

Особенности электро- и фотопроводимости марганцево-германиевых гранатов

© С.Л. Гнатченко*, И.И. Давиденко, Н.А. Давиденко, Дж.М. Девин**

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
01033 Киев, Украина

* Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины,
61164 Харьков, Украина

** LMMM, CNRS Laboratory, Meudon, France

(Поступила в Редакцию 4 ноября 2000 г.)

В окончательной редакции 13 марта 2001 г.)

Впервые исследованы особенности электро- и фотопроводимости кристаллических образцов марганцево-германиевых гранатов в диапазоне температур 4.2–370 К. При облучении образцов с омическими контактами видимым светом фототок в этих образцах наблюдается только при высоких температурах и имеет различные характерные времена нарастания и релаксации после выключения света. Сделан вывод о том, что электро- и фотопроводимость определяются электрической перезарядкой ионов марганца. Генерация и транспорт носителей заряда контролируются центрами с электрическими неоднородностями и мелкими уровнями прилипания.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта INTAS (N 97-0366).

Ранее было обнаружено, что оптические и магнитные свойства марганцево-германиевых гранатов (МГГ) изменяются под воздействием светового облучения видимого диапазона. Облучение кристалла линейно-поляризованным светом вызывает изменение линейного дву-преломления [1] и линейного дихроизма [2], влияет на процесс перемагничивания подрешеток в антиферромагнитном состоянии [3], приводит к изменению поля фазового перехода из антиферромагнитного в метамангнитное состояние [4]. Световое облучение вызывает также изменение коэффициента оптического поглощения МГГ [5,6]. Последний эффект поляризационно-независимый и наблюдается при облучении кристалла линейно и циркулярно поляризованным, а также неполяризованным светом. Фотоиндуцированные эффекты, наблюдаемые в МГГ, могут быть использованы для оптической записи, в частности для голографической записи амплитудных и фазовых решеток [7]. Поэтому МГГ представляют интерес как материалы для активных элементов в устройствах записи, хранения и обработки информации.

Механизмы наведения и релаксации наблюдаемых фотоиндуцированных эффектов связываются с переносом заряда между ионами марганца разной валентности в кристаллической решетке граната [1–8]. При наведении эффекта этот процесс вызывается оптическими переходами с переносом заряда, а при релаксации перенос заряда осуществляется вследствие термической активации. До настоящего времени отсутствовали данные по электропроводности и фотопроводности МГГ, которые необходимы для развития представления о природе наблюдаемых в этих кристаллах фотоиндуцированных эффектов. Поэтому цель настоящих исследований — изучение электропроводности и фотопроводности этих кристаллов в температурной области $T = 4.2\text{--}370\text{ К}$.

Для исследований выбраны образцы МГГ различных составов с учетом того, что наблюдаемые в этих кристаллах фотоиндуцированные эффекты должны быть чувствительными к химическим примесям, внедренным в кристаллическую решетку.

1. Образцы и методика эксперимента

Для достижения поставленной цели были проведены исследования электро- и фотопроводимости образцов МГГ с электрическими контактами поверхностного типа, что позволило определить влияние химического состава МГГ на суперпозицию объемных и поверхностных электрофизических свойств.

Были исследованы образцы следующих составов: образец № 1 — монокристаллическая пластина $\text{Ca}_2\text{Ga}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.002$), кристаллическая решетка кубическая ($\sim 0.1\%$ ионов Ga замещено ионами Mn), кристаллографическая ориентация (100); образец № 2 — монокристалл $\text{Ca}_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, кристаллическая структура тетрагональная; образец № 3 — монокристалл $\text{Ca}_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с примесью ионов Na^+ , кристаллическая структура тетрагональная; образец № 4 — монокристалл $(\text{CdCa})_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ по закладке в шихте $\text{Cd}/\text{Ca} = 10$, кристаллическая структура кубическая.

Для фотоэлектрических измерений на шлифованные поверхности образцов наносили по два электропроводящих контакта из серебряной пасты. Ширина зазора между контактами на каждом образце составляла 0.5–0.7 мм, длина контактов вдоль этого зазора была 4–6 мм.

