

Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

Механизмы электропроводности диэлектриков

Лекция 2

Электронная электропроводность
Ионная электропроводность диэлектриков
Частотная зависимость проводимости

Электронная проводимость

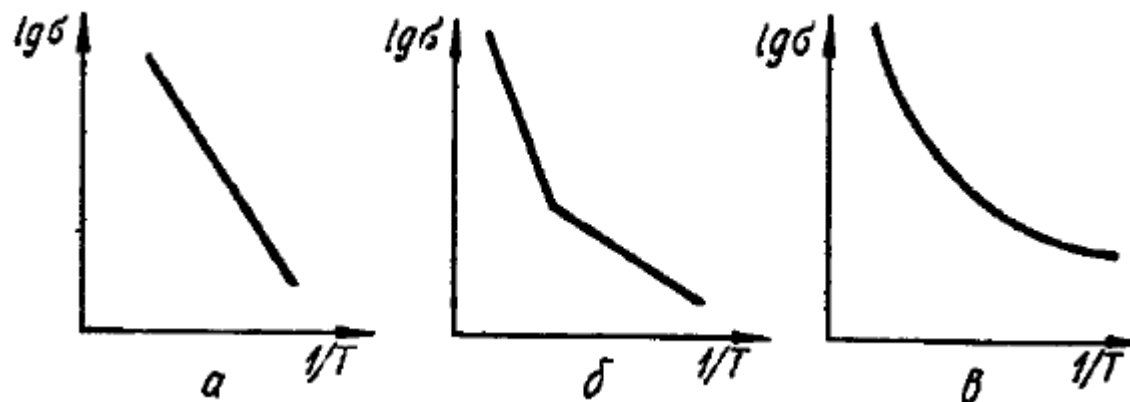
Проводимость, обусловленная движением электронов во внешнем электрическом поле, может быть обнаружена во всех классах диэлектриков (газах, жидкостях, кристаллах). Однако в слабых электрических полях электронный вклад в общее значение проводимости σ , как правило, весьма мал. Дело в том, что электроны, 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

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



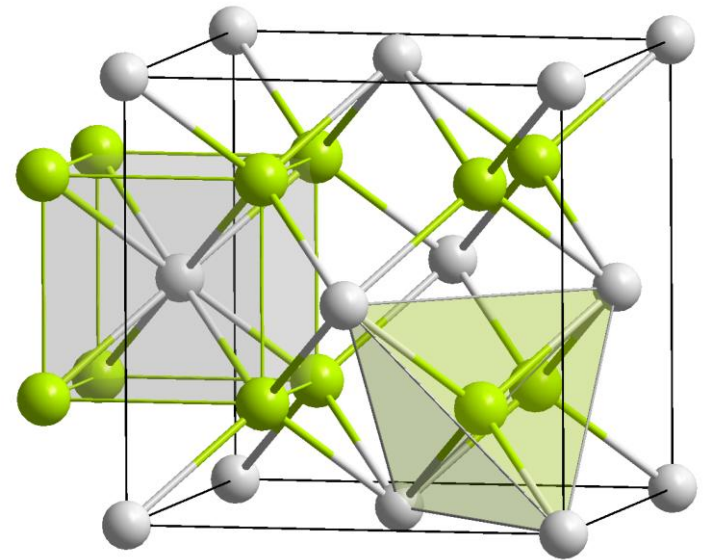
Температурная зависимость проводимости диэлектриков а — с одним видом носителей заряда; б — с двумя видами, отличающимися энергией активации; в — проводимость в случае непрерывного распределения активационной энергии носителей заряда (стекла, ситаллы).

