

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БЕСЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ CuFeS_2 И CuFeTe_2 : ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

В. В. Попов, П. П. Константинов, Ю. В. Рудь*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 20 октября 2010 г.

Измерены зависимости сопротивления ρ и коэффициента Холла R от температуры ($T = 1.7\text{--}310$ К) и магнитного поля (до $H = 28$ кЭ) в образцах бесщелевого магнитного полупроводника CuFeS_2 при воздействии гидростатического сжатия и при различных режимах термообработки. При низких температурах наблюдались аномалии кинетических эффектов, связанные с наличием ферромагнитных кластеров, — магнитосопротивление при $T = 4.2$ К и $T = 20.4$ К приобретало гистерезисный характер, а термоэдс α меняла знак при $T < 15$ К. Зависимость концентрации электронов проводимости n от температуры в CuFeS_2 имела степенной вид в интервале температур $T = 14\text{--}300$ К, характерный для собственной проводимости в бесщелевых полупроводниках. В CuFeS_2 выполняется закон $n(T) \propto T^{1.2}$, а в изоэлектронном соединении $\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ — $n(T) \propto T^{1.93}$. Обнаружено, что термообработка влияет на собственную проводимость CuFeS_2 так же, как и воздействие гидростатического сжатия — концентрация носителей изменяется, однако степенной вид зависимостей $n(T)$ и $\rho(T)$ сохраняется.

1. ВВЕДЕНИЕ

Халькопирит CuFeS_2 , от которого произошло название типа кристаллической структуры семейства тройных соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}(\text{B}^{\text{VIII}})\text{C}_2^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$, давно известен как минерал, однако его уникальные электронные и кристаллические свойства продолжают привлекать к себе внимание исследователей. Соединения типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ (I — Cu, Ag; III — In, Al, Ga; VI — S, Se, Te) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.8\text{--}3.5$ эВ [1]. Замена элементов B^{III} трехвалентными магнитными атомами Fe (B^{VIII}) приводит к радикальному изменению зонной структуры — в фундаментальной широкой запрещенной зоне возникают дополнительные зоны проводимости, образованные d -орбиталями железа, гибридами с sp -орбиталями серы. Образование d -зоны удалось экспериментально проследить при легировании железом широкозонного соединения CuAlS_2 . С увеличением содержания Fe в твердом растворе $\text{CuFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{S}_2$ при $x \geq 0.16$ активационный характер температурной зависимости проводимости меняется на степенной и одновремен-

но скачком возрастает ее величина, а магнитный момент примесного атома железа в результате частичной делокализации d -орбитали уменьшается с $\mu = 5\mu_B$ до $\mu \sim 4\mu_B$ [2]. При исследованиях зонной структуры халькопирита оптическими методами было обнаружено, что наряду с фундаментальным краем поглощения, соответствующим «широкой» запрещенной зоне ($E_g \sim 3.2$ эВ), которая характерна для соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, в спектрах CuFeS_2 наблюдаются максимумы поглощения и фотопроводимость при гораздо меньших энергиях (порядка 0.5–1 эВ и порядка 2 эВ), что также объясняется образованием d -зон проводимости железа вблизи потолка валентной зоны [3, 4]. На основе экспериментальных результатов и расчетов энергетической структуры халькопирита [5] был сделан вывод о малом энергетическом зазоре между валентной зоной и ближайшей незаполненной зоной проводимости d -типа. Точную величину узкой запрещенной зоны в полупроводниках можно определить из температурного хода концентрации носителей заряда при низких температурах. Такие измерения были проведены для CuFeS_2 [6, 7] и CuFeTe_2 [8] и показали, что зависимости коэффициента Холла R и удельно-

*E-mail: 13745pop@mail.ru

го сопротивления ρ от температуры в этих соединениях имеют степенной, а не экспоненциальный характер, т. е. эти соединения являются бесщелевыми полупроводниками. В работе [9] проведен теоретико-групповой анализ зонной структуры CuFeS_2 , показавший возможность реализации фундаментального бесщелевого состояния в точке симметрии P зоны Бриллюэна.

При исследовании электрических свойств природных монокристаллов и синтетических легированных поликристаллов CuFeS_2 было обнаружено, что все они могут иметь как электронный, так и дырочный тип проводимости, а концентрация носителей заряда при комнатной температуре может меняться в широких пределах [3, 10, 11]. При синтезе поликристаллов с высокой степенью чистоты наблюдаются включения других фаз, содержание которых определяется условиями синтеза и термообработки [12] и которые также могут оказывать воздействие как на электрические, так и на магнитные свойства кристаллов CuFeS_2 .

Целью настоящей работы является исследование воздействия внешних факторов — магнитного поля и давления, — а также влияния термообработки образцов, приводящей к изменению дефектности кристалла, на кинетические явления и бесщелевое состояние в CuFeS_2 . Проведен сравнительный анализ кинетических явлений в CuFeS_2 и CuFeTe_2 и в классических бесщелевых полупроводниках (БП), который подтверждает вывод о бесщелевом характере зонной структуры соединений, исследованных в настоящей работе.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения коэффициента удельного сопротивления проводились четырехзондовым методом на постоянном токе, а коэффициента Холла R — как на постоянном (при $T < 77$ К), так и на переменном (при $T > 77$ К в CuFeS_2) токе. Высокая концентрация носителей, особенно при повышении температуры, приводит к малым величинам измеряемого холловского напряжения. Для снижения погрешности в определении концентрации электронов $n = 1/eR$ при измерении коэффициента Холла на постоянном токе применялась следующая методика:

— каждое экспериментальное значение коэффициента Холла рассчитывалось из линейной зависимости холловского напряжения от магнитного поля в интервале магнитных полей $H = -28 \dots + 28$ кЭ;

— измерения проводились в изотермических условиях — образец погружался в сжиженные

газы: азот (63–77 К), водород (14–20 К) и гелий (1.8–4.2 К). Температура в пределах этих интервалов менялась путем откачки паров соответствующих газов.

Измерение $R(T)$ на переменном токе проводилось двухчастотным методом с использованием автоматического компенсационного способа измерения ЭДС Холла, позволяющим надежно выделять полезный сигнал и достигающим чувствительности $5 \cdot 10^{-10}$ В [13].

Коэффициент термоэдс измерялся методом стационарного теплового потока.

