ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 2 (2002) с. 188–192
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 2 (2002) p. 188–192

ПРОВІДНІСТЬ НА ЗМІННОМУ СТРУМІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГАЛОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ

В. М. Рубіш
Ужгородський національний університет, фізичний факультет,
вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна
(Отримано 6 квітня 2001 р.; в остаточному вигляді — 29 квітня 2002 р.)

У діяпазоні частот 10^4–10^{10} Гц та інтервалі температур від 170 К до температур склування T_g досліджено провідність на змінному струмі $\sigma(\omega)$ та діелектричні параметри (ε і $\operatorname{tg}\delta$) стекол у системах Ge–As(Sb)–S–I. Температурні та частотні залежності $\sigma(\omega)$ визначено об'єднаним стрибковим механізмом переносу заряду біполяронами і простими поляронами. Діелектричні властивості стекол пояснено на основі моделі заряджених дефектів.

Ключові слова: провідність, енерґія активації, поляризація, діелектрична проникність, халькогенідні скла.

PACS number(s): 72.15.Cz, 73.61.Jc

I. ВСТУП

Комплексна діелектрична проникність ε^* зумовлена процесами встановлення поляризації в речовині, поміщеній в електричне поле, і може бути описана виразом [1]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \gamma(x)\, e^{i\omega x} dx, \tag{1}$$

де x — змінна інтеґрування; $\gamma(x)$ — функція, яка описує зміну поляризації з часом; ε_∞ — діелектрична проникність, що відповідає безінерційній складовій поляризації. Залежно від виду функції $\gamma(x)$ розрізняють два випадки: 1) пружне зміщення частинок; 2) зміщення частинок з одного положення рівноваги в інше (релаксаційна поляризація). У першому випадку діелектрична проникність визначається електронною й атомною поляризаціями. Релаксаційна поляризація (дипольна та йонна) проявляється в діелектриках, у структурі яких наявні дипольні структурні угрупування (дипольні молекули) або слабозв'язані носії заряду (йони), що можуть зміщатися на значні відстані. Ці види поляризації зумовлюють значні діелектричні втрати й дисперсію ε. Крім того, тверді діелектрики або напівпровідники, в структурі яких є локалізовані дефектні стани, виявляють втрати дебаївського типу (коли зміщення зарядів мають порядок міжатомної відстані). У халькогенідних і халькогалогенідних склоподібних напівпровідниках концентрація локалізованих дефектних станів значна, тому перенос заряду між ними визначає провідність на змінному струмі і може давати внесок у величину діелектричної проникности ε та послужити причиною її дисперсії [2–4].

Слід відзначити, що на сьогодні дослідження провідности на змінному струмі та діелектричних властивостей проводили, в основному, для склоподібних матеріялів на основі халькогенідів миш'яку. Всі вони мають порівняно низькі значення діелектричної проникности (6–12) і діелектричних утрат (10^{-4}–10^{-2}). Склоподібні ж халькогеніди сурми, а надто четвірні стекла на їх основі, в цьому напрямі вивчено мало.

У цій статті подано результати дослідження діелектричних параметрів (ε і $\operatorname{tg}\delta$) та провідности на змінному струмі $\sigma(\omega)$ стекол системи Ge–As(Sb)–S–I (вивчено стекла розрізів As_2S_3–AsI_3, Sb_2S_3–SbI_3, As_2S_3–GeS_2, Sb_2S_3–GeS_2, AsSI–GeS_2, SbSI–GeS_2).

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Температурні й частотні залежності $\sigma(\omega)$, ε і $\operatorname{tg}\delta$ досліджували резонансним методом [5] у діяпазоні частот 1.0×10^4–3.0×10^7 Гц та інтервалі температур від 170 К до температур склування T_g. Зразки для вимірювань приготовляли у вигляді плоскопаралельних пластин, на найбільші площини яких наносили електроди. Як електроди використовували аквадаґ і срібну пасту. Вольт-амперні характеристики структур Ag(C)|зразок|Ag(C) мали симетричну форму, і для них закон Ома справедливий до полів $\sim 10^5$ В/м.

