

# Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

# Механизмы электропроводности диэлектриков

## Лекция 2

Электронная электропроводность  
Ионная электропроводность диэлектриков  
Частотная зависимость проводимости

# Электронная проводимость

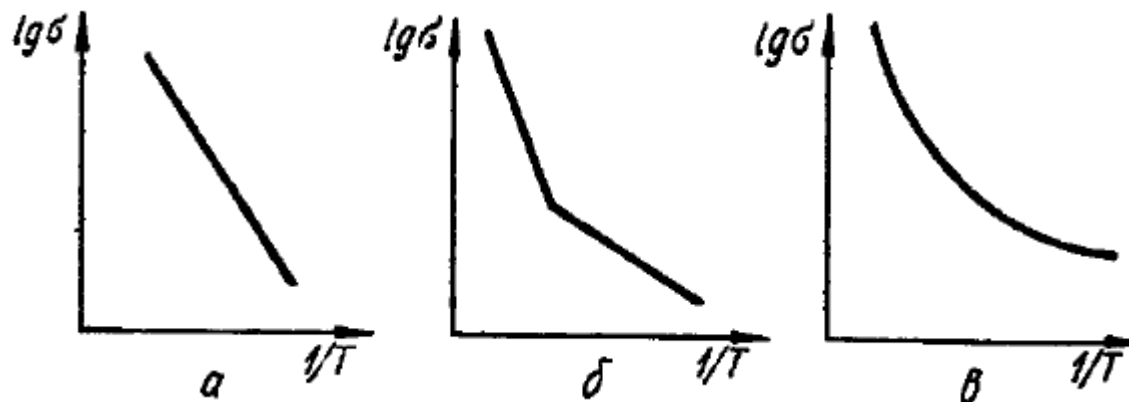
Проводимость, обусловленная движением электронов во внешнем электрическом поле, может быть обнаружена во всех классах диэлектриков (газах, жидкостях, кристаллах). Однако в слабых электрических полях электронный вклад в общее значение проводимости  $\sigma$ , как правило, весьма мал. Дело в том, что электроны, появляющиеся в диэлектриках по разным причинам, своим электрическим полем индуцируют поляризацию в окружающих их нейтральных частицах и задерживаются возникшей поляризацией. В твердых диэлектриках электроны захватываются дефектами структуры или переходят в малоподвижное поляронное состояние.

Концентрация носителей заряда, в отличие от их подвижности, характеризуется весьма резкой (экспоненциальной) температурной зависимостью. В случае равновесных носителей при достаточно высоких температурах распределение Ферми — Дирака переходит в классическое распределение Больцмана. Можно показать, что

$$n = 2 (2\pi m_n h^{-2} kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

что температурная зависимость проводимости хорошо аппроксимируется формулой

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$



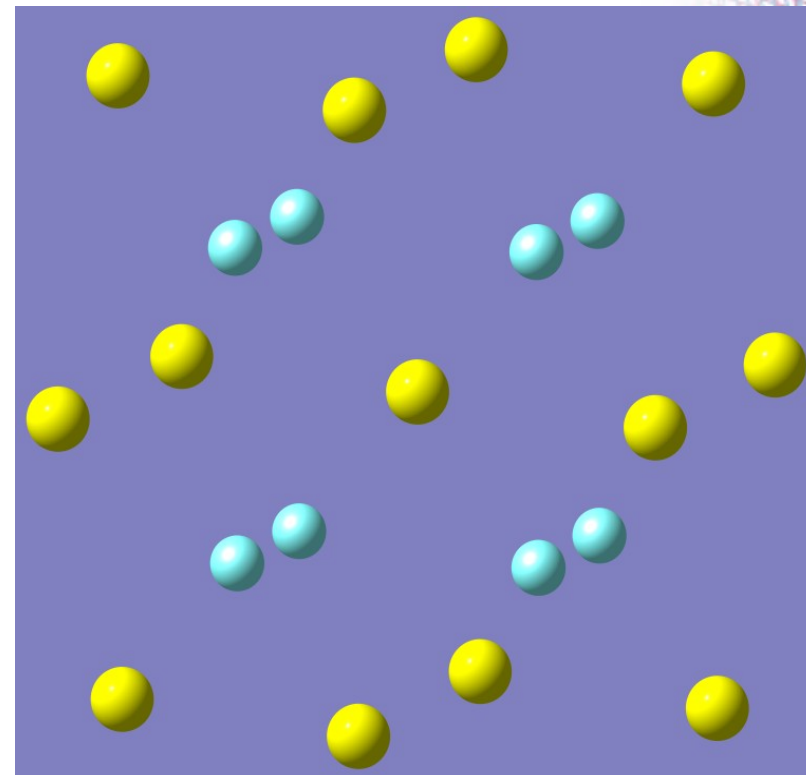
Температурная зависимость проводимости диэлектриков а — с одним видом носителей заряда; б — с двумя видами, отличающимися энергией активации; в — проводимость в случае непрерывного распределения активационной энергии носителей заряда (стекла, ситаллы).

