

Низкотемпературная проводимость в монокристаллах CuGaS_2

© Н.А. Абдуллаев[¶], Х.В. Алигулиева, Л.Н. Алиева, И. Гасымоглу, Т.Г. Керимова

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджанской Республики, Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 16 апреля 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Методом Бриджмена–Стокбаргера получены монокристаллы CuGaS_2 , проведены рентгено-дифракционные и рамановские исследования. Показано, что при низких температурах проводимость имеет активационный характер: в области 100–300 К доминирует примесная проводимость с энергией активации акцепторов 12 мэВ, а при температурах ниже 100 К — моттовская проводимость, так называемая прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Оценены плотность локализованных состояний, средняя длина прыжка носителей заряда.

1. Введение

Тройные соединения типа $A^I B^III C_2^{VI}$ ($A^I = \text{Cu, Ag}$; $B^III = \text{Ga, In}$; $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$) со структурой халькопирита уже длительное время привлекают внимание исследователей в связи с перспективами их практического применения в качестве элементов преобразователей солнечной энергии, нелинейной оптики, эффективных излучающих светодиодов и фотодетекторов [1–3]. Среди соединений группы $A^I B^III C_2^{VI}$ для фотовольтаических применений одними из наиболее подходящих являются полупроводники CuGaS_2 , поскольку ширина запрещенной зоны равна $E_g \approx 2.43$ эВ и для энергий квантов выше E_g величина коэффициента поглощения в CuGaS_2 очень высока. В настоящее время интерес к этим соединениям возрос в связи с развитием спинтроники, в которой доминирующей концепцией получения разбавленных магнитных полупроводников (РМП) является введение в диамагнитный полупроводниковый материал магнитной примеси, например, Mn, Fe, Co, Cr и др. [4]. Интересной фундаментальной особенностью соединений типа $A^I B^III C_2^{VI}$ и CuGaS_2 в частности является взаимодействие $3d$ -состояний металла (Cu) с валентными p -состояниями аниона (S), приводящее к их гибридизации (смешиванию) и возмущению структуры электронно-энергетических полос [5]. С этим явлением связаны особенности энергетического спектра: значительно меньшая ширина запрещенной зоны в CuGaS_2 (~ 2.5 эВ) в сравнении с его бинарным аналогом ZnS (~ 3.82 эВ) [6], немонокотное изменение ширины запрещенной зоны с температурой $E_g(T)$ [7], отрицательное спин-орбитальное расщепление (-0.016 эВ для CuGaS_2 [8]) и др.

Электропроводность монокристаллов CuGaS_2 ранее исследовалась в области температур $T = 80\text{--}300$ К [9,10]. Было показано, что в исследованной области температур наблюдается активационная, примесная (дырочная) проводимость с энергией ионизации акцепторов, возрастающей от 5 до 70 мэВ с увеличением величины начального сопротивления образцов. Концентрация дырок (а вместе с тем и начальная величина

проводимости) возрастала с повышением температуры отжига кристаллов. Нами были проведены исследования электропроводности монокристаллов CuGaS_2 в широкой области температур, $T = 5\text{--}300$ К, с целью выяснения механизма переноса зарядов при низких температурах.

2. Эксперимент и результаты исследований

Монокристаллы CuGaS_2 были получены нами методом Бриджмена–Стокбаргера из предварительно синтезированного образца в вакуированной до остаточного давления $\sim 10^3$ Па кварцевой ампуле. Температура в печи была $\sim 1150^\circ\text{C}$, скорость перемещения ампулы в печи ~ 0.3 мм/мин.

Полученные образцы нами были исследованы на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. На рис. 1 приведены результаты исследований дифракции рентгеновских лучей, положения рефлексов характерны для CuGaS_2 . Полученные монокристаллы CuGaS_2 характеризуются тетрагональной решеткой с параметрами решетки $a = b = 5.36$ Å, $c = 10.49$ Å и пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$.

