

УДК 546.882"821"87"42"21

ОСОБЕННОСТИ ПРЫЖКОВОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ТОНКИХ СЛОЯХ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

А. М. Солодуха

Воронежский государственный университет

Методом импедансной спектроскопии исследованы процессы переноса заряда на переменном токе в тонких слоях триоксида вольфрама, полученных импульсным лазерным испарением в вакууме исходного порошка. Установлено, что в слабых статических и переменных полях имеет место единый прыжковый механизм переноса и релаксации заряда. Интерпретация экспериментальных данных хорошо укладывается в модельные представления теории эффективной среды Брыксина. Получены количественные оценки характерных параметров теории.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические свойства твердых тел — это одна из комплексных проблем науки о конденсированных средах, имеющая огромное практическое значение. Фундаментальное место здесь принадлежит явлениям, связанным с процессами переноса заряда под воздействием внешнего электрического поля в некристаллических материалах. Однако очень часто возникают трудности в трактовке низкочастотных свойств таких материалов, т. к. появляются расхождения теории и эксперимента. Большие сложности возникают и при попытках разделить вклады в измеряемые величины различных механизмов. Кроме того, существует проблема контактов и других неоднородностей в системе. Некоторые трудности исчезают в высокочастотной области, однако множество технических приложений имеют место именно в области низких частот. В то время как идеальный диэлектрик описывается, согласно модели Дебая [1], одним временем релаксации, неоспоримым опытным фактом является то, что твердые тела не подчиняются этой теории. Наука стоит перед задачей, связанной со сложным, иерархическим строением конденсированных сред, когда большинство материалов, важных для технических целей, просто не поддаются точному описанию на уровне их микроскопических параметров. Для продвижения в этих вопро-

сах необходимо установить механизмы переноса заряда в реальных средах, изучая природу электрической активности.

Среди неорганических материалов особое место занимают оксиды переходных металлов, одним из ярких представителей которых является триоксид вольфрама (WO_3). Уникальные свойства этого соединения и многочисленные аспекты возможности практического применения являются основой повышенного интереса к нему со стороны исследователей [2, 3]. К особенностям WO_3 следует отнести устойчивость большого числа нестехиометрических фаз за счет образования кислородных вакансий, а также связанные с переносом заряда явления электрохромизма, особенно наглядно проявляющиеся в тонких аморфных пленках.

ТЕОРИЯ

Согласно Мотту [4], можно выделить три основных механизма переноса заряда в неупорядоченных средах при приложении слабого переменного электрического поля:

- а) перенос тока носителями, возбужденными в делокализованные состояния;
- б) перенос носителями, возбужденными в локализованные состояния вблизи краев валентной зоны или зоны проводимости;
- в) перескоковый перенос носителями с энергией вблизи уровня Ферми;

Случай а) не реализуется на низких частотах ($\omega < 10^7$ Гц), т.е. дисперсия отсутствует. Для случаев б) и в) частотная зависимость

вещественной части удельной проводимости описывается степенным законом:

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) \sim \omega^s, \quad (1)$$

где $0,7 < s \leq 1$ и слабо зависит от температуры.

Зависимость вида (1) характерна для очень широкого класса материалов. Она обычно наблюдается при не слишком высоких частотах (до 1 МГц) и выполняется в довольно широких частотных интервалах, охватывающих несколько порядков. Она может быть связана с прыжками носителей заряда разных типов — электронов, поляронов, а также переходами разных типов — туннельными прыжками, классическими прыжками через барьеры. В неупорядоченных матрицах обычно существуют близко расположенные пары состояний равновесия, между которыми могут осуществляться переходы носителей заряда. Близкую пару центров рассматривают как изолированную, если можно пренебречь перекрытием волновых функций каждого из центров пары с волновыми функциями остальных центров системы. При достаточно малых концентрациях центров проводимость можно вычислять, считая, что она определяется изолированными парами центров (парное или двухузельное приближение) [5].

