

Поляризационные процессы в тонких слоях стеклообразной гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$

© Р.А. Кастро Арата¹, Г.И. Грабко², А.А. Кононов¹, Н.И. Анисимова¹, М. Крбал³, А.В. Колобов^{1,4}

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Забайкальский государственный университет,
672039 Чита, Россия

³ Университет Пардубице,
530 02 Пардубице, Чехия

⁴ Национальный институт передовых промышленных наук и технологий,
305-8565 Цукуба, Япония

E-mail: recastro@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Представлены результаты исследования поляризационных свойств тонких слоев стеклообразной гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$. Обнаружен процесс дипольно-релаксационной поляризации, энергия активации которого оказалась равной $E_a = (0.97 \pm 0.14)$ эВ. Выявлено, что перенос заряда в исследуемой гибридной системе $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ является термически активированным процессом с энергией активации, равной $E_a = (0.4 \pm 0.01)$ эВ. Результаты расчетов позволяют заключить, что стеклообразующая способность системы $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ линейно уменьшается с увеличением доли металла в структуре стекла.

Ключевые слова: прыжковый механизм переноса, тонкие слои, стеклообразная гибридная система, неподеленные электронные пары.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52589.9843

1. Введение

Уникальные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), с одной стороны, и простота в изготовлении по сравнению с кристаллическими полупроводниками, с другой, обуславливают перспективность их применения в качестве исходных материалов для формирования оптоволоконных световодов и волоконно-оптических лазеров, работающих в инфракрасном диапазоне (5–15 мкм). Данные соединения используются при производстве голографической, ксерографической аппаратуры и мишеней в телевизионных передающих трубках типа „видикон“ [1–4].

В последнее десятилетие пристальное внимание уделяется работам по созданию устройств энергонезависимой фазовой памяти (Phase Change Memory или PCM), работающей на принципе обратимого фазового перехода „аморфное — кристаллическое состояние“ в ХСП. Локальные структурные трансформации в наноразмерном слое материала осуществляются за счет электрического импульса или импульса света. Одним из успешных примеров практического использования данного эффекта являются оптические диски формата DVD-RW [5–8].

Не меньший интерес связан с изучением влияния примесей на процессы электропереноса и зарядообразования в халькогенидных стеклах. Экспериментальные результаты по успешному преобразованию p -типа проводимости легированных ХСП в n -тип проводимости открывают новые широкие возможности для конструи-

рования p – n -переходов и устройств, работающих на их основе [9–13].

Особенности структуры ХСП предполагают ситуацию, когда два p -электрона образуют так называемую неподеленную электронную пару (НЭП), которая не участвует в образовании ковалентных связей. Для описания ХСП Каствнер предложил термин „полупроводники с неподеленными парами“ (lone-pair semiconductors) [14]. Доказано, что электроны неподеленных пар образуют верх валентной зоны, отмечена их роль в явлениях переключения памяти и образовании других свойств ХСП [15].

Одним из способов управления концентрацией неподеленных пар в материале и тем самым контроля свойств (включая стеклообразующую способность) может быть модифицирование классических ХСП переходными металлами. Авторами работы [16] были исследованы процессы переноса заряда в тонких слоях халькогенидной гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}_{56.5}$. Обнаружена степенная зависимость удельной проводимости от частоты и уменьшение значения показателя степени s с увеличением температуры. Установлено, что перенос заряда является термически активированным процессом с энергией активации $E_a = (0.64 \pm 0.02)$ эВ. Впервые рассчитанная для данной системы доля неподеленных электронных пар показала, что при введении материала остается в стеклообразном состоянии.

Цель данной работы — выявление особенностей поляризационных процессов в тонких слоях стеклообразной

системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии, оценка влияния процентного содержания железа на стеклообразующую способность исследуемой гибридной системы.

2. Методика эксперимента

Исследование особенностей поляризационных процессов проводилось в тонких пленках системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$, полученных методом „ударного“ напыления в вакууме. Напыление осуществлялось на стеклянные подложки, удаленные на расстояние 15–30 см при давлении остаточных газов 10^{-5} мм рт. ст. Толщина слоев контролировалась эллипсометрическим методом и составляла ~ 2.0 мкм. Аморфность образцов контролировалась рентгеновским методом на монохроматическом излучении длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å. Полученные рентгенограммы, измеренные при больших углах 2θ рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне от 10 до 80° , указывают на аморфный характер исследуемых пленок.