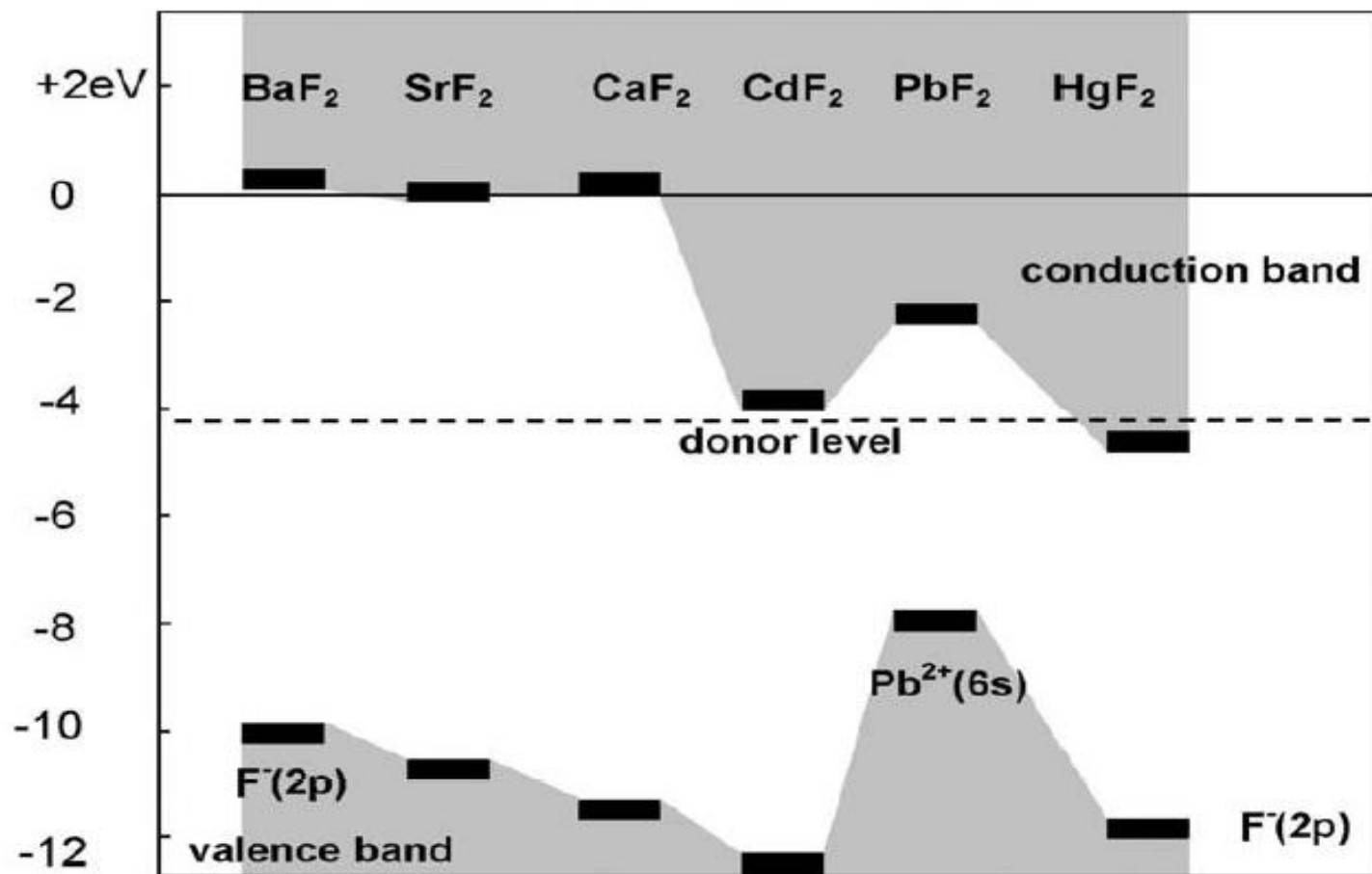
Исследование температурной зависимости дрейфовой подвижности носителей указывает на чрезвычайно низкую величину подвижности, которая в сотни и тысячи раз меньше, чем в полупроводниках.

Пример — проводимость CdF_2

CdF_2 представляет собой ионное соединение со структурой флюорита и шириной запрещенной зоны 7,6 эВ. Номинально чистые кристаллы имеют электрическую проводимость порядка 10^{-8} См / см благодаря ионному транспорту (Tan and Kramp 1970).

Кингсли и Пренер (1962) обнаружили, что после легирования некоторыми трехвалентными элементами и нагревания в парах Cd проводимость кристаллов CdF_2 становится электронной, и проводимость увеличивается до 1 См / см. Такое преобразование в полупроводниковое состояние свойственно CdF_2 и связано с электронами, которые в процессе термического отжига в парах Cd замещают ионы внедрения фтора, компенсируя дополнительный электрический заряд легирующих элементов.





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 CdF₂ doped with several trivalent rare earth ions. CdF₂ has a band gap of¹ 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⁺³ levels as obtained from an analysis of the fluorescence spectrum of CdF₂:Eu that, for concentrations of Eu in the range 10⁻³ to 10⁻⁵ mole fraction, charge compensation is ordinarily achieved by means of interstitial fluoride ions.² Earlier measurements of the x-ray lattice constant and density of CdF₂:Ce⁺³ yielded the same conclusion at larger impurity concentrations.³ A similar conclusion holds for CaF₂ doped with trivalent ions.^{4,5} 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 CdF₂:Sm⁺³ crystals of about 0.1 cm³ 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 10⁻³ Sm the absorption coefficient varied as λ^{3.5}, and crystals containing 10⁻⁴ Sm yielded a λ^{3.0} 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 cm²/volt sec and carrier concentrations from 5×10¹⁷ to 10¹⁸/cm³.

