

УДК 537.311.33 : 539.213

АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ 

В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, З. А. Самойленко

Впервые исследованы структура, электронные и оптические свойства аморфного  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ . В структуре обнаружены кластеры двух основных типов с тенденцией к кристаллоподобной упаковке атомов. Доля объема, занимаемого кластерами, может изменяться при отжиге от 7 до 30 %. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  в интервале 4.2—300 К определяется прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка и связывается с наличием зоны  $3d$ -состояний хрома, перекрывающейся с валентной зоной. При радиусе локализации волновой функции  $a \simeq 1.2 \text{ \AA}$ , найденном из зависимости  $\sigma$  от напряженности электрического поля при  $T=4.2 \text{ K}$ , и ширине зоны  $3d$ -состояний  $\delta\varepsilon=0.1 \text{ эВ}$  объемная плотность локализованных состояний равна  $8.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что совпадает с концентрацией дырок в кристаллическом материале. Оптическая ширина запрещенной зоны в аморфном  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$   $E_0=0.55 \text{ эВ}$ . Предложена модель плотности состояний.

Интерес к исследованию аморфного состояния магнитных полупроводников вызван двумя основными причинами. С одной стороны, он связан с традиционной необходимостью изучения влияния ближнего и дальнего порядка на электронные и магнитные свойства этих материалов и, с другой стороны, обусловлен возможностями практической реализации полученных результатов, в частности, перспективой использования перехода аморфное состояние—кристалл для записи информации [1].

В данной работе приводятся результаты исследований свойств аморфного  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ , который в кристаллическом состоянии отличается высокой электропроводностью, близкой к электропроводности металлов, и характерными особенностями зонного спектра [2].

## 1. Методика эксперимента

Склонность соединения  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  к диссоциации и разрушению своей структуры при температурах ниже точки плавления [2, 3] полностью исключает возможность получения монокристаллического стекла закалкой расплава. Исходя из имеющихся в литературе сведений следовало ожидать и трудностей в получении тонких пленок в аморфном состоянии. Так, например, один из традиционных для этой группы материалов методов — метод термического испарения из отдельных источников — не позволил решить эту задачу: уже непосредственно после синтеза пленки оказываются закристаллизованными со свойственной поликристаллическому материалу структурой [3].

С учетом положительного опыта в приготовлении стеклообразных пленок  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  [4, 5] получение пленок  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  осуществлялось методом катодного распыления в атмосфере аргона при осаждении распыляемого материала на неподогреваемые стеклянные подложки. Мишень была изготовлена холодным прессованием порошка из кристаллического  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  стехиометрического состава. Толщина полученных пленок составляла 0.7—1.5 мкм. Последующий отжиг образцов проводился в вакууме  $10^{-3}$ — $10^{-6}$  Тор.

Структура образцов исследовалась с помощью рентгеновской камеры РКД в  $\text{Cu}$ -излучении.

Электропроводность пленок в слабых и сильных электрических полях изучалась в интервале температур 4,2—680 К на двух установках с перекрывающимися диапазонами: 4,2—300 и 90—680 К. Высокотемпературные измерения проводились в вакууме; скорость изменения температуры составляла 1—2 град/мин. В качестве контактов использовались пленочные электроды, изготовленные распылением сплавов  $\text{Pt}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$  и  $\text{Mo}_{0.55}\text{Ni}_{0.35}\text{Cr}_{0.1}$ , а также прижимные вольфрамовые зонды. Следует сразу отметить, что тип контактов не оказывал влияния на результаты измерений.

Спектры оптического поглощения пленок исследовались на спектрофотометре SP. 700 С.

## 2. Структура пленок

Наблюдающаяся на рентгеновской пленке дифракционная картина исследуемых образцов имела свойственные многим аморфным полупроводникам два широких размытых максимума *I* и *II* (гало) и фон (*III*), увеличивающийся с ростом угла дифракции  $\theta$  (рис. 1). Интенсивность *I* гало ( $\theta = 5\text{--}20^\circ$ ) была всегда в несколько раз больше интенсивности второго дифракционного максимума, выявляющегося в интервале  $\theta = 15\text{--}40^\circ$ .

