

# Высокорезистивные материалы

Раджабов Евгений Александрович

# Диполи в диэлектрических кристаллах

## Лекция 6

- Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями.
- Температурная зависимость проводимости
- Проявление дипольных центров в спектрах иммитанса, диэлектрических потерь, ионных токов термодеполяризации, оптических спектрах.
- Миграция и агрегация дипольных центров.

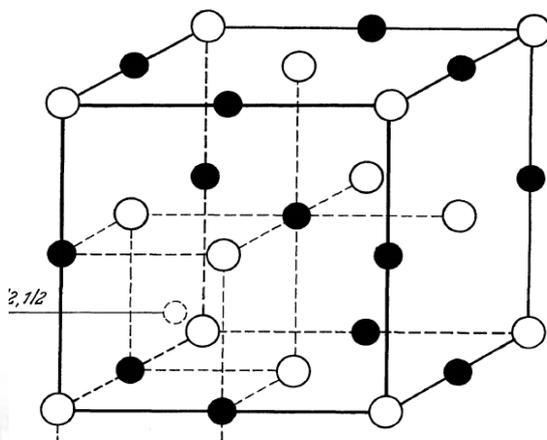
# Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями

3
Li
Литий
11
Na
Натрий
19
K
Калий
37
Rb
Рубидий
55
Cs
Цезий

9
F
Фтор
17
Cl
Хлор
35
Br
Бром
53
I
Иод

1. Щелочно-галогидные кристаллы  $Me^+X^-$  ( $Me$ - Li, Na, K, Rb, Cs;  $X$ - F, Cl, Br, I) с примесью двухвалентных металлов — Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd образуются центры  $Me^{2+}$ -катионная вакансия

Эффективный заряд  
у катионной вакансии - «-»  
у анионной вакансии - «+»  
у междоузельного иона — заряд иона



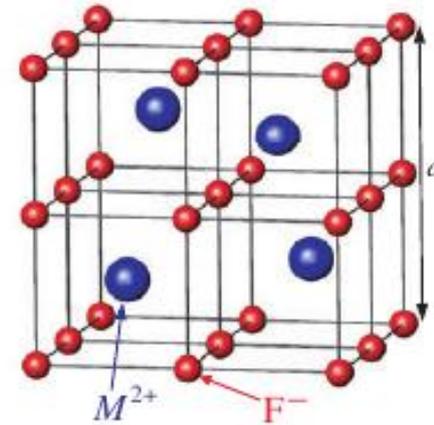
4
Be
Бериллий
12
Mg
Магний
20
Ca
Кальций
38
Sr
Стронций
56
Ba
Барий

# ДИПОЛИ В КРИСТАЛЛАХ

48
Cd
Кадмий
20
Ca
Кальций
38
Sr
Стронций
56
Ba
Барий

9
F
Фтор
17
Cl
Хлор
35
Br
Бром
53
I
Иод

39
Y
Иттрий



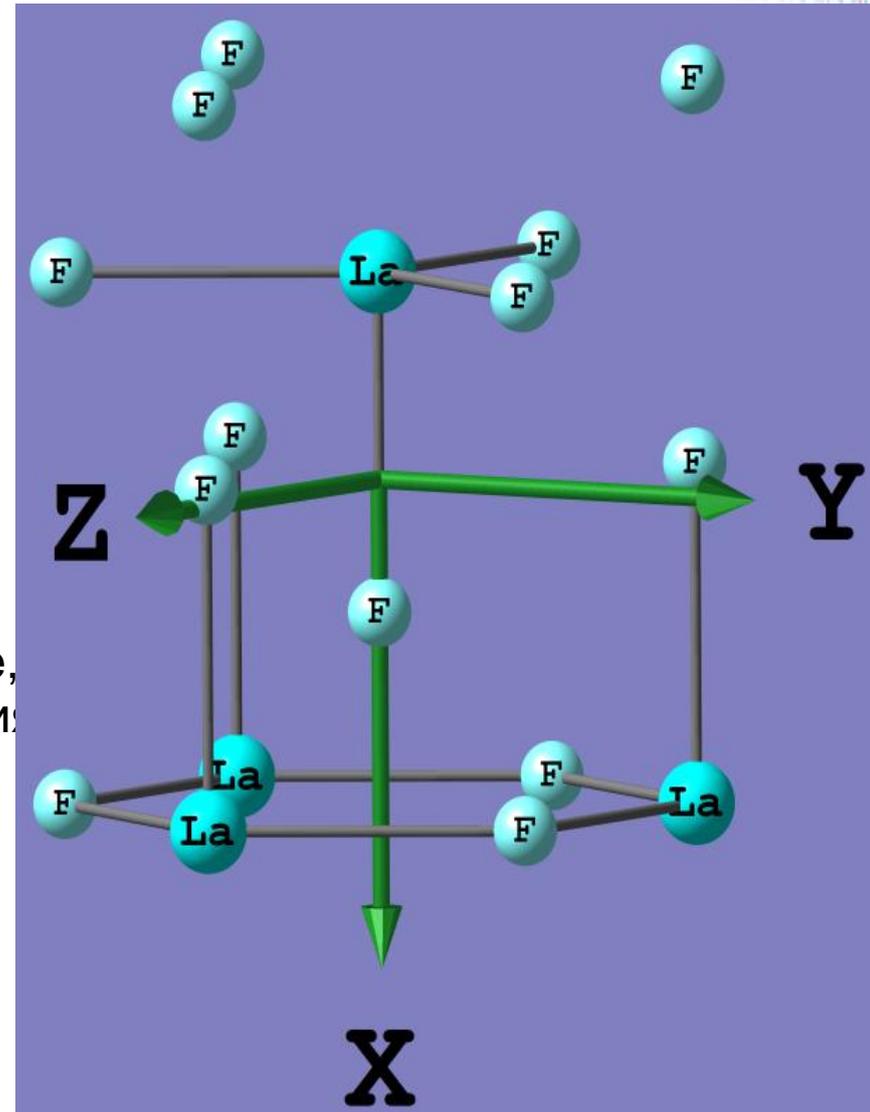
2. Щелочно-земельные галоиды  $MeX_2$   
 С трехвалентными металлами  
 (редкоземельные ионы Y, La, Ce .. Yb)  
 Образуются диполи  $Me^{3+}F_i^-$