Исследование элементного состава образцов производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40. Для определения атомарного состава пленок были выбраны точки на сканах, для которых получены спектры атомарного содержания образцов. В табл. 1 приводятся данные содержания химических элементов в исследуемых образцах. Полученное соотношение элементов в стекле позволяет заключить, что исследуемая система соответствует составу $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$.

Диэлектрические спектры исследуемых слоев (температурно-частотная зависимость составляющих комплексных диэлектрических величин) были получены на спектрометре „Консерт-81“ (Novocontrol Technologies GmbH) в широком интервале частот ($f = 10^0 - 10^5$ Гц) и температур ($T = 273 - 403$ К).

В ходе эксперимента измерялись значения мнимой и действительной части импеданса ячейки с измеряемым образцом:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)}. \quad (1)$$

Используя значения импеданса, рассчитывались спектры комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости исходя из следующих математических представлений:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0}, \quad (2)$$

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) d}, \quad (3)$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ — емкость пустой ячейки. Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 5\%$.

Таблица 1. Элементный состав образцов системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ (атомные % содержания химических элементов)

Элемент	Атомная доля, %
S	56.48
Ge	28.47
Pb	13.96
Fe	1.09

Для определения значения релаксационных параметров системы полученные диэлектрические спектры аппроксимировались двух-параметрической эмпирической функцией Гавриляк–Негами 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 [17]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}}, \quad (4)$$

где ε_∞ — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\varepsilon$ — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} — параметры формы, описывающие, соответственно, симметричное ($\beta = 1$ — распределение Коула–Коула) и асимметричное ($\beta \neq 1$ — распределение Коула–Дэвидсона) расширение функции релаксации.

3. Низкочастотная диэлектрическая релаксация в тонких слоях гибридной халькогенидной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ε' при различных температурах для пленок системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что ε' увеличивается с уменьшением частоты, что, скорее всего, обусловлено проявлением дипольно-релаксационного механизма поляризации.

В области частот $f > 10^3$ Гц резкое уменьшение ε' с частотой можно объяснить уменьшением вклада дипольно-релаксационной 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 не способен следовать за полем, и ориентационная поляризация прекратится. Таким образом, ε' уменьшается, приближаясь к постоянному значению при частотах $> 10^6$ Гц,

вследствие вклада только электронной поляризации и поляризации пространственного заряда [12].

На рис. 2 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' . Из рисунка видно, что ϵ' растет так же, как и температура. Рост ϵ' 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 и, таким образом, увеличивается ориентационная поляризация, а следовательно, увеличивается и ϵ' .

Измерение фактора диэлектрических потерь в слоях исследуемой системы при разных температурах (рис. 3) выявило существование дисперсии данной величины в широком интервале частот. Данная особенность может свидетельствовать о существовании релаксационного процесса, обуславливающего релаксационные потери в образцах [18]. Для подтверждения данной гипотезы целесообразно построить диаграмму Коула–Коула, т.е. зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, мы наблюдаем отклонение от полусферической зависимости

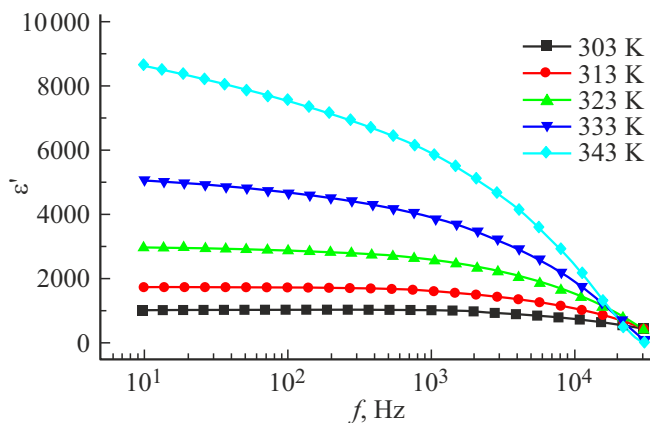


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' при различных температурах для пленок системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$.