В исходном состоянии (кривая 1 на рис. 1) интенсивности обоих гало малы, причем второй дифракционный максимум еле различим на уровне фона. В процессе отжига образцов их дифракционные картины существенно изменяются: происходит быстрый рост интенсивностей обоих гало и ослабление фона, особенно в средних углах при  $\theta = 35\text{--}45^\circ$  (кривая 2 на рис. 1). Увеличение температуры отжига  $T_a$  до  $\sim 440$  К вызывало расщепление *II* гало на два максимума и одновременное снижение интенсивности *I* гало (кривая 3).

Кристаллизация пленок проходит в две стадии. Вначале при  $T_a = 510\text{--}515$  К на месте *II* гало появляются отдельные дифракционные линии (кривая 4), указывающие на начало кристаллизации пленок, тогда как *I* гало еще остается диффузным. Появление дифракционных линий с ма-

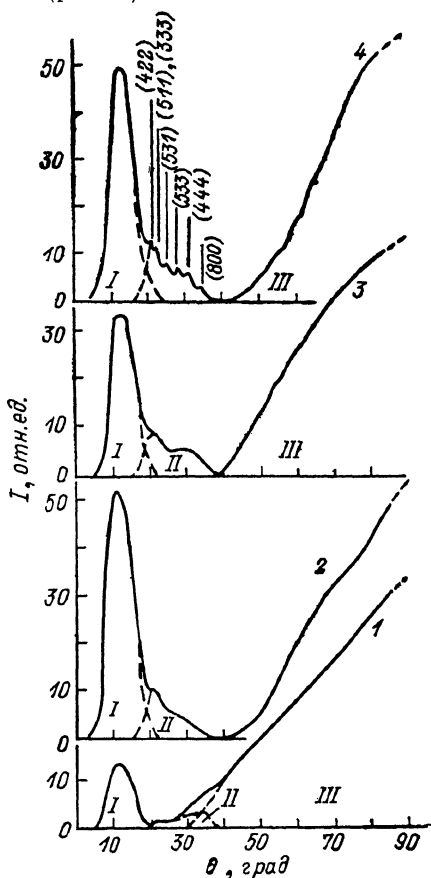


Рис. 1. Дифракционные картины пленок.  $T_a$ , К: 1 — 300, 2 — 403, 3 — 439, 4 — 513.

лыми индексами на месте *I* гало — (111), (220), (311), (222), (400), характерных для поликристаллического  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ , имеющего решетку шпинели типа  $Fd\bar{3}m(H1)$  с параметром  $a = 10.334 \text{ \AA}$ , — происходит при  $T_a > 550$  К; практически одновременно возникают линии и в больших углах на месте фона. Дальнейшее повышение температуры отжига приводило к снижению интенсивностей дифракционных линий из-за разрушения структуры материала вследствие диссоциации данного соединения, препятствующей нормальному развитию процесса кристаллизации.

Положение дифракционных линий, образовавшихся на месте второго гало на различных стадиях кристаллизации пленок

$hkl$	$T_a = 513 \text{ K}$		$T_a = 600 \text{ K}$		$\frac{d' - d}{d}, \%$	Положение на дифракционной картине
	$\theta$ , град	$d'$ , Å	$\theta$ , град	$d$ , Å		
422	21	2.151	21.46	2.107	+2.1 %	1-й максимум гало II
511, 333	22	1.983	22	1.983	0	
531	25	1.824	26.3	1.740	+4.6 %	2-й максимум гало II
533, 541	28	1.624	29.84	1.549	+4.8 %	
444	31	1.49	31.19	1.489	0	
800	34.5	1.361	36.54	1.294	+5.0 %	

Еще одна весьма характерная особенность перехода аморфное состояние — кристалл в пленках  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  связана с положениями линий на дифракционной картине, указанными в таблице. Как уже отмечалось, начало кристаллизации пленок сопровождается появлением 6 линий (кривая 4 на рис. 1) в области II гало, разделившегося предварительно на два максимума. Положение двух линий — (511, 333) и (444), — расположенных в центрах этих максимумов, соответствует их нормальным положениям для кристаллического  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ . В то же время остальные 4 линии смещены в сторону меньших углов  $\theta$  и характеризуют напряженное состояние структуры — наличие растягивающих напряжений между атомами. Последующий изохронный отжиг при температурах выше 550 K смещает эти 4 линии в положения, свойственные кристаллическому материалу. Величины  $\theta$  для линий с малыми индексами, появляющихся в области I гало при  $T_a > 550 \text{ K}$ , сразу же соответствуют их нормальным значениям в кристалле.

