

# Механизмы проводимости магнитных полупроводников со структурой граната в зависимости от концентрации иновалентной примеси

© М.Ф. Булатов, Ю.Н. Пархоменко\*

Астраханский государственный университет,  
414025 Астрахань, Россия

\* Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),  
117936 Москва, Россия

(Получена 11 июля 2005 г. Принята к печати 25 июля 2005 г.)

Предложена последовательность смены состояний катионных и анионных подрешеток в системе  $(\text{TmBiCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ориентации [111], при изменении концентрации кальция. Существуют критические значения двухвалентной примеси: при малых концентрациях (примерно до 0.2 ат%) образуются  $\text{Fe}^{4+}$ ; при промежуточных концентрациях (0.25–0.3 ат%) возникают анионные вакансии, далее появляются однозарядные ионы кислорода.

PACS: 72.20.Fr, 72.80.Jc

Как известно [1,2], в зависимости от типа и концентрации иновалентных примесей, а также от условий синтеза в оксидных системах, содержащих катионы переменной валентности, имеют место различные механизмы зарядовой компенсации и соответственно проводимости. В феррогранатах, относящихся к классу узкозонных магнитных полупроводников с низкой подвижностью носителей тока [3], компенсация катионов пониженной валентности ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.) осуществляется либо ионами  $\text{Fe}^{4+}$ , либо анионными вакансиями, либо однозарядными ионами кислорода [1,2,4–7]. Критерии и границы областей действия указанных механизмов и природы проводимости при наличии ионов  $\text{O}^-$  не установлены.

В настоящей работе предпринята попытка определить последовательность смены механизмов проводимости, определяемых состояниями катионной и анионной подрешеток, в системе  $(\text{TmBiCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  при изменении концентрации кальция.

Экспериментальные образцы монокристаллических пленок были выращены методом жидкофазной эпитаксии из раствора гранатобразующих компонентов в расплаве растворителя  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на подложках из гадолиний-галлиевого граната ориентации [111]. Переохлаждение составляло 45–50°C. Содержание элементов задавалось таким образом, чтобы с увеличением количества кальция параметр кристаллической решетки оставался практически неизменным и близким к параметру решетки подложки (1.2383 нм). Это позволило минимизировать влияние напряжений несоответствия. Состав образцов определялся методом электронно-зондового микроанализа. Оптические спектры пропускания снимались в диапазоне 185–800 нм на спектрофотометре Specord UV–VIS.

Составы пленок приведены в таблице. Содержание платины, обычно присутствующей в феррогранатовых пленках вследствие растворения тигля [2,5], не пре-

вышало 0.02 формульной единицы, поэтому компенсация  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Pt}^{4+}$  могла осуществляться только частично.

Температурные зависимости электросопротивления  $R(T)$  экспериментальных образцов для малых токов (в линейной области вольт-амперных характеристик) приведены на рис. 1. Изломы на кривых коррелируют со значениями температуры Кюри, определенными по исчезновению доменной структуры. Зависимости энергии активации  $E_a$  от содержания кальция для областей ниже и выше температуры Кюри приведены на рис. 2, 3. Экстремумы приведенных зависимостей находятся вблизи значений концентрации кальция 0.26 и 0.35 ат%. Согласно результатам измерения термоэдс, образцы 1 и 2 (концентрация Ca 0.05 и 0.17 ат%) имели дырочную проводимость, остальные — электронную.

