

**ПРЫЖКОВЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В ТОНКИХ СЛОЯХ СТЕКЛООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$**

© 2019 г. Р. А. Кастро^{1, *}, С. Д. Ханин^{1, 2}, Н. И. Анисимова¹, Г. И. Грабко³

¹*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Россия, 191186, Санкт-Петербург, Набережная р. Мойки 48*

²*Военная академия связи им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного,
Россия, 194064, Санкт-Петербург, Тихорецкий просп., 3*

³*Забайкальский государственный университет,
Россия, 672039, Чита, ул. Александрo-Заводская, 30*

*e-mail: recastro@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2017 г.

После доработки 26.04.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Представлены результаты исследования процессов переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$. Обнаружена степенная зависимость удельной проводимости от частоты и уменьшение значения показателя степени s с ростом температуры. Перенос заряда является термически активированным процессом с наличием двух участков на температурной зависимости проводимости с энергиями активации $E_1 = 0.20 \pm 0.01$ эВ и $E_2 = 0.50 \pm 0.01$ эВ соответственно. Полученные результаты объясняются в рамках СВН модели прыжковой проводимости в неупорядоченных системах. Проведен расчет основных микропараметров системы: плотности локализованных состояний (N), длины прыжка (R_0), максимального значения высоты потенциального барьера (W_M).

Ключевые слова: прыжковый механизм переноса, тонкие слои, стеклообразная система

DOI: 10.1134/S013266511901013X

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) сложного состава привлекают внимание исследователей в связи с их использованием в многочисленных приспособлениях микро- и оптоэлектроники. В настоящее время ХСП используются при изготовлении тепловых систем отображения [1], волокон и плоских волноводов прозрачных в ИК диапазоне [2], в оптических сенсорах [3] и нелинейной оптике [4].

Исследование особенностей процессов переноса заряда позволяет дать ответ на принципиально важные вопросы: на каком энергетическом уровне осуществляется транспорт носителей заряда, различая зонный и прыжковый механизмы, и какова природа носителей заряда, а также оценить целый ряд микроскопических параметров изучаемых соединений [5, 6]. Процессы переноса и накопления заряда в халькогенидных системах разных составов, могут быть связаны с обменом электронами между заряженными дефектами в структуре.

Цель данной работы – выявление особенностей процессов переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии (НС). Метод НС показал свою эффективность при анализе

Таблица 1. Элементный состав образцов системы Ge–Pb–S (атомные % содержания химических элементов)

Элемент	Ат. (%)
S	56.48
Ge	28.15
Pb	15.38

физических процессов, ответственных за формирование кинетических свойств диэлектрических материалов. Данный метод может быть использован при структурном исследовании и контроле качества новых функциональных диэлектрических материалов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения диэлектрических спектров проводились на тонкопленочных образцах стеклообразной системы Ge–Pb–S. Тонкие пленки были получены методом “ударного” напыления в вакууме, при котором частицы размером примерно 2 мкм малыми порциями непрерывно попадают в разогретый испаритель. Испарение проводилось при давлении остаточных газов 10^{-5} мм рт. ст. Напыление осуществлялось на стеклянные подложки, удаленные на расстояние 15–30 см от испарителя. Данная технология позволяет получать тонкопленочные образцы однородного состава по толщине пленки [8]. Образцы имели сэндвич-конфигурацию Au–ХСП–Al с площадью контактов 14.0 мм^2 . Используемые конфигурация образцов и материалы электродов позволяют исследовать процессы переноса заряда в тонких пленках ХСП. Например, токи ТСД и ТСП исследовались в структурах Au–Ge_{28.5}Pb_{15.0}S_{56.5}–Al в широком интервале температур [9]. Полученные в данном случае результаты хорошо коррелируют с результатами наших исследований [6, 10–13], также хорошо согласуются с данными представленными в работах других авторов [14, 15]. Толщина слоев, определяемая на спектроэллипсометре ЭЛЬФ, составляла ~2.0 мкм. Исследование элементного состава образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40. Максимальное разрешение микроскопа составляет 3 нм. SEM укомплектован приставкой 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. Для определения атомарного состава пленок были выбраны точки на сканах, для которых получены спектры атомарного содержания образцов. В табл. 1 приведены данные содержания химических элементов в исследуемых образцах (%). Полученное соотношение элементов в стекле позволяет заключить, что исследуемая система соответствует составу Ge_{28.5}Pb₁₅S_{56.5}.