Выше было отмечено, что соединение CuGaS_2 относится к классу кристаллов $A^I B^III C_2^{VI}$, кристаллизующихся в структуру халькопирита. Решетку халькопирита

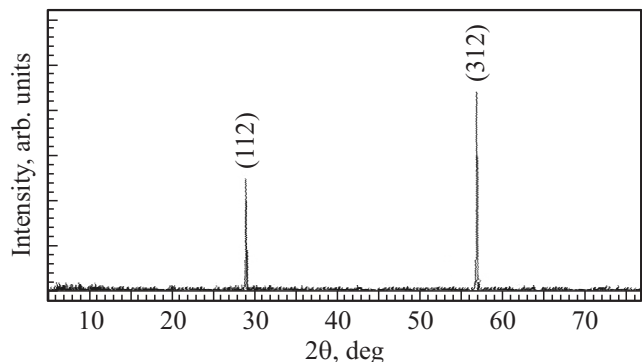


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма монокристалла CuGaS_2 .

[¶] E-mail: abnadir@mail.ru

та можно построить из решетки сфалерита (цинковой обманки), удваивая элементарную ячейку вдоль одной из осей и размещая оба типа катионов А (Cu) и В (Ga) по узлам катионной подрешетки (рис. 2). Такая элементарная ячейка содержит две формульные единицы (8 атомов). Каждый атом аниона С (S) связан с двумя атомами катиона А и двумя атомами катиона В таким образом, что атом аниона С находится в центре тетраэдра, в четырех вершинах которого находятся катионы А и В. Вследствие того, что длины связей атомов аниона С с атомами катионов А (l_{A-C}) и В (l_{B-C}) различаются, имеет место тетрагональное искажение, характеризующееся величиной $\eta = c/a$. В CuGaS_2 величина составляет $\eta = 1.97$.

Другой важной характеристикой материала образцов являются характерные частоты колебательного спектра в центре зоны Бриллюэна. Нами были проведены также исследования комбинационного рассеяния света (КРС) в полученных монокристаллах CuGaS_2 . Исследования проводились на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). Точность определения положения активных в КРС частот была не хуже 0.5 см^{-1} . Возбуждение происходило на длине волны второй гармоники Nd:YAG-лазера 532 нм, приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ($\sim -70^\circ\text{C}$), работающая в режиме счета фотонов. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния. Результаты исследований представлены на рис. 3.

Как отмечалось выше, в элементарной ячейке CuGaS_2 содержатся 8 атомов и соответственно существуют 24 решеточных моды, 3 из которых — акустические и 21 — оптические. Из группового анализа для центра зоны Бриллюэна следует, что колебательный спектр описывается следующими неприводимыми представлениями:

$$\Gamma_{\text{osc}} = 1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E. \quad (1)$$

Здесь моды E дважды вырождены. За исключением моды A_2 , все эти моды активны в КРС, а моды B_2 и E активны еще и в инфракрасном (ИК) поглощении.

На рис. 3 приведен спектр комбинационного рассеяния полученных нами монокристаллов CuGaS_2 при комнатной температуре, $T \approx 300 \text{ К}$. Хорошо заметна относительно высокая интенсивность и малая полуширина линии A_1 (312 см^{-1}), что является характерной особенностью всех халькопиритов группы $A^I B^{III} C_2^{VI}$. Эта линия доминирует в спектрах при всех геометриях рассеяния. На рис. 3 и вставке отражены также характерные для CuGaS_2 [5,11] частоты комбинационного рассеяния $400 (B_2)$, $386 (E)$, $351 (E)$, $276 (E)$, $165 (E)$, $97 (E)$ и $74 \text{ см}^{-1} (E)$.

Электропроводность монокристаллов CuGaS_2 исследована нами в широкой области температур, $T = 5-300 \text{ К}$. Измерения проводились по стандартной четырехзондовой схеме. Образцы монокристаллов CuGaS_2 обладали дырочной проводимостью (p -типа)

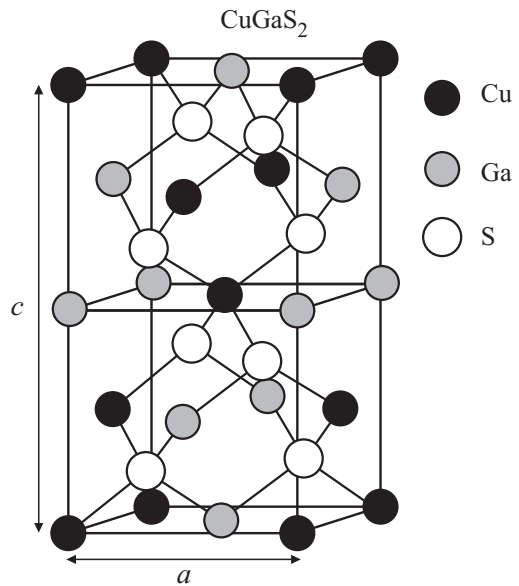


Рис. 2. Кристаллическая решетка CuGaS_2 .

