

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В $\text{CuCr}_2\text{S}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$, ФЕРРОМАГНИТНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ С СИЛЬНЫМ МЕЖЗОННЫМ $s-d$ -ОБМЕНОМ

Л. И. Королева, Ш. З. Садыкова, В. Ю. Павлов

В спектрах коэффициента диффузного отражения составов с $x=1.5$ и 2 системы твердых растворов $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, измеренных в области энергий квантов падающего света $0.5 \leq E \leq 3$ эВ, обнаружен край плазменного отражения с четко выраженным минимумом. Из этой части спектра для 1-го состава, являющегося магнитным полупроводником, определены плазменная частота ω и время релаксации τ носителей тока (дырок) в области температур $155 \leq T \leq 350$ К, из которых с привлечением данных по измерению эффекта Холла рассчитаны эффективная масса m_* и подвижность $\mu_{\text{опт}}$. Обнаружено, что ниже точки Кюри $T_c = 350$ К величина m_* увеличивается с ростом T , становясь при $T \gg 170$ К больше истинной массы электрона и достигая при $T = 320$ К значения $5.3 m_0$. В области T_c при $320 \leq T \leq 350$ К m_* не зависит от T . Обнаружено, что кривые $\mu_{\text{опт}}(T)$ и холловской подвижности $\mu_{\text{стат}}(T)$ подобны, а величина τ не зависит от T и равна в среднем $6.58 \cdot 10^{-16}$ с. Величина τ оказалась того же порядка, что и у ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Необычное поведение m_* и малая величина τ , возможно, связаны с сильным межзонным $s-d$ -обменом, имеющим место в данном соединении.

В данной работе исследованы спектры коэффициента диффузного отражения составов с $x=1.5$ и 2 системы твердых растворов $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$. В этой системе смешиваются два металлических ферромагнетика CuCr_2Se_4 и CuCr_2S_4 , высокие точки Кюри которых (420 и 370 К соответственно) объясняются обменом через носители тока — дырки [1]. Ранее [2] было показано, что для составов с $0.5 \leq x \leq 1.5$ наблюдается резкое понижение ферро- и парамагнитной точек Кюри и магнитного момента по сравнению с крайними составами.

Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ этих составов полупроводникового типа, хотя величины ρ малы ($\sim 10^{-2}$ Ом·см). В составе с $x=0.5$ наблюдался гигантский температурный синий сдвиг края собственного поглощения, вызванный ферромагнитным (ФМ) порядком [3]. В работе [2] предполагается, что необычные магнитные и электрические свойства составов с $0.5 \leq x \leq 1.5$ объясняются существованием в них микрообластей с разрушенным ФМ порядком (антиферронов), теоретически предсказанных Нагаевым [4] для ФМ полупроводников с синим сдвигом края поглощения. В таких ФМ полупроводниках электрону (дырке) энергетически выгодно из-за выигрыша в энергии межзонного $s-d$ -обмена локализоваться около донора (акцептора) в микрообласти с разрушенным ФМ порядком. Очевидно, межзонный $s-d$ -обмен должен влиять и на такие показатели носителей тока (дырки в данном случае), как подвижность μ , эффективная масса m_* и время жизни τ . Известно, что информацию о них можно получить из оптических спектров в области края плазменного отражения с четко выраженным минимумом при частоте $\omega = \omega_{\text{min}}$.

В данной работе с этой целью были исследованы спектры коэффициента диффузного отражения (КДО) составов с $x=1.5$ и 2, в которых обнаружен край плазменного отражения. В составе с $x=2$ ранее наблюдался металлический тип проводимости [2].

