

# Диэлектрическая релаксация в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$

© Р.А. Кастро, Н.И. Анисимова, А.А. Кононов

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: recastro@mail.ru

(Получена 16 мая 2017 г. Принята к печати 31 мая 2017 г.)

Представлены результаты исследования процессов диэлектрической релаксации в стеклообразной системе  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ . Выявлено существование недебаевского релаксационного процесса, обусловленного наличием в системе распределения релаксаторов по временам релаксации согласно модели Коула–Коула. Проведен расчет энергетических и структурных параметров: энергии активации —  $E_p = 0.40$  эВ, дипольного момента молекул —  $\mu = 1.08$  D. Обнаруженные закономерности объясняются в рамках модели, согласно которой структура халькогенидных стекол представляет собой набор диполей, образованных заряженными дефектами типа  $D^+$  и  $D^-$ .

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46218.8649

## 1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) сложного состава привлекают внимание исследователей в связи с их использованием в многочисленных приспособлениях микро- и оптоэлектроники [1–5]. Процессы переноса и накопления заряда в ХСП разных систем, как показано в работе [6], могут быть связаны с обменом электронами между заряженными дефектами, в роли которых могут выступать дефекты типа  $D^+$  и  $D^-$ , являющиеся центрами с отрицательной корреляционной энергией [7]. Методами термоактивационной спектроскопии в интервале температур  $T = 260–280$  К для системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  установлено существование дефектных состояний с энергией активации 0.43 эВ, концентрация которых составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [8]. На основании экспериментальных кривых изотермической релаксации темного тока [9] впервые был проведен расчет функции распределения времен релаксации, ее основных параметров и их температурной зависимости, доказано существование в исследуемой системе „недебаевского“ механизма дисперсии в интервале инфранизких частот.

Цель данной работы заключалась в выявлении особенностей процессов диэлектрической релаксации и их связь со структурой в тонких слоях стеклообразной системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  методом диэлектрической спектроскопии.

## 2. Методика эксперимента

Исследование элементного состава образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40. Прибор предназначен для получения изображений объектов в „прямых“ электронах и электронах обратного рассеяния. Максимальное паспортное разрешение микроскопа составляет 3 нм. SEM укомплектован приставками для

анализа дифракционных картин, HKL Channel 5 EBSD (Premium), для химического микроанализа, EDS, а также фазового и структурного анализа, EBSD, картирования распределения химических элементов по поверхности, определения фазового состава и ориентации зерен в поверхностном слое. Микроскоп EVO 40 укомплектован базами данных по фазам и структурам.

На рис. 1 представлен скан поверхности образца  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ . Для определения состава пленок были выбраны точки на скалах, в которых определялось содержание элементов. В табл. 1 приводится содержание химических элементов в исследуемых образцах, в массовых и атомных долях, данные получены на приборе СЭМ методом энергодисперсионного анализа с калибровкой по эталонным системам.

Измерения диэлектрических спектров проводились на пленках стекол состава  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ , изготовленных методом термического испарения в вакууме. Образцы имели сэндвич-конфигурацию с алюминиевыми

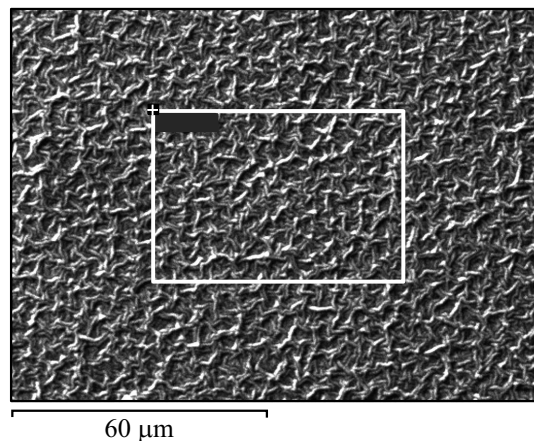


Рис. 1. Электронное изображение поверхности образца  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ . Выделена область сканирования, на которой определялся элементный состав.