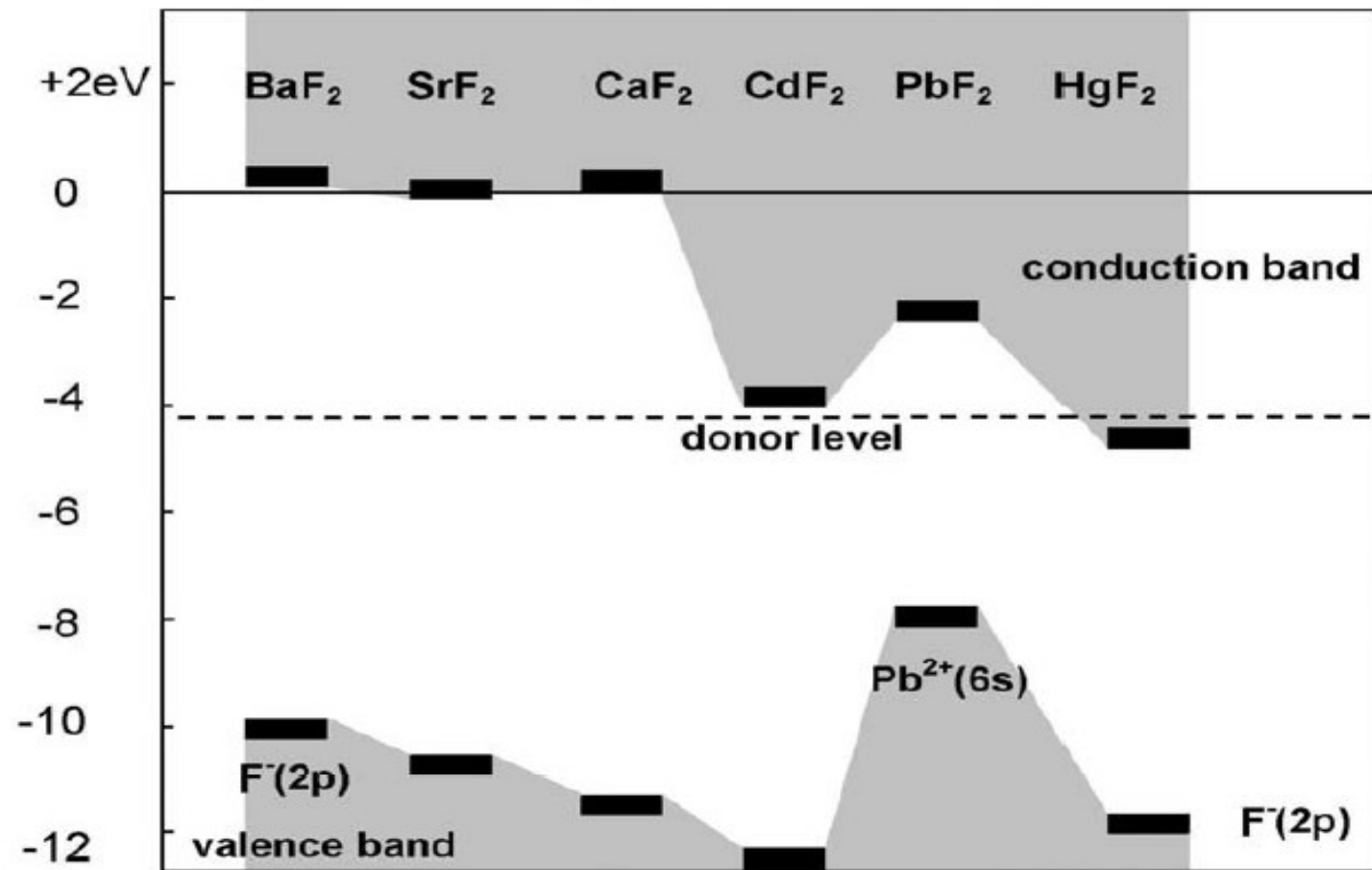
Исследование температурной зависимости дрейфовой подвижности носителей указывает на чрезвычайно низкую величину подвижности, которая в сотни и тысячи раз меньше, чем в полупроводниках.

# Пример — проводимость $\text{CdF}_2$

$\text{CdF}_2$  is an ionic compound with the fluorite structure and an energy gap 7.6 eV wide. Nominally pure crystals have an electrical conductivity of the order of  $10^{-8}$  S/cm due to ionic transport (Tan and Kramp 1970).

Kingsley and Prener (1962) found that after doping with some trivalent elements and heating in Cd vapour, the conduction of  $\text{CdF}_2$  crystals becomes electronic and the conductivity increases up to 1 S/cm. Such a conversion to the semiconducting state is peculiar to  $\text{CdF}_2$  and is attributable to electrons which, during the thermal annealing in Cd vapour, replace the interstitial fluorine ions, compensating the extra electrical charge of the doping elements.





Энергетические зоны кристаллов со структурой флюорита.

*Langer J.M.* Cadmium fluoride – from physics to applications // *Postepy Fiziki.* – 1980. – v. 31. – № 5. – p. 435-450.

## FREE CHARGE CARRIER EFFECTS IN CADMIUM FLUORIDE

J. D. Kingsley and J. S. Prener

General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

(Received March 7, 1962)

We have found optical absorption and conductivity due to free electrons in single crystals of CdF<sub>2</sub> doped with several trivalent rare earth ions. CdF<sub>2</sub> has a band gap of<sup>1</sup> 6 eV and the fluorite structure. This is the first observation of a large concentration of conduction electrons in an ionic crystal with such a large band gap.

