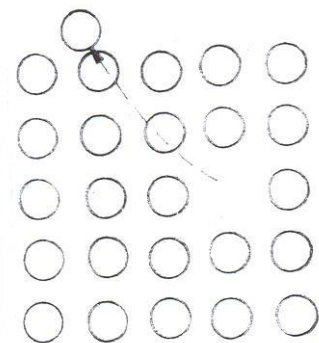


ЙОННА ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТ И МИГРАЦИОННА ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИЦИ И ДИЕЛЕКТРИЦИ

1. Дефекти по Шотки

Ваканциите в кристалната решетка, наречени дефекти по Шотки, са празни възли, т.е. липса на атоми, йони или молекули в кристалната решетка (КР).



Фигура 1. Възникване на дефекти по Шотки.

Механизмът на образуването им е отделянето на атоми, молекули или йони от повърхността на кристала. При това на повърхността на кристала се образуват ваканции (празни възли), които дифундират във вътрешността му чрез последователно заместване с атоми, молекули или йони от КР. Този процес се нарича разтваряне на празното пространство в кристала.

В атомните кристали дефектите по Шотки са единични (атоми или молекули), а в полярните (йонните) кристали – двойка ваканции (двойка йони).

➤ Единични ваканции

Броят на ваканциите може да се пресметне от общи термодинамични съображения. Образуването на x на брой дефекта по Шотки води до увеличаване на вътрешната енергия на кристала:

$$U = xE_1,$$

където E_1 е енергията за пренасянето на един атом или молекула от вътрешността на кристала на повърхността.

Броят на начините (или термодинамичната вероятност), по които могат да се създадат x дефекта по Шотки в КР, съставена от z на брой възли (атома или молекули) от един и същи вид, е:

$$p = \frac{z!}{(z-x)!x!}.$$

При образуване на дефекти, нараства ентропията на кристала по закона на Болцман:

$$S = k \ln p = k \ln \frac{z!}{(z-x)!x!}.$$

За изменението на свободната енергия на кристала записваме:

$$F \approx U - ST = U - kT \ln \frac{z!}{(z-x)!x!}.$$

Тъй като x и z са големи числа, затова прилагаме формулата на Стирлинг: $\ln x! = x \ln x - x$ и получаваме:

$$\begin{aligned} \ln \frac{z!}{(z-x)!x!} &= z \ln z - z - (z-x) \ln(z-x) + z-x - x \ln x + x \\ &= z \ln z - (z-x) \ln(z-x) - x \ln x \\ F &= xE_1 - kT [z \ln z - (z-x) \ln(z-x) - x \ln x]. \end{aligned}$$

Необратимият процес на образуване на дефекти се съпровожда с намаляване на свободната енергия, като при $T, V = \text{const}$: $\frac{\partial F}{\partial x} < 0$.

При достигане на равновесие, свободната енергия има минимална стойност, т.е

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{V, T = \text{const}} &= 0, \\ E_1 - kT \left[+ \ln(z-x) + \frac{z-x}{z-x} - \ln x - \frac{x}{x} \right] &= 0 \\ E_1 - kT \ln \frac{z-x}{x} = 0 &\Rightarrow \frac{E_1}{kT} = \ln \frac{z-x}{x} \\ x \ll z &\Rightarrow \frac{E_1}{kT} = \ln \frac{z}{x}, \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) = \frac{z}{x} \end{aligned}$$

Следователно:
$$x = ze^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (1)$$

където x е равновесната концентрация на единичните дефекти по Шотки при дадена температура.

➤ Двойка ваканции

В този случай се образуват едновременно катийонна и анионна ваканция в йонните кристали. Това запазва електроненутралитета в йонните кристали. Термодинамичната вероятност за образуване на двойка ваканции е:

$$p = \left[\frac{z!}{(z-x)!x!} \right]^2.$$

По аналогичен начин се получава равновесната концентрация на двойката ваканции при дадена температура:

$$x = ze^{-\frac{E_2}{2kT}}, \quad (2)$$

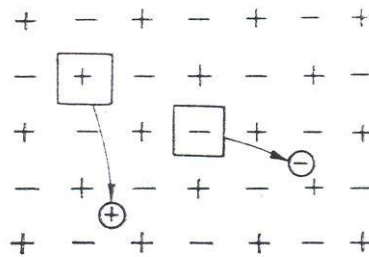
където E_2 е енергията, необходима за образуване на двойка ваканции.

