaczenie różnicy między całkami wymiany $N_0(\alpha-\beta)$. Ponieważ jednak w eksperymencie nie udało się zmierzyć wszystkich czterech składowych A, B, C, D ekscytonu, zmierzono jedynie ΔE_{mierz} (wzór (6.2) i (6.3)). Rysunek 6.9 przedstawia dopasowanie zależności $\Delta E_{\text{mierz}}(\mathbf{M})$ prostą (por. wzór 3.4):

$$\Delta E_{\text{mierz}} = \left(\Lambda \frac{m}{\mu_0 g} \right) \mathbf{M} \quad (6.4)$$

(związek pomiędzy parametrami α i β oraz Λ zostanie zanalizowany w poniższej pracy)

⁵Próba wyznaczenia koncentracji jonów manganu w kryształce (przez dopasowanie funkcji Brillouina) zostanie omówiona w dalszej części pracy.



Rys. 6.9

Zestawienie wyników pomiarów. Rozszczepienie ekscytonów $\Delta E = \Delta E_{\text{mierz}}$ dla trzech próbek (trójkąty S2, kwadraty G1, okręgi A7) w funkcji namagnesowania. Zarówno wartości ΔE jak i namagnesowania zostały poprawione o wartości dla czystego GaAs

Z uwagi na duże błędy w wyznaczeniu rozszczepienia ekscytonów, końcowy wynik jest obarczony sporym błędem (około 30%), niemniej przyjmując wartości dla GaMnAs: $m = m_{\text{Ga}} + m_{\text{As}} = 144.63 \text{ g/mol}$, $1/g = 1/2$ (współczynnik giromagnetyczny dla jonu manganu Mn^{2+} [13]), dostajemy wartość:

$$\Lambda = -2.0 \pm 0.6 \text{ eV}$$

7. Interpretacja i dyskusja wyników.

7.1. Oszacowanie parametru wymiany.

Jak wspomniano we wstępie teoretycznym, z ferromagnetycznego oddziaływania $p-d$ między elektronami a jonom magnetycznym wynika dodatni znak całki wymiany $N_0\beta$ (przy założeniu $|\alpha| < |\beta|$). Całkę wymiany $N_0\beta$ można obliczyć z wyrażenia (6.4).

W rozdziale 6.3 znaleziono wartość parametru $\Lambda = -2.0 \pm 0.6 \text{ eV}$. Ze wzorów (6.3) oraz (3.4) znajdujemy:

$$N_0\alpha - N_0\beta = \frac{6}{5} \left(\Lambda + \frac{1}{3} N_0\alpha \right) \quad (6.5)$$

Parametr $N_0\alpha$ opisuje oddziaływanie $s-d$ jonu magnetycznego ze stanami pasma przewodnictwa. W kryształach z dodatnią przerwą energetyczną, pasmo przewodnictwa pochodzi z orbitali typu s kationów. Główną rolę w oddziaływaniu $s-d$ odgrywa kulombowskie odpychanie się elektronów z powłok s i d zlokalizowanych na tym samym węźle kationowym - w tym przypadku na manganie. Jest to tzw. wymiana potencjalna prowadząca do ferromagnetycznego rozszczepienia pasma przewodnictwa. Można przypuszczać, że wartość $N_0\alpha$ nie będzie się znacząco różniła od tej wartości, która została znaleziona dla innych materiałów (np; typu II-VI). Dla większości przebadanych do tej pory półprzewodników półmagnetycznych II - VI wartość ta waha się w granicach 0.18-0.26 eV (patrz Tab. 7.1.1). Zatem do wyznaczenia parametru oddziaływania $p-d$ w GaMnAs przyjęto, że $N_0\alpha = 0.2 \text{ eV}$ [25].

Zatem:

$$N_0\alpha - N_0\beta = -2.3 \pm 0.7 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad N_0\beta = +2.5 \pm 0.8 \text{ eV}$$

Moduł całki wymiany $N_0\beta$ dla pasma walencyjnego w GaAs:Mn jest prawie dwukrotnie większy od typowych wartości dla półprzewodników półmagnetycznych II - VI z Mn i Fe (poniżej):

	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
ZnMnSe	0.29 ^a	-1.40 ^a
CdMnS	0.22 ^b	-1.80 ^c
CdMnSe	0.26 ^a	-1.11 ^d
ZnMnTe	0.18 ^a	-1.05 ^e
CdMnTe	0.22 ^f	-0.88 ^f
CdFeSe	0.25 ^g	-1.53 ^g
CdFeS	0.20 ^h	
ZnFeTe	0.2 ⁱ	-1.9 ⁱ
ZnFeSe	0.25 ^j	-1.76 ^j
CdFeTe	0.30 ^k	-1.27 ^k
ZnCrSe	0.20 [*]	0.85 ^l
ZnCrS	0.20 [*]	0.57 ^m

CdCrS	0.22 ⁿ	
ZnCrTe	0.20*	3.6 ^o

Tab. 7.1.1

Wartość $N_0\alpha=0.2$ eV przyjęta w obliczeniach na podst. *[25], pozostałe ^a - referencja [26], ^b [27], ^c [28], ^d [26], ^e [26], ^f [29], ^g [30], ^h [31], ⁱ [32], ^j [33], ^k [34], ^l [35], ^m [36], ⁿ [37], ^o [22].

Taka duża wartość parametru $N_0\beta$ może również być spowodowana niewielką koncentracją jonów manganu. Na skutek lokalizacji nośników na potencjałach chemicznych domieszek obserwuje się (mimo stałej wartości całek wymiany $N_0\alpha$ i $N_0\beta$) wzrost obserwowanego w doświadczeniu parametru Λ (rozdz. 6.3). Ma to miejsce tylko wtedy, gdy koncentracja jonów magnetycznych jest na tyle mała, że potencjał domieszek oddziałujących z nośnikiem nie może być uśredniony. W półprzewodnikach półmagnetycznych efekt taki, związany z nieporządkiem chemicznym, był obserwowany m. in. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [38] i w $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [39]. W kryształach o większej koncentracji manganu parametr $N_0\beta$ był nawet o czynnik 2 mniejszy od znalezionej dla kryształów o niskiej koncentracji. Jednak znak całki wymiany pozostawał ten sam (w $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ $N_0\beta < 0$).

7.2 Próba interpretacji otrzymanych wyników w modelu magnetycznego kompleksu akceptorowego.

W celu zinterpretowania wyników uzyskanych w eksperymencie magnetoptycznym zaproponowano mechanizm wymiany między elektronami z pasma walencyjnego a kompleksem akceptorowym. Obliczenia oddziaływania spinowego pomiędzy kompleksem (Mn: $3d^5$ + dziura) oraz elektronami pasma walencyjnego zostały wykonane w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Znalezione poprawkę do energii pasma walencyjnego względem parametru hybrydyzacji wierzchołka tego pasma z kompleksem. W szczególności wykazano, że obecność zlokalizowanej na jonie manganu spolaryzowanej spinowo dziury umożliwia ferromagnetyczne oddziaływanie pasma z kompleksem magnetycznym, a to prowadzi do dodatniej całki wymiany.

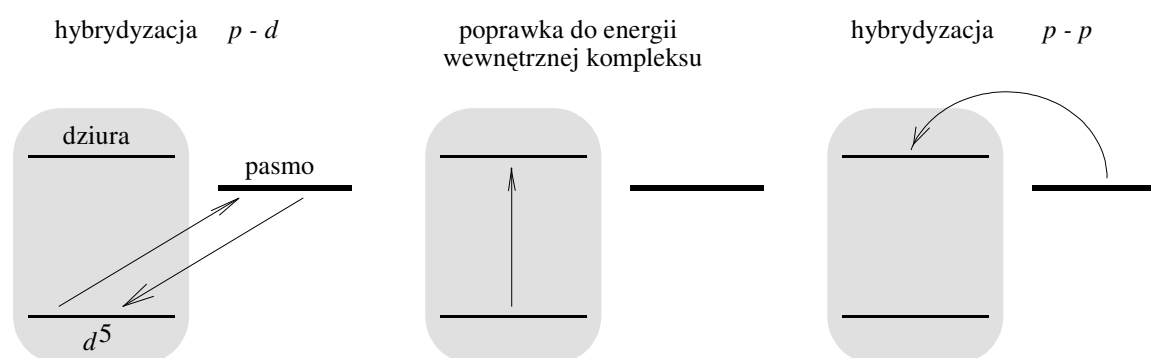
7.2.1. Założenia modelu.

W proponowanym modelu oddzielnie traktuje się hybrydyzację $p-d$ (prowadzącą do antyferromagnetycznego oddziaływania wymiennego pasma walencyjnego z jonem manganu) i oddzielnie mieszanie się stanu akceptorowego dziury z pasmem walencyjnym (hybrydyzację typu $p-p$, która daje silny ferromagnetyczny wkład do oddziaływania). Stany układu zapisano w reprezentacji liczby obsadzeń. Ponieważ rozszczepienie pasma walencyjnego można zaobserwować jedynie w procesach rekombinacji nośników (np: dla przejść ekscytonowych), rozważono sytuację, gdy w paśmie walencyjnym znajdował się pusty stan elektronowy (dziura).

Stan podstawowy układu, dla którego wykonano obliczenia, zbudowany był ze stanu dziury w paśmie i stanu kompleksu manganowego (d^5 + dziura) (w dalszej części tego rozdziału stan kompleksu zostanie szczegółowo omówiony). Rozpatrzono wzbudzenia stanu podstawowego polegające na wirtualnym przeniesieniu (bez zmiany spinu) elektronu z pasma

walencyjnego na kompleks, lub z kompleksu na pasmo walencyjne. Takie wirtualne przeniesienie (zwane w dalszej części pracy "doskokiem") formalnie odpowiada anihilacji elektronu w jednym stanie i kreacji w drugim. Zaburzenie opisane zostało elementem macierzowym hybrydyzacji, przeprowadzającym układ ze stanu podstawowego na stan wzbudzony.