**Таблица 1.** Элементный состав образцов  $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
S	27.29 (0.16)	56.48
Ge	34.07 (0.24)	31.15
Pb	38.65 (0.27)	12.38

*Примечание.* В скобках указана погрешность определения массовой доли.

электродами и площадью контактов 14.0 мм<sup>2</sup>. Толщина слоев  $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$ , определяемая на спектральном эллипсомере „ЭЛЬФ“, составляла ~ 1.0 мкм. Измерения диэлектрических спектров исследуемых слоев были выполнены на спектрометре „Концерт-81“ (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенном для исследования диэлектрических свойств и электропроводности широкого класса материалов. Измерения проводились в диапазоне частот  $\nu = 10^{-2} - 10^5$  Гц и температур  $T = 273 - 313$  К. Напряжение, подаваемое на образцы, составляло  $U = 10^{-1}$  В.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  рассчитывались из спектров импеданса  $Z^*(\omega)$  по следующим формулам:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0}, \quad (1)$$

где  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  — емкость пустой ячейки площадью  $S$  и с зазором  $d$ .

Для определения значения релаксационных параметров системы полученные диэлектрические спектры аппроксимировались двухпараметрической эмпирической функцией Гавриляк–Негами [10] с использованием программного обеспечения Novocontrol Winfit. На основе этой аппроксимации выделялись положения максимумов диэлектрических потерь и определялись параметры Гавриляк–Негами (HN) для изученных релаксационных процессов:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}}, \quad (2)$$

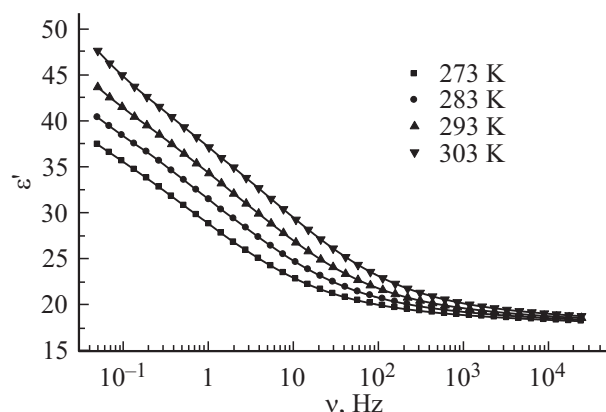
где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами),  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\alpha_{HN}$  и  $\beta_{HN}$  — параметры формы, описывающие соответственно симметричное ( $\beta = 1$  — распределение Коула–Коула) и асимметричное ( $\alpha = 1$  — распределение Коула–Дэвидсона) расширения функции релаксации.

### 3. Результаты и обсуждение

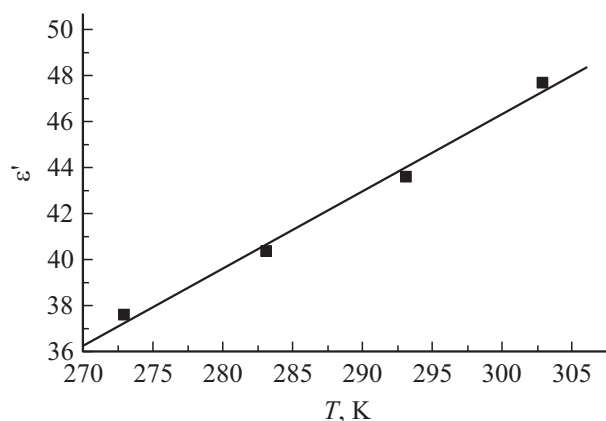
Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при различных температурах для пленок системы  $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$  представлена на рис. 2. Из рисунка ясно, что  $\epsilon'$  уменьшается с увеличением частоты, значения составляют от 20 до 50 на низких частотах.