Големината на енергията за образуване на дефект по Шотки е обикновено около 1 eV за 1 дефект. За кристал NaCl например, при $T = 20^\circ\text{C}$, енергията за образуване на двойка ваканции е $E_2 \sim 2,02\text{eV}$ и концентрацията на дефектите е $x \sim 10^6\text{cm}^{-3}$.

За някои кристали при температури, близки до температурата на топене, равновесната концентрация на дефектите по Шотки може да достигне до (1-2)% от броя на атомите в КР. Фактът, че броят на ваканциите в кристала нараства толкова силно около неговата точка на топене, дава основание да се предложи един най-прост модел на течностите, съгласно който тяхната структура може да се разглежда като тази на кристална решетка с голям брой ваканции.

2. Дефекти по Френкел

Дефектите по Френкел са двойка дефекти: ваканция (празни възли) и атом (йон) в междините (между възлите). Атомите или йоните в междините възникват за сметка на образуването на вакантни (свободни) места във възлите на КР и този механизъм се нарича вътрешно изпарение.



Фигура 2. Възникване на дефекти по Френкел.

Термодинамичната вероятност за образуване на дефекти по Френкел е:

$$P = \frac{z!}{(z-x)!x!} \cdot \frac{z'!}{(z'-x)!x!},$$

където z е броят заети места (възли), z' е броят на междинните, а x е броят на дефектите по Френкел.

Ако $x \ll z, z'$, аналогично на броя на двойката дефекти по Шотки, се пресмята броят на дефектите по Френкел и се получава:

$$x = \sqrt{zz'} \exp\left(-\frac{E_3}{2kT}\right), \quad (3)$$

където E_3 е енергията, необходима за преминаване на атом от неговото нормално място (възела на КР) в междината на КР.

Вижда се, че изразите за броя на двойката дефекти по Шотки - ур. 2 и за броя на дефектите по Френкел – ур. 3 са много подобни.

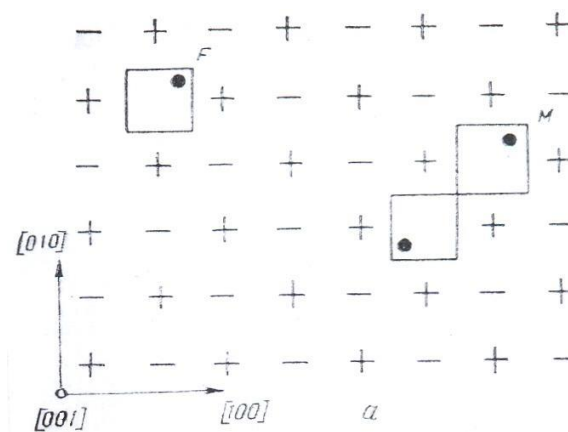
Трябва да се отбележи, че при образуването на дефекти по Шотки масата на кристала се запазва, а обемът му нараства и следователно плътността на кристала намалява. Експериментално е установено наличие на такива дефекти в алкалохалогенни кристали.

При образуването на дефекти по Френкел, внасянето на атоми в междините не изменя обема на кристала, но плътността му нараства. Експериментално е установено наличие на такива дефекти в сребърни халогениди.

При създаване на точковите дефекти в йонните кристали, трябва да се спазва условието за електрическа неутралност на кристала (чрез допълнително внасяне на положителни и отрицателни заряди).

3. Цветни центрове в йонните кристали

Оцветяването на някои йонни кристали се дължи на възникването в тях на определени точкови дефекти, които поглъщат светлината. Такива дефекти се наричат цветни центрове и се създават при нагряване на кристалите в пари на определени атоми, при облъчване (например с ренгенови или гама лъчи, неутрони, електрони), при вкарване на различни йони или др. въздействия.



Фигура 3. Цветни центрове в йонни кристали.