В приготовленных образцах были исследованы термостимулированные токи (ТСТ) в диапазоне температур

$T = 4.2\text{--}370\text{ К}$, а также темновой ток (i_t) и фототок (i_{ph}) в зависимости от постоянного электрического напряжения (U), приложенного к контактам на поверхности образца, температуры (T), интенсивности (I) и длины волны (λ) света, которым производилось облучение образца, а также от угла между плоскостью поляризации падающего света и кристаллографическими осями на исследуемом участке поверхности образца.

Для исследований ТСТ был использован гелиевый криостат с оптическими окнами и с автоматической регулировкой и стабилизацией температуры. Измерения проводили при скорости нагрева образца 0.1 К/с . Электрические контакты поверхностного типа были закорочены перед охлаждением, затем образец охлаждался до температуры $T = 5\text{ К}$ и облучался светом в течение времени $t = 5\text{ мин}$. После выключения света на электрические контакты подавалось постоянное электрическое напряжение. После релаксации переходных токов в течение времени, определяемого зарядкой электрической емкости образца, и установления стационарного значения потенциала электрического контакта включался линейный нагрев образца и регистрировалась величина термостимулированного тока (i_{TSC}), протекающего между электрическими контактами. Измерения тока производились с помощью электрометра, ко входу которого в режиме фотоспротивления был подключен образец. Нижний предел чувствительности измерительной установки составлял $2 \cdot 10^{-12}\text{ А}$.

Измерения зависимостей i_t и i_{ph} от T , U , I , λ проводились в режиме фотоспротивления с помощью запоминающего осциллографа в диапазонах $T = 285\text{--}370\text{ К}$, $U = 10\text{--}600\text{ В}$, $\lambda = 380\text{--}1000\text{ нм}$. Облучение образцов, помещенных в термостат с оптическими окнами, производилось светом ртутной лампы, лампы накаливания с использованием конденсора, стеклянных светофильтров и поляризаторов, а также гелий-неонового лазера ($\lambda = 633\text{ нм}$). Интенсивность света изменялась с помощью нейтральных светофильтров до 84 раз. Для изменения угла поляризации падающего света образец поворачивался вокруг оси светового луча. Кроме того, после проведения цикла измерений электрические контакты удалялись с поверхности образца и вновь наносились на ту же поверхность, но зазор между ними ориентировался под другим углом к кристаллографическим осям образца по сравнению с предыдущими измерениями. Цикл измерений повторялся с целью выяснения влияния ориентации внешнего электрического поля на исследуемые эффекты. Производилось сравнение результатов измерений.

2. Экспериментальные результаты

В ходе исследований ТСТ установлено, что для образцов № 2–4 в диапазоне температур $T = 5\text{--}245\text{ К}$ термоактивированные токи проводимости не наблюдались даже в облученных светом образцах. В области темпера-

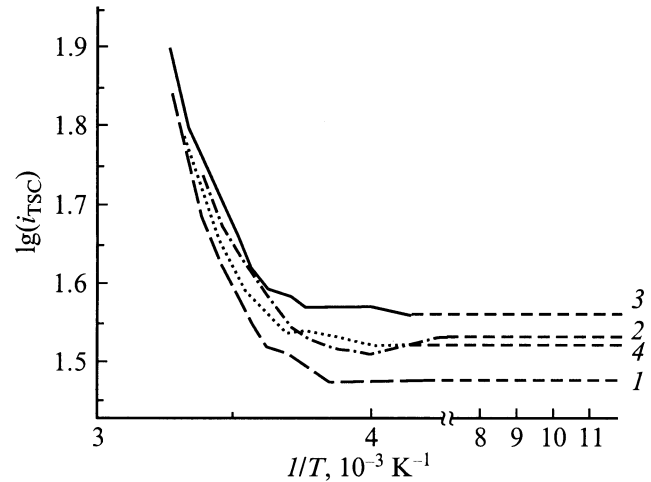


Рис. 1. Зависимости термостимулированных токов в образце № 2 для различных температур, при которых производилось предварительное облучение образца светом (при напряжении на электрических контактах $U = 90\text{ В}$): 1 — без предварительного облучения, 2 — $T_{irr} = 5$, 3 — 15, 4 — 150 К.