3. БЕСЩЕЛЕВОЕ СОСТОЯНИЕ В CuFeS_2

Основная фаза CuFeS_2 (α -фаза или структура типа халькопирита) представляет собой структуру типа сфалерита с низким тетрагональным искажением ($a = 5.28 \text{ \AA}$; $c = 10.43 \text{ \AA}$). Каждый атом катиона — железа или меди — тетраэдрически окружен четырьмя анионами S, а каждый атом серы — двумя атомами Cu и двумя Fe. Слои катионов, состоящие из чередующихся атомов Fe и Cu, разделены слоями атомов S. В металлическом слое атомы Fe упорядочены ферромагнитно (ФМ), но соседние металлические слои имеют противоположно направленные спины, так что в целом кристалл является антиферромагнетиком (АФМ) с температурой Нееля $T_N = 823$ К [11, 14, 15]. Кроме основной α -фазы кристаллический халькопирит может содержать включения других фаз. При нарушениях стехиометрии в процессе роста, а также при нагреве кристалла в CuFeS_2 наблюдается образование кубической β -фазы ($a = 5.264 \text{ \AA}$), идентичной по своему атомному составу α -фазе, но с неупорядоченным чередованием атомов Fe и Cu в катионном слое [15, 16]. Наряду с этими фазами в халькопирите находят фазу пирита (FeS_2), а при низких температурах ($T < 45$ К) в работе [14] обнаружены следы неопознанной кубической фазы ($a = 7.99 \text{ \AA}$). Наиболее крупные монокристаллы халькопирита, использовавшиеся в ранних исследованиях их свойств, имели природное происхождение и поэтому в них могли содержаться неконтролируемые примеси. Синтезированные из исходных компонент чистые образцы (содержание основного вещества около 99.999 вес. %), как правило, получают поликристаллическими, поскольку технология получения таких монокристаллов еще не разработана.

Исследованные образцы CuFeS_2 вырезались из поликристаллического слитка, выращенного мето-

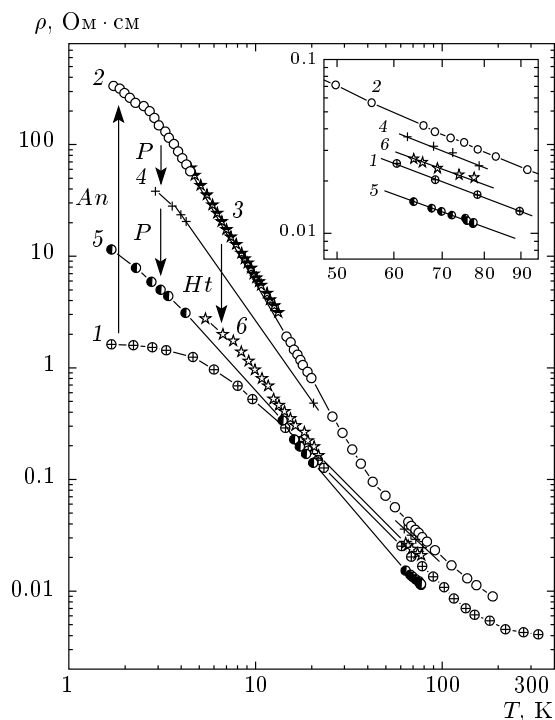


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов CuFeS_2 : 1 — после синтеза и высокотемпературного отжига; 2, 3 — образцы после НДО (стрелка *An* — изменение ρ при НДО); 4, 5 — при воздействии давления: 4 — 3.3 кбар; 5 — 10.1 кбар (стрелки *P* — изменение ρ при увеличении давления); 3, 6 — термическая обработка образца (звездочки, стрелка *Ht*): 3 — образец после НДО, 6 — этот же образец после нагрева до $T \sim 270^\circ\text{C}$ и закалки. Вставка — кривые $\rho(T)$ в интервале $T = 48\text{--}95\text{ K}$

дом Чохральского по методике, приведенной в работе [3]. Сразу после завершения синтеза слиток подвергался высокотемпературному отжигу и последующему медленному охлаждению в вакууме. Несколько образцов, вырезанных из разных частей слитка, имели идентичные электрические свойства, что свидетельствует о достаточной локальной однородности выращенного слитка CuFeS_2 . Результаты рентгенофазового анализа показали, что исследуемые образцы имеют решетку халькопирита (α -фаза) со следами рефлексов от решетки сфалерита (β -фаза).

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления образцов CuFeS_2 . Кривая 1 была измерена через две недели после синтеза слитка и его высокотемпературного отжига (далее в тексте номера образцов будут соответствовать но-

мерам кривых на рис. 1), а кривая 2 принадлежит тому же образцу, но в последующем прошедшему низкотемпературный длительный отжиг (НДО) — выдержку при комнатной температуре больше года (переход с одной зависимости на другую обозначен на рис. 1 стрелкой «An»). Кривая 3 измерена на другом образце, аналогичном образцу № 2. Кривые 4 и 5 соответствуют измерениям на образце № 2 при воздействии на него гидростатического сжатия $P = 3.3$ кбар (4) и $P = 10.1$ кбар (5). Кривые 3 и 6 — зависимости $\rho(T)$ соответственно до и после кратковременного нагрева образца № 3 до температуры $T = 270^\circ\text{C}$.

Видно, что в широком интервале температур все зависимости имеют степенной характер $\rho(T) \propto T^{-m}$. Учитывая, что холловская подвижность носителей заряда μ в CuFeS_2 слабо зависит от температуры [6], изменение удельного сопротивления $\rho(T) = 1/e n \mu$ по степенному закону в основном связано с изменением концентрации носителей (кроме кривой 2, где излом при $T \sim 50\text{ K}$ обусловлен изменением механизма рассеяния носителей заряда при понижении температуры). При самых низких температурах заметна тенденция кривых $\rho(T)$ к насыщению. В свеже синтезированном образце № 1 участок насыщения наблюдается в явном виде при $T < 14\text{ K}$, а в остальных образцах видно только начало перехода к насыщению — при $T < 4\text{ K}$ наклон зависимости $\rho(T)$ начинает уменьшаться с понижением температуры. В бесщелевых полупроводниках концентрация примесных носителей заряда n_{imp} постоянна, так как примесные уровни попадают в сплошной энергетический спектр зоны проводимости и полностью ионизированы, поэтому насыщение $\rho(T)$ может быть приписано наличию примесных и дефектных донорных центров. Видно, что НДО уменьшает концентрацию донорных центров, определяемых по участку насыщения, однако во всех образцах n_{imp} вносит существенный вклад в проводимость только при самых низких температурах, а изменение $\rho(T)$ на несколько порядков при повышении температуры связано с увеличением концентрации собственных носителей тока.