Цветните центрове в йонните кристали, показани на фиг.3, са:

- ✚ F – център: анионна ваканция (липсващ отрицателен йон във възела на КР) със свързан към нея електрон. Анионната ваканция се държи като положителен заряд, който привлича свободния електрон. Например в алкално – халогенни кристали, като NaCl, ако се вкара допълнително количество алкални атоми (Na), то те заемат мястото на Na йони и създават свободни електрони. В същото време, за да се запази електронеутралността на кристала се създават ваканции на халогенния Cl йон - анионни ваканции, които привличат свободните електрони.
- ✚ M – център: двойка съседни F-центъра в направление $[110]$.
- ✚ R – тройка: съседни F-центъра в направление $[111]$.

4. Йонна електропроводимост

Йонната електропроводимост основно се определя от наличието на дефекти по Шотки и по Френкел, вследствие на щафетното преместване (преместване на ваканцията от възел на възел) на заредени ваканции и на преместването на междувъзлови (свободни) йони съответно. Общата йонна електропроводимост, както и електронната, се определя от уравнението:

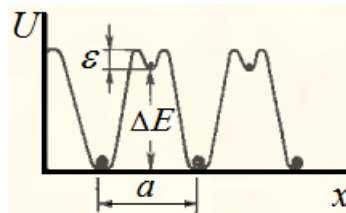
$$\sigma = \sum_i q_i x_i \mu_i, \quad (4)$$

където q_i е зарядът, x_i е концентрацията (броят), а μ_i е подвижността на i – тите носители на заряд – йони или ваканции.

Подвижността на дефекта – междувъзлов йон или ваканция, може да се запише така:

$$\mu = \frac{qa^2v_0}{6kT} \exp(-\varepsilon/kT), \quad (5)$$

където a е разстоянието между два съседни възела, ε е дълбочината на потенциалната яма, в която се намира дефектът и е равна на енергията, необходима за образуването на свободен йон или ваканция, v_0 е броят на опитите на дефекта да излезе от потенциалната яма ε за единица време. Трябва да се отбележи, че подвижността на дефектите нараства експоненциално при увеличаване на температурата на твърдото тяло.



Фигура 4. Потенциален релеф на линейна верига йони, с разстояние между възлите a и дълбочина на потенциалната яма за междувъзлията ε .

Потенциалният релеф за линейна верига е показан на фиг. 4. При преминаването на йона от възела в междувъзлиято енергията му нараства с ΔE и това е енергията за образуване на дефект по Френкел, означена в ур. 3 с E_3 . При освобождаване на йона от междувъзлиято му е необходима енергия ε . В този случай вероятността за освобождаване на йона за сметка на топлинната енергия kT се изразява чрез $p = \exp(-\varepsilon/kT)$. Аналогично може да се покаже потенциалният релеф при образуването на дефекти по Шотки.

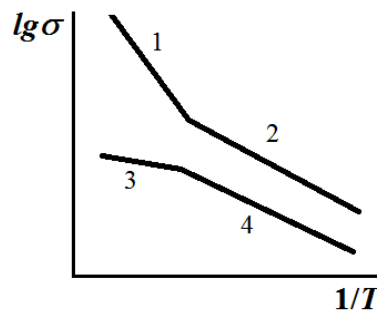
Нека електропроводимостта е обусловена само от наличието на един вид дефекти по Френкел ($i = 1$) със заряд q и с енергия за образуването им $\Delta E = E_3$. Тогава в ур. 4, заместваем с x_i с ур. 3, а μ_i - с ур. 3 и получаваме:

$$\sigma = \frac{q^2 a^2 v_0}{6kT} \sqrt{zz'} \exp\left(-\frac{\Delta E + 2\varepsilon}{2kT}\right). \quad (6)$$

Нека електропроводимостта е обусловена само от наличието на един вид дефекти по Шотки ($i = 1$) със заряд q и с енергия за образуването им $\Delta E = E_1$. Тогава в ур. 4, заместваме с x_i с ур. 1, а μ_i - с ур. 3 и получаваме:

$$\sigma = \frac{q^2 a^2 v_0}{6kT} z \exp\left(-\frac{\Delta E + \varepsilon}{kT}\right). \quad (7)$$

Въпреки, че множителят пред експоненциалната функция в уравненията 6 и 7 зависи от температурата, тази хиперболична зависимост е много по-слаба от експоненциалната. Следователно в много широк температурен интервал може да се счита, че коефициентите пред експонентите са постоянни величини.