We propose that heating in Cd vapor results in the diffusion of the interstitial F⁻ ions to the surface and the diffusion of electrons in from the surface. CdF₂ being then formed at the surface. In CdF₂:Sm⁺³, Na⁺¹, in which the substitutional Na⁺¹ ion compensates the charge of the Sm⁺³ ion, no coloration was observed nor could pure CdF₂

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

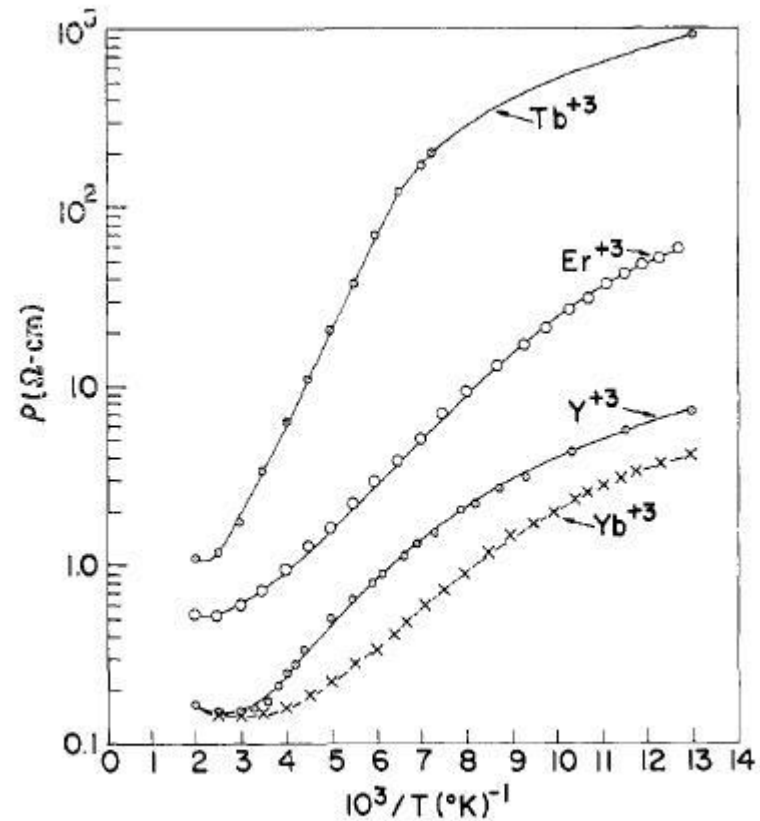


Figure 1.—Log ρ vs. $10^3/T$ for CdF_2 single crystals doped with 0.1 mole % TbF_3 , ErF_3 , YbF_3 , and YF_3 .

Механизм окрашивания

- (2) Electronic, n-type conductivity is produced in 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°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°K . but is identical at 77 and 6°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 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 CdF_2 cannot be made conducting by heating to 500°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., Sm^{3+}) imply that the associated fluoride interstitial is removed from the vicinity of the Sm^{3+} ion when the crystal is heated in Cd vapor.

J. S. Prener and J. D. Kingsley Mechanism of the Conversion of 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°C)
2. Окрашивание в тепловой трубе (метод Ван Доорна 1961). Метод получения ненасыщенных паров с контролируемым давлением, в принципе, может применяться ко всем веществам, которые имеют низкое давление паров в их тройной точке, таким как Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Hg, S, Se, Te и P (Желтый).