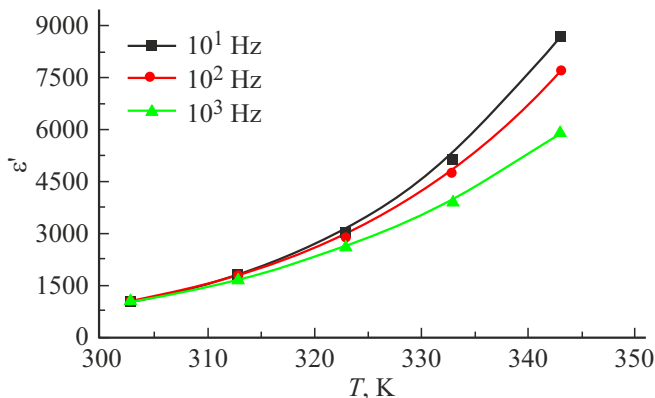


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для трех значений частоты приложенного измерительного поля.

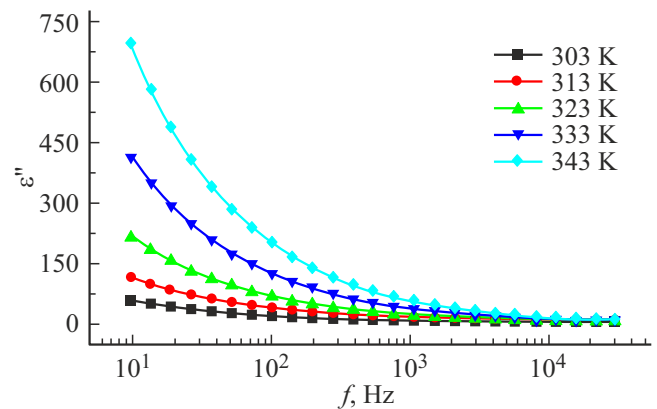


Рис. 3. Частотная зависимость фактора потерь ϵ'' при различных температурах для пленок системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных зависимостей функцией Гавриляк–Негами.

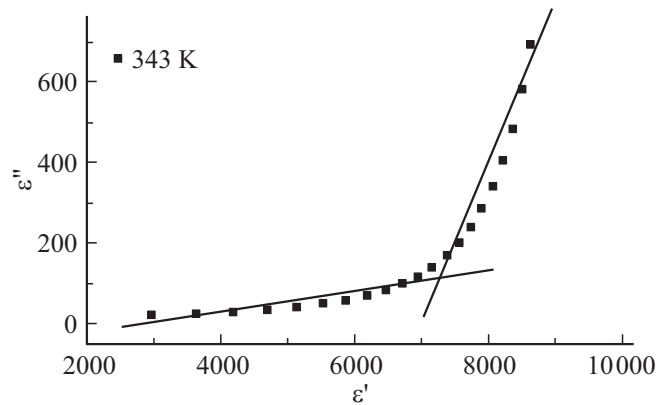


Рис. 4. Диаграмма Коула–Коула образцов системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ при температуре $T = 343$ К.

с радиусом полусферы $(\epsilon_s - \epsilon_\infty/2)$, что является признаком наличия релаксационного процесса, связанного с распределением релаксаторов по временам релаксации.

Как известно, смещение или искажение дебаевских полуокружностей в различных моделях (Коула–Коула, Дэвидсона–Коула, Фуосса–Кирквуда, Фрелиха, Гавриляк–Негами) задается некоторыми параметрами, которые характеризуют либо степень распределения времен релаксации τ , либо меру взаимодействия релаксаторов. Однако перечисленные модели не опираются на конкретный микроскопический механизм поляризации, поэтому физическая природа распределения τ или механизма взаимодействия релаксаторов остается все же неопределенным. В данном случае возможно описание зависимости $\epsilon''(\epsilon')$, полученной близкой к линейной зависимости для двух участков данного частотного интервала (рис. 4), в рамках универсального для диэлектриков закона Джоншера, основанного на энергетическом подходе [19]. В его модели поляризация связывается с прыжками ионов или электронов по длинным или коротким цепочкам.