Для вияснення впливу контактних явищ на вимірювані параметри досліджували температурні залежності ε і $\operatorname{tg}\delta$ деяких склоподібних сплавів систем Sb–S–I, Ge–Sb–S і Ge–As–S у діяпазоні частот 10^8–10^{10} Гц. Для цих вимірювань використовували коаксіяльну лінію передач [6].

Дослідження проводили у вакуумі 10^{-3} торр. Відносні похибки вимірювань складали: ε — 3%, $\sigma(\omega)$ і $\operatorname{tg}\delta$ — 10%.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вимірювання ε і $\operatorname{tg}\delta$ стекол названих систем дозволили встановити, що дисперсія відносної діелектричної проникности у вказаному діяпазоні частот практично відсутня (рис. 1), а танґенс кута діелектричних утрат монотонно зменшується з ростом частоти.

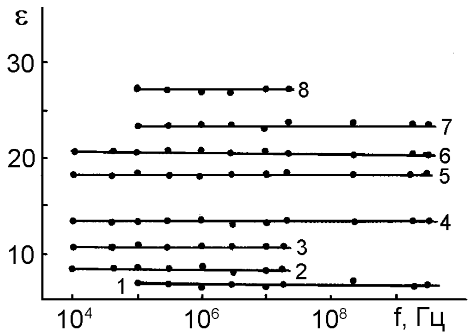

Рис. 1. Частотна залежність ε стекол при $T = 300$ К: 1 — $Ge_3As_{36}S_{61}$; 2 — $Ge_{23}Sb_{10}S_{57}I_{10}$; 3 — $Ge_{17}Sb_{17}S_{49}I_{17}$; 4 — $Ge_{13}Sb_{24}S_{63}$; 5 — $Ge_{10}Sb_{28}S_{62}$; 6 — $Sb_{40}S_{60}$; 7 — $Sb_{36}S_{45}I_{19}$; 8 — $Sb_{38}S_{54}I_8$.

Температурні залежності ε і $\operatorname{tg}\delta$ стекол системи Sb_2S_3–SbI_3, характерні для більшости вивчених склоподібних сплавів, наведені на рис. 2. Видно, що в ділянці температур $T < T_g$ для всіх зразків величина ε практично постійна, а при температурах, близьких до температури склування відповідного скла, діелектрична проникність ε і $\operatorname{tg}\delta$ помітно зростає.

Слід відзначити, що такий же вигляд мають температурні залежності ε і $\operatorname{tg}\delta$, виміряні в НВЧ діяпазоні. Це дозволяє зробити висновок, що зростання цих параметрів у ділянці температур склування зумовлене не контактним ефектом, а є властивістю досліджуваних матеріялів. При повторенні циклів нагрівання–охолодження в ділянці температур від кімнатних до T_g характер залежностей $\varepsilon(T)$ і $\operatorname{tg}\delta(T)$ не змінюється, що свідчить про відсутність ефекту кристалізації досліджуваних стекол. Відсутність дисперсії ε і слабка залежність цього параметра від температури свідчать про те, що величина діелектричної проникности вивчених халькогалогенідних стекол визначається, в основному, електронною й атомною поляризаціями [7], час встановлення яких досить малий і складає $\sim 10^{-15}$–10^{-13} с. Підтвердженням цього висновку можуть служити низькі значення $\operatorname{tg}\delta$ досліджуваних стекол (наприклад, при $T = 300$ К на частоті 10^5 Гц $\operatorname{tg}\delta$ стекол у системах Ge–As(Sb)–S–I не перевищує 10^{-2}).