С учетом характера проводимости и величины энергии активации, а также данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и конверсионной мессбауэровской спектроскопии можно предположить, что в образцах 1 и 2 присутствуют ионы  $\text{Fe}^{4+}$  (не исключается также наличие катионных вакансий, являющихся акцепторами [2]). Смена знака носителей заряда в образце 3 обусловлена возникновением анионных вакансий, компенсирующих увеличенное количество  $\text{Ca}^{2+}$  и

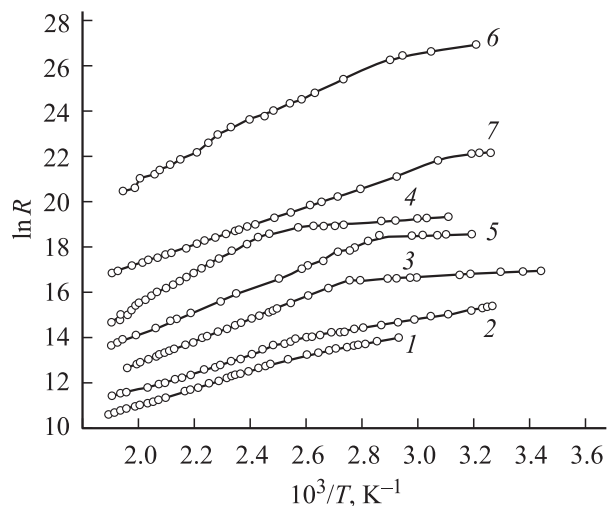
Результаты рентгеноспектрального микроанализа: содержание элементов в ат%

Образец	Tm	Bi	Ca	Fe	Ga
1	11.25	3.56	0.05	17.67	6.73
2	11.11	3.74	0.17	17.67	6.74
3	10.92	3.50	0.26	17.41	6.57
4	10.91	3.61	0.35	16.63	7.50
5	10.54	3.72	0.42	16.60	7.48
6	10.64	3.71	0.42	16.75	7.49
7	10.33	3.87	0.46	16.58	7.30

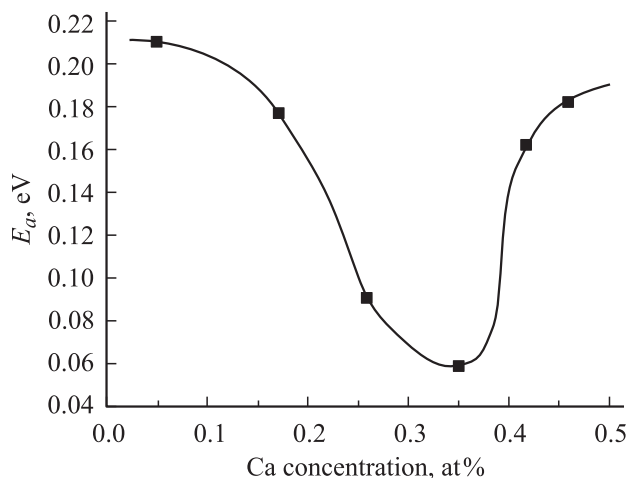
являющихся донорами [2]. При дальнейшем возрастании содержания кальция вступает в действие механизм зарядовой компенсации [5–7], обусловленный появлением однозарядных анионов кислорода  $O^-$ , что приводит сначала к падению проводимости, а затем к монотонному ее нарастанию. Приведенные предположения подтверждаются анализом спектров пропускания образцов, приведенных на рис. 4.

В образцах 1 и 2 велика концентрация ионов  $Fe^{4+}$ , что сопровождается наличием полос поглощения в области 650–800 нм. В образце 4 появляется окно прозрачности в области 470–700 нм, которое, по-видимому, можно приписать появлению качественно новых образований — однозарядных ионов кислорода и эффекту компенсации.

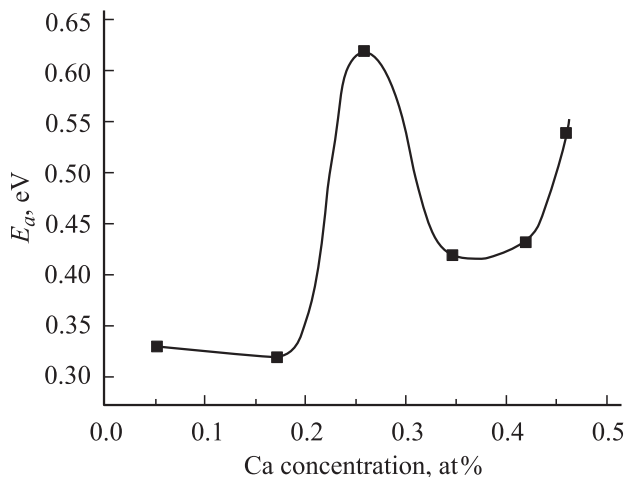
Таким образом, в гранатобразующих твердых растворах существуют критические значения концентрации двухвалентной примеси, при которых происходит смена