тур $T = 250\text{--}305\text{ К}$ с ростом температуры значение i_{TSC} увеличивается, но в пределах погрешности эксперимента не зависит от того, был ли образец облучен при более низких температурах. На рис. 1 представлены графики зависимости $\lg(i_{TSC})$ от $1/T$, измеренные на образце № 2 при $U = 90\text{ В}$ без его облучения при низких температурах (кривая 1) и после облучения при температурах $T_L = 5$ (2), 15 (3) и 150 К (4). Как видно из рисунка, при низких температурах отсутствует увеличение i_{TSC} , а при $T > 250\text{ К}$ все графики близки друг к другу и могут быть интерполированы прямой линией. Рассчитанное из тангенса угла наклона этой прямой значение энергии активации i_{TSC} близко к $W_{at} = 0.52 \pm 0.02\text{ эВ}$. Поэтому для $T > 250\text{ К}$ зависимость i_{TSC} от T можно описать экспоненциальной функцией

$$i_{TSC} \sim \exp(-W_{at}/kT), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, W_{at} — энергия активации i_{TSC} .

Отметим, что в наших экспериментах не удалось зарегистрировать увеличения i_{TSC} с ростом температуры в образце № 1. Кроме того, в этом образце как темновой ток, так и фототок оказались малыми (за пределами чувствительности использованной измерительной аппаратуры), что существенно отличает его от остальных исследованных образцов.

На рис. 2 в двойных логарифмических координатах представлены зависимости i_t от U , измеренные при температуре $T = 300\text{ К}$ в образцах № 2 (1') 3 (2') и 4 (3'). Эти графики могут быть интерполированы прямыми линиями, причем тангены углов наклона (m') прямых для образцов № 2, 3 и 4 с точностью $\pm 5\%$ равны соответственно 1.11, 1.14 и 1.0. Полученные

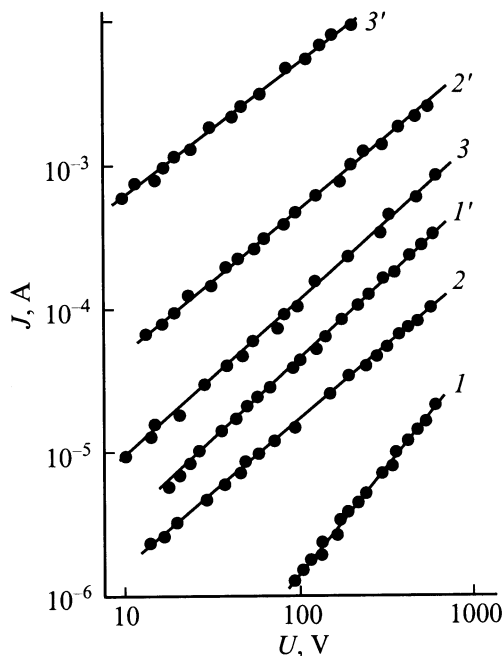


Рис. 2. Зависимость фототока ($I-3$) и темнового тока ($I'-3'$) от приложенного электрического напряжения в образцах № 2 (I, I'), 3 ($2, 2'$) и 4 ($3, 3'$). Длина волны возбуждающего света $\lambda = 633 \text{ nm}$, $T = 293 \text{ K}$.

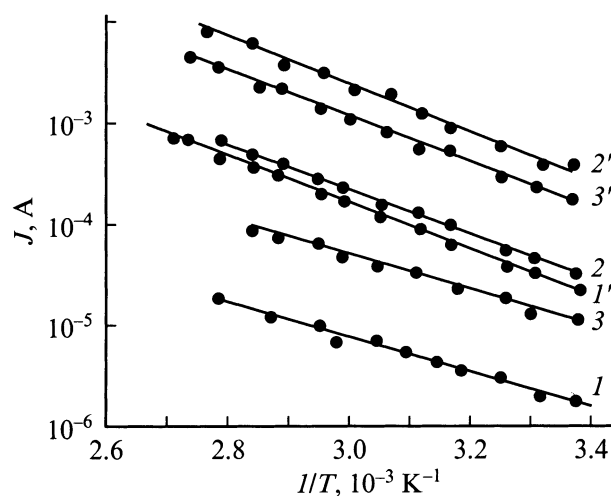


Рис. 3. Температурные зависимости фототока ($I-3$) и темнового тока ($I'-3'$) для образцов № 2 (I, I'), 3 ($2, 2'$) и 4 ($3, 3'$). Длина волны возбуждающего света $\lambda = 633 \text{ nm}$, $U = 110 \text{ V}$.