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Лантан	Церий	Празеодим	Неодим	Прометий	Самарий	Европий	Гадолиний	Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Иттербий	Лютеций

# ДИПОЛИ В КРИСТАЛЛАХ

3. Галоиды трехвалентных металлов  $Me^{3+}X_3$   
С двухвалентными металлами Sm, Eu  
Образуются диполи  $Me^{2+}$ - анионная вакансия

4. Во всех перечисленных кристаллах с  
примесью двухвалентных анионов — O, S, Se,  
Te ) образуются диполи  $O^{2-}$ - анионная вакансия



# Температурная зависимость проводимости

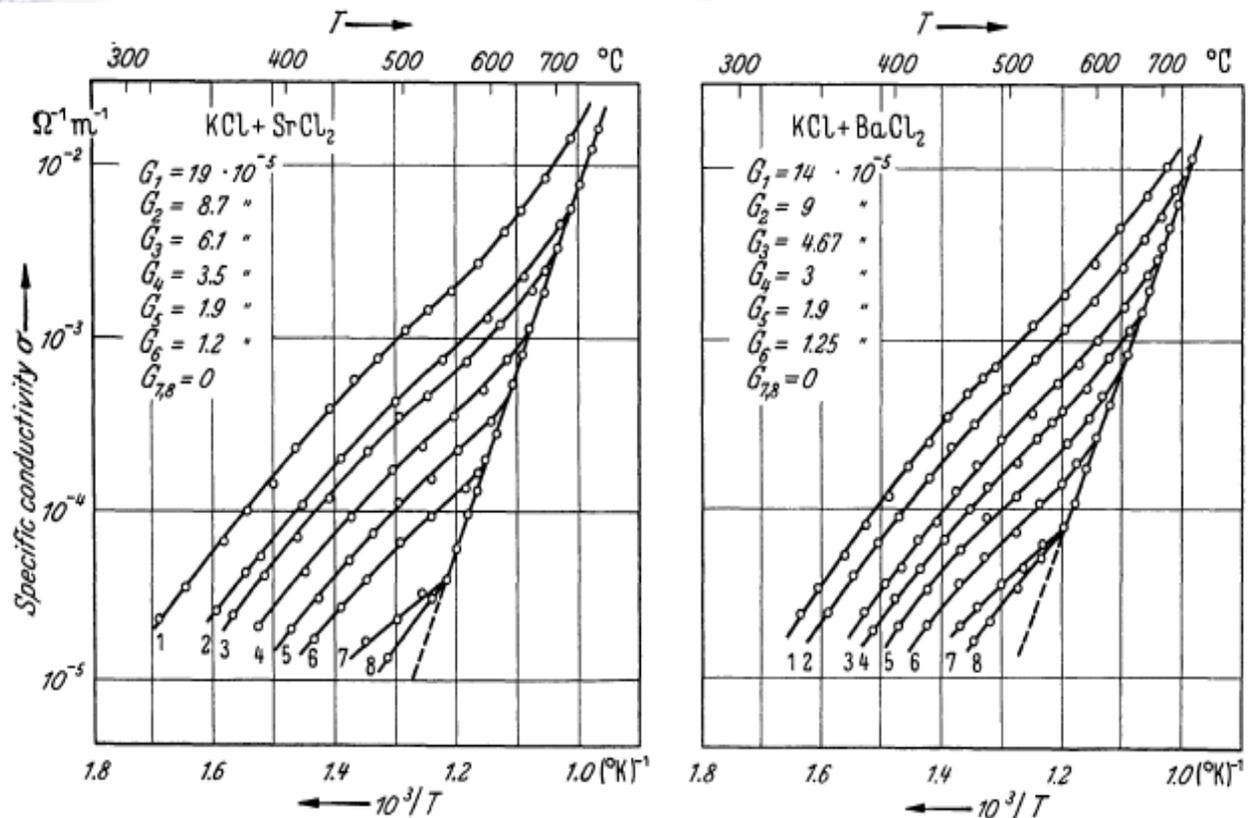


Fig. 8. The conductivity of KCl crystals containing small amounts of  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{BaCl}_2$ . The molar fractions of impurity ions are as indicated.  $G_1$  to  $G_4$  were determined analytically but  $G_5$  and  $G_6$  have been estimated from the conductivity by interpolation in the approximately linear isotherms of  $\sigma$  vs.  $G$ . Curves 7 and 8 are for "pure" crystals in which no  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$  ions have been deliberately incorporated [after KETTING and WITT: Z. Physik 126, 697 (1949)].

