

УДК 53.096; 538.956

ПЕРЕВІРКА ЛІНІЙНОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНОГО ВІДГУКУ КРИСТАЛІВ GaSe В ДІАПАЗОНІ ДОМІНУВАННЯ НИЗЬКОЧАСТОТНОЇ ДИСПЕРСІЇ

О. Флюнт

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

Проведено перевірку лінійності діелектричного відгуку низькоомних шаруватих кристалів GaSe в діапазоні домінування низькочастотної дисперсії (квазіпровідності). Запропонований метод перевірки лінійності полягає у проведенні подвійного послідовного обчислення інтегральних синус- і косинус-перетворень Фур'є від спектра уявної складової комплексної ємності для подальшого порівняння зі спектром дійсної складової комплексної ємності. Інтегральні перетворення Фур'є обчислені чисельно методом інтерполяції експериментальних діелектричних спектрів кубічними сплайнами з використанням бібліотек високоточних обчислень GNU MPFR та ZKCM написаних мовою C++.

Ключові слова: діелектричний спектр, універсальний степеневий закон релаксації, низькочастотна дисперсія (НЧД), квазіпровідність, інтегральні перетворення Фур'є, інтегральні співвідношення Крамерса-Кроніга, GaSe.

Низькочастотну дисперсію (НЧД) можна вважати одним з граничних прикладів прояву універсального степеневого закону релаксації

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

де j – уявна одиниця, ω – циклічна частота, B – константа, коли показник степеня n набуває малих значень з інтервалу $0 < n < 1$ [1–3]. Низькочастотна дисперсія є протилежною до іншого граничного прояву універсального закону релаксації (1), який спостерігають у діелектриках з малими діелектричними втратами і називають частотно-незалежною дисперсією (flat losses) [1, 3], коли діелектричні втрати майже не залежать від частоти змінного електричного поля, яка змінюється на багато порядків.

У разі домінування низькочастотної дисперсії на діелектричному спектрі спостерігають сильне, як мінімум на декілька порядків за величиною, зростання як діелектричної проникності $\varepsilon_1(\omega)$, так і діелектричних втрат $\varepsilon_2(\omega)$ з пониженням частоти без будь-яких ознак насичення у напрямі малих частот. Закон дисперсії як дійсної, так і уявної складової діелектричної проникності для НЧД дещо слабший від закону $1/\omega$, характерного для дисперсії уявної складової комплексної ємності у разі домінування провідності на по-

стійному струмі, але іноді дуже близький до нього. Це зумовило другу назву НЧД – квазіпровідність (q-DC) [3, 4]. Одним з критеріїв відмінності НЧД від звичайної провідності на постійному струмі є одночасна наявність сильної дисперсії дійсної частини ємності, яка супроводжує дисперсію діелектричних втрат. Іноді на найнижчих частотах можна спостерігати перехід від НЧД до негативної ємності, як іншого типу діелектричного відгуку.

НЧД супроводжується накопиченням великої кількості носіїв електричного заряду, що важко пояснити в рамках усталених фізичних моделей. Тому, для пояснення цієї властивості НЧД іноді використовують електрохімічні моделі. До тепер важко стверджувати чи НЧД може бути електронної природи, чи це явище зумовлене лише рухом заряджених іонів, які не можуть переміщатися вільно, лише шляхом стрибків з однієї локалізованої позиції в іншу [5–7]. Тому вивчення поведінки та властивостей НЧД є важливим як для поглиблення розуміння процесів та явищ у твердих тілах, так і для ефективного проектування електронних приладів, в основі роботи яких лежить НЧД, або на роботу яких суттєво впливає НЧД. Одним з важливих питань діелектричної спектроскопії, яке важливе для поглиблення розуміння природи НЧД, є питання лінійності діелектричного відгуку в діапазоні домінування НЧД, тобто лінійності самої НЧД.

Спектри дійсної $C_1(\omega)$ та уявної $C_2(\omega)$ складових комплексної ємності лінійної системи не є незалежними функціями від частоти, оскільки вони пов'язані між собою через імпульсну характеристику $h(t)$, яка є реакцією динамічної системи на раптову зміну електричного поля у вигляді сходинок, що можна виразити за допомогою інтегральних перетворень Фур'є [1]

$$C_1(\omega) = \int_0^{\infty} h(t) \cos(\omega t) dt, \quad C_2(\omega) = \int_0^{\infty} h(t) \sin(\omega t) dt. \quad (2)$$

Ці рівняння фактично є математичною основою для інтегральних співвідношень Крамера-Кроніга, оскільки вони отримані на основі застосування принципу причинності.