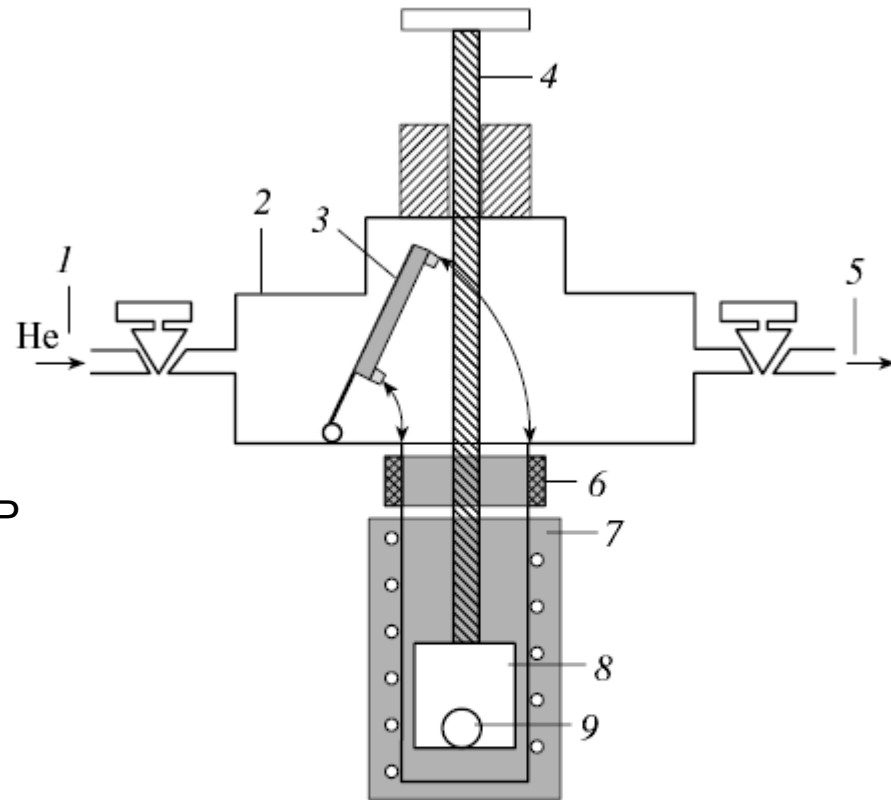
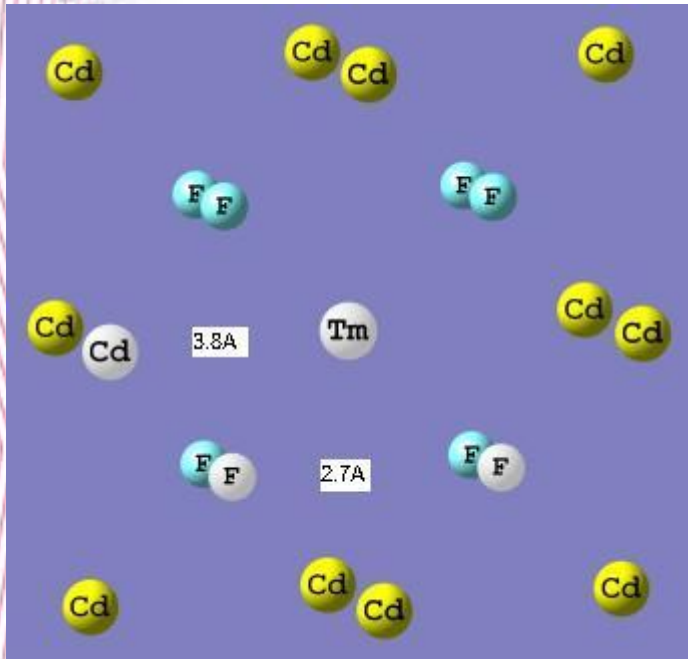


Рис. 1. Схема установки "тепловая труба". 1 – устройство для напуска гелия, 2 – вакуумная камера из нержавеющей стали, 3 – вакуумный затвор, 4 – манипулятор для перемещения контейнера с образцом, 5 – трубка к вакуумному насосу, 6 – водоохлаждаемый холодильник, 7 – печь, 8 – контейнер, 9 – окрашиваемый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

А.С.Шеулин, Т.С.Семенова и др.

