

Анизотропия проводимости и локализация электронов в слоистых монокристаллах CuFeTe_2

© Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Г.Д. Султанов, Н.А. Абдуллаев

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: farhad@azintex.com

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.
В окончательной редакции 18 января 2006 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления слоистого полупроводника CuFeTe_2 в плоскости слоев и перпендикулярно им в области температур 5–300 К. Показано, что в рассмотренном температурном интервале в обеих зависимостях можно выделить два участка: в высокотемпературной области доминирует проводимость термовозбужденных примесных носителей заряда по разрешенной зоне, а в более низкой области температур проводимость осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Определена энергия активации примесных носителей заряда. Оценены плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, разброс по энергии этих состояний, средние длины прыжков носителей заряда при различных температурах.

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Fr

1. Введение

В отличие от бинарных в тройных соединениях ввиду наличия атомов двух сортов (вследствие проявления различной валентности) в катионной подрешетке помимо катионных и анионных вакансий возможны образования антиструктурных дефектов, обусловленных взаимозамещением катионов. В слоистых кристаллах наличие слабой межслоевой связи способствует возникновению многочисленных плоских дефектов, дефектов стыковки слоев, что приводит к нарушению непрерывности волновых функций в направлении, перпендикулярном слоям, и локализации носителей заряда. Все это обуславливает наличие широкого спектра локальных состояний и, в частности, приводит к особенностям переноса заряда в анизотропных кристаллах. Кроме того, как известно, наличие атомов с отличным от нуля магнитным моментом может привести к доминированию специфических процессов при рассеянии электронов на магнитных атомах, проявляющихся в немоноотонном ходе температурной зависимости проводимости при низких температурах (эффект Кондо) [1]. Этот эффект проявляется в образцах с „металлическим“ типом температурной зависимости проводимости при низких температурах в области слабого электрон-фононного взаимодействия и преобладающей роли механизма рассеяния электронов на магнитных атомах, при котором спин электрона может перевернуться с одновременным изменением ориентации спина магнитного атома. Однако на основании исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов CuFeTe_2 [2,3] и ее необратимости при температурах ниже 60–80 К установлено, что соединение CuFeTe_2 в области высоких температур является парамагнетиком, а при температурах ниже 65 К спины магнитных атомов „замерзают“

со случайной ориентацией, образуя так называемое спиновое стекло. В этих условиях, по-видимому, процессы рассеяния с переворотом спина магнитного атома маловероятны.

Целью настоящей работы является изучение процессов переноса заряда в монокристаллах CuFeTe_2 в разных кристаллографических направлениях и их взаимосвязи с особенностями строения кристаллической решетки.

Монокристаллы CuFeTe_2 кристаллизуются в анизотропную решетку тетрагональной сингонии с пространственной группой $P4/nmm$ [4]. Параметры элементарной ячейки составляют $a = 0.3934 \pm 0.0004$ nm и $c = 0.6078 \pm 0.0004$ nm. Монокристаллы CuFeTe_2 относятся к большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, в которой слои перпендикулярны тетрагональной оси. В отличие от графита, в котором каждый слой представляет собой моноатомную гексагональную сетку из атомов углерода, и, например, InSe , в котором слои представляют собой четыре моноатомные плоскости, расположенные в последовательности Se–In–In–Se, в CuFeTe_2 слои составлены из трех атомных плоскостей, чередующихся в последовательности Te–M–Te. Расстояние между атомами Te–Te из соседних слоев относительно велико и равно 3.9 Å. Этим объясняются легкость расщепления монокристаллов CuFeTe_2 вдоль плоскостей (001) и слоистый характер структуры. Каждый атом металла M тетраэдрически окружен четырьмя атомами Te на расстоянии 2.60–2.62 Å. Кроме того, в плоскости слоя каждый атом металла имеет квадратное окружение из четырех атомов металлов, находящихся на расстоянии 2.81 Å. Атом Te можно представить находящимся в вершине пирамиды, высота которой направлена вдоль тетрагональной оси, а квадратное основание образовано четырьмя связанными с ним атомами металлов. Анизотропная кристалличе-

ская структура приводит к анизотропии сил связи в кристалле, что, естественно, обуславливает анизотропию физических свойств.

