

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.

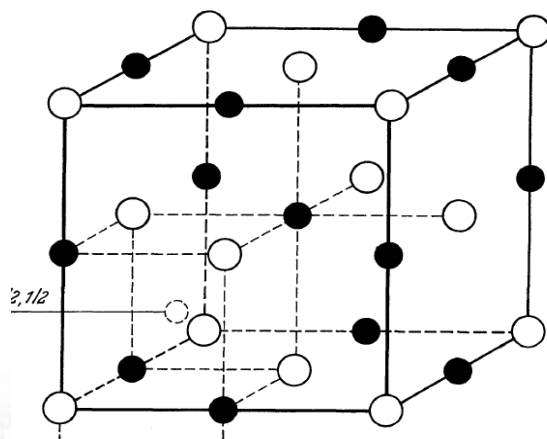
Возникновение дипольных центров в кристаллах с примесями

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

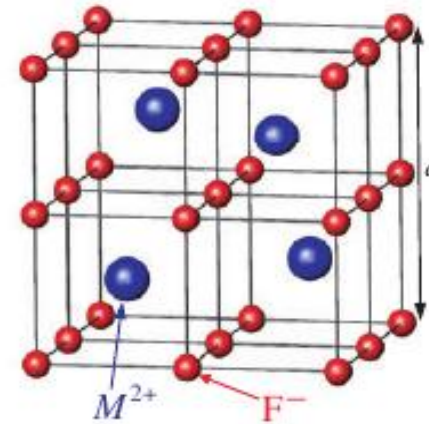


4
Be
Бериллий
12
Mg
Магний
20
Ca
Кальций
38
Sr
Стронций
56
Ba
Барий

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



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

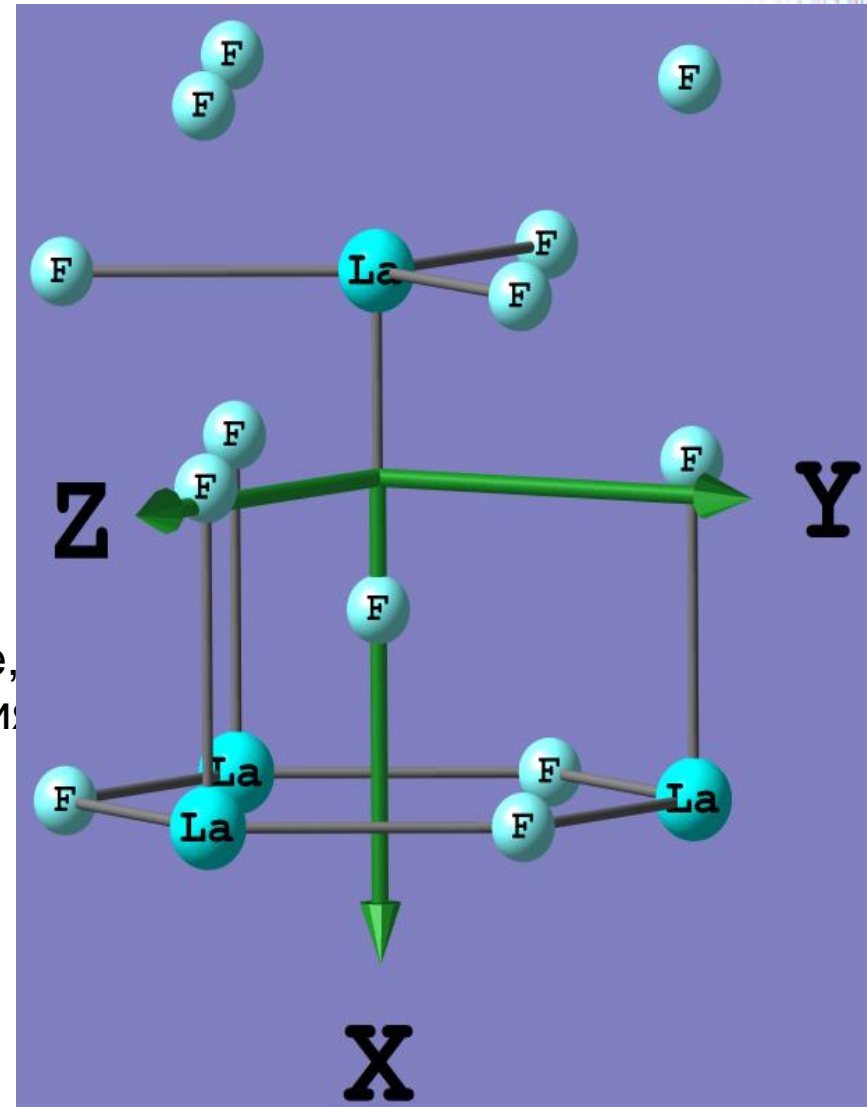
39
Y
Иттрий

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

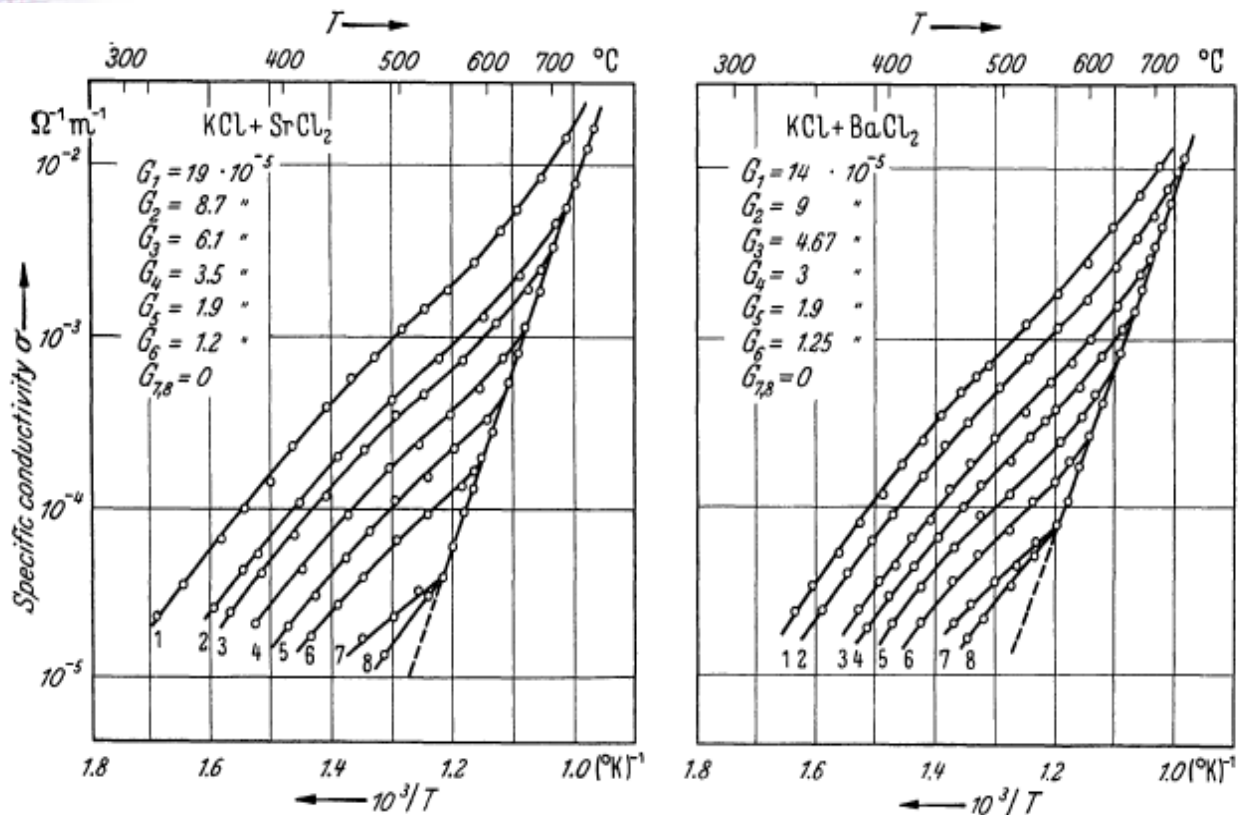


Fig. 8. The conductivity of KCl crystals containing small amounts of SrCl₂ and BaCl₂. The molar fractions of impurity ions are as indicated. G₁ to G₄ were determined analytically but G₅ and G₆ have been estimated from the conductivity by interpolation in the approximately linear isotherms of σ vs. G. Curves 7 and 8 are for "pure" crystals in which no Sr²⁺ or Ba²⁺ ions have been deliberately incorporated [after KETLING 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 см^2 а его толщина 1 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