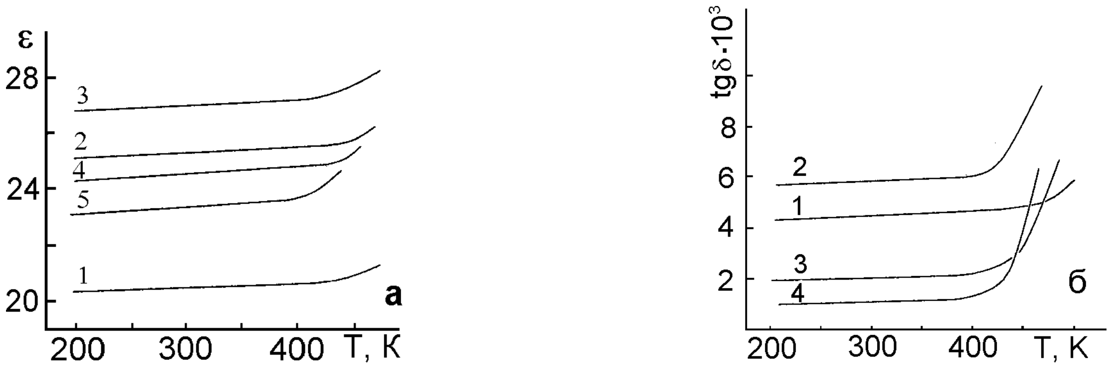

Рис. 2. Температурні залежності ε (а) і $\operatorname{tg}\delta$ (б) на частоті 10^5 Гц стекол системи Sb_2S_3–SbI_3: 1 — $Sb_{40}S_{60}$; 2 — $Sb_{39}S_{57}I_4$; 3 — $Sb_{38}S_{54}I_8$; 4 — $Sb_{37}S_{48}I_{15}$; 5 — $Sb_{36}S_{43}I_{19}$.

Дослідження провідности на змінному струмі стекол систем Ge–As(Sb)–S–I показали, що у вказаному діяпазоні частот $\sigma(\omega)$ зростає зі збільшенням частоти вимірювального поля згідно зі співвідношенням

$$\sigma(\omega) = A\omega^s. \qquad (2)$$

Значення степеня s при $T = 300$ К наведені в таблиці 1. Для всіх досліджених стекол вид залежности $\sigma(\omega)$ від ω майже не змінюється при зміні складу, і значення показника степеня s знаходяться в межах 0.78–0.94, що вказує на стрибковий характер провідности на змінному струмі [8].

При вимірюваннях на постійному струмі у всьому температурному інтервалі виявлено експоненціяльний характер залежности провідности від температури

$$\sigma(0) = C\exp(-E_\sigma/kT). \qquad (3)$$

Аналіз залежностей $\sigma(0)$ від T дозволив визначити енерґії активації провідности при $T = 0$ К стекол указаних систем E_σ і встановити, що в них на постійному струмі в інтервалі температур 170–450 К переважає провідність по делокалізованих станах [9].

Провідність $\sigma(\omega)$ при порівняно низьких T і високих ω слабо залежить від температури. Перехід до експоненціяльної залежности $\sigma(\omega)$ від T (рис. 3) спостерігається, насамперед, у ділянці низьких частот. Температура цього переходу підвищується зі збільшенням частоти [4]. Ці результати свідчать про те, що $\sigma(\omega)$ в ділянці невисоких температур визначається, в основному, перестрибуваннями носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Оскільки ця складова провідности (σ_F) пропорційна T [2, 10], то з температурної залежности $\sigma(\omega)$ можна знайти внесок σ_F у провідність склоподібних сплавів при довільній температурі (рис. 3).