2. Методика измерений

При исследованиях электрических свойств образцов монокристаллов решающее значение имеет способ нанесения контактов, при этом определенные требования предъявляются как к направлению силовых линий напряженности электрического поля в образце, так и к самим контактам. В 1967 г. P. Schnabel [5] предложил усовершенствованный комбинированный четырехзондовый метод для изучения анизотропии электропроводности образцов слоистых кристаллов, приготовленных в виде тонких пластинок. Такие пластинки легко получить из слоистых материалов путем их естественного скола в плоскости, параллельной слоям. Для зондовых методов силовые линии напряженности электрического поля не параллельны и распределены неоднородно по сечению образца, в связи с чем сначала необходимо теоретически рассчитывать распределение электрического потенциала в образце, а затем находить взаимосвязь между удельным сопротивлением и экспериментально измеряемыми величинами — током и напряжением.

Монокристаллы CuFeTe_2 выращивались методом Бриджмена. Образцы для исследования получались из монокристаллических слитков простым скалыванием вдоль поверхности, содержащей плоскость слоя. Образцы обладали *n*-типом проводимости и изготавливались в форме прямоугольных пластинок с толщинами 0.2–0.8 мм и размерами в плоскости слоя $\sim 5 \times 7$ мм. Индиевые контакты наносились на свежесколотую поверхность попарно на противоположные грани изучаемого образца в прямоугольной геометрии [5]. Измерения проводились по селективной методике на переменном токе частотой 20 Hz, величина тока не превышала 1 мА. Характерные размеры изучаемого образца (толщина образца, диаметр контактов, расстояние между контактами и др.) определялись с помощью оптического микроскопа.

Величины удельных сопротивлений образцов CuFeTe_2 в плоскости слоев (ρ_{\parallel}) и в направлении, перпендикулярном слоям (ρ_{\perp}), были рассчитаны с помощью соотношений, приведенных в работе [5].

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показано поведение анизотропии удельных сопротивлений монокристаллов CuFeTe_2 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ во всем исследованном интервале температур. Как видно из этого рисунка, анизотропия проводимости существенна и с изменением температуры меняется почти на треть величины (на данном образце с 20.4 до 13.4). Такая анизотропия проводимости, не соответствующая анизотропии

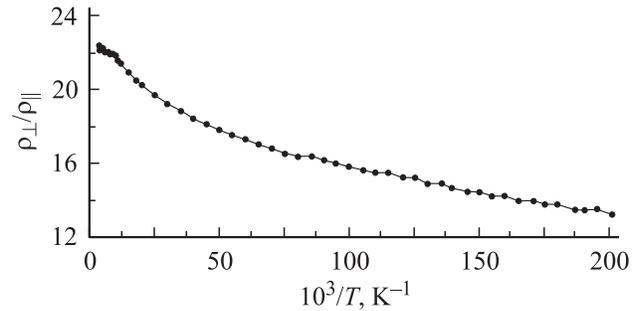


Рис. 1. Температурная зависимость анизотропии удельных сопротивлений $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ монокристаллов CuFeTe_2 .

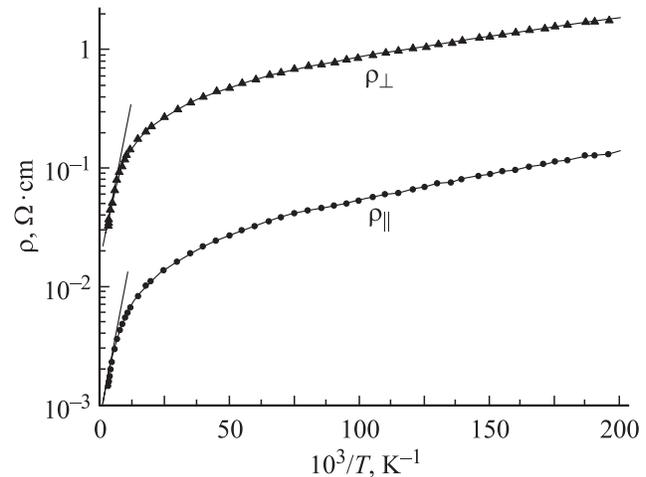


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов CuFeTe_2 в координатах Аррениуса ($5 < T < 300$ K).