Задача  
 Пусть уд. проводимость равна  $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$   
 Каково сопротивление образца если площадь контактов  $1 \text{ см}^2$  а его толщина  $1 \text{ мм}$ ?

$$P = \exp(-E_V/k_B T)$$

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_V/k_B T).$$

Если  $n \ll N$ , то

$$\frac{n}{N} \approx \exp(-E_V/k_B T).$$

Если  $E_V \sim 1 \text{ эВ}$  и  $T \sim 1000 \text{ °К}$ , то  $n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$ .

Примесная проводимость сравнивается с собственной  
 При температуре  $\sim 800 \text{ К}$

Оценка концентрации вакансий в кристалле  
 (Киттель 1974 - Введение в ... с.661)

# Температурная зависимость проводимости

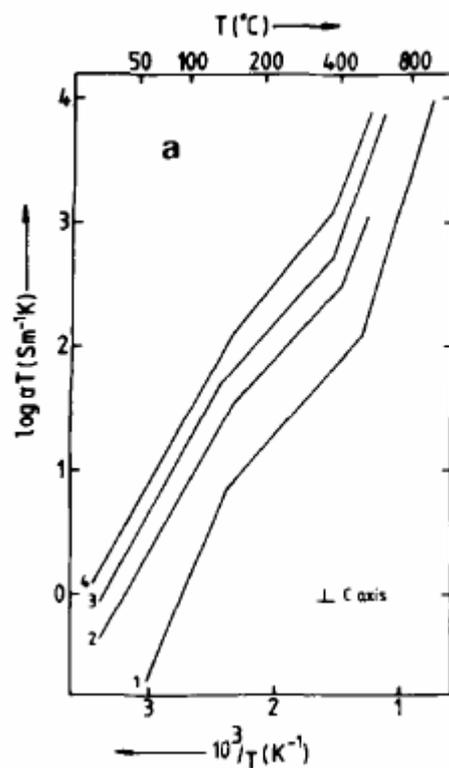
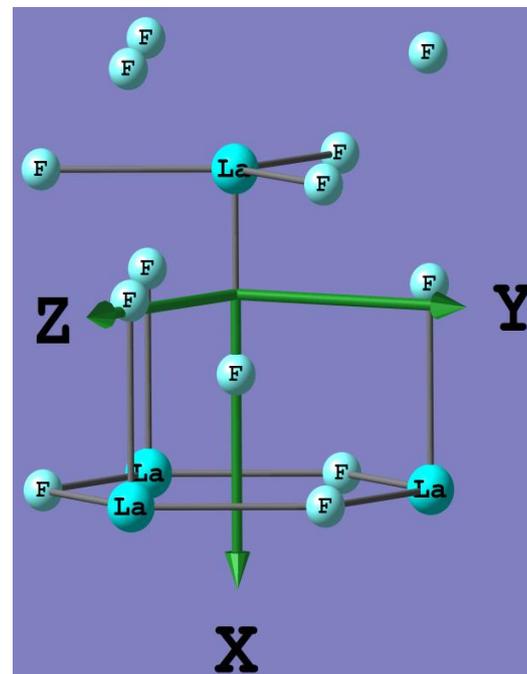


Fig. 2. The bulk ionic conductivity of pure  $\text{LaF}_3$  and of several  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  solid solutions: (a) ( $\perp c$  axis): 1:  $x = 0$ , 2:  $x = 3.00 \times 10^{-3}$ , 3:  $x = 1.30 \times 10^{-2}$ , 4:  $x = (7.1-9.52) \times 10^{-2}$ . (b) ( $\parallel c$  axis): 1:  $x = 0$ , 2:  $x = 7.9 \times 10^{-3}$ , 3:  $x = 2.1 \times 10^{-2}$ , 4:  $x = (6.72-8.56) \times 10^{-2}$ .



Усложнение зависимости возможно обусловлено двумя типами вакансий с разными энергиями

