

УДК 53.096; 538.956

ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДИСКРЕТНОГО РОЗПОДІЛУ ЧАСІВ РЕЛАКСАЦІЇ ДЛЯ ОПИСУ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ДИСПЕРСІЇ У ВИСОКООМНИХ КРИСТАЛАХ GaSe

О. Флюнт

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна
flunt@electronics.wups.lviv.ua*

Низькочастотний діелектричний спектр типу ω^{n-1} , де ω – кутова частота, а $n \approx 0,8$, у високоомних кристалах GaSe проаналізовано за допомогою запропонованої моделі дискретного розподілу концентрації ефективних диполів за часами релаксації. З'ясовано, що цю систему не можна характеризувати єдиною концентрацією ефективних диполів, проте концентрації, обчислені в межах реально можливого частотного діапазону, у разі довільного вибору частоти не повинні відрізнятися між собою більше ніж на два порядки. Перерозподіл спектра розподілу ефективних часів релаксації в разі зміни температури дає змогу пояснити експериментальні температурні залежності частотно залежної діелектричної проникності та показника степеня n в ділянці домінування спектра, характерного для системи зі стрибковим переміщенням носіїв заряду, та оцінити порядки цих величин.

Ключові слова: діелектричний спектр, комплексна діелектрична проникність, селенід галію.

Діелектричні властивості середовища у частотному просторі можна описати за допомогою комплексної відносної діелектричної проникності $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - j\varepsilon_2(\omega)$, де j – уявна одиниця, ω – кутова частота, $\varepsilon_1(\omega)$ та $\varepsilon_2(\omega)$ – дійсна (синфазна) та уявна (зміщена по фазі на 90°) її складові, відповідно. Однакову з нею форму спектра має також комплексна ємність $C^*(\omega) = C_1(\omega) - jC_2(\omega)$, яка пов'язана з комплексною діелектричною проникністю через постійний множник, який залежить від розмірів комірки, в яку поміщений зразок,

$$C^*(\omega) = C_1(\omega) - jC_2(\omega) = \{\varepsilon_1(\omega) - j\varepsilon_2(\omega)\} \frac{S}{d}, \quad (1)$$

де $C_1(\omega)$ та $C_2(\omega)$ – дійсна й уявна складові комплексної ємності, відповідно; S – площа обкладок плоскопаралельного конденсатора, d – відстань між обкладками (товщина зразка). Спектри дійсної та уявної частин діелектричної проникності не є незалежними функціями, а пов'язані між собою за допомогою перетворення Фур'є. Це дає змогу характеризувати діелектричний відгук параметрами, які

отримані незалежно як з синфазної, так і зі зміщеної по фазі складових діелектричної проникності.

Відповідно до універсального степеневому закону Джоншера [1, 2], дійсна й уявна складові діелектричного спектра дипольного типу на частотах, які перевищують частоту максимуму втрат, та діелектричний спектр системи квазілокалізованих носіїв заряду на всьому інтервалі дисперсії часто залежать від частоти відповідно до фракційного степеневому закону ω^{n-1} , де n , у загальному випадку, набуває значення в діапазоні від 0 до 1:

$$C_1(\omega) - jC_2(\omega) = B(j\omega)^{n-1} = B \left\{ \sin \frac{n\pi}{2} - j \cos \frac{n\pi}{2} \right\} \omega^{n-1}, \quad (2)$$

де B – константа. Відомо, що універсальний фракційний степеневий закон релаксації придатний для опису залежності діелектричного відгуку від частоти або часу дуже широкого класу матеріалів – полярних і неполярних діелектриків, аморфних напівпровідників, іонних провідників тощо, та простежується незалежно від фізичної природи частинок, які приводять до поляризації – диполі, локалізовані електрони, іони та ін. Незважаючи на це, сьогодні фізична природа степеневій залежності діелектричного відгуку від частоти та часу у твердих тілах не повністю зрозуміла, що спонукає шукати нові методи та підходи для пояснення процесів, які відбуваються в разі поляризації у твердих тілах. Проте можна стверджувати, що відповідність діелектричного відгуку степеневій залежності свідчить про таке: діелектричні системи зі степеневою залежністю від часу і частоти містять складові, які розподілені за часами релаксації. Згідно з сучасними уявленнями, система може складатися з еквівалентних диполів у еквівалентних кристалографічних позиціях, а розподіл ефективних диполів системи за часами релаксації виникає внаслідок взаємодії диполів між собою або внаслідок взаємодії між диполями і кристалічною ґраткою [1 - 3].