Из рис. 1 следует, что на собственную концентрацию носителей, определяющую температурный ход $\rho(T)$ в широком интервале температур, влияют как НДО, так и воздействие давления. При приложении гидростатического сжатия удельное сопротивление образца, прошедшего НДО, понижается (стрелки *P*), при этом сохраняется степенная зависимость $\rho(T)$. После снятия с образца давления снова восстанавливается зависимость 2 на рис. 1. Действие

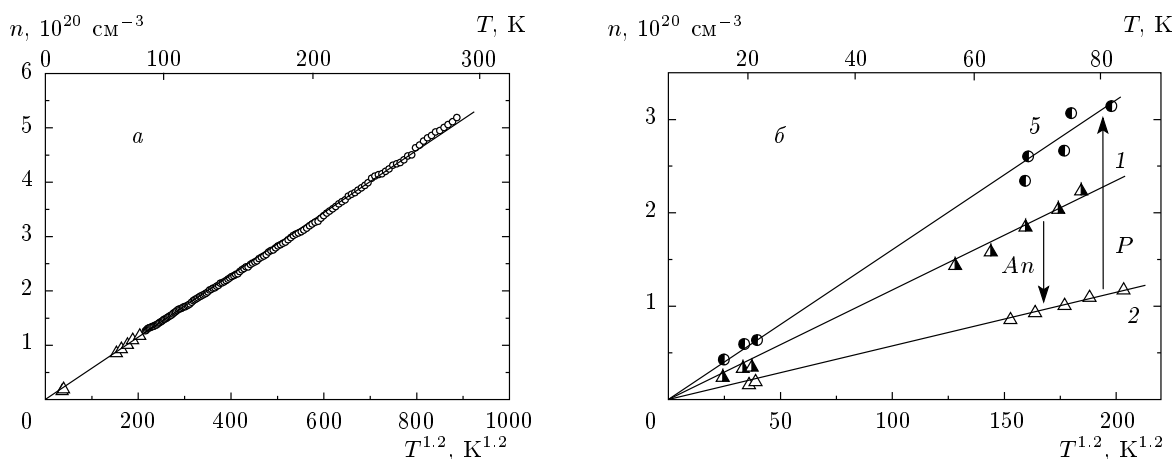


Рис. 2. Зависимости концентрации электронов от температуры в CuFeS_2 : *а*) образец № 2 (после НДО). Треугольники — результаты измерений $R(T)$ на постоянном токе, кружки — на переменном. *б*) 1 — образец № 1 (после синтеза), 2 — образец № 2 (после НДО), 5 — образец № 5 (образец № 2 при воздействии гидростатического сжатия $P = 10.1$ кбар). Изменения, показанные стрелками, соответствуют рис. 1

НДО приводит к росту сопротивления с сохранением при $T > 50$ К степенного вида зависимости $\rho(T)$, т. е. к такому же результату, как и снятие давления. Этот эффект связан, по-видимому, с уменьшением внутренних напряжений кристаллической решетки халькопирита в процессе НДО вследствие повышения фазовой однородности образца. Как следует из результатов рентгенофазового анализа, а также из исследования магнитных свойств [17], после синтеза кристалла в основной α -фазе халькопирита имеются включения катионно-разупорядоченной β -фазы. Известно, что высокотемпературный синтез CuFeS_2 приводит к образованию кристаллов со структурой сфалерита — кубической β -фазы. Такие кристаллы можно получить, если закалить синтезированный материал. Для получения тетрагональной α -фазы образцы подвергают длительному (до нескольких дней) высокотемпературному отжигу [14]. Наличие малых включений кубической β -фазы, еще оставшихся после такого отжига, может приводить к возникновению напряжений в основной α -фазе халькопирита из-за разности параметров их кристаллических решеток. В процессе дальнейшего НДО остаточная β -фаза трансформируется в катионно-упорядоченную α -фазу, что и приводит к снятию внутрикристаллических напряжений.

К состоянию частичного разупорядочения кристаллической структуры и увеличению концентрации включений β -фазы можно вернуться путем нагрева совершенного образца (прошедшего НДО) и его последующей закалки. Полный переход α -фазы в

β -фазу происходит при нагреве до температуры выше 557°C [16]. На рис. 1 кривая 6 представляет зависимость $\rho(T)$ для образца № 3 после кратковременного нагрева до $T \sim 270^\circ\text{C}$ и быстрого охлаждения (закалки). Видно совпадение влияния такой термообработки (стрелка « Ht », рис. 1) с воздействием давления (стрелки « P »). Разница заключается в том, что после снятия давления сопротивление образца сразу же возвращается к исходной величине, т. е. процесс сжатия кристаллической решетки происходит упруго, а после кратковременного нагрева образец остается в новом, частично разупорядоченном состоянии надолго. Для возвращения к исходному состоянию такому образцу необходим НДО.

Полученные результаты показывают, что электрические свойства кристаллов халькопирита сильно зависят от гидростатического давления и дефектности структуры кристаллической решетки, однако во всех экспериментальных условиях изменение собственной концентрации электронов $n(T) \propto \rho^{-1}(T)$ на несколько порядков при изменении температуры происходит по степенному закону. Аналогичное поведение имеют классические БП, такие как $\alpha\text{-Sn}$, HgTe , HgSe [18]. Собственная концентрация электронов n (и дырок p , $p = n$) в этих полупроводниках имеет вид

$$n = BT^k, \tag{1}$$

где показатель степени $k = 1.5$, а величина B зависит от эффективной массы носителей заряда ($B \sim m^{3/2}$). Для случая, когда подвижность электронов значительно больше дырочной, эксперимен-