# Проявление дипольных центров в спектрах диэлектрических потерь

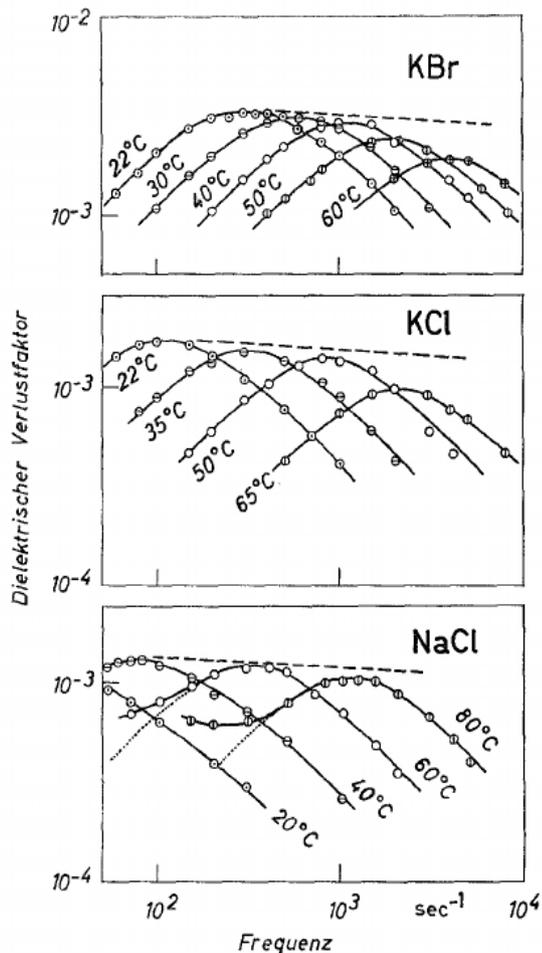
O<sup>2-</sup>-Lücken-Dipole in Alkalihalogenidkristallen

Zeitschrift für Physik 215, 256—278 (1968)

## O<sup>2-</sup>-Lücken-Dipole in Alkalihalogenidkristallen

GÜNTER GÜMMER

I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen



$$\operatorname{tg} \delta_{\text{Debye}} = C \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}$$

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$$

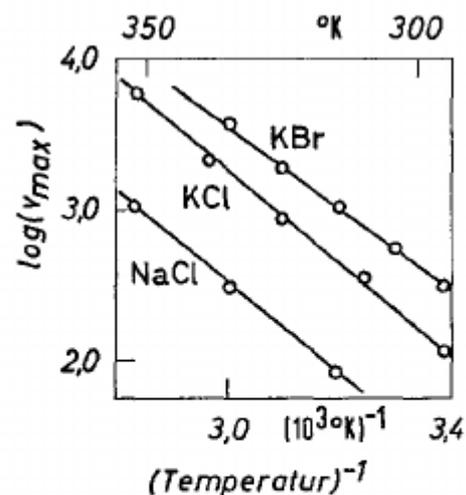
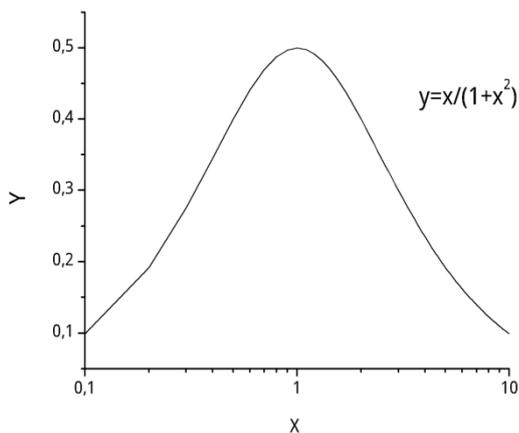
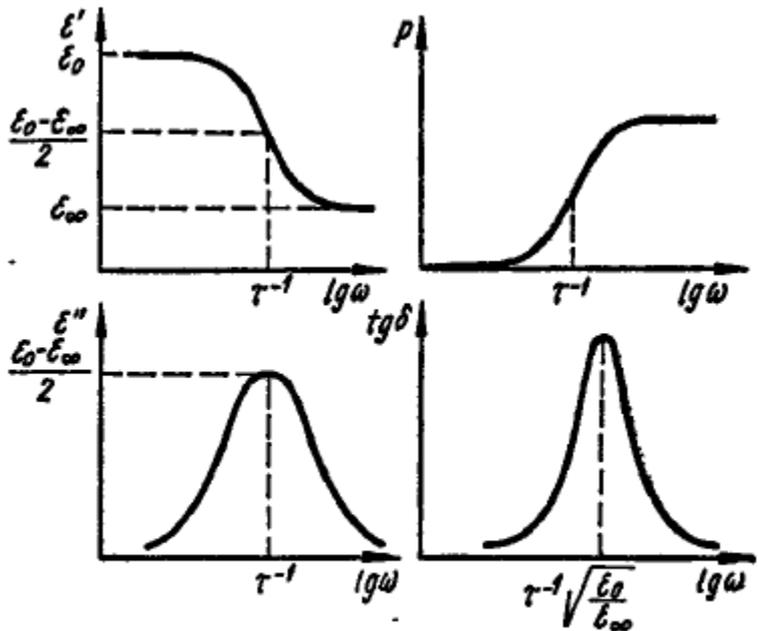


Fig. 2. Frequenz im Maximum der Verlustkurve als Funktion der reziproken Temperatur für KBr, KCl und NaCl (Werte aus Fig. 1)

Тангенс угла потерь кристаллов содержащих O<sup>2-</sup> в зависимости от частоты при различных температурах, закаленного кристалла.