Склад	$\sigma(\omega)$, См/м	s	ε	$\mathrm{tg}\,\delta$	E_σ, еВ	E_ε, еВ
As40S60	$5.5\cdot10^{-8}$	0.84	7.25	$3.6\cdot10^{-3}$	1.20	1.23
Sb40S60	$8.2\cdot10^{-8}$	0.88	20.6	$4.5\cdot10^{-3}$	0.82	0.86
$Sb_{38}S_{54}I_8$	$4.5\cdot10^{-7}$	0.91	27.2	$2.1\cdot10^{-3}$	0.79	0.75
$Sb_{37}S_{48}I_{15}$	$3.4\cdot10^{-7}$	0.90	24.7	$9.2\cdot10^{-4}$	0.75	0.77
$Sb_{36}S_{45}I_{19}$	$1.5\cdot10^{-7}$	0.89	23.5	$6.0\cdot10^{-3}$	0.73	0.80
$As_{37}S_{48}I_{15}$	$2.0\cdot10^{-7}$	0.85	7.55	$2.3\cdot10^{-3}$	0.94	0.92
$As_{35}S_{42}I_{23}$	$5.0\cdot10^{-7}$	0.88	7.50	$6.5\cdot10^{-3}$	0.87	0.82
$Ge_7Sb_{32}S_{61}$	$6.0\cdot10^{-8}$	0.85	19.5	$7.5\cdot10^{-4}$	0.95	0.87
$Ge_{10}Sb_{28}S_{62}$	$7.0\cdot10^{-8}$	0.84	17.9	$9.3\cdot10^{-4}$	1.08	1.02
$Ge_{14}As_{24}S_{62}$	$2.5\cdot10^{-7}$	0.83	6.34	$1.5\cdot10^{-3}$	1.18	1.10
$Ge_{24}As_{12}S_{64}$	$7.0\cdot10^{-8}$	0.81	6.01	$8.5\cdot10^{-4}$	1.28	1.14
$Ge_3Sb_{30}S_{37}I_{30}$	$2.0\cdot10^{-7}$	0.81	9.4	$7.0\cdot10^{-3}$	0.95	0.88
$Ge_{17}Sb_{17}S_{49}I_{17}$	$9.0\cdot10^{-8}$	0.78	11.0	$1.5\cdot10^{-3}$	1.02	0.93
$Ge_7As_{26}S_{41}I_{26}$	$3.5\cdot10^{-7}$	0.87	7.34	$2.5\cdot10^{-3}$	0.96	0.91
$Ge_{17}As_{17}S_{49}I_{17}$	$2.5\cdot10^{-7}$	0.86	6.05	$9.5\cdot10^{-4}$	1.05	0.98

Таблиця 1. Електричні та діелектричні параметри стекол систем Ge–As(Sb)–S–I (значення $\sigma(\omega)$, ε і $\mathrm{tg}\,\delta$ наведені при 300 K і $f = 10^5$ Гц).

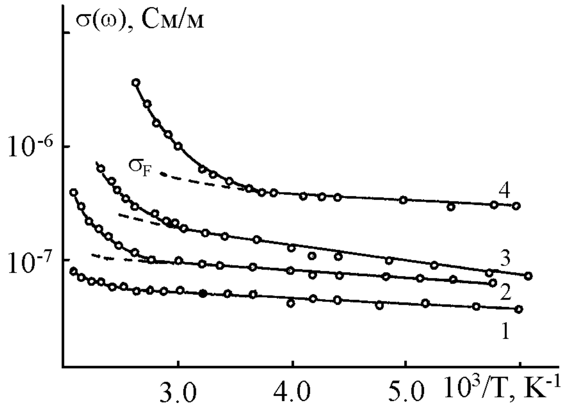

Рис. 3. Температурні залежності $\sigma(\omega)$ на частоті 10^5 Гц стекол: 1 — $Ge_7Sb_{32}S_{61}$; 2 — $Sb_{40}S_{60}$; 3 — $Sb_{37}S_{48}I_{15}$; 4 — $As_{35}S_{42}I_{23}$.