Перевірку динамічної системи на лінійність складніше робити в діапазоні домінування НЧД, оскільки у цьому разі діелектричний відгук середовища на певній частоті сильно залежить від значень діелектричного спектра системи на частотах, порядок яких сильно відрізняється від значень частотного діапазону, де проведені вимірювання [8–10]. Це унеможливорює отримання імпульсної характеристики діелектричної поляризації з спектра дійсної складової комплексної ємності у разів домінування НЧД. Тому для з'ясування лінійності НЧД важливо розробляти та застосовувати нові методи, які давали б відповідь з високим ступенем достовірності, зокрема, які не містять параметри, величини яких потрібно підганяти задля отримання потрібного результату.

На рис. 1 показано низькочастотні діелектричні спектри низькоомних кристалів GaSe за двох низьких температур, близьких до температури рідкого азоту. Експериментальні залежності відображені у формі частотних залежностей дійсної та уявної складових комплексної ємності $C^*(f) = C_1(f) - jC_2(f)$, де f – частота. Майже на всьому частотному діапазоні на діелектричних спектрах домінує сильна дисперсія з нахилом частотних залежностей у подвійних логарифмічних координатах $-0,81$ і, відповідно, показником степеня $n = 0,19$ [11].

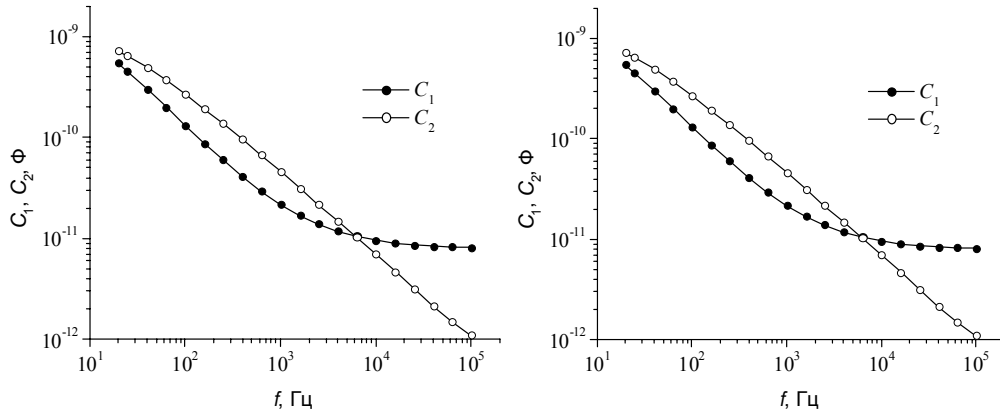


Рис. 1. Низькочастотні діелектричні спектри низькоомних кристалів GaSe за 85 К (а) та 106 К (б)

У роботі чисельні обчислення інтегральних синус- та косинус-перетворень Фур'є проведені методом інтерполяції частотних спектрів кубічними сплайнами з подальшими аналітичними обчисленнями інтегралів [12–13]. Метод дає змогу проводити обчислення для спектрів заданих в точках, відстань між якими неоднакова за частотою. Для проведення обчислень використано бібліотеки високоточних обчислень GNU MPFR [14] та ЗКСМ [15], оскільки звичайної подвійної розрядності чисел з плаваючою комою недостатньо для сумування доданків, розрядність яких відрізняється на багато порядків [12].

У разі домінування на діелектричному спектрі сильної дисперсії з малими значеннями n (НЧД) складова інтеграла Фур'є на частотах від нуля до ω_{min} буде сильно впливати на кінцевий результат, що значно ускладнює проведення обчислень інтегральних перетворень. Проте, інтегральне синус-перетворення Фур'є значно слабше залежить від низькочастотної складової, порівняно з косинус-перетворенням. Це зумовлено тим, що підінтегральна функція прямує до нуля зі зменшенням частоти у разі наявності функції синуса в підінтегральному виразі, що можна використати для проведення обчислення інтеграла Фур'є для встановлення відповідності діелектричних спектрів співвідношенням Крамерса-Кроніга. Як видно з рис. 2, форма інтегрального синус-перетворення Фур'є сильно залежить від вкладу низькочастотної складової інтеграла лише для великих значень часу та практично не впливає на форму імпульсної характеристики в діапазоні домінування НЧД. Застосування гіпотези щодо незмінного характеру дисперсії на частотах нижче ω_{min} дає найкраще узгодження з теоретично очікуваним і дає змогу збільшити верхню межу часового інтервалу до часу $2\pi/\omega_{min}$.