результаты позволяют аппроксимировать зависимости i_t от U следующей функцией:

$$i_t \sim U^{m'} \quad (2)$$

На рис. 3 представлены графики зависимостей $\lg(i_t)$ от $1/T$, измеренных на образцах № 2–4. Графики можно интерполировать прямыми линиями, из тангенсов угла наклона которых можно определить энергию активации W_{at} темнового тока. Сама зависимость аналитически

может быть выражена следующим образом

$$i_t \sim \exp(-W_{at}/kT) \quad (3)$$

На рис. 4 представлены графики зависимостей W_{at} от постоянного электрического напряжения U для образцов № 2 (I'), 3 ($2'$) и 4 ($3'$). Из рисунка видно, что W_{at} слабо зависит от U и имеет наибольшее значение $0.52 \pm 0.005 \text{ eV}$ для образца № 2.

Если образцы № 2–4 с приложенным электрическим напряжением облучать видимым светом, то протекающий через образец электрический ток увеличивается, а после прекращения облучения — уменьшается. Это увеличение и релаксация тока (кинетика фототока i_{ph}) представляют собой достаточно длительные процессы. Времена нарастания и релаксации фототока отличаются между собой и различны для разных образцов: меньше для образца № 2 и больше для образцов № 3, 4. Отметим, что после выключения света величина тока

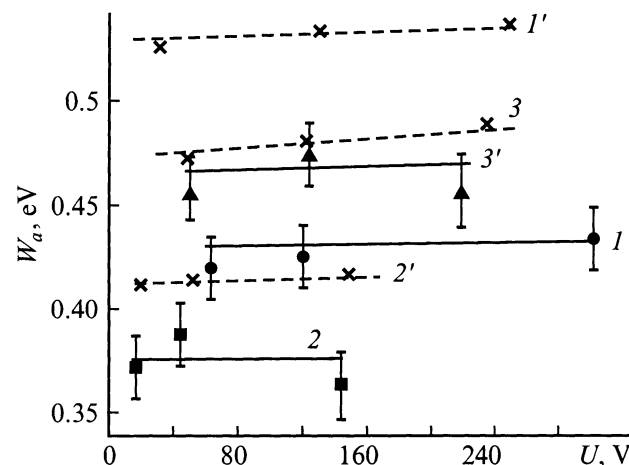


Рис. 4. Зависимости энергии активации фото- ($I-3$) и электропроводимости ($I'-3'$) от приложенного электрического напряжения в образцах $\text{Ca}_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (I, I'), $(\text{Cd/Ca})_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($2, 2'$), $\text{Ca}_3\text{Mn}_2^{3+}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Na}^+$ ($3, 3'$).

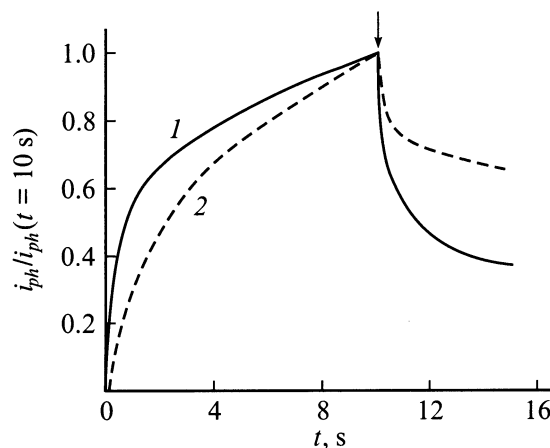


Рис. 5. Кинетика фототока в образцах № 2 (I) и 3 (2).