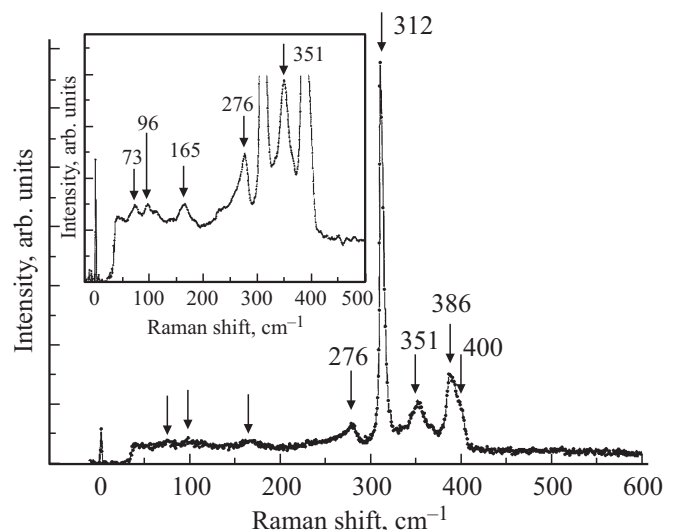


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния в монокристаллах CuGaS_2 . На вставке — менее интенсивные линии активных в комбинационном рассеянии фононов.

активационного характера во всем интервале температур $T = 5-300 \text{ К}$ (рис. 4, а). В области температур $100-300 \text{ К}$ температурная зависимость удельного сопротивления хорошо аппроксимируется обычной активационной зависимостью типа

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T) \quad (2)$$

с энергией активации $\Delta E \sim 12 \text{ мэВ}$. В этой области температур доминирует проводимость термически возбужденных с примесных (акцепторных) уровней носителей заряда в разрешенной зоне. Уменьшение температуры сопровождается быстрым убыванием концентрации дырок — так называемая область вымораживания примес-

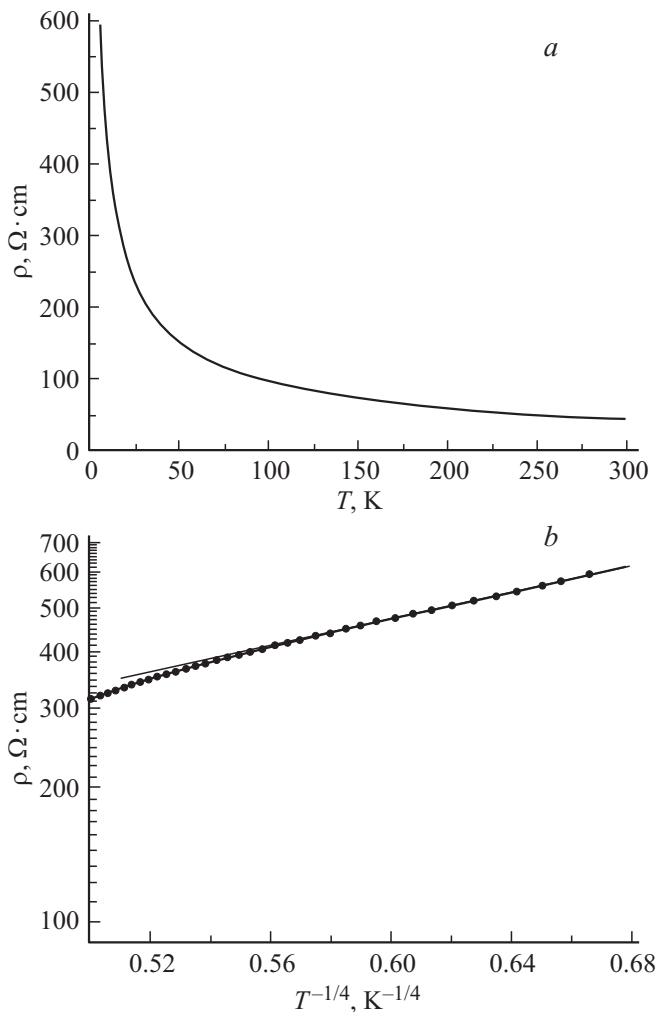


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления в монокристаллах CuGaS_2 в линейных координатах (*a*) и в координатах Мотта (*b*).