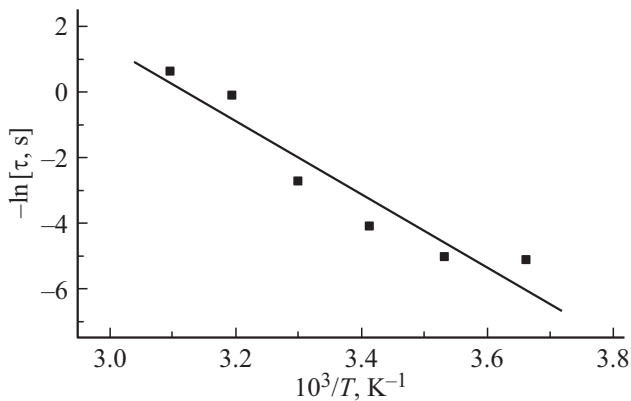


Рис. 5. Температурная зависимость наиболее вероятного времени релаксации для слоев гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56}$.

Дискретное смещение зарядов сопровождается экранированием возникающей поляризации за счет релаксации решетки. Подобные зависимости связывают с прыжковым механизмом проводимости, реализующимся за счет прыжков электронов (дырок) по локализованным энергетическим состояниям вблизи уровня Ферми [20,21].

Экспериментальные частотные зависимости фактора потерь $\varepsilon'' = (f)$ или тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = (f)$ могут быть использованы для оценки распределения времен релаксации. Значения релаксационных параметров, полученных путем аппроксимации экспериментальных кривых в рамках приближения Гавриляк–Негами (4) (рис. 3), также подтверждают существование распределения релаксаторов по временам релаксации согласно моделям Коула–Дэвидсона и Коула–Коула для случая несимметричного и симметричного распределения релаксаторов по временам релаксации соответственно (см. табл. 2). Температурная зависимость частоты (времени релаксации) $f_m(\tau_m)$ позволяет определить экспериментальную энергию активации E_a , т. е. энергетический барьер для ориентации диполей. Энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации (рис. 5), оказалась равной $E_r = (0.97 \pm 0.13)$ эВ.

Обнаруженную дисперсию диэлектрической проницаемости и существование максимума диэлектрических

Таблица 2. Значение релаксационных параметров образцов гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56}$

T , К	Тau, s	Alpha	Beta
273	156	0.59	0.69
283	150	0.6	0.72
293	119	0.62	0.72
303	1.6	0.51	1
313	1.1	0.52	1
323	0.5	0.52	1

потерь в области низких частот можно объяснить в рамках модели, предложенной авторами [22]. 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 [23] 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.

4. Перенос заряда в тонких слоях гибридной халькогенидной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56}$

Исходя из результатов, полученных в предыдущем разделе, можно заключить, что использование представления Джоншера об универсальном релаксационном законе предполагает, что частотная зависимость электропроводности на переменном токе подчиняется закону

$$\sigma'(\omega) \sim \omega^s, \quad (5)$$

где ω — круговая частота при условии, что $0 < s < 1$.

Действительно, в ходе проведения нашего эксперимента обнаружено, что частотная зависимость удельной проводимости σ' слоев $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56}$ при разных температурах характеризуется ее увеличением с ростом частоты электрического поля (рис. 6). Известно, что данная зависимость является типичной для большинства аморфных полупроводников, для которых частотная зависимость проводимости подчиняется закону (5).

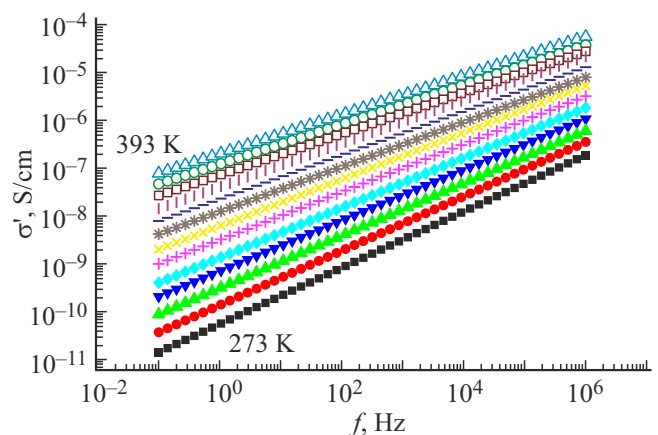


Рис. 6. Частотная зависимость удельной проводимости σ' слоев $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56}$ при разных температурах.