Для процессов электропереноса в переменном поле одиночные прыжки между парами состояний с широким распределением длин прыжков были рассмотрены Поллаком и Джеболлом [6]. В основе их теории лежит представление об элементарном диполе — паре доноров, между которыми происходит перескок электрона. Этот механизм можно представить как туннелирование носителей заряда через потенциальный барьер между локализованными в пространстве состояниями, сопровождаемое электронно-фононным взаимодействием (однофононное приближение). Теория приводит к зависимости

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) \sim \omega [\ln(v_{ph} / \omega)]^n, \quad (2)$$

где v_{ph} — характеристическая частота фононов, $n = 4$ для парного приближения и $n \leq 3$ для числа узлов больше двух.

Т.к. $v_{ph} \sim 10^{12}$ Гц, то в интервале 10^4 — 10^6 Гц член в квадратных скобках хорошо аппроксимируется зависимостью $\omega^{-0,2}$, что и приводит к (1).

Поллак [7] также рассмотрел некоррелированные (по отношению длины прыжка и энергии активации) прыжки между парами состояний (центров) вблизи уровня Ферми. Им была получена формула

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) = (\pi^3 / 96) e^2 k T \alpha^{-5} [N(E_F)]^2 \omega [\ln(v_{ph} / \omega)]^4, \quad (3)$$

где α — величина, обратная радиусу локализации, e — заряд электрона, $N(E_F)$ — плотность состояний, T — абсолютная температура; причем основной вклад дают состояния около E_F в интервале kT .

Аналогичная формула (отличающаяся только числовым множителем) была получена Остином и Моттом [4]. Однако все эти модели не объясняли зависимости параметра s от температуры, что наблюдалось во многих экспериментах.

Пайк [8] рассмотрел классические прыжки с распределением высоты барьера. Была получена зависимость вида (1) и предсказано уменьшение значения s с ростом температуры, причем для энергии активации W имела место формула

$$W = 6kT / (1 - s). \quad (4)$$

Следует отметить, что модели, основанные на парном приближении, удовлетворительно работают в области высоких частот (более 10 кГц), но не соответствуют экспериментальным данным в области низких частот, т.к. в этом случае необходимо принимать во внимание возможность того, что за время полупериода поля электрон успевает совершить несколько прыжков. В этом случае считают, что имеет место мультиплетная прыжковая проводимость. В отличие от проводимости на постоянном токе, когда носители перемещаются от одного электрода до другого, здесь носители успевают смещаться лишь на конечные расстояния. Режим многократных перескоков реализуется в области промежуточных частот, лишь, если при изменении частоты не происходит изменения механизма проводимости.

Поллак [9] рассмотрел условия, когда парное приближение перестает быть справедливым, и предположил образование кластеров из небольшого числа узлов (центров) большего двух.

Наглядный подход к анализу характера прыжковой проводимости предложен Брык-

синим [10, 11], который исследовал системы с прыжковым переносом на основе метода эффективной среды. Рассматривались системы как с ближним порядком, так и со случайным положением узлов в пространстве.

Метод основан на рассмотрении частотной зависимости функции $\Phi(\omega)$, которую можно интерпретировать как котангенс угла диэлектрических потерь данного механизма без учета вкладов постоянного тока и высокочастотных процессов. Так для трехмерных систем можно выделить несколько областей изменения $\Phi(\omega)$:

1) сверхнизкие ω — прыжки совершаются по бесконечному кластеру (без учета вклада постоянного тока), $\Phi(\omega) \sim 1/\omega$;

2) область мультиплетных прыжков (кластер велик, но конечен), $\Phi(\omega) \sim \ln \omega$;

3) прыжки по среднему кластеру (число узлов больше двух), $\Phi(\omega)$ не зависит от ω ;

4) двухузельные перескоки, $\Phi(\omega)$ уменьшается с ростом ω .

Таким образом, интерпретация экспериментальных данных при исследовании процессов переноса заряда требует тщательного анализа предложенных моделей с целью установления адекватного отклика неупорядоченной среды на воздействие внешнего переменного электрического поля.