Оптика и спектроскопия 2007, 103, 677

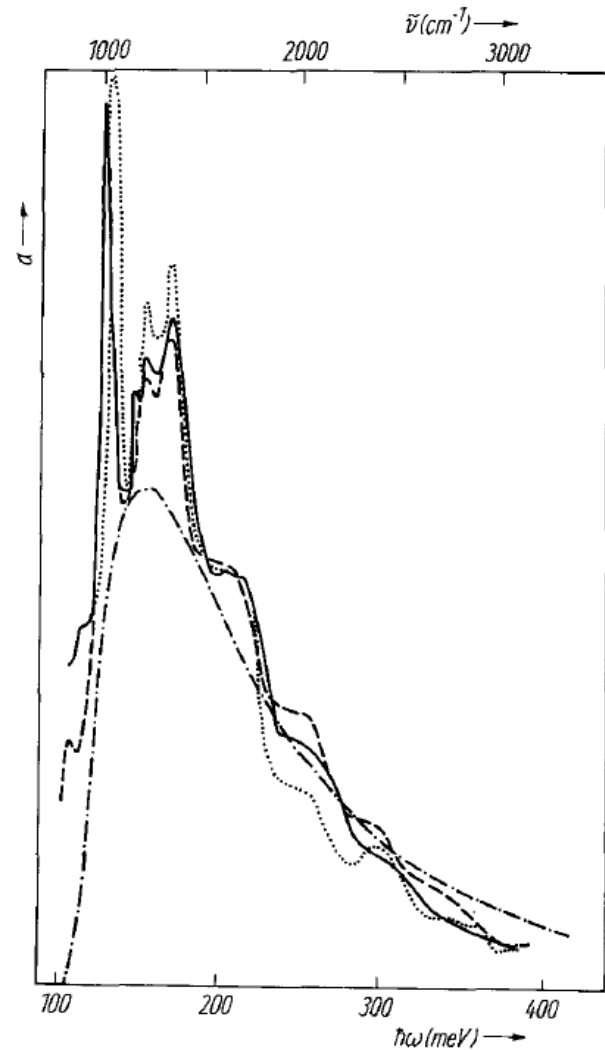
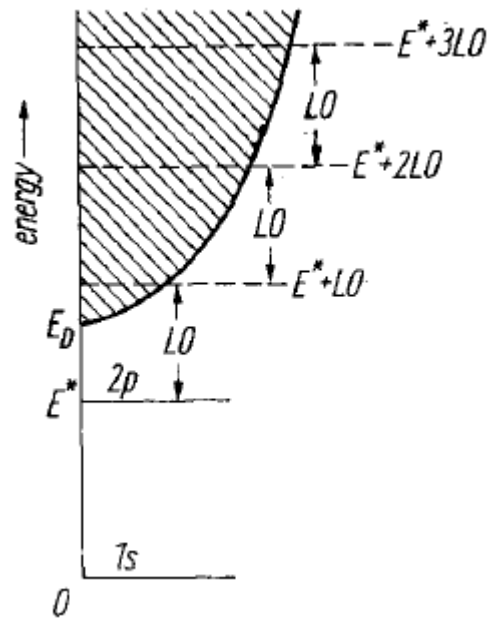
ИК поглощение



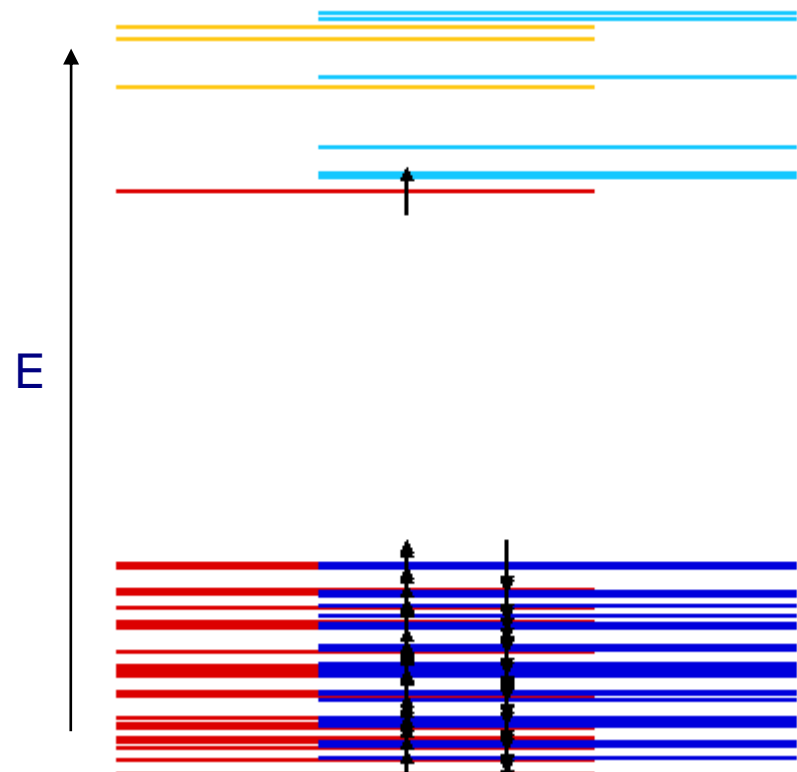
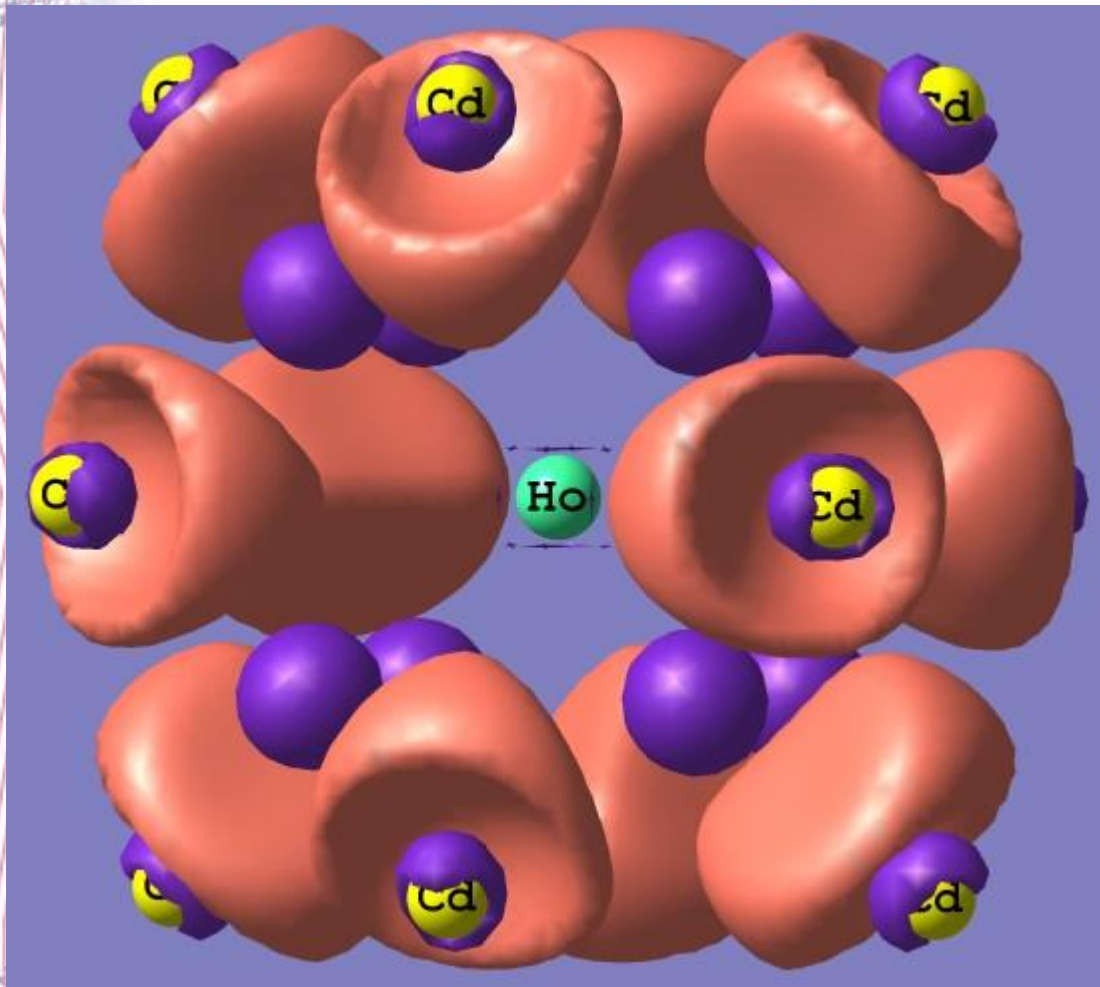
the radius a of the ground state electron orbit is about 7 Å.