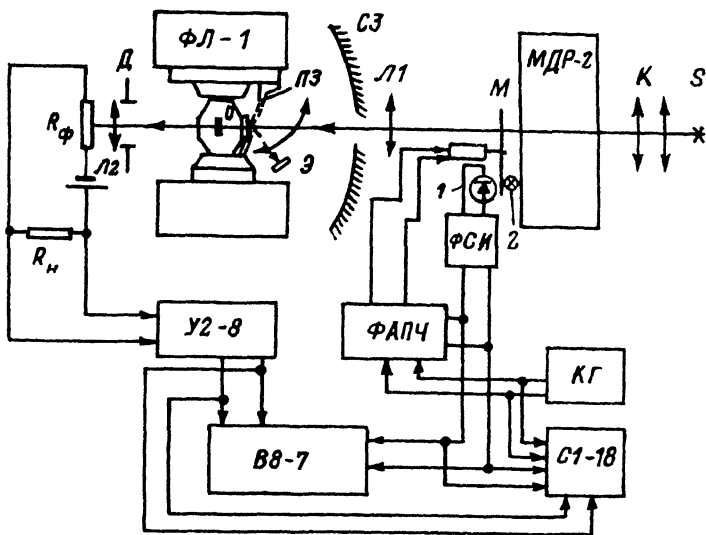


Рис. 1. Схема установки для измерения коэффициента диффузного отражения.

1. Эксперимент

Поскольку данная система была синтезирована только в виде поликристаллов, для ее исследования был применен метод диффузного отражения. Была собрана специальная установка, позволяющая измерять спектры КДО в области энергий квантов падающего света E от 0.5 до 3 эВ в широком температурном интервале.

На рис. 1 представлена схема установки. Свет от лампы накаливания с кварцевым баллоном мощностью 200 Вт через конденсор K попадает на входную щель монохроматора МДР-2. Сразу за выходной щелью монохроматический пучок света прерывается модулятором M . В качестве модулятора использовался трехлепестковый диск со скважностью 1, приводимый в движение электродвигателем ДПМ-25. Питание мотора через специальную схему с обратной связью по частоте позволяет достичь стабильности частоты модуляции с точностью до 0.5%. Частота модуляции 80.56 Гц. Свет, собранный линзой $L1$, проходит через отверстие в сферическом зеркале $C3$ и через кварцевое окно попадает на образец O , помещенный в криостат. Переключение светового потока с образца на эталон \mathcal{E} осуществляется поворотным зеркалом $P3$. При этом положение эталона и угол открытия зеркала выбраны так, что мнимое изображение эталона при откинутом зеркале совмещается с образцом. Свет, рассеянный образцом или эталоном и отклонившийся от оси падения на углы от 1° до 12.5° , попадает на сферическое зеркало $C3$ с отверстием в центре для прохождения света, которое формирует действительное изображение образца или эталона с элементами крепления в плоскости диафрагмы D . Диаметр зеркала 120 мм, фокусное расстояние 250 мм. Оба зеркала имеют наружное металлическое покрытие. Для исключения попадания на сферическое зеркало блика от окна криостата криостат повернут на 7° относительно оптической оси установки. В плоскость изображения образца помещена фотоприемная часть. Составная короткофокусная линза $L2$ фокусирует свет на фотосопротивлении PbS с размером фоточувствительной площадки 0.4×0.7 мм. Для точной настройки фотосопротивление смонтировано на рамке с микрометрической подачей во всех трех плоскостях. Настройка проводилась по максимуму сигнала. Для отсекания паразитного света, отраженного элементами крепления, служит диафрагма D .

В качестве эталонов использовались BaSO_4 в спектральной области от 0.4 до 1.2 мкм и химически чистая сера в области от 1 до 2.5 мкм. КДО $\text{BaSO}_4 - 0.87$, а S линейно меняется от 0.87 (1 мкм) до 0.88 (2.5 мкм). Образец и эталон приготавливались в виде порошка, запрессованного в кювету. Однофазность образцов была установлена с помощью рентгенографического анализа.