МЕТОДИКА

Как известно, способ получения тонких слоев имеет решающее значение при формировании их структуры, поэтому в работе применялся метод лазерного испарения, обладающий целым рядом достоинств [12]. К основным преимуществам можно отнести: отсутствие источника загрязнения атмосферы вакуумной камеры (испарителя); высокую скорость поступления вещества на подложку и, как следствие, более высокий эффективный вакуум; более низкая температура ориентированного роста конденсата; конгруэнтное испарение. Сфокусированное излучение лазера ГОС-301 ($\lambda = 1,06$ мкм, длительность импульса 0,8 мс, максимальная энергия импульса 300 Дж) отражалось от диэлектрического зеркала, проникало в вакуумную камеру через кварцевое окно и попадало на мишень, которая размещалась на вращающемся столике. Энергия импульса контролировалась прибором ИКТ-1М (измеритель калориметричес-

кий твердотельный), приемник излучения которого размещался на оптической скамье лазера. Для визуализации точки падения излучения на мишень использовался лазер ЛГ-78, излучение которого проходило через ось активного элемента лазера ГОС-301. Высокий вакуум ($\sim 10^{-4}$ Па) в камере достигался с помощью магнитоэлектрического насоса НОРД-250 (насос охлаждаемый разрядный диодный, быстрота откачки 250 л/с). Предварительная откачка проводилась форвакуумным насосом с эффективной азотной ловушкой. Плотность мощности излучения на мишени варьировалась как изменением энергии накачки, так и измерением расстояния между фокусирующей линзой головки лазера и отражающим зеркалом. Исходным сырьем для получения пленок WO_3 служил порошок марки ч.д.а. лимонно-желтого цвета. Мишень в виде порошка WO_3 помещалась в лунку на пластинке из кварцевого стекла. Форма лунки являлась важным фактором, т.к. ее поверхность служила отражателем испаряющихся частиц и определяла однородность по толщине полученных слоев. Температуру подложек изменяли от 300 до 400 К. Мишень перед испарением прогревалась в вакууме при $T \approx 400$ К для обезгаживания. Толщина полученных конденсатов определялась эллипсометрическим методом и составляла около 0,9 мкм; аморфность фазы контролировалась с помощью электронографа ЭГ-100А.

Измерение проводимости на переменном токе образцов в виде пленочных сэндвич-структур осуществлялось с помощью импедансметра ВМ-507 «Tesla». Этот прибор, работающий по мостовой схеме, позволяет проводить измерения модуля полного сопротивления цепи $|Z|$ и угла сдвига фаз φ между током и напряжением в широком диапазоне частот (5 Гц—0,5 МГц), при этом амплитуда измерительного сигнала изменяется от 0,1 до 3 В, в зависимости от сопротивления нагрузки. Методика расчета электрических параметров образцов по данным импедансной спектроскопии была описана нами в [13]. Относительная погрешность измерения искомых величин не превышала 8%. Измерения проводились в ячейке, помещенной в термостат «Universal-Termostat U-8». Абсолютная погрешность определения температуры составляла $\pm 0,2$ К.

При электрических измерениях важную роль играет материал электродов. Для пленочных образцов нами были опробованы электроды из Au, Al, Ag, Ni, которые получали термическим испарением в вакууме, а также эвтектика In-Ga. Лучшие результаты получены для контактов из Au и Ag. Электроды из Ni обладали недостаточной адгезией с подложкой и пленкой; In-Ga интенсивно диффундировал в объем пленки, приводя образцы в негодность через несколько суток; при нанесении контактов из Al формировался барьерный слой. Для выявления условий на контактах были получены вольт-амперные характеристики образцов при средних величинах напряженности электрического поля. Исходя из этих данных, соответствующим образом подбирали толщину пленки и площадь электродов, добиваясь, чтобы сопротивление образцов попадало в измерительные интервалы тех диапазонов импедансметра, которые бы обеспечивали величину сигнала не более 0,1 В (на-

