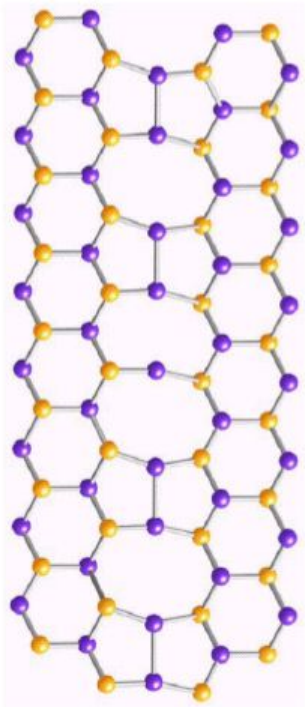


Физика реального кристалла

5. Электропроводность кристаллов.



Профессор Б.И.Островский

ostr@cea.ru

Электропроводность кристаллов

Закон Ома в дифференциальной форме. Установим несколько простых соотношений, вытекающих из закона Ома. Пусть к образцу длиной L , имеющему поперечное сечение S и изготовленному из материала с удельным сопротивлением ρ , приложено напряжение V . Через образец течет ток

$$I = \frac{V}{R} = \frac{VS}{\rho L}. \quad (14)$$

Учтем, что плотность тока $j = I/S$, поле в образце $E = V/L$, и введем величину проводимости $\sigma = 1/\rho$ ($[\sigma] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

Тогда формулу (14) можно переписать в виде:

$$j = \sigma E. \quad (15)$$

Формулу (15) иногда также называют законом Ома, поскольку она, в сущности, полностью эквивалентна обычной формуле закона Ома: $I = V/R$. Однако в отличие от обычной формулировки закона Ома, формула (15) устанавливает связь не между величинами, характеризующими весь образец в целом, — сопротивлением R , током I и напряжением V , а между величинами, определенными в каждой точке образца — плотностью тока j , проводимостью σ и напряженностью поля E . Поэтому формулу (15) называют еще и законом Ома в дифференциальной форме.

Проводимость полупроводников

Сравним теперь формулу (15) с хорошо известным выражением для плотности тока j в виде:

$$j = en_0\bar{v} = en_0\mu_n E. \quad (16)$$

В формуле (16) n_0 -концентрация свободных электронов в полупроводнике n -типа. Для дырочного полупроводника вместо n_0 войдет концентрация дырок p_0 , а вместо подвижности электронов μ_n — дырочная подвижность μ_p .

Из формул (15) и (16) следуют выражения для проводимости полупроводников n - и p -типа:

$$\text{а) } \sigma = en_0\mu_n, \quad \text{б) } \sigma = ep_0\mu_p. \quad (17)$$

В общем случае: $\sigma = sq\mu_p$

Диффузионный ток в полупроводниках

Представим себе, что в какой-то части полупроводника (для определенности — электронного) концентрация носителей больше, чем в соседних областях. Такая ситуация может возникнуть, например, если эта часть полупроводника нагрета или освещена. Благодаря диффузии, как мы знаем, возникнет поток электронов из области с более высокой в область с более низкой концентрацией. Но направленный поток заряженных носителей, по определению, представляет собою электрический ток! Плотность такого диффузионного тока мы можем легко определить, зная распределение носителей

$$j = -D \frac{dn}{dx} \quad j_D = eJ_D = -eD \frac{dn}{dx}. \quad (22)$$

Плотность диффузионного тока равняется плотности потока носителей, определяемой уравнением (19), умноженной на заряд электрона (или дырки).

При вычислении диффузионного тока следует помнить о знаке заряда носителей, поведение которых изучается. Если их заряд отрицателен (электроны), то хотя поток электронов будет направлен навстречу градиенту носителей, диффузионный ток электронов будет направлен в противоположную сторону, в сторону

возрастания концентрации

$$j_{eD} = |e|D_e \frac{dn}{dx}.$$

В этой формуле D_e — коэффициент диффузии электронов.

Для дырок (положительный заряд) диффузионный ток направлен в ту же сторону, что и поток дырок, — в сторону уменьшения концентрации:

$$j_{pD} = -|e|D_p \frac{dp}{dx},$$

*n-p переход,
обедненная зона*

D_p — коэффициент диффузии дырок.

Диффузионный ток — это самый настоящий ток, ничем не уступающий хорошо нам знакомому току, возникающему под действием электрического поля E и определяемому (для электронов) формулой (16). При прохождении диффузионного тока выделяется джоулево тепло. Так же как и ток, возникающий под действием электрического поля, диффузионный ток вызывает отклонение магнитной стрелки.

