

Прыжковый перенос дырок в керамических образцах CuCrO_2 , легированного магнием

В. Г. Кытин^{1,*}, В. А. Кульбачинский^{1,†}, Д. Ю. Кондратьева¹, А. В. Павликов², А. Н. Григорьев³, А. С. Манкевич³, И. Е. Корсаков³

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

¹*физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости*

²*физический факультет, кафедра общей физики молекулярной электроники*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

³*химический факультет, кафедра неорганической химии*

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

(Статья поступила 10.01.2018; Подписана в печать 09.02.2018)

В широком диапазоне температур исследована электропроводность керамических образцов легированного магнием хромита меди (I) $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0.002; 0.008; 0.015; 0.030; 0.060$), синтезированных твердофазным методом с использованием химической гомогенизации. Образцы охарактеризованы порошковой рентгеновской дифракцией и спектроскопией комбинационного рассеяния света. Дырочный тип проводимости синтезированных образцов подтвержден знаком коэффициента Зеебека. Анализ температурных зависимостей электропроводности показал, что наблюдаемая электропроводность является прыжковой для содержания магния от 0 до 6 ат.%. По температурным зависимостям электропроводности были получены оценки радиуса локализации.

PACS: 72.20.Ee

УДК: 538.935

Ключевые слова: прозрачные полупроводники, электропроводность, хромит меди.

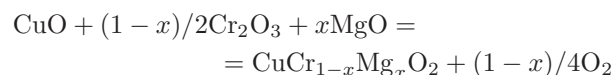
ВВЕДЕНИЕ

Хромит меди (I) со структурой делафоссита является одним из перспективных кандидатов для получения тонкопленочных материалов с дырочным типом проводимости и прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения [1, 2]. В объемном виде (порошки, керамика) CuCrO_2 непрозрачен и окрашен, однако пленки толщиной 100–500 нм прозрачны. Прозрачные p-проводники привлекают значительный интерес исследователей из-за их важности для разработки солнечных батарей, светодиодов и других оптоэлектронных устройств. Присутствие в кристаллической решётке магнитного иона хрома обуславливает необычные магнитные и гальваномагнитные свойства хромита меди [3, 4]. Большая величина коэффициента Зеебека делает легированный хромит меди интересным с точки зрения возможных термоэлектрических применений [4]. Электропроводность хромита меди (I) может быть значительно увеличена при легировании магнием. Было показано, что увеличение содержания магния от 0 до 5 ат.% повышает электропроводность хромита меди более чем на 4 порядка при комнатной температуре [5]. В большинстве работ, посвящённых исследованию хромита меди, легированного магнием, в области высоких температур наблюдалась активационная зависимость электропроводности от температуры [4–6]. При понижении температуры наблюдалось уменьшение энергии активации, а температурная зависимость описывалась законом Мотта [5]. При этом вопрос об

основном механизме переноса дырок в нелегированном и легированном хромите меди остаётся предметом дискуссий. В данной работе представлены результаты измерения и анализа электропроводности керамических образцов хромита меди, легированного магнием в широком диапазоне температур.

1. МЕТОДИКА СИНТЕЗА И СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ

Были синтезированы порошкообразные и спеченные керамические образцы, состав которых соответствовал формуле для твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0.002; 0.008; 0.015; 0.030; 0.060$). Использование твердофазных химических реакций



и наличие значительных диффузионных затруднений может привести к неомогенному распределению малых количеств легирующего элемента по образцу, что неприемлемо при исследовании полупроводников. Поэтому при синтезе нами был использован специальный метод химической гомогенизации, разработанный ранее в [7, 8]. Нитраты металлов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ смешивали с равным по массе количеством NH_4NO_3 и осторожно (!) нагревали на водяной бане, при этом происходило полное растворение солей в собственной кристаллизационной воде и образование гомогенного раствора-расплава. Гидратный состав каждого реактива контролировали гравиметрически и при необходимости проводили коррекцию навесок. При последующем нагреве раствора-расплава на песчаной бане (осторожно (!)