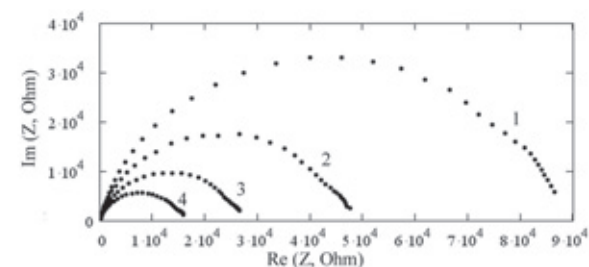
пряженность поля $E \leq 10^3$ В/см). При данных ограничениях, накладываемых на E , отсутствовали нелинейные эффекты при небольшом варьировании амплитуды измерительного сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

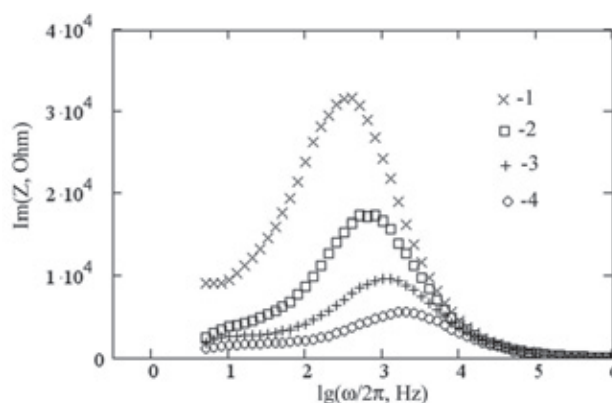
На рис. 1а показана зависимость импеданса образца в комплексной плоскости для различных температур. Видно, что кривые имеют форму дуги, и эти дуги самоподобны в данном температурном масштабе. Такой вид дисперсии выражается формулой типа Коула—Коула

$$Z = R / [1 + (j\omega\tau)^{1-\beta}], \quad (5)$$

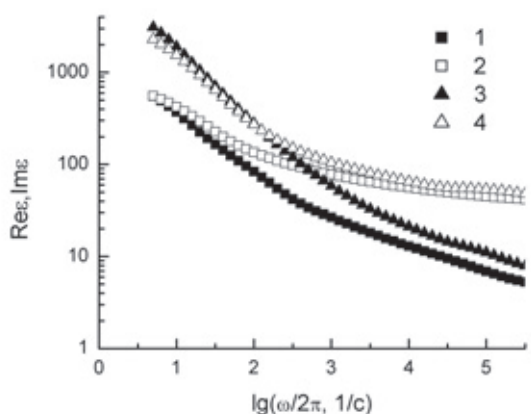
где $R = \text{Re } Z(0)$, β — параметр, связанный с параметром s , j — мнимая единица, τ — характерное время релаксации.



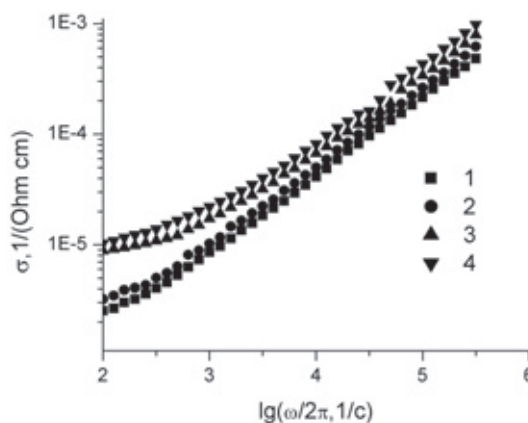
а



б



в



г

Рис. 1. Диэлектрические характеристики аморфных пленок триоксида вольфрама, полученные методом импедансной спектроскопии: а, б — годограф импеданса и частотная зависимость его мнимой части при различных температурах (1, 2, 3, 4 соответствуют 288, 308, 328, 348 К); в — частотная зависимость реальной (1,3) и мнимой (2,4) части диэлектрической проницаемости для 308 К (1, 2) и 348 К (3, 4); г — частотная зависимость реальной части удельной проводимости для 288 К (1), 308 К (2), 328 К (3), 348 К (4)

В этом случае $\text{Im } Z(\omega)$ — должна иметь максимум при условии $\omega_{\max} \tau = 1$, что и наблюдается на рис. 1б. А поскольку его смещение от температуры указывает на активационный характер процесса релаксации, то тогда, согласно соотношению Аррениуса, можно записать: $\tau \sim \exp(E_1/kT)$, где E_1 — энергия активации релаксационного процесса, k — постоянная Больцмана.