Исходя из изложенных результатов структуру аморфного  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  можно представить в следующем виде. В неупорядоченной среде, состоящей из разупорядоченно расположенных атомов, возникают плоские без сколько-нибудь четких границ образования с тенденцией к кристаллоподобной упаковке атомов (кластеры). Ядра кластеров формируются с помощью одной или нескольких базовых плоскостей. Как можно видеть из эксперимента, в данном случае следует вести речь о кластерах двух основных типов. Возникновение этих кластеров в аморфных пленках можно объяснить склонностью соединения  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  с решеткой типа  $Fd\bar{3}m$  к образованию сверхструктур [6]. В подавляющем большинстве кластеров атомы формируют почти не искаженную структуру, свойственную наиболее плотно заселенным плоскостям с малыми индексами — (111), (220), (222), (311), (400). Отражения от таких плоскостей в основном формируют I гало на дифракционной картине. Накапливающиеся в процессе роста пленки упругие напряжения (за счет отклонений длин связей и валентных углов от их нормальных значений в кристалле) приводят к образованию другого типа кластеров, допускающих значительную деформацию и формирующихся с участием плоскостей с большими индексами типа (511), (333), (531), (444) и др. Напряжения в пленке при этом частично снимаются и оказываются сосредоточенными в основном внутри кластеров нового типа. Такая ситуация в случае плоских образований оказывается энергетически более выгодной [7]. С этими кластерами, количество которых примерно в 5 раз меньше по сравнению с кластерами основного типа, связано II гало. Однако такое состояние пленок оказывается структурно неустойчивым и претерпевает перестройку: при отжиге происходит микрорасслоение кластеров второго типа с не очень определенной и напряженной (растянутой) структурой на два вида кластеров, формирующихся вокруг ненапряженных атомных группировок типа (511), (333) и (444). В данном случае можно говорить о структурной релаксации аморфной фазы. Но и после релаксации растягивающие напряжения в этих кла-

стерах еще частично сохраняются, что способствует превращению именно этих видов кластеров в устойчивые зародыши кристаллизации. Напряжения, с которыми связано положение первых линий на месте *II* гало, выявляются на начальной стадии кристаллизации. Термическая устойчивость кластеров основного типа с более правильной упаковкой атомов существенно выше.

В отличие от кластеров — микрообластей с намечающимся дальним порядком в расположении атомов и когерентно рассеивающих рентгеновские лучи — неупорядоченные межкластерные зоны практически не дают вклада в когерентное рассеяние и участвуют в основном в образовании фона на рентгенограммах. Долю объема, занимаемую кластерами, в первом приближении можно оценить по соотношению интегральных интен-

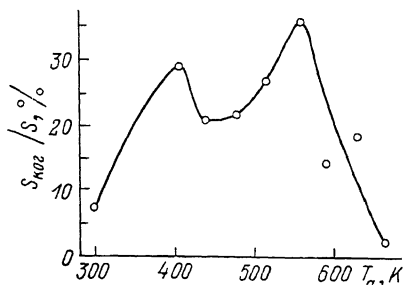


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновского излучения от температуры отжига.

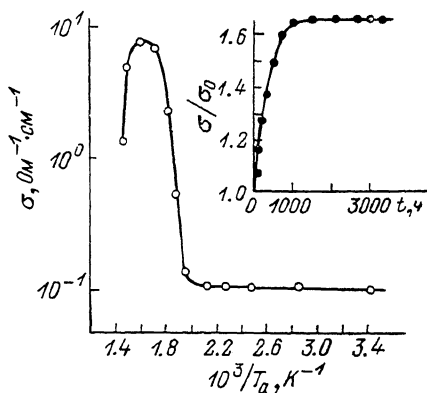


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности  $\sigma$  ( $T=293$  К) с температурой отжига.