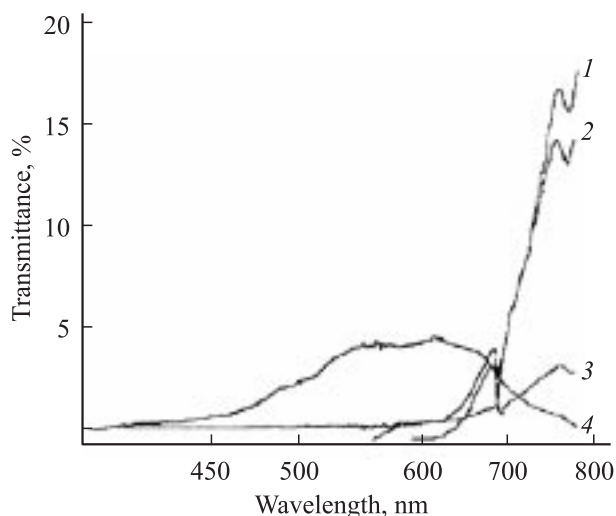
**Рис. 1.** Температурная зависимость электросопротивления. Номера кривых соответствуют номерам образцов.



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации от содержания кальция для температур ниже точки Кюри.



**Рис. 3.** Зависимость энергии активации от содержания кальция для температур выше точки Кюри.



**Рис. 4.** Спектры пропускания магнитных пленок ферритгранатов. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

механизма проводимости на основе изменения природы зарядовой компенсации: при малых концентрациях двухвалентной примеси (примерно до 0.2 ат%) образуются ионы  $Fe^{4+}$ ; при промежуточных концентрациях (0.25–0.3 ат%) возникают анионные вакансии, далее появляются однозарядные ионы кислорода.

Строго говоря, полученные данные не отрицают возможность сосуществования различных механизмов зарядовой компенсации и проводимости, а свидетельствуют о включении новых механизмов по мере изменения концентрации кальция и преобладании одного из них.

## Список литературы

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика* (М., Энергоатомиздат, 1990) с. 60.
- [2] A. Tucciarone, P. DeGasperis. *Thin Sol. Films*, **114**, 109 (1984).

- [3] С. Крупичко. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (М., Мир, 1976) т. 1, с. 118.
- [4] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. *ЖТФ*, **55**(7), 1382 (1985).
- [5] W.H. de Roode, C.A.P.W. van de Pavert. *J. Appl. Phys.*, **55**(8), 3115 (1984).
- [6] R. Metselaar, P.K. Larsen. *Phys. Chem. Sol.*, **37**, 599 (1976).
- [7] I. Avgin, D.L. Huber. *J. Appl. Phys.*, **75**(10), 5517 (1994).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Mechanisms of conductivity in magnetic semiconductors with structure of the Garnet with depending on concentration impurity of the variable valence**

*M.F. Bulatov, Yu.N. Parkhomenko\**

Astrakhan State University,  
414025 Astrakhan, Russia

\* Moscow State Institute of Steel and Alloys  
(Technological University),  
117936 Moscow, Russia

**Abstract** The sequence change of conditions cationics and anionics sublattice in system  $(\text{TmBiCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  grown epitaxially on the substrate  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  from orientations [111] is offered at change of concentration calcium. There are critical values of a bivalent impurity: at small concentration (approximately up to 0.2 at %) are formed  $\text{Fe}^{4+}$ ; at an intermediate concentration (0.25–0.3 at %) arises anionics vacancies, then appear the O ions.