Оптическая часть установки сконструирована таким образом, что регистрируется интенсивность света, отраженного от поверхности кристаллитов порошкообразного образца под углами, не превышающими 6.2° . Поэтому при расчетах возможно применять формулу Френеля для простейшего случая нормального падения света на поверхность образца, устанавливающую связь между коэффициентом отражения R и показателями преломления n и поглощения k

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (1)$$

Сигнал с сопротивления нагрузки R_n , равного темновому сопротивлению фотоприемника $R_\phi = 720$ кОм, увеличивался до 1 В с помощью усилителя У2-8 и затем подавался на синхронный детектор измерителя В8-7 и осциллограф С1-18 для визуального наблюдения. Сигнал синхронизации вырабатывался фотодиодом 1, отделенным от освещающей его лампы 2 вращающимся диском модулятора, и затем формирователем синхрипульсом ФСИ, собранного на микросхеме К-554СА3А. На его выходе формируются прямоугольные импульсы амплитудой 5 В. Фазовый сдвиг между синхронизирующим и измерительным сигналом, равный 90° , устанавливался выбором положения фотодиода и лампы относительно диска модулятора. Синхронизирующий сигнал подавался на вход синхронного детектора, на С1-18 для контроля и на вход схемы фазовой автоматической подстройки частоты ФАПЧ модулятора. Опорные импульсы для схемы ФАПЧ частотой 80.56 Гц вырабатывались кварцевым генератором. Опорный сигнал амплитудой 5 В подавался, кроме схемы ФАПЧ, на осциллограф С1-18 для контроля совпадения синхронизирующих и опорных импульсов. Схема ФАПЧ с двигателем ДПМ-25 обеспечивает стабильность частоты модуляции света до 0.5%, что позволяет использовать усилитель У2-8 в узкополосном режиме.

Метод диффузного отражения не позволяет точно определить коэффициент отражения, так как на его величину влияют соотношение размеров частиц эталона и образца, качество прессования и т. д. Поэтому разумнее приводить данные в относительных единицах. Тем не менее спектры КДО и спектры коэффициента зеркального отражения, полученные от монокристаллов того же состава, обычно подобны. Этот метод имеет и свои преимущества — изучается отражение от поверхности, не подвергнутой обработке. Хорошо известно, что шлифовка поверхности, необходимая в методике зеркального отражения, часто сильно меняет свойства поверхности, не говоря уже об ее загрязнении.

При обнаружении в спектрах КДО края плазменного отражения применялся регрессионный анализ экспериментального $\{R_{\text{эсп}}(\omega)\}$ и теоретического $\{R_{\text{теор}}(\omega)\}$ спектров. Теоретический спектр строился в рамках классической теории осцилляторов Лоренца с учетом взаимодействия падающей электромагнитной волны со свободными носителями заряда, а именно в (1) представлялись известные выражения для оптических констант n и k

$$n^2 = \frac{\epsilon_\infty}{2} \left\{ \left(1 - \frac{1}{(\omega/\omega_p)^2 - (1/\omega_p\tau)^2} \right) + \left[1 + \frac{1}{(\omega/\omega_p)^2 - (1/\omega_p\tau)^2} \left(\frac{1}{(\omega/\omega_p)^2} - 2 \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