Обычно активационные процессы для диэлектриков с релаксационной поляризацией приводят к максимуму в частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im } \varepsilon = \varepsilon''$ (где $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$). Однако в нашем случае это не наблюдалось, и как показано на рис. 1в для двух значений температур, обе компоненты ε монотонно убывают с увеличением ω . Такое поведение характерно для прыжковой проводимости, т.к. величина $\text{Im } \varepsilon \sim \sigma(\omega)/\omega$, и можно записать: $\text{Im } \varepsilon \sim \omega^{-(1-s)}$. Что касается соотношения (1), то оно хорошо выполняется, как видно из рис. 1г, причем параметр s слабо зависит от T . Таким образом, можно предполагать, что мы имеем дело с прыжковой проводимостью, характер которой должен отвечать одной из существующих моделей.

С другой стороны, экстраполируя дуги до пересечения с осью $\text{Re } Z$ (что соответствует $\omega \rightarrow 0$), можно определить проводимость G по постоянному току, считая, что $G \sim \exp(E_2/kT)$, где E_2 — энергия активации, и учитывая, что $Z(0) = R = 1/G$.

На рис. 2а в координатах Аррениуса построены зависимости $G(T)$ и $\text{Im } Z_{\max}(T)$ по которым были определены значения E_1 и E_2 . Оказалось, что эти значения совпадают в пределах погрешности, т.е. $E_1 = E_2 = 0,45 \pm 0,02$ эВ. Кроме того, универсальность данного механизма наглядно видна на рис. 2б, где представлены нормированные зависимости для разных температур (в безразмерных координатах $\text{Im } Z(\omega, T)G(T) - \omega/\omega_{\max}$).

Анализ результатов показал, что зависимость $\sigma(\omega, T)$ при фиксированной частоте формулам (3) и (4) не подчиняются. Т.к. в основе данных моделей лежит двухузельное приближение, которое соответствует дебаевскому поведению системы частиц, становится ясно, что для пленок WO_3 более вероятен режим мультиплетной прыжковой проводимости.

Рассмотрим экспериментальные данные в рамках подхода, основанного на методе эффективной среды и развитого в работах [11, 12].

Запишем функцию

$$\Phi(\omega) = (\text{Im } \sigma - \varepsilon_0 \varepsilon'_c \omega) / (\text{Re } \sigma(\omega) - \sigma_0), \quad (6)$$

где ε'_c — значение ε' , которое в данном интервале частот не изменяется, σ_0 — удельная проводимость на постоянном токе.

Величина ε'_c определялась из диаграммы Коула-Коула при $\omega \rightarrow \infty$ в комплексной плоскости диэлектрического модуля $M = 1/\varepsilon$. При этом $\varepsilon'_c = 1/\text{Re } M_\infty$. Для нахождения σ_0 удобно воспользоваться представлением данных в комплексной плоскости Z . Здесь $\sigma_0 = AG$, где A — геометрический фактор.

Тогда, согласно [12], в области 2 $\Phi(\omega) = (2/\pi) \ln(2\omega/\pi\omega_0)$, где ω_0 — константа, имеющая размерность частоты;