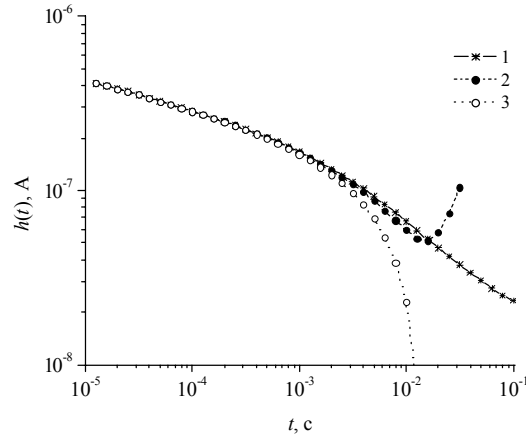


Рис. 2. Залежність форми імпульсної характеристики $h(t)$ кристала GaSe від поведінки діелектричного спектра уявної частини комплексної ємності $C_2(\omega)$ на частотах нижче ω_{min} (1 – незмінна дисперсія, 2 – відсутність дисперсії, 3 – відсутність вкладу)

Подальше обчислення косинус-перетворення Фур'є імпульсної характеристики з метою отримання частотного спектра уявної частини ємності не впливає вагомо на низькочастотну ділянку, де тепер домінує НЧД. Для корекції вкладу складової інтегрального перетворення з малими значеннями часу поза межами інтервалу, на якому імпульсна характеристика відома, найкраще використати гіпотезу про незмінний характер дисперсії нижче t_{min} .

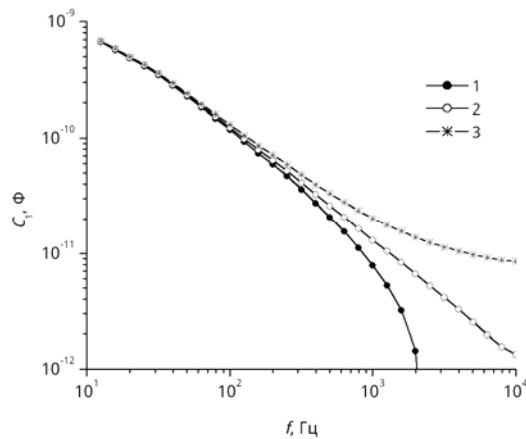


Рис. 3. Залежність частотного спектра дійсної частини ємності від поведінки імпульсної характеристики за часів менших від t_{min} отриманого за допомогою інтегрального косинус-перетворення Фур'є (1 – незмінна дисперсія, 2 – відсутність дисперсії, 3 – відсутність вкладу)

Слід зазначити, що імпульсна характеристика отримана в результаті обчислення інтегрального косинус-перетворення Фур'є від спектра дійсної складової комплексної єм-

ності $C_1(\omega)$ сильно би залежала від вкладу інтеграла на частотах нижче ω_{min} . Незначна похибка у заданні гіпотетичної поведінки спектра $C_1(\omega)$ нижче мінімальної частоти суттєво впливала б на форму перехідної характеристики на всьому діапазоні часів. Це не дало б змогу провести перевірку відповідності діелектричних спектрів інтегральним співвідношенням Крамерса-Кроніга та, відповідно, провести перевірку діелектричного відгуку на лінійність або присутність недисперсної провідності на постійному струмі. Проте, як видно з рис. 2 і 3 внесок складової інтеграла Фур'є на частотах нижче ω_{min} у разі обчислення синус-перетворення є значно меншим і вагомо впливає на форму перехідної характеристики лише на ділянці з великими значеннями часів.

На рис. 4 показано діелектричні відгуки у формі імпульсної характеристики $h(t)$ у часовому просторі отримані з частотних залежностей уявної частини комплексної ємності кристала GaSe за двох різних температур. Обчислення проведені за допомогою інтегрального косинус-перетворення Фур'є (2). НЧД домінує на залежності від часу за часів менших від 10^{-3} с. Тому поправка зумовлена вкладом інтеграла від 0 до ω_{min} є незначною і отримана за припущення, що характер дисперсії залишається незмінним з пониженням частоти.