На вставке — зависимость  $\sigma$  ( $T=293$  К) от времени при старении аморфной пленки.

сивностей когерентного и некогерентного рассеяния — из сравнения площадей, ограниченных соответствующими микрофотометрическими кривыми. Зависимость отношения интегральной интенсивности когерентного рассеяния  $S_{кор}$  к полной интенсивности рассеиваемого излучения  $S$ , характеризующего долю объема, связанную с кластерами, от температуры изохронного отжига приведена на рис. 2. Величина  $S_{кор}/S$  быстро увеличивается с ростом  $T_a$  от 7 до 30 % за счет увеличения размера и количества кластеров; ее уменьшение при  $T_a > 400$  К, очевидно, связано с перестройкой кластеров второго типа (разделение *II* гало на два максимума), вызывающей увеличение беспорядка на атомном уровне и обусловленное этим снижение интегральной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Максимальная доля объема, занимаемая кристаллической фазой (при  $T_a=550-560$  К), не превышает 35—37 % из-за явления диссоциации соединения  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ , которое вызывает быстрое уменьшение  $S_{кор}/S$  с ростом температуры отжига при  $T_a > 560$  К.

Изложенные результаты хорошо согласуются с опубликованными ранее данными [8], относящимися к структуре тетраэдрического стекла  $\text{CdGeAs}_2$ , и представляют собой развитие известных представлений [9, 10] о строении стекол.

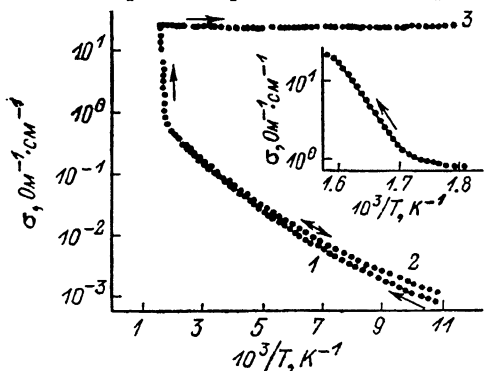
### 3. Электронные свойства

Полученные пленки имели дырочную проводимость (по знаку термоэдс) и удельное сопротивление при комнатной температуре около 10 Ом·см. В процессе старения в отличие от поведения хорошо изученных аморфных полупроводников [11] электропроводность пленок увеличивалась со временем (вставка к рис. 3). Изменение электропроводности образцов в процессе их хранения при комнатной температуре (естественное старение)

наблюдалось в течение двух месяцев с момента получения пленок, после чего их параметры уже не менялись. В целом эти изменения сравнительно невелики и для различных образцов составляли 50—70 %.

Изохронный ( $t=1$  час) отжиг в вакууме образцов после старения приводил к дальнейшему слабому росту электропроводности  $\sigma$ . В интервале изменения температуры отжига  $T_a$  от 300 до 480 К увеличение  $\sigma$  составляло около 10 %. При  $T_a > 510$  К с началом кристаллизации пленок наблюдался резкий рост  $\sigma$  (рис. 3) с сохранением дырочной проводимости. Процесс кристаллизации идет с энергией активации около 2 эВ. При  $T_a > 550$  К происходит замедление роста  $\ln \sigma$  с увеличением  $T_a$  и в конечном итоге — снижение  $\sigma$ , если  $T_a > 625$  К. Сложная зависимость  $\sigma$  от  $T_a^{-1}$  в интервале  $550 < T_a < 685$  К, очевидно, обусловлена частичной диссоциацией пленок и связана главным образом с образованием вакансий селена [2, 3]; данный факт хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными.