Poniższe schematyczne rysunki ułatwiają zrozumienie zastosowanego w obliczeniach podejścia rachunkowego. Zaznaczono poziomy energetyczne stanów elektronowych wierzchołka pasma walencyjnego (gruba kreska), powłoki d manganu (znajdującej się głęboko w paśmie walencyjnym⁶) i stanu dziurowego (powyżej wierzchołka pasma⁷). Strzałki obrazują jedynie rodzaj doskoków (elektronów) branych pod uwagę w obliczeniach poprawek energetycznych.



Rys. 7.2.1.1.

Schematyczne przedstawienie procesów doskoków elektronów w przypadku kompleksu manganowego i pasma walencyjnego. Każda z przedstawionych powyżej sytuacji zostanie dokładnie omówiona w następnych rozdziałach.

7.2.2. Hybrydyzacja $p - d$.

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń można obliczyć poprawki do energii elektronów walencyjnych pochodzące z hybrydyzacji $p - d$ (wymiana kinetyczna) [40, 41]. Dla manganu taka poprawka ma charakter antyferromagnetyczny i daje ujemną całkę wymiany.

Jeśli rozważymy wzbudzenia (opisane elementem macierzowym hybrydyzacji V) polegające na doskoku elektronu z powłoki d manganu na wierzchołek pasma walencyjnego (por. rys.7.2.1.1.), to zgodnie z zasadą Pauliego, procesy takie są możliwe jedynie wtedy, gdy w paśmie walencyjnym znajduje się pusty stan elektronu o spinie równoległym do spinu elektronów na powłoce d manganu. Jeśli ten stan jest zajęty, doskok z powłoki d jest niemożliwy. Mianownik energetyczny poprawki liczonej w drugim rzędzie rachunku zaburzeń wynosi $\epsilon_d - E_v$ (różnica $\epsilon_d - E_v$ oznacza energię potrzebną na wzbudzenie elektronu z powłoki d manganu " ϵ_d " do pasma walencyjnego " E_v "). Z kolei procesy doskoku elektronu z wierzchołka pasma na powłokę d manganu (zapełnioną pięcioma elektronami) są możliwe dla stanu elektronu pasmowego o spinie antyrównoległym do spinu elektronów na domieszce. Wynika to z tego, że zgodnie z regułą Hunda, dla pięciu elektronów na powłoce d korzystnie energetycznie jest równoległe ustawienie spinów. Każdy kolejny elektron na powłoce d ma spin antyrównoległy do spinu tych pięciu elektronów. Mianownik energetyczny takiej

⁶Można oszacować (metodą liniowej kombinacji orbitali atomowych [6]), że w GaAs przeniesienie elektronu z powłoki d manganu do pasma walencyjnego wymaga dostarczenia energii około 6 eV.

⁷Z kolei energia jonizacji dziury z kompleksu akceptorowego do pasma walencyjnego (a więc energia potrzebna na przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego na stan dziurowy) wynosi 113 meV [4].

poprawki wynosi $(E_v + \varepsilon_d) - (U_{\text{eff}} + 2\varepsilon_d)$, gdzie U_{eff} jest energią kulombowskiego odpychania między elektronem pasmowym i elektronami na powłoce d .

W obu opisanych przypadkach poprawka energetyczna do energii pasma walencyjnego pojawia się wtedy, gdy w paśmie znajduje się elektron o spinie antyrównoległym do spinu manganu i pusty stan dla elektronu o spinie równoległym (dla konfiguracji przeciwnej poprawki nie ma). Prowadzi to do rozszczepienia pasma walencyjnego. Całka wymiany $N_0\beta$ obliczona dla omawianych w tym rozdziale procesów wynosi [40, 41]:

$$N_0\beta = -\frac{2}{5}V^2 \left((\varepsilon_d + U_{\text{eff}} - E_v)^{-1} + (E_v - \varepsilon_d)^{-1} \right) \quad (7.2.2.1.)$$

Parametr V jest elementem macierzowym hybrydyzacji $p - d$ ($\frac{2}{5}V^2 = 32V_{pd}^2$ w.g. notacji [41]).

Typowe wartości parametrów występujących we wzorze (7.2.2.1.) dla półprzewodników typu II-VI wynoszą $E_v - \varepsilon_d = 3.4$ eV (według oszacowań metodą liniowej kombinacji orbitali molekularnych dla Mn w GaAs $E_v - \varepsilon_d$ to około 5 eV [6]), $U_{\text{eff}} = 7$ eV, (w CdMnTe $V_{pd} = 0.22$ eV). Ta poprawka daje **antyferromagnetyczne** oddziaływanie pasma walencyjnego z powłoką d (dla podanych parametrów $N_0\beta = -0.88$ eV), co oznacza, że w przypadku manganu ($g_{\text{Mn}} = 2.0$) najniższym stanem energetycznym elektronu pasmowego jest stan o spinie antyrównoległym do spinu elektronów na manganie.

7.2.3. Stan podstawowy kompleksu akceptorowego manganu (Mn:d⁵ + dziura).

Wyniki pomiarów EPR sugerowały, że stanem podstawowym kompleksu manganowego jest triplet [2] o całkowitym momencie pędu $J = 1$. Takie założenie zostało potwierdzone również pomiarami fotoluminescencji [14] (por. rozdz. 2.). Jako stan podstawowy magnetycznego kompleksu akceptorowego przyjęto stan opisany współczynnikami Clebsha-Gordana dla całkowitego spinu manganu 5/2 i momentu pędu dziury 3/2.

W przypadku stanu akceptorowego manganu wygodnie jest więc przejść od opisu stanów elektronowych do opisu stanów dziurowych. Należy przy tym pamiętać, że spin elektronu i "stoważyszzonej" z nim dziury różnią się znakiem ("stoważyszona" z pewnym elektronem dziura to pusty stan po tym elektronie), oraz że dziura "stoważyszona" z elektronem o najniższej energii (dla elektronów) ma energię najwyższą (dla dziur).

Poprawka energetyczna obliczona dla doskoków elektronów z powłoki d manganu na kulombowsko związaną na jonie dziurę (por. rys. 7.2.1.1.) jest poprawką do energii wewnętrznej kompleksu i nie wpływa bezpośrednio na rozszczepienie pasma walencyjnego. Tego typu oddziaływanie jest jednak istotne z tego względu, że w przypadku wymiany kinetycznej prowadzi do antyferromagnetycznego oddziaływania dziury z manganem Mn: d^5 .

Zgodnie z tym co zostało powiedziane w rozdziale 7.2.2., procesy doskoków elektronów z powłoki d manganu mogą odbywać się tylko na stany dziurowe, o spinie przeciwnie skierowanym do spinu elektronów (a więc tylko na puste stany po elektronach ze spinem równoległym). Tym samym oddziaływanie wymienne $p - d$ pomiędzy dziurą zlokalizowaną na manganie i elektronami z powłoki d prowadzi do obniżenia energii stanu dziurowego o spinie **antyrównoległym** do spinu elektronów na domieszce. W tym wypadku

trudno jest jednak podać dokładną wartość liczbową elementu macierzowego hybrydyzacji $V_{dziura-d}$.

Do opisu stanu dziury pasmowej użyto jako bazowych funkcji falowych Luttingera zdefiniowanych jako kombinacja stanów Blocha (w $k = 0$) $|X\rangle$, $|Y\rangle$ i $|Z\rangle$ o symetrii typu p . Z tych funkcji można zbudować stany dziurowe o całkowitym momencie pędu $3/2$ i $1/2$.

$$\begin{aligned}\psi_{3/2,3/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |(X + iY) \uparrow\rangle \\ \psi_{3/2,1/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow\rangle \\ \psi_{3/2,-1/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}} |(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow\rangle \\ \psi_{3/2,-3/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} |(X - iY) \downarrow\rangle \\ \psi_{1/2,1/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{i}{\sqrt{3}} |(X - iY) \uparrow - Z \downarrow\rangle \\ \psi_{1/2,-1/2} & \stackrel{\text{ozn.}}{=} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |(X + iY) \downarrow + Z \uparrow\rangle\end{aligned}$$

Przyjęto, że funkcje falowe dziury związanej na akceptorze $|x\rangle$, $|y\rangle$ i $|z\rangle$ transformują się w symetrii tetraedrycznej kryształu GaAs dokładnie tak samo jak funkcje $|X\rangle$, $|Y\rangle$ i $|Z\rangle$. W analogiczny sposób można z tych funkcji zbudować stany o całkowitym momencie pędu $3/2$ i $1/2$. Ponieważ założono jedynie odpowiednią symetrię funkcji $|x\rangle$, $|y\rangle$ i $|z\rangle$ (nie muszą one być funkcjami falowymi dziury z wierzchołka pasma walencyjnego) dziura związana na akceptorze może być traktowana jako zlokalizowana. Uwzględnienie dokładnej postaci funkcji falowych głębokiego akceptora jest bardzo złożonym zagadnieniem, więc na potrzeby tej pracy posłużono się podejściem zaproponowanym przez Freya [16] w opisie namagnesowania GaAs:Mn.