Як правило [8, 10] локалізація рівня Фермі пов'язується з наявністю заряджених дефектних центрів D^+ і D^-. У ділянці низьких температур провідність на змінному струмі здійснюється шляхом надбар'єрних стрибків біполяронів між цими центрами ($D^+ + 2e \leftrightarrow D^-$) [11, 12]. Два електрони (біполярон), що знаходяться на центрі D^-, здійснюють перехід на центри D^+ шляхом стрибків через потенціяльний бар'єр, який у межах моделі Еллiотта задається виразом [11]:

$$W = W_M - \frac{8e^2}{\varepsilon R_\omega}. \tag{4}$$

Тут W_M — енерґія активації при нескінчено великому розділенні станів, яка для халькогенідних стекол може дорівнювати ширині забороненої зони; R_ω — віддаль між двома станами.

Припускаючи розподіл заряджених дефектних центрів випадковим, Еллiотт для $N^2/2$ пар центрів (N — концентрація локалізованих станів) одержав:

$$\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)\,\omega}{4\pi} = \frac{N^2}{2}\int \frac{e^2 R_\omega^2}{12kT}\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}p(\tau)\,d\tau, \tag{5}$$

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = 2N^2\pi\int \frac{e^2 R_\omega^2}{12kT}\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}p(\tau)\,d\tau, \tag{6}$$

де $p(\tau)d\tau$ — ймовірність того, що центр має час релаксації з проміжку (τ, $\tau + \mathrm{d}\tau$). Час релаксації пари

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right). \tag{7}$$

Для більшости халькогенідних стекол значення τ_0 знаходиться в межах 10^{-13}–10^{-12} с [2, 11].

У виразах (5) і (6) зручно перейти від розподілу по

τ до розподілу по R_ω:

$$\mathrm{p}(\tau)\, d\tau = q(R_\omega)\, dR_\omega,$$

оскільки він, як правило, відомий. Для випадкового розподілу центрів функція R_ω має вигляд [11]:

$$q(R_\omega) = 4\pi R_\omega^2 \exp\left(-\frac{4\pi N R_\omega^3}{3}\right). \tag{8}$$

Тоді, використовуючи (8) для функції розподілу, (7) — для часу релаксації та інтеґруючи в (5) в межах від τ_0 до $\tau_0\exp(\mathrm{W}_M/\mathrm{kT})$, можна одержати вираз для $\sigma(\omega)$ в ділянці температур $T < T_g$ [11]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon}{24}\left(\frac{8e^2}{\varepsilon W_M}\right)^6 \frac{\omega^{1-\beta}}{\tau_0^\beta}, \tag{9}$$

де $\beta = 6kT/W_M$. З рівняння (9) випливає, що показник степеня s в (2) ($s = 1 - \beta$) менший від одиниці і зменшується з підвищенням температури. Слід відзначити добру кореляцію між розрахованими й експериментальними параметрами $\sigma(\omega)$ для стекол систем Ge–As(Sb)–S–I [4, 7].

З рівнянь Крамерса–Кроніґа випливає, що степеневому закону $\sigma(\omega) = A\omega^s$ (при $s < 1$) відповідає рівність [3, 13]:

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega}\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{2}s\right), \tag{10}$$

яка дозволяє оцінити глибину дисперсії діелектричної проникности. Аналіз величини параметра A для значної кількости халькогенідних стекол показав, що її середнє значення складає $3{\cdot}10^{-12}$ См·м$^{-1}$· Гц$^{-1}$. Тоді, використовуючи співвідношення $\sigma(f) = Af^s$, (10) можна виразити як [3]

$$\varepsilon(f) - \varepsilon_\infty = 5.4 \cdot 10^{-2} f^{s-1} \mathrm{tg}\left(\frac{\pi s}{2}\right). \tag{11}$$

Згідно з цим рівнянням глибина дисперсії ε в діяпазоні частот 10^4–10^{10} Гц при $s = 0.9$ дорівнює ~ 0.10. При прямуванні s до одиниці величина $\varepsilon(f) - \varepsilon_\infty$ досягає значення ~ 0.40.