Получение частотных зависимостей проводимости исследуемых слоев при разных температурах осуществляли на спектрометре “Concept-81” (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенного для исследования электрофизических свойств широкого класса материалов. Измерения проводились в диапазоне частот $f = 10^{-2} - 10^5$ Гц и температур $T = 223 - 313$ К. Амплитуда, приложенного к образцам напряжения $U = 10^{-1}$ В. В качестве экспериментальных данных выступали значения мнимой и действительной части импеданса ячейки с измеряемым образцом:

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

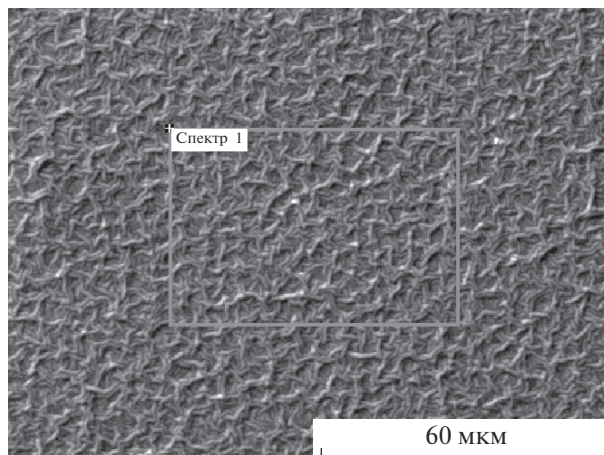


Рис. 1. Электронное изображение поверхности образца системы Ge–Pb–S при разрешении 60 мкм.

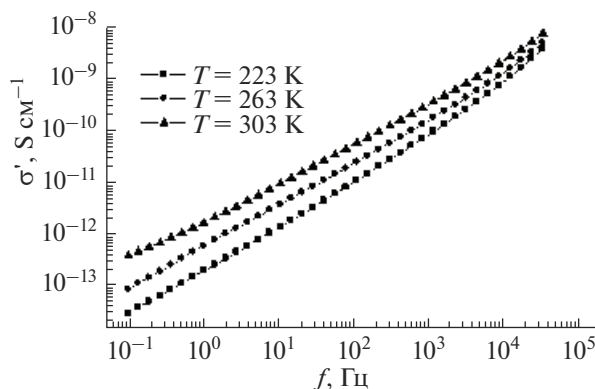


Рис. 2. Частотная зависимость удельной проводимости σ' при разных температурах.

Спектры комплексной проводимости рассчитывали из спектров импеданса по формуле:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) d}. \quad (2)$$

Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена частотная зависимость действительной части удельной проводимости σ' слоев $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ при разных температурах, из которой следует увеличение σ' с ростом частоты. Данная зависимость является типичной для большинства аморфных полупроводников, для которых проводимость на переменном токе меняется с частотой по закону [16]:

Таблица 2. Значение параметров переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$

T, K	s	N, m^{-3}	$R_{\omega}, \text{\AA}$	$W_M, \text{эВ}$
223	0.93	2.68×10^{29}	1.74	1.65
263	0.85	3.65×10^{29}	2.73	0.92
303	0.78	7.85×10^{29}	2.80	0.71

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s, \quad (3)$$

где ω – угловая частота, A – независимая от частоты постоянная, s – показатель степени ($s = 0.73$ – 0.93) (рис. 2). Температурная зависимость s часто используется для исследования особенностей процессов переноса заряда в различных системах. Обнаруженная степенная зависимость проводимости от частоты (3) и уменьшение значения параметра s с ростом температуры позволяют предположить существование прыжкового механизма проводимости. Согласно модели СВН (correlated barrier hopping model) [17], электроны совершают прыжки между заряженными состояниями, преодолевая потенциальный барьер:

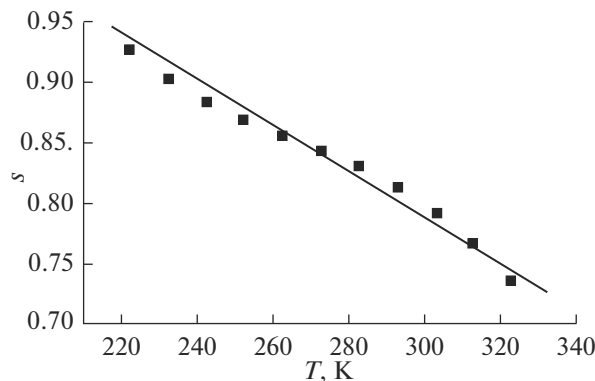
$$W = W_M - \frac{ne^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

где W_M – максимальная высота потенциального барьера, ϵ – диэлектрическая проницаемость материала, r – расстояние между двумя состояниями равновесия, n – число электронов совершающих прыжок (n принимает значения 1 и 2 для случаев поляронного и биполярного процессов соответственно).