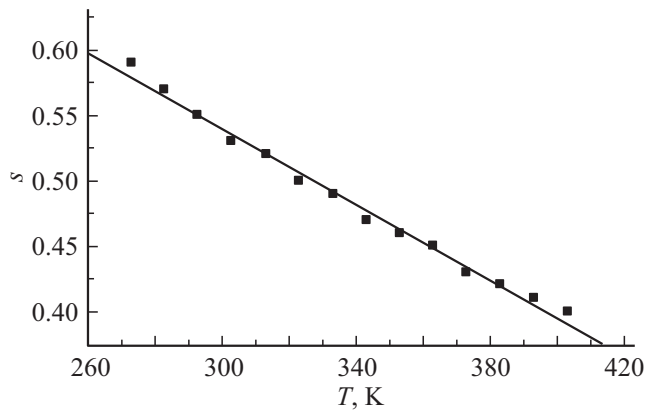


Рис. 7. Температурная зависимость показателя степени s .

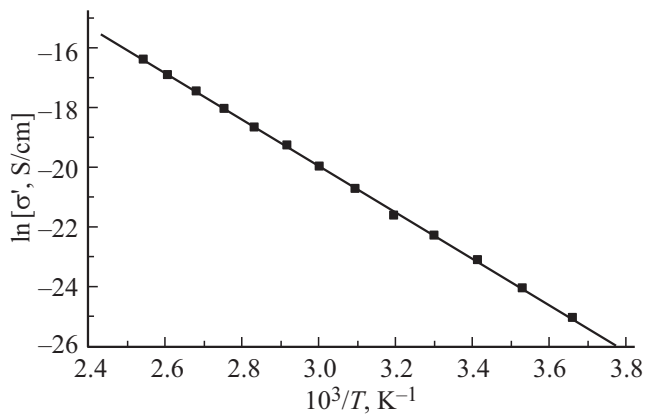


Рис. 8. Температурная зависимость удельной проводимости σ' на частоте $f = 10^{-1}$ Гц.

Температурная зависимость показателя степени в уравнении (5) показывает уменьшение данного параметра с ростом температуры ($s = 0.47-0.59$) (рис. 7). Обнаруженная степенная зависимость проводимости от частоты (5) и уменьшение значения параметра s с ростом температуры позволяют предположить существование прыжкового механизма проводимости, при котором носители заряда (ионы, электроны) совершают термически активированные прыжки сквозь разупорядоченные структуры полупроводниковой системы.

Теория прыжковой проводимости включает в себя случайные процессы как в пространстве (случайное блуждание), так и во времени (распределение времен ожидания). Физическая интерпретация случайного блуждания состоит в том, что прыгающий электрон, находящийся в определенный момент времени в локализованном состоянии, имеет конечную вероятность совершить прыжок на одно из нескольких возможных свободных соседних мест. Как показано нами в работе [16], на основе представлений о прыжковом механизме переноса в исследуемой гибридной системе можно оценить значения поляризационных параметров системы. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значение поляризационных параметров в тонких слоях стеклообразной системы $Ge_{28.5}Pb_{13.0}Fe_{2.0}S_{56.5}$

T, K	ϵ'	$\text{tg } \delta$	s	$\sigma', C/cm$	$W_m, \text{эВ}$	N, m^{-3}
273	20.84	$7.63 \cdot 10^{-2}$	0.59	$1.33 \cdot 10^{-11}$	0.34	$7.24 \cdot 10^{26}$
283	35.95	$1.18 \cdot 10^{-1}$	0.57	$3.53 \cdot 10^{-11}$	0.34	$5.83 \cdot 10^{27}$
293	61.31	$1.73 \cdot 10^{-1}$	0.55	$8.84 \cdot 10^{-11}$	0.33	$4.34 \cdot 10^{28}$
303	103.96	$5.49 \cdot 10^{-2}$	0.53	$2.09 \cdot 10^{-10}$	0.32	$3.05 \cdot 10^{29}$
313	176.02	$6.73 \cdot 10^{-2}$	0.52	$4.13 \cdot 10^{-10}$	0.31	$1.84 \cdot 10^{30}$

Перенос заряда в исследуемой системе является термически активированным процессом, температурная зависимость удельной проводимости для разных частот подчиняется закону Аррениуса (рис. 8). Расчет энергии активации на частоте $f = 10^{-1}$ Гц дает значение $E_a = (0.54 \pm 0.01)$ эВ.