У високоомних кристалах GaSe спостерігають діелектричний спектр, пропорційний до степеневій залежності $\sim \omega^{n-1}$, де $n \approx 0,8$, який властивий для середовищ зі стрибковою провідністю [4]. Цього типу спектр не піддається нормуванню, тобто процедурі зведення експериментальних даних, які відповідають різним температурам, до єдиного узагальненого спектра, внаслідок паралельного переміщення експериментальних спектрів у подвійних логарифмічних координатах. Це пояснюють температурною залежністю форми спектра, що виявляється у залежності показника степеня n від температури. Крім того, на відміну від полярних діелектриків, які переважно складаються з системи ідентичних диполів, систему зі стрибковим переміщенням зарядів можна розглядати як априорі розподілену за часами релаксації внаслідок неперервного розподілу локалізованих рівнів, по яких відбуваються стрибки. Проте взаємодія між локалізованими носіями, які в цьому випадку відіграють роль диполів, приводить до додаткового розупорядкування, унаслідок чого розподіл часів релаксації повинен зазнавати певних змін.

Вивчення особливостей розподілу ефективних диполів системи зі стрибковим переміщенням носіїв заряду за часами релаксації може поглибити розуміння процесів розупорядкування у цій системі та зрозуміти ефекти, які пов'язані з особливостями перерозподілу часів релаксації в разі зміни температури. Тому в

статті оцінено характер розподілу часів релаксації спектра типу ω^{n-1} , де $n \approx 0,8$, у кристалах GaSe, проаналізовано його залежність від температури, та запропоновано можливу модель температурної поведінки діелектричного спектра цього типу з температурою.

Формулювання параметрів дискретного розподілу часів релаксації діелектричного спектра типу ω^{n-1} , де $n \approx 0,8$, у кристалах GaSe. Для випадку дискретної моделі розподілу часів релаксації спектр комплексної діелектричної проникності, у цьому випадку у формі комплексної ємності, можна записати у вигляді суми дебаївських компонент, кожен з яких характеризує експоненціальна залежність у часовому просторі

$$C^* = \sum \frac{\Delta C(\tau_i)}{1 + j\omega\tau_i} + C_0, \quad (3)$$

де C_0 – високочастотна або постійна складова проникності; $\Delta C(\tau_i)$ – інкремент проникності, зумовлений диполями з відповідними часами релаксації. Значення $\Delta C(\tau_i)$ залежить від концентрації диполів, які перебувають у певному часовому діапазоні $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$. Будемо вважати, що в системі наявні диполі з часами релаксації, які змінюються відповідно до виразу 10^{-i} ; де i – ціле число; відповідно, $\lg(\Delta\tau_i)$ є цілим числом. Згідно з (3), спектр для дійсної частини комплексної ємності буде мати вигляд

$$C_1 = \sum \frac{\Delta C(\tau_i)}{1 + \omega^2\tau_i^2} + C_0. \quad (4)$$

Кожний доданок у виразі (4) характеризує різкий спад пропорційний до ω^{-2} у разі підвищення частоти понад $1/\tau_i$, та досить швидко він виходить на постійне значення зі зниженням частоти менше ніж $1/\tau_i$. Можна вважати, що сходинка (приріст) діелектричної проникності на діелектричному спектрі зі зниженням частоти на один порядок зумовлена одним доданком виразу (4) з відповідним часом релаксації. Тому можна сказати, що на частоті певного заданого порядку дипольний момент сформований усіма складовими з сумірними та швидшими часами релаксації, у тому числі високочастотною складовою проникності ε_0 , що ускладнює аналіз частотного розподілу часів релаксації.