ных носителей заряда. Полученная энергия активации акцепторов (~ 12 мэВ) хорошо согласуется с данными работ [9,10].

Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ($T < 100$ К). Анализ функциональной зависимости сопротивления от температуры выявил, что экспериментальные точки хорошо спрямляются в координатах Мотта (рис. 4, *b*). Это дает нам возможность предположить, что в указанной области температур перенос заряда в монокристаллах CuGaS_2 осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае удельное сопротивление описывается известным выражением Мотта [12]:

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

где $g(E_F)$ — плотность локализованных состояний на уровне Ферми E_F , a — радиус близких к уровню Фер-

ми локализованных состояний, β — число, зависящее от размерности задачи, k_B — постоянная Больцмана. По-видимому, быстрое вымораживание носителей заряда в разрешенной зоне при понижении температуры приводит к тому, что наступает момент, когда наибольшую роль в электропроводности начинают играть прыжки носителей заряда по отдельным примесным состояниям без активации в разрешенную зону. Конечно, прыжковому механизму проводимости присуща чрезвычайно малая подвижность, поскольку прыжки носителей заряда осуществляются по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций соседних акцепторов. Однако прыжковая проводимость превосходит зонную, так как в прыжковой проводимости могут принимать участие все находящиеся на акцепторах дырки, а в зонной — только экспоненциально малое число дырок валентной зоны.

Для оценки плотности локализованных состояний на уровне Ферми $g(E_F)$ из (3) необходимо знать радиус локализованных состояний a . Характерный радиус связанного кулоновского состояния примем равным величине боровского радиуса экситона в CuGaS_2 [13]:

$$a = a_B(\epsilon/\mu^*). \quad (4)$$

Здесь $a_B = 0.5289 \text{ \AA}$ — радиус Бора, μ^* — приведенная эффективная масса экситона, ϵ — диэлектрическая проницаемость. В CuGaS_2 $\mu^* = 0.12m_e$, m_e — масса свободного электрона, $\epsilon = 7.9$ [14] и потому величина радиуса экситона есть $a \approx 35 \text{ \AA}$, для сравнения: в изоструктурном CuInS_2 $a \approx 39 \text{ \AA}$ [15].

По данным рис. 4, *b* из (3) можно определить: $T_0 \approx 1.4 \cdot 10^2$ К. Таким образом, если примем $\beta = 12$ [12], то из (3) плотность локализованных состояний на уровне Ферми есть $g(E_F) \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ \AA}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Такое обилие локализованных состояний в запрещенной зоне характерно для сложных многокомпонентных соединений — например, в CuFeTe_2 $g(E_F) \approx 5 \cdot 10^{21} \text{ \AA}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ [16]. В отличие от бинарных соединений, в тройных соединениях ввиду наличия атомов двух сортов (вследствие проявления различной валентности) в катионной подрешетке помимо катионных и анионных вакансий возможно образование антиструктурных (antisite) дефектов, обусловленных взаимозаменением катионов.

Воспользовавшись соотношением [12]

$$\frac{R}{a} = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (5)$$

можно при заданной температуре T оценить среднюю длину прыжка носителей заряда R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При температуре $T = 10$ К средняя длина прыжка R оказывается равной $R \approx 26 \text{ \AA}$, а при $T = 5$ К она равна $R \approx 32 \text{ \AA}$. С понижением температуры средняя длина прыжка R возрастает — носители заряда перескакивают на пространственно более удаленный, но энергетически близкий локализованный уровень.

Близость значений a и $R(T)$ указывает на сильную локализацию носителей заряда в монокристаллах CuGaS_2 . О сильной локализации свидетельствует также оцененная выше довольно высокая плотность локализованных состояний в CuGaS_2 . Достаточно высокая концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне в CuGaS_2 приближает эти кристаллы по энергетической структуре к аморфным полупроводникам, хотя данные рентгеноструктурных и рамановских исследований (интенсивности и полуширины рефлексов и спектральных линий), приведенные выше, свидетельствуют об упорядоченности и кристаллической структуре.

