

Г. И. Бондарь, В. В. Слынько, В. М. Фрасуняк

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{CdP}_2\text{:Mn}$

Примеси с незаполненными d - или f -оболочками, растворяясь в диамагнитной матрице, оказывают существенное влияние на многие физические свойства кристаллов. По мере увеличения концентрации примеси возникает возможность их магнитного упорядочения [1, 2]. Последнее отражает тот факт, что однородное распределение дефектов решетки при высоких концентрациях является неустойчивым.

Исследования магнитных восприимчивости χ и анизотропии $A\chi$ позволяют получить информацию о состоянии магнитных примесей в зависимости от концентрации, температуры, напряженности магнитного поля и условий термической обработки. В настоящей работе такие исследования проведены на кристаллах CdP_2 тетрагональной модификации, легированных Mn.

Монокристаллы $\text{CdP}_2\text{:Mn}$ выращивались методом Бриджмена из поликристаллического материала, предварительно полученного методом двухтемпературного синтеза [3] с использованием исходных компонентов Cd — чистоты В-4 и P — чистоты В-5. Легирование осуществлялось введением Mn в навеску для кристаллизации с массовым содержанием $iV_{\text{Mn}} = 0,05\text{—}0,5\%$. Однородность кристаллов контролировалась методом рентгеновской топографии и микроструктурными исследованиями. Плотность дислокаций, оцененная из металлографического анализа, составляла $10^3\text{—}10^4 \text{ см}^{-2}$. Ориентация образцов осуществлялась рентгеновским методом.

Магнитная восприимчивость $\text{CdP}_2\text{:Mn}$ исследовалась методом Фарадея в интервале 77—300 К [4]. В качестве эталона использовались образцы KCl ($\chi = -0,5193 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). Погрешность измерений составляла 1,5 %. Магнитная анизотропия определялась при комнатной температуре по методике, описанной в [5]. Чувствительность измерения $\Delta\chi$ составляла $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$, относительная погрешность — 0,5 %.

Магнитная восприимчивость легированных диамагнитных полупроводников определяется их электронной структурой и может быть представлена в виде [6]

$$\chi = \chi_A + \chi_L + \chi_c + \chi_p \quad (!)$$

где χ_A , χ_g , χ_c , χ_p — соответственно восприимчивости решетки, носителей заряда, дефектов и примесных центров.

Магнитная восприимчивость решетки CdP_2 определена на достаточно совершенных и прошедших специальный высокотемпературный отжиг в парах P образцах и составляет $\chi_L = -0,415 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [7]. Согласно измерениям эффекта Холла в кристаллах $\text{CdP}_2\text{:Mn}$ концентрация свободных носителей не превышает 10^{14} см^{-3} и поэтому вкладом χ_L в χ можно пренебречь.

Обработка поверхности и соответствующий термический отжиг в парах P [7] кристаллов $\text{CdP}_2\text{:Mn}$ позволили свести к минимуму χ_c -

Тогда магнитная восприимчивость $CdP_2:Mn$

$$\chi = \chi_{л} + \chi_{р}, \quad (2)$$

откуда определяется парамагнитный вклад i_p , связанный с примесью Мп, в общую восприимчивость.

Значения $A\chi$ найдены из измерений вращательных моментов образцов в однородном магнитном поле [8]. Для нелегированных монокристаллов $A/\rho = 1,39 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{г}$. При наличии магнитоупорядоченных состояний в диамагнитных кристаллах угловые зависимости вращательных моментов G можно представить в виде [1, 5]

$$G = \sum_{k=1} V A_k(H) \sin [2ka + \varphi_k], \quad (3)$$

где $A_k(H)$ — амплитуда гармонических составляющих, a — угол между кристаллографической осью и вектором H в плоскости его вращения, φ_k — начальные фазы гармоник, k — число составляющих, зависящее от симметрии в магнитоупорядоченных областях.

Необходимо отметить, что в случае кристаллов $CdP_2:Mn$, как и в случае нелегированного материала, вращательный момент содержит только одну гармонику $\sin 2a$. Однако с увеличением V_{Mn} амплитуда G увеличивается, т. е. $A\chi$ растет (рис. 1).

На рис. 2 приведены зависимости χ от напряженности магнитного поля H исходных и термообработанных кристаллов CdP_2 с различным содержанием Мп (здесь и ниже приводятся типичные зависимости, номера кривых соответствуют номерам образцов). Для обр. 1 с $V_{Mn} = 0,05\%$ χ не зависит от H . При $V_{Mn} = 0,1\%$ появляется зависимость $\chi(H)$ (кривая 3), которая становится более сильной при $V_{Mn} = 0,5\%$ (кривая 4). Термообработка образцов в парах Р приводит к ослаблению (кривые 1', 3'', 4'), а в парах Cd — к усилению (кривая 3''') зависимости $\chi(H)$ при 300 и 77 К (R и iV соответственно).