*E-mail: kytin@mig.phys.msu.ru

†E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

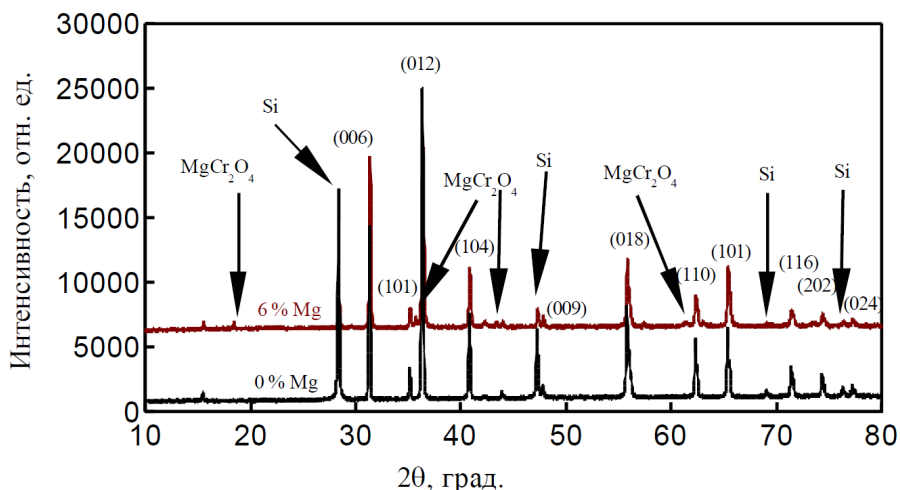


Рис. 1: Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов с содержанием Mg 0% и 6%

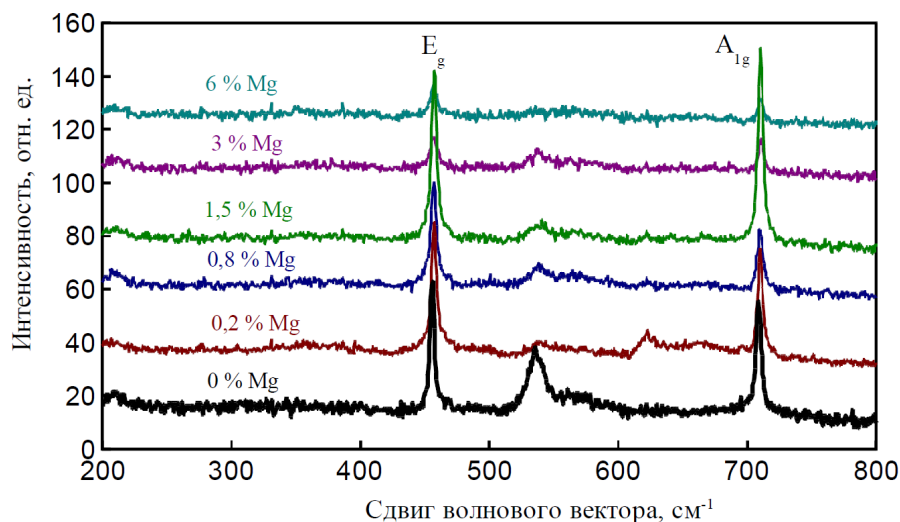


Рис. 2: Спектры комбинационного рассеяния света образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ с разным содержанием магния

важно: небольшие порции, не более 10 г (!)) происходит быстрое взрывоподобное термическое разложение нитратов с образованием смеси оксидов металлов, степень гомогенности которой задается предшествующим раствором-расплавом. Доразложение остаточных количеств нитратов проводили отжигом при 500 °С в течение 30 мин. Затем оксидный порошок перетирали, прессовали в таблетки диаметром 25 мм и спекали при 1000–1100 °С в потоке высокочистого аргона. При спекании происходило восстановление Cu(II) до Cu(I). Циклы перетирание — прессование — спекание 10 час проводили трижды, так что суммарное время отжига составляло 30 час. Во избежание загрязнения образцов компонентами стали со стенок прессформ при прессовании поверхность прессовок очищали механически. После спекания образцы охлаждали вместе с печью в токе высокочистого аргона, чтобы предотвратить воз-

можное окисление меди(I) кислородом воздуха. Синтезированные образцы были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции (Cu K α). Образцы с содержанием магния до $x = 0.03$ представляли собой фазово-чистый делафоссит с примешанным стандартом кремния (рис. 1). В образце с содержанием магния $x = 0.06$ появляется примесная фаза шпинели MgCr_2O_4 . Следовательно, граница области гомогенности твердого раствора $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ лежит между 3 и 6 ат. % магния.

Для дополнительного исследования структуры образцов были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре, возбуждение проводилось He–Ne лазером с длиной волны 632,7 нм. В спектрах КРС (рис. 2) наблюдались только две интенсивные линии от фононных мод A_{1g} и E_g и размытые особенности от фононных мод CuCrO_2 ,