It was shown by the determination of the crystal field splitting of the low-lying Eu<sup>+3</sup> levels as obtained from an analysis of the fluorescence spectrum of CdF<sub>2</sub>:Eu that, for concentrations of Eu in the range 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-5</sup> mole fraction, charge compensation is ordinarily achieved by means of interstitial fluoride ions.<sup>2</sup> Earlier measurements of the x-ray lattice constant and density of CdF<sub>2</sub>:Ce<sup>+3</sup> yielded the same conclusion at larger impurity concentrations.<sup>3</sup> A similar conclusion holds for CaF<sub>2</sub> doped with trivalent ions.<sup>4,5</sup> We have now found that charge compensation can also proceed by means of electrons in the conduction band or in shallow (0.06 eV deep) traps.

When CdF<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup> crystals of about 0.1 cm<sup>3</sup> are

heated in a saturated cadmium metal vapor at 500°C, for times as little as 15 minutes, the originally colorless crystals become colored blue uniformly and transmission measurements from 0.4 μ to 6.0 μ show a continuously rising absorption. In crystals containing 10<sup>-3</sup> Sm the absorption coefficient varied as λ<sup>3.5</sup>, and crystals containing 10<sup>-4</sup> Sm yielded a λ<sup>3.0</sup> dependence.

The resistivities of these crystals, as obtained by a four-point probe method, were about 1 ohm cm. Both thermoelectric power and Hall measurements indicated n-type conductivity with a room-temperature mobility of 7 to 10 cm<sup>2</sup>/volt sec and carrier concentrations from 5×10<sup>17</sup> to 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>.

We propose that heating in Cd vapor results in the diffusion of the interstitial F<sup>-</sup> ions to the surface and the diffusion of electrons in from the surface. CdF<sub>2</sub> being then formed at the surface. In CdF<sub>2</sub>:Sm<sup>+3</sup>, Na<sup>+1</sup>, in which the substitutional Na<sup>+1</sup> ion compensates the charge of the Sm<sup>+3</sup> ion, no coloration was observed nor could pure CdF<sub>2</sub>

# Окрашивание

Two methods of heat treatment were found to yield conductivity in the  $\text{CdF}_2:\text{M}^{+3}$  crystals. The first was firing in cadmium vapor. The crystal and a piece of high purity cadmium metal were heated at  $t=500^\circ\text{C}$  for 1 hr. in a sealed, evacuated (about  $10^{-6}$  mm. pressure) quartz tube.

Identical conditions were used in the second method except that no cadmium metal was used.

PAUL F. WELLER Electrical and Optical Properties of Rare Earth Doped Cadmium Fluoride Single Crystals, *Inorganic Chemistry* Vol. 4 , No. 11, 1965 p. 1645