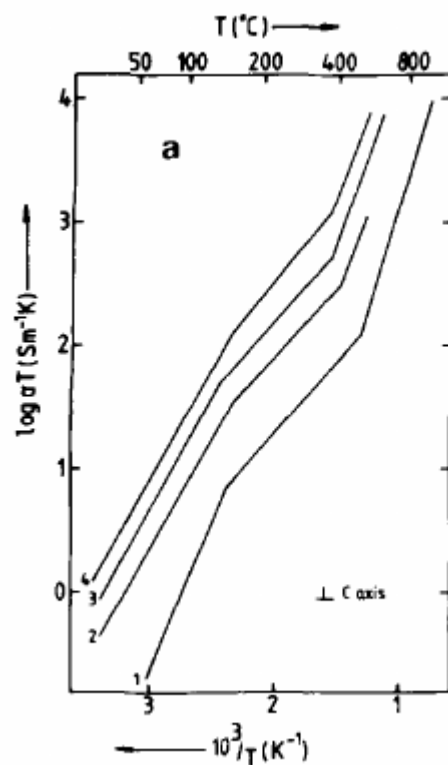
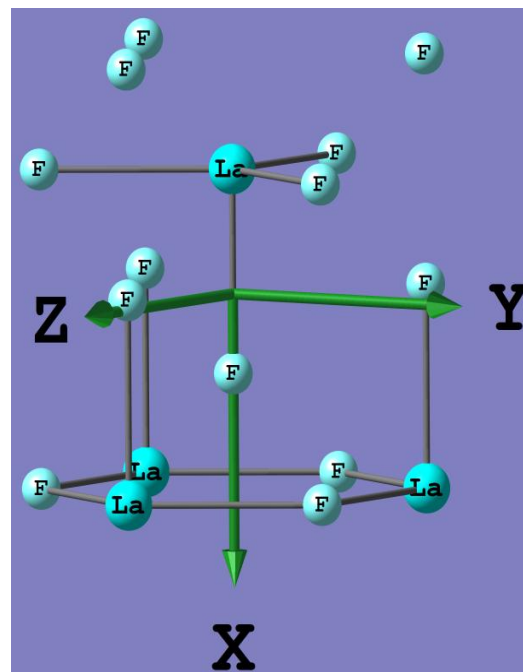


Fig. 2. The bulk ionic conductivity of pure LaF_3 and of several $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ solid solutions: (a) ($\perp c$ axis): 1: $x = 0$, 2: $x = 3.00 \times 10^{-3}$, 3: $x = 1.30 \times 10^{-2}$, 4: $x = (7.1-9.52) \times 10^{-2}$. (b) ($\parallel c$ axis): 1: $x = 0$, 2: $x =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

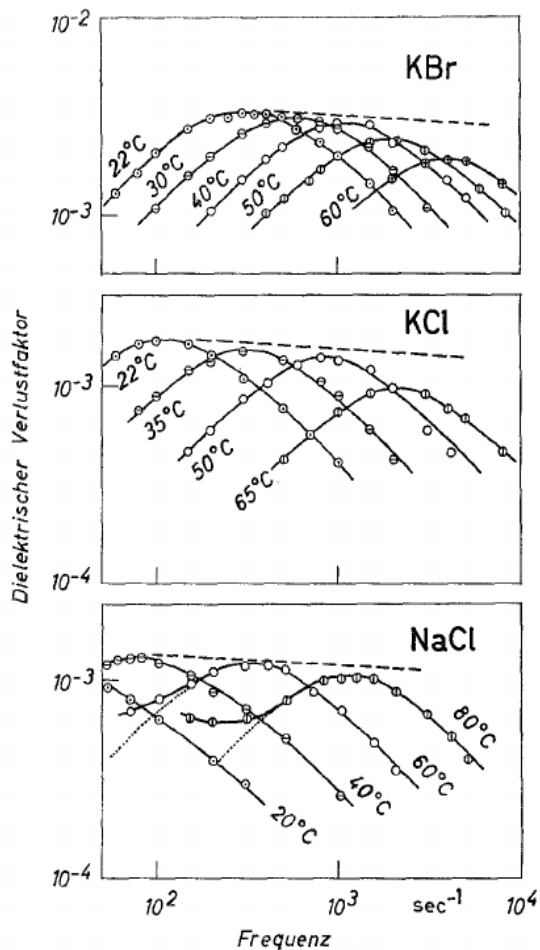
O²⁻-Lücken-Dipole in Alkalihalogenidkristallen