эффективных масс носителей заряда, характерна практически для всех слоистых кристаллов, например для слоистого полупроводника InSe ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \sim 10^2-10^3$) [6], слоистого металла NbSe_2 ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \sim 10^2$) [7] и слоистого полуметалла–графита ($\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \sim 10^3-10^5$) [8]. Необходимо отметить, что для слоистых кристаллов вследствие слабости межслоевых сил характерно наличие большого количества межслоевых дефектов, дефектов стыковки слоев и др. Эти дефекты, практически не влияя на движение носителей заряда в плоскости слоев, оказывают значительное влияние на движение носителей заряда в направлении, перпендикулярном слоям. Вследствие этого подвижность носителей заряда в плоскости слоев существенно выше, чем в перпендикулярном направлении. О дефектной природе анизотропии проводимости свидетельствует и тот факт, что при комнатной температуре анизотропия проводимости изменяется от образца к образцу в пределах $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} \sim 8-25$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельных сопротивлений ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} монокристаллов CuFeTe_2 , представленные в координатах Аррениуса. Очевиден „полупроводниковый“ ход температурной за-

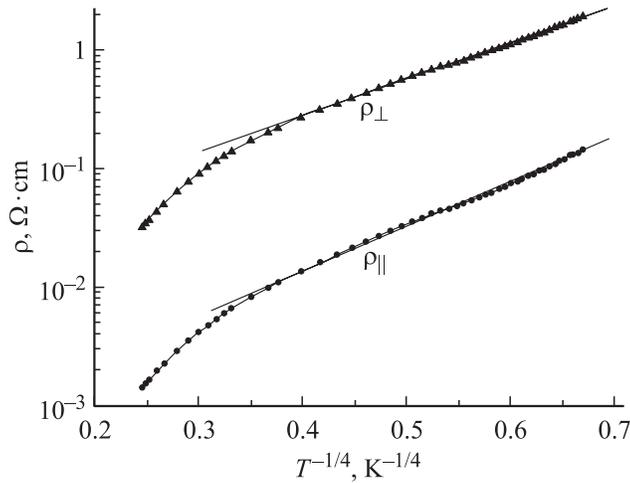


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов CuFeTe_2 в координатах Мотта ($5 < T < 150 \text{ K}$).

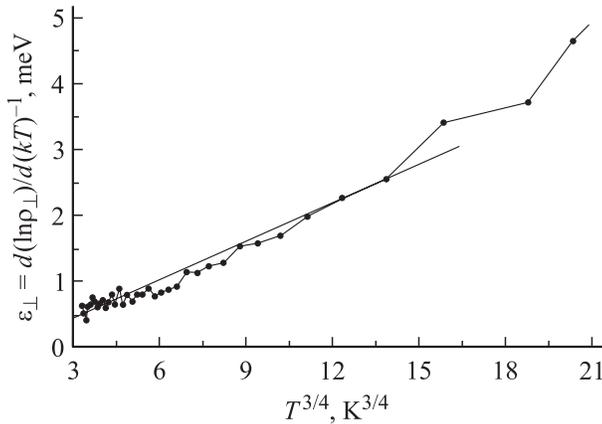


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации $\varepsilon_{\perp} = d(\ln \rho_{\perp})/d(kT)^{-1}$ монокристаллов CuFeTe_2 ($5 < T < 100 \text{ K}$).

висимости удельного сопротивления: с понижением температуры наблюдается экспоненциальное возрастание удельного сопротивления в обоих направлениях.