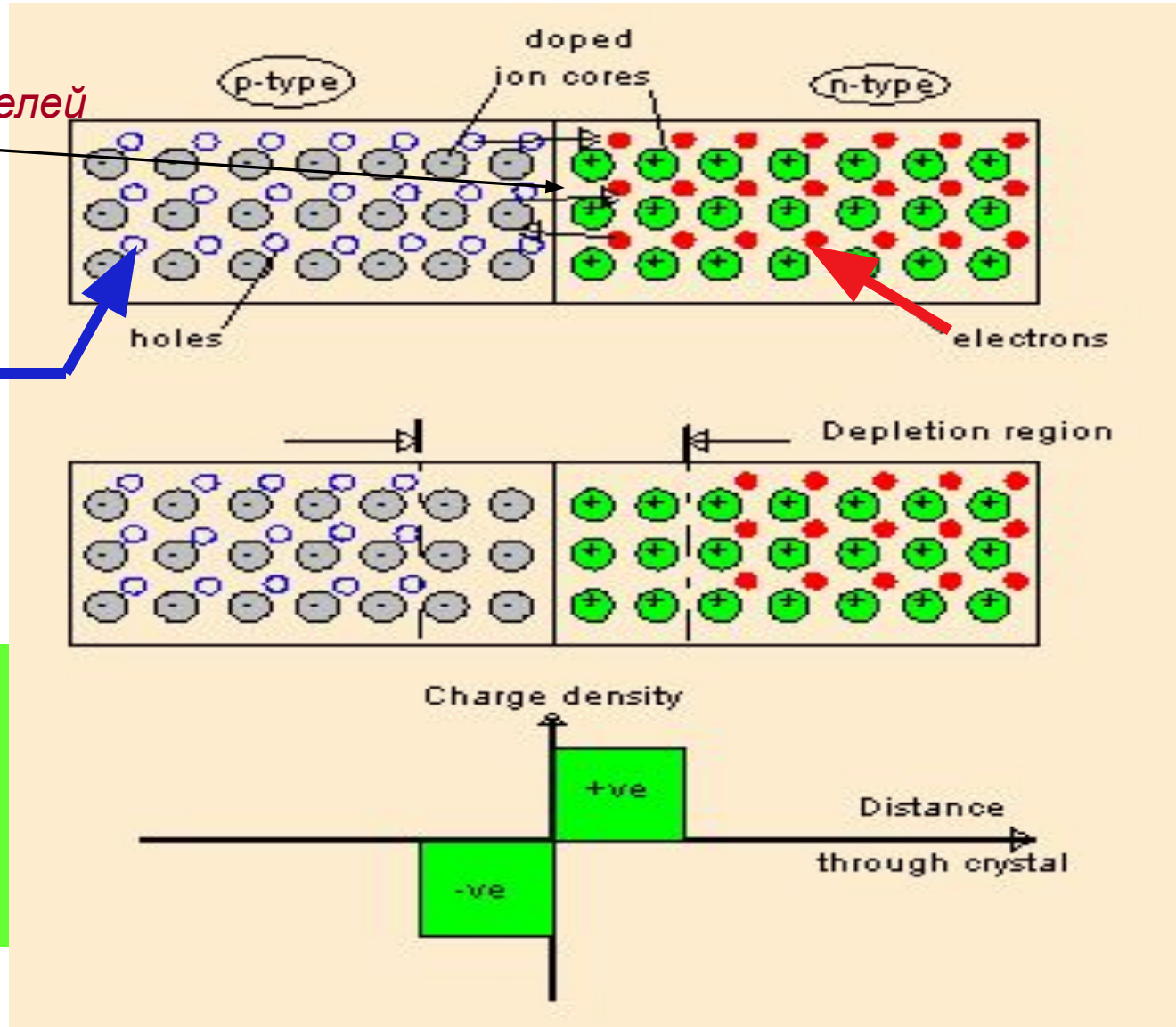
Диффузионный ток играет очень важную роль при работе многих полупроводниковых приборов, в частности, диодов и транзисторов.

What happens when p-type & n-type semiconductors are connected?

Holes and e's migrate across p/n junction.