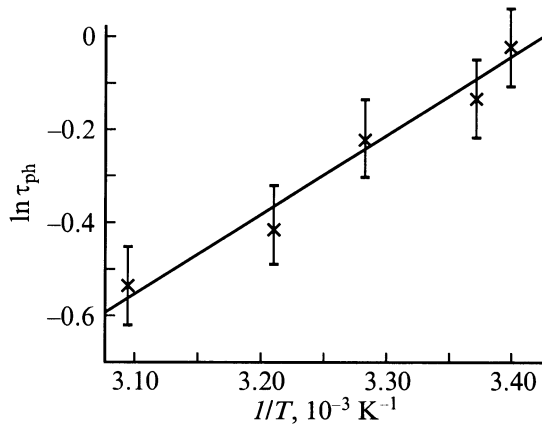


Рис. 6. Зависимость постоянной времени нарастания фототока от температуры в образце № 2 ($\text{Ca}_3\text{Mn}_2^+\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

более медленно восстанавливается у образцов № 3, 4. На рис. 5 представлены нормированные графики зависимости i_{ph} от времени t после включения света для образцов № 2 (2), № 3 (2). Вертикальной стрелкой отмечен момент выключения света. Кинетика фототока в исследованных образцах не зависит от постоянного электрического напряжения U , интенсивности и длины волны видимого света, но чувствительна к температуре. На рис. 6 в координатах Аррениуса представлен график температурной зависимости постоянной времени τ_{ph} нарастания фототока в образце № 2, измеренной по тангенсу угла наклона начального линейного участка графика зависимости i_{ph} от t (кривая 1 на рис. 5). Видно, что τ_{ph} уменьшается с ростом температуры. По результатам этих измерений было рассчитано значение энергии активации нарастания фототока $W_\tau = 0.13 \pm 0.03$ eV. Зависимость времени нарастания фототока от температуры может быть представлена в следующем виде:

$$\tau_{ph} \sim \exp(W_\tau/kT). \quad (4)$$

При облучении исследуемых образцов светом с $\lambda < 450$ nm фототок зарегистрировать не удалось. В видимом диапазоне света при постоянных U и t величина i_{ph} прямо пропорционально интенсивности света I , не зависит от дополнительной подсветки светом $\lambda < 450$ или с $\lambda > 1000$ nm, от угла поляризации падающего света и от направления приложенного электрического поля относительно кристаллографических осей на поверхности образца. Однако величина фототока существенно зависит от постоянного электрического напряжения U и температуры.

На рис. 2 в двойных логарифмических координатах представлены зависимости i_{ph} от U , измеренные при температуре $T = 300$ K, спустя время $t = 10$ s после начала облучения светом лазера с $\lambda = 633$ nm, в образцах № 2 (1), 3 (2) и 4 (3). Эти графики могут быть интерполированы прямыми линиями с тангенсами углов наклона (m) для образцов № 2, 3 и 4, равными 1.45, 1.1,

1.0 соответственно (с точностью 5%). Зависимости i_{ph} от U описываются выражением, подобным (2),

$$i_{ph} \sim U^m. \quad (5)$$

Для образцов № 3 и 4 значения m и m' близки между собой и не отличаются заметно от единицы, а для образца № 2 эти значения существенно различаются. Кроме того, обращает на себя внимание различие отношений i_{ph}/i_t , которые для образцов № 2, 3 и 4 равны соответственно $(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$, $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$, $(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$.

На рис. 3 приведены графики зависимостей $\lg(i_{ph})$ от $1/T$ для образцов № 2–4. Эти графики можно интерполировать прямыми линиями, из тангенсов углов наклона которых определяется энергия активации W_{aph} фототока. Зависимость может быть представлена аналогично (3)

$$i_{ph} \sim \exp(-W_{aph}/kT). \quad (6)$$

На рис. 4 изображены графики зависимостей W_{aph} от U для образцов № 2 (1), 3 (2) и 4 (3). Из рисунка видно, что W_{aph} не зависит от постоянного электрического напряжения U , имеет меньшее значение, чем энергия активации темнового тока, и для указанных образцов составляет соответственно 0.41 ± 0.01 , 0.38 ± 0.01 и 0.47 ± 0.01 eV.