Характерным для обеих зависимостей $\rho(T)$ является наличие двух участков изменения удельного сопротивления с понижением температуры. В области относительно высоких температур ($150 < T < 300 \text{ K}$) наблюдается экспоненциальное возрастание удельных сопротивлений $\rho_{\parallel}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$ с понижением температуры. В этой области температур доминирует проводимость термовозбужденных носителей заряда в разрешенной зоне. Уменьшение температуры сопровождается быстрым убыванием концентрации носителей заряда (появлением области вымораживания примесных носителей). Полученная энергия активации этих носителей примерно равна 23 meV и для $\rho_{\parallel}(T)$, и для $\rho_{\perp}(T)$, что удовлетворительно согласуется с данными работы [4]. Согласно [4], из высокотемпературных ($200 < T < 300 \text{ K}$)

исследований электропроводности CuFeTe_2 следует, что энергия активации примесных состояний находится в интервале $10\text{--}25 \text{ meV}$.

Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ($T < 150 \text{ K}$). Как видно из рис. 3, это область непрерывного уменьшения энергии активации проводимости. Температурные зависимости удельных сопротивлений $\rho_{\parallel}(T)$ и $\rho_{\perp}(T)$ в области температур $5 < T < 100 \text{ K}$ представлены на рис. 3 в координатах Мотта. Анализ функциональной зависимости сопротивления от температуры выявил, что экспериментальные точки хорошо спрямляются в приведенных координатах. Это дает нам возможность предположить, что в указанной области температур перенос заряда параллельно и перпендикулярно слоям в монокристаллах CuFeTe_2 осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае электропроводность описывается известным выражением Мотта [9]

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad T_0 = \beta/k g(\mu) a^3. \quad (1)$$

Здесь $g(u)$ — плотность локализованных состояний на уровне Ферми, a — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, β — число, зависящее от размерности задачи, k — постоянная Больцмана.

Электропроводность, следующую закону Мотта (1), называют также электропроводностью с монотонно убывающей энергией активации $\varepsilon_0(T)$. Энергия активации $\varepsilon_0(T)$ экспериментально определяется производной $\frac{d(\ln \rho)}{d(kT)^{-1}}$. Согласно [10], температурная зависимость энергии активации $\varepsilon_0(T)$, определенной таким образом, описывается соотношением

$$\varepsilon_0 = \frac{(kT)^{3/4}}{[g(\mu)a^3]^{1/4}}. \quad (2)$$

На рис. 4 представлены температурные зависимости энергии активации прыжковой проводимости $\varepsilon_0(T)$ перпендикулярно слоям монокристаллов CuFeTe_2 . Видно, что в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка с понижением температуры действительно происходит монотонное уменьшение энергии активации, а сами зависимости $\varepsilon_0(T^{3/4})$ хорошо экстраполируются прямыми.

Из наклона прямой $\lg \rho_{\parallel}(T^{-1/4})$ на рис. 3 определена $T_0 = 6 \cdot 10^3 \text{ K}$ (для направления, перпендикулярного слоям, величина T_0 примерно такая же). Приняв $\beta = 21$ [10], а радиус локализованных состояний равным характерному радиусу связанного кулоновского состояния в кристаллах группы $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ ($a = 20 \text{ \AA}$) [11], можно оценить плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в монокристаллах CuFeTe_2 : $g(\mu) = 5 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Такое обилие локализованных состояний в запрещенной зоне характерно для кристаллов группы $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ [6] и $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ [11], кристаллизующихся в слоистую и цепочечную структуры.

Анизотропия сил связей в слоистых структурах, например, способствует возникновению многочисленных дефектов стыковки слоев, примесей внедрения, вакансий и дислокаций. Это приводит к нарушению периодичности кристаллической структуры, возникновению локализованных состояний с энергиями, попадающими в интервал значений, запрещенных в идеальном кристалле. Величина плотности локализованных состояний удивительным образом коррелирует с величиной концентрации свободных электронов при 300 К [4], что, возможно, указывает на природу возникновения столь высокой концентрации носителей заряда в CuFeTe_2 .