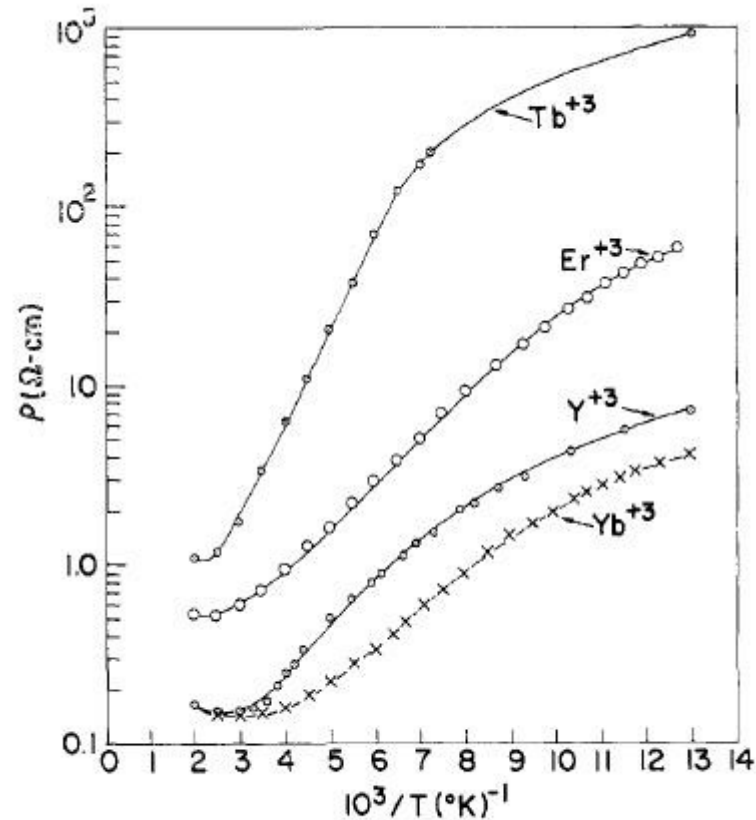


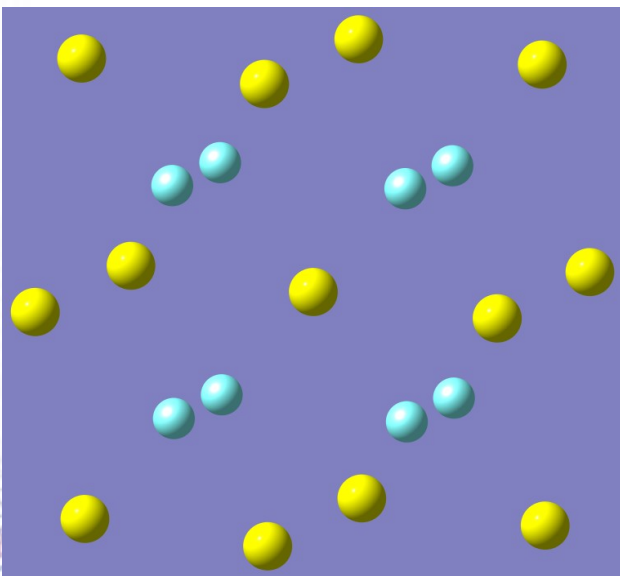
Figure 1.—Log  $\rho$  vs.  $10^3/T$  for  $\text{CdF}_2$  single crystals doped with 0.1 mole %  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ , and  $\text{YF}_3$ .



# Механизм окрашивания

- (2) Electronic, n-type conductivity is produced in  $\text{CdF}_2$  crystals doped with Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, and Sc by Cd or vacuum firing at  $500^\circ\text{C}$  but not with La, Ce, Pr, Eu, or U doping. Room temperature resistivities are all around  $1 \text{ ohm cm.}$ , electron concentrations around  $10^{18} \text{ e-/cc.}$ , and mobilities about  $10 \text{ cm.}^2/\text{v.sec.}$  in the conducting crystals.
- (5) The intense infrared absorption of the Cd or vacuum treated samples (yielding blue crystals) decreases between  $300$  and  $77^\circ\text{K}$ . but is identical at  $77$  and  $6^\circ\text{K}$ . It is essentially the same for all conductivity-producing dopants.
- (7) The electron-donor levels and impurity conduction levels can be associated with an electron shared by the 12 Cd nearest neighbors to the substituted  $\text{M}^{3+}$ . Then charge transfer between the Cd "impurity" levels can account for the intense infrared absorption observed in the conducting crystals.

PAUL F. WELLER Electrical and Optical Properties of Rare Earth Doped Cadmium Fluoride Single Crystals, *Inorganic Chemistry* Vol. 4 , No. 11, 1965 p. 1645



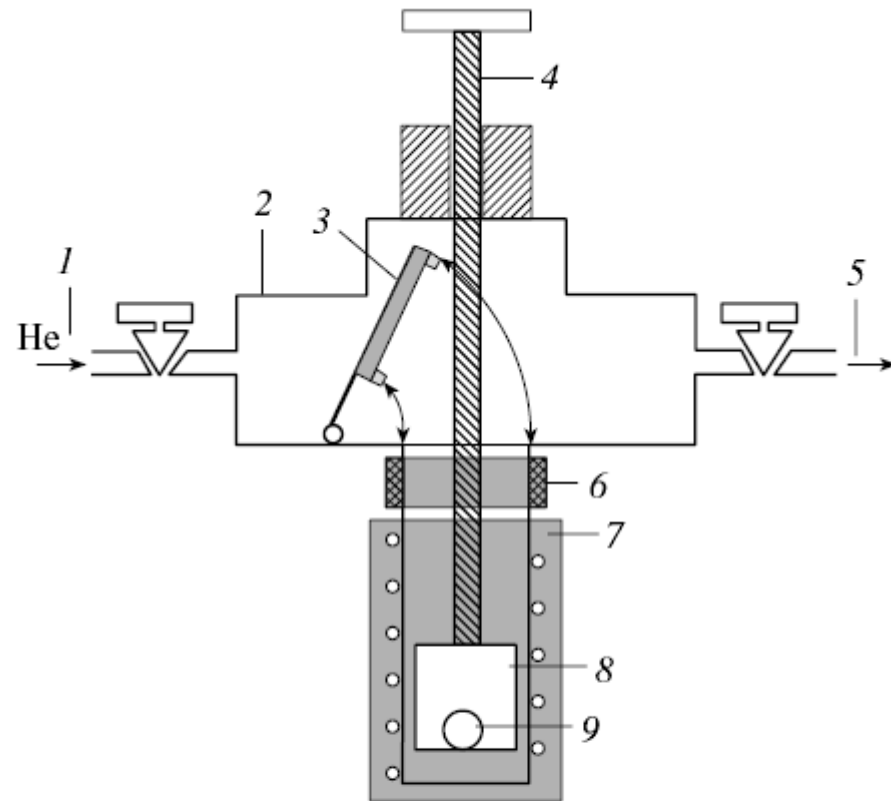
- (1) Pure  $\text{CdF}_2$  cannot be made conducting by heating to  $500^\circ\text{C}$  in Cd vapor but must be doped with a trivalent impurity which will substitute for a Cd ion.
- (2) The trivalent impurity cannot be charge compensated by sodium impurity if coloration is to occur, but one must allow compensation by a native defect.
- (3) Spectroscopic and density measurements indicate that this defect is probably an interstitial fluoride ion.
- (4) Coloration of  $\text{CdF}_2:\text{M}^{3+}$  with radioactive cadmium shows that there is no diffusion of Cd over appreciable distances into the crystals.
- (5) Quantitative measurements of the amount of Cd liberated when the colored crystals are heated in vacuum gives a dependence of the amount of Cd introduced on the Cd vapor pressure during coloring which is in accord with the hypothesized mechanism.
- (6) Changes in the fluorescence spectrum of the trivalent impurity (e.g.,  $\text{Sm}^{3+}$ ) imply that the associated fluoride interstitial is removed from the vicinity of the  $\text{Sm}^{3+}$  ion when the crystal is heated in Cd vapor.