В рамках модели СВН выражение для проводимости на переменном токе для конкретной фиксированной температуры имеет вид [18]:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_{\omega}^6}{24}, \quad (5)$$

здесь N – плотность состояний, между которыми совершают прыжки носители заряда. Связь между длиной прыжка R_{ω} и высотой потенциального барьера выражается соотношением:

**Рис. 3.** Температурная зависимость показателя степени s .

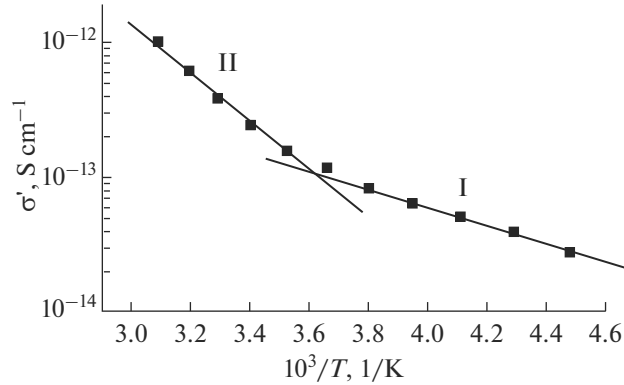


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости σ' на частоте $f = 10^{-1}$ Гц.

$$R_{\omega} = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0} \left[W_M - kT \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

где τ_0 — характеристическое время релаксации, величина обратная фоновой частоте ν_{ph} . С другой стороны, показатель степени s связан с высотой барьера W_M через выражение:

$$s = 1 - \frac{6kT}{[W_M - kT (1/\omega \tau_0)]}. \quad (7)$$

Уравнение (7) можно упростить в первом приближении [19]:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M}. \quad (8)$$

На основе полученных экспериментальных данных, пользуясь уравнениями (5)–(8) можно оценить значение параметров системы N , R_{ω} и W_M при разных температурах (табл. 2).

По виду температурной зависимости удельной проводимости σ' (рис. 4) можно заключить, что перенос заряда в исследуемых структурах является термически активированным процессом. Обнаружена экспоненциальная зависимость σ' от температуры с наличием двух участков с энергиями активации $E_{a1} = 0.20 \pm 0.01$ эВ и $E_{a2} = 0.50 \pm 0.01$ эВ соответственно на частоте $f = 10^{-1}$ Гц. Существование двух участков на температурной зависимости проводимости, по-видимому, может быть связано с особенностями энергетического спектра локализованных состояний, а именно наличием выделенных значений энергии [20]. Можно предположить, что полученная температурная зависимость проводимости отражает электронные, а не атомные процессы в исследованном материале, так как температура стеклования данных соединений находится за пределами исследуемого интервала температур.

Модель СВН предполагает, что перенос заряда осуществляется посредством прыжков электронов через потенциальный барьер W между двумя локализованными состояниями (центрами равновесия). 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 $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$, обмен электронами может осуществляться, например, между атомами германия, пребывающими в двух- и четы-

рехвалентном состоянии, соответственно [21]. Хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами анализа СВН модели позволяет заключить, что в тонких пленках изученной халькогенидной системы, в области низких частот, осуществляется прыжковый перенос носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженная степенная зависимость удельной проводимости от частоты и уменьшение показателя степени s с ростом температуры позволяют предположить существование прыжкового механизма проводимости, согласно модели СВН (электроны совершают прыжки между локализованными состояниями, преодолевая потенциальный барьер W).