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

Fig. 3. The superimposed absorption spectra of the lightly doped CdF₂ with Y [6, 8] and Gd [7], as well as the computed photoionization background using (4) with the value $E_D = 105$ meV. CdF₂:Y: ——— 5×10^{17} cm⁻³ [6], - - - 1×10^{17} cm⁻³ [8]; CdF₂:Gd: ···· 1×10^{17} cm⁻³ [7], - · - · theory



Уровни внешнего электрона $\text{CdF}_2\text{-Ho}^{3+}$

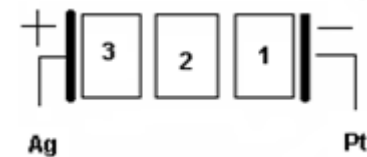


Дополнительный электрон не захватывается на уровни Ho^{3+} а располагается на уровне отщепленном от зоны проводимости

Ионная электропроводность

В постоянном электрическом поле в случае направленного движения ионов переносится не только электрический заряд, но и часть вещества диэлектрика. 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). Изучались хлорид свинца (II) $PbCl_2$ и δ -модификация иодида серебра AgI , которая является стабильной при температуре выше $145^\circ C$. Тубандт брал три таблетки цилиндрической формы, спрессованные из осажденного AgI , взвешивал их и помещал стопку между серебряным анодом и платиновым катодом, массы которых были известны. Вес анода уменьшается на величину, почти в точности равную весу серебра, отложившегося в кулонометре, и что уменьшение веса анода равно приращению веса катода и первой таблетки (при прохождении тока они были склеены вместе). Таким образом, было показано, что проводимость δ - AgI является полностью катионной.