Розглянемо внесок різних дискретних складових з різними часами релаксації для уявної частини діелектричної проникності. Відповідно до (3) уявну складову записують у вигляді суми

$$\varepsilon_2 = \sum \frac{\Delta C(\tau_i)\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2}. \quad (5)$$

У цьому виразі кожний доданок має форму максимуму з нахилами на залежності $\lg(\varepsilon_2)$ від $\lg(\omega)$, пропорційними до ω та ω^{-1} , за нижчих та вищих від значення $1/\tau_i$ частотах, відповідно. Це означає, що для кожної дискретної частоти значення уявної частини ємності буде визначене, головню, лише одним відповідним по часу релаксації заданої декади доданком виразу (5), що спрощує задачу порівняно з

аналізом спектра дійсної частини ємності. Тому надалі будемо розглядати розподіл часів релаксації для уявної складової спектра, а форму і параметри спектра для дійсної частини ємності можна отримати через співвідношення Крамерса - Кроніга, яке в цьому випадку буде відображене в універсальному степеневому законі.

Тому можна вважати, що C_2 у кожній декаді дорівнює значенню максимуму відповідного доданка виразу (5) $C_{2,i} \sim \frac{pn(\tau_i)}{2}$, де p – дипольний момент ефективних диполів, який будемо вважати однаковим для всіх диполів у рамках запропонованої моделі. З іншого боку, відповідно до степеневому закону, $\frac{pn(\tau_i)}{2} = \frac{b}{\omega^{1-n}}$, де b – константа. Тому $n(\tau_i) \sim \frac{1}{\omega_i^{1-n}}$, а концентрація диполів, які за порядком часів релаксації відповідають певній декаді, обернено пропорційна до частоти тієї декади у степені 0,2: $n(\tau_i) \sim \frac{1}{10^{i(1-n)}}$. При $n=0,8$ $n(\tau_i) \sim \frac{1}{10^{0,2i}}$. З рис. 1

видно, що дискретна модель якісно правильно відображає форму спектра, на який накладаються порівняно невеликі коливання, зумовлені дискретністю розподілу часів релаксації. Тому процеси перерозподілу дискретних часів релаксації в разі зміни температури повинні якісно правильно відображати зміни на діелектричному спектрі, розподіл часів релаксації якого насправді є неперервний.

Якщо значення $(1-n)$ дуже мале, то можна вважати, що концентрація диполів відповідного часу релаксації на одну декаду за частотою є майже стала. Концентрація диполів, розрахована на 1 Гц, зменшується з частотою (декадою) обернено пропорційно до частоти тому, що кожна наступна декада охоплює в десять разів більше дискретних частот порівняно з попередньою. При $n=0,8$, яке властиве дисперсії стрибкової провідності, відповідно до багатьох теоретичних моделей [5-7], концентрація ефективних диполів зменшиться у $\sim 32,5$ разів в разі збільшення частоти прикладеного електричного поля від 1 до 10^6 Гц, що є досить значним; концентрація диполів з часом релаксації 10^{-10} с повинна бути в 100 разів меншою від концентрації диполів з часом 1 с. Проте концентрації диполів для матеріалу зі стрибковою провідністю при розрахунку їх на різних частотах в інтервалі реально застосовуваних частот можуть відрізнятись максимально на два порядки.

Розглянута вище форма розподілу диполів за часами релаксації у розрахунку на одну декаду для спектра з $n=0,8$ показана на рис. 2. Як бачимо, концентрація диполів, розрахована на одну декаду, зменшується пропорційно до $[\lg(f)]^{n-1}$, де $\lg(f)$ – ціле число. Тобто степеневу залежність діелектричного спектра можна вважати такою, що зумовлена аналогічною степеневу залежністю розподілу часів релаксації ефективних диполів у матеріалі.

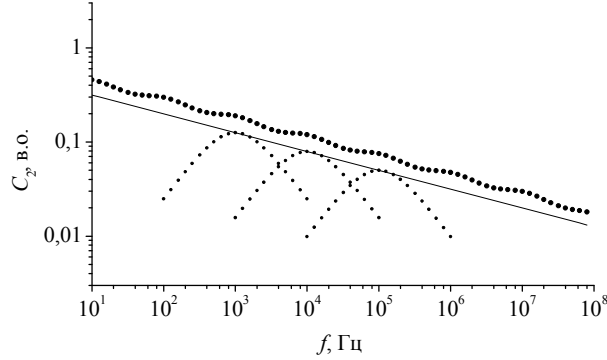


Рис. 1. Частотна залежність уявної частини комплексної ємності, пропорційної до діелектричних втрат, отримана у рамках моделі дискретного розподілу часів релаксації з $n=0,8$; плюси – внески окремих складових, які відповідають різним часам. Суцільна пряма проведена через вершини уявних складових дебайвських компонент.