Zeitschrift für Physik 215, 256—278 (1968)

O²⁻-Lücken-Dipole in Alkalihalogenidkristallen

GÜNTER GÜMMER

I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen



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

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

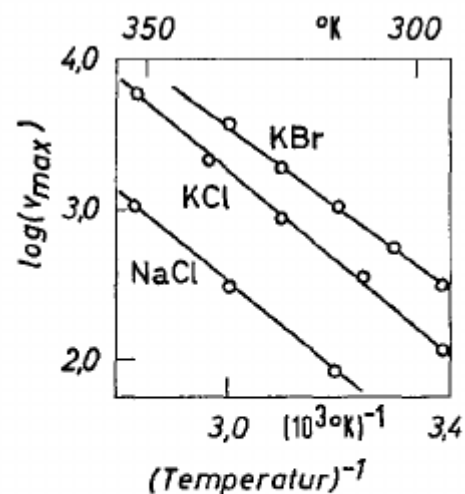
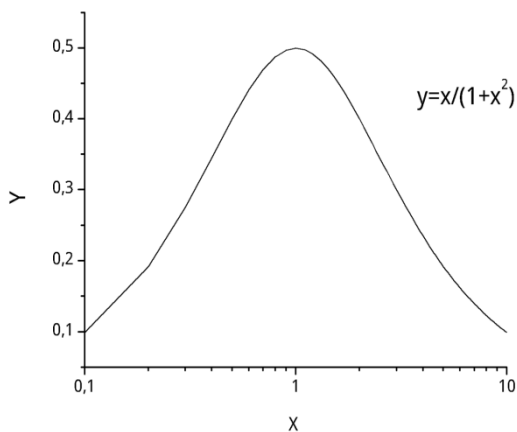
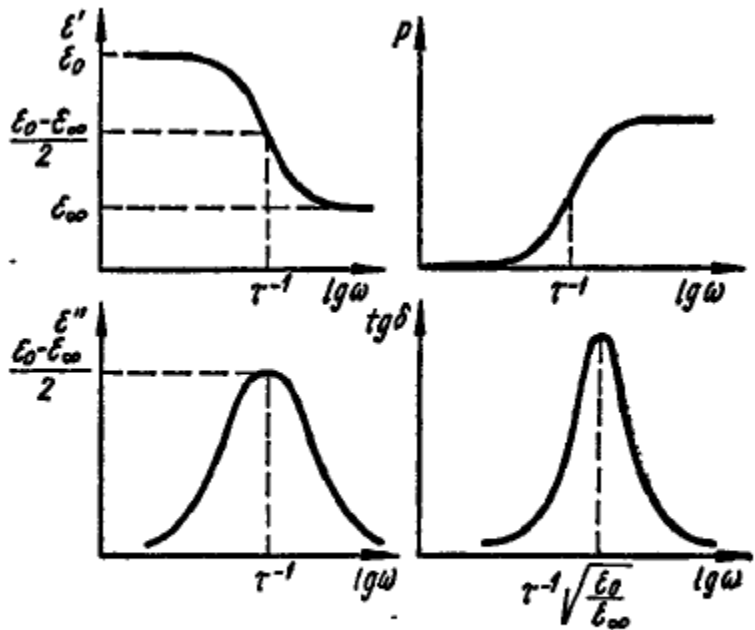


Fig. 2. Frequenz im Maximum der Verlustkurve als Funktion der reziproken Temperatur für KBr, KCl und NaCl (Werte aus Fig. 1)

Тангенс угла потерь кристаллов содержащих O²⁻ 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