Уменьшение  $\epsilon'$  с частотой происходит вследствие уменьшения вклада дипольно-ориентационной поляризации, поскольку она начинает занимать больше времени, чем другие типы поляризации (электронная, ионная, поляризация пространственного заряда). Диполи не имеют возможности поворачиваться достаточно быстро, и их вращение отстает от изменения электрического поля. Поскольку частота продолжает увеличиваться, диполь будет совершенно не способен следовать за полем и ориентационная поляризация прекратится. Таким образом,  $\epsilon'$  уменьшается, приближаясь к постоянному значению при высоких частотах, вследствие вклада только электронной поляризации и поляризации пространственного заряда [11].

На рис. 3 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . Из рисунка видно, что  $\epsilon'$  растет так же, как и температура. Рост  $\epsilon'$  с температурой может быть приписан тому факту, что диполи в полярных материалах не могут ориентироваться сами при низких температурах. С ростом температуры ориентация диполей облегчается, увеличивается ориентационная поляризация и, следовательно, увеличивается  $\epsilon'$ .



**Рис. 2.** Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при различных температурах для пленок системы  $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на частоте  $10^{-1}$  Гц.

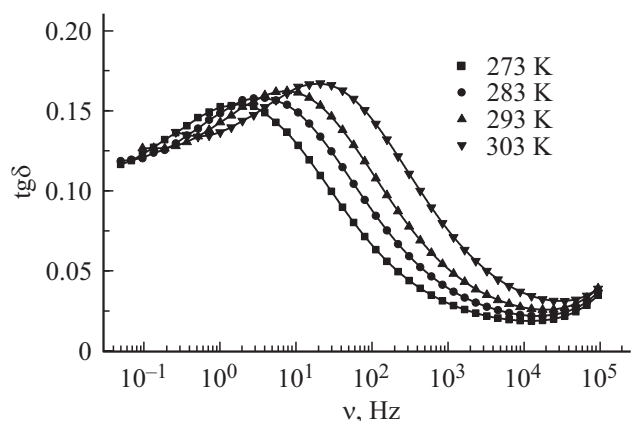


Рис. 4. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  при разных температурах.

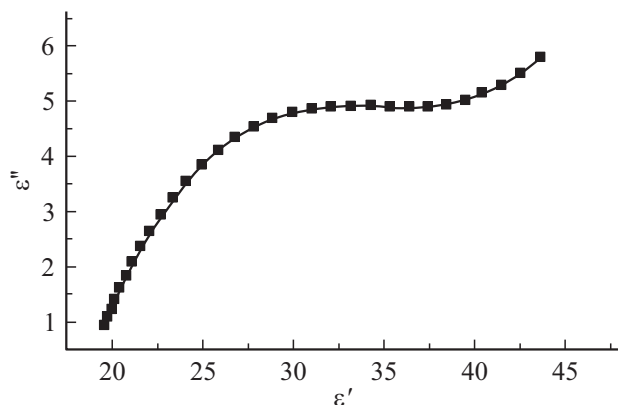


Рис. 5. Диаграмма Коула–Коула образцов  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  при комнатной температуре (293 К).

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , в слоях системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  в диапазоне частот  $10^{-1} - 10^5$  Гц при разных температурах (рис. 4) выявило существование максимума потерь, который смещается в область более высоких частот с ростом температуры. Наличие максимумов на кривой  $\text{tg } \delta$  при сравнительно низких частоте и температуре свидетельствует о существовании релаксационного процесса, обуславливающего релаксационные потери в образцах [12]. О наличии релаксационного процесса свидетельствует и максимум в области низких частот на температурной зависимости диэлектрических потерь.