Диффузия носителей заряда

holes



$\sim 10^4$ V/cm
electric field at
junction limits
size of depletion
region

Диффузия носителей заряда в полупроводниках

Концентрация неосновных носителей заряда возрастает на порядки

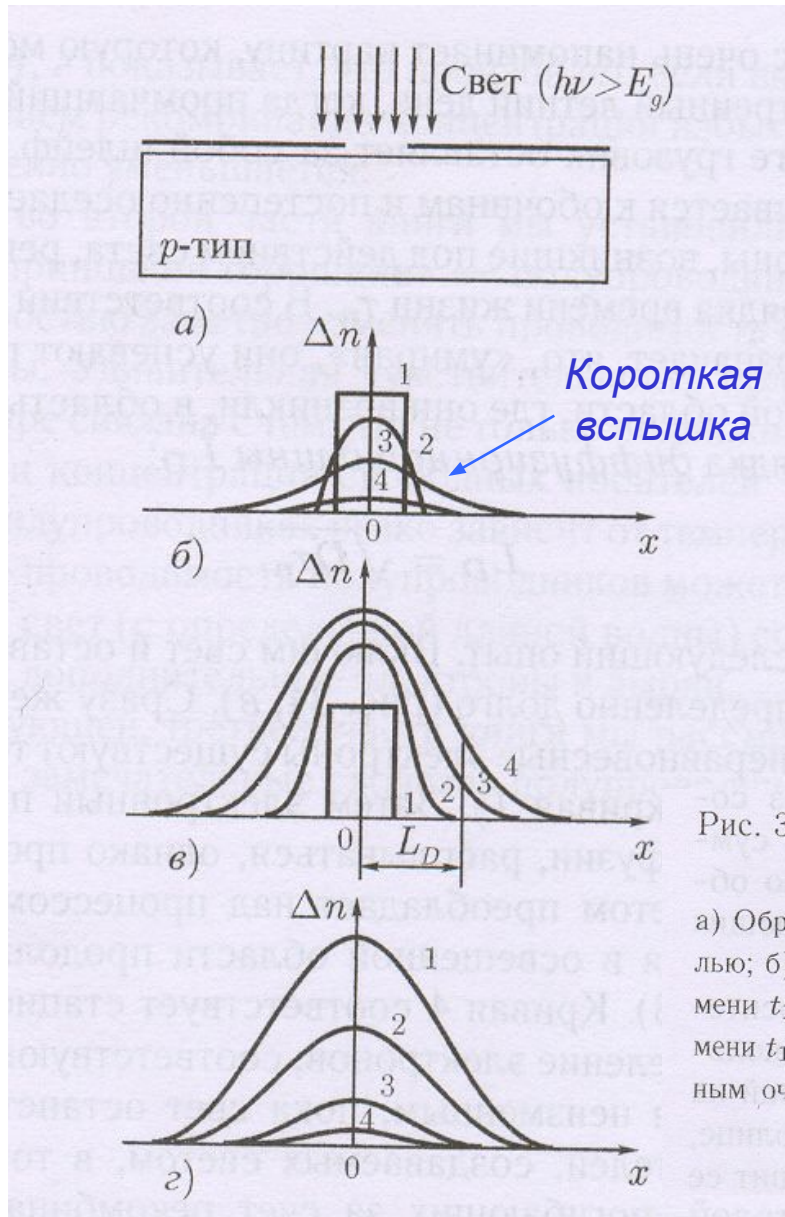


Рис. 34. Носители, возникшие в освещенной области полупроводника, распространяются в область тени благодаря диффузии

а) Образец p -типа закрыт металлической пластиной с прорезанной в ней щелью; б) распределение носителей при короткой вспышке света в моменты времени $t_1 - t_4$ ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$); в) распределение носителей в моменты времени $t_1 - t_4$ при включении света ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$). Свет остается включенным очень долго; г) распределение носителей при выключении света $t_1 - t_4$ ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)

Соотношение Эйнштейна для заряженных частиц (ионов)

$$\mu_p K_B T = D$$

$$\mu_p K_B T = qD$$

$$\mu_p = v / F = v / qE$$

v - дрейфовая скорость ионов; μ_p - подвижность
заряженных частиц, q - заряд, E - электрическое поле,
 C - концентрация заряженных частиц.

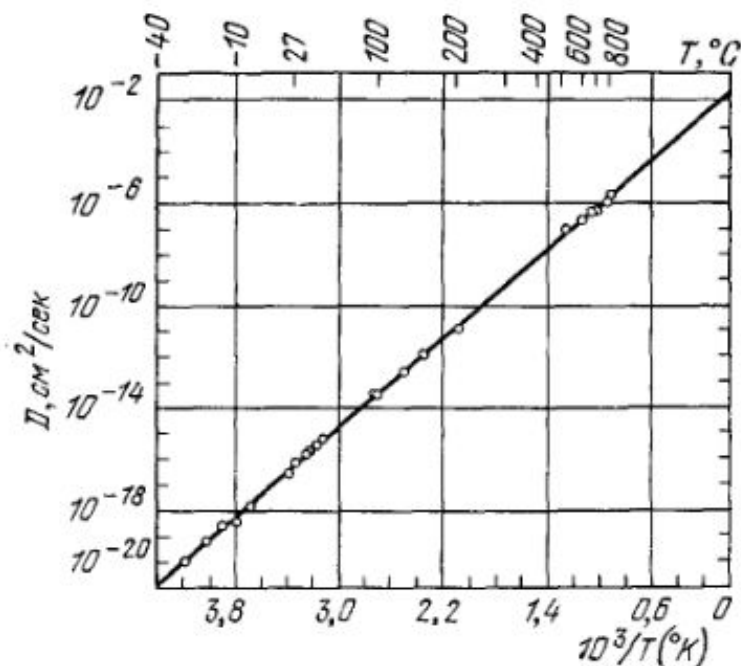
$$\sigma = cq\mu_p = cq^2 D / K_B T \quad - \text{проводимость}$$

Диффузия атомов примеси по межузлиям

Коэффициент диффузии зависит от температуры по закону

$$D = D_0 e^{-E/kT},$$

причем в данном случае E представляет собой **энергию активации процесса (энергия перескока)**.