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

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

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

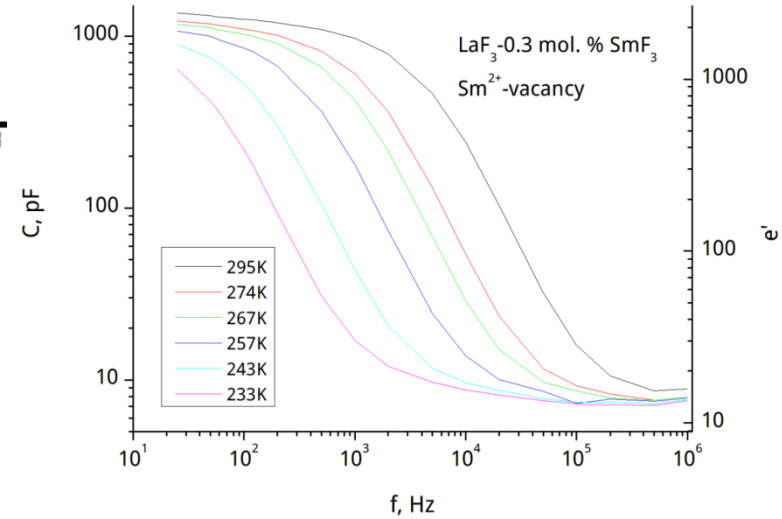


Рис. 8.6. Дисперсия диэлектрической проницаемости в диэлектриках с тепловыми механизмами поляризации.