3. Обсуждение результатов

Поскольку в образце № 1 для указанных выше условий экспериментов не наблюдались электро- и фотопроводимость, но они есть в образцах № 2–4, можно сделать вывод о том, что обсуждаемые эффекты связаны с появлением в этих образцах упорядоченной структуры ионов Mn^{3+} . Перекрывание внешних электронных оболочек этих ионов определяет возможность переходов подвижных носителей зарядов.

В общем случае могут быть использованы следующие выражения для темнового тока и фототока [9]:

$$i_t \sim qn_t\mu_tE, \quad (7)$$

$$i_{ph} \sim qn_{ph}\mu_{ph}E, \quad (8)$$

где q — заряд электрона, n_t и μ_t — соответственно концентрация и подвижность равновесных носителей заряда, n_{ph} и μ_{ph} — соответственно концентрация и подвижность неравновесных носителей заряда, E — напряженность электрического поля. Концентрация носителей тока и их транспорт определяются как возможностью выхода из центров фотогенерации, так и возможностью переходов между соседними узлами кристаллической решетки.

Для установления типа фотопроводимости (собственная или примесная) в видимой области спектра были проведены дополнительные исследования влияния температуры на длинноволновый край поглощения исследуемых образцов. Например, на рис. 7 представлены спектры коэффициента поглощения (K) образца № 2,

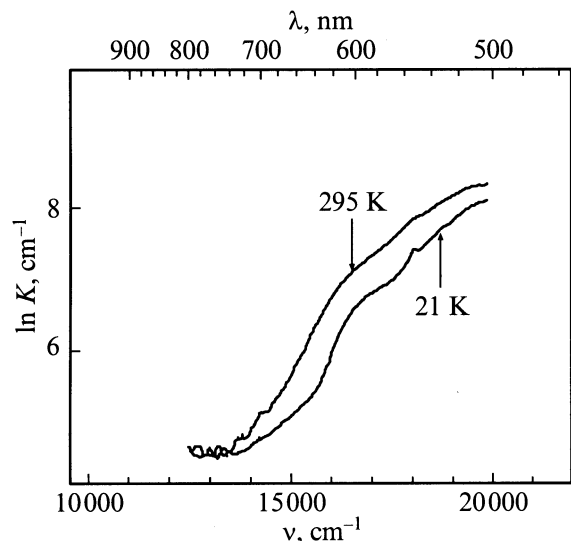


Рис. 7. Спектры оптического поглощения образца № 2 ($\text{Ca}_3\text{Mn}_2^+\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) для различных температур.

измеренные при разных температурах. С увеличением температуры энергия края поглощения не изменяется, а абсолютные значения коэффициента поглощения увеличиваются. Из литературы известно, что сильный рост поглощения в концентрированных МГГ, начиная примерно с 2 eV, скорее всего, связан с переходом ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} [10–12]. Максимум этого поглощения находится вблизи 500 nm. Также известно, что вблизи длины волны света 520 nm находится и максимум поглощения ионов Mn^{4+} [13–16], связанного с переходом между состояниями 4A_2 и 4T_2 . Но в концентрированных гранатах концентрация ионов Mn^{4+} мала и их вклад в поглощение несуществен. Поэтому можно считать, что в видимой области спектра фотопроводимость определяется возбуждением именно ионов Mn^{3+} .

Таким образом, в исследованных кристаллах оптические, электро- и фотофизические свойства в видимом диапазоне света определяются наличием и особенностями расположения в кристаллической структуре ионов марганца. Результаты работы свидетельствуют о том, что исследованные МГГ можно отнести к неоднородным полупроводникам [17] и рассматривать их фотофизические свойства как определяющиеся неоднородностями кристаллических подрешеток. Подтверждением справедливости этого подхода служит тот экспериментальный факт, что при переходе от образца № 2 к образцам № 3 и 4 замедляется кинетика нарастания фотопроводимости, а кинетика релаксации фототока после окончания воздействия облучения становится более медленной, появляется остаточная проводимость (рис. 5). Это означает, что носители заряда могут разделяться электрическими полями неоднородностей, а транспорт носителей контролируется процессами перезарядки. В области температур $T > 250$ К эти процессы имеют активационный характер.