Пример диффузии по межузлиям

Рис. 19.8. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в α -железе (по Уэрту). Логарифм D пропорционален $1/T$. Аналогичные данные по диффузии азота в α -железе приводятся в работе Лорда и Бешерса [6].

Вакансионный механизм диффузии (атомы замещения)

$$D = c_v D_v ;$$

$$D_v = z a^2 v_0 e^{-E_v/kT}$$

$$c_v = n/N = e^{-E_{\text{vac}}/kT} \quad \text{- концентрация вакансий}$$

$$D = v_0 z a^2 e^{-(E_{\text{vac}} + E_v)/kT}$$

$$E_D = E_{\text{vac}} + E_v$$

$$D = D_0 e^{-E_D/kT}$$

Проводимость заряженных частиц

Если атомы примеси заряжены, то, зная коэффициент диффузии и используя соотношение Эйнштейна $k_B T \mu = qD$, можно найти ионную подвижность μ и проводимость σ по следующим формулам:

$$\mu = (q v a^2 / k_B T) \exp(-E / k_B T),$$

$$\sigma = c q \mu = (c q^2 v a^2 / k_B T) \exp(-E / k_B T).$$

Здесь C — концентрация ионов примеси, имеющих заряд q .

Ценность последнего выражения определяется тем, что проводимость образца можно легко измерить

В температурной области, в которой число вакансий определяется числом двухвалентных металлических ионов, относительное количество вакансий не зависит от температуры. В этой области наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/k_B T$, дает нам E_+ — энергию активации, необходимую для того, чтобы вакансии положительных ионов преодолели потенциальный барьер (табл. 19.1). При комнатной температуре частота «перескоков» порядка 1 сек^{-1} (прыжок в секунду), а при 100°K — порядка $10^{-25} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, мы видим, что при низких температурах диффузия протекает крайне медленно.

Энергии активации E_+ , необходимые для перемещения положительных ионных вакансий, и энергии образования пар вакансий E_f

Кристалл	E_+ , эВ	E_f , эВ	Авторы работ
NaCl	0,86	2,02	Etzel, Maurer
LiF	0,65	2,68	Haven
LiCl	0,41	2,12	Haven
LiBr	0,31	1,80	Haven
LiI	0,38	1,34	Haven
KCl	0,89	2,1—2,4	Wagner, Kelting, Witt
AgCl *)	0,39 (0,10)	1,4 **)	Teltow
AgBr	0,25 (0,11)	1,1 **)	Compton

*) Значения в скобках для солей серебра относятся к междоузельным ионам серебра.

**) Для дефектов по Френкелю.

Ионная проводимость в кристаллах

Точечные дефекты и электропроводность ионных кристаллов

Электропроводность щелочно-галогенидных кристаллов и кристаллов галогенидов серебра обычно обусловлена движением ионов, а не электронов. Этот факт был установлен путем сравнения переноса заряда с переносом массы на основании измерения количества вещества, осаждающегося на электродах, находящихся в контакте с кристаллом. Проводимость, осуществляемая за счет движения ионов, называется *ионной проводимостью*.

В ионных кристаллах, как правило, электрический ток переносят катионы или анионы. Для определения типа проводимости кристаллы шлифуют, прижимают к электродам и пропускают электрический ток. Если ток переносят катионы, например Ag^+ в AgCl , то на катоде откладывается эквивалентно количество серебра. В кристаллах, где ток переносят анионы, например Cl^- в BaCl_2 , в области анода выделяется хлор.