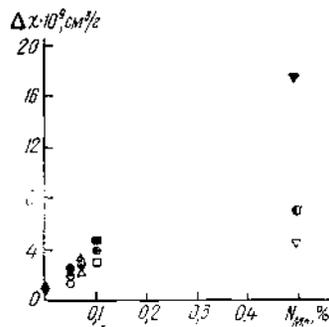


Рис. 1. Зависимость $\Delta\chi(A\chi)$ для исходных (\bullet — нелегированный, \circ , \square , \triangle — обр. 1, 2, 3, 4) и термообработанных в парах Р (\circ , \square , \triangle , \bullet — обр. 1, 2, 3, 4) и Cd (\odot , \ominus , \otimes , \oplus — 1, 2, 3, 4) кристаллов $CdP_2:Mn$

На рис. 3 приведены зависимости $\chi \sim T^{-1}$. Как видно, для обр. 1 она линейна и удовлетворяет закону Кюри. Отсутствие зависимости $\chi(H)$ (рис. 2) и незначительное изменение A/ρ по сравнению с таковым для нелегированного материала для образца с $V_{Mn} = 0,05\%$ (рис. 1) позволяют сделать вывод о механизме одиночного вхождения ионов Мп в матрицу кристалла.

Исследования спектров ЭПР (выполнены в Институте проблем материаловедения АН СССР) кристаллов $CdP_2:Mn$ с $V_{Mn} < 0,5\%$ показали, что ионы Мп занимают узлы кадмиевой подрешетки и находятся в зарядовом состоянии Mn^{2+} (конфигурация — $3d^5$) с равным нулю орбитальным моментом. В первом приближении теории возмущения ион Mn^{2+} не подвержен влиянию кристаллического поля и его магнитный момент определяется спином $S = 5/2$ ($S = \sqrt{5(5+1)}$). Воспользовавшись законом Кюри ($g = 2$), оценим концентрацию ионов Мп в обр. 1 [9]:

$$v = \frac{\chi}{N \mu_B^2} \quad (4)$$

где N_{Mn} — концентрация примеси Mn, см^{-3} , $\rho = 4,18 \text{ г/см}^3$ — плотность CdP_2 , G — характеристическая температура, $\mu_e \mu$ — эффективный магнитный момент Mn^{2+} . Получили, что для обр. 1 $Af_{Mn} = 4,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что в пять раз меньше вводимой в шихту.

При введении в образец примеси Mn с $7V_{Mn} = 0,1\%$ зависимость $\chi^{-1}P(T)$ описывается законом Кюри—Вейсса (4). Поскольку ионы Mn^{2+} находятся в 5-состоянии, такая зависимость свидетельствует об обменном взаимодействии между этими ионами [10]. Характеристические

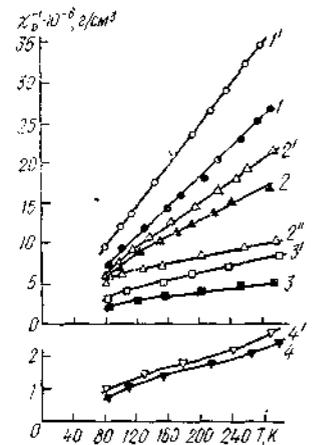
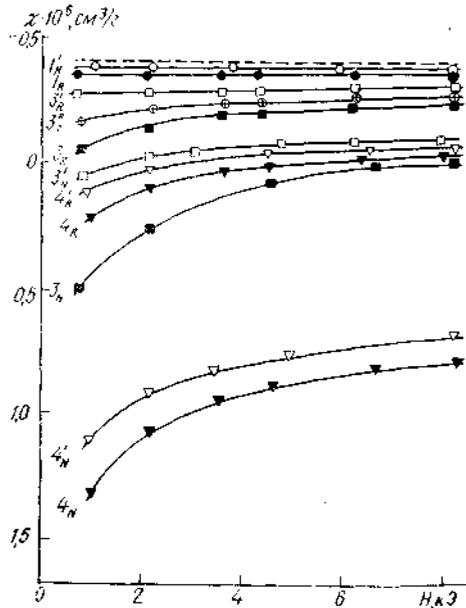


Рис. 2. Зависимость $\chi(H)$ при температурах 300 и 77 К для специально не легированного (штриховая), исходных (1, 3, 4) и термообработанных в парах $P(1,3,4)$ и $\text{Cd}(3'')$ образцов CdP_2 с различным содержанием Mn