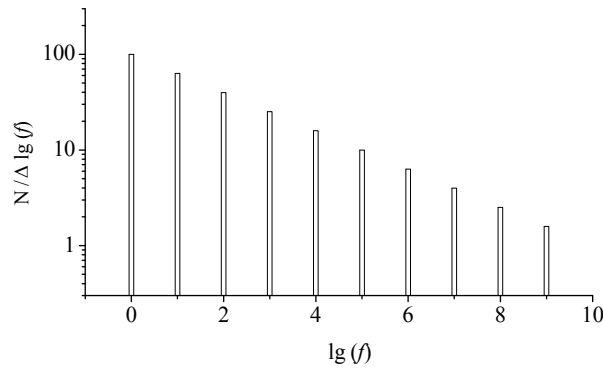


Рис. 2. Форма розподілу концентрації диполів у відносних одиницях за часами релаксації у розрахунку на одну декаду для спектра з $n=0,8$.

Зрозуміло, що систему зі стрибковою провідністю, у якій на феноменологічному рівні наявні ефективні диполі з різними часами релаксації, не можна характеризувати єдиною концентрацією диполів, проте за таку величину можна вибрати середнє значення, отримане приблизно посередині спектра побудованого на частотах $1 - 10^{10}$ Гц. Тоді відхилення від середнього значення концентрації диполів, зумовлене довільним вибором частоти для спектра з $n=0,8$, не зможе відрізнятись більше як на один порядок. Реально можливий частотний діапазон або інтервал домінування спектра, характерного для системи зі стрибковим переміщенням носіїв заряду, може бути значно меншим, що суттєво зменшує відмінності у концентрації диполів залежно від вибору частоти та дає змогу визначити приблизний порядок цієї величини.

Вплив температури на характер розподілу часів релаксації ефективних диполів у кристалах GaSe. Для дослідження впливу зміни температури на розподіл ефективних диполів за часами релаксації виконаємо екстраполяцію уявної частини ємності в інтервал вищих частот, як це показано на рис. 3.

Отримані раніше параметри B та n , відповідно до універсально степеневому закону наведені у таблиці дають змогу це зробити.

Параметри B та n діелектричного спектра високоомного кристала GaSe за різних температур

T, K	B, Φ	$1-n$
293	$1,74 \cdot 10^{-10}$	0,229
268	$9,74 \cdot 10^{-11}$	0,207
240	$5,69 \cdot 10^{-11}$	0,174

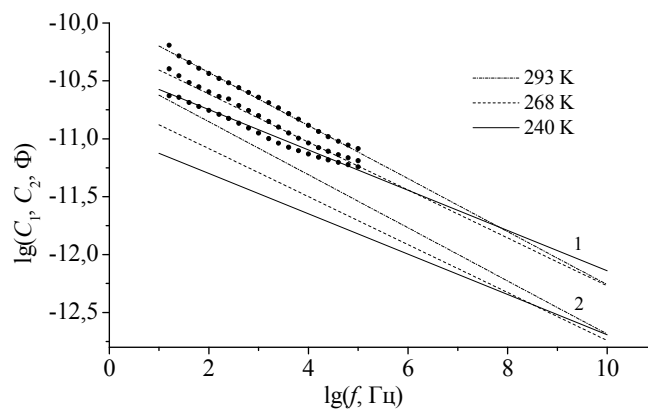


Рис. 3. Залежність від частоти дійсної C_1 та уявної C_2 частин комплексної ємності кристала GaSe, екстрапольованої в інтервал вищих частот. Символи відповідають експериментальним даним.

Насамперед зазначимо, що прямі у подвійних логарифмічних координатах не перетинаються в одній точці; точка їхнього перетину з підвищенням температури зсувається в інтервал вищих частот. Однак завжди можна назвати частоту, на якій у разі зміни температури на невелике значення ємність практично не буде змінюватися. Можна вважати, що з підвищенням температури на більшій частині спектра з боку низьких частот концентрація диполів збільшується, проте вище певної частоти завжди існує ділянка, де концентрація швидких диполів зменшується. В цій високочастотній ділянці концентрація диполів зменшується, незважаючи на збільшення множника B , унаслідок зменшення показника n , тобто зміна форми спектра домінує. Унаслідок зменшення n з підвищенням температури спектр стає більш дисперсним, а розподіл диполів за часами релаксації сильнішим.