Электропроводность галогенидов

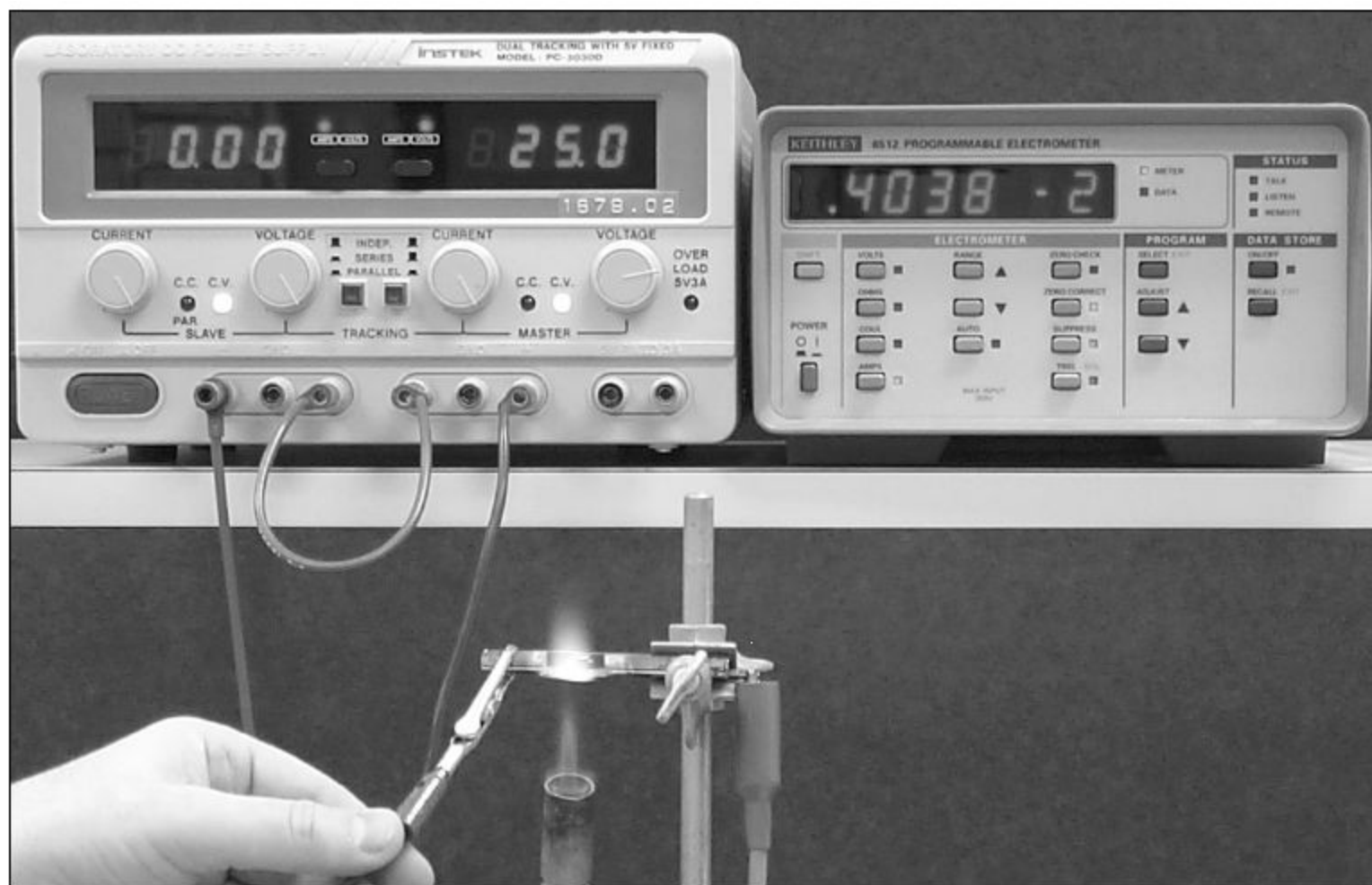
В ионных кристаллах обычно отсутствуют электроны проводимости, тем не менее такие кристаллы проводят электрический ток. Величина их удельного сопротивления обычно сильно зависит от температуры и чистоты образца; например, в щелочно-галогенидных кристаллах она меняется в пределах 10^2 — 10^8 Ом·см (заметим, что типичные значения электросопротивления металлов имеют порядок 10^{-6} Ом·см). Проводимость здесь не может быть следствием

теплового переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, как это имеет место в полупроводниках [см. (28.20)], поскольку ширина энергетической щели между зонами столь велика, что только немногие из 10^{23} электронов смогут ее преодолеть (если смогут вообще). Имеются прямые указания на то,

что заряд переносится не электронами, а самими ионами: при прохождении тока на электродах осаждаются атомы, соответствующие ионам кристалла, причем их число пропорционально полному заряду, перенесенному током.

Способность ионов переносить ток чрезвычайно возрастает при наличии вакансий. Чтобы переместить вакансию по кристаллу, требуется затратить гораздо меньшую работу, чем для того, чтобы заставить ион пробираться через плотноупакованную решетку идеального кристалла (фиг. 30.3).

Существуют многочисленные данные, свидетельствующие о том, что ионная проводимость зависит от движения вакансий. Проводимость экспоненциально растет с температурой как функция $1/T$, отражая температурную зависимость термодинамически равновесной концентрации вакансий (30.14)¹⁾. Кроме того, было установлено, что при низких температурах проводимость кристалла, состоящего из одновалентных ионов с добавкой двухвалентных примесей (например, Са в NaCl), пропорциональна концентрации двухвалентных примесей, хотя по-прежнему при прохождении тока на катоде осаждаются одновалентные атомы. Как показано на фиг. 30.4, примеси играют важную роль, поскольку в силу условия электронейтральности они обеспечивают возникновение вакансии (на месте иона Na^+), соответствующей каждому из ионов Ca^{++} , который в качестве примеси замещения внедряется в решетку, замещая ион Na^+ ²⁾. Поэтому, чем больше введено ионов Са, тем больше возникает вакансий в подрешетке Na^+ , а значит, растет и проводимость³⁾.