Рис. 3. Зависимость $\chi_p^{-1} > (\Pi D^{33})$ исходных (1—4), термообработанных в парах P (1—4') и Cd (2'') образцов CdP_2 с различным содержанием Mn

температуры, полученные экстраполяцией $\chi_p^{-1}(T)$ из области высоких температур, для обр., 2 и 3 меньше нуля, что отражает антиферромагнитный характер взаимодействия. Из экспериментально найденных значений χ_p и v для обр. 2 и 3, отожженных в парах P (кривые 2', 3'), по формуле (4) можно приблизительно оценить N_{Kn} аналогично [11]: для обр. 2' — $N_{Mn} = 8,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_2' = -20 \text{ К}$; для обр. 3' — $N_{Mn} = 2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $v_3' = -86 \text{ К}$. Магнитная анизотропия указанных образцов увеличивается (рис. 1). Наблюдается зависимость $\chi(H)$, более сильная в области низких температур с насыщением при $H \sim 7-8 \text{ кЭ}$ (рис. 2, кривая 3).

При $N_{Mn} = 0,5\%$ зависимость $\chi_p^{-1}(T)$ отклоняется от закона Кюри—Вейсса (рис. 3, кривая 4), $A\%$ увеличивается на порядок по сравнению с $A\%$ нелегированных образцов (рис. 1, точка \bullet), усиливается полевая зависимость χ (рис. 2, кривая 4). Такое поведение χ и D_{ij} можно объяснить только наличием магнитоупорядоченных областей в кристаллах $\text{CdP}_2:\text{Mn}$ [1, 2].

При легировании магнитными примесями кристаллов возможны выделение металлической фазы легирующего компонента, образование ферро- или антиферромагнитных соединений атомов примеси с атомами решетки или же возникновение магнитоупорядоченных кластеров примесных ионов.

Из анализа температур фазовых переходов в системах Ca—Mn, Mn—P, Mn [12, 13] следует, что два первых случая исключаются, так

как при температурах, значительно превышающих температуры Кюри T_K и Нееля T_N для указанных систем, в случае образцов $CdP_2:Mn$ сохраняются и полевые зависимости χ , и магнитная анизотропия. Следовательно, ~~остаётся предположить, что при введении примеси с $L/Mn = 0,1\%$ и $L/Mn = 0,5\%$ в кристаллах CdP_2 образуются кластеры примесных ионов с магнитным порядком.~~

Различные значения χ для образцов с разными L/Mn можно объяснить образованием кластеров, размеры которых зависят от количества вошедшей в образец примеси [11]. Термообработка образцов CdP_2 в парах P приводит к уменьшению χ_p и χ_9 (рис. 3, кривые $V-4'$) и $D\%$ (рис. 1), в то время как после отжига в парах Cd наблюдается обратный эффект (рис. 3, кривая $2''$ и рис. 1). Изменение состояния примесной системы под влиянием отжигов позволяет управлять магнитными свойствами CdP_2 и подтверждает вывод о том, что магнитное упорядочение, обнаруженное в кристаллах $CdP_2'Mn$, связано именно с образованием магнитоупорядоченных кластеров. Появление кластеров уже при введении Mn с $iV_{Mn} = 8,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ свидетельствует о более низкой растворимости примеси Mn в CdP_2 , чем в $CdTe$. Последнее согласуется с оценкой растворимости, основанной на анализе длин связей $Cd-P$, $Mn-P$ в CdP_2 , проведенном аналогично анализу связей $Cd-Te$, $Mn-Te$ в $CdTe$ [14].

1. Слынько Е. И., Иванчук Р. Д., Слынько В. В. и др. // УФЖ.— 1976.— 21, № 4 — С. 663—666.
2. Состояние примесей 3^d-элементов в теллуриде кадмия / П. И. Бабий, Н. П. Гавалешко, Ю. П. Гнатенко и др.— Киев, 1983,— (Препр. / АН УССР. ИФ; № 3).
3. Коваль В. С. Получение и комплексное исследование монокристаллов соединения CdP_2 : Автореф. дис.... канд физ.-мат. наук.— Киев, 1974.
4. Чечерников В. И. Магнитные измерения.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1963.
5. Товстюк К. Д., Слынько В. В., Слынько Е. И. и др. // Физ. электрон.— 1974.— Вып. 7.— С. 42—44.
6. Буш Г., Винклер У. Определение характеристических параметров полупроводников по электрическим, оптическим и магнитным измерениям.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
7. Потыкевич И. В., Бондарь Г. И., Коваль В. С. и др. // УФЖ.— 1983.— 28, № 7.— С. 1072—1076.
8. Най Дж. Физические свойства кристаллов.— М.: Мир, 1967.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.
10. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии.— М.: Наука, 1980.
11. Давыдов А. В., Носкова Л. М., Поницаров Б. Б., Угодникова Л. Л. // ФТП.— 1980.— 14, вып. 8.— С. 1461—1467.
12. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем: В 4 т.— М.: Наука, 1979.— Т. 4.
13. Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды.— Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
14. Slack G. A., Galginatis S. // Phys. Rev.— 1964.— 133, N 1A.— P. A253—A268.