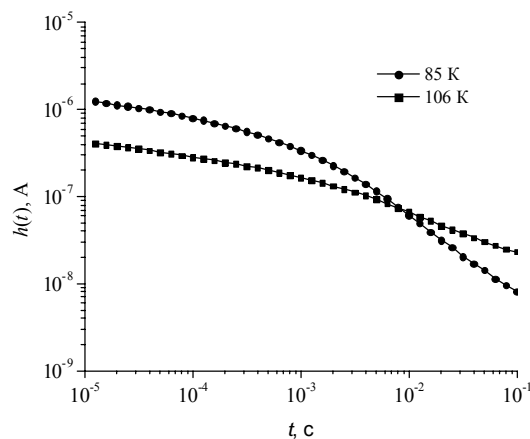


Рис. 4. Імпульсні характеристики $h(t)$ за діелектричною поляризацією кристала GaSe за двох температур (85 і 106 K) отримані за допомогою інтегрального синус-перетворення Фур'є з частотних спектрів уявних складових комплексних ємностей

У разі подальшого обчислення косинус-перетворення Фур'є від перехідної характеристики похибка, зумовлена складовою інтеграла нижче мінімальної частоти не буде такою значною, як у разі домінування сильно-дисперсної ділянки за малих значень підінтегральної функції тому, що перехідна характеристика від сильно-дисперсної ділянки слабо залежить від часу пропорційно до виразу ω^{-n} . Це дає змогу чисельно отримати спектр дійсної складової ємності для порівняння з експериментальними залежностями.

Спектри дійсних складових комплексних ємностей за двох різних температур отримані в результаті проведення подвійних синус- та косинус-перетворень Фур'є спектрів уявних складових ємностей показані на рис. 5. Не зважаючи на сильну залежність

високочастотних складових спектрів від поведінки відповідних імпульсних характеристик за малих часів можна стверджувати, що в діапазоні домінування НЧД вони співпадають з експериментальними залежностями. Тому можна зробити висновок, що діелектричний відгук низькоомних шаруватих кристалів GaSe в діапазоні домінування НЧД є лінійним і частотні спектри відповідають інтегральним співвідношенням Крамерса-Кроніга.

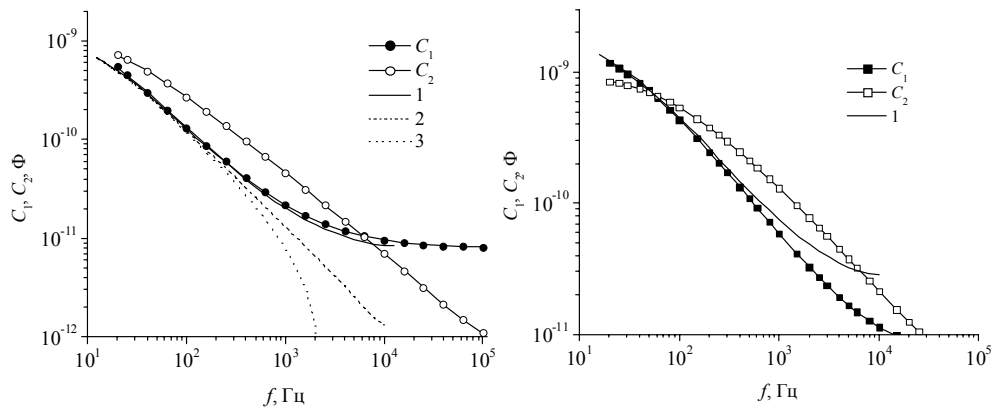


Рис. 5. Експериментальні діелектричні спектри та результат чисельного обчислення подвійного інтегрального прямого синус- та зворотного косинус- перетворення Фур'є з спектра уявної складової комплексної ємності кристала GaSe (1 – незмінна дисперсія, 2 – відсутність дисперсії, 3 – відсутність вкладу)