Фигура 5. Температурни зависимости на специфичната йонна електропроводимост.

При построяването на експерименталната крива $\lg \sigma = f(1/T)$ - фиг. 5, се получават няколко прави линии, в различни температурни интервали, които се дължат на проводимостта на различни токови носители. При високите температури може да се наблюдава собствена йонна електропроводимост (участъци 1 и 3 на фиг. 5), в която участват йоните на КР. Освен това се наблюдава и електропроводимост, дължаща се на пренас на заряди от примесни йони (участъци 2 и 4 на фиг. 5). Тъй като потенциалните ями на йоните на КР имат по-голяма енергия в сравнение с тези за примесните йони, то собствена йонна електропроводимост се наблюдава при високите температури. Може да се наблюдава изкривяване на правите в обратна посока (участък 3 на фиг. 5), което се свързва с намаляване на потенциалната бариера при увеличаване на температурата. Трябва да се отбележе, че освен йонна проводимост, в кристалите се наблюдава и електронна проводимост. Частта на дела на различните йони, определящи различни съставящи в общата електропроводимост (ур. 4), се определя от числото на преноса. При условие, че електронната проводимост е пренебрежимо малка, то сумата на тези числа е единица.

При намирането на числата на преноса се взема в предвид, че при йонната електропроводимост се наблюдава пренос на маса m , която може да се определи от закона на Фарадей:

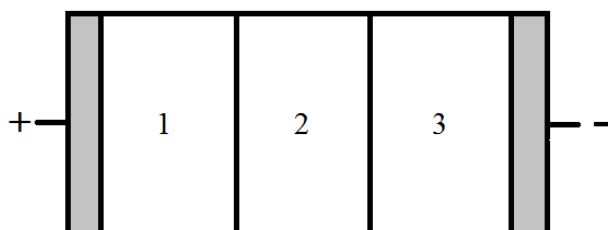
$$m = kIt,$$

където I е силата на постоянния електричен ток, протичащ през твърдото вещество, t е времето за протичане на тока, k е електричният еквивалент на веществото:

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{Z},$$

където A е атомното тегло на веществото; Z е валентността на веществото, а F е числото на Фарадей.

Числата на преноса се определят експериментално по различни начини и един от тях е методът на Тубанд. Към образец, съставен от три различни части -1, 2, 3 на дадено вещество, се прилага постоянен електричен ток I за време t , както е показано на фигура 6.



Фигура 6. Метод на Тубанд.

Ако носителите на заряд са положителни йони – катйони, то прианодният участък 1 на съставния образец ще намали масата си при протичането на тока, а прикатодният 3 – ще я увеличи. При анионна проводимост на веществото ще се наблюдава противоположна картина. Чрез измерване на масите на съставните части на образца преди и след опита, може да се определи изменението на масите им вследствие на протичане на електролизата. Ако има едновременно свободни катйони и аниони в един образец се прилагат допълнителни измервания със спомагателни съставни образци.

В таблица 1 са дадени числата на пренос за катйоните ν_+ и анионите ν_- и съответните температурни интервали за някои диелектрици.

Таблица 1. Числата на пренос за различни диелектрици.

Вещество	Температура, °C	ν_+	ν_-
AgCl	200 - 350	1,00	0,00
AgBr	200 - 300	1,00	0,00
BaCl ₂	400 - 700	0,00	1,00
BaBr ₂	350 - 450	0,00	1,00
BaF ₂	350 - 450	0,00	1,00
PbCl ₂	200 - 425	0,00	1,00
PbBr ₂	200 - 365	0,00	1,00
NaF	500	1,00	0,00
	550	0,996	0,004
	600	0,916	0,084
	625	0,861	0,139
NaCl	425	1,00	0,00
	510	0,981	0,019
	600	0,946	0,056
	625	0,929	0,071
KCl	435	0,956	0,04
	500	0,941	0,059
	550	0,917	0,083
	600	0,880	0,116

5. Йонно-релаксационна поляризация

Релаксацията е процес на постепенно изменение на дадена физична величина във времето до достигане на равновесната (установената) ѝ стойност, която остава практически постоянна с времето.