Stanem podstawowym kompleksu $Mn:3d^5 +$ dziura jest triplet o całkowitym momencie pędu równym $J=1$ [2, 16], więc tylko stany dziurowe o momentach pędu $\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$ dadzą wkład do stanu podstawowego. Aby uprościć notację w dalszej części pracy zostały one oznaczone po prostu jako $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2} \right\rangle$. Odpowiadające stanowi o $J=1$ wektory własne $|J, M_J\rangle$ są kombinacją wektorów bazowych $|M_{Mn}, h_{Mn}\rangle$, gdzie M_{Mn} i h_{Mn} są rzutami całkowitego spinu manganu⁸ $M=5/2$ i spinu dziury $J_h=3/2$ wzdłuż pewnego wyróżnionego kierunku [42].

$$\begin{aligned}|1, +1\rangle &= \frac{\sqrt{1}}{2} \left| \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{3}}{10} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{20} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{1}}{20} \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{\sqrt{1}}{5} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{3}}{10} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{10} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{1}}{5} \left| -\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ |1, -1\rangle &= \frac{\sqrt{1}}{20} \left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{3}}{20} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{3}}{10} \left| -\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{\sqrt{1}}{2} \left| -\frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle\end{aligned}\tag{7.2.3.1.}$$

⁸ Przez spin manganu rozumieć należy całkowity spin elektronów z powłoki d (czyli $5/2$).

7.2.4. Hybrydyzacja $p - p$.

Istotna różnica pomiędzy sytuacją jonu manganu $Mn:d^5$ w półprzewodnikach typu II-VI i w GaAs polega na tym, że w arsenku galu na jonie manganu kulombowsko związana jest dziura. Taki dodatkowy stan dziurowy (o symetrii orbitalu atomowego p) może uczestniczyć w procesie kinetycznej wymiany elektronów z pasma walencyjnego (podobnie jak w rozdz. 7.3.3.). Doskok elektronu na dziurę związaną na kompleksie (por. rys. 7.2.1.1.) jest równoważny procesowi jonizacji dziury z kompleksu do pasma walencyjnego. Mianownik energetyczny takiego procesu (przeniesienia dziury z kompleksu na pasmo walencyjne) wynosi jedynie $\Delta_{jon}=113$ meV. Potencjał \hat{V}' odpowiada różnicy między potencjałem krystalicznym w sieci GaAs z pojedynczym akceptorem a podobnym potencjałem, zmodyfikowanym przez obecność w miejscu akceptora jonu manganu. V' jest następującym elementem macierzowym:

$$\langle X | \hat{V}' | x \rangle = \langle Y | \hat{V}' | y \rangle = \langle Z | \hat{V}' | z \rangle = V'$$

Znaczenie V' podobne jest do znaczenia potencjału hybrydyzacyjnego V_{pd} w modelu ciasnego wiązania dla przeskoków elektronów z pasma walencyjnego na powłokę d w związkach II-VI [40, 41] (por. rozdz.7.2.2.) z tym, że przeskoki pasmo - dziura odbywają się między stanami typu p .

Funkcje dziurowe $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2} \right\rangle$ odpowiadają funkcjom elektronów o spinach odpowiednio $\left| \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| -\frac{3}{2} \right\rangle$. Przyjęto, że stany dziury na kompleksie i w paśmie są wzajemnie ortogonalne dla różnych wartości rzutu spinu na oś kwantyzacji. Założono, że funkcje bazowe dziury na kompleksie i pasmowej są ortonormalne (w szczególności $\langle X | x \rangle = \langle Y | y \rangle = \langle Z | z \rangle \approx 0$). Można pokazać [6], Appendix B], że w obliczeniach, dla których hybrydyzacja jest parametrem modelu, ostatnie założenie nie ma większego znaczenia, gdyż zmiana energii własnej na skutek przekrywania się funkcji falowych jest automatycznie uwzględniana (i nie ma potrzeby używać poza parametrem hybrydyzacji dodatkowego parametru przekrywania).

7.2.5. Obliczenia w przypadku hybrydyzacji $p - p$.

Jak wspomniano we wstępie rozdziału 7.2. jako stan podstawowy rozważono sytuację, gdy w wierzchołku pasma walencyjnego znajduje się dziura o rzucie spinu $|h_p\rangle$ ($h_p = -3/2 \dots 3/2$). Jeśli weźmiemy pod uwagę wirtualne procesy polegające na jonizacji dziury $|h_{Mn}\rangle$ z kompleksu do pasma walencyjnego i jej powrocie na kompleks, to zgodnie z zasadą Pauliego, dziura o tym samym rzucie spinu co dziura pasmowa nie może zostać zjonizowana (por. 7.2.2.).

Można wyróżnić dwa rodzaje procesów jonizacji dziury $|h_{Mn}\rangle$ związanej na kompleksie: w pierwszym po doskoku dziury na pasmo walencyjne następuje powrót na kompleks dziury o tym samym spinie $|h_{Mn}\rangle$. W drugim po doskoku w paśmie pozostaje dziura $|h_{Mn}\rangle$, zaś na jon manganu przeskakuje dziura $|h_p\rangle$. W każdym z tych procesów różnica między energią dziury związanej na domieszce i energią dziury w paśmie jest równa energii jonizacji dziury $\Delta_{jon}=113$ meV.

Procesy opisane w pierwszym przypadku nie zmieniają stanu kompleksu i stanu dziury w paśmie:

$$\Delta E(h_p, M_J) = \sum_{\substack{h_{M_n} \neq h_p \\ M_{M_n}}} \frac{\left| \langle M_{M_n}, h_{M_n}, h_p | \hat{V}' | J=1, M_J, h_p \rangle \right|^2}{-\Delta_{\text{jon}}} \quad (7.2.5.1)$$

natomiast procesy drugie wiążą się z odwróceniem spinu dziury w paśmie (i zmieniają M_J):

$$\Delta E(h_p, h_{M_n}, M_J^1, M_J^2) = \sum_{\substack{h_{M_n} \neq h_p \\ M_{M_n}}} \frac{\left| \langle J=1, M_J^2, h_{M_n} | \hat{V}' | M_{M_n}, h_p, h_{M_n} \rangle \langle M_{M_n}, h_{M_n}, h_p | \hat{V}' | J=1, M_J^1, h_p \rangle \right|}{-\Delta_{\text{jon}}} \quad (7.2.5.2.)$$

Skoro

$$\sum_{h_{M_n} \neq h_p} |M_{M_n}, h_{M_n} \rangle \langle M_{M_n}, h_{M_n} | = \sum_{h_{M_n}} |M_{M_n}, h_{M_n} \rangle \langle M_{M_n}, h_{M_n} | - |M_{M_n}, h_p \rangle \langle M_{M_n}, h_p |,$$

to biorąc funkcje falowe (7.2.3.1) dostajemy dla procesów pierwszych (jak we wzorze 7.2.5.1.)

$$\Delta E(h_p, M_J) = (-1 + A(h_p, M_J)) V^2 \frac{1}{\Delta_{\text{jon}}} \quad (7.2.5.3.)$$

gdzie współczynniki $A(h_p, M_J)$ podane są w poniższej tabeli:

	$h_p = -3/2$	$h_p = -1/2$	$h_p = 1/2$	$h_p = 3/2$
$M_J = -1$	1/20	3/20	3/10	1/2
$M_J = 0$	1/5	3/10	3/10	1/5
$M_J = +1$	1/2	3/10	3/20	1/20

Tab. 7.2.5.1.

Są to elementy diagonalne w macierzy oddziaływania. Ze względu na ich znaczenie (rozd. 7.2.6) zostały one zapisane w osobne tabeli (Tab. 7.2.5.1.). Pełna macierz, zawierająca również elementy pozadiagonalne obliczone ze wzoru (7.2.5.2.), jest następująca:

$$\Delta E(M_J^1, h_p^1, M_J^2, h_p^2) = \frac{1}{20} \frac{V'^2}{\Delta_{jon}} \times$$

M_J^1, h_1	$1, \frac{3}{2}$	$1, \frac{1}{2}$	$1, -\frac{1}{2}$	$1, -\frac{3}{2}$	$0, \frac{3}{2}$	$0, \frac{1}{2}$	$0, -\frac{1}{2}$	$0, -\frac{3}{2}$	$-1, \frac{3}{2}$	$-1, \frac{1}{2}$	$-1, -\frac{1}{2}$	$-1, -\frac{3}{2}$
M_J^2, h_2												
$1, \frac{3}{2}$	-19											
$1, \frac{1}{2}$		-17			$-\sqrt{6}$							
$1, -\frac{1}{2}$			-14			$-\sqrt{18}$			$\sqrt{3}$			
$1, -\frac{3}{2}$				-10			$-2\sqrt{6}$			$\sqrt{3}$		
$0, \frac{3}{2}$		$-\sqrt{6}$			-4							
$0, \frac{1}{2}$			$-\sqrt{18}$			-14			$-2\sqrt{6}$			
$0, -\frac{1}{2}$				$-2\sqrt{6}$			-14			$-\sqrt{18}$		
$0, -\frac{3}{2}$								-4			$-\sqrt{6}$	
$-1, \frac{3}{2}$			$\sqrt{3}$			$-2\sqrt{6}$			-10			
$-1, \frac{1}{2}$				$\sqrt{3}$			$-\sqrt{18}$			-14		
$-1, -\frac{1}{2}$								$-\sqrt{6}$			-17	
$-1, -\frac{3}{2}$												-19