тальную величину концентрации электронов можно определить по однозонной модели из измерения эффекта Холла R . На рис. 2а показана полученная таким образом концентрация электронов в зависимости от $T^{1.2}$ для прошедшего НДО образца № 2 CuFeS_2 при атмосферном давлении. В области низких температур ($T = 14\text{--}77\text{ K}$) измерения коэффициента Холла проводились на постоянном токе, а выше ($T = 77\text{--}200\text{ K}$) — на переменном. На рис. 2б, кроме низкотемпературного участка для образца № 2, приведены данные для образцов № 1 и № 5 (т. е. образца № 2 при воздействии на него гидростатического сжатия $P = 10.1$ кбар). Видно, что все измеренные зависимости описываются законом (1) с показателем степени $k = 1.2$, причем собственная концентрация носителей стремится к нулю при $T = 0$ (линии на рис. 2). Небольшое отличие экспериментального показателя степени для CuFeS_2 от величины $k = 1.5$, характерной для БП, может быть связано с особенностями структуры зоны проводимости CuFeS_2 , сформированной с участием d -орбиталей. Изменение наклона прямых $n(T^{1.2})$ при воздействии давления $P = 10.1$ кбар указывает на изменение параметра B в формуле (1), т. е. эффективная масса электронов в CuFeS_2 увеличивается с ростом давления — $dm_n/dP > 0$. В бесщелевом полупроводнике HgTe эффективная масса также зависит от давления, однако в отличие от CuFeS_2 , в HgTe $dm_n/dP < 0$, что связано с инверсной зонной структурой БП [19].

Для параболической зоны проводимости концентрация электронов в полупроводниках имеет вид [20]

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n kT)^{3/2} F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

где

$$F_j(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^j dx}{1 + e^{x-\eta}}$$

— интеграл Ферми, $x = \varepsilon/kT$, $\eta = \mu/kT$, ε — энергия, μ — уровень Ферми. Степенная зависимость концентрации носителей заряда от температуры вида (1) соответствует значению приведенного уровня Ферми $\eta = \text{const}$. В этом случае величина диффузионной термоэдс α при неизменном механизме рассеяния не должна зависеть от температуры:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} - \eta \right], \quad (3)$$

где r — параметр рассеяния (длина свободного пробега носителей заряда $l = \varepsilon^r$), знак термоэдс зависит от типа проводимости. Действительно, термоэдс в

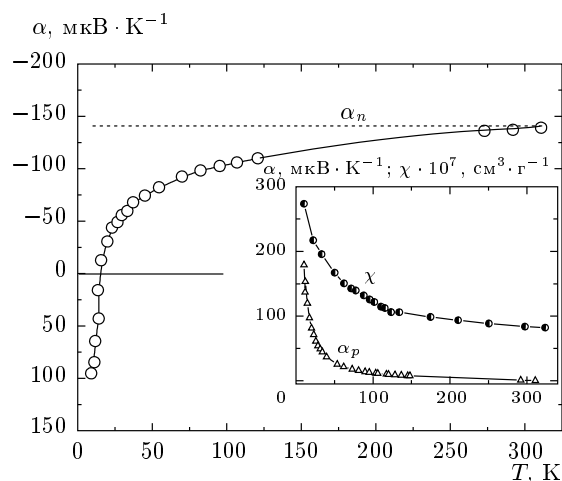


Рис. 3. Зависимость термоэдс в CuFeS_2 (образец № 6) от температуры. Пунктир — электронная диффузионная составляющая термоэдс α_n . Вставка — температурные зависимости положительной составляющей термоэдс α_p ($\alpha_p = \alpha - \alpha_n$) и магнитной восприимчивости χ

бесщелевом полупроводнике HgTe постоянна в широком интервале температур [21].

На рис. 3 представлена экспериментальная температурная зависимость термоэдс $\rho(T)$ для образца № 6 CuFeS_2 . Видно, что при высоких температурах электронная термоэдс стремится к характерному для бесщелевых полупроводников постоянно значению (пунктирная линия) $\alpha = 140$ мкВ, а с понижением температуры меняет знак. Смена знака $\alpha(T)$ для бесщелевого полупроводника вероятнее всего связана с двухзонным механизмом явлений переноса. В этом случае коэффициенты Холла и термоэдс имеют вид

$$R = \frac{A}{en} \frac{b-1}{b+1}, \quad (4)$$

$$\alpha = -\frac{1}{b+1} (b\alpha_n - \alpha_p). \quad (5)$$

Здесь $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок, A — множитель, зависящий от типа рассеяния носителей заряда и дающий поправку в слабых магнитных полях, α_n и α_p — электронная и дырочная составляющие термоэдс. В собственном бесщелевом полупроводнике концентрации электронов и дырок равны: $n = p$. Монотонные зависимости $n(T) \sim 1/R(T)$ на рис. 2 в широком интервале температур указывают, что $b \gg 1$. Величина α_p в соответствии с выражением (3) больше чем α_n (учитывая, что $\eta_p = -\eta$, из формулы (3) получаем $\alpha_p/\alpha_n \sim 6$),

однако при $b \gg 1$ в области высоких температур термоэдс, согласно формуле (5), имеет электронный характер и $\alpha \approx \alpha_n$. Отсюда из экспериментальной величины не зависящей от температуры электронной составляющей термоэдс $\alpha_n = 140$ мкВ при известном параметре рассеяния r из соотношения (3) можно получить величину η и по формуле (2) оценить эффективную массу электронов проводимости. Из известных механизмов рассеяния максимальная величина $r = 2$ соответствует рассеянию носителей на ионизованных примесях. Используя ее в формуле (3), получаем $\eta = 5.2$ и $m_n \approx 5m_0$, т. е. минимальное оценочное значение эффективной массы электронов в CuFeS_2 больше массы свободного электрона m_0 . Этот результат близок к величине $m_n \approx 4.2m_0$, полученной в работе [3]. Обсуждение температурной зависимости дырочной составляющей термоэдс α_p , которая доминирует при низких температурах и демонстрирует более сложное поведение, приведено в разд. 5.