Експериментальні результати досліджень $\sigma(\omega)$, ε і tg δ в ділянці порівняно невисоких температур ($T < T_g$) підтверджують правильність проведених вище оцінок. У діяпазоні частот 10^4–10^{10} Гц дисперсія ε практично відсутня (рис. 1), а діелектричні втрати з ростом частоти зменшуються.

Наявність заряджених дефектних центрів D^+ і D^-, концентрація яких у вивчених стеклах складає 10^{24}–10^{25} м$^{-3}$ [4, 7], визначає не тільки провідність на змінному струмі. Такі центри є місцями нереґулярного розподілу електричного заряду в склі. При відсутності електричного поля під впливом теплових флюктуацій носії заряду здійснюють стрибки між центрами. Однак хаотичні переміщення зарядів не приводять до поляризації. Прикладене зовнішнє поле стимулює "уніполярність" таких переходів і викликає появу індукованого цим полем електричного моменту одиниці об'єму скла. При порівняно невисоких температурах ($T < T_g$) число переходів невелике через малу кількість носіїв заряду, які мають енерґію, достатню для переходу через потенціяльний бар'єр, максимальна висота якого може бути W_M.

При температурах, близьких до T_g, зростає роль нейтральних центрів D^0, які утворюються в результаті оборотної реакції $2D^0 \to D^+ + D^-$ [2]. Це полегшує стрибки носіїв заряду між центрами (оскільки висота потенціяльного бар'єра в цьому випадку $W_M{}' < W_M$), зумовлюючи зростання поляризації, а значить, і ε. Утворенням центрів D^0 і експоненціяльним збільшенням їх концентрації з підвищенням T (в ділянці $T \sim \mathrm{T}_g$) зумовлена і значна температурна залежність $\sigma(\omega)$ (рис. 3) [2, 4, 7].

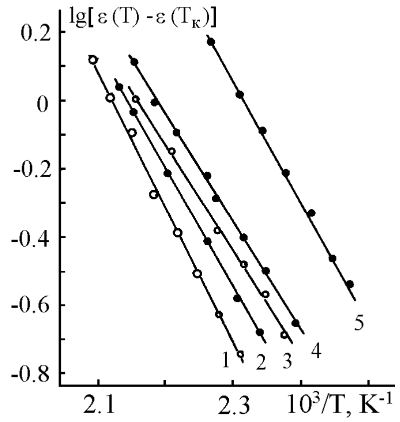

Рис. 4. Залежність $\lg[\varepsilon(T) - \varepsilon(T_K)]$ від $1/T$. Позначення ті ж, що й на рис. 2.

Зростання концентрації D^0 центрів з температурою приводить до значного внеску в $\sigma(\omega)$ стрибків простих поляронів (електронів між центрами D^0 і D^+ та дірок між центрами D^0 і D^-), які перевищують внесок стрибків біполяронів.

У ділянці температур склування спостерігається експоненціяльне зростання ε (рис. 2), яке можна описати виразом [14]

$$\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_K)} \approx \exp\left(-\frac{E_\varepsilon}{kT}\right), \tag{12}$$

де $\varepsilon(T_K)$ — діелектрична проникність при $T = 300$ K, E_ε — енерґія активації. Якщо зростання поляризації з підвищенням T зумовлене збільшенням концентрації носіїв заряду, які можуть перебороти потенціяльні бар'єри, значно менші від W_M, то логарифм приросту діелектричної проникности $\lg[\varepsilon(T) - \varepsilon(T_K)]$

є лінійною функцією оберненої температури. Побудовані залежності $\lg[\varepsilon(T)-\varepsilon(T_K)] \sim f(1/T)$ для стекол системи Sb_2S_3–SbI_3 (рис. 4), типові для всіх досліджених стекол систем Ge–As(Sb)–S–I, виявились лінійними й дозволили визначити енерґії активації E_ε, які є близькими енерґіям активації E_σ, визначеним з температурних залежностей провідности (табл. 1). Слід відзначити, що переходи носіїв між зарядженими дефектними центрами зумовлюють не тільки поведінку ε і $\sigma(\omega)$, а й діелектричні втрати. Крім того, зростання ε в ділянці температур склування може бути зумовлене і збільшенням атомної поляризованости стекол, викликаної полегшенням орієнтації структурних угруповань за рахунок підвищення мобільности сітки скла в ділянці T_g [14].