Ионная электропроводность

После приложения электрического поля некоторое количество Δn 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:

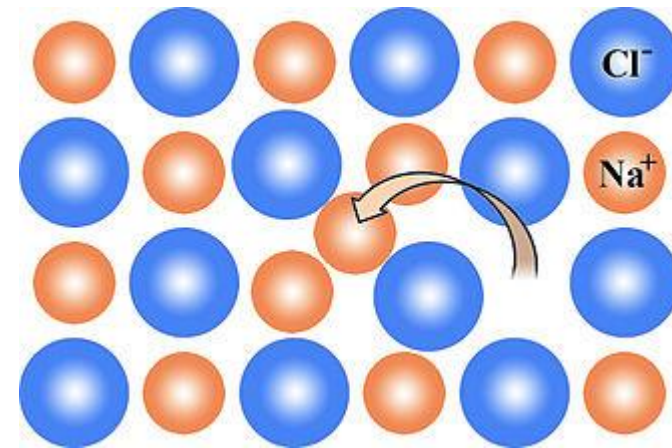
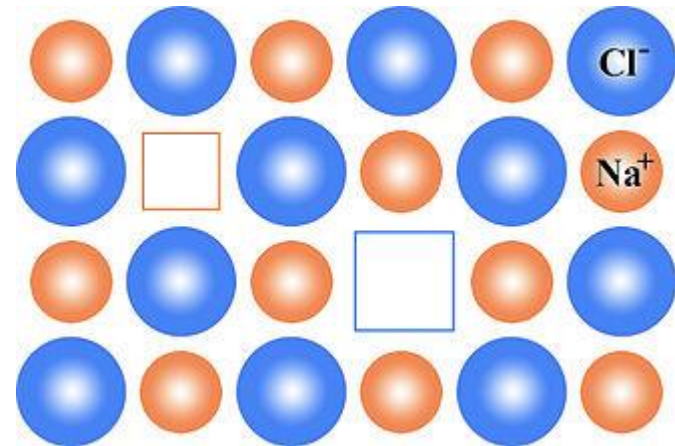
$$\sigma = A_1 \exp(-B_1/T) + A_2 \exp(-B_2/T)$$

Типы дефектов

Дефекты по Шоттки обычно преобладают над дефектами по Френкелю в плотноупакованных кристаллах, где образование междоузельных 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 междоузельного атома (иона). Образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решётки в междоузлие, 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 (Li^+ , Ag^+ , F^-), в структуре типа флюорит (в анионной подрешётке) и ZnS (вюрцит, в катионной подрешётке), а также при наличии стехиометрических дефектов.



Ионная проводимость LaF_3

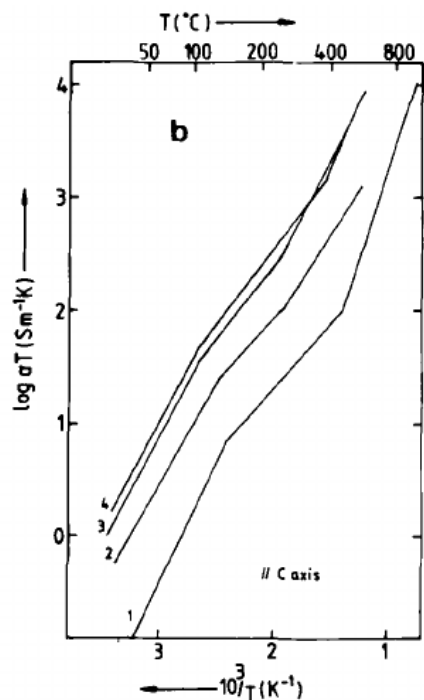
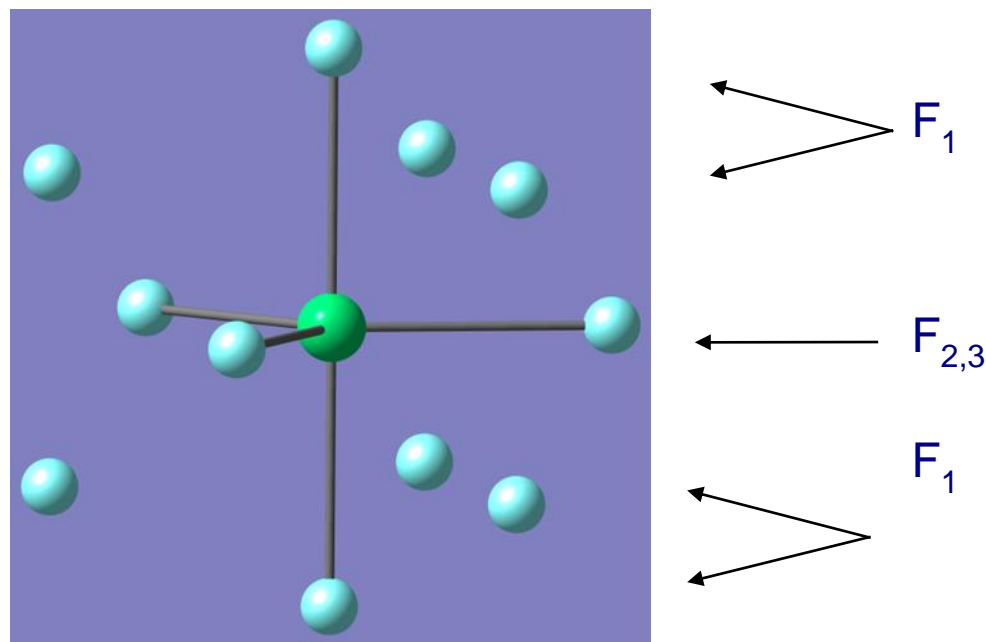