здесь ε_0 — низкочастотная диэл. проницаемость а ε_{∞} —высокочастотная (теория П. Дебая)

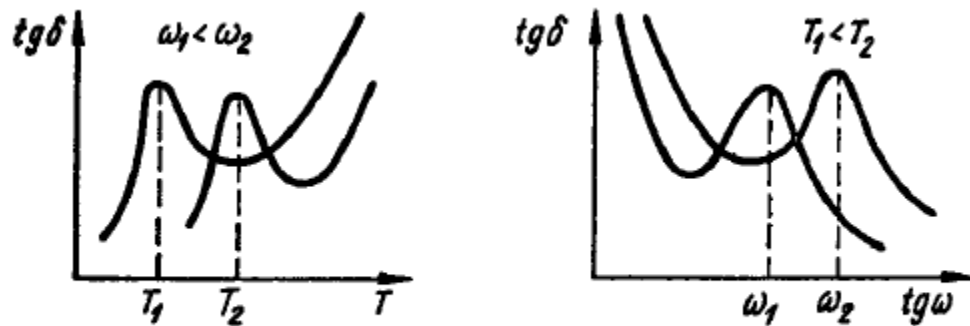
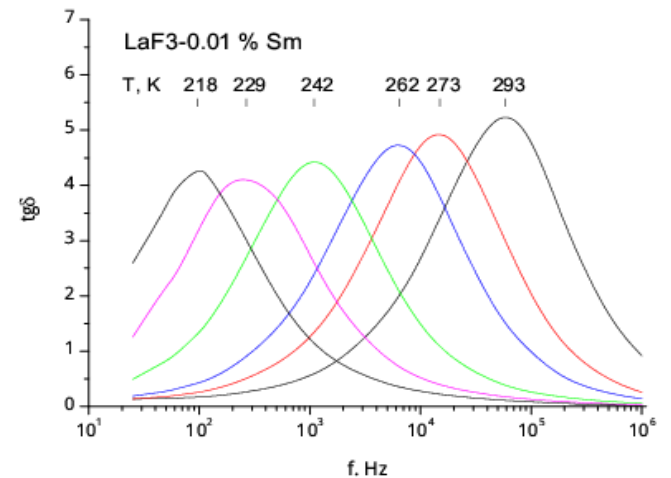
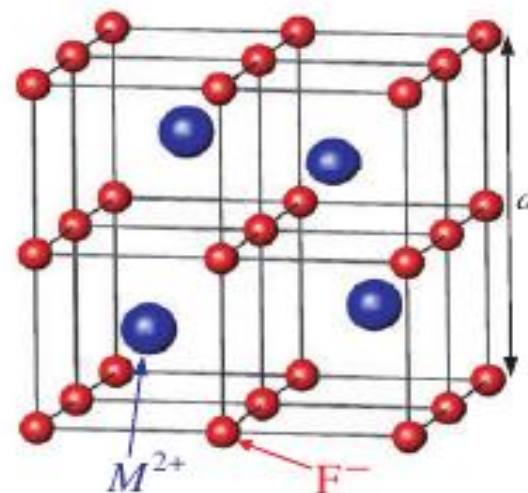
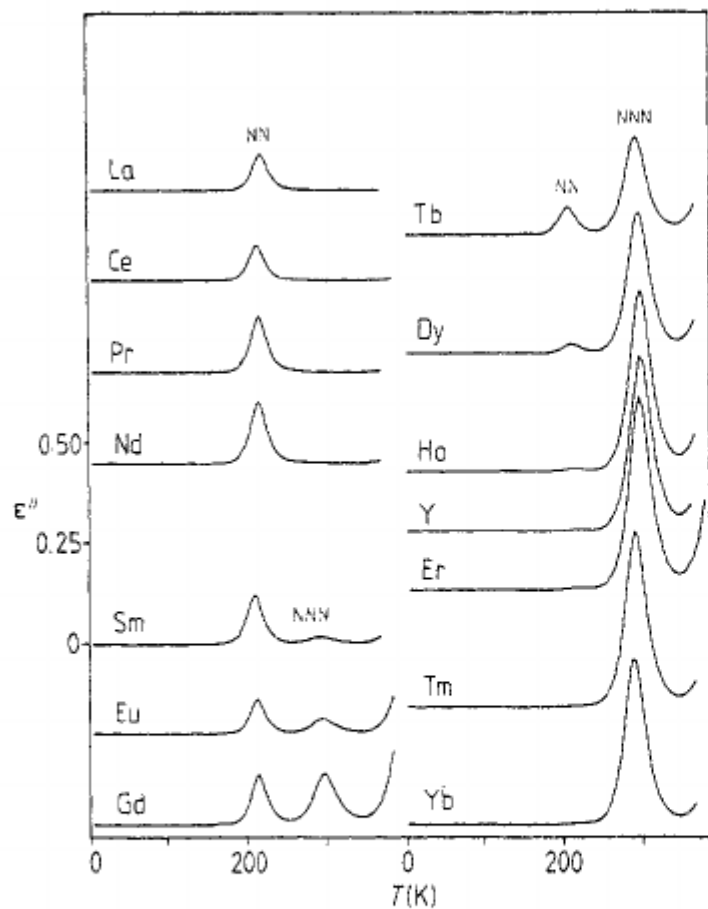