Температурная зависимость электропроводности аморфных пленок после старения представлена на рис. 4. Для нее характерно постоянное



увеличение энергии активации  $\Delta E$  с температурой. Максимальное значение  $\Delta E$ , измеренное в интервале температур, где значение  $\Delta E$  практически не меняется, составляет 0.08 эВ. До начала кристаллизации гистерезис-

Рис. 4. Температурная зависимость  $\sigma$ . 1, 2 — в аморфном состоянии; 3 — после кристаллизации. Максимальная температура измерений,  $T$ , К: 1 — 470, 2 — 505, 3 — 625

ные явления при высокотемпературных измерениях, свойственные обычно аморфным полупроводниковым пленкам, проявляются слабо, что является хорошим свидетельством устойчивости аморфного состояния. Как и в процессе изохронного отжига, при высоких температурах измерений пленки кристаллизуются, что также сопровождается быстрым ростом их электропроводности. Подробнее участок быстрого роста  $\sigma$  показан на вставке к рис. 4. Отсутствие каких-либо скачкообразных изменений  $\sigma$  при измерениях указывает на отсутствие лавинообразных процессов при кристаллизации пленок, являясь в то же время косвенным свидетельством структурной неоднородности образцов. Энергия активации для процесса кристаллизации (2.4 эВ) несколько выше по сравнению со значением, полученным при изохронном отжиге (2 эВ), что можно отнести к кинетике фазового перехода аморфное состояние—кристалл. При относительно небольших временах выдержки пленок при высоких температурах по сравнению со временем изохронного отжига явление диссоциации оказывает меньшее влияние на параметры образцов, и величина  $\sigma$  закристаллизованных пленок примерно в 4 раза выше по сравнению с максимальным значением на рис. 3. Электропроводность закристаллизованных пленок практически не зависит от температуры, но полупроводниковый характер зависимости  $\sigma$  от  $T$  сохраняется. Величина  $\sigma$  меньше значения для минимума металлической проводимости [11] и, составляя около  $30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , неплохо согласуется с величиной  $\sigma$  для кристаллического  $\text{SnCr}_2\text{Se}_4$  ( $50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [2]).

Что касается механизма электропроводности пленок в аморфном состоянии, то, учитывая непрерывный рост энергии активации с температурой (рис. 4), можно предполагать, что он связан с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка, для которой такая зависимость  $\sigma$  от  $T$  является вполне естественной [11]. Действительно, измерения  $\sigma$ ,

проведенные при низких температурах, показали, что для всех исследованных образцов, независимо от их геометрии в интервале 4.2—300 К экспериментальная зависимость  $\sigma$  от  $T$  (рис. 5) соответствует закону Мотта [11, 12]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad (4)$$

где  $T_0 \approx 16/kN(E_F)a^3$ ,  $N(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $a$  — радиус локализации волновой функции. Отклонение зависимости  $\sigma$  от  $T$  от закона Мотта наблюдается в интервале температур 300—320 К. Если бы был известен радиус локализованных состояний, то можно было бы легко найти и плотность состояний. Очевидно, что использование при-

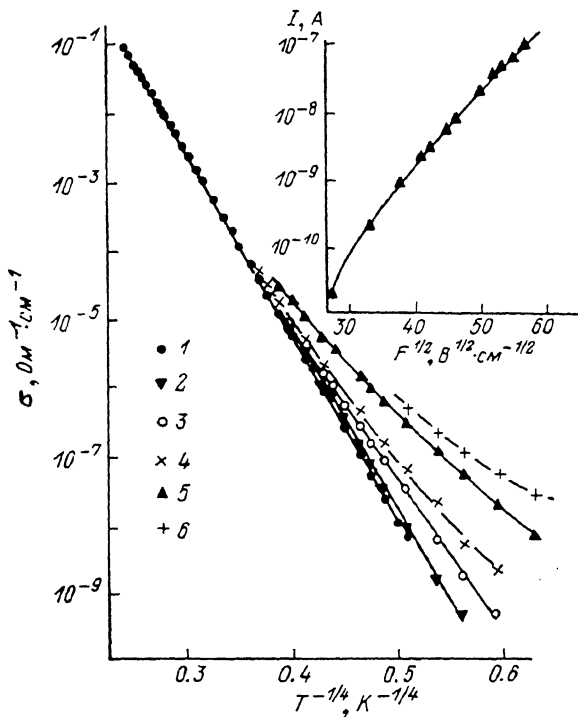


Рис. 5. Соответствие экспериментальных зависимостей  $\sigma$  от  $T$  закону Мотта.