7.2.6. Dyskusja wyniku.

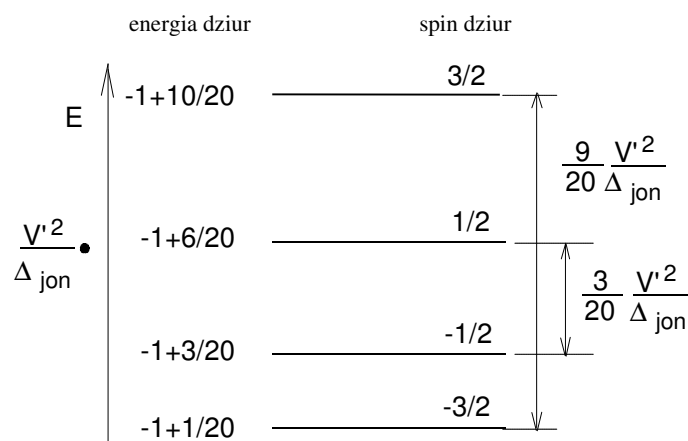
W przybliżeniu pola molekularnego o rozszczepieniu pasma decyduje rzut spinu \mathbf{S}_z (średniej termodynamicznej $\langle \mathbf{S}_z \rangle$) i rzut spinu nośnika \mathbf{s}_z (patrz rozdz. 3.1). Poprawka do energii dziur w paśmie walencyjnym będzie zatem zależała od elementów diagonalnych powyższej pełnej macierzy $\Delta E(M_J^1, h_1, M_J^2, h_2)$. Z wspomnianego wyżej przybliżenia wynika, że rozszczepienie pasm dziur ciężkich o spinach $-3/2$ i $3/2$ jest trzykrotnie większe niż rozszczepienie pasm dziur lekkich $-1/2$ i $1/2$ (gdyż $-J \langle -\mathbf{S}_z \rangle_{\frac{3}{2}} = -3 J \langle -\mathbf{S}_z \rangle_{\frac{1}{2}}$). Z obliczonych energii (wzór 7.2.5.3., por. Tab. 7.2.5.1.) wynika, że

$$N_0\beta = \left(E(-\frac{3}{2}, 1) - E(\frac{3}{2}, 1) \right) = \frac{9}{20} \frac{V'^2}{\Delta_{jon}} > 0$$

i podobnie dla dziur lekkich

$$N_0\beta = 3 \left(E(-\frac{1}{2}, 1) - E(\frac{1}{2}, 1) \right) = \frac{9}{20} \frac{V'^2}{\Delta_{jon}} > 0$$

Z pomiarów EPR wynika dodatni g -czynniki kompleksu manganowego ($g = 2.77$) [2], więc w zewnętrznym polu magnetycznym stanem podstawowym kompleksu będzie stan o $M_J = -1$ ($|1, -1\rangle$). Dla tego stanu rozszczepienie pasma walencyjnego dla dziur zostało pokazane na rys. 7.2.6.1.



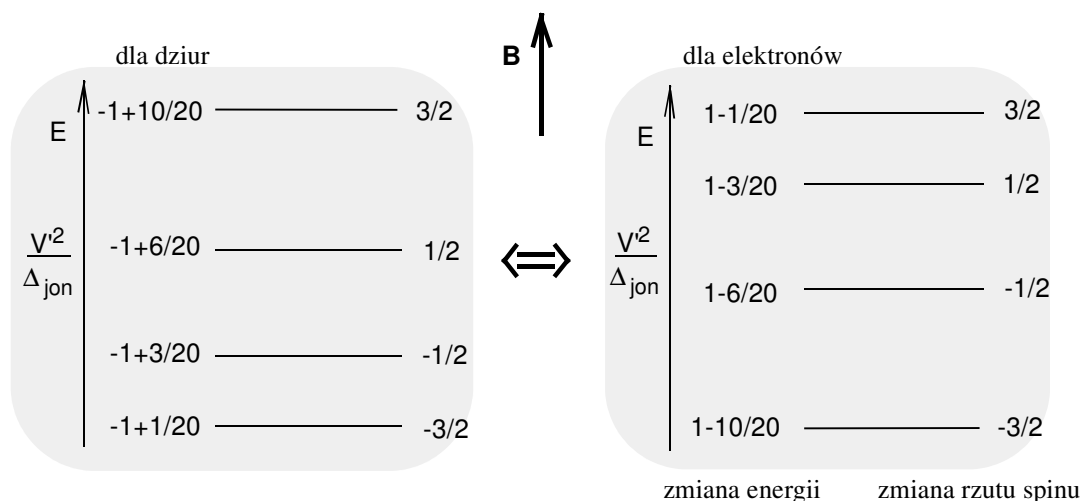
Rys. 7.2.6.1.

Poprawka energetyczna do energii dziur w paśmie walencyjnym obliczona na stanie kompleksu $M_J=-1$.

Różnice energii pomiędzy poziomami energetycznymi spolaryzowanych spinowo dziur nie są jednakowe (rys. 7.2.6.1.). Energie średnie poziomów dziur o spinach $-3/2$, $3/2$ i dziur o spinach $-1/2$, $1/2$ różnią się o $1/20 V^2/\Delta_{\text{jon}}$.

Ponieważ całka wymiany oraz parametr $N_0\beta$ są zdefiniowane dla oddziaływania z elektronami pasmowymi, to poprawkę do energii spolaryzowanych spinowo dziur w paśmie walencyjnym należy przetłumaczyć na poprawkę dla elektronów. Jak wspomniano w rozdziale 7.2.3 dziura o najniższej energii w paśmie odpowiada pustemu stanowi elektronowemu o energii najwyższej, zaś spin elektronu różni się od spinu dziury znakiem.

Rysunek 7.2.6.2. pokazuje rozszczepienie pasma walencyjnego dla elektronów. Z obliczonej poprawki wynika **ferromagnetyczne** rozszczepienie pasma walencyjnego (por. rozszczepienie pasm w rozdziale 3.2.).



Rys. 7.2.6.2.

Zamiana poprawki do energii pasma walencyjnego obliczonej dla dziur na poprawkę do energii elektronów.

Niestety jakość danych doświadczalnych nie pozwala w tej chwili odpowiedzieć na pytanie, czy rozszczepienie średnich energii pasma dziur ciężkich i lekkich jest wynikiem fizycznym, czy tylko niedoskonałością przyjętego modelu. W zebranych widmach nie można wyznaczyć położenia przejść ekscytonowych z pasma dziur lekkich B i C (por. rys. 6.4). Nie można więc sprawdzić, czy rzeczywiście średnia energia przejść B i C jest mniejsza niż

średnia energia przejść A i D. Wyniki obliczeń przewidują większe rozszczenie energii przejść A i B (polaryzacja prawoskrętna σ^+) niż C i D (σ^-).

Mimo, że nie jest znana wartość V' , można się spodziewać, że na skutek małego mianownika energetycznego otrzymana poprawka do energii pasma będzie znacząca (zakładając, że V' jest tego samego rzędu, co V we wzorze 7.2.2.1). Obserwowane w doświadczeniu ferromagnetyczne rozszczenie pasma walencyjnego oznacza, że proponowany mechanizm dominuje nad standardową w wypadku manganu wymianę antyferromagnetyczną $p-d$.

Korzystając z wyników eksperymentalnych można oszacować energie przejść ekscytonowych A, B, C, D. Układ równań (3.1) z rozdziału 3.2. musi zostać zmodyfikowany:

$$\begin{cases} E_A = E_0 - 3a + 3b_{AF} + \frac{9}{40}b_F \\ E_B = E_0 + 3a + b_{AF} + \frac{1}{40}b_F \\ E_C = E_0 - 3a - b_{AF} - \frac{5}{40}b_F \\ E_D = E_0 + 3a - 3b_{AF} - \frac{9}{40}b_F \end{cases}, \text{ gdzie } \begin{cases} 6a = N_0\alpha x \langle -\mathbf{S} \rangle & \text{dla wymiany } s-d \\ 6b_{AF} = N_0\beta_{AF} x \langle -\mathbf{S} \rangle & \text{dla wymiany } p-d \\ \frac{9}{20}b_F = N_0\beta_F x \langle -\mathbf{S} \rangle & \text{dla wymiany } p-p \end{cases} \quad (7.2.6.1)$$

Jeśli założymy jak we wzorze (6.2), że rozszczenie przejść ekscytonowych z pasma dziur ciężkich zmierzone eksperymentalnie ΔE_{mierz} wynosi:

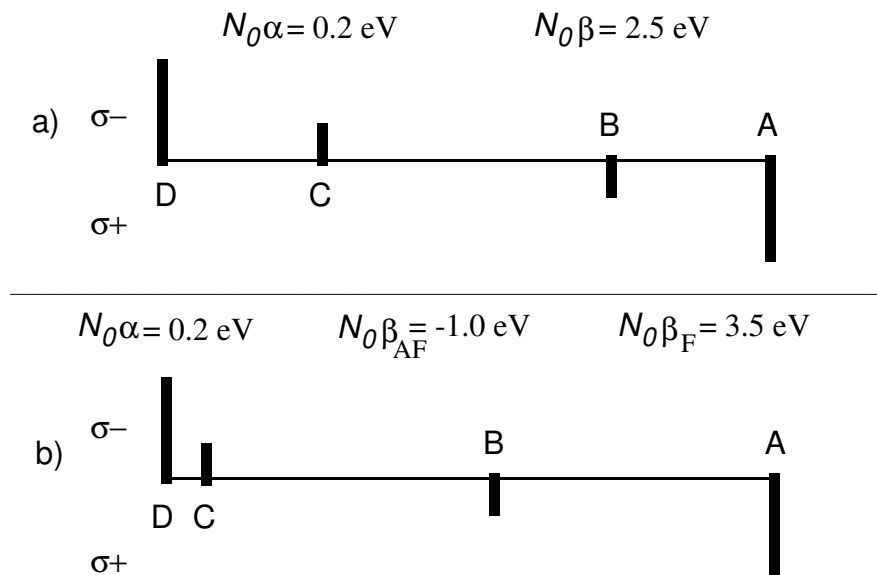
$$\Delta E_{mierz} = \frac{1}{4} \Delta E_{BC} + \frac{3}{4} \Delta E_{AD}$$

to dostaniemy wzory takie same jak (6.3) i (6.6), z tym, że parametr β trzeba zastąpić sumą

$$N_0\beta = N_0\beta_{AF} + N_0\beta_F = +2.5 \pm 0.8 \text{ eV}$$

Można oszacować wartość całki wymiany $p-d$ w GaAs przyjmując wartość zbliżoną do całek wymiany dla półprzewodników półmagnetycznych typu II-VI z manganem (por. Tab. 7.1.1) $N_0\beta_{AF} \approx -1.0 \text{ eV}$. Wtedy $N_0\beta_F = +3.5 \text{ eV}$.