	KCl	KBr	NaCl
Aktivierungsenergie eV	0,59 ± 0,02	0,54 ± 0,02	0,61 ± 0,03

# Вспоминаем тепловую поляризацию из лекции 4



$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2}$$

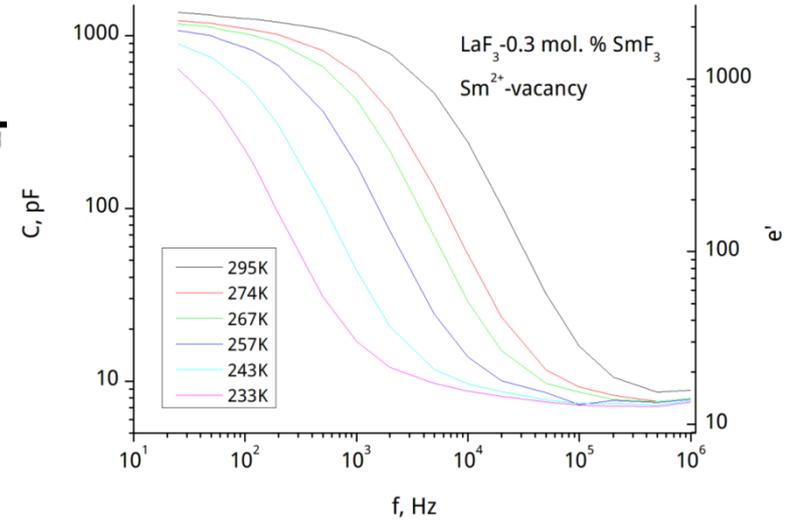


Рис. 8.6. Дисперсия диэлектрической проницаемости в диэлектриках с тепловыми механизмами поляризации.

здесь  $\varepsilon_0$  — низкочастотная диэл. проницаемость а  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная (теория П. Дебая)

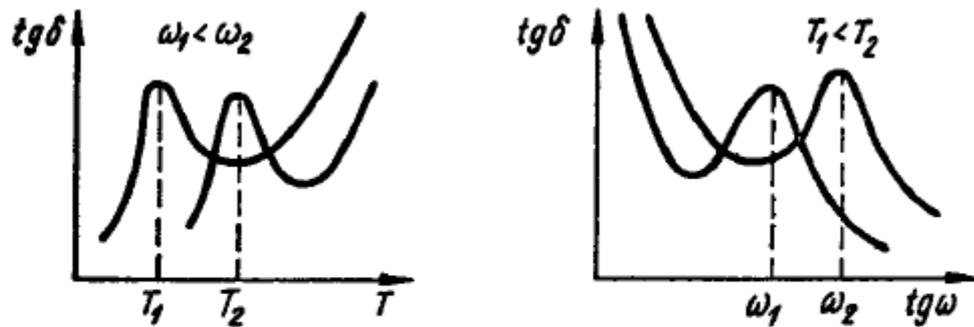
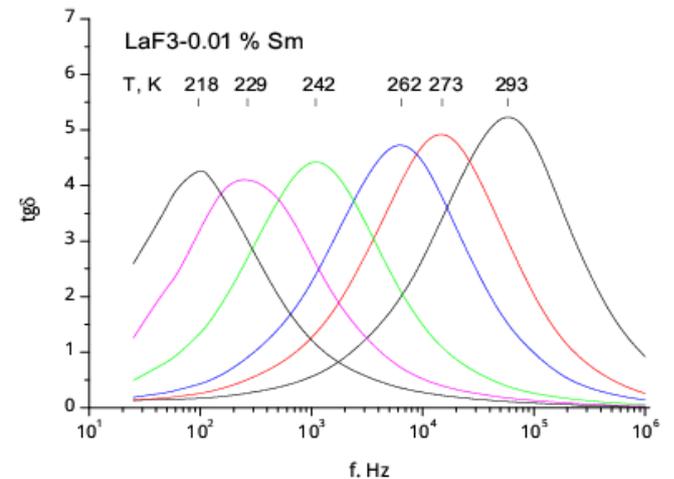
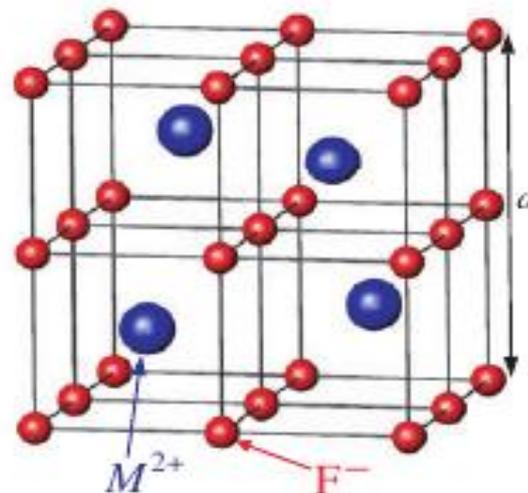
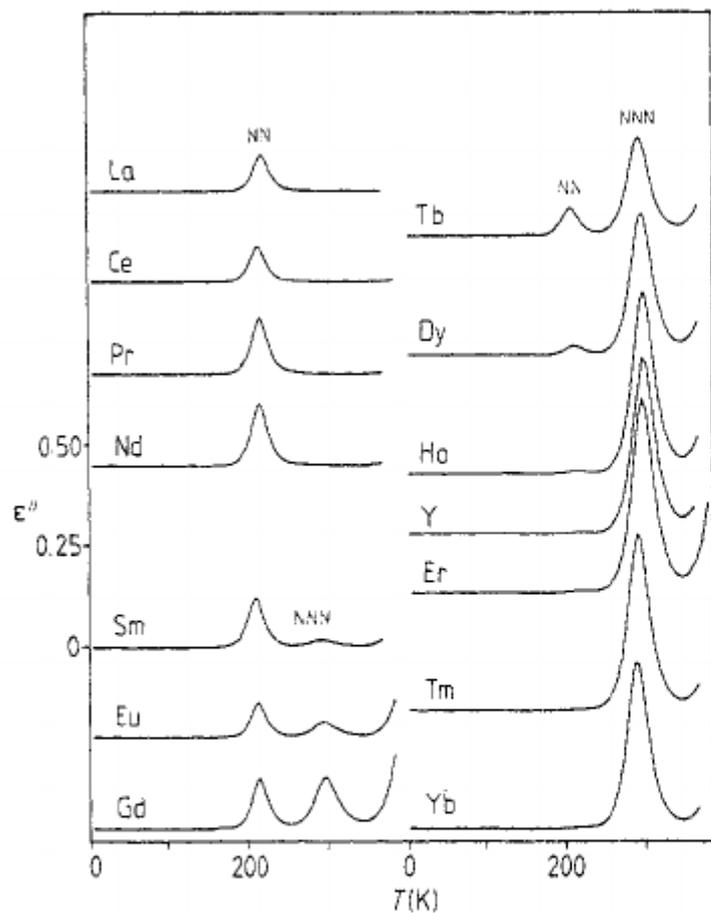