Черновиц. ун-т,

Киев, технол. ин-т пищ. пром-сти

Получено 22.08.88,

в окончательном варианте — 09.04.90

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження залежностей магнітних сприйнятливості χ та анізотропії $\Delta\chi$ кристалів $CdP_2:Mn$ від концентрації домішки N_{Mn} , температури, напруженості магнітного поля H і термічної обробки. В зразках $CdP_2:Mn$ з Mn , що дорівнюють 0,1 і 0,5%, спостерігаються магнітна анізотропія, залежність $\chi(T)$, відхилення $\chi_p(T)$ від закону Кюрі (при $iV_{Mn} = 0,1\%$) і Кюрі—Вейсса (при $iV_{Mn} = 0,5\%$). Показано, що наведені факти пов'язані з утворенням домішкових кластерів з магнітним упорядкуванням. Останнє підтверджується зміною в стані домішкової системи під впливом відпалів в парах P або Cd . Від'ємні значення характеристичних температур свідчать про антиферромагнітний характер взаємодії в кластерах.

SUMMARY. Measurements are made for the magnetic susceptibility χ and magnetic anisotropic $\Delta\chi$ of the tetragonal modification of $CdP_2:Mn$ single crystals as a function of the impurity concentration, temperature, magnetic field intensity and thermal treatment. Mechanisms of the impurity introduction into the crystal matrix have been in-

vestigated. Individual inculcation impurity-ionics Mn was determined with $N_{kn} = 4.6X \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. An increase in the concentration, $A_{kn} = 8.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ leads to appearance of exchange interaction between impurity ion and formation of magnetic clusters. Changes an the impurity Mn behaviour in CdP_2 due to annealing in P and Cd vapours permit magnetic properties of the crystals to be controlled.

УДК 537.226;537.311.32

А. Е. Носенко, В. Н. Шевчук

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ФОТОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

В ранее опубликованных работах [1, 2] изучалось спектральное распределение fotocувствительности редкоземельных гранатов в области длин волн $\lambda = 200\text{--}400 \text{ нм}$, в частности, в связи с явлением фотогенерации в λ -полосах поглощения редкоземельных ионов, впервые обнаруженным в [3]. Для понимания механизма фотогенерации важно знать характеристики неравновесных носителей заряда. В настоящей работе анализируются экспериментальные данные изучения токов фотодеполяризации (ФДП) кристаллов гадолиний-галлиевого граната (ГГГ), выращенных по методу Чохральского, и показана возможность применения используемой методики для определения преобладающего типа неравновесных носителей заряда.

Процесс ФДП состоит в том, что возбужденные светом свободные носители заряда под действием внутреннего самосогласованного электрического поля фотоэлектрета перемещаются по образцу и это приводит к уменьшению разности потенциалов в фотоэлектрете. В случае приэлектродной поляризации и квазинейтрального внутреннего объема фотоэлектрета закон нарастания заряда Q фотоэлектретного состояния (ФЭС) в зависимости от времени t имеет вид [4]

$$Q = -\frac{E}{4\pi} [1 - \exp(-a_1 a_2 t)], \quad (1)$$

где E — напряженность электрического поля, $a_1 = \frac{4\pi}{\epsilon} e n$, $a_2 = \int_0^l n(t) dt$,

ϵ — диэлектрическая постоянная, μ , n — подвижность и концентрация неравновесных носителей заряда в квазинейтральной области фотоэлектрета. В случае деполяризации ФЭС имеем

$$Q = Q_0 \exp(-a_1 a_2 t), \quad (2)$$

где Q_0 — начальный накопленный заряд ФЭС.

Однако условия (1), (2) в ряде случаев не выполняются [4, 5]. В частности, если время жизни носителей не превышает времени пробега через эффективную зону поглощения и нарушается условие « $\lambda = \text{const}$ », наблюдается отклонение зависимости $Q(t)$ от экспоненциальной.

При условии сильного поглощения света и малого времени жизни свободного носителя заряда по сравнению со временем пробега между электродами выражения для плотностей фототока, регистрируемого при освещении отрицательного (λ^-) и положительного (λ^+) электродов кристалла (дрейф дырок и электронов соответственно), согласно [5]

© А. Е. Носенко, В. Н. Шевчук, 1990