Obliczając względne energie przejść ekscytonowych (ze wzoru 7.2.6.1) dostajemy:



Schematyczne zaznaczenie położenia względnych przejść ekscytonowych A, B, C, D w polu magnetycznym.

a) dla oddziaływania ferromagnetycznego $p - d$, b) przewidywania położenia energii przejść ekscytonowych na podstawie wzoru (7.2.6.1) (oddziaływanie $s, p - d, p - p$).

Rachunek został przeprowadzony w celu wyjaśnienia ferromagnetycznego oddziaływania pasma walencyjnego z manganem. Dodatkowo zaprezentowany model przewiduje asymetrię widma przejść ekscytonowych spowodowaną przesunięciem energii przejść B, C względem energii A, D. Wyniki obliczeń przeprowadzone dla tak prostego modelu mogą tłumaczyć asymetrię kształtu linii ekscytonowych widocznych dla dużych rozszczepień w prawo- (σ^+) i lewo- (σ^-) skrótej polaryzacji kołowej (rys. 6.4.d. i 6.5). Jakość zebranego widma nakazuje jednak ostrożność w tego typu interpretacji.

Dalsze dokładniejsze obliczenia pozwolą bardziej precyzyjnie opisać stan kompleksu manganowego w arsenku galu. Wydaje się jednak, że w przypadku manganu w GaAs mamy do czynienia z unikatowym w fizyce półprzewodników półmagnetycznym systemem.

7.3 Inne interpretacje wyników doświadczalnych.

Ferromagnetyczne oddziaływanie pasma walencyjnego z powłoką d^4 (konfiguracja chromu w II-VI) wydaje się być dobrze zrozumiane [43]. Obecność centrów Mn: d^4 w eksperymencie optycznym mogłaby tłumaczyć zaobserwowany znak całki wymiany. Należałoby zatem rozważyć również inną możliwość, a mianowicie jonizację światłem jonów Mn $^{2+}$ z konfiguracji d^5 na d^4 (uzyskuje się w ten sposób konfigurację elektronową chromu). Poziom energetyczny powłoki d^5 manganu w GaAs nie jest dokładnie znany i być może energia fotonów (mimo zastosowania czerwonego filtra) byłaby wystarczająca do wybicia elektronu z powłoki d . Jednak używana w pomiarach lampa halogenowa wydaje się zbyt słabym źródłem światła, aby taka jonizacja mogła efektywnie następować. Moc światła padającego na próbkę po przejściu przez cały układ optyczny była nie większa, niż 5 mW (wykonano odpowiedni pomiar mocy pirometrem). Oznacza to, że na próbkę trafiało najwyżej 10^{16} fotonów w ciągu sekundy (w rozkładzie Plancka dla ciała doskonale czarnego przyjęto, że drut wolframowy w żarówce ma temperaturę 3000 K). Na próbce o koncentracji manganu rzędu 10^{19} cm $^{-3}$, w plamce 1 mm 2 (zakładając, że światło wnika na dziesiątą część milimetra) znajduje się 10^{15} jonów manganu. Jonizacja musiałaby więc przebiegać bardzo efektywnie. By móc zaobserwować (w takich warunkach pomiarowych) makroskopowy efekt, musiałby to być taki stan manganu, w którym powrót na stan podstawowy byłby powolny. W pomiarze namagnesowania, w czasie którego próbkę oświetlano przy pomocy światłowodu białym światłem, nie stwierdzono zależności namagnesowania od oświetlenia. Pomiar ten nie był jednak jednoznaczny, co wynikało głównie z dwóch przyczyn - po pierwsze nie wiadomo było, czy do próbki docierała wystarczająca ilość światła (ten problem wynika ze specyfiki pomiarów namagnesowania w urządzeniu tak czułym jak magnetometr SQUID - końcówka światłowodu nie mogła znajdować się za blisko próbki, gdyż dawała zbyt silny sygnał magnetyczny), po drugie - ewentualną zmianę wartości namagnesowania na skutek jonizacji światłem centrów magnetycznych trudno było odróżnić od zmiany namagnesowania spowodowanej grzaniem próbki przez światło.

Możliwe również jest, że mangan wchodząc do kryształu GaAs zmienia jego strukturę. Z pomiarów rentgenowskich wykonanych na próbkach InMnAs hodowanych metodą epitaksji z wiązki molekularnej (MBE) wynika, że jon manganu otoczony jest raczej sześcioma niż czterema arsenami [44]. Wynika z tego, że symetria takiego centrum byłaby zbliżona bardziej do oktaedrycznej, a nie tetraedrycznej. Ponieważ wiązanie z aż sześcioma atomami wymaga

bezpośredniego zaangażowania powłoki d [45, 46] w wiąźaniach, możemy spodziewać się zupełnie innych efektów niż w związkach II-VI, w których mangan pozostawał w sieci kubicznej (patrz DODATEK B). Pomiary rentgenowskie na próbkach GaAs:Mn nie zostały do tej pory wykonane z uwagi na małą koncentrację manganu.

8. Wnioski.

Zaobserwowano ferromagnetyczne rozszczepienie pasma walencyjnego w arsenku galu domieszkowanym manganem i oszacowano z dokładnością do 30% parametr wymiany $s,p - d$. Wydaje się, że dodatni znak całki wymiany $p - d$ można przypisać oddziaływaniu pasma walencyjnego ze spolaryzowaną spinowo dziurą zlokalizowaną na jonie manganu. Taki efekt czyni kompleks manganowy interesującym między innymi z tego względu, że po raz pierwszy zaobserwowano tak silne oddziaływanie wymienne typu $p - p$. Planowane dalsze eksperymenty pozwolą odpowiedzieć na pytanie, czy za własności magnetoptyczne GaAs:Mn odpowiedzialny jest związany stan dziury. Kompensacja akceptorów manganowych (w procesie wzrostu próbek) lub pasywacja wodorem kryształów arsenku galu z manganem mogłaby zmieniać własności optyczne kryształu. Badanie takich zjawisk pozwoli na dopracowanie modelu domieszki manganu w GaAs.

Weryfikacja eksperymentalna rachunku przeprowadzonego w rozdziale 7.2 polegałaby między innymi na próbie zaobserwowania rozszczepienia średnich energii dziur ciężkich i lekkich. Wymaga to wyhodowania lepszej jakości kryształów GaAs:Mn lub kryształów z większą koncentracją manganu. Badania magnetoptyczne na takich próbkach umożliwią również dokładniejsze wyznaczenie energii przejść ekscytonowych, co pozwoli oszacować parametry wymiany z mniejszym błędem. Interesujące jest zbadanie kształtu linii ekscytonowych dla wższych wartości pola magnetycznego.

Dalszą pracę należy powiązać z badaniami EPR i dyfrakcji rentgenowskiej. Dzięki temu będzie można rozwiązać problem mikroskopowej struktury centrum manganowego w zmierzonych próbkach.

Równocześnie prowadzone będą próby teoretycznej interpretacji badanych zjawisk. Wyjście poza model jednoelektronowy w teoretycznych obliczeniach parametrów wymiany pozwoliłoby na dokładniejsze wyznaczenie potencjałów oddziaływania spinowego pasma walencyjnego z dziurą w kompleksie manganowym. Umożliwiłoby to również weryfikację założeń modelu magnetycznego kompleksu akceptorowego. W szczególności nadal pozostaje otwarty problem poprawnego opisu stanu jonu manganu d^5 i silnie związanej dziury.