4. СРАВНЕНИЕ CuFeS_2 И CuFeTe_2

В ряду железосодержащих халькопиритов (CuFeS_2 , CuFeSe_2 и CuFeTe_2) бесщелевое состояние обнаружено также в CuFeTe_2 [8]. Кристаллическая структура CuFeTe_2 отличается от структуры CuFeS_2 слоистым строением — каждый слой формируется из набора трех чередующихся плоскостей $\text{Te}-(\text{Cu,Fe})-\text{Te}$ [22]. Такая структура соответствует дефектной структуре типа Cu_2Sb , в которой катионные плоскости между слоями вакантны [23]. Расстояние между соседними плоскостями теллура достаточно большое (примерно 3.9 \AA), что приводит к легкому расщеплению монокристалла на тонкие пленки. На практике однофазные монокристаллы получаются только при отклонении от стехиометрии в сторону избытка металлов. При этом избыточные атомы металлов занимают места в слоях Te . В настоящей работе изучался состав, соответствующий формуле $\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ (CFT), которая приводит к получению однофазных монокристаллов высокого качества [22, 23]. Измерения магнитной восприимчивости вибрационным методом не обнаружили магнитного упорядочения в CuFeTe_2 в интервале температур 10–200 К [8]. В работе [23] на кривой $\chi(T)$, измеренной в кристаллах CFT с помощью СКВИД-магнитометра, в области температур 60–80 К наблюдались максимумы, которые указывали на переход к спин-стеклольному состоянию. Зависимости кинетических коэффици-

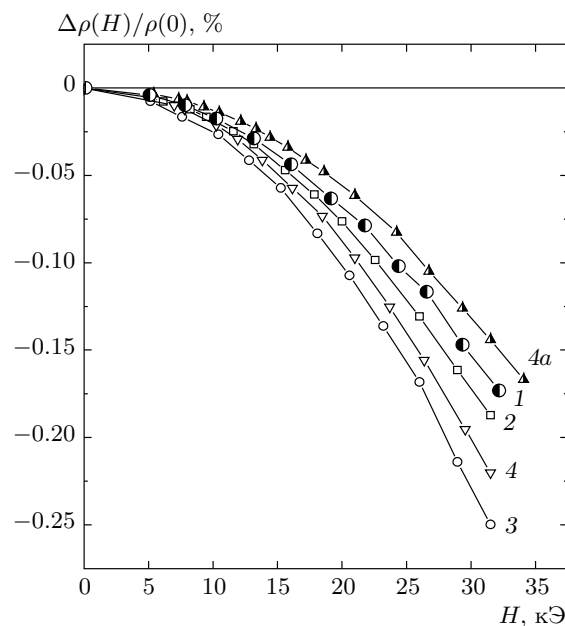


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления от магнитного поля в образцах CuFeS_2 (кривая 1 — образец № 1, $T = 77$ К) и $\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ (CFT) (кривые 2–4) при различных температурах: 2 — 77 К; 3 — 4.2 К; 4, 4a — 1.7 К. Кривая 4a соответствует перпендикулярной взаимной ориентации оси c монокристаллического CFT и магнитного поля, остальные — параллельной

ентов — удельного сопротивления и коэффициента Холла от температуры в CuFeTe_2 , так же как и в CuFeS_2 , имеют степенной характер [8]. На рис. 4 показано магнитосопротивление (МС) $\Delta\rho(H)/\rho(0) = \{\rho(H) - \rho(H = 0)\}/\rho(H = 0)$ в CFT и в CuFeS_2 при различных температурах. Как видно на рис. 4, магнитосопротивление в магнитно-неупорядоченном CFT вплоть до $T = 1.7$ К практически совпадает с МС в CuFeS_2 , измеренным при температуре $T = 77$ К, и имеет малую величину, характерную для полупроводников с низкой подвижностью. Слоистый характер кристалла CFT проявляется в небольшом различии величин МС при измерениях с разной ориентацией магнитного поля относительно плоскостей монокристалла (кривые 4 и 4a на рис. 4: ток в обоих случаях шел вдоль плоскостей (ab) , ось c направлена перпендикулярно этим плоскостям).

На рис. 5 показано изменение концентрации электронов в CFT, рассчитанной из экспериментальной зависимости коэффициента Холла от температуры по однозонной модели, аналогично данным $n(T)$ для CuFeS_2 на рис. 2. Возможность расщепления

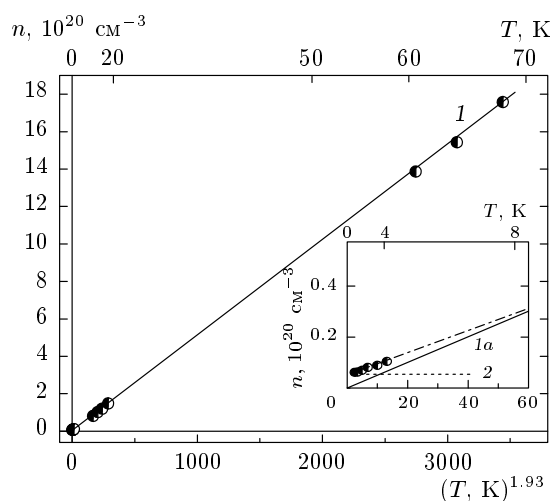


Рис. 5. Зависимость концентрации электронов от температуры (1) в монокристаллическом СФТ. Вставка — низкотемпературная область графика: 1а — экстраполяция высокотемпературной зависимости $n(T)$; 2 — уровень остаточной концентрации электронов при $T \sim 0$

образцов СФТ на тонкие слои позволяла нам измерять холловское напряжение на постоянном токе точнее, чем в CuFeS_2 , причем вплоть до самых низких температур. Видно, что зависимость $n(T)$ подчиняется степенной зависимости (1) с показателем степени $k = 1.93$. Отличие k как от величины $k = 1.5$, характеризующей параболическую зону проводимости, так и от $k = 1.2$ для случая CuFeS_2 , по-видимому, связано с двумерным характером кристаллической решетки, определяющим особенности зонной структуры CuFeTe_2 [24]. При самых низких температурах происходит отклонение от зависимости $n(T) \propto T^{1.93}$ (вставка на рис. 5) с насыщением при $T \rightarrow 0$. Величина концентрации на уровне насыщения $n(T \sim 0) = 5.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ является концентрацией несобственных (примесных или дефектных) носителей заряда n_{imp} (пунктир 2 на вставке рис. 5). Таким образом, несмотря на различия в кристаллической и магнитной структурах, оба соединения — CuFeS_2 и CuFeTe_2 — демонстрируют степенной вид $n(T)$, характерный для бесщелевых полупроводников.