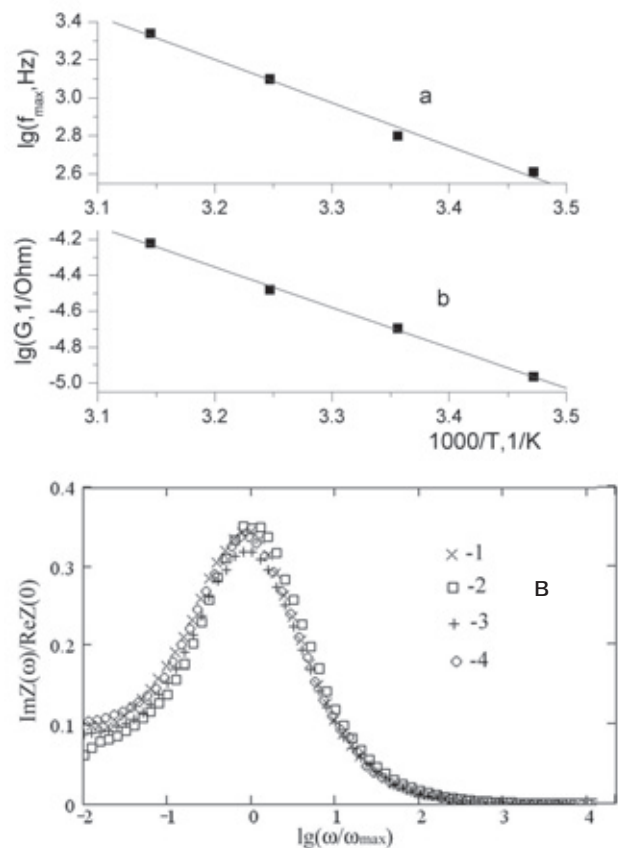


Рис. 2. Построение в координатах Аррениуса зависимостей частотного максимума мнимой части импеданса (а), проводимости по постоянному току (б) и нормированный график (в), демонстрирующий универсальность прыжкового механизма (1, 2, 3, 4 соответствуют 288, 308, 328, 348 К)

ω_0 имеет следующий вид:

$$\omega_0 = K v_{ph} \alpha^{-1} N^{1/3} \exp(-1,7\alpha N^{-1/3}), \quad (6.12)$$

где N — концентрация центров локализации, α — обратный боровский радиус локализации, K — численный коэффициент, близкий к 1.

Поведение Φ в зависимости от значений $\lg(\omega/2\pi)$ показано на рис. 3. Можно отчетливо различить две области, которые соответствуют различным типам кластеров (случай 2 и 3), а также конечную часть области 1. С увеличением температуры происходит расширение области 2 (мультиплетные прыжки), сдвиг ее в сторону более высоких частот, а также увеличение переходного участка между областями 1 и 2. Экстраполяция отрезка прямой, который отвечает области 2, до пересечения его с осью абсцисс, позволяет определить значение ω_0 , зная которое можно оценить характерную для данной модели величину $\alpha N^{-1/3}$. Для этого требуется решить трансцендентное уравнение вида

$$\ln x = \ln(v_{ph} / \omega_0) - 1,7x, \quad (6.13)$$

где $x = \alpha N^{-1/3}$.

Это уравнение легко решается (например, графически). В результате получаем, что для ω_0 при 308 и 348 К величина $\alpha N^{-1/3}$ принимает значения 6,0 и 4,4, соответственно.

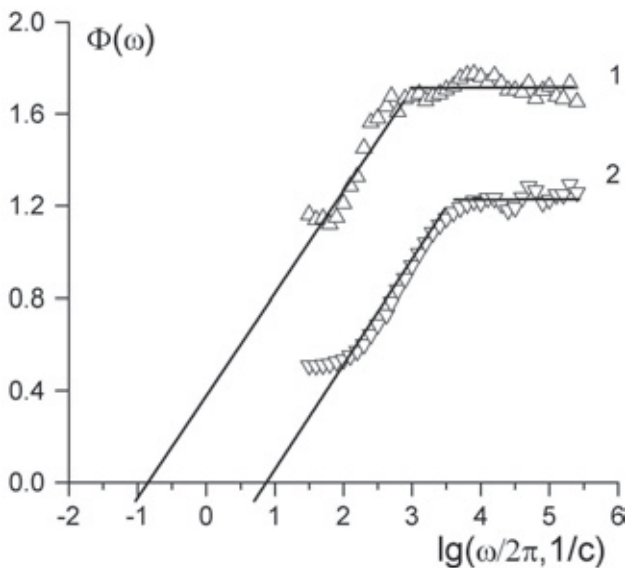


Рис. 3. Частотная зависимость функции Φ , описывающей режимы прыжкового переноса заряда на основе теории Брыксина (1, 2 соответствуют 308 и 348 К)