9. Literatura.

- [1] Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuler, L. L. Chang, L. Esaki *Diluted Magnetic III-V Semiconductors* Phys. Rev. Lett. **63**, 17 (1989) 1849-1852; H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Harwit, A. Segmuler *Epitaxy of III-V diluted magnetic semiconductor materials* J. Vac. Sci. Technol. B **8** (2) Mar/Apr 1990 176 H.
- [2] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler *Electronic Structure of the Neutral Manganese Acceptor in Gallium Arsenide* Phys. Rev. Lett. **2** 13 1987
- [3] D. D. Sell, Phys. Rev. B **6** (1972) 3750
- [4] W. Schairer, M. Schmidt, Phys. Rev. B **10** (1974) 2501
- [5] *Properties of Gallium Arsenide* EMIS Datareviews Series no. 2 INSPEC publication London-NY 1990
- [6] W. A. Harrison *Electronic Structure and the Properties of Solids* W. H. Freeman and Company San Francisco 1980
- [7] J. Baranowski *Materiały pomocnicze do wykładu z elementów fizyki ciała stałego*
- [8] G.H. McCabe, Y. Shapira, V. Bindilatti, N. F. Oliviera, A. Twardowski, W. Mac, E. J. McNiff, M. Demianiuk, *Distribution of Jahn Teller Distortions of Cr²⁺ in ZnTe from Magnetization Steps* Solid State Commun. **95**, 12, 841-844 (1995)
- [9] W. Mac, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten, Y. Shapira, M. Demianiuk *Magnetic properties of Cr-based diluted magnetic semiconductors* Phys. Rev. B, **50**, 19, (1994) 14144-14154
- [10] R. Krevet, A. Twardowski, M. von Ortenberg, W. Mac, M. Demianiuk *Laser FIR Magneto-Spectroscopy of ZnCrSe* Solid State Commun, **87**, 8, (1993), 709-712
- [11] Андрианов Д. Г., Большева Ю. Н., Лазарева Г. В., Савельев А. С., Якубена С. М. *Особенности поведения примеси в GaAs<Mn>* Физ. и тех. полупров. **17**, 5, 1983
- [12] Андрианов Д. Г., Грингорьев Ю. О., Климонский С. О., Савеле А. С., Якубеня С. М. *К вопросу о зарядовом состоянии примеси марганца в GaAs<Mn>* Физ. и тех. полупров. **18**, 2, 1984
- [13] A. M. Hennel, *Transition Metals in III/V Compounds Semiconductors and Semimetals* vol. 38 Academic Press, Inc. 1993 (206-208)
- [14] A. Petrou, M. C. Smith, C. H. Perry *Magneto-photoluminescence Studies of Manganese Acceptors in GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells*, Solid State Commun. **55**, 10 (1985) 865-868
- [15] X. C. Liu, D. Heiman, J. Hao, K. C. Hsieh *Magnetic Acceptor Complex in Mn-doped GaAs* 11th Int. Conf. on High Magnetics Fields in Semicond. Phys. 1994
- [16] Th. Frey, M. Maier, J. Schneider, M. Gehrke *Paramagnetism of the Manganese Acceptor in GaAs* J. Phys. C; Solid State Phys. **21** (1988) 5539-5545
- [17] W. Mac, A. Twardowski, A. M. Hennel *Magnetic Properties of GaAs Heavily Doped with Mn*
- [18] X. C. Liu, D. Heiman, J. Hao, K. C. Hsieh *Magnetic Acceptor Complex in Mn-doped GaAs: a New Type of Exchange Center*
- [19] J. K. Furdyna *Diluted Magnetic Semiconductors* J. Appl. Phys **64** (4), 15 August 1988
- [20] J. A. Gaj, J. Ginter, R. R. Gałazka *Exchange Interaction of Manganese 3d⁵ States with Band electrons in Cd_{1-x}Mn_xTe* Phys. Stat. Sol. (b) **89**, 655 (1978)
- [21] J. Petruczanis *Magnetyczne własności Warstw CdMnTe o wysokich koncentracjach* praca magisterska wykonana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego U. W. (1994)
- [22] W. Mac, N. T. Khoi, A. Twardowski, M. Demianiuk *The s, p - d exchange interaction in ZnCrTe diluted magnetic semiconductors* J. of Crystal Growth **159** (1996) 993-996

- [23] A. Twardowski *New p-d Exchange Interaction in Cr-based Dms* Proceedings of the Fourth International Workshop on Semimagnetics Semiconductors Linz 26-28 Sept. 1994, Material Science Forum vol. 182-184, 599-604
- [24] S. Hudgens, M. Kostner, H. Fritzsche Phys. Rev Lett. **33** (1974) 1552
- [25] **a)** "*Diluted Magnetic Semiconductors*", edited by J. K. Furdyna, J. Kossut (Academic NY 1988) vol 25 **b)** "*Diluted Magnetic Semiconductors*", edited by M. Balkanski and M. Averous (Plenum NY 1991) **c)** J. Kossut, W. Dobrowolski w "*Handbook of Magnetic Materials*" edited by K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam 1993) vol.7 p.231
- [26] A. Twardowski, T. Dietl, M. Demianiuk, Solid State Commun. **48**, 845 (1983)
- [27] D. Heiman, Y. Shapira, S. Foner, Solid State Commun. **45**, 899 (1983)
- [28] M. Nawrocki, J. P. Lascaray, D. Coquillat, M. Demianiuk, *Proceedings of the MRS Symposium on Diluted Magnetic Semiconductors, Boston 1986*, Boston 1987.
- [29] J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. **29**, 435 (1979)
- [30] P. Scalbert, M. Guillet, J. A. Gaj, J. Cernogora *High Field Magnetization and Exchange Integrals in CdFeSe*
- [31] A. Twardowski, D. Heiman, Y. Shapira, T. Q. Vu, M. Demianiuk Solid State Commun. **82**, 229, 1992
- [32] W. Mac, M. Herbich, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, Y. Shapira, M. Demianiuk, *The s-d and p-d exchange interaction in ZnFeTe* Phys. Rev B, vol **53** (1996)
- [33] A. Twardowski, P. Głód, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow, M. Demianiuk *Magnetorefectance and Magnetization of the Semimagnetic Semiconductor ZnFeSe* Phys. Rev. **B** **46** (1992) 7537-7541
- [34] C. Testelin, G. Rigaux, A. Mycielski, M. Menant, M. Guillot *Exchange Interaction in CdFeTe Semimagnetic Semiconductor* Solid State Commun. **78** 659 (1991)
- [35] W. Mac, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, J. Gaj, M. Demianiuk *Ferromagnetic p-d Exchange in ZnCrSe Diluted Magnetic Semiconductor* Phys. Rev. Lett. **71**, 14 (1993)
- [36] W. Mac, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, *The Ferromagnetic p - d Exchange in Cr-Based DMS* Vancouver ICPS, Proceedings of the 22nd International Conference on the Physics of Semiconductors (Vancouver 1994) edited by Lockwood (Word Scientific, Singapore 1995) p. 2569
- [37] A. Twardowski, D. Heiman, M. T. Liu, Y. Shapira, M. Demianiuk *Raman Spectroscopy of CdCrS* Phys. Rev. B **53** (16) 1996
- [38] **a)** V. G. Abrammishwili, S. I. Gubarev, A.V. Komarov, S. M. Rybachenko, Fiz. Tverd. Tela **26**, 1095 (1984) [Sov. Phys. Solid State. **26**, 666 (1984)], **b)** C. Benoit a la Guillaume, D. Scalbert, T. Dietl, Phys. Rev. B, **46**, 9853 (1992), **c)** S. I. Gubarev, M. G. Tyazlov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **44** 385 (1996) [JETP Lett. **44**, 494 (1986)]), **48**, 437 (1988) [JETP Lett. **48**, 481 (1988)]), Fiz. Tverd. Tela **32**, 635 (1990) [Sov. Phys. Solid State **32**, 373 (1990)], **d)** M. Nawrocki, J. P. Lascaray, D. Coquillat, M Demianiuk in *Materials fo Infrared Detectors and Sources*, ed. by R. L. Aggarwal et al. MRS Symposia Proceedings No 89 (Materials Research Society, Pittsburg, 1987), p.65
- [39] M. Herbich *Wpływ nieporządku chemicznego i spinowego na rozszczepienie pasm w ZnMnSe* praca magisterska wykonana w zakładzie Fizyki Ciała Stałego (1996)
- [40] J. Blinowski, P. Kacman *Kinetic exchange in diluted magnetic semiconductors* Phys. Rev. B, **46**, 19 (1992) 12298-12304
- [41] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlsson *Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors* Phys. Rev. B, **37**, 8, (1999)
- [42] E. U. Condon, G. H. Shortley *The Theory of Atomic Spectra* Cambridge CUP 1963 p.76

- [43] J. Blinowski, P. Kacman, J. A. Majewski *Ferromagnetism in Cr-based Diluted Magnetic Semiconductors* Acta Physica Polonica A **88**, 4 (1995)
- [44] A. Krol, Y. L. Soo, S. Huang, Z. H. Ming, Y. H. Kao, H. Munekata, L.L. Chang *Local Structure about Mn Atoms in $In_{1-x}Mn_xAs$ Diluted Magnetic Semiconductors* Phys. Rev. B **47** (12) 1993
- [45] A. Gołębiewski *Chemia kwantowa związków nieorganicznych* PWN Warszawa 1969
- [46] A. Gołębiewski *Elementy mechaniki i chemii kwantowej* PWN Warszawa 1982
- [47] C. Kittel *Wstęp do fizyki ciała stałego* PWN Warszawa 1960
- [48] W. A. Harrison *Teoria ciała stałego*, PWN Warszawa 1976

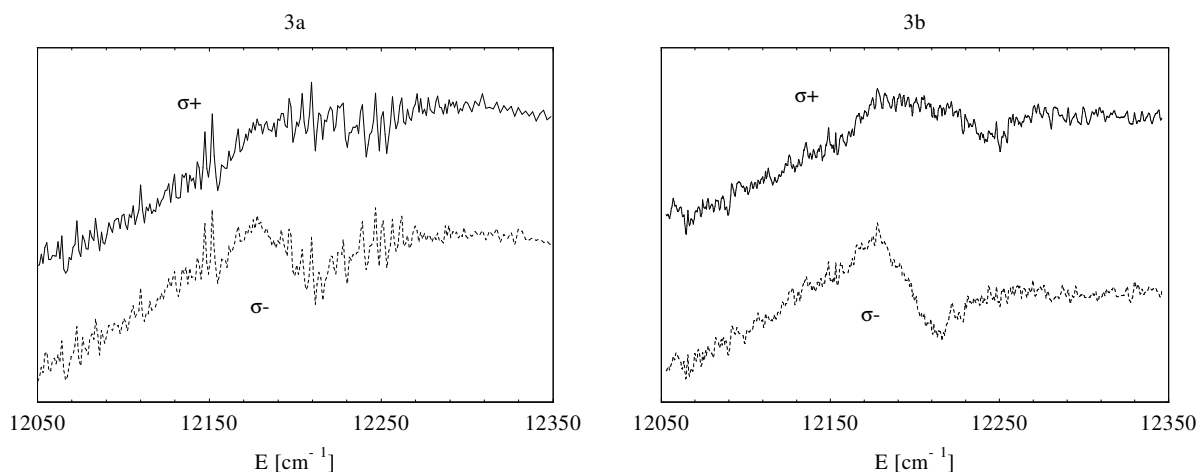
DODATKI

DODATEK A

Sposób pozbywania się linii absorpcyjnych powietrza.