Рис. 8.8. Зависимость ε и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры и частоты в диэлектриках с тепловой поляризацией и электропроводностью.



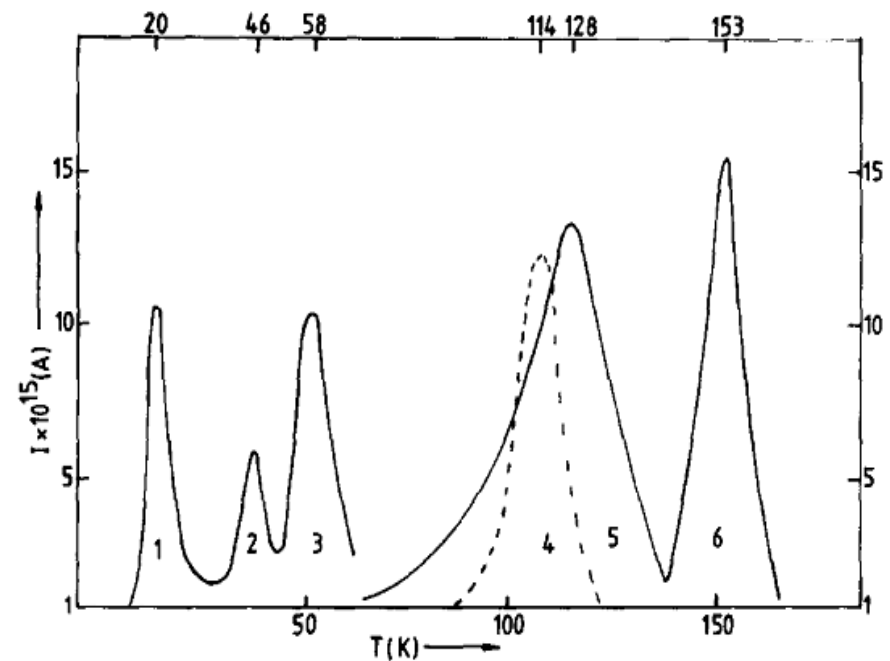
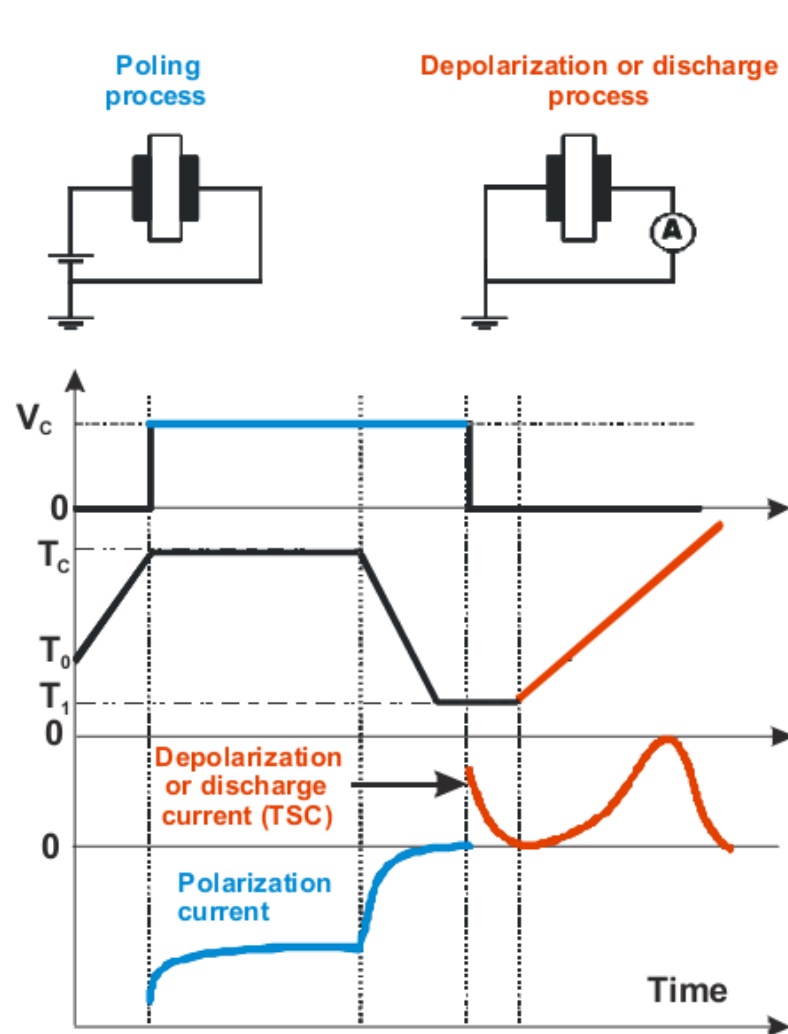
Проявление дипольных центров в спектрах диэлектрических потерь