Точка перетину прямих дійсної частини ємності простежується на частоті приблизно 8 - 9,5 ГГц, яку можна вважати верхньою межею дисперсії, характерної для середовищ зі стрибковою провідністю. Тому з підвищенням температури зростає концентрація ефективних диполів практично всіх часів релаксації; проте за нижчих частот відносна зміна концентрації є більшою. З підвищенням температури n зменшується, що приводить до різкішого розподілу часів релаксації, проте збільшення концентрації диполів є панівним процесом практично на всьому інтервалі частот.

Температурні залежності дисперсної ємності та показника степеня n у рамках моделі дискретного розподілу часів релаксації. Будемо вважати, що процеси переорієнтації диполів унаслідок стрибків локалізованих носіїв заряду є термічно активованими, і тому частоту стрибків можна записати у вигляді

$$f = f_0 \exp(-E_i/kT), \quad (6)$$

де f_0 – частота спроб, сумірна з частотою фононних коливань ґратки; k – стала Больцмана; T – температура; E_i – висота потенціального бар'єра, який повинні подолати заряди під час стрибкового переміщення з частотою релаксації порядку 10^4 Гц. Оскільки спектр підлягає універсальному степеневому закону, то відносне зменшення часу релаксації на $\Delta\tau$ приведе до зростання уявної частини дисперсної ємності на ΔC_2 так, що відношення зміни логарифмів ємності до відношення зміни логарифмів часів τ можна записати у вигляді

$$\frac{\lg(C_2 + \Delta C_2) - \lg(C_2)}{\lg(\tau + \Delta\tau) - \lg(\tau)} = 1 - n, \quad (7)$$

звідки отримаємо, що відносна зміна ємності

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = (1 - n) \frac{\Delta\tau}{\tau}, \quad (8)$$

яка після врахування виразу (6) буде мати вигляд

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = (1 - n) \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{\Delta T}{T} = (1 - n) \ln\left(\frac{f_0}{f}\right) \frac{\Delta T}{T} \quad (9)$$

Підставивши $n=0,8$ та $f_0=10^{12}-10^{13}$ Гц на частоті 10^4 Гц та за кімнатної температури, отримаємо значення $\Delta C_2/(C_2\Delta T)=12-14\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Одержаний коефіцієнт збільшення ємності, зумовлений зменшенням часу релаксації диполів певної декади, перевищує в декілька разів коефіцієнт зменшення ємності з температурою, пов'язаний з посиленням термічного розупорядкування, який можна оцінити за допомогою формули Ланжевена [3]. Проте зменшення ємності, зумовлене посиленням термічного розупорядкування, може і не простежуватися тому, що у діелектричній спектроскопії відомі поширені експериментальні факти, коли діелектричний інкремент спектра дипольного типу практично не залежить від температури. Це пояснюють зміною конфігураційної ентропії молекулярної системи, частиною якої є диполі, що відбувається без будь-яких змін теплової енергії [3]. Експериментальні значення відносного коефіцієнта збільшення частотно-залежної ємності $12-15\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ у високоомних кристалах GaSe досить точно збігаються з розрахованим вище значенням.

Тепер оцінимо зміну з температурою показника степеня n в інтервалі частот 10^3-10^5 Гц на підставі запропонованої вище моделі. Для цього розглянемо два значення комплексної ємності C_{i-1} і C_{i+1} на двох частотах, які відрізняються на порядок нижчим і вищим значенням від частоти 10^4 Гц, і запишемо два рівняння для температури T і $T+\Delta T$, беручи до уваги степеневу залежність діелектричного спектра від частоти:

$$\frac{1}{2} \{ \lg(C_{i-1}) - \lg(C_{i+1}) \} = 1 - n, \quad (10)$$

$$\frac{1}{2} \{ \lg(C_{i-1} + \Delta C_{i-1}) - \lg(C_{i+1} + \Delta C_{i+1}) \} = 1 - (n + \Delta n). \quad (11)$$

Після врахування виразу (9) і того, що $\ln(1+x) \approx x$ при малих x , отримаємо

$$\Delta n = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\Delta C_{i-1}}{C_{i-1}} - \frac{\Delta C_{i+1}}{C_{i+1}} \right\} = -\frac{1-n}{2} \lg \left(\frac{f_{i+1}}{f_{i-1}} \right) \frac{\Delta T}{T} = -(1-n) \frac{\Delta T}{T} \quad (12)$$

Для спектра з $n=0,8$ за температури 300 К на частоті 10^4 Гц отримаємо $\Delta n/\Delta T = -7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Експериментальне значення $-9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ за порядком величини збігається з розрахунком.