IV. ВИСНОВКИ

Провідність на змінному струмі $\sigma(\omega)$ всіх вивчених стекол у системах Ge–As(Sb)–S–I змінюється з частотою згідно зі співвідношенням $\sigma(\omega) \sim \omega^s$, де s, залежно від складу, при $T = 300$ K приймає значення 0.78–0.95. При порівняно низьких температурах і високих частотах $\sigma(\omega)$ слабо залежить від температури. У цій ділянці температур провідність на змінному струмі здійснюється шляхом надбар'єрних стрибків біполяронів між зарядженими центрами D^- і D^+. Перехід до експоненціяльної залежности $\sigma(\omega)$ від T спостерігається насамперед у ділянці низьких частот. Температура цього переходу підвищується зі збільшенням частоти. У цій ділянці температур суттєвий внесок у $\sigma(\omega)$ дають стрибки простих поляронів між центрами D^0 і D^+ та D^0 і D^-.

У вивченому діяпазоні частот не виявлено дисперсії діелектричної проникности ε стекол, а $\mathrm{tg}\,\delta$ з ростом частоти монотонно зменшується. У ділянці температур $T < T_g$ величини ε і $\mathrm{tg}\,\delta$ практично постійні, а при $T \sim T_g$ значно зростають. Отримані результати досліджень діелектричних параметрів задовільно пояснюються в межах моделі заряджених дефектних центрів.

[1] Г. Фрелих, *Теория диэлектриков*, (Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1960).
[2] K. Shimakawa, Philos. Mag. **46**, 123 (1982).
[3] М. С. Гутенев, Физ. хим. стекла **9**, 291 (1983).
[4] В. М. Рубиш, И. Д. Туряница, П. П. Штец, Физ. электрон. **33**, 50 (1986).
[5] А. А. Молнар, Вісн. Ужгород. ун-ту, сер. фіз. **2**, 101 (1998).
[6] А. А. Брандт, *Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах*, (Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, Москва, 1963).
[7] В. М. Рубиш, И. Д. Туряница, В. В. Химинец, Укр. физ. журн. **26**, 1856 (1981).
[8] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процесы в некристаллических веществах*, (Мир, Москва, 1982).
[9] В. М. Рубиш, И. Д. Туряница, П. П. Штец, Укр. физ. журн. **29**, 1532 (1984).
[10] *Аморфные полупроводники*, Под ред. М. Бродски, (Мир, Москва, 1982).
[11] S. R. Elliott, Philos. Mag. **36**, 1291 (1977).
[12] S. R. Elliott, Solid State Commun. **27**, 749 (1978).
[13] G. E. Pike, Phys. Rev. B **6**, 1572 (1972).
[14] В. М. Рубиш, И. Д. Туряница, Физ. электрон. **23**, 51 (1981).

AC-CONDUCTIVITY AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CHALCOHALOGENIDE GLASSES

V. M. Rubish
Uzhgorod National University, Physical Faculty,
46 Pidgirna Str., Uzhgorod, UA–88000, Ukraine

A.c. conductivity $\sigma(\omega)$ and dielectric parameters (ε and $\mathrm{tg}\,\delta$) of Ge–As(Sb)–S–I system glasses are investigated in the frequency range of 10^4–10^{10} Hz and temperature interval from room to glassforming T_g. Combined hopping mechanism of bipolarons and single-polaron charge transfer defined the temperature and frequency dependences of $\sigma(\omega)$. Dielectric properties of glasses are explained on the basis of model charge defects.