J. S. Prener and J. D. Kingsley Mechanism of the Conversion of  $\text{CdF}_2$  from an Insulator to a Semiconductor *J. Chem. Phys.* 38, 667 (1963)

# Окрашивание

Способы окрашивания  $\text{CdF}_2\text{-Re}^{3+}$

1. Прогрев в парах Cd (или даже просто в вакууме) в отпаянной ампуле при  $T > 200^\circ\text{C}$  (обычно  $500^\circ\text{C}$ )
2. Окрашивание в тепловой трубе (метод Ван Доорна).



**Рис. 1.** Схема установки “тепловая труба”. 1 – устройство для напуска гелия, 2 – вакуумная камера из нержавеющей стали, 3 – вакуумный затвор, 4 – манипулятор для перемещения контейнера с образцом, 5 – трубка к вакуумному насосу, 6 – водоохлаждаемый холодильник, 7 – печь, 8 – контейнер, 9 – окрашиваемый образец.

А.С.Шеулин, Т.С.Семенова и др.  
Оптика и спектроскопия 2007, 103,  
677

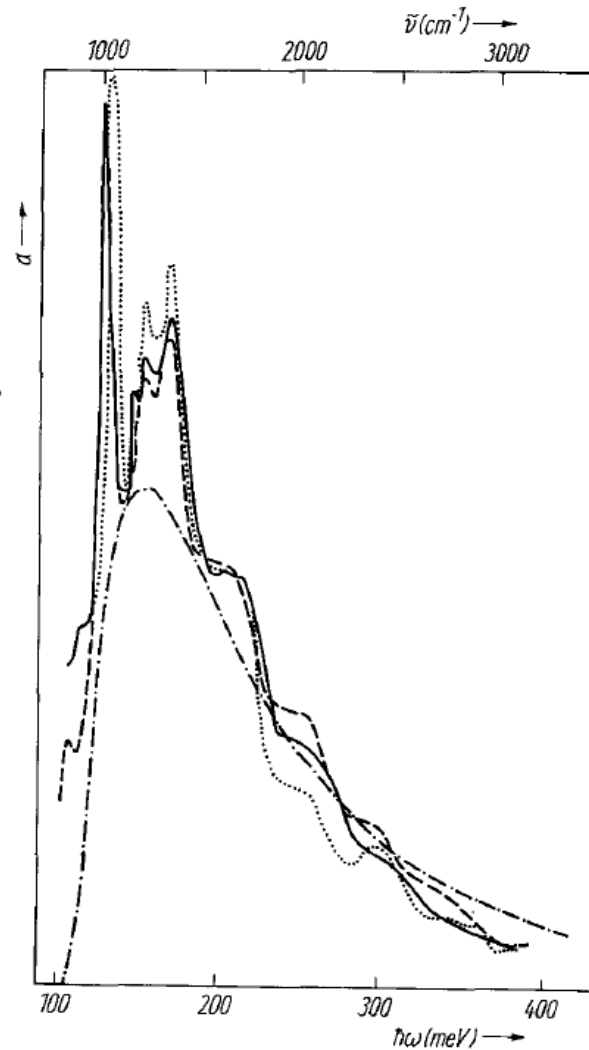
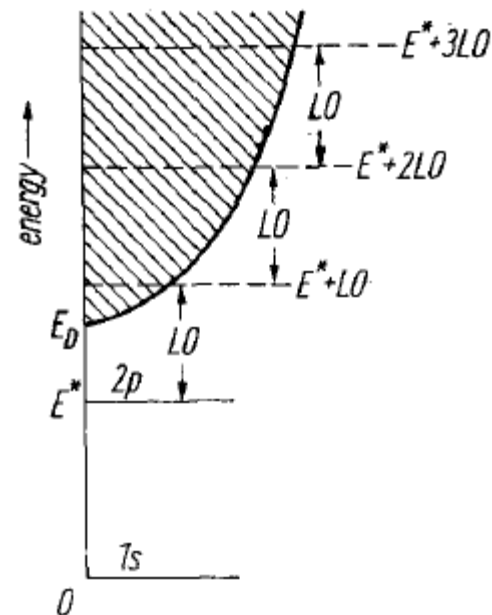
# ИК поглощение

Fig. 3. The superimposed absorption spectra of the lightly doped CdF<sub>2</sub> with Y [6, 8] and Gd [7], as well as the computed photoionization background using (4) with the value  $E_D = 105$  meV. CdF<sub>2</sub>:Y: ———  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [6], - - -  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [8]; CdF<sub>2</sub>:Gd: ·····  $1 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> [7], - · - · theory

$$\alpha = 2.19 \times 10^{-16} \left[ \left( \frac{\mathcal{E}_{\text{eff}}}{\mathcal{E}_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] a^2 N_0 \frac{E_D^{7/2} (\hbar\omega - E_D)^{3/2}}{\hbar\omega^5}$$

we estimate that the radius  $a$  of the ground state electron orbit is about 7 Å.