Przy procedurze dzielenia widma próbki przez widmo odniesienia pojawiły się dwa problemy. Po pierwsze: stosunek głębokości poszczególnych linii absorpcyjnych powietrza do wartości sygnału był dla każdego pomiaru nieco inny. Wynikało to przede wszystkim z niewielkiej zmiany wilgotności powietrza w trakcie długotrwałego pomiaru (jedno widmo było zbierane przez pół godziny, do tego dochodził czas potrzebny na zmianę wartości pola magnetycznego, i czas konieczny na dolanie helu do układu). Z tej przyczyny, po podzieleniu jednego widma przez drugie, nie uzyskiwano całkowitego wygaszenia tych struktur. Po drugie: punkty pomiarowe były zbierane co około 1 cm^{-1} , jednak silnik krokowy sterowany przez komputer ustawiał położenie siatki monochromatora na zadaną długość fali z tolerancją około 0.2 cm^{-1} . Nie zmieniało to w żaden sposób wyników pomiaru (komputer, po każdym kroku silnika, odczytywał rzeczywiste położenie siatki), jednak przy dzieleniu dwóch wąskich struktur, przesuniętych nieco względem siebie, otrzymywano zamiast całkowitego wygaszenia dwa wąskie piki.

Problem pierwszy rozwiązano dodając (lub odejmując) do wartości widma odniesienia pewną stałą (offset), dobraną tak, by możliwie jak najwięcej linii miało ten sam stosunek głębokości struktury do całego sygnału. Drugi natomiast zlikwidowano przesuwając nieco względem siebie na skali energii, przed podzieleniem, dwa widma (od próbki i odniesienia) tak, by uzyskać możliwie małe zaburzenia sygnału (przesunięcie nie było nigdy większe niż 1 cm^{-1}). Te dwie procedury zostały zrealizowane w jednym programie komputerowym. Uzyskano w ten sposób gładzsze widma, w których można już było znaleźć położenie ekscytonu. Po podzieleniu widma sumy i różnicy polaryzacji przez widmo odniesienia rozwiązywano układ równań (4).



Rys A.1

Porównanie kształtów struktur ekscytonowych (tej samej próbki jak na Rys.2) otrzymanych a) przez zwykłe podzielenie przez widmo odniesienia b) przez podzielenie z zastosowaniem opisanej procedury. Składowe widma $\sigma+$ i $\sigma-$ zostały policzone z układu równań (4).

Jak już wspomniano w rozdziale 6.1 nachylenie widma w pomiarze sumy polaryzacji wiązało się z charakterystyką układu pomiarowego (głównie lampy halogenowej oświetlacza,

por. rys.4). Widmo próbki pojawia się więc na zboczach, które w procedurze dzielenia przez widmo odniesienia nie jest prostowane. Na skutek dodawania offsetu do widma odniesienia otrzymywano (po podzieleniu) widma różniące się między sobą nachyleniem. Aby móc porównać je ze sobą, każde z nich zostało unormowane poprzez podzielenie przez prostą dopasowaną do obu składowych (σ^- i σ^+) widma. Takie postępowanie wynika z prostej obserwacji: jeśli widmo odbicia od próbki przybliżymy prostą $ax+b$ (por. rys. 2a), zaś widmo odniesienia prostą $cx+d+h$ (h jest dodawanym offsetem) (por. rys. 4), to procedura dzielenia widm prowadzi do krzywej homograficznej opisanej równaniem :

$$\frac{ax+b}{cx+D} \approx \frac{b}{D} + x \frac{aD-bc}{D^2} - x^2 \left(\frac{c}{D}\right) \frac{aD-bc}{D^2} + x^3 \left(\frac{c}{D}\right)^2 \frac{aD-bc}{D^2} - \dots$$

gdzie oznaczono jako D sumę $d+h$.

Ponieważ zebrane widma mają parametry $ax \ll b$ i $cx \ll d+h$ to, jak widać, powstała krzywa jest bardzo zbliżona do prostej. I właśnie przez prostą:

$$Ax + B \quad \text{gdzie} \quad A = \frac{aD-bc}{D^2} \quad \text{i} \quad B = \frac{b}{D}$$

jest na końcu normowane widmo. Jest to wystarczające przybliżenie dla widm, których kształt jest skomplikowany i tylko częściowo da się opisać przez prostą. Ponieważ interesuje nas różnica energii przejść ekscytonowych widocznych w polaryzacji prawo- i lewo- skrętnej, opisana wyżej procedura tej różnicy praktycznie nie zmienia (zostało to sprawdzone w symulacji komputerowej dla rozszczepień modelowych funkcji).

Dopiero tak opracowane widma posłużyły do dalszej analizy danych. Mimo znaczącej poprawy jakości nadal nie można było zastosować żadnych procedur wygładzających, które umożliwiłyby wyznaczenie rozszczepienia przejść ekscytonowych przy pomocy pochodnej logarytmicznej odbicia.

$$I(P) = \Delta E \frac{1}{2} \frac{d \ln(I(R))}{dE} \quad (A1)$$

gdzie $I(R)$ oznacza sumę natężeń światła " $I(R) = [I(\sigma^-) + I(\sigma^+)] / I(R_0)$ ", zaś $I(P)$ stopień polaryzacji " $I(P) = [I(\sigma^-) - I(\sigma^+)] / [I(\sigma^-) + I(\sigma^+)]$ " (I oznacza natężenie światła, $I(R_0)$ jest natężeniem światła odbicia w widmie odniesienia, $I(R)$ zostało poprawione wspomnianą wyżej procedurą przesuwania i dodawania offsetu), ΔE to szukane rozszczepienie.

Wzór A1, który wiąże pochodną logarytmiczną ze stopniem polaryzacji, pozwala na wyznaczenie rozszczepienia ekscytonów gdy to rozszczepienie jest niewielkie. Pomijając nawet problem zmiany kształtu struktur widocznych w σ^- i σ^+ (wspomniana zależność zakłada, że kształt się nie zmienia), to różniczkowanie widma odbicia (nawet "poprawionego" opisaną wyżej metodą) nie daje rozsądnych rezultatów. Wynika to stąd, że numeryczne różniczkowanie wymaga dodatkowo tak silnego wygładzenia^{A1} widma, że prowadzi to do znacznego spłycenia struktur i zafałszowania (niedoszacowania) wartości rozszczepienia.

^{A1} procedurami typu smooth (wartości średniej z kilku kolejnych punktów), FFT (szybkiej transformaty Fouriera), czy brania punktów średnich (kilkakrotne liczenie średniej wartości sąsiednich punktów)

Należy podkreślić, że opisana wyżej metoda analizy widm odbywa się bez jakiegokolwiek wygładzania, czy uśredniania widm (co dla małych rozszczepień ma duże znaczenie).

DODATEK B

Próba wyznaczenia koncentracji jonów manganu w próbkach.

Na podstawie danych zebranych z pomiaru namagnesowania próbek spróbowano wyznaczyć koncentrację jonów magnetycznych. Dokładna znajomość koncentracji jonów magnetycznych w badanych próbkach nie była konieczna do wyznaczenia parametrów oddziaływania wymiennego s , p - d . (por. wzór (8)). Warto jednak wiedzieć, jak duże koncentracje manganu wystarczają do zaobserwowania ferromagnetycznego rozszczepienia pasma walencyjnego.

Do dopasowań użyto dwóch modeli, mogących opisywać namagnesowanie.

B.1. Model magnetycznego kompleksu akceptorowego.

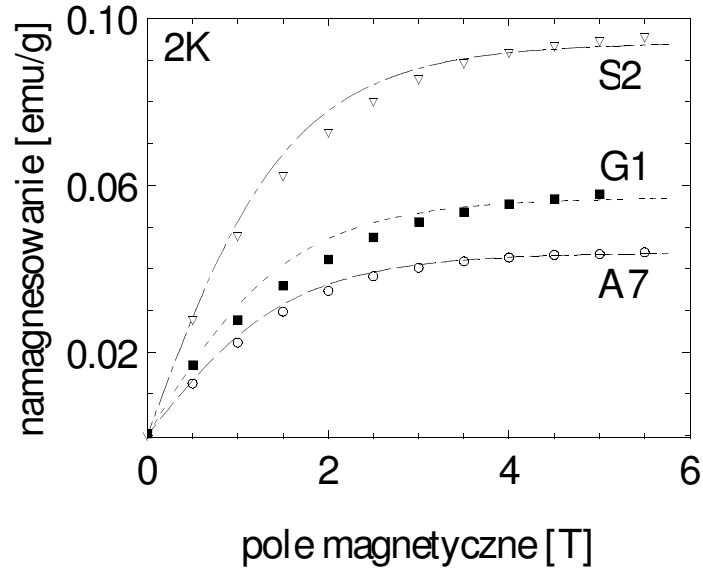
To podejście do opisu własności magnetycznych GaAs:Mn zostało zaproponowane w pracy Th. Freya [16]. Zakładając, że w GaAs:Mn stan kompleksu manganowego opisywany jest przez konfigurację Mn: $3d^5$ + dziura, dostajemy poprawki typu van Vlecka do energii stanu podstawowego kompleksu ($J=1$) wynikające z obecności wzbudzonego stanu ($J=2$) o energii $\Delta_{21} = 2.5$ meV [16] wyższej (dolne indeksy przy W oznaczają odpowiednie rzuty momentu pędu $m_J = -1, 0, 1$):