Рис. 8.8. Зависимость  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры и частоты в диэлектриках с тепловой поляризацией и электропроводностью.



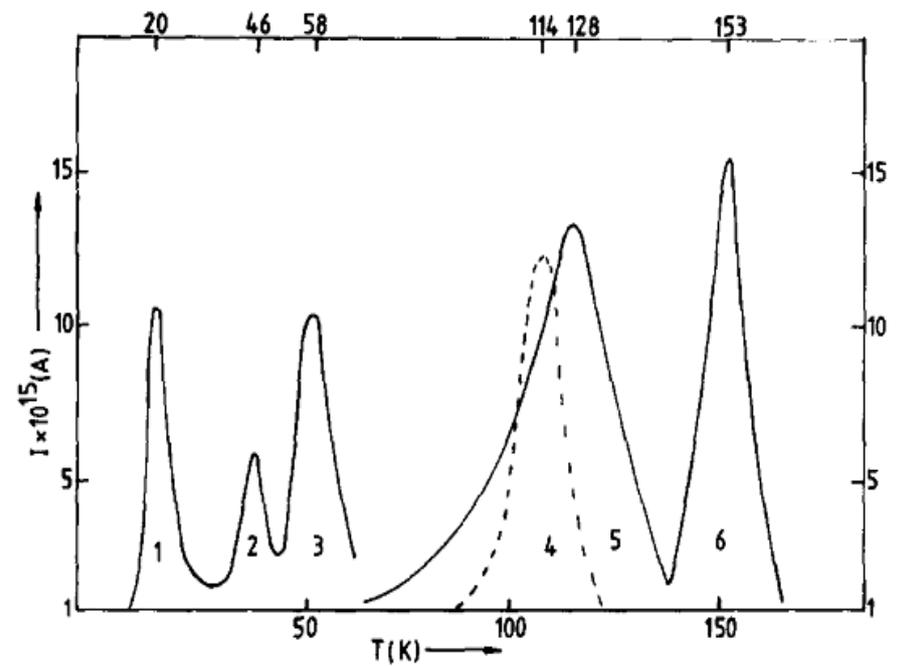
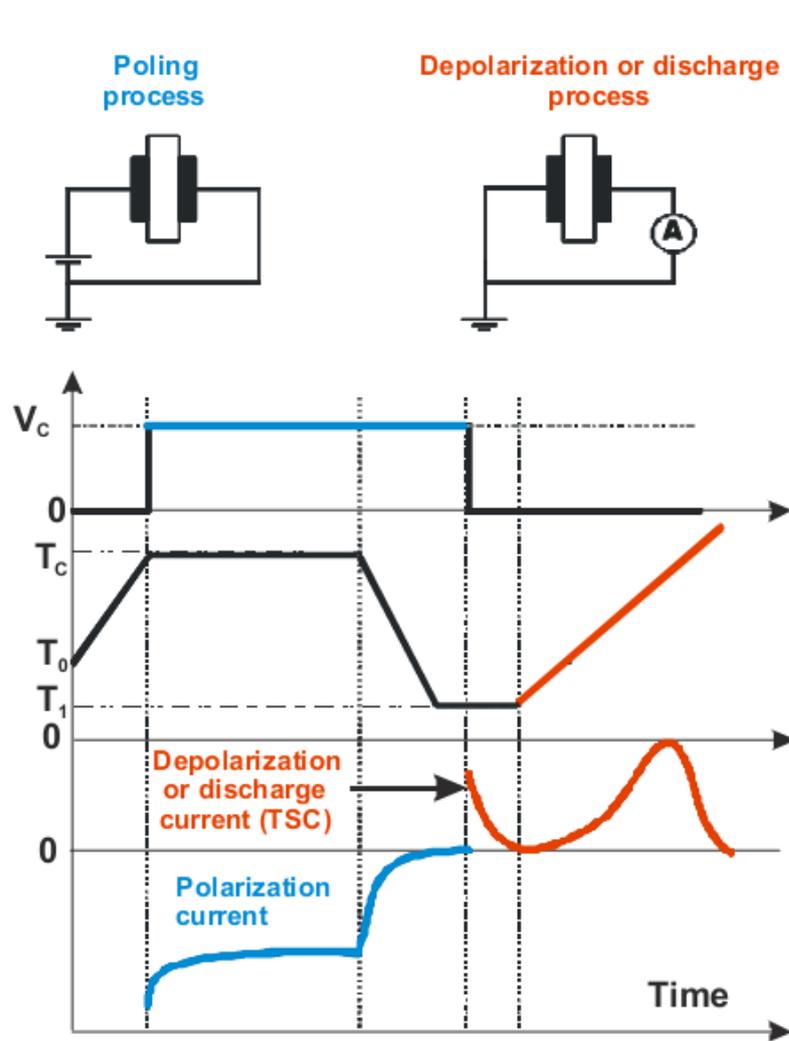
# Проявление дипольных центров в спектрах диэлектрических потерь