Перенос заряда в исследуемой системе является термически активированным процессом с наличием двух участков на температурной зависимости проводимости с энергиями активации $E_1 = 0.20 \pm 0.01$ эВ и $E_2 = 0.50 \pm 0.01$ эВ соответственно. Существование двух температурных участков, по-видимому, может быть связано с особенностями энергетического спектра локализованных состояний в халькогенидных стеклообразных полупроводниках.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 3.5005.2017/ВУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cha D., Kim H., Hwang Y., Jeong J., Kim J. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications // Applied optics. 2012. V. 51. № 23. P. 5649–5656.
2. Sopotin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F. High purity chalcogenide glasses for fiber optics // Inorganic materials. 2009. V. 45. № 13. P. 1439.
3. Charrier J., Brandily M.L., Lhermite H., Michel K., Bureau B., Verger F., Nazabal V. Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 173. P. 468–476.
4. Zhang B., Guo W., Yu Y., Zhai C., Qi S., Yang A., Li L., Yang Z., Wang R., Tang D., Tao G., Luther-Davies B. Low loss, high NA chalcogenide glass fibers for broadband midinfrared supercontinuum generation // J. the American Ceramic Society. 2015. V. 98. № 5. P. 1389–1392.
5. Tagiev B.G., Kasumov U.F., Musaeva N.N., Dzhabbarov R.B. Analysis of the charge transfer mechanisms responsible for the current-voltage characteristics of $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$: Eu^{3+} single crystals // Physics of the Solid State. 2003. V. 45. Issue 3. P. 426–432.
6. Anisimova N.I., Bordovsky V.A., Grabko G.I., Castro R.A. Features of the charge transfer in structures based on thin layers of bismuth-modified arsenic triselenide // Semiconductors. 2010. V. 44. Is. 8. P. 1004–1007.
7. Castro R.A., Kononov A.A., Dao T.H., Dolginsev D.M. Dielectric and structural study of polymer composites based on polyethylene and barium titanate // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. V. 1859. № 1. P. 020002.
8. Bordovsky G.A., Izvozchikov V.A. Naturally disordered semiconductor crystal. Saint-Petersburg, “Education”. 1997. 422 p.
9. Bordovsky G.A., Bordovsky V.A., Anisimova N.I., Castro R.A. The spectroscopy of localized states in glassy films $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ // Proc. of 7th Intern. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, June 1–5, 2003. Nagoya, Japan. 2003. P. 800–802.
10. Bordovsky G.A., Kazakova L.P., Levedev E.A., Lyubin V.M., Savinova N.A. Ge–Pb–S vitreous semiconductors with bipolar photoconductivity // J. Non-Crystalline Solids. 19984. V. 63. № 3. P. 415–418.
11. Castro R.A., Bordovsky V.A., Anisimova N.I., Grabko G.I. Spectra of charged defects in glassy $\text{Ge}_{0.285}\text{Pb}_{0.15}\text{S}_{0.565}$ thin layers // Semiconductors. 2009. V. 43. № (3). P. 365–367.
12. Anisimova N.I., Bordovsky V.A., Grabko G.I., Castro R.A. Specific features of the photodielectric effect in amorphous As_2Se_3 layers // Technical Physics Letters, 2013. V. 39. № 1. P. 98–100.
13. Anisimova N.I., Bordovsky V.A., Grabko G.I., Castro R.A. Ultralow frequency photoelectric response of amorphous As_2Se_3 layers // Semiconductors. 2013. V. 47. № 7. P. 90–94.

14. *Mohammed M.I., Abd-rabo A.S., Mahmoud E.A.* A.C. Conductivity and dielectric behaviour of chalcogenide $\text{Ge}_x\text{Fe}_x\text{Se}_{100-2x}$ thin films // *Egyptian J. Solids*. 2002. V. 25. № 1. P. 49–56.
15. *Bletska D.I., Kabatsii V.M.* Photoelectric properties of crystalline and glassy PbGeS_3 // *Open J. Inorganic Non-Metallic Materials*. 2013. № 3. P. 29–36.
16. *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979. p. 589.
17. *Elliot S.R.* A. C. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // *Advances in Physics*. 1987. V. 36. № 2. P. 135–217.
18. *Austin I.G., Mott N.F.* Polarons in crystalline and non-crystalline materials // *Advances in Physics*, 1969. V. 18. № 71. P. 41–102.
19. *Afifi M.A., Hegab N.A., Bekheat A.E.* Effect of annealing on the electrical properties of In_2Se_3 thin films // *Vacuum*. 1995. V. 46. № 4. P. 335–339.
20. *Bordovsky G., Bordovsky V., Anisimova N., Castro R., Seldjaev V.* The spectroscopy of local states in thin films of Ge–Pb–S system // *Abstr. of the II Intern. Materials Symp. (Materials 2003)*, 2003. P. 59.
21. *Bordovskii G.A., Castro R.A.* The state of iron and tin atoms in the $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ and $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$ vitreous semiconductors // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. V. 32. Is. 3. P. 315–319.