Если теперь произвести оценку боровского радиуса, то можно получить вероятное значение концентрации центров локализации. В работе [14] были изучены электрические свойства аморфных пленок триоксида молибдена, т.е. материала, близкого по структуре и свойствам к аморфному WO_3 . Авторы вели рассмотрение в рамках модели центров дальнего действующего потенциала, рассматривая кислородные вакансии как источник такого потенциала. При этом они считали, что заряд центра равен 1—2 зарядам электрона, эффективная масса носителей — 2—3 массам электрона, $\epsilon = 35$ при комнатной температуре. Такой метод приводит к оценкам значениям боровского радиуса 0,6—3 нм.

Если принять эти значения для наших образцов, то получается, что концентрация центров локализации находится в интервале $1,7 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для слабо восстановленного оксида это вполне вероятно, тем более, что полученные в вакууме пленки WO_3 всегда нестехиометричны по кислороду.

Таким образом, перенос и релаксация в аморфной пленке слабо восстановленного триоксида вольфрама осуществляется на основе единого механизма, связанного с прыжками носителей (электронов) между центрами локализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих / Пер. с англ. Г. И. Сканава. — Изд-во ин. лит., 1960. — 251 с.
2. Zeller H.R. Electrochromism and Local Order in Amorphous WO_3 / H. R. Zeller, H. V. Beyeler // Appl. Phys. — 1977. — V. 13, — № 3. — P. 231—237.
3. Deb S.K. Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in thin Films of Tungsten Oxide // Phil. Mag. — 1973. — V. 27, — № 4, — P. 801—822.
4. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис. — М.: Мир, 1982. — Т. 1. — 368 с.
5. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках / И. П. Звягин. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. — 192 с.
6. Pollak M. The model of hopping Conduction with wide distribution of jump distances / M. Pollak, T. N. Geball // Phys. Rev. — 1961. — V. 122, № 4, — P. 1742—1753.
7. Pollak M. On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids/ M. Pollak // Phil. Mag. — 1971. — V. 23, № 183. — P. 519—542.

8. *Pike G.E.* A.C. Conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity / *G. E. Pike* // *Phys. Rev.*, В. — 1972. — V. 6, № 4. — P. 1572—1580.
9. *Pollak M.* Temperature dependance of ac hopping conductivity / *M. Pollak* // *Phys. Rev.* — 1965. — V. 138, — № 6A. — P. 1822—1826.
10. *Брыксин В.В.* Частотная зависимость прыжковой проводимости в рамках метода эффективной среды для трехмерных систем / *В. В. Брыксин* // *Физика твердого тела.* — 1980. — Т. 22, № 8. — С. 2441—2449.
11. *Брыксин В.В.* Анализ характера прыжковой проводимости по частотной зависимости тангенса угла потерь / *В. В. Брыксин, М. Н. Дьяконов, В. М. Муждба, С. Д. Ханин* // *Физика твердого тела.* — 1981. — Т. 23, № 5. — С. 1516—1518.
12. *Днепровский В.Г.* Получение тонкопленочных слоев в вакууме с помощью излучения оптического квантового генератора / *В. Г. Днепровский, В. Н. Банков* // *Зарубежн. радиоэлектрон.* — 1978. — № 9. — С. 133—142.
13. *Солодуха А.М.* Использование импедансметров для диэлектрических измерений / *А. М. Солодуха, О. К. Жуков* // *Измерительная техника.* — 1983. — № 6. — С. 68—69.
14. *Sayer M.* Long-range potential centers in disordered solids / *M. Sayer, A. Mansingh, J. B. Webb, J. Noad* // *J. Phys. C. Sol. St. Phys.* — 1978. — V. 11, № 2. — P. 315—329.