5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В CuFeS_2

Известно, что при низких температурах в CuFeS_2 наблюдается аномальное поведение струк-

турных и магнитных свойств. Так, с понижением температуры наблюдалось возрастание магнитной восприимчивости, а магнитный момент приобретает гистерезисный вид и зависит от магнитной истории образца [17, 25]. Такое поведение можно объяснить наличием в образце системы суперпарамагнитных кластеров [26], которые при понижении температуры ниже температуры блокировки $T_B \sim 35 \text{ К}$ приобретают свойства, характерные для ферромагнитных фрустрированных систем. Причиной возникновения подобной кластерной системы, видимо, является наличие в кристаллической решетке исследуемого CuFeS_2 включений β -фазы, в которой разупорядоченное расположение атомов Fe и Cu приводит к дополнительному ФМ-взаимодействию между ближайшими, случайно расположенными, ионами Fe. Теоретический анализ показывает, что корреляция спинов в ФМ-кластере приводит к когерентному рассеянию носителей заряда, в результате чего интенсивность их рассеяния возрастает [27].

Наличие кластерного ферромагнетизма и связанное с ним изменение механизмов рассеяния носителей заряда при низких температурах может отразиться на параметре b в формуле (5). При его уменьшении возрастает роль положительного вклада в термоэдс (α_p), что, по-видимому, и приводит к смене знака термоэдс с понижением температуры. На вставке к рис. 3 показаны положительная составляющая термоэдс $\alpha_p = \alpha - (\alpha_n = 140 \text{ мкВ/К})$ и магнитная восприимчивость χ , рост которой при низких температурах связан с замораживанием магнитных моментов в кластерной магнитной системе [20]. Наблюдается корреляция этих величин. Образование ФМ-кластеров с понижением температуры может также приводить к появлению дополнительного вклада ферромагнитной составляющей термоэдс α_{FM} , теория которой была разработана для разбавленных магнитных полупроводников и сплавов [28] и наблюдалась экспериментально в ФМ-полупроводнике $\text{Pb}_{0.16}\text{Sn}_{0.72}\text{Mn}_{0.12}\text{Te}$ [29]. Не исключена и возможность проявления в дырочной термоэдс эффекта фононного увлечения, дающего вклад в общую термоэдс при низких температурах в соединениях с большой эффективной массой носителей заряда [30].

Влияние низкотемпературных магнитных аномалий проявляется и в поведении сопротивления. На рис. 1 (кривая 2) видно, что на зависимости $\rho(T)$ для наиболее совершенного образца при $T \approx 50 \text{ К}$ имеется излом, ниже которого $\rho(T) \propto T^{-m}$ меняет показатель степени с $m = 1.5$ на $m = 3$, при этом показатель степени $k = 1.2$ в зависимо-

сти концентрации носителей $n \propto T^k$ во всем измеренном интервале температур постоянен (рис. 2а). Следовательно, при $T \lesssim 50$ К меняются характер рассеяния носителей тока и зависимость подвижности от температуры $\mu(T) = 1/en\rho$. Именно при температуре излома $\rho(T)$ ($T \approx 50$ К) происходит изменение магнитного параметра решетки, которое объясняют АФМ-упорядочением подрешетки атомов меди, имеющей слабый магнитный момент ($\mu_{Cu} \sim 0.05\mu_B$) [14].

Как правило, воздействие магнитного поля уменьшает магнитный беспорядок в системах с неупорядоченными магнитными моментами, что приводит к отрицательному магнитосопротивлению. Действительно, при $T = 77$ К в $CuFeS_2$, где суперпарамагнитные кластеры проявляют парамагнитные свойства выше температуры блокировки, $T > T_B = 35$ К, МС отрицательно (рис. 4, кривая 1). На этом же графике показано МС и для другого бесщелевого соединения $CuFeTe_2$ с избытком катионов (СФТ), в котором при охлаждении сохраняется парамагнитное состояние. Видно, что оба соединения в парамагнитном состоянии имеют одинаковый характер и величину.

Однако с понижением температуры, когда при $T < T_B$ происходит блокировка ФМ-кластеров, в $CuFeS_2$ возникает гистерезисное МС, которое имеет преимущественно положительный характер. Положительная величина МС может быть связана со сложной магнитной структурой $CuFeS_2$, состоящей из системы неупорядоченных ферромагнитных кластеров в сочетании с антиферромагнитной подрешеткой железа (а при $T < 50$ К и меди [14]).

На рис. 6 показаны гистерезисные зависимости магнитосопротивления при низких температурах ($T < T_B$) для образца № 1 $CuFeS_2$ при $T = 20.4$ К и при $T = 4.2$ К. Если охладить образец без приложения магнитного поля, то с увеличением поля до H_A МС изменяется (один раз) по кривой 1 до значения $\Delta\rho(H_A)/\rho(0)$; МС при этом положительно. При уменьшении поля МС в образце возвращается в нуль при $H = 0$ по линейному закону (кривая 2), и при смене полярности магнитного поля заходит в отрицательную область. Затем, перейдя определенную величину магнитного поля (порядка 15 кЭ), МС снова начинает расти. Если после достижения максимального значения (например, при $H_{max} = H_A$) изменять величину магнитного поля в пределах $0 < H < H_{max}$ без изменения его полярности (увеличивая или уменьшая H), то МС будет «ходить» по обратной ветви — линейному участку 3 (характеризующемуся углом наклона β_1) до тех пор, по-

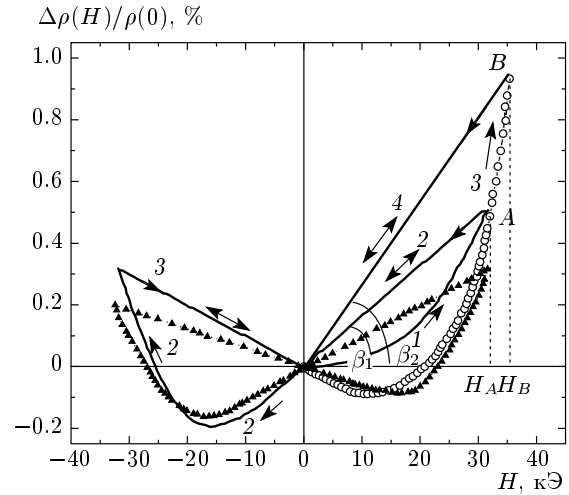


Рис. 6. Магнитосопротивление $CuFeS_2$ (образец № 1) при низких температурах. Сплошные линии и кружки — $T = 20.4$ К, треугольники — $T = 4.2$ К: 1 — первое увеличение поля после охлаждения, 2 — обратный ход после достижения максимального поля H_A ; 3 (линия) — обратный ход при отрицательной полярности магнитного поля; 3 (кружки) — продолжение этой же кривой при увеличении H положительной полярности; 4 — обратный ход после достижения максимального поля H_B

ка магнитное поле не превысит максимальное поле H_A . При его превышении, например до $H_{max} = H_B$, МС растет по кривой 3 до точки B (кружки), а при уменьшении поля — по новой прямолинейной обратной ветви 4 под углом β_2 . Таким образом, наклон обратной ветви зависимости $\Delta\rho(H)/\rho(0)$, или угол β , который после воздействия сильного поля можно определить при малых тестовых величинах H , обладает эффектом памяти максимального значения магнитного поля H_{max} , достигнутого ранее.