Согласно модели СВН (correlated barrier hopping model) [24], перенос заряда осуществляется посредством прыжков электронов через потенциальный барьер W между двумя локализованными состояниями (центрами равновесия). При этом высота барьера между двумя центрами определяется кулоновским взаимодействием между соседними дефектными состояниями, в роли которых могут выступать заряженные дефекты типа D^+ и D^- , образующие диполь. В случае стеклообразной системы $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$ обмен электронами может осуществляться, например, между атомами германия, пребывающими в двух- и четырехвалентном состоянии соответственно [25].

Известно, что введение примеси железа в состав стекла вызывает смену типа проводимости от дырочной в чистом стекле к электронной в легированной системе [25]. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что в стеклообразных системах $Ge_{28.5}Pb_{15-x}Fe_xS_{56.5}$ и $Ge_{27}Pb_{17-x}Fe_xSe_{56}$ наблюдаются два зарядовых состояния примесных атомов железа — $^{57}Fe^{3+}$ и $^{57}Fe^{2+}$, электронный обмен между которыми не наблюдается. При этом в щели подвижности примесные атомы железа образуют одноэлектронные донорные уровни: ионы Fe^{2+} отвечают нейтральным, а ионы Fe^{3+} — ионизованным центрам. Электроны донорных уровней железа заполняют локальные состояния в щели подвижности, лежащие выше уровня Ферми так, что происходит сдвиг уровня Ферми от середины щели подвижности (в чистом стекле) к уровню железа (в легированном стекле).

С учетом особенностей структуры исследуемых халькогенидных систем можно предположить, что при меньших концентрациях железа его атомы будут встраиваться в сетку стекла за счет взаимодействия неподеленных электронных пар халькогена и d -орбиталей переходного металла. С учетом того что как атомы германия, так и атомы железа пребывают в двух зарядовых состояниях, можно ожидать перенос заряда, связанный не только с обменом электронами между атомами германия, но и

между атомами германия и железа [16]. В таком случае протекание процессов переноса заряда будет определяться характером встраивания атомов железа в сетку стекла (концентрацией железа), т.е. важную роль будет играть концентрация неподеленных электронных пар.

5. Определение доли неподеленной электронной пары в структуре гибридной халькогенидной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$

Характер протекания поляризационных процессов в тонких слоях $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ указывает на то, что при синтезе данных систем необходимо выяснить, при каких предельных концентрациях примеси железа можно будет обеспечивать существование однофазной системы, кинетические свойства которой определяются взаимодействием неподеленной электронной пары (НЭП) халькогена с атомами Fe. Также важным является вопрос о зависимости стеклообразующей способности халькогенидной системы от процентного содержания металла.

Итак, как нами было показано в работе [16], долю НЭП в халькогенидной системе можно определить соотношением

$$L = V - m, \quad (6)$$

где V — число валентных единиц в системе, m — среднее координационное число, определяемое по значениям координационных чисел элементов, входящих в систему $N_{\text{Ge}}, N_{\text{Pb}}, N_{\text{S}}, N_{\text{Fe}}$:

$$m = \frac{aN_{\text{Ge}} + bN_{\text{Pb}} + cN_{\text{S}} + dN_{\text{Fe}}}{a + b + c + d}. \quad (7)$$

Согласно критерию Дембовского [26], способность к стеклообразованию определяется долей НЭП, а именно, в хороших стеклообразователях доля неподеленных пар $\Phi = (V_{\text{ЭК}} - K)/V_{\text{ЭК}}$ (где $V_{\text{ЭК}}$ — полное число валентных электронов, K — координационное число) должна быть не ниже 0.50-0.66 от полного числа валентных электронов. При этом отмечалось, что приведенная величина определена не однозначно, так как, во-первых, координационное число в кристалле и стекле того же состава могут различаться и, во-вторых, в стекле может быть трудно однозначно определить первую координационную сферу. Впоследствии Чжэньхуа [27] обратил