Во многих диэлектриках релаксационные процессы связаны с существованием не одного времени релаксации, а набора времен релаксации. В таком случае можно говорить о наличии распределения времен релаксации и, следовательно, энергий активации. Данное распределение может быть связано с проявлением различных по природе релаксационных процессов или с распределением по концентрации диполей в структуре. В случае ионных прыжковых процессов предполагается, что после каждого прыжка меняется потенциальная энергия и необходимо некоторое время для возвращения

Таблица 2. Значение релаксационных параметров образцов стеклообразной системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$

$T$ , К	$\tau_m$ , с	$\tau_{\text{HN}}$ , с	$\Delta\varepsilon$	$\alpha_{\text{HN}}$	$\beta_{\text{HN}}$
273	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$3.40 \cdot 10^{-1}$	$1.44 \cdot 10^2$	0.43	1.00
283	$2.07 \cdot 10^{-1}$	$2.07 \cdot 10^{-1}$	$1.59 \cdot 10^2$	0.42	1.00
293	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$1.67 \cdot 10^2$	0.42	1.00
303	$6.30 \cdot 10^{-2}$	$6.30 \cdot 10^{-2}$	$1.78 \cdot 10^2$	0.41	1.00
Погрешность ( $\pm$ )	—	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^0$	0.01	0.01

к минимуму потенциальной энергии. Если учесть вклад большого количества подвижных дефектов, то получается набор времен релаксации.

Для подтверждения факта существования „недебаевского“ механизма дисперсии в исследуемой системе была построена диаграмма Коула–Коула (зависимость  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ ) (рис. 5). В нашем случае существование распределения релаксаторов по временам проявляется в отклонении от полусферической зависимости с радиусом полусферы  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty/2)$  (рис 5).

Форма кривой фактора диэлектрических потерь,  $\varepsilon'' = f(\nu)$ , или тангенса угла диэлектрических потерь,  $\text{tg } \delta = f(\nu)$  может быть использована для оценки распределения времен релаксации. Значения релаксационных параметров, полученных путем аппроксимации экспериментальных кривых в рамках приближения Гавриляк–Негами (2), также подтверждают существование распределения релаксаторов по временам релаксации согласно модели Коула–Коула для случая симметричного распределения времен релаксации (см. табл. 2). Температурная зависимость частоты (времени релаксации  $\tau_m$ ), при которой наблюдается максимум потерь, позволяет определить экспериментальную энергию активации, т. е. энергетический барьер для ориентации диполей. Энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации (рис. 6), оказалась равной  $E_p = (0.40 \pm 0.01)$  эВ.

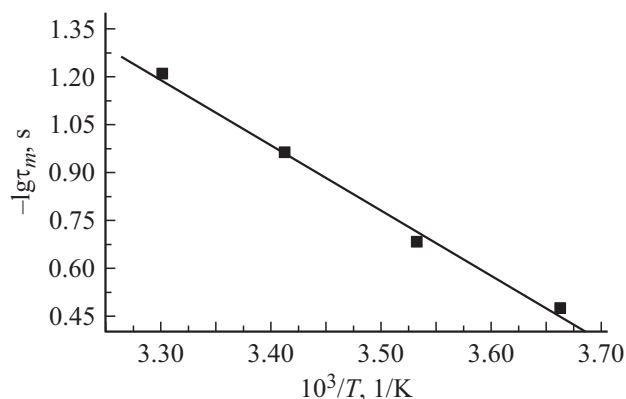


Рис. 6. Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации в слоях  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ .

Согласно [10], изучая частотную зависимость фактора потерь, можно получить информацию о структуре исследуемой системы, например:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} Fg \frac{\mu^2 N}{kT V}, \quad (3)$$

$$F = \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}, \quad (4)$$

где  $\mu$  — дипольный момент,  $N/V$  — число диполей на единицу объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — фактор Онзагера,  $g$  — фактор корреляции с учетом ориентации соседних диполей. Используя результаты данного исследования, с учетом расчетов авторов [9] по формуле (3) можно оценить дипольный момент молекул системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  при комнатной температуре. Полученное значение дипольного момента составляет  $\mu = 1.08 \text{ D}$ .