Гистерезисный характер МС можно объяснить взаимодействием электронов проводимости с блокированными магнитными моментами ФМ-кластеров M_{clust} . При наличии магнитной анизотропии вектор магнитного момента кластера направлен вдоль оси легкого намагничивания и имеет два положения с минимальной энергией — при углах $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ между ними. В простейшем случае изолированного кластера в немагнитной матрице энергетический барьер E_C между этими состояниями определяется константой анизотропии K и объемом магнитной частицы V : $E_C = KV$ [26]. При высоких температурах ($kT \gg E_C$) M_{clust} осциллирует между двумя положениями с минимальной энергией; при этом МС (при $T > T_B \sim 35$ К) не имеет гистерезисного ви-

да (рис. 4). С понижением температуры ($kT < E_C$) направление \mathbf{M}_{clust} фиксируется вдоль оси легкого намагничивания. Воздействие внешнего магнитного поля может менять направление \mathbf{M}_{clust} на противоположное (в поликристаллическом образце эти процессы наиболее эффективны в тех кристаллитах, в которых ось легкого намагничивания близка к направлению магнитного поля). Выражение для МС в ферромагнитных спин-стекольных и кластерных системах можно представить в следующем виде [31]:

$$\Delta\rho(H)/\rho(0) = \gamma (\sigma^2 + 2\sigma \cdot \chi\mathbf{H} + (\chi H)^2), \quad (6)$$

где σ — гистерезисная намагниченность, усредненная по объему, соответствующему длине свободного пробега носителей заряда, χH — обратимая часть общей намагниченности. Величина и знак коэффициента γ зависят от подвижности носителей заряда и характера взаимодействия между носителями тока и магнитными моментами кластеров.

В подобных системах после перемагничивания с ростом внешнего магнитного поля величины $\mathbf{M}_{clust}(H)$ и, соответственно, $\sigma(H)$ возрастают по основной симметричной кривой гистерезиса, однако если при достижении какого-либо значения магнитного поля $H_{max} < H_S$ (где H_S — поле, обеспечивающее насыщение магнитного момента) уменьшать поле H до нуля или изменять его в пределах $0 < H < H_{max}$ (несимметричный частный цикл), то $\mathbf{M}_{clust}(H)$ и $\sigma(H)$ будут изменяться гораздо слабее, чем в основном цикле, и практически без гистерезиса (гистерезисная петля выражена слабо) [32]. Соответственно, зависимость $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ при понижении внешнего поля согласно формуле (6) будет обратимо уменьшаться по прямой с наклоном $2\sigma\chi H$ — прямая 2 на рис. 6 (при достаточно большой остаточной намагниченности σ , когда величиной $(\chi H)^2$ в формуле (6) можно пренебречь), или по обратимой кривой в соответствии с выражением (6), если значение σ невелико. При дальнейшем увеличении магнитного поля выше H_{max} нелинейное МС (участок AB на рис. 6) будет снова определяться сильно возрастающей по симметричной кривой гистерезиса величиной $\sigma(H)$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что процессы термообработки оказывают влияние на процессы переноса заряда в CuFeS_2 . Такое поведение можно объяснить присутствием в основной, тетрагональной кристаллической α -фазе халькопирита, примеси

кубической β -фазы, отличающейся от α -фазы беспорядочным расположением атомов Fe и Cu в катионных слоях и параметром кристаллической решетки. Тетрагональная α -фаза с упорядоченным расположением атомов Fe и Cu является антиферромагнетиком, поэтому частичное изменение упорядоченного расположения магнитных атомов Fe должно нарушать спиновый баланс и приводить к образованию магнитных кластеров. Исследование магнитных свойств показало наличие кластерного ферромагнетизма в CuFeS_2 при низких температурах [17], который может оказывать влияние и на кинетические эффекты.

Действительно, в CuFeS_2 при температурах ниже $T_B = 35$ К — температуры блокировки ФМ-кластеров — наблюдается гистерезисное поведение магнитосопротивления. С понижением температуры при $T = 15$ К происходит также изменение знака термоэдс с электронного на дырочный. Температурная зависимость дырочной составляющей термоэдс коррелирует с температурным ходом магнитной восприимчивости, проявляющей при низких температурах ФМ-свойства.

Кроме влияния кластерного магнетизма на процессы рассеяния носителей заряда оказывает влияние низкотемпературная аномалия магнитного параметра решетки CuFeS_2 , которая связывается с АФМ-упорядочением подрешетки меди при $T = 50$ К [14]. При этой температуре в зависимости $\rho \propto T^{-m}$ меняется величина показателя степени с $m = 1.2$ при высоких температурах на $m = 3$ при низких.

Процессы термической обработки приводят к изменению концентрации примесных или дефектных донорных уровней, которые в бесщелевых полупроводниках полностью ионизованы и определяют величину участков насыщения зависимостей $n(T)$ и $\rho(T)$ при самых низких температурах. При повышении температуры концентрация электронов и, соответственно, удельное сопротивление изменяются на несколько порядков по степенному закону за счет собственных носителей. Термическая обработка заметно влияет и на собственную концентрацию во всем диапазоне измерений, причем это влияние совпадает с воздействием гидростатического сжатия: увеличение давления, так же как и закалка после кратковременного нагрева, приводят к росту собственной концентрации носителей тока, а НДО, так же как и снятие давления, к ее снижению. Аналогия термообработки и воздействия давления может объясняться возникновением внутренних напряжений при термической обработке, приводящей к ро-

сту включений кубической β -фазы с отличной от основной фазы постоянной решетки. Низкотемпературный длительный отжиг, наоборот, приводит к упорядочению катионной подрешетки и трансформации β -фазы в α -фазу, в результате чего внутренние напряжения снимаются. При всех подобных изменениях функциональные зависимости $n(T)$ в области собственной проводимости как при термообработке, так и при воздействии давления, не меняются.