This soda glass rod when heated under a torch becomes electrically conducting. It passes 4 mA when the voltage is 50 V (2×25 V); a resistance of 12.5 k Ω ! Ordinary soda glass at room temperature is an insulator but can be quite conducting at sufficiently high temperatures.

Вакансионный механизм ионной проводимости галогенидов

Исследование ионной проводимости является важным инструментом изучения дефектов кристаллической решетки. Эксперименты на щелочно-галогидных кристаллах и кристаллах галогенидов серебра, содержащих известные добавки ионов двухвалентных металлов Cd, Ca, Sr, Ba, Mg, дают основание сделать вывод, что при не слишком высоких температурах ионная проводимость прямо пропорциональна концентрации двухвалентных примесей. Увеличение ионной проводимости в этом случае происходит не по причине высокой подвижности двухвалентных ионов примеси, так как на катоде осаждаются преимущественно одновалентные катионы исходного кристалла, а не двухвалентные добавки. Следовательно, *увеличение ионной проводимости обусловлено вакансиями, которые образуются при введении в кристалл ионов двухвалентных металлов и ускоряют процессы диффузии* (рис. 19.6, в). Отметим, что диффузия вакансий в одном направлении эквивалентна диффузии атомов в противоположном направлении.

Управляем концентрацией вакансий

Вакансии кристаллической решетки в управляемых концентрациях присутствуют в щелочно-галогидных кристаллах, содержащих двухвалентные примеси. При выращивании кристаллов KCl с заданным количеством CaCl_2 плотность изменяется так, как если бы в кристалле образовалось по одной катионной вакансии иона K^+ на каждый ион Ca^{2+} . Ион Ca^{2+} располагается в узле нормальной катионной подрешетки, а два иона Cl^- занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле KCl (рис. 19.4). В результате образуется одна катионная вакансия. Экспериментально показано (рис. 19.5), что добавление примеси CaCl_2 в кристалл KCl понижает его плотность. Если бы вакансии в кристалле не образовывались, то плотность кристалла должна была бы увеличиваться, так как ион Ca^{2+} тяжелее и меньше по размерам, чем ион K^+ .

Образование катионных вакансий в кристалле KCl

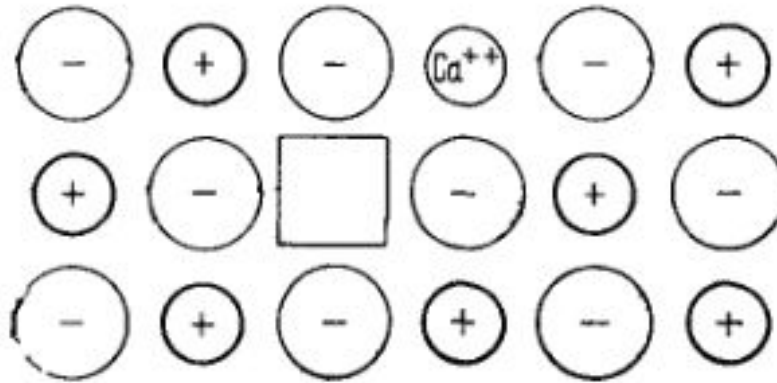
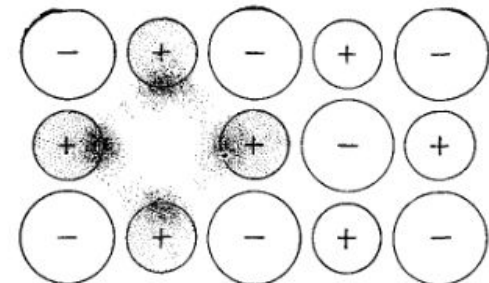


Рис. 19.4. Образование катионной вакансии в кристалле KCl при введении CaCl_2 . Электрическая нейтральность обеспечивается тем, что на каждую образующуюся вакансию приходится один из введенных ионов Ca^{2+} . Два иона хлора молекулы CaCl_2 занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле KCl.