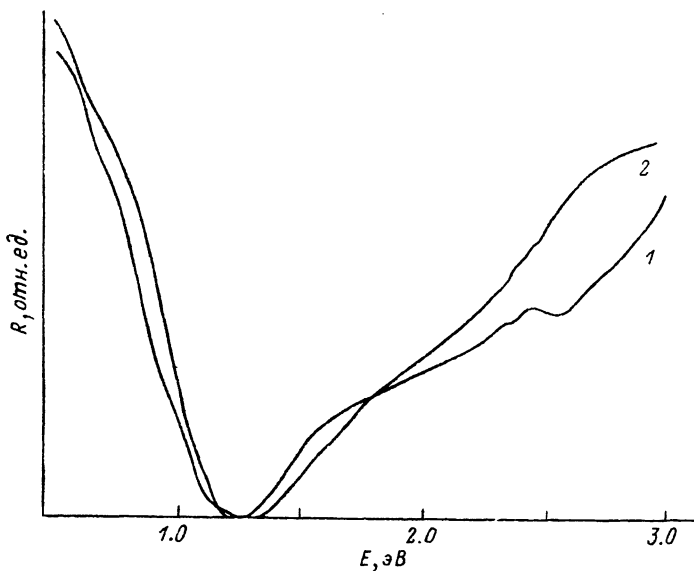


Рис. 2. Спектры КДО для системы $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ для состава с $x=1.5$ (1) и $x=2$ (2).

$$k^2 = \frac{\epsilon_\infty}{2} \left\{ - \left(1 - \frac{1}{(\omega/\omega_p)^2 - (1/\omega_p\tau)^2} \right) + \left[1 + \frac{1}{(\omega/\omega_p)^2 - (1/\omega_p\tau)^2} \left(\frac{1}{(\omega/\omega_p)^2} - 2 \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (3)$$

Здесь ω_p — плазменная частота, τ — время релаксации, ϵ_∞ — вклад в диэлектрическую проницаемость от межзонных переходов.

Таким образом, математическая задача сводится к поиску параметров ω_p , τ и ϵ_∞ при соблюдении следующего условия:

$$\sum \left(\frac{R_{\text{теор}} - R_{\text{эксп}}}{\sigma} \right)^2 = P(E, \omega_p, \tau, \epsilon_\infty, RM, \sigma) \Rightarrow \min. \quad (4)$$

Здесь параметр RM представляет собой поправку на диффузный характер отражения, т. е. определяет качество аппроксимации, а σ — весовой коэффициент, учитывающий вклад в $R_{\text{эксп}}$ разных участков спектрального диапазона для улучшения аппроксимации. Для поиска минимума функции P был выбран численный метод золотого сечения. Вычисления производились на ЭВМ ЕС-1045 по специально разработанной программе. Как правило, коэффициент степени совпадения двух кривых достигал значений $RM = 1.05 \div 1.16$.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры КДО составов с $x=1.5$ и 2. Видно, что на спектрах наблюдается край плазменного отражения с четко выраженным минимумом при $\omega_{\text{мин}}$. Для образца $\text{CuCr}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$ были измерены спектры КДО в температурном интервале от 155 до 350 К. С помощью описанного выше анализа кривой R методом наименьших квадратов определялись параметры ω_p , τ и ϵ_∞ . На рис. 3 приводятся спектры $R_{\text{эксп}}$ и $R_{\text{теор}}$ при минимальной функции P из выражения (4), употреблявшегося при расчетах. При построении спектра $R_{\text{теор}}$ вклад от колебаний решетки нами не учитывался, поскольку, как мы полагали,

	T, K									
	155	160	170	200	221	246	270	293	320	350
ω_p , эВ	.77	.83	.82	.82	.78	.78	.85	.80	.83	.86
$\tau \cdot 10^{16}$, с	9.87	6.21	7.02	7.02	8.08	7.02	5.96	5.91	6.07	5.96
ϵ_∞	4.00	3.50	3.50	3.67	4.00	3.89	3.50	3.50	3.50	4.00

из-за высокой ковалентности системы $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$, область остаточных лучей расположена далеко от рабочего спектрального интервала (0.5—3.0 эВ). Как видно из рис. 3, кривая $R_{\text{теор}}(\omega)$ в длинноволновой области спектра располагается выше кривой $R_{\text{эксп}}$, что подтверждает правомерность принятых предположений. В таблице представлены полученные таким путем значения ω_p , τ и ϵ_∞ . Видно, что они слабо изменяются с температурой.

