

Низкочастотная диэлектрическая релаксация в стеклообразной системе $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ с примесью железа

© Р.А. Кастро¹, Г.И. Грабко², А.А. Кононов¹

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

² Забайкальский государственный университет, 672039 Чита, Россия

E-mail: recastro@mail.ru

(Получена 11 декабря 2017 г. Принята к печати 31 января 2018 г.)

Приведены результаты исследования процессов диэлектрической релаксации в стеклообразной системе $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$. Введение примеси железа в матрицу стекла приводит к резкому увеличению значения диэлектрической проницаемости ϵ' и уменьшению величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Обнаруженные закономерности объясняются в рамках кластерной модели структуры (двухфазной модели) легированного стекла.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46282.8795

1. Введение

В настоящее время электронные свойства и роль локализованных состояний, определяющих особенности щели подвижности в халькогенидных полупроводниках, интенсивно исследуются [1–4]. Однако до сих пор нет единого мнения о роли примесных и дефектных центров в развитии поляризационных процессов как в темновом, так и в световом режимах [5,6]. Особый интерес представляет исследование влияния примесей различных металлов на свойства системы $\text{Ge}-\text{Pb}-\text{S}(-\text{Se})$ в связи с возможностями расширения областей практического применения. Авторами [7] установлено, что введение железа в стекла сопровождается ростом электропроводности и уменьшением энергии активации электропроводности. Факт того, что край оптического поглощения стекол не изменяется при легировании железом, позволяет сделать вывод, что энергия активации электропроводности меняется за счет сдвига уровня Ферми.

Целью данной работы заключалась в выявлении особенностей процессов низкочастотной диэлектрической релаксации и их связи со структурой в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$, легированной примесью железа.

2. Методика эксперимента

Измерения диэлектрических спектров проводились на образцах, изготовленных методом термического испарения в вакууме. Образцы имели сэндвич-конфигурацию с алюминиевыми электродами и площадью контактов 14.0 мм^2 . Толщина слоев $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$, определяемая на спектроэллипсометре ЭЛЬФ составляла $\sim 2.0 \text{ мкм}$. Исследование элементного состава образцов производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40. Для определе-

ния атомарного состава пленок были выбраны точки на сканах, для которых получены спектры атомарного содержания образцов. Структурные особенности образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Полученные рентгенограммы с выраженными гало, обозначенные на рис. 1 углами 2θ , указывают на аморфный характер исследуемых пленок.

Измерения частотной зависимости диэлектрических параметров исследуемых слоев были выполнены на спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенном для исследования диэлектрических и электропроводящих свойств широкого класса материалов. Измерения проводились в диапазоне частот $f = 10^{-2} \dots 10^5 \text{ Гц}$, напряжение, подаваемое на образцы, составляло $U = 10^{-1} \text{ В}$. Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 3\%$.

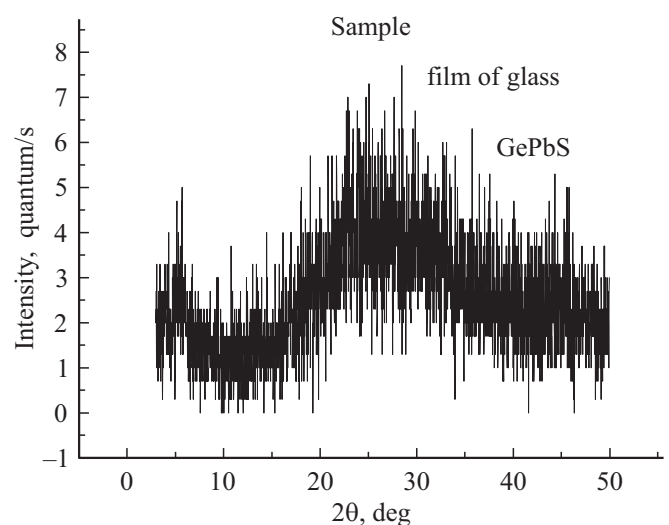


Рис. 1. Рентгенограмма образца пленки $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ с указанием углов рассеяния 2θ в градусах.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ' для образцов $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ без примеси железа, на которой видно монотонное увеличение ϵ' с уменьшением частоты измерительного поля. Введение железа увеличивает значение диэлектрической проницаемости на 3 порядка (рис. 3), делая стекло лучшим диэлектриком с перспективами его использования в качестве нового high-k материала.