$F$ , В/см: 1 —  $1.5 \cdot 10^{-1}$ , 2 —  $1.5 \cdot 10^1$ , 3 —  $1.5 \cdot 10^2$ , 4 —  $3.6 \cdot 10^3$ , 5 —  $1.1 \cdot 10^4$ , 6 —  $1.5 \cdot 10^5$ . На вставке — зависимость тока через образец длиной 0.07 см и площадью поперечного сечения  $6.5 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup> при  $T=4.2$  К от напряженности электрического поля в координатах  $\ln I - F^{1/2}$ .

ближения эффективной массы для определения радиуса состояний в нашем случае является неправомерным. Наиболее надежный способ в настоящее время, по-видимому, состоит в вычислении значения радиуса из данных по электропроводности аморфных пленок в сильных электрических полях, когда температурная зависимость прыжковой проводимости оказывается несущественной [13]. Для этого случая зависимость тока через образец от напряженности электрического поля должна следовать соотношению [13]  $I(F) \sim \exp[-(F_0/F)^{1/4}]$ , где  $F_0 = akT_0/ea$ . Электрические поля действительно влияют на зависимость  $\sigma$  от  $T$ , особенно при низких температурах (рис. 5). Однако температурная зависимость  $\sigma$ , несколько ослабляясь с ростом  $F$ , оставалась все-таки весьма существенной даже при полях, когда начинались необратимые изменения  $\sigma$  с последующим разрушением образцов. Это означает, что радиус локализованных состояний в данном случае мал и условие сильного поля ( $eFa > kT$ ) в наших образцах не выполняется во всем диапазоне изменений  $F$  и  $T$ . Из условия сильного поля и наших экспериментальных данных, связанных с определением максимально достижимых полей при низких температурах, следует, что в ис-

следующих образцах  $a \ll 10 \text{ \AA}$ . В соответствии с современными представлениями полученные результаты, связанные с зависимостью  $\sigma$  от  $F$ , следует отнести к области так называемых промежуточных полей. К сожалению, предсказания разных аналитических теорий, критический анализ которых дан в работе Левина и Шкловского [14], сильно расходятся, что затрудняет обработку экспериментальных данных [15]. Исходя из выводов работы [14] мы считаем, что к нашим образцам, для которых величина  $\xi_c = (T_0/T)^{1/4} \approx 42$  при  $T = 4.2 \text{ К}$  достаточно велика, применима теория Шкловского [16], в соответствии с которой

$$I \sim \exp \left\{ C \left( \frac{eFa}{kT} \right)^{\frac{1}{1+\nu}} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}, \quad (2)$$

где  $\nu \approx 0.9$ . При  $T = 4.2 \text{ К}$  экспериментальная зависимость  $I$  от  $F$  хорошо спрямляется в координатах  $\ln I - F^{1/4}$ , если  $F > 1.3 \cdot 10^3 \text{ В/см}$  (вставка к рис. 5). Для  $C=1$  значение  $a \approx 1.2 \text{ \AA}$ . Плотность локализованных состояний на уровне Ферми в этом случае  $N(E_F) \approx 3.7 \cdot 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . При столь высокой плотности состояний широкий температурный интервал, в котором выполняется закон Мотта, является вполне объяснимым.

Формула Шкловского (2) справедлива в интервале изменения  $F$ , определяемом неравенством  $kT/eL_0 < F < kT/ea$ , где  $L_0 = a \xi_c^{1+\nu}$ . Для нашего случая при  $T = 4.2 \text{ К}$  оно приобретает вид  $1.8 \cdot 10^1 \text{ В/см} < F < 3.1 \times 10^4 \text{ В/см}$  и легко выполняется, поскольку экспериментальные значения  $F$ , указанные на вставке к рис. 5, лежат внутри этого интервала.