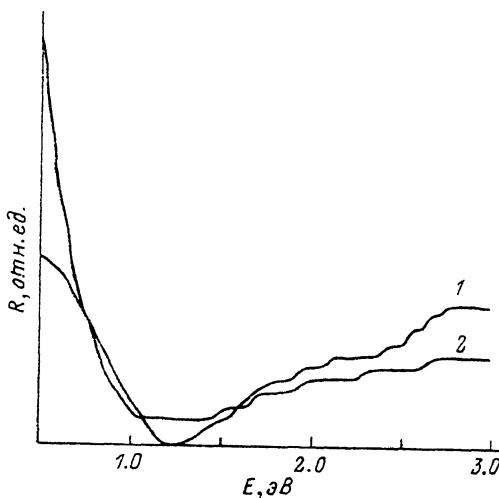
Известно, что с помощью перечисленных характеристик и концентрации носителей тока N , полученной из других измерений, например, эффекта Холла, можно определить эффективную массу m_* и подвижность $\mu_{\text{опт}}$ носителей тока по следующим формулам:

$$m_* = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^2}, \quad (5)$$

$$\mu_{\text{опт}} = \frac{e}{m_*} \tau = \frac{e}{m_0} \tau \frac{1}{m_*/m_0}. \quad (6)$$

На рис. 4 приводятся температурные зависимости полученных таким путем m_* и $\mu_{\text{опт}}$, а для сравнения приводится кривая $\mu_{\text{стат}}(T)$, полученная из совместных измерений эффекта Холла и электросопротивления [2]. При расчете m_* использовались значения N , полученные из измерений эффекта Холла в работах [2]. Из рис. 4 видно, что, хотя величины $\mu_{\text{опт}}$ примерно на порядок выше величин $\mu_{\text{стат}}$, их температурные зависимости похожи — в обоих случаях наблюдается падение подвижности с ростом температуры.

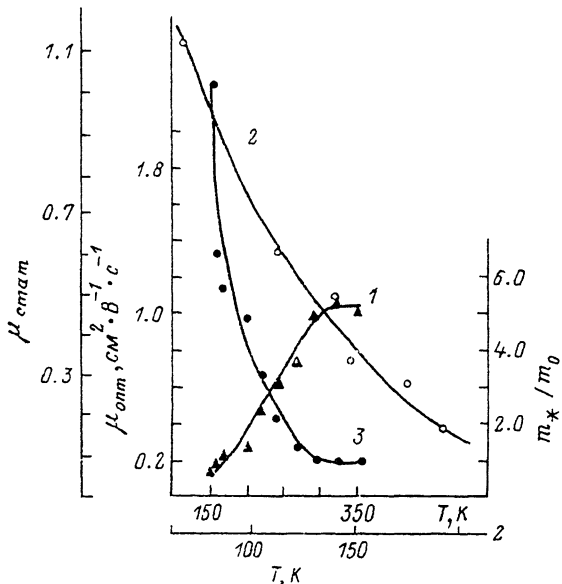
Как видно из таблицы, параметры ω_p , ϵ_∞ и τ мало меняются с изменением температуры. Однако величина m_* увеличивается с ростом температуры и при $T > 170$ К становится больше истинной массы электрона m_0 , достигая значения



$\sim 5.3m_0$ при 320 К; далее до 350 К она практически постоянна (рис. 4). Это увеличение m_* вызвано в основном ростом N , поскольку ϵ_∞ и ω_p почти не зависят от температуры. Повышенное по сравнению с истинной массой электрона значение m_* свидетельствует о взаимодействии (корреляции) между носителями тока в этом соединении. Следует подчеркнуть специфичность этих корреляций, связанных, по-видимому с сильным меж-

Рис. 3. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры коэффициента отражения при $T = 246$ К для состава $\text{CuCr}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$ при минимальной функции Р из выражения (4).

Рис. 4. Температурные зависимости величин m_*/m_0 (1), $\mu_{\text{стат}}$ (2) и $\mu_{\text{опт}}$ (3) для состава $\text{CuCr}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$.