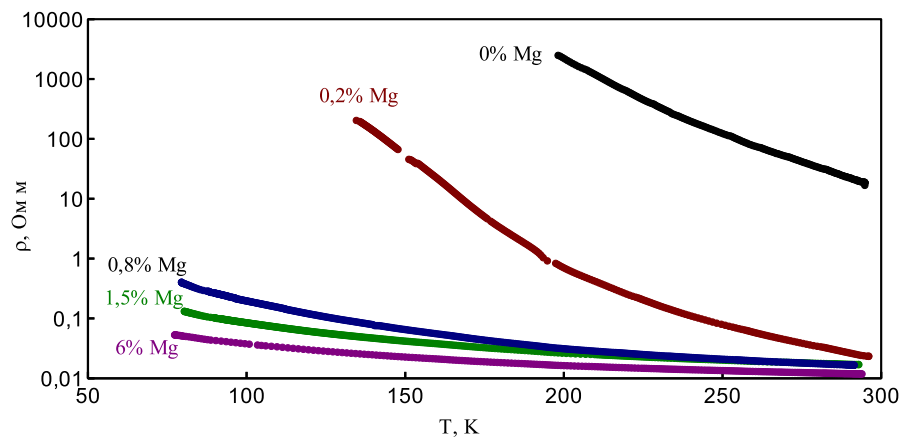


Рис. 3: Температурные зависимости сопротивления керамических твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

проявление которых в спектрах запрещено правилами отбора [9]. При изменении содержания магния от $x = 0$ до $x = 0.06$ положение основных линий в спектрах комбинационного рассеяния не изменяется в пределах погрешности измерений.

2. СОПРОТИВЛЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Удельное сопротивление исследованных образцов было измерено четырёхконтактным методом в режиме постоянного тока. Для измерений образцы спеченной керамики вырезались в форме прямоугольного параллелепипеда длиной 5–7 мм и сечением $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$. Тип проводимости синтезированных образцов был определен по знаку коэффициента Зеебека посредством термозонда. Для всех образцов знак коэффициента Зеебека был положительным, что соответствует дырочному типу проводимости. Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления проводились в диапазоне температур (77–293) К. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ исследованных образцов представлены на рис. 3.

Для всех образцов удельное сопротивление увеличивается при понижении температуры. В диапазоне температур (250–300) К температурные зависимости сопротивления образцов описываются активационным законом. При этом сопротивление и энергия активации значительно уменьшаются при увеличении содержания Mg от 0 до 1,5 ат.%. Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления показал, что критерий Йоффе–Регеля для зонного переноса дырок не выполнен. Таким образом, перенос дырок является прыжковым. Для образцов с содержанием Mg от 0.8 до 6 ат.% энергия активации удельного сопротивления уменьшается при понижении температуры. При температуре T ниже 120 К температурная зависимость

сопротивления этих образцов может быть описана законом Шкловского–Эфроса [10] (рис. 4):

$$\rho = \rho_0 \exp \left[(T/T_0)^{1/2} \right]. \quad (1)$$

Параметры T_0 , полученные в результате аппроксимации температурных зависимостей сопротивления представлены в табл. 1. Эти параметры были использованы для оценки радиуса локализации состояний, дающих вклад в прыжковую проводимость.

Для оценки было взято наибольшее значение диэлектрической проницаемости 26.5 [11]. Полученные значения энергии активации E_a , параметра T_0 , и радиуса локализации r_l представлены в табл. 1.

Таблица I: Энергия активации электропроводности E_a , параметр T_0 , и радиус локализации r_l , определённые из температурных зависимостей сопротивления

Содержание Mg, %	E_a , эВ	T_0 , К	r_l , нм
0	0.26	–	–
0.2	0.15	–	–
0.8	0.043	3600	0.49
1.5	0.031	1700	1.1
3	0.029	1500	1.2

при увеличении содержания магния r_l увеличивается от 0,49 нм до 1,2 нм, что соответствует перекрытию волновых функций локализованных состояний при увеличении содержания магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были синтезированы керамические образцы хромита меди, легированного магнием с со-

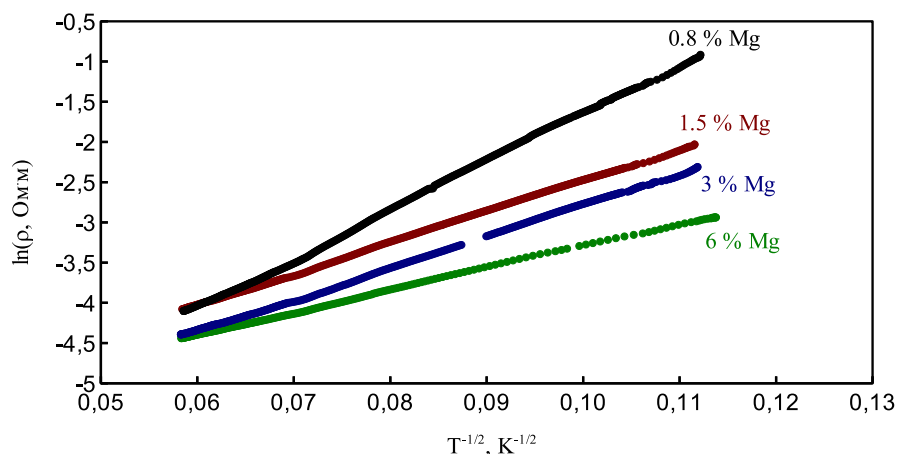


Рис. 4: Температурные зависимости сопротивления образцов с содержанием магния 0.8%, 1.5%, 3% и 6% Mg в координатах $\ln \rho \left[(1/T)^{1/2} \right]$