Обнаруженную дисперсию диэлектрической проницаемости и существование максимума диэлектрических потерь в области низких частот можно объяснить в рамках модели, предложенной авторами [13]. Согласно этой модели, структура халькогенидных стекол представляет собой набор диполей, образованных заряженными дефектами типа  $D^+$  и  $D^-$ . Каждый диполь имеет свое время релаксации, зависящее от энергии активации, необходимой для преодоления потенциального барьера носителями заряда. Существование потенциального барьера обусловлено кулоновским взаимодействием между соседними дефектными состояниями, образующими диполь. Корреляция между результатами данной работы с выводами авторов [8] свидетельствует в пользу гипотезы о существовании спектра дефектных состояний, обмен электронами между которыми создает квазидиполи, ответственные за дисперсию диэлектрической проницаемости и диэлектрические потери в области низких частот. Обмен электронами может осуществляться, например, между атомами германия, пребывающими в двух- и четырехвалентном состоянии соответственно [14].

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе выявлены дисперсия диэлектрической проницаемости и существование максимума потерь, свидетельствующие о существовании релаксационного процесса; значения релаксационных параметров подтверждают существование распределения релаксаторов по временам релаксации согласно модели Коула–Коула для случая симметричного распределения времен релаксации. Энергия активации процесса диэлектрической релаксации оказалась равной  $E_p = (0.40 \pm 0.01) \text{ эВ}$ . Проведена оценка дипольного момента молекул системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ :  $\mu = 1.08 \text{ D}$ .

Обнаруженные закономерности объясняются в рамках модели, согласно которой структура халькогенидных

стекол представляет собой набор диполей, образованных заряженными дефектами типа  $D^+$  и  $D^-$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения проекта № 3.5005.2017/ВУ.

#### Список литературы

- [1] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Mater.*, **3**, 703 (2004).
- [2] A.K. Kukreti, S. Gupta, M. Saxena, N. Rastogi. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, **4** (1), 18608 (2015).
- [3] R. Chauhan, P. Dwivedi, K.K. Srivastava. *DAE Solid State Phys. Symp.*, **53**, 727 (2008).
- [4] L.A. Wahab, H.H. Amer. *Egypt. J. Solids*, **28** (2), 255 (2005).
- [5] S. Kurmar, B.R. Mehta, S.C. Kashyap, K.L. Chorpa. *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1), 24 (1988).
- [6] N.I. Anisimova, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, R.A. Castro. *Rad. Eff. Def. Solids*, **156**, 359 (2001).
- [7] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34** (15), 953 (1975).
- [8] G. Bordovsky, V. Bordovsky, N. Anisimova, R. Castro, V. Seldjaev. *Abstracts II Int. Mater. Symp.* (2003) p. 59.
- [9] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova, G.I. Grabko. *Semiconductors*, **43** (3), 365 (2009).
- [10] K. Kremer, A. Schonhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Berlin, Springer, 2003).
- [11] A.E. Betkheet, N.A. Hegab. *Vacuum*, **83**, 386 (2009).
- [12] С.Н. Мустафаева. *Журн. радиоэлектрон.*, **5**, 11 (2008).
- [13] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, D. Jullien, R. Eholie, P. Houenou. *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 57 (1981).
- [14] G.A. Bordovskii, R.A. Castro. *Glass Phys. Chem.*, **32** (3), 315 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Dielectric relaxation in thin layers of the glassy system $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$

R.A. Castro, N.I. Anisimova, A.A. Kononov

Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Results of the research of dielectric relaxation processes in  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$  glassy system are presented. Existence of the non-Debye relaxation process caused by existence of relaxation time distribution according to Cole–Cole model is revealed. Calculation of the energy and the structural parameters was carried out: activation energy  $E_p = 0.40 \text{ eV}$ , dipolar moment of molecules  $\mu = 1.08 \text{ D}$ . The found peculiarities are explained within a model according to which the structure of chalcogenide glasses represents a set of the dipoles formed by the charged defects like  $D^+$  and  $D^-$ .