зонным $s-d$ -обменом в этом соединении [2], а именно их усиление с ростом N , вызванным увеличением температуры. Известно, что для немагнитных материалов роль корреляций уменьшается при увеличении концентрации носителей тока как в вырожденном, так и невырожденном Ферми-газе [5]. Следует заметить, что усиление корреляций с ростом N наблюдалось нами ниже точки Кюри $T_c = 350$ К; в температурной области $320 \leq T \leq 350$ К, включающей в себя T_c , величина m_* становилась постоянной. К сожалению, в настоящее время не существует теории, рассматривающей взаимодействие света с носителями тока, испытывающими сильный межзонный $s-d$ -обмен.

Как видно из таблицы, время релаксации τ , в среднем равно $\sim 6.58 \cdot 10^{-16}$ с, очень мало. Для немагнитных полупроводников такое малое значение τ может свидетельствовать о сильном рассеянии носителей тока на дефектах; здесь оно, возможно, связано с сильным межзонным $s-d$ -обменом. Интересно заметить, что плазменный резонанс с очень малыми временами релаксации такого же порядка, как в данном материале, наблюдался в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\tau = 4.5 \cdot 10^{-16}$ с) [6].

Чтобы получить сведения о кинетических параметрах порошкообразного магнитного полупроводника $\text{CuCr}_2\text{S}_{2.5}\text{Se}_{1.5}$, обладающего сильным межзонным $s-d$ -обменом, была собрана оригинальная установка по исследованию спектров коэффициента диффузного отражения. Ее основная особенность — сферическое зеркало, собирающее свет, отраженный от поверхности кристаллитов порошкообразного образца под углами, не превышающими 6.2° . Такая особенность конструкции позволяет применять при расчетах формулу Френеля для простейшего случая нормального падения света на поверхность образца (1). Определение ω_p и τ производилось путем подгонки теоретической кривой $R_{\text{теор}}(\omega)$ к экспериментальной $R_{\text{эксп}}(\omega)$, содержащей край плазменного отражения с четко выраженным минимумом по специально разработанной программе на ЭВМ ЕС-1045.

Из ω_p и τ с привлечением данных по измерению эффекта Холла [2] рассчитаны эффективная масса m_* и подвижность $\mu_{\text{опт}}$ носителей тока (дырок). Обнаружено, что ниже $T_c = 350$ К величина m_* увеличивается с ростом T , становясь при $T > 170$ К больше истинной массы электрона m_0 и достигая при $T = 320$ К значения $5.3 m_0$. В области T_c при $320 \leq T \leq 350$ К m_* не зависит от T . Обнаружено, что кривые $\mu_{\text{опт}}(T)$ и холловской подвижности $\mu_{\text{стат}}(T)$ подобны, а величина τ не зависит от T и равна в среднем $6.58 \cdot 10^{-16}$ с. Малая величина τ оказалась того же порядка, что и у ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Повышенное по сравнению с истинной массой электрона значение m_* свидетельствует о взаимодействии между носителями тока в этом соединении. Специфичность этих корреляций в том, что они усиливаются с ростом N в ФМ

области температур, поскольку m_* растет с увеличением N и T . В немагнитных материалах роль корреляций, наоборот, уменьшается с ростом N в Ферми-газе [5]. Необычное поведение m_* и малая величина τ , возможно, связаны с сильным межзонным $s-d$ -обменом, имеющим место в данном соединении.

Список литературы

- [1] Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М., 1981. 279 с.
- [2] Королева Л. И., Шалимова М. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 2. С. 449—455; Шалимова М. А. // Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1978.
- [3] Королева Л. И., Павлов В. Ю., Рылова Н. Ю. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 6. С. 1859—1861.
- [4] Нагаев Э. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 2. С. 87—90.
- [5] Цидильковский И. М. Электроны и дырки в полупроводниках. М., 1979. 640 с.
- [6] Wang X., Namba T., Ikezawa H. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. N 8. P. L1391—L1393.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
24 декабря 1991 г.