Наблюдаются два пика диэл потерь  $\epsilon''$   
При  $\sim 205\text{K}$  и  $\sim 245\text{K}$ . Пики обусловлены поворотом диполей NN и NNN.

**Figure 6.**  $\epsilon''$  against temperature at 100 Hz for strontium fluoride doped with 0.1 mol% of various rare earths, lanthanum and yttrium. The lines were generated by connecting the data points with straight lines. The relative peak positions are correct as the figures were computer drawn.

# Термостимулированная деполяризация



spectrum of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$  ( $x = 0.0126$ ) Peak 5 is reduced by a factor of 100

Figure 6.1. The thermally stimulated currents (TSC) method

# Термостимулированная деполяризация

кинетикой первого порядка (иногда такой тип кинетики называется мономолекулярным) подразумевается кинетика, описываемая уравнением вида (4.25) (при  $\beta n \gg \delta_1$ ):

$$\frac{dn}{dt} = -w_1 n. \quad (5.11)$$

Так как при термовысвечивании происходит нагревание фосфора, то в уравнении (5.11) перейдем от переменной  $t$  к переменной  $T$ , для чего воспользуемся соотношением (5.10), тогда, учитывая, что  $w_1 = w_{10} e^{-E_1/kT}$ , получим

$$\frac{dn}{dT} = -e^{-1} w_{10} e^{-E_1/kT} n. \quad (5.12)$$

Интегрируя (5.12) в пределах от  $T_0$  до  $T$  (полагаем  $n=1$  при  $T=T_0$ , переменную под знаком интеграла обозначаем  $T'$ ), найдем, что

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{w_{10}}{c} \int_{T_0}^T \exp(-E_1/kT') dT'\right]. \quad (5.13)$$

Выражение (5.13) показывает, как изменяется запасенная светосумма при нагревании фосфора от температуры  $T_0$  до  $T$ . Мы найдем, как изменяется при этом  $J$ , если учтем, что

$$J = w_1 n = w_{10} e^{-E_1/kT} n, \quad (5.14)$$

и подставим сюда вместо  $n$  выражение (5.13):

$$J = w_{10} n_0 \exp(-E_1/kT) \exp\left[-\frac{w_{10}}{c} \int_{T_0}^T \exp(-E_1/kT') dT'\right]. \quad (5.15)$$

Это и есть уравнение кривой термовысвечивания в случае кинетики первого порядка, если в кристалле имеется один сорт ловушек, глубина которых равна  $E_1$ .

Второй рассмотренный в § 4.3 случай при  $\delta_1 \gg \beta n$ , описываемый уравнением (4.29)

Саломатов В. Н., Парфианович И.А., Люминесценция кристаллических веществ уч.пособие ИГУ 1977