Воспользовавшись соотношением [10]

$$\frac{R}{a} = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (3)$$

можно при заданной температуре T оценить среднюю длину прыжка носителей заряда R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Как видно из (3), в области применимости (1) с уменьшением температуры средняя длина прыжка носителей заряда по локализованным состояниям увеличивается, поэтому такая проводимость называется прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Это связано с тем, что с понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации. Согласно [9], ширину оптимальной полосы энергий вблизи уровня Ферми W , определяющей в основном электропроводность всей системы в целом, можно оценить из соотношения

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 g(\mu)}. \quad (4)$$

Величина W отражает разброс энергий локализованных состояний, по которым осуществляются прыжки носителей заряда, и должна соответствовать энергии активации прыжков. По соотношениям (3) и (4) при температуре $T = 80$ К вычислены средняя длина прыжка носителей заряда $R = 22 \text{ \AA}$ и разброс энергий локализованных состояний $W = 4.48 \text{ meV}$. При температуре $T = 10$ К средняя длина прыжка носителей уже значительно больше: $R = 37 \text{ \AA}$, а разброс энергий локализованных состояний $W = 0.94 \text{ meV}$. Как видно, величины W коррелируют со значениями энергий активации прыжков носителей заряда $\varepsilon_0(T)$, приведенными на рис. 4.

4. Заключение

Таким образом, из полученных нами экспериментальных результатов следует, что в слоистых монокристаллах CuFeTe_2 в температурной зависимости проводимости можно выделить два участка. При понижении температуры от 300 до 150 К проводимость и в плоскости слоев, и перпендикулярно им осуществляется

по разрешенной зоне термовозбужденными примесными носителями заряда с энергией активации 23 meV. При более низких температурах ($T < 100$ К) проводимость в монокристаллах CuFeTe_2 в обоих направлениях осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. В этой области температур наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

Наблюдаемую значительную анизотропию проводимости в CuFeTe_2 можно объяснить в рамках реальной структуры кристаллов. Как правило, анизотропия проводимости в слоистых кристаллах сильно меняется с температурой (более чем на порядок величины) при одновременном действии в одной области температур различных механизмов переноса заряда в разных кристаллографических направлениях, как это имеет место, например, в графите и InSe. Величина анизотропии проводимости в CuFeTe_2 относительно слабо меняется по величине во всем исследованном интервале температур 5–300 К. Это свидетельствует, с одной стороны, об идентичности механизма переноса заряда в разных кристаллографических направлениях. С другой стороны, данное обстоятельство указывает на то, что анизотропия проводимости, несмотря на смену механизма переноса заряда с примесного (по протяженным состояниям) на прыжковый (по локализованным состояниям), обусловлена одними и теми же факторами: анизотропией эффективных масс электронов и влиянием характерных для слоистых кристаллов плоских дефектов, дефектов стыковки слоев.

Авторы благодарят коллектив Лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований.

Список литературы

- [1] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987). 520 с.
- [2] A.M. Lamarche, J.C. Woolley, G. Lamarche, I.P. Swainson, T.M. Holden. *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 121 (1998).
- [3] А.И. Джаббаров, С.К. Оруджев, Г.Г. Гусейнов, Н.Ф. Гахраманов. *Кристаллография* **49**, 1136 (2004).
- [4] А.А. Вайполин, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюхин. *Неорган. материалы* **20**, 578 (1984).
- [5] P. Schnabel. *Z. Angew. Phys.* **22**, 136 (1967).
- [6] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. *Письма в ЖЭТФ* **47**, 498 (1988).
- [7] J. Edwards, R.F. Frindt, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 2217 (1971).
- [8] C. Uher, L.M. Sander. *Phys. Rev. B* **27**, 1326 (1983).
- [9] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). 657 с.
- [10] Б.М. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [11] Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев. *ФТТ* **47**, 1180 (2005).