Отже, запропонований метод дозволяє проводити перевірку відповідності низько-частотних діелектричних спектрів інтегральним співвідношенням Крамерса-Кроніга в діапазоні домінування НЧД. Перевірку на відповідність можна провести методом подвійного – прямого синус- і зворотного косинус- інтегральних перетворень Фур'є від спектра уявної складової комплексної ємності для отримання спектра дійсної складової. Порівняння експериментального спектра дійсної складової з спектром отриманим в результаті подвійного обчислення інтегрального перетворення Фур'є дає змогу встановити лінійність діелектричного відгуку в діапазоні домінування НЧД. В роботі показано, що діелектричний спектр в діапазоні домінування НЧД з $n=0,19$ у кристалах GaSe відповідає інтегральним співвідношенням Крамерса-Кроніга, що вказує на лінійність діелектричної системи та відсутність помітного вкладу провідності на постійному струму в дослідженому частотному діапазоні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Jonscher A. K.* Dielectric relaxation in solids / A. K. Jonscher // *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. *Dissado L. A.* Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials / L. A. Dissado, R. M. Hill // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1984. – Vol. 80, No 3. – P. 291–319.
5. *Jonscher A. K.* Weakly frequency-dependent electrical conductivity in a chalcogenide glass / A. K. Jonscher, M. S. Frost // *Thin Solid Films.* – 1976. – Vol. 37, No 2. – P. 267–273.
6. *Jonscher A. K.* Low frequency dispersion in volume and interfacial situations / A. K. Jonscher // *J. Mater. Science.* – 1991. – Vol. 26, No 6. – P. 1618–1626.
7. *Jonscher A. K.* Dielectric spectroscopy of semi-insulating GaAs / A. K. Jonscher // *Semicond. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 1, N 1. – P. 71–92.
8. *Chalashkanov N. M.* Limitations of Kramers-Kronig transform for calculation of the DC conductance magnitude from dielectric measurements / N. M. Chalashkanov, S. J. Dodd, J. C. Fothergill // *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2012 Annual Report Conference on.* – IEEE, 2012. – P. 251–254.
9. *Флюнт О.* Поведінка низькочастотної дисперсії у кристалах GaSe зі зміною температури / О. Флюнт // *Електроніка та інформаційні технології.* – 2012. – Вип. 2. – С. 71–76.
10. *Lovell R.* Application of Kramers-Kronig relations to the interpretation of dielectric data / R. Lovell // *Journal of Physics C: Solid State Physics,* – 1974. – Vol. 7. – P. 4378–4384.
11. *Стахіра Й.* Низькочастотний діелектричний спектр низькоомних кристалів GaSe / Й. Стахіра, О. Флюнт, Я. Фіяла // *Журн. фіз. досліджень.* – 1998. – Т. 2, N 1. – С. 136–138.
12. *Флюнт О.* Вплив розрядності чисел на правильність та точність чисельного розрахунку перехідних діелектричних характеристик / О. Флюнт // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз.* – 2013. – Вип. 48. – С. 270–278.
13. *Флюнт О.* Оцінка меж точності числового обчислення інтегрального перетворення Фур'є степеневих спектрів за допомогою інтерполяції кубічними сплайнами / О. Флюнт // *Електроніка та інформаційні технології.* – 2016. – Вип. 6. – С. 83–88.
14. *The Multiple Precision Floating-Point Reliable Library* // The MPFR team. – 2016. – 60 p. – <http://www.mpfr.org/mpfr-current/mpfr.pdf>.
15. *SaiToh A.* ZKCM: A C++ library for multiprecision matrix computation with applications in quantum information / A. SaiToh // *Computer Physics Communications.* – 2013. – Vol. 184, N 8. – P. 2005–2020.

*Стаття: надійшла до редакції 10.06.2017,
доопрацьована 15.06.2017,
прийнята до друку 16.06.2017.*

CHECKING OF LINEARITY OF DIELECTRIC RESPONSE OF LAYERED GaSe CRYSTALS WITHIN RANGE DOMINATING BY LOW-FREQUENCY DISPERSION**O. Flunt**

*Ivan Franko National University of Lviv,
Dragomanov Str. 50, UA-79005 Lviv, Ukraine
flunt@electronics.lnu.edu.ua*

Linearity of dielectric response in frequency domain of low-resistivity GaSe layered crystals has been checked within the range dominating by low-frequency dispersion (LFD) or quasi-DC conduction (q-DC). The proposed method of linearity checking consists of double – sine and cosine – calculation of integral Fourier transform of spectrum of imaginary part of the complex capacity for later comparison with the spectrum of real part of complex capacity. Integral Fourier transforms were numerically calculated by interpolating the experimental spectra by cubic splines and using C++ language libraries of high-precision calculations GNU MPFR and ZKCM.

Key words: dielectric spectrum, universal power relaxation law, low frequency dispersion (LFD), quasi-DC, Fourier integral transforms, integral Kramers-Kronig relations, GaSe.