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

Figure 6. ϵ'' 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 10

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

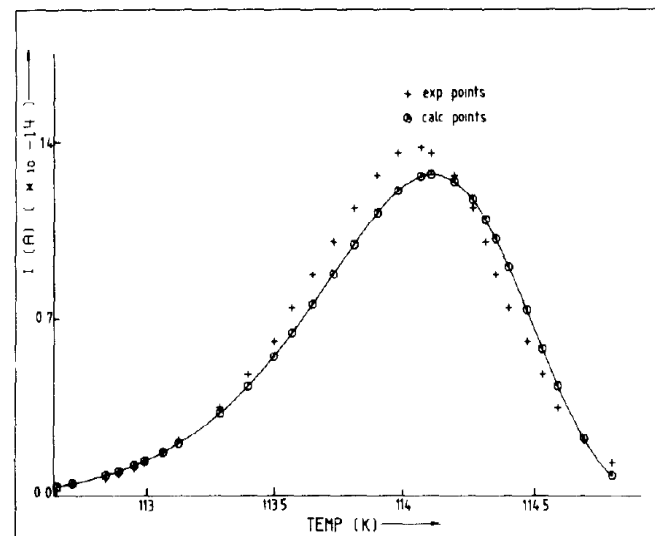
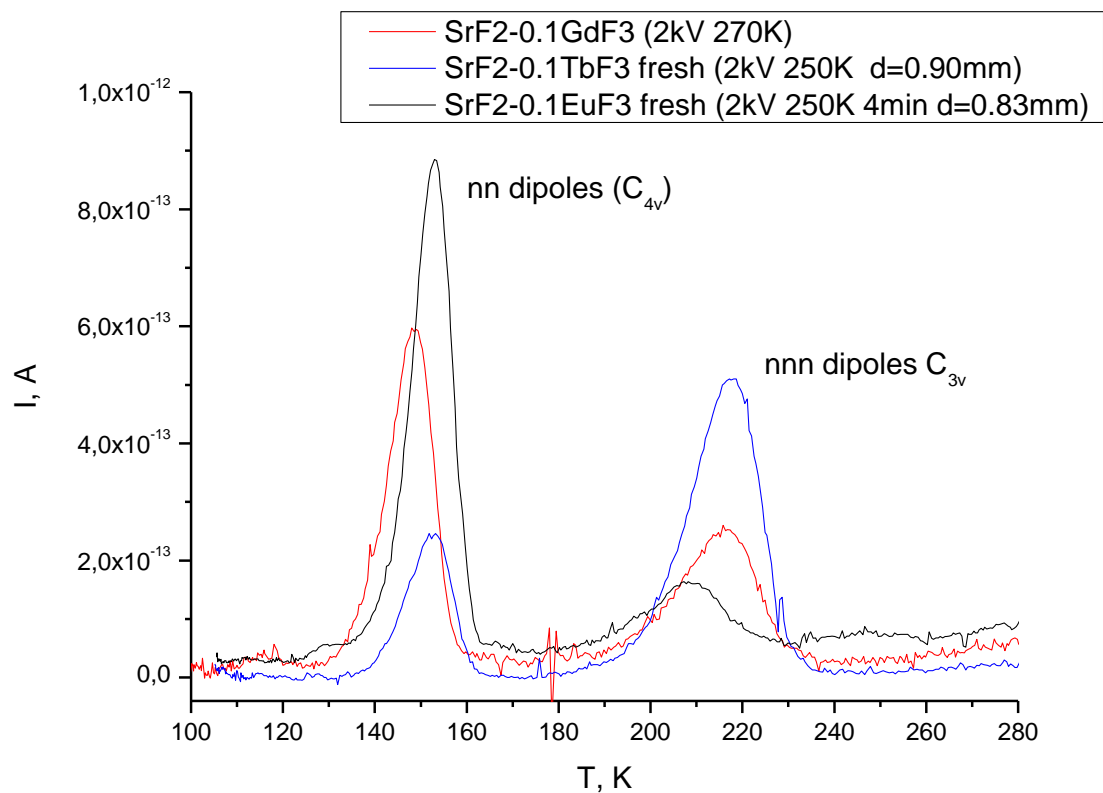


Fig 5(a) Experimental points and the best fit to a three-parameter TSDC formula [eqn 2], without energy distribution $E = 0.26$ eV, $\tau_0 = 6 \times 10^{-11}$ s

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 SrF₂ -Ln³⁺

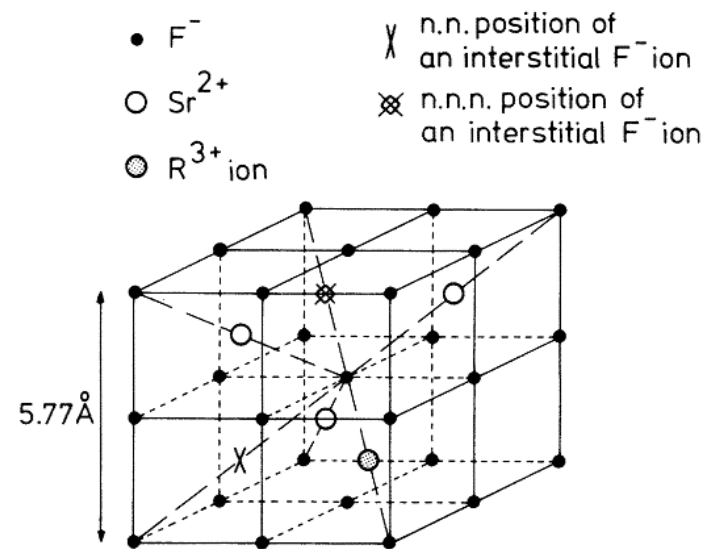


FIG. 6. Three-dimensional schematic representation of a SrF₂ crystal showing the structure of tetragonal and trigonal R³⁺-F_i⁻ complexes.