$$\begin{aligned} W_{\pm 1} &= \pm g_{J=1} \mu_B H - \frac{63}{80} (g_s - g_1')^2 \mu_B^2 H^2 / \Delta_{21} \\ W_0 &= -\frac{21}{20} (g_s - g_1')^2 \mu_B^2 H^2 / \Delta_{21} \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

gdzie $g_{J=1}$ oznacza czynnik Landego kompleksu w stanie podstawowym równy 2.77 [2], g_s jest g -czynnikiem swobodnego elektronu ($g_s = 2.002$), a g' jest g -czynnikiem dziury związanej na akceptorze (w [16] przyjęto $g' = 0.97$). Namagnesowanie (w jednostkach (emu/g) jest zdefiniowane jako:

$$M = x \frac{N_0}{m_{GaAs}} \frac{\sum_{m_J=-1}^{+1} M_J \exp(-W_{m_J} / kT)}{\sum_{m_J=-1}^{+1} \exp(-W_{m_J} / kT)}, \quad \text{gdzie} \quad M_J = -\frac{\partial W_{m_J}}{\partial H} \quad (\text{B2})$$

natomiast x oznacza szukaną koncentrację manganu ($0 < x < 1$), $m_{GaAs} = m_{Ga} + m_{As} = 144.64$ g/mol, N_A to liczba Avogadro. Jedyńm parametrem dopasowania jest koncentracja x . Rysunek B1 pokazuje rezultaty dopasowania.



Rys B1.
Dopasowanie koncentracji w modelu MAC.

Pewna niezgodność krzywej teoretycznej i danych doświadczalnych może wynikać z tej przyczyny, że do wyprowadzenia wzoru (B1) użyto funkcji falowych dziury z wierzchołka pasma walencyjnego (w $k=0$) [16]. Dla jonu Mn^{2+} dziura jest zlokalizowana ($E_{jonizacji} = 113$ meV), więc stan kompleksu nie może być budowany tylko z funkcji falowych dziury w $k=0$.

Otrzymano następujące koncentracje jonów manganu w próbkach ($Ga_{1-x}Mn_xAs$):

próbka	koncentracja
S2	8.9×10^{-4}
G1	5.3×10^{-4}
A7	4.1×10^{-4}

Tab. B1.

B.2. Funkcja Brillouina dla Mn^{2+} : d^5 .

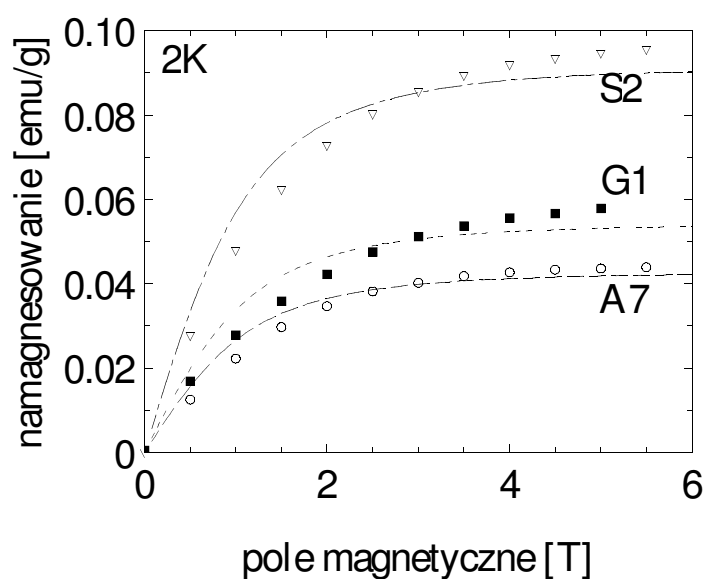
Dla małych koncentracji jonów manganu w kryształach (x poniżej 1 %) możemy traktować spiny tych jonów jako izolowane, czyli niezależne od siebie [19, 47]. W takim przypadku namagnesowanie opisuje wyrażenie:

$$M = x \frac{N_0}{m_{GaAs}} g\mu_0 S B_S \left[\frac{g\mu_0 S H}{k_B T} \right] \quad (B3)$$

gdzie S jest maksymalnym spinem jonu magnetycznego (dla manganu $S=5/2$), znajdującego się w polu magnetycznym o natężeniu H , w temperaturze T , B_S to funkcja Brillouina:

$$B_s[a] = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{ctgh}\left(\frac{2S+1}{2S} a\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{ctgh}\left(\frac{a}{2S}\right)$$

Z pracy [17] wynika, że założenie istnienia w GaAs:Mn dwóch rodzajów centrów: neutralnych kompleksów Mn^{3+} (Mn^{2+} : d^5 + dziura) i zjonizowanych Mn^{2+} : d^5 pozwala dobrze opisywać właściwości magnetyczne (podatność) kryształów. Centra typu Mn^{3+} opisywane są stanami o momencie pędu $J=1, 2, 3, 4$, (por. [16] i rozdz. 2.) centra Mn^{2+} całkowitym spinem $S=5/2$. W cytowanej pracy [17] pokazano, że w temperaturze 2 K około 75% centrów manganowych jest zjonizowanych. Wynika z tego, że funkcja Brillouina dla Mn^{2+} powinna lepiej opisywać wyniki namagnesowania, niż funkcja proponowana w [16].



Rys B2

Dopasowanie koncentracji przy pomocy funkcji Brillouina dla całkowitego spinu manganu 5/2.

Na powyższym rysunku zaznaczono koncentrację jonów magnetycznych otrzymaną przez dopasowanie funkcji Brillouina $B_{5/2}$ do pomiarów namagnesowania. Parametrem dopasowania był skład x (wzór (B3)).

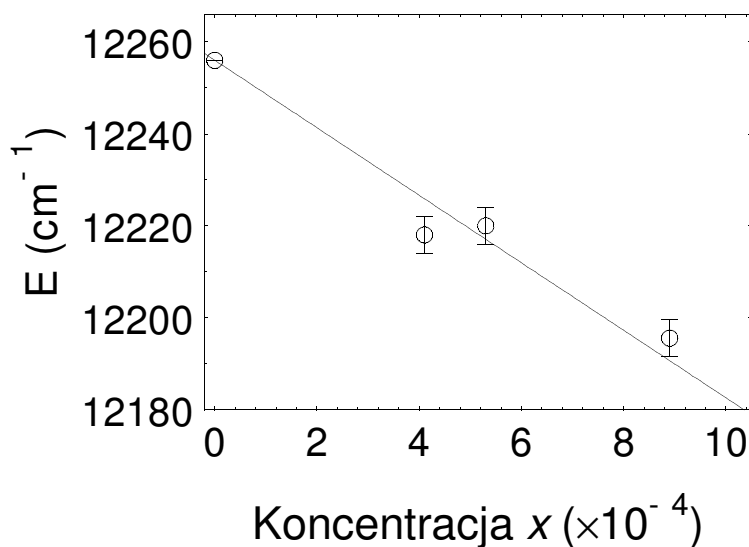
próbka	koncentracja
S2	4.7×10^{-4}
G1	2.7×10^{-4}
A7	2.2×10^{-4}

Tab. B2

Jak widać wartości w tabeli Tab. B2 są prawie o połowę mniejsze niż w Tab. B1. Niemniej proporcje między tymi wartościami zostają zachowane w obu modelach

B.3. Wnioski.

Mimo braku znajomości dokładnej bezwzględnej wartości koncentracji manganu w badanych próbkach, stosunki między znalezionymi koncentracjami są we wszystkich przypadkach podobne (por. Tab B1, B2). Interesujące jest zestawienie energii przejścia ekscytonowego w zerowym polu w funkcji koncentracji. Poniższy rysunek wykonano na podstawie Tab. B1.



Rys. B3

Zależność energii przejścia ekscytonowego ($\mathbf{B} = 0$ T) od koncentracji jonów manganu (od lewej: niedomieszkowany GaAs ($x = 0$), próbki: A7, G1, S2). Zaznaczono prostą $E[\text{cm}^{-1}] = 12256 - 7341 \cdot x$ (w eV: $E[\text{eV}] = 1.52 - 0.91 \cdot x$)

Energia przejścia w zerowym polu magnetycznym została oszacowana z wartości energii w minimum różnicy natężeń polaryzacji w polu 0.5 T i 1 T. Taka metoda oszacowania bezwzględnej wartości energii przejścia ekscytonowego jest obarczona mniejszym błędem, niż metoda opisana w DODATKU A (mimo, że nie nadaje się do wyznaczania rozszczepienia ekscytonu).

Obserwowany na rys. B3 trend wskazuje na zmniejszanie się energii przejścia ekscytonowego dla dużych składów manganu. Jeśli założyć, że energia wiązania ekscytonu swobodnego jest w zbadanych próbkach taka sama jak w czystym (tj. niedomieszkowanym manganem) GaAs, można przypuszczać, że wraz ze wzrostem składu maleje przerwa energetyczna. W dostępnej literaturze nie znaleziono pomiarów mogących potwierdzić to przypuszczenie. W pracy X. C. Liu i D. Heimana [18] taka obserwacja pojawia się jedynie dla silnych pól magnetycznych (powyżej 5T). W słabych polach w cytowanej pracy sytuacja jest odwrotna i energia przejścia ekscytonowego w próbce domieszkowanej manganem jest wyższa niż w czystym arsenku galu.

Dokładniejsze badania większej ilości próbek pozwolą na wyznaczenie zależności przerwy energetycznej od składu manganu. Niezbędne staje się również znalezienie odpowiedniego modelu mogącego w pełni opisać właściwości magnetyczne próbek GaAs:Mn.