

# МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 621.315.592+537.31

## Исследование электронных и магнитных свойств полупроводникового соединения $\text{CuFeS}_2$ в диапазоне температур 77–300 К

*И.Х.Хабибуллин, Е.В.Шмидт, В.Л.Матухин*

Казанский государственный энергетический университет

Исследована удельная проводимость поликристаллических образцов халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  в диапазоне температур 77–300 К. Обнаружено различие в поведении электрической проводимости в низкотемпературной области исследуемых образцов. Проведено детальное изучение спектра ядерного магнитного резонанса  $\text{Cu}$  в локальном поле в  $\text{CuFeS}_2$ .

В настоящее время большой интерес проявляется к поиску новых перспективных материалов, позволяющих, с одной стороны, улучшить параметры электронных устройств, а с другой – создавать элементы нового типа. Особое внимание уделяется многокомпонентным полупроводниковым соединениям, которые обладают большим разнообразием электрофизических и оптических свойств по сравнению с элементарными и бинарными полупроводниками. Среди них особое место занимают тройные халькогенидные соединения со структурой халькопирита, применяющиеся в солнечной фотоэнергетике и спинтронике [1]. Однако халькопирит остается недостаточно изученным.

Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой симметрии  $I\bar{4}2d$  и параметрами кристаллической решетки  $a = 5,292 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,407 \text{ \AA}$  [2]. Каждый атом металла окружен тетраэдром из ионов серы, которые имеют тетраэдрическое окружение из металлических ионов. Предполагается, что в халькопирите проявляются, по крайней мере, два ионных состояния:  $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$  и  $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$  [2]. Халькопирит является магнитным полупроводником, так как в своем составе содержит магнитный ион  $\text{Fe}$ . Установлено, что халькопирит находится в антиферромагнитном состоянии с направлением вектора намагничивания вдоль кристаллографической оси  $c$  и температурой Нееля  $T_N = 823 \text{ К}$  [3]. В то же время связь между ионными состояниями и магнитными и электрическими свойствами  $\text{CuFeS}_2$  изучена недостаточно. Согласно полученным результатам [3] халькопирит является вырожденным полупроводником. Кроме того, существуют предположения о том, что халькопирит является бесщелевым полупроводником [4].

Цель настоящей работы – проведение сравнительных исследований температурных зависимостей удельной электропроводности  $\sigma(T)$  и коэффициента Холла  $R_H$  в природных (№1, №2) и синтезированных (№3, №4) образцах халькопирита. Кроме того, в исследованных образцах проведены измерения спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле.

**Образцы и методика эксперимента.** Методика приготовления синтезированных образцов изложена в работе [5]. Там же представлены рентгенограммы синтезированных образцов №3, №4 и результаты мессбауэровских исследований образцов природного происхождения и приготовленных искусственным путем. Естественные образцы различались геологическим происхождением. Образец №1 был взят из Талнахского месторождения, образец №2 – из месторождения, находящегося в Болгарии.

Измерения удельной проводимости  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R_H$  образцов халькопирита проводились на постоянном токе модифицированным четырехзондовым методом (методом Ван-дер-Пау) в интервале температур 77–300 К. Для постоянства тока через образец использовалась схема пассивной стабилизации тока. Образцы имели форму квадратных пластин размером 7,0×7,0×1,1 мм, на которые наносились омические контакты с помощью серебряной пасты фирмы «Sipi». Образец находился в криостате, помещенном между полюсами электромагнита с индукцией  $B = 1$  Тл. Холловский сигнал наблюдался на фоне достаточно больших паразитных сигналов. Для их исключения и получения достоверных значений измерения проводились с коммутацией направления как магнитного поля, так и тока через образец. Таким образом, величина коэффициента Холла определялась путем усреднения. Температура снималась с помощью цифрового термометра с термопарой, позволяющей проводить измерения в диапазоне 70–500 К. Точность измерения температуры составила 0,1%, удельной проводимости 2,5%.

Экспериментальные данные по электропроводности  $\sigma$  и по коэффициенту Холла  $R_H$  использовались для расчета по хорошо известным формулам концентрации носителей заряда  $n$  и холловской подвижности  $\mu$ :

$$n = -\frac{1}{eR_H}; \quad \mu = -R_H\sigma. \quad (1)$$

При комнатной температуре в образцах №1 и №2 концентрация носителей заряда  $n \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, в образцах №3 и №4 –  $n \sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>; в образцах №1 и №2 холловская подвижность  $\mu \sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/(В·с), в образцах №3 и №4 –  $\mu \sim 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/(В·с).