держанием магния от 0 до 6% Mg. По данным рентгенофазового анализа образцы с содержанием магния до 3 ат. % являются однофазными, т.е. содержат только фазу делафоссита. Знак коэффициента Зеебека во всех образцах положителен, что соответствует дырочному типу проводимости. Показано, что проводимость является прыжковой во всем исследованном диапазоне

температур. Из температурных зависимостей удельного сопротивления получены оценки радиуса локализации состояний дающих вклад в электропроводность. Показано, что радиус локализации увеличивается при увеличении содержания магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-03-07408а.

[1] Shi J., Cerqueira T. F. T., Cui W., Nogueira F., Botti S., Marques M. A. L. Scientific reports. 2017. **7**. P. 43179.
 [2] Sinnarasa I., Thimont Y., Presmanes L., Barnabé A., Tailhades P. Nanomaterials. 2017. **7**. P. 157.
 [3] Poienar M., Damay F., Martin C., Hardy V., Maignan A., André G. Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 014412.
 [4] Ono Y., Satoh K., Nozaki T., Kajitani T. Japan. J. of Appl. Phys. 2007. **46**. P. 1071.
 [5] Li D., Fang X., Deng Z., Dong W., Tao R., Zhou S., Wang J., Wang T., Zhao Y., Zhu X. J. of Alloys and Compounds. 2009. **486**. P. 462.
 [6] Chen H. Y., Chang K.-P., Yang C.-C. Appl. Surface Sci. 2013. **273**. P. 324.
 [7] Морозов И. В., Любушкин Р. А., Федоров А. А., Петро М. Н., Бурдейна Т. Н., Третьяков В. Ф. Кинетика и катализ. 2006. **47**, № 1, С. 1.
 [8] Morozov I. V., Fedorova A. A., Knotko A. V., Valedinskaja O. R., Kemnitz E. Mendeleev Commun. 2004. **14**(4). P. 138.
 [9] Aktas O., Truong K. D., Otani T., Balakrishnan G., Clouter M. J., Kimura T., Quirion G. J. Phys. Condens. Matter. 2012. **24**. P. 036003.
 [10] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.
 [11] Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin C. J. of Solid State Chemistry. 2012. **185**. P. 56.

Hopping transport of holes in CuCrO₂ ceramic samples doped with magnesium

V. G. Kytin^{1,a}, V. A. Kulbachinskii^{1,b}, D. Yu. Kondratieva¹, A. V. Pavlikov², A. V. Grigoriev³, A. S. Mankevich³, I. E. Korsakov³

Lomonosov Moscow State University

¹Low temperature physics department, Faculty of Physics

²General physics and molecular electronics department, Faculty of Physics

³Inorganic chemistry department, Faculty of Chemistry

Moscow 119991, Russia

E-mail: ^akytin@mig.phys.msu.ru, ^bkulb@mig.phys.msu.ru

Conductivity of copper chromite samples doped with magnesium synthesized by solid state method was investigated in wide temperature range. Crystal structure of the samples was determined by X-ray diffraction and confirmed by Raman spectroscopy.

P-type of conductivity was confirmed by positive sign of Seebeck coefficient. Analysis of temperature dependencies of conductivity showed that observed conductivity is hopping for magnesium content from 0 to 6%. Estimates of localization length at Fermi energy were obtained from temperature dependencies of conductivity.

PACS: 72.20.Ee

Keywords: transparent semiconductors, conductivity, copper chromite.

Received 10 January 2018.

Сведения об авторах

1. Кытин Владимир Геннадьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-11-47, e-mail: kytin@mig.phys.msu.ru.
 2. Кульбачинский Владимир Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-11-47, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru.
 3. Кондратьева Диана Юрьевна — студент; тел.: (495) 939-11-47, e-mail: diana.kondratieva@mail.ru.
 4. Павликов Александр Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: , e-mail: pavlikov@physics.msu.ru.
 5. Григорьев Андрей Николаевич — канд. хим. наук, доцент; тел. (495) 939-38-36, e-mail: grigoriev@inorg.chem.msu.ru.
 6. Манкевич Алексей Сергеевич — канд. хим. наук, науч. сотр.; тел. (495) 939-14-92, e-mail: mankevich@inorg.chem.msu.ru.
 7. Корсаков Игорь Евгеньевич — канд. хим. наук, доцент, доцент; тел. (495) 939-14-92, e-mail: korsakov@inorg.chem.msu.ru.
-