F- центр -анионная вакансия, захватившая избыточный электрон

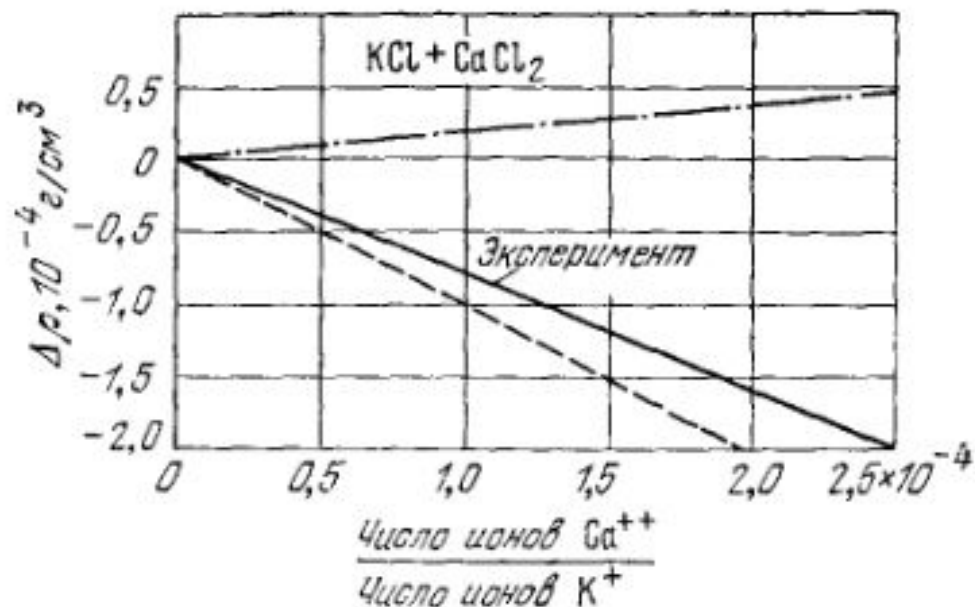
Катионная вакансия
+ позитрон?

Рис. 19.10. Схема модели F-центра. F-центр представляет собой образование, состоящее из анионной вакансии, захватившей избыточный электрон, который поставляется вакансии одним из ионов металла, главным образом из ближайшего окружения вакансии.



Изменение плотности кристалла KCl («разбухание» кристалла)

Рис. 19.5. Изменение плотности кристалла KCl в зависимости от числа добавленных ионов Ca^{2+} , введенных в виде CaCl_2 в точно известных количествах. Сплошная линия представляет экспериментальные данные. Нижняя (пунктирная) линия описывает ожидаемое изменение плотности в том случае, если бы каждый ион кальция вместе с вакансией занимал тот же объем, что и два иона калия. Верхняя (штрих-пунктирная) линия описывает изменение плотности в том гипотетическом случае, когда плотность смеси аддитивно складывалась бы из плотностей каждой из солей (KCl и CaCl_2).



Ионные суперпроводники

ИОННЫЕ СУПЕРПРОВОДНИКИ (твёрдые электролиты) — вещества, обладающие в твёрдом состоянии высокой ионной проводимостью σ , сравнимой с проводимостью жидких электролитов и расплавов солей ($10^{-1}—10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$). И. с. можно разделить на 2 типа. 1) *Ионные кристаллы*, способные находиться в зависимости от темп-ры в двух состояниях, из к-рых низкотемпературное характеризуется малой проводимостью (диэлектрик или полупроводник), а высокотемпературное — аномально высокой ионной проводимостью (суперионное состояние). Суперионное состояние обнаружено, напр., у Ag_2S , AgI , AgBr , CuBr , Cu_2S , CuCl , RbAg_4I_3 , в к-рых мигрирует металлич. катион (рис. 1).

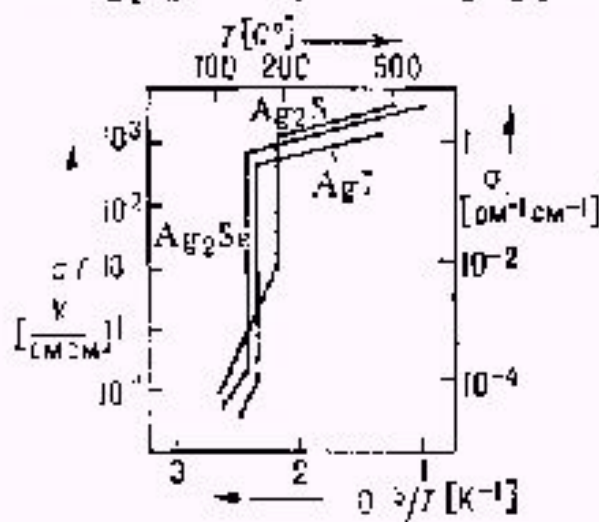


Рис. 1.

Соединения с большой концентрацией примесных ионов: окисные твёрдые растворы типа $\text{MO}_2 \cdot \text{M}'\text{O}$ и $\text{MO}_2 \cdot \text{M}'_2\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Zr}$, Hf , Ge ; $\text{M}' = \text{Ca}$, Sr , Ba ; $\text{M}' = \text{S}$, Y , лантаноиды (носители заряда ионы кислорода O^{2-}); глинозёмы, напр. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β -глинозём, мигрирует Na^+ по плоскостям, лежащим между блоками Al_2O_3) и др. И. с. иногда кван. также стёкла и ионообменные смолы, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных добавок.

ионообменные смолы, обладающие заметной ионной проводимостью благодаря наличию электроактивных добавок.