Изучение спектра ЯМР проводилось на импульсном ЯКР спектрометре ИС-3 на ядрах меди <sup>63,65</sup>Сu при температуре 77 К с непрерывной протяжкой по частоте. Для проведения исследований были использованы поликристаллические образцы с характерным размером кристаллитов  $\leq 50$  мкм.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Результаты измерений температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma(T)$  приведены на рис.1. Было обнаружено, что для образца природного происхождения №1 при  $T = 77$  К значение электропроводности  $\sigma$  оказалось на три порядка меньше, чем в других образцах. При повышении температуры во всех образцах наблюдался рост электропроводности. Причем в образце природного происхождения №2 рост наблюдается до температуры примерно 210 К, затем происходит снижение значения  $\sigma(T)$ . В синтезированных образцах №3, №4 рост удельной проводимости продолжается примерно до 280 К, затем происходит небольшое уменьшение. Для образца №1 не наблюдалось снижение удельной проводимости в температурном диапазоне 77–300 К. Удельная проводимость синтезированных образцов выше, чем у образцов природного происхождения. Для сравнения приведены результаты (образец №5), полученные в работе [4]. По знаку коэффициента Холла был определен тип проводимости, для всех исследованных образцов проводимость оказалась  $n$ -типа. Температурная зависимость коэффициента Холла  $R(T)$  представлена на рис.2.

Сигналы ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле были нами обнаружены только лишь в образце №1. Общий вид полученного спектра показан на рис.3.

В природных образцах халькопирита №1 и №2 большие различия в проводимости при 77 К трудно объяснить наличием примесей. Как отмечалось в работе [6], примеси в  $\text{CuFeS}_2$  не так сильно влияют на удельное сопротивление и тип носителей заряда. Полученные результаты в низкотемпературной области можно объяснить, приняв гипотезу о ферронном характере переноса носителей в антиферромагнетиках, когда электрон проводимости создает вокруг себя ферромагнитную область радиусом  $R$ , ориентируя спины соседних магнитных атомов параллельно своему [7]. Небольшое же различие в проводимости в синтезированных образцах №3 и №4 во всем температурном диапазоне может быть связано с отклонением от стехиометрии [5].

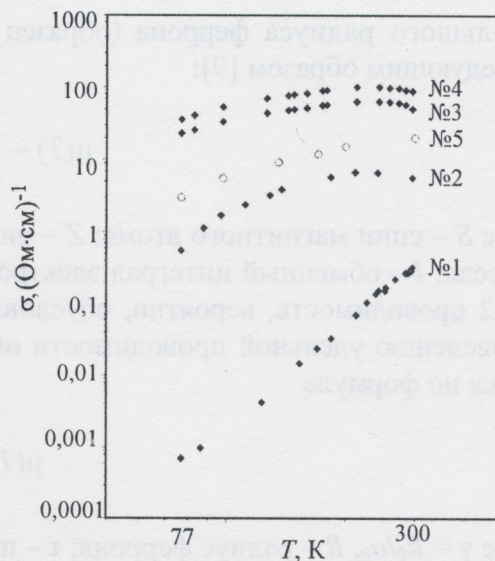


Рис.1. Температурная зависимость удельной проводимости в полупроводнике  $\text{CuFeS}_2$