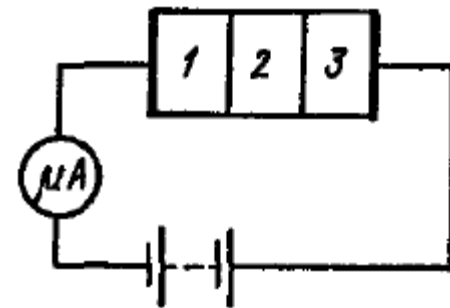
J.M.Langer et al. phys.stat.sol  
66,537 (1974)



# Ионная электропроводность

В постоянном электрическом поле в случае направленного движения ионов переносится не только электрический заряд, но и часть вещества диэлектрика. По этой причине величина ионного тока должна зависеть от времени, так как концентрация носителей заряда в объеме диэлектрика постепенно уменьшается. Носители отрицательного заряда — анионы — осаждаются и разряжаются в области анода, а носители положительного заряда — катионы — осаждаются в области катода. Определяя количество перенесенного ионами вещества, можно установить, какие именно ионы участвуют в процессе электропроводности в диэлектриках.

На рис. приведена принципиальная схема эксперимента Тубандта, который является прямым доказательством наличия в веществе ионной проводимости (так же как эксперимент Холла свидетельствует о наличии электронного или дырочного тока).



# Ионная электропроводность

После приложения электрического поля некоторое количество  $\Delta n$  заряженных слабосвязанных ионов (из их общего количества  $n_0$  в единице объема) за единицу времени преодолевают потенциальный барьер и таким образом фактически участвуют в процессе электропроводности.

Ионная удельная проводимость выражается формулой

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 \nu}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

В общем случае с учетом собственной (высокотемпературной) и примесной (низкотемпературной) проводимостей зависимость  $\sigma(T)$  можно выразить следующей формулой:

$$\sigma = A_1 \exp(-B_1/T) + A_2 \exp(-B_2/T)$$

# Проводимость $\text{LaF}_3$

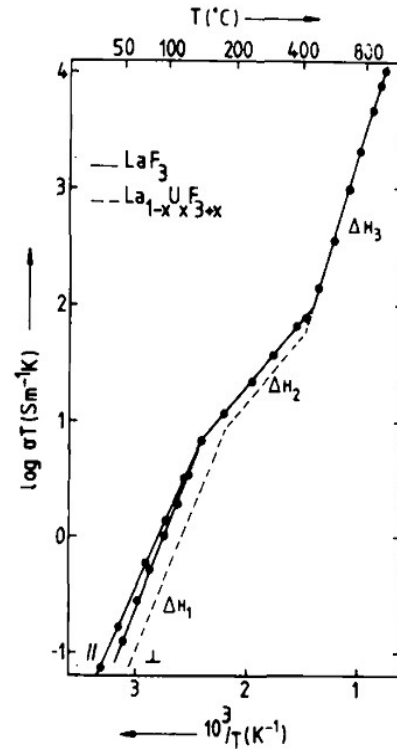


Fig. 1. The bulk ionic conductivity of  $\text{LaF}_3$  ( $\perp$  and  $\parallel$   $c$  axis), and of  $\text{La}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_{3+x}$  ( $x = 2.6 \times 10^{-3}$ )  $\perp$   $c$  axis.

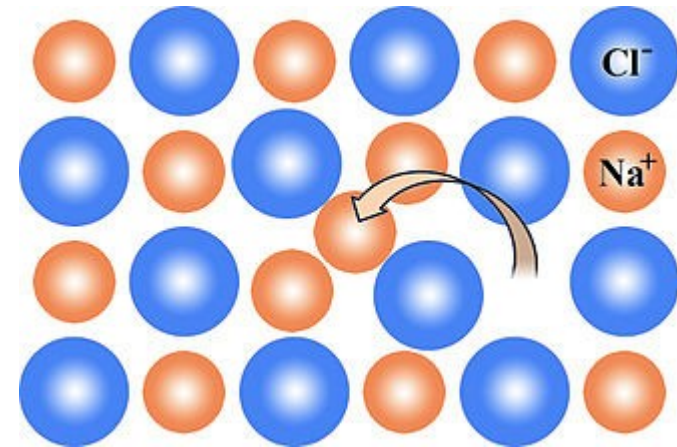
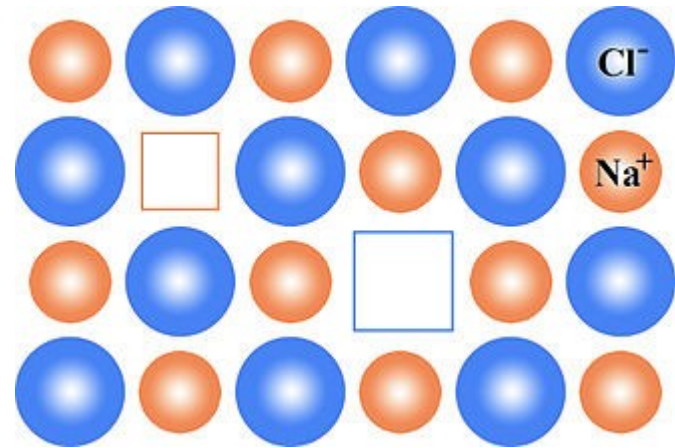
Compositions in mole percent (m/o), and conductivity activation enthalpies of the solid-solution single crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ .

Sample		$[\text{BaF}_2]$ (m/o) weighted	$[\text{BaF}_2]$ (m/o) analysed	$\Delta H_1$ (eV)	$\Delta H_2$ (eV)	$\Delta H_3$ (eV)
1	$\perp$	nominally pure	<0.25	$0.46 \pm 0.02$	$0.26 \pm 0.04$	$0.84 \pm 0.06$
2	$\parallel$	nominally pure	<0.25	$0.43 \pm 0.02$	0.26	0.84
3	$\perp$	0.3	0.30	$0.36 \pm 0.03$	0.23	0.58
4	$\parallel$	0.3	0.79	0.40	0.23	—

# Пары дефектов

Дефекты по Шоттки обычно преобладают над дефектами по Френкелю в плотноупакованных кристаллах, где образование междуузельных атомов затруднено и требует относительно большой энергии. В частности, они доминируют в чистых щелочно-галогенидных кристаллах.

Дефект по Френкелю (пара Френкеля) — точечный дефект кристалла, представляющий собой пару, состоящую из вакансии и междуузельного атома (иона). Образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решётки в междуузелье, то есть в такое положение, которое в идеальной решётке атомы (ионы) не занимают. В кристаллах с большими межатомными промежутками дефекты по Френкелю возникают с большей вероятностью, чем в плотноупакованных кристаллах. Так, они типичны для чистых кристаллов галогенидов серебра. В отличие от дефектов по Шоттки, их образование не влияет на плотность кристалла, поскольку миграция иона не приводит ни к изменению объёма, ни к изменению массы кристалла. Наиболее вероятно образование дефектов по Френкелю в случае ионов малого размера ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{F}^-$ ), в структуре типа флюорит (в анионной подрешётке) и  $\text{ZnS}$  (вюрцит, в катионной подрешётке), а также при наличии стехиометрических дефектов.



# Частотная зависимость проводимости

Частотная зависимость проводимости некоторых диэлектриков при разных механизмах проводимости и температурах (по А. Иончеру):

1- ковалентный кристалл кремния при 4,2 К проводимость которого обусловлена «прыжками» электронов;

2- ионный кристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 77 К;

3- молекулярный кристалл антрацена, 300 К;

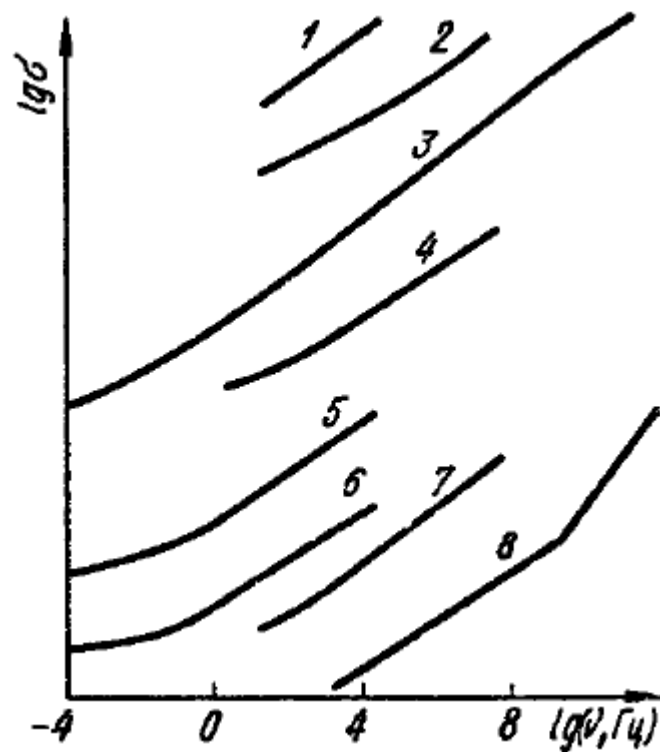
4- фосфатное стекло  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-FeO-CaO}$  300 К;

5- моноокись кремния, 300 К;

6- тонкие пленки стеариновой кислоты, 300 К;

7- аморфный селен, 300 К;

8- аморфный  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 300 К.



Общим для всех них является степенной закон изменения  $\sigma(\omega)$ , установленный А. Иончером:

$$\sigma \sim \omega^n, \quad 0,7 < n < 1.$$



# Причины частотной зависимости

Тепловые движения заряженных частиц, локализация которых определяется набором потенциальных минимумов и барьеров, во внешнем электрическом поле приводят в диэлектрике как к проводимости, так и к поляризации. В области низких частот ( $\omega \sim 0$ ) преобладают процессы поляризации, потому что пространственное движение заряженных частиц в почти постоянном поле ограничено потенциальными барьерами, дефектами структуры и границами раздела, которые препятствуют полному переносу электрических зарядов от электрода к электроду.

По мере повышения частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы не успевают за время четверти периода приложенного напряжения достигнуть мест локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад уже в проводимость.