A Roos et al

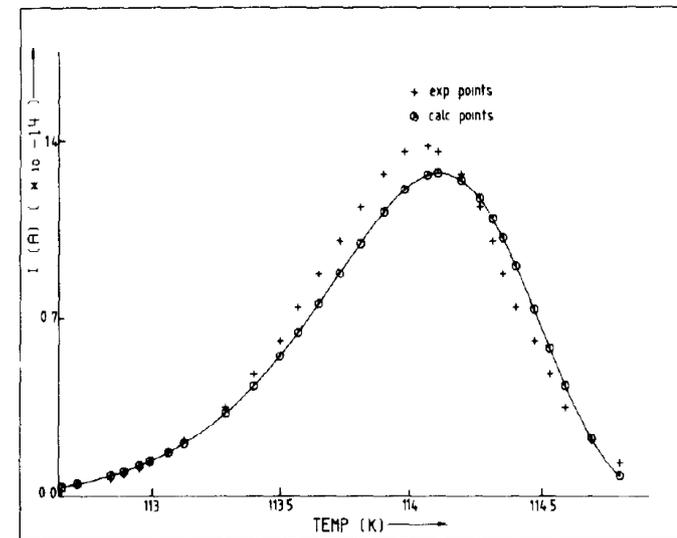
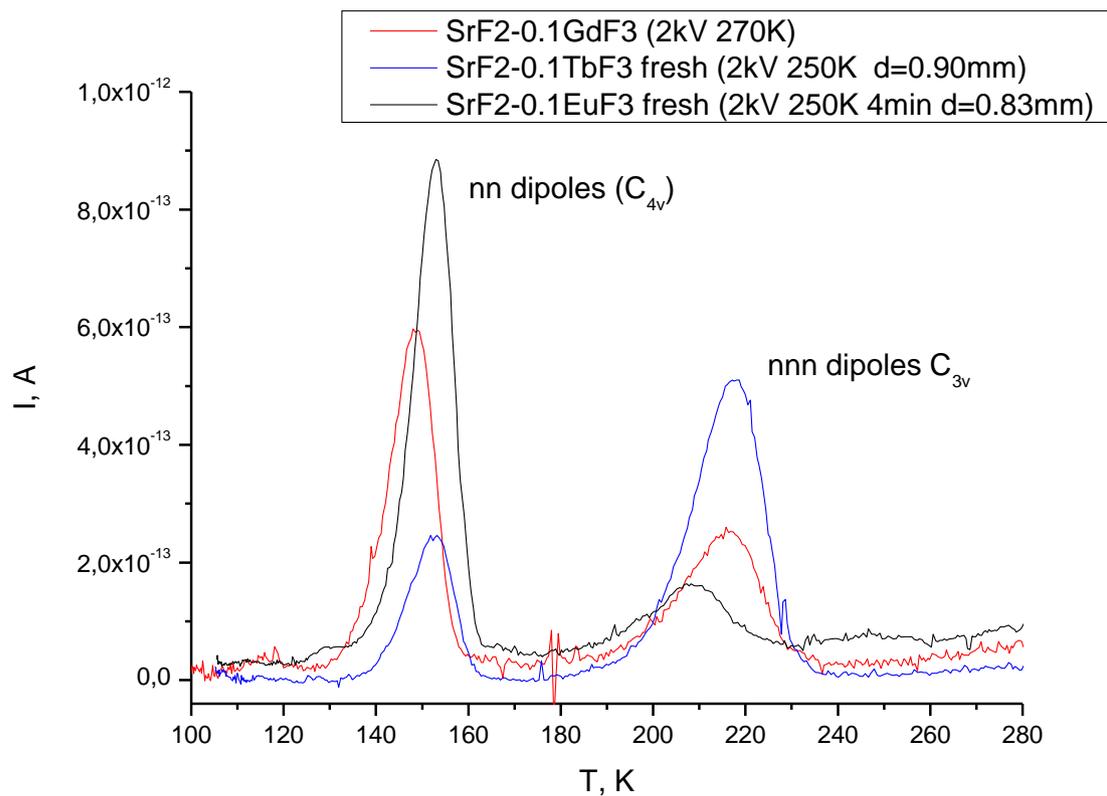


Fig 5(a) Experimental points and the best fit to a three-parameter TSDC formula [eqn 2], without energy distribution  $E = 0.26$  eV,  $\tau_0 = 6 \times 10^{-11}$  s

DIELECTRIC RELAXATION PROPERTIES OF  
SOLID SOLUTIONS  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{2-x}$   
J Phys Chem Sol & Vol 46, No 6. PP 655-664, 1985

# Термостимулированная деполяризация



Кривые термодеполяризации SrF<sub>2</sub> -Ln<sup>3+</sup>

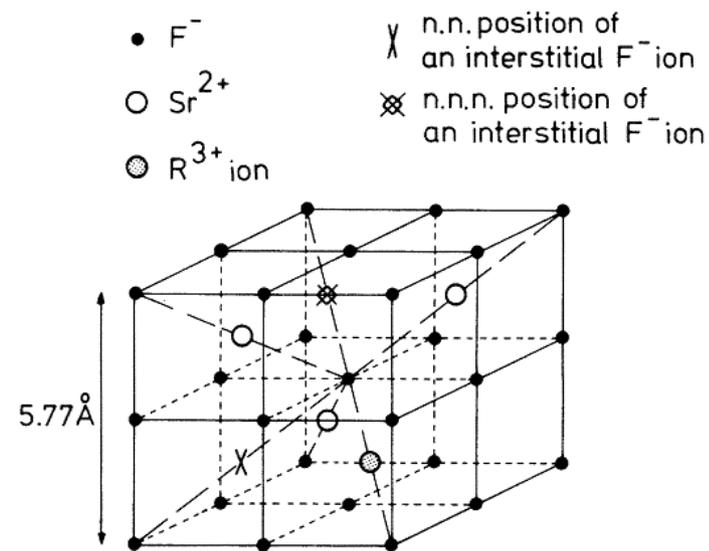


FIG. 6. Three-dimensional schematic representation of a SrF<sub>2</sub> crystal showing the structure of tetragonal and trigonal  $R^{3+} - F_i^-$  complexes.