Поскольку величины темновых токов и фототоков не зависят от направления приложенного электрического поля относительно кристаллографических осей образцов и поляризации света, можно считать, что дрейф носителей заряда происходит посредством перезарядки на мелкие уровни прилипания. Энергия активации выхода носителей с этих уровней близка к $W_r = 0.13 \pm 0.03$ eV. В области низких температур более эффективными являются не процессы переноса носителей заряда на большие расстояния и их дрейф, а захват на глубокие ловушки. Эти ловушки находятся в пространственных областях вблизи электрических неоднородностей. Последнее предположение основано и на том, что именно при низких температурах наблюдаются эффекты фотоиндуцированного линейного двулучепреломления [1] и фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения [3] МГГ.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов и их анализа можно сделать следующие выводы.

1) В МГГ электро- и фотопроводимость в видимой области света определяются концентрацией и положением ионов Mn^{3+} в кристаллической решетке. Внутренний фотоэффект связан с возбуждением именно этих ионов.

2) Особенность фотогенерации и транспорта носителей заряда состоит в том, что эти процессы контролируются электрическими неоднородностями кристаллической структуры МГГ.

3) При низких температурах в области неоднородности наряду с ионами Mn^{3+} есть и ион Mn^{4+} , образовавшийся в результате захвата электрона акцептором. Электрическая перезарядка ионов марганца может происходить как при увеличении температуры, так и под воздействием света. При увеличении температуры захваченная в области неоднородности дырка может покинуть эту область, а занявший ее место валентный электрон в результате взаимодействия с фононами может участвовать в проводимости.

4) Дрейф неравновесных носителей контролируется мелкими уровнями прилипания с энергией W_r и областями неоднородностей с энергией W_{aph} . Концентрация неоднородностей и изменения потенциала носителей заряда вблизи неоднородностей зависят от химического состава образцов и от типа кристаллической решетки, что проявляется в различии электрофизических характеристик разных образцов МГГ.

Список литературы

- [1] С.Л. Гнатченко, В.В. Еременко, С.В. Софронеев, Н.Ф. Харченко. Письма в ЖЭТФ **38**, 4, 198 (1983).
- [2] V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, V.V. Shapiro, M. Fally, R.A. Rupp. ФНТ **27**, 1, 30 (2001).
- [3] Н.Ф. Харченко, В.А. Бедарев. ФНТ **19**, 52 (1993).
- [4] В.А. Бедарев, В.И. Гапон, С.Л. Гнатченко. ФНТ **25**, 1, 38 (1999).

- [5] V.A. Bedarev, S.L. Gnatchenko, R.A. Rupp, B. Sugg. ФНТ **24**, 3, 281 (1998).
- [6] V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, V.V. Shapiro. Phys. Rev. **B61**, 16, 10670 (2000).
- [7] B. Sugg, S.L. Gnatchenko, R.A. Rupp. J. Opt. Soc. Am. **13**, 11, 2662 (1996).
- [8] S.L. Gnatchenko, V.A. Bedarev, V.V. Eremenko, et al. OSA TOPS **27**, 123 (1999).
- [9] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963).
- [10] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976).
- [11] S. Kuck, S. Hurling, K. Peterman, G. Huber. Phys. Rev. **B57**, 4, 2203 (1998).
- [12] M.A. Noginov, G.B. Loutts, M. Warren. J. Opt. Soc. Am. **B16**, 3, 475 (1999).
- [13] А.Е. Носенко, А.П. Абрамов, Л.В. Костык, А.И. Билый, В.В. Кравчишин. Оптика и спектроскопия **61**, 5, 1037 (1986).
- [14] L.A. Riseberg, M.J. Weber. Solid Stat. Commun. **9**, 11, 791 (1971).
- [15] A. Brenier, A. Suchocki, C. Pedrini, G. Boulon, C. Madej. Phys. Rev. **B46**, 6, 3219 (1992).
- [16] M.A. Noginov, G.B. Loutts. J. Opt. Soc. Am. **B16**, 1, 3 (1999).
- [17] М.К. Шейкман, А.Я. Шик. Физика и техника полупроводников **10**, 2, 209 (1976).