Отже, запропонована модель дискретного розподілу часів релаксації дає змогу пояснити температурну поведінку низькочастотного діелектричного спектра типу ω^{n-1} , де $n \approx 0,8$, який спостерігають у високоомних шаруватих кристалах GaSe. Отримані значення температурного коефіцієнта частотно-залежної діелектричної проникності в інтервалі домінування цього типу спектра та коефіцієнта зменшення показника степеня n з температурою за порядком величини збігаються з експериментальними даними.

1. *Jonscher A.K.* Dielectric relaxation in solids // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol. 32. P. R57 - R70.
2. *Jonscher A.K.* Universal Relaxation law. London: Chelsea Press, 1996. 415 p.
3. *Dissado L.* Dielectric Response in book *Kasap S., Capper P.* Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. New-York: Springer, 2006. P.187 - 212.
4. *Fl'unt O., Jonscher A., Stakhira J.* Low-frequency dielectric properties of high-resistivity GaSe layered crystals // International conference Dielectric and Related Phenomena (DRP'98). Bialsko-Biala (Poland), 1998. P. 134.
5. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979. 590 p.
6. *Elliott S.R.* A.c. conduction in amorphous halcogenide and pnictide semiconductors // Advances in Physics. 1987. Vol. 36. P. 135 - 218.
7. *Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Jullien D. et al.* Temperature dependence of dielectric losses in chalcogenide glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1981. Vol. 45. P. 57 - 62.

APPLICATION OF THE MODEL OF DISCRETE DISTRIBUTION OF RELAXATION TIMES FOR CHARACTERIZATION OF THE DIELECTRIC DISPERSION IN HIGH-RESISTIVITY GaSe CRYSTALS

O. Fl'unt

*Ivan Franko National University of L'viv,
Dragomanov Str. 50, UA-79005 L'viv, Ukraine
flunt@electronics.wups.lviv.ua*

Low-frequency dielectric spectra of ω^{n-1} type, where ω - angular frequency, $n \approx 0,8$, in high-resistivity GaSe layered crystals have been analyzed using proposed model of discrete distribution of effective dipoles by relaxation times. It's shown that this system couldn't be characterized by the unique concentration of effective dipoles, but, the concentrations, calculated within the really possible frequency region at arbitrary set frequencies shouldn't be deviated one from other more than two orders by magnitude. Modifications of the spectra of relaxation times distribution of effective dipoles concentration with temperature allows to explain the experimentally observed temperature dependence of the dielectric constant and exponent n in high-resistivity GaSe crystals in the region dominating by the hopping charge carrier's spectra and estimate the orders of the temperature dependent parameters.

Key words: dielectric spectra, complex dielectric constant, gallium selenide.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ДИСКРЕТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ В ВЫСОКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe

О. Флюнт

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005, Львов, Украина
flunt@electronics.wups.lviv.ua*

Низкочастотный диэлектрический спектр типа ω^{n-1} , где ω – угловая частота, а $n \approx 0,8$, в высокоомных кристаллах GaSe проанализирован с помощью предложенной модели дискретного распределения концентрации эффективных диполей по временам релаксации. Показано, что данную систему нельзя характеризовать единственной концентрацией эффективных диполей, однако концентрации, рассчитанные в пределах реально возможного частотного диапазона, при произвольном выборе частоты не должны отличаться между собой более чем на два порядка. Перераспределение спектра распределения эффективных времен релаксации при изменении температуры позволяет объяснить экспериментальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости и показателя степени n в области доминирования спектра, характерного для системы с прыжковым перемещением носителей заряда и оценить коэффициенты температурных зависимостей этих параметров.

Ключевые слова: диэлектрический спектр, комплексная диэлектрическая проницаемость, селенид галлия.

Стаття надійшла до редколегії 15.03.2010
Прийнята до друку 20.05.2010