Определяющим свойством кристаллич. И. с. является полная или частичная разупорядоченность подрешётки атомов одного сорта в упорядоченной структуре остальных атомов. Наглядным образом И. с. является

жесткокристаллич. каркас (матрица), пронизанный «ионной жидкостью». Для И. с. характерна рыхлость структуры с большим числом свободных позиций для подвиж-

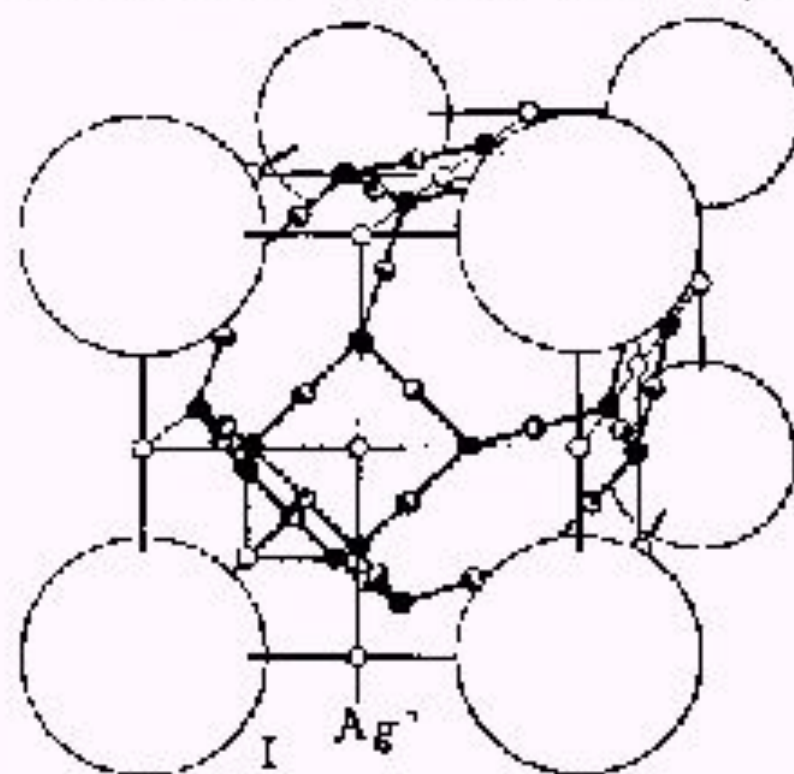


Рис. 2. Структура AgI в суперионной фазе (при $T > 147^\circ\text{C}$). В элементарной ячейке 3 иона проводимости Ag^+ статистически распределены по 42 вакантным позициям 3 типов.

ных ионов. Разреженные позиции в совокупности образуют одно-, двух- или трёхмерную сетку проводящих каналов (рис. 2). Подвижные ионы могут занимать несколько положений в элементарной ячейке и легко мигрировать между ними и, следовательно, во всей кристаллич. решётке матрицы. Движение ионов проводимости в кристалле является сложным и сочетает в себе колебания ионов в потенциальных ямах и диффузионные перескоки из одного положения равновесия в другое. При этом время осцилляций в потенциальной яме и время пролёта над барьером имеют одинаковый порядок. Кроме того, возбуждения системы подвижных ионов сильно связаны с колебаниями матрицы.

Механизмы переноса заряда И. с. многообразны. Проводимость может быть собственной или примесной, чисто ионной, ван-дерваальсовой или смешанной. Чаще всего она осуществляется ионами малого радиуса элементов первой группы периодич. системы (H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ и др.), а также катионами с большим зарядом (Ca^{2+} , Nd^{2+}), анионами (Fe^{2-} , O^{2-}), кластерными ионами (NH_4^+ , OH^-). Катионные проводники более распространены и важны ввиду больших значений σ при температурах $T \sim 300$ К.

С высокой ионной проводимостью И. с. связаны большие значения коэф. диффузии D подвижных ионов ($D \sim 10^{-5}$ см²/с) в сравнении с $D \sim 10^{-8}$ см²/с для обычных твёрдых тел вблизи температуры плавления. Проводимость и диффузия И. с. имеют термоактивационный характер:

$$\sigma = \sigma_0 / T \exp (-\varepsilon_a / kT); \quad D = D_0 \exp (-\varepsilon_D / kT).$$

Здесь $\varepsilon_a \sim \varepsilon_D \sim 0,1$ эВ — энергия активации, на порядок величины меньшая энергии образования дефектов в обычных ионных кристаллах. На рис. 3 приведены зависимости $\sigma(T)$ для И. с. в сравнении $\sigma(T)$ диэлектриков; видно резкое различие в величинах σ и ε_σ (наклон кривых). Ионная проводимость определяет электрич. свойства И. с. до частот порядка 10^{12} Гц. В области оптич. частот И. с. ведут себя как полупроводники или диэлектрики.

И. с. используются при создании источников тока (батарей, аккумуляторов, тонкопленочных элементов), конденсаторов (и о н и е т е р о н) с большой уд. ёмкостью, в выпрямляющих устройствах, реле времени, при конструировании разнообразных датчиков и т. д.