#### 4. Оптическое поглощение

Если пренебречь оптическими переходами между локализованными состояниями, что обычно справедливо для аморфных веществ стехиометрического состава, то в области фундаментального поглощения [11]

$$\alpha(h\nu) = \frac{\text{const} (h\nu - E_0)^2}{h\nu}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения и  $h\nu$  — энергия кванта. Экспериментальная зависимость  $\alpha$  от  $h\nu$  соответствует этому соотношению при

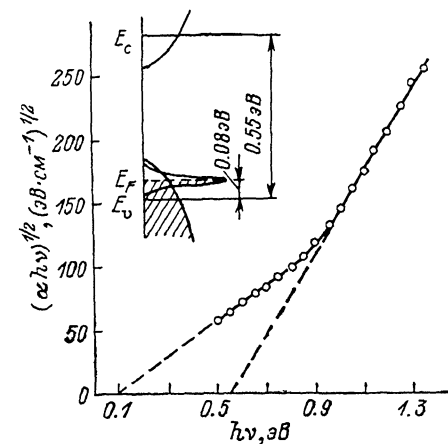


Рис. 6. Спектр оптического поглощения аморфной пленки  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  при  $T = 293 \text{ К}$  в координатах  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ .

На вставке — модель плотности состояний аморфного  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ .

$\alpha > 1.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Значение оптической ширины запрещенной зоны  $E_0 \approx 0.55 \text{ эВ}$ . Следует отметить, что в данном случае имеется не только качественное, но и количественное согласие эксперимента и теории: экспериментальные значения  $\alpha$  хорошо совпадают с предсказанными Моттом и Дэвисом при  $E_0 = 0.55 \text{ эВ}$  [11] и легко определяются из формулы  $\alpha(h\nu) \approx 10^5 (h\nu - E_0)^2 / h\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}$ .

Кроме основного поглощения на рис. 6, связанного с межзонными переходами, имеется еще и дополнительное поглощение при  $\alpha < 1.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Аппроксимация зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  на рис. 6 к  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  дает значение  $E'_0 \approx 0.08 \text{ эВ}$ , совпадающее с предельным значением энергии активации электропроводности, наблюдающимся при высоких температурах измерений (рис. 4). Это совпадение позволяет предполагать о том, что имеется определенная связь между дополнительным поглощением

и электропроводностью пленок при высоких температурах. Чтобы такая связь стала понятной, необходимо рассмотреть возможную природу локализованных состояний в исследуемых образцах.