При этом вклад от их движения в поляризацию «выключается», вследствие чего происходит уменьшение (дисперсия)  $\epsilon$ . Большое различие в величине потенциальных барьеров и длины свободного пробега заряженных частиц объясняет непрерывный рост проводимости (и соответствующее снижение  $\epsilon$ ) в очень широком частотном интервале.

# Резюме

1. В зависимости от физической природы носителей заряда электропроводность диэлектриков бывает электронной, ионной, поляронной и молионной. Механизм переноса заряда во внешнем поле можно разделить на дрейфовый (электроны, полкроны большого радиуса), прыжковый (поляроны малого радиуса, ионы) и диффузионный (электроны, поляроны, ионы).
2. Величина проводимости диэлектриков зависит как от концентрации, так и от подвижности носителей заряда. Высокая поляризуемость некоторых диэлектриков, с одной стороны, снижает величину проводимости, так как уменьшает подвижность носителей вследствие автолокализации этих носителей, которые «обрастают» связывающими их движение смещениями кристаллической решетки. С другой стороны, большая поляризуемость и высокая диэлектрическая проницаемость ослабляют силы кулоновского взаимодействия заряженных частиц и тем самым повышают вероятность генерации носителей заряда, т. е. приводят к возрастанию их концентрации, а следовательно, к росту проводимости.
3. Проводимость диэлектриков экспоненциально возрастает с повышением температуры. В сильных электрических полях она растет при увеличении напряженности поля и вследствие инерционности носителей заряда на высоких частотах понижается с ростом частоты. В области низких частот вклад в проводимость дает запаздывающая поляризация, вследствие чего  $\sigma$  с возрастанием частоты может повышаться.

# Функции иммитанса

**Table 1.1.1.** Relations Between the Four Basic Immittance Functions<sup>a</sup>

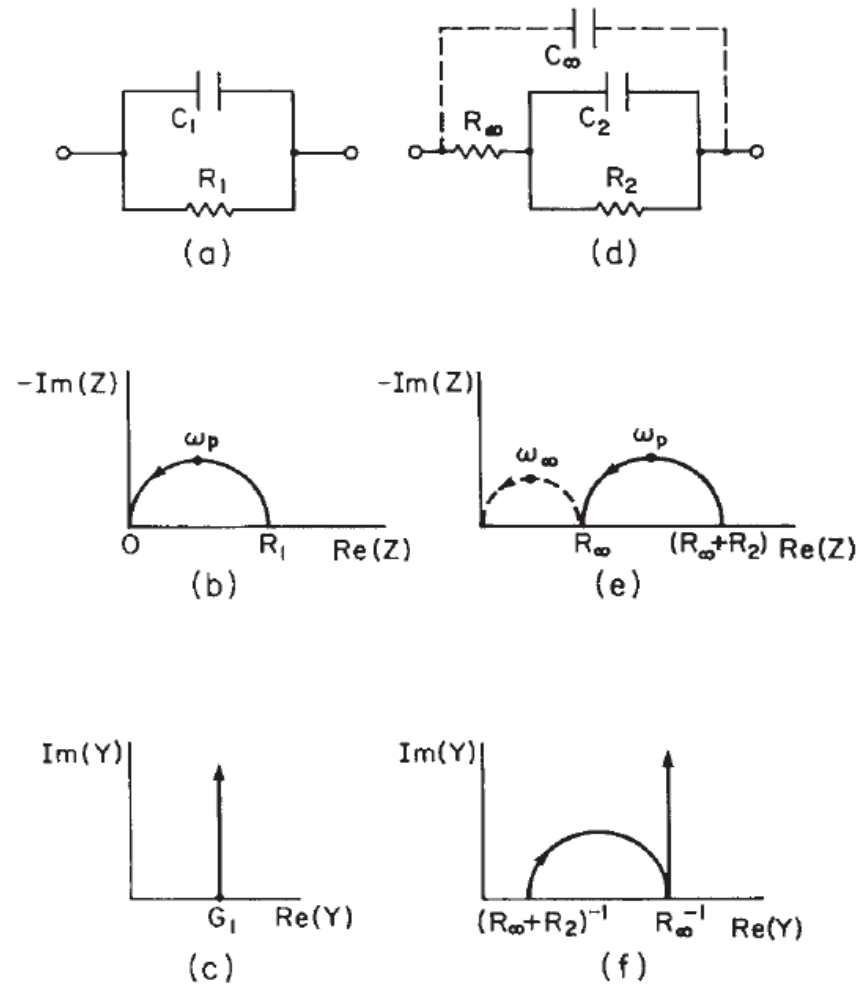
	$M$	$Z$	$Y$	$\varepsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\varepsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1}M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1}\varepsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu\varepsilon$
$\varepsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	$\varepsilon$

<sup>a</sup>  $\mu \equiv j\omega C_c$ , where  $C_c$  is the capacitance of the empty cell.

$$Z = R_s(\omega) - jX_s(\omega)$$

$$Y = G_p(\omega) + jB_p(\omega), \quad B_p \equiv \omega C_p(\omega). \quad \text{admittance, } Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY''.$$

# Простые цепи



**Figure 1.3.1.** Figures 1.3.1a and d show two common RC circuits. Parts b and e show their impedance plane plots and c and f their admittance plane plots. Arrows indicate the direction of increasing frequency.

# Простые цепи