Таблица 4. Параметры стеклообразования гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$

Содержание Fe (at%)	V	M	L
0.0	5.130	4.000	1.130
0.5	5.125	4.010	1.115
1.0	5.120	4.020	1.100
2.0	5.110	4.040	1.070

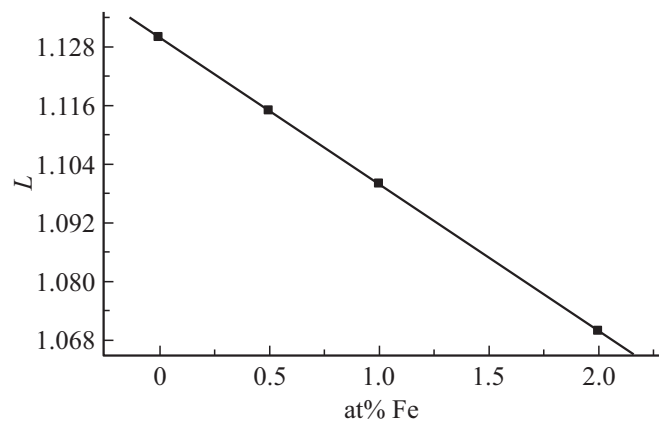


Рис. 9. Зависимость стеклообразующей способности системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ от процентного содержания железа.

внимание на то, что способность к стеклообразованию зависит также от сложности состава, в частности им было показано, что в то время как для бинарных систем доля НЭП должна быть > 2.6 , для тройных соединений достаточно, чтобы их число было > 1 . Результаты расчетов стеклообразующей способности для образцов системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ с использованием выражений (6) и (7) представлены в табл. 4 (рис. 9). Можно констатировать уменьшение стеклообразующей способности халькогенидной системы с ростом доли металла в структуре стекла. Данная закономерность может быть использована в практических целях для оценки возможного влияния примеси на физические свойства других гибридных систем, и при наличии достаточного объема экспериментальных данных можно провести оценку концентрации металла.

Следует также иметь в виду, что для тонких пленок условия получения аморфной фазы являются менее жесткими, чем для объемного материала. Так, путем магнетронного распыления легко получаются аморфные пленки GeTe, в то время как получить аморфный GeTe в объемной фазе не представляется возможным [28].

6. Заключение

В работе исследованы поляризационные свойства тонких слоев стеклообразной гибридной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ в широком интервале частот и температур. В ходе проведенного исследования получены следующие основные результаты:

– дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора потерь ϵ'' в тонких слоях $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ характеризуются их ростом с уменьшением частоты и увеличением температуры, что, скорее всего, связано с проявлением механизмов дипольно-релаксационной поляризации. Энергия активации данного процесса диэлектрической релаксации оказалась равной $E_r = (0.97 \pm 0.14)$ эВ;

– вид диаграммы Коула–Коула позволяет заключить, что в исследуемой области частот и температур в исследуемых образцах $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ наблюдается недебаевский релаксационный процесс, обусловленный существованием распределения релаксаторов по временам релаксации согласно моделям Коула–Коула и Коула–Дэвидсона;

– обнаруженная степенная зависимость удельной проводимости от частоты и уменьшение показателя степени s с ростом температуры позволяют предположить существование прыжкового механизма проводимости. Перенос заряда в исследуемой гибридной системе $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ является термически активированным процессом, температурная зависимость удельной проводимости подчиняется закону Аррениуса с энергией активации, равной $E_a = (0.54 \pm 0.01)$ эВ;

– результаты расчетов стеклообразующей способности для образцов системы $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ позволяют заключить, что стеклообразующая способность системы линейно уменьшается с увеличением доли металла в структуре стекла. Полученная зависимость параметра L от процентного содержания металла может быть использована при оценке возможного влияния примеси на физические свойства других гибридных систем.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-26017 (Чехия_a) и Чешского научного фонда (20-23392J).