Из условия [17] определим энергетический разброс локализованных уровней ΔW вблизи уровня Ферми:

$$\frac{4\pi R^3}{3} g(E_F) \frac{\Delta W}{2} = 1. \quad (6)$$

При $R \approx 26 \text{ \AA}$ и $g(E_F) \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ разброс по энергиям локализованных состояний вблизи уровня Ферми составляет $\Delta W \approx 0.5 \text{ мэВ}$. Прыжки носителей заряда осуществляются именно в этой узкой полоске энергий (0.5 мэВ) в окрестности уровня Ферми. Концентрацию локализованных состояний, ответственных за моттовскую прыжковую проводимость, можно определить как

$$n = g(E_F) \Delta W. \quad (7)$$

Из (7) получаем: $n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3. Заключение

Таким образом, установлено, что в монокристаллах CuGaS_2 в области температур 100–300 К доминирует проводимость термически возбужденных с примесных (акцепторных) уровней носителей заряда по протяженным состояниям в разрешенной зоне; энергия активации $\Delta E \approx 12 \text{ мэВ}$. При более низких температурах ($T < 100 \text{ К}$) проводимость осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми, т.е. имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. С понижением температуры растет вероятность прыжков носителей заряда на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации.

Авторы благодарны коллективу лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований в сильных магнитных полях.

Исследования были проведены при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской республики в рамках пилотного проекта EIF-2012-2(6)-40/01-22.

Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Compounds* (Oxford, Pergamon, 1974).
- [2] J.M. Stewart, W.S. Chen, W.E. Devany, R.A. Mickelsen. *Ternary and Multinary Compounds*, ed. by S.K. Deb, A. Zunger. (Pittsburgh, PA, Materials Research Society, 1987).
- [3] S. Shirakata, K. Murakami, S. Isomura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1728 (1989).
- [4] Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев. *УФН*, **175**, 629 (2005).
- [5] A.H. Romero, M. Cardona, R.K. Kremer, R. Lauck, G. Siegle, C. Hoch, A. Munoz, A. Schindler. *Phys. Rev. B*, **83**, 195 208 (2011).
- [6] А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, В.А. Дубейко, И.Я. Никифоров. *Журн. структур. химии*, **42**, 463 (2001).
- [7] H. Horinaka, Y. Yamamoto, T. Miyauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 521 (1978).
- [8] J. Serrano, Ch. Schweitzer, C.T. Lin, K. Reimann, M. Cardona, D. Frohlich. *Phys. Rev. B*, **65**, 125 110 (2002).
- [9] B. Tell, H.M. Kasper. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4988 (1973).
- [10] Phil Won Yu, D.L. Downing, Y.S. Park. *J. Appl. Phys.*, **45**, 5283 (1974).
- [11] M. Akdogan, R.R. Eryigit. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 7493 (2002).
- [12] Б.М. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [13] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. *Письма ЖЭТФ*, **47**, 498 (1988).
- [14] C. Bellabarba, J. Gonzalez, C. Rincon. *Phys. Rev. B*, **53**, 7792 (1996).
- [15] А.В. Мудрый, А.В. Иванюкович, М.В. Якушев, Р. Мартин, А. Саад. *ФТП*, **42**, 31 (2008).
- [16] Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Г.Д. Султанов, Н.А. Абдуллаев. *ФТТ*, **48**, 1744 (2006).
- [17] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).

Редактор Л.В. Шаронова

Low temperature conductivity in CuGaS_2 single crystals

N.A. Abdullaev, Kh.V. Aliguliyeva, L.N. Aliyeva, I. Qasimoglu, T.G. Kerimova

Institute of Physics,
National Academy of Sciences
of Azerbaijan Republic,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract CuGaS_2 single crystals were obtained using by Bridgman–Stockbarger method. X-ray diffraction and Raman studies were performed. It is shown that at low temperatures the conductivity has activation character: in the 100–300 K range the impurity conductivity with activation energy of acceptors $\sim 12 \text{ meV}$ dominates, and at temperatures below 100 K there is Mott conductivity, so-called hopping conductivity with variable range hopping. Density of localized states, the average length of the jump carriers were estimated.