В нелегированных образцах основным механизмом поляризации, обуславливающим дисперсию ϵ' в области низких частот, является дипольно-релаксационная поляризация. Для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) характерно существование прыжкового обмена электронов между соседними нейтральными дефектами, в результате которого в материале возникают диполи, приводящие к его дополнительной поляризации и тем самым к росту диэлектрической проницаемости. Внедрение Fe в сетку стекла приводит к образованию областей с мелкодисперсной металлической фазой [5], т.е. система становится двухфазной. Существование границ двух фаз способствует образованию областей накопления заряда, появляется пространственный заряд, который вносит свой вклад в отклик системы на изменения поля. Таким образом, наряду с дипольно-релаксационной поляризацией начинает проявляться межфазная поляризация. Дополнительный механизм поляризации приводит к росту поляризуемости системы, что выражается в резком увеличении величины диэлектрической проницаемости. Обнаруженная чувствительность ϵ' к увеличению процентного содержания железа может быть использована для оценки и контроля количества введенной примеси металлов и в других подобных неупорядоченных системах.

В исследуемой области частот для всех образцов обнаружено существование максимума тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Введение железа уменьшает величину $\text{tg } \delta$ и приводит к смещению положения максимума в области более низких частот по мере изменения количества внедренного железа (рис. 4).

Во многих неупорядоченных системах дисперсию диэлектрической проницаемости и существование максимума потерь связывают с наличием в структуре сложного спектра релаксаторов. Для выявления характера распределения релаксаторов по временам релаксации в системе $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ была использована двухпараметрическая функция Гавриляк–Негами (ГН) [8]:

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

где ϵ_∞ — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\epsilon$ — диэлектрический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN}

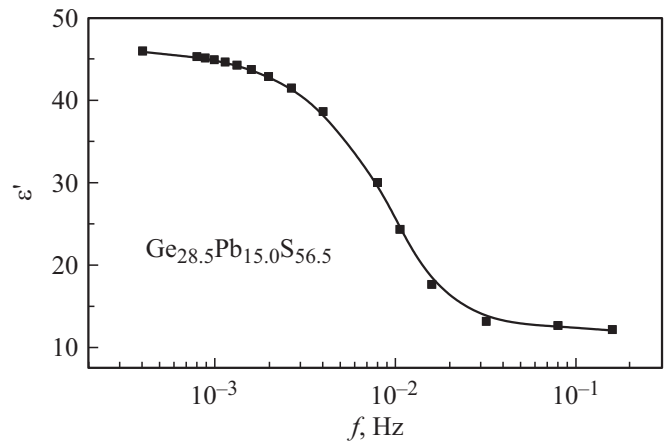


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для образцов без примеси железа.

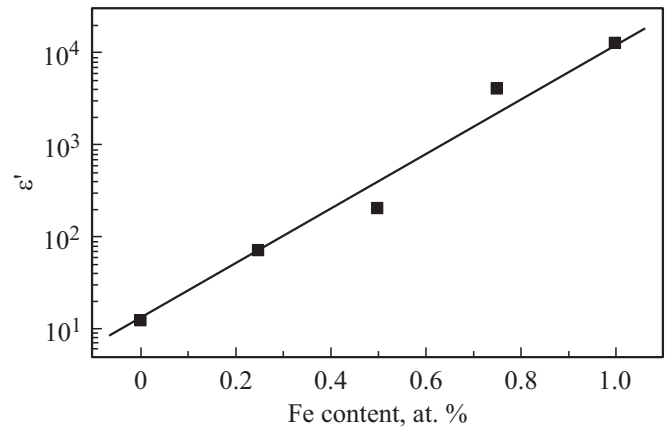


Рис. 3. Зависимость значения диэлектрической проницаемости ϵ' от процентного содержания примеси железа.

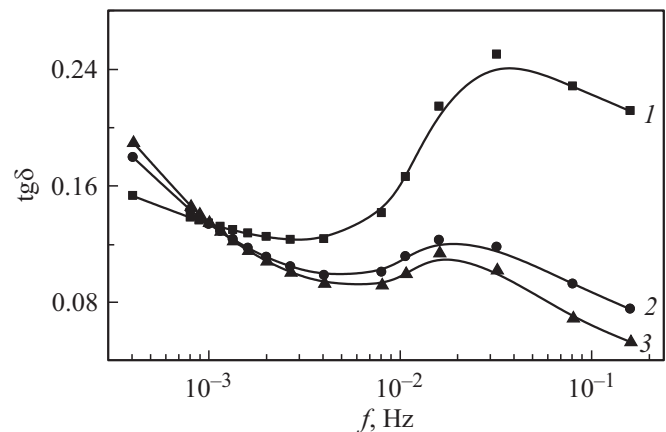


Рис. 4. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для образцов $(\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15.0}\text{S}_{56.5})_{100-x}\text{Fe}_x$ с различным процентным содержанием примеси железа: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