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Cha, H. Kim, Y. Hwang, J. Jeong, J. Kim. Appl. Optics, **51** (23), 5649 (2012).
- [2] G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov. Inorg. Mater., **45** (13), 1439 (2009).
- [3] J. Charrier, M.L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal. Sensors Actuators B, **173**, 468 (2012).
- [4] B. Zhang, W. Guo, Y. Yu, C. Zhai, S. Qi, A. Yang, L. Li, Z. Yang, R. Wang, D. Tang, G. Tao, B. Luther-Davies. J. Am. Ceram. Soc., **98** (5), 1389 (2015).
- [5] A. Kolobov, P. Fons, A. Frenkel, A. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. Nature Materials, **3**, 703 (2004).
- [6] S. Sekander, C. Wright. J. Appl. Phys., **95** (2), 504 (2004).
- [7] L.A. Lacaita. Solid State Electron., **50** (1), 24 (2006).
- [8] A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti, A.L. Lacaita. Chem. Rev., **103**, 101 (2008).
- [9] M.I. Mohammed, A.S. Abd-rabo, E.A. Mahmoud. Egyptian J. Solids, **25** (1), 49 (2002).
- [10] L.A. Wahab, H.H. Amer. Egyptian J. Solids, **28** (2), 255 (2005).
- [11] Z.S. El-Mandouh, H.A. EL-Meleeg. J. Appl. Sci. Res., **4** (3), 296 (2008).
- [12] A.E. Betkheet, N.A. Hegab. Vacuum, **83**, 391 (2009).

- [13] A. Dwivedi, R. Arora, N. Mehta, N. Choudhary, A. Kumar. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **8** (3), 45 (2005).
- [14] M. Kastner. Phys. Rev. Lett., **28** (6), 355 (1972).
- [15] A.V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Tanaka, K. Tanaka. Phys. Rev. B, **55** (2), 726 (1997).
- [16] R.A. Castro-Arata, G.I. Grabko, A.A. Kononov, N.I. Anisimova, M. Krbal, A.V. Kolobov. Semiconductors, **55** (5), 450 (2021).
- [17] K. Kremer, A. Schonhals (eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2003) p. 729.
- [18] С.Н. Мустафаева. Журн. радиоэлектроники, **5**, 11 (2008).
- [19] A.K. Jonscher. *Universal relaxation law* (London, Chelsea Dielectric Press, 1996) p. 415.
- [20] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 368.
- [21] И.В. Кляцкина, И.К. Шлимак. ФТП, **12** (1), 134 (1978).
- [22] J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, D. Jullien, R. Eholie, P. Houenou. J. Non-Cryst. Sol., **45** (1), 57 (1981).
- [23] G. Bordovsky, V. Bordovsky, N. Anisimova, R. Castro, V. Seldjaev. Abstracts II Int. Materials Symp. (Materials, 2003; April 2003, Caparica, Portugal) p. 59.
- [24] S.R. Elliot. Adv. Phys., **36** (2), 135 (1987).
- [25] G.A. Bordovskii, R.A. Castro. Glass Phys. Chem., **32** (3), 315 (2009).
- [26] С.А. Дембовский, Е.А. Четчинина. *Стеклообразование* (М., Наука, 1990) с. 279.
- [27] L. Zhenhua. J. Non-Cryst. Sol., **127** (3), 298 (1991).
- [28] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *Chalcogenides: metastability and phase-change* (Springer, 2012) p. 181.

Редактор Г.А. Оганесян

Polarization processes in thin layers of glassy hybrid system

$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$

R.A. Castro-Arata¹, G.I. Grabko², A.A. Kononov¹, N.I. Anisimova¹, M. Krbal³, A.V. Kolobov^{1,4}

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia

² Transbaikal State University, 672039 Chita, Russia

³ University of Pardubice, 530 02 Pardubice, Czech Republic

⁴ National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, 305-8565 Tsukuba, Japan

Abstract The results of the investigations of the polarization properties in thin layers of vitreous $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ are presented. A process of dipole-relaxation polarization was discovered, the activation energy of which turned out to be equal to $E_a = (0.97 \pm 0.14)$ eV. It has been determined that charge transfer in the $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{14.0}\text{Fe}_{1.0}\text{S}_{56.5}$ hybrid system is a thermally activated process with an activation energy of $E_a = (0.54 \pm 0.01)$ eV. The calculation results allow us to conclude that the glass-forming capacity of the $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ system decreases linearly with an increase in the proportion of metal in the glass structure.