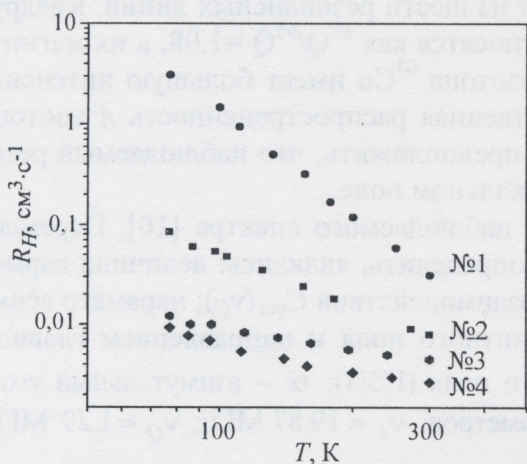


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента Холла

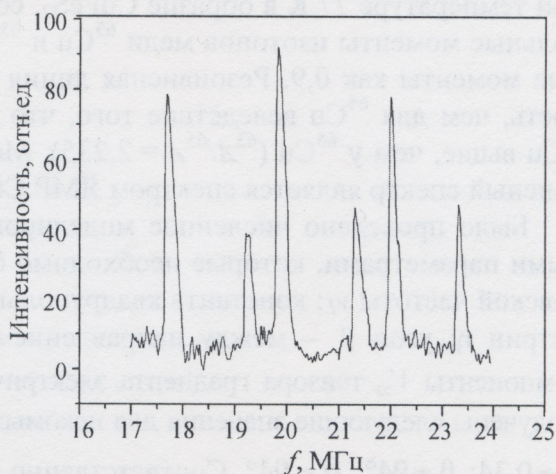


Рис.3. Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в  $\text{CuFeS}_2$  ( $T = 77 \text{ K}$ )

Проведенный анализ хода температурных зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $R_H(T)$  во всех исследованных образцах показал их степенной характер  $\sim T^m$ . Для образца №1 степень  $m$  индекса оказалась приблизительно равной 3 для зависимости  $\sigma(T)$  и  $m = -3$  для зависимости  $R_H(T)$ , для образца №2 степень  $m \sim 3/2$  для  $\sigma(T)$  и  $-3/2$  для  $R_H(T)$ , в синтезированных образцах №3, №4 степень  $m \sim 1,2$  для  $\sigma(T)$  и  $-1,2$  для  $R_H(T)$ . Известно, что степенная зависимость  $R_H(T) \sim T^m$  характерна для бесщелевых полупроводников [8]. Бесщелевое состояние является следствием зонного вырождения, вызванного симметрией кристаллической решетки. Отличие степенных индексов  $m$  в образцах №1 и №2, по-видимому, вызвано различными механизмами подвижности, определяющими поведение  $\mu(T)$ , которые могут быть связаны с различными радиусами ферронов в данном соединении при низких температурах. Ранее было обнаружено [4], что подвижность носителей заряда в  $\text{CuFeS}_2$  очень мала ( $\mu \sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) и почти отсутствует ее температурная зависимость. Такое поведение характерно для относительно

большого радиуса феррона (образец №1). В этом случае подвижность определяется следующим образом [9]:

$$\mu(T) \sim \sqrt{\frac{24}{ZS(S+1)} \frac{ea_0^2 k\theta}{\hbar IS}}, \quad (2)$$

где  $S$  – спин магнитного атома;  $Z$  – число соседних магнитных атомов;  $\theta$  – температура Нееля;  $I$  – обменный интеграл электрона проводимости на магнитном атоме. В образце №2 проводимость, вероятно, обусловлена ферронами малого радиуса, что приводит к поведению удельной проводимости  $\sigma(T) \sim T^{3/2}$ . Подвижность в этом случае определяется по формуле

$$\mu(T) \sim \frac{ea_0^2}{kT\tau\gamma^4} \sim \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где  $\gamma = R_0/a_0$ ,  $R$  – радиус феррона;  $\tau$  – постоянная спиновой релаксации.

Таким образом, различия в температурных зависимостях  $\sigma(T)$  в исследованных образцах могут быть связаны с ферронным характером переноса носителей заряда.

Спектр ЯМР на ядрах меди во внутреннем локальном магнитном поле, полученный при температуре 77 К в образце  $\text{CuFeS}_2$ , состоит из шести резонансных линий. Квадрупольные моменты изотопов меди  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  относятся как  $^{63}\text{Q}/^{65}\text{Q} = 1,08$ , а их магнитные моменты как 0,9. Резонансная линия для изотопа  $^{63}\text{Cu}$  имеет большую интенсивность, чем для  $^{65}\text{Cu}$  вследствие того, что естественная распространенность  $A$  изотопа  $^{63}\text{Cu}$  выше, чем у  $^{65}\text{Cu}$  ( $^{63}A/^{65}A = 2,235$ ). Можно предположить, что наблюдаемый резонансный спектр является спектром ЯМР  $\text{Cu}$  в локальном поле.