В работе проведено сравнение явлений переноса заряда в бесщелевых соединениях CuFeS_2 и его изоэлектронном аналоге $\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ с основными свойствами хорошо изученных классических немагнитных БП. Основным отличием железосодержащих соединений является формирование зонной структуры с участием d -уровней железа. В результате образуются узкие зоны проводимости с характерной для таких зон большой величиной эффективной массы и низкой подвижностью носителей заряда. Однако главные признаки, характеризующие бесщелевую зонную структуру в CuFeS_2 и дефектном CuFeTe_2 ($\text{Cu}_{1.13}\text{Fe}_{1.22}\text{Te}_2$ -CFT), оказались аналогичными свойствам БП. К ним относятся

— степенной характер зависимости концентрации электронов от температуры $n(T) \propto T^k$; в трехмерном CuFeS_2 показатель степени $k = 1.2$ близок к величине $k = 1.5$, характерной для параболической зоны проводимости БП, а в квазидвумерном CFT $k = 1.93$;

— насыщение зависимостей $n(T)$ и $\rho(T)$ при низких температурах, которое обусловлено наличием примесных электронов n_{imp} ;

— независимость приведенного уровня Ферми η и электронной составляющей термоэдс α_n от температуры;

— изменение эффективной массы носителей заряда с давлением (но, в отличие от БП, эффективная масса электронов в CuFeS_2 возрастает с увеличением давления);

— сохранение бесщелевого характера проводимости при воздействии гидростатического сжатия.

Как известно, бесщелевое состояние в полупроводниках может иметь фундаментальный характер, если нулевая запрещенная зона обусловлена симметрией кристалла, и случайный — когда экстремумы энергетических зон с разными значениями волновых векторов имеют одинаковую энергию. В последнем случае при воздействии гидростатического сжатия степень перекрытия зон должна меняться, а зависимость $n(T)$ приобретать либо активационный, либо металлический вид. В случае CuFeS_2 воздействие

гидростатического сжатия и влияние различных режимов отжига приводят к изменению коэффициента B в степенной зависимости (1), однако при этом показатель степени k остается неизменным, что говорит в пользу фундаментального характера бесщелевого состояния в халькопирите.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrites Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Application*, Pergamon Press, Oxford (1975).
2. T. Teranishi, K. Sato, and Y. Saito, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **35**, 59 (1977).
3. T. Teranishi and K. Sato, *J. de Phys.* **36**, coll. C3, suppl. 9, C3-149 (1975).
4. T. Oguchi, K. Sato, and T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 123 (1980).
5. T. Hamajima, T. Kambara, K. I. Gondaira et al., *Phys. Rev. B* **24**, 3349 (1981).
6. Л. В. Крадинова, А. М. Полуботко, В. В. Попов и др., *ФТТ* **29**, 2209 (1987).
7. В. В. Попов, М. Л. Шубников, А. М. Полуботко, и др., *Физика и техника выс. давл.* **27**, 37 (1988).
8. A. A. Vaipolin, S. A. Kijaev, L. V. Kradinova et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8035 (1992).
9. A. P. Mikhailovskii, A. M. Polubotko, V. D. Prochukhan et al., *Phys. Stat. Sol.* **158**, 229 (1990).
10. I. G. Austin, C. H. L. Goodman, and A. E. Pengelly, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 609 (1956).
11. T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1881 (1961).
12. R. Adams, P. Russo, R. Arnott et al., *Mat. Res. Bull.* **7**, 93 (1972).
13. M. V. Vedernikov, P. P. Konstantinov et al., *Eight Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion (INPL)*, Nancy (1989), p. 45.
14. J. C. Wooley, A. M. Lamarche, G. Lamarche et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **162**, 347 (1996).
15. G. Donnay, L. Corliss, J. D. H. Donnay et al., *Phys. Rev.* **112**, 1917 (1958).
16. J. R. Craig and S. D. Scott, in: *Sulphide Mineralogy*, ed. P. H. Ribbe, Mineralog. Soc. Amer. (1976), p. CS73.
17. В. В. Попов, С. А. Кижаяев, Ю. В. Рудь, *ФТТ* **53**, 70 (2011).

18. И. М. Цидильковский, *Бесщелевые полупроводники — новый класс веществ*, Наука, Москва (1986).
19. R. Piotrowski, S. Piotrowski, Z. Dziuba et al., *Phys. Stat. Sol.* **8**, K135 (1965).
20. Л. С. Стыльбанс, *Физика полупроводников*, Советское радио, Москва (1967).
21. Z. Dziuba and T. Zakrzewski, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 1019 (1964).
22. А. А. Вайполин, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь и др., *Изв. АН СССР, Неорг. матер.* **20**, 578 (1984).
23. A.-M. Lamarche, J. C. Woolley, G. Lamarche, I. P. Swainson, and T. M. Holden, *J. Magn. Magn. Mat.* **186**, 121 (1998).
24. F. Gonzalez-Jimenez, E. James, A. Rivas et al., *Physica B* **259–261**, 987 (1999).
25. В. В. Попов, С. А. Кижаяев, Д. В. Машовец и др., в сб.: *Труды VIII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы»*, Махачкала (2007), с. 14.
26. C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, Suppl. to № 4, 120S (1959).
27. А. П. Григин, Э. Л. Нагаев, *Письма в ЖЭТФ* **16**, 438 (1972).
28. Т. Касуя, *Prog. Theor. Phys.* **22**, 227 (1959).
29. M. V. Radchenko, G. V. Lashkarev, V. Osinniy et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **247**, 77 (2002).
30. В. В. Попов, И. А. Смирнов, Л. С. Парфеньева и др., *ФТТ* **38**, 1505 (1996).
31. S. Senoussi, *J. Appl. Phys.* **53**, 8234 (1982).
32. S. J. Collocott and J. B. Dunlop, *Phys. Rev. B* **66**, 221420 (2002).