и β_{HN} — параметры формы, описывающие соответственно симметричное ($\beta = 1.00$ — распределение Коула–Коула) и асимметричное ($\alpha = 1.00$ — распре-

Значение релаксационных параметров образцов стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ с примесью железа

% содержания Fe	τ_{\max} (с)	τ_{HN} (с)	$\Delta\varepsilon$	α_{HN}	β_{HN}
0.0	37.44	37.44	$6.38 \cdot 10^1$	1.00	0.89
0.5	44.44	44.44	$5.30 \cdot 10^2$	1.00	0.75
1.0	38.15	38.15	$3.08 \cdot 10^4$	1.00	0.78

деление Коула–Дэвидсона) расширение функции релаксации. Значения релаксационных параметров для образцов с различным процентным содержанием железа представлены в таблице. По результатам аппроксимации экспериментальных кривых функцией ГН можно заключить, что в исследуемой системе наблюдается недебаевский колебательный процесс с распределением времен релаксации согласно модели Коула–Дэвидсона для случая неравномерного распределения релаксаторов по временам релаксации ($\beta \neq 1.00$).

Сложный характер изменения релаксационных параметров с увеличением процентного содержания железа может быть связан с тем, что если при малом количестве примеси ее атомы встраиваются в сетку стекла, то при более высоких концентрациях железо образует металлические кластеры, т.е., как говорилось ранее, система становится двухфазной. Изменения в структуре системы подтверждаются результатами работы [5], где показано, что при закалке расплава $\text{Pb}_{13}\text{Ge}_{28.5}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{56.5}$ на металлическую плиту доля ионов Fe^{2+} в мессбауэровском спектре возрастает, свидетельствует в пользу того, что стекла данной системы представляют собой микронеоднородный твердый раствор. Очевидно, что в этом случае возможно рассмотрение полученных результатов в рамках модели легированных стекол как микронеоднородных твердых растворов с проводимостью, контролируемой мелкодисперсной железосодержащей фазой, представляющей собой узкозонный полупроводник.

4. Заключение

Таким образом, можно заключить, что введение примеси железа в матрицу стекла системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ приводит к резкому увеличению значения диэлектрической проницаемости ε' и уменьшению величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Аппроксимация экспериментальных кривых в рамках приближения Гавриляк–Негами указывает на существование релаксационного процесса, обусловленного несимметричным распределением релаксаторов по временам релаксации (модель Коула–Дэвидсона).

Сложный характер изменения релаксационных параметров, скорее всего, связан со структурными изменениями, которые претерпевает система при введении малых и больших количеств примеси соответственно.

Чувствительность значения диэлектрической проницаемости к изменению процентного содержания железа

может быть использована для оценки количества введенной примеси в других подобных системах.

Список литературы

- [1] D.I. Bletskan, V.M. Kabatsii. Open J. Inorganic Non-Metallic Mater., **3**, 29 (2013).
- [2] Y. Liu, R. Golovchak, W. Heffner, O. Shpotyuk, G. Chen, H. Jain. J. Mater. Chem. C, **1**, 6677 (2013).
- [3] A.K. Kukreti, S. Gupta, M. Saxena, N. Rastogi. Int. J. Innovative Res. Science, Engin. Techn., **3**, 89 (2016).
- [4] R.A. Castro, S.A. Nemov, P.P. Seregin. Semiconductors, **40**, 898 (2006).
- [5] N.I. Anisimova, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, R.A. Castro. Rad. Eff. Def. Solids, **156**, 359 (2002).
- [6] R.A. Castro, F.S. Nasredinov. Glass Phys. Chem., **32**, 412 (2006).
- [7] G.A. Bordovskii, R.A. Castro. Glass Phys. Chem., **32**, 315 (2006).
- [8] K. Kremer, A. Schonhals. Broadband dielectric spectroscopy (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).

Редактор Г.А. Оганесян

Low-frequency dielectric relaxation in $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ glassy system doped with iron

R.A. Castro¹, G.I. Grabko², A.A. Kononov¹

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

² Transbaikal State University, 672039 Chita, Russia

Abstract Results of research of dielectric relaxation processes in $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ vitreous system doped with iron are presented. Iron impurity introduction to a matrix of glass leads to sharp increase in value of dielectric permeability and to reduction of dielectric losses value. The found regularities are explained within cluster model of structure (two-phase model) of the doped glass.