Fig. 2. The bulk ionic conductivity of pure LaF_3 and of several $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ solid solutions: (a) ($\perp c$ axis): 1: $x = 0$, 2: $x = 3.00 \times 10^{-3}$, 3: $x = 1.30 \times 10^{-2}$, 4: $x = (7.1-9.52) \times 10^{-2}$. (b) ($\parallel c$ axis): 1: $x = 0$, 2: $x = 7.9 \times 10^{-3}$, 3: $x = 2.1 \times 10^{-2}$, 4: $x = (6.72-8.56) \times 10^{-2}$.



до 400К ионное движение фторов происходит преимущественно в подрешетке F_1

Тисонит LaF_3 обладает тригональной симметрией ($R\bar{3}c1$), с тремя структурно неэквивалентными позициями ионов фтора (F_1 , F_2 и F_3). Обнаружено, что анионы фтора неэквивалентны не только структурно, но и динамически, ионы в слоях F_1 более подвижны. Известно, что ионная подвижность в LaF_3 обуславливается дефектами Шоттки. Появление френкелевских дефектов вероятно лишь при температурах выше 1000 К. При температурах до 400 К ионное движение происходит преимущественно по подрешетке F_1 .

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 Al_2O_3 , 77 К;

3- молекулярный кристалл антрацена, 300 К;

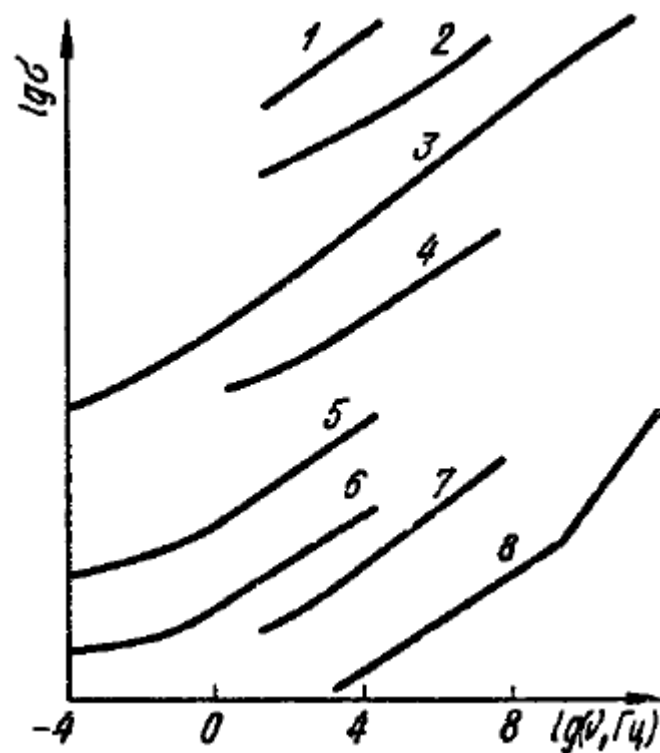
4- фосфатное стекло $\text{P}_2\text{O}_5\text{-FeO-CaO}$ 300 К;

5- моноокись кремния, 300 К;

6- тонкие пленки стеариновой кислоты, 300 К;

7- аморфный селен, 300 К;

8- аморфный As_2S_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) ε . Большое различие в величине потенциальных барьеров и длины свободного пробега заряженных частиц объясняет непрерывный рост проводимости (и соответствующее снижение ε) в очень широком частотном интервале.

Резюме

1. В зависимости от физической природы носителей заряда электропроводность диэлектриков бывает электронной, поляронной, ионной. Механизм переноса заряда во внешнем поле можно разделить на дрейфовый (электроны, поляроны 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 движения 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 σ с возрастанием частоты может повышаться.