Было проведено численное моделирование наблюдаемого спектра [10]. Переменными параметрами, которые необходимо было определить, являлись: величина лармовской частоты  $\nu_L$ ; константа квадрупольного взаимодействия  $C_{qcc}(\nu_Q)$ ; параметр асимметрии  $\eta$ ; угол  $\beta$  – между направлением магнитного поля и направлением главной компоненты  $V_{zz}$  тензора градиента электрического поля (ГЭП);  $\alpha$  – азимутальный угол. Получены следующие значения для искомых параметров:  $\nu_L \approx 19,87$  МГц;  $\nu_Q \approx 1,29$  МГц;  $\eta \approx 0,34$ ;  $\beta \approx 94^\circ$ ;  $\alpha \approx 94^\circ$ . Соответственно значения локального магнитного поля на ядрах меди  $H = \nu_L/\gamma = 17,6$  кГц и  $C_{qcc} = 2\nu_Q \approx 2,58$  МГц (для ядерного спина меди  $I = 3/2$ ). При этом угол между направлением магнитного поля и направлением главной оси  $V_{zz}$  тензора ГЭП весьма близок к  $90^\circ$ . Относительно небольшие значения константы квадрупольного взаимодействия, полученные при обработке спектра, вероятнее всего, связаны с высокой симметрией ближайшего окружения ядер меди.

Отсутствие сигналов ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле в образцах №2, №3, №4, возможно, связано с неоднородностью локальных магнитных полей, вызванной относительно большой подвижностью ферронов, в отличие от образца №1, где подвижность мала и локальное поле сравнительно однородное.

Исследование температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma(T)$  в полупроводнике  $\text{CuFeS}_2$  показало, что при низких температурах имеются большие различия в величине удельной проводимости и температурной зависимости  $\sigma(T)$  в  $\text{CuFeS}_2$  природного и искусственного происхождения. Такое поведение может быть объяснено, если принять вывод о ферронном характере переноса зарядовых носителей в антиферромагнитной фазе  $\text{CuFeS}_2$ , когда носители зарядов сосредоточены в ферронных областях.

Подтверждением этого может служить обнаружение сигнала ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле в образце №1, где наблюдается низкое значение  $\sigma$ , обусловленное малой подвижностью носителей.

### Литература

1. **Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т.** Спинтроника и спинтронные материалы // Изв. Академии Наук. Сер. хим. – 2004. – № 11. – С. 2255–2304.
2. **Pauling L., Brockway L.O.** The crystal structure of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  // Z. Krist. – 1932. – N 82. – P. 188–194.
3. **Teranishi B.T.** Magnetic and electric properties of chalcopyrite // J. Phys. Soc. Jpn. – 1961. – Vol.16, Issue 10. – P. 1881–1887.
4. Электронные характеристики  $\text{CuFeS}_2$  при низких температурах и его зонная схема в точке Г / **Л.В.Крадинова, А.М.Полуботко, В.В.Попов и др.** // ФТТ. – 1987. – Т. 29, № 7. – С. 2209–2212.
5. Мессбауэровские исследования природного и синтетического халькопирита. Актуальные проблемы физики твердого тела / **В.Л.Матухин, Г.И.Петров, И.Х.Хабибуллин и др.** // Сб. докладов междунар. науч. конф. ФТТ-2007. – Минск. – 2007. – Т. 2. – С. 49–51.
6. **Pridmore D.F., Shuey R.T.** The electrical resistivity of galena, pyrite and chalcopyrite // Am. Mineral. 1976. – Vol. 61. – P. 248–253.
7. **Нагаев Э.Л.** Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1978. – 131 с.
8. **Цидильковский И.М.** Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ. – М.: Наука, 1986. – 240 с.
9. **Kasuya T, Yanase A, Takeda T.** Mobility of a large paramagnetic polaron // Solid State Commun. – 1970. – Vol. 8, Issue 19. – P. 1551–1554.
10. **Погорельцев А.И., Хабибуллин И.Х., Матухин В.Л.** Особенности распределения электронной плотности в  $\text{CuFeS}_2$  из резонансных спектров  $^{63,65}\text{Cu}$ . Структура и динамика молекулярных систем // Сб. докл. XIV Всероссийской конф. Яльчик-2007. – Казань, 2007. – Вып. № 1. – Ч. А. – Раздел 2. – С. 531–534.

Статья поступила  
после доработки  
2 июля 2008 г.

**Хабибуллин Илдар Хайдарович** – ассистент кафедры физики Казанского государственного энергетического университета. *Область научных интересов:* физика магнитных полупроводников.

**Шмидт Екатерина Вадимовна** – аспирант кафедры физики Казанского государственного энергетического университета. *Область научных интересов:* физика полупроводниковых материалов.

**Матухин Вадим Леонидович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Казанского государственного энергетического университета. *Область научных интересов:* физика полупроводниковых материалов.