## 5. Модель плотности состояний

Обычно прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка в нелегированных аморфных полупроводниках обусловлена существованием зоны локализованных состояний, связанных с дефектами [11]. Уменьшение концентрации дефектов аморфного состояния при старении или термообработке пленок вызывает соответствующее уменьшение плотности состояний, что может приводить к значительному снижению электропроводности образцов. В нашем случае наблюдается совершенно иная картина: при старении или термообработке аморфных пленок  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  их электропроводность растет (рис. 3, 4). Следовательно, локализованные состояния, обеспечивающие в широком температурном интервале (4.2—300 К) существование единственного механизма электропроводности — прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка, — не связаны с дефектами. Поскольку любое упорядочение структуры пленок при отжиге (включая сюда и переход аморфное состояние — кристалл) приводит к увеличению  $\sigma$ , ясно, что эти состояния присущи самому веществу и связаны с особенностями его зонной структуры. Проявляющиеся в эксперименте локализованные состояния, скорее всего, являются  $3d$ -состояниями хрома [2]. Основой для построения модели плотности состояний в аморфном  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  может служить хорошо известная для кристаллического материала модель Лотгеринга [2]. Носители заряда в этом случае движутся по узкой зоне  $d$ -состояний с участием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ , изменяющих свою валентность по обычной схеме:  $\text{Cr}_{(1)}^{4+} + \text{Cr}_{(2)}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(1)}^{3+} + \text{Cr}_{(2)}^{4+}$ . При наличии внешнего напряжения возникает направленный поток электронов от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  к ионам  $\text{Cr}^{4+}$ . Радиус локализации мал ( $a \approx 1.2 \text{ \AA}$ , для  $d$ -состояний с сильной локализацией волновых функций такая ситуация является нормальной), однако средняя длина прыжка электронов между локализованными состояниями ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$   $l(T) = a \xi(T) = a (T_0/T)^{1/4}$  может достигать нескольких постоянных решетки. Например, при  $T = 4.2 \text{ K}$   $l = 50 \text{ \AA}$ . Понятно, что любые перестройки структуры пленок в аморфном состоянии, связанные с небольшими смещениями (как следует из таблицы  $\Delta d \ll 1 \text{ \AA}$ ) атомов относительно положения равновесия, не могут существенно изменить распределение плотности состояний ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  и соответственно оказать значительное влияние на электропроводность пленок. Такое влияние возможно лишь при кристаллизации пленок с появлением свободных дырок, когда состояния при  $E > E_c$  становятся делокализованными. Модель плотности состояний приведена на вставке к рис. 6. Заполненные состояния заштрихованы. Уровень Ферми расположен в частично заполненной зоне  $d$ -состояний, которая, как и в модели Лотгеринга [2], перекрывается с валентной зоной. Однако в отличие от модели Лотгеринга состояния у дна зоны проводимости ( $E < E_c$ ) и у потолка валентной зоны ( $E > E_v$ ) оказываются локализованными, и зонная проводимость, связанная с движением дырок в валентной зоне, отсутствует. Энергия активации  $\Delta E = 0.08 \text{ эВ}$ , характерная для высокотемпературных измерений, очевидно, связана с забросом дырок на край подвижности  $E_v$  [11]. Ширина зоны  $d$ -состояний  $\delta \varepsilon$  должна быть порядка этой энергии активации. При  $\delta \varepsilon = 0.1 \text{ эВ}$  [2] и  $N(E_F) = 8.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$  имеем  $8.7 \cdot 10^{20}$  состояний в  $1 \text{ см}^3$  материала пленки, что совпадает с концентрацией дырок в кристаллическом  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  [2]. Наряду с основной щелью  $E_0 = E_c - E_v$ , как видно из рисунка, в распределении плотности состояний возникает псевдощель шириной  $0.08 \text{ эВ}$ , которая, по-видимому, ответственна за дополнительное оптическое поглощение при  $a < 1.5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Из-за высокой плотности локализованных состояний существование зоны проводимости вообще никак не сказывается на величине  $\sigma$  и ее температурной зависимости.



- [1] *Бержанский В. Н., Кононов В. П.* Письма в ЖТФ, 1982, т. 6, № 6, с. 321—324.
- [2] *Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королёва Л. И., Педько А. В., Алфёров В. А.* Ферромагнитные халькогенидные шпинели. В сб.: Ферримагнетизм. М.: МГУ, 1975, с. 19—58.
- [3] *Бержанский В. Н., Гавричков С. А., Кононов В. П., Мисюль С. В.* Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 5, с. 815—818.
- [4] *Окунев В. Д., Самойленко З. А.* ФТТ, 1985, т. 27, № 5, с. 1577—1579.
- [5] *Грибанов И. Ф., Окунев В. Д.* Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 17, с. 1032—1036.
- [6] *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- [7] *Барьяхтар В. Г., Токий В. В., Яблонский Д. А.* ДАН СССР, 1986, т. 287, № 2, с. 328—330.
- [8] *Окунев В. Д., Самойленко З. А.* Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 1, с. 24—27.
- [9] *Технология стекла / Под ред. И. И. Китайгородского.* М.: ГСИ, 1961. 623 с.
- [10] *Шишаков Н. А.* ЖЭТФ, 1949, т. 19, № 5, с. 431—437.
- [11] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
- [12] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 419 с.
- [13] *Шкловский Б. И.* ФТП, 1972, т. 6, № 12, с. 2335—2340.
- [14] *Левин Е. И., Шкловский Б. И.* ФТП, 1984, т. 18, № 5, с. 856—864.
- [15] *Окунев В. Д.* ФТП, 1985, т. 19, № 12, с. 2216—2219.
- [16] *Шкловский Б. И.* ФТП, 1976, т. 10, № 8, с. 1440—1448.

Донецкий

физико-технический институт АН УССР

Донецк

Поступило в Редакцию

25 ноября 1987 г.