Йонно-релаксационната поляризация (или топлинно-йонна) на диелектричните вещества представлява преимуществено прехвърляне на катйони по направление на приложеното външно електрично поле и анийони в обратна посока на едно междуатомно разстояние. Следователно две съседни сечения прекарани през потенциалните ями, намиращи се на разстояние a образуват своеобразен квазидипол с електричин момент, насочен против външното поле. В резултат на това се създава вътрешно електрично поле V_p , насочено обратно на приложеното външно поле V . Процесът на поляризация започва с включването на външното поле и продължава определено време, определено от стойността на величината τ , наречена време на релаксация:

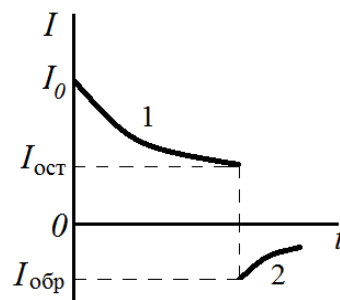
$$\tau = \frac{1}{2\nu_0} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT}\right), \quad (8)$$

където ν_0 е броят на опитите на йоните да излезат от потенциалната яма ΔE_0 за единица време.

При $t \gg \tau$ се достига установената стойност на поляризация. Преходният процес се характеризира с изменението на тока във веригата – диелектрик с постоянно съпротивление R , източник на постоянно напрежение V :

$$I = \frac{V - V_p}{R}. \quad (9)$$

На фигура 7 е изобразена зависимостта $I = f(t)$ при постоянно външно напрежение – крива 1 и при изключено външно напрежение – крива 2.



Фигура 7. Зависимост на тока при йонно-релаксационната поляризация и деполяризация.

На фигурата е означено с I_0 е началният ток при включване на външното напрежение, а с $I_{ост}$ - остатъчният или установен ток. Ако при достигане на тока $I_{ост}$ се изключи източникът на напрежение и диелектриктът се включи накъсо през неголямо съпротивление, то ще се наблюдава обратен спад на тока на разреждане. Максималната стойност на обратния ток означаваме с $I_{обр}$.

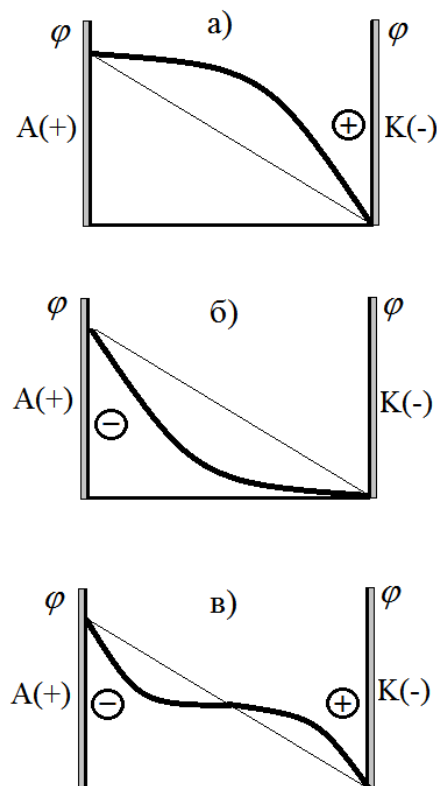
При йонно-релаксационната поляризация ефектът на поляризация и деполяризация се определя от възникването и изчезването на вътрешно електрично поле V_p , което се нарича ЕДН на поляризация. Съответно токът на поляризация се определя от ур. 9, а на деполяризация – от същото уравнение при $V = 0$.

6. Миграционно-йонна поляризация

При тази поляризация се наблюдава миграция (дрейф) на йони на макроразстояния. При прилагане на външно поле с интензитет E , в процеса на поляризация се наблюдава миграция на катйони (положителни йони) от анода към катода, т.е. преместване на разстояние много по-голямо от междуатомното разстояние. В резултат на това прианодната област ще обеднява със свободни катйони, а прикатодната област ще се обогати със свободни катйони. Аналогично може да се разгледа движението на анионите, при което се създава прикатоден слой от положителния обменен заряд на анионите. Времето на релаксация на миграционната поляризация, при което йоните мигрират на разстояние d е:

$$\tau_d = \frac{d}{\mu E} \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT}\right). \quad (10)$$

При миграционно-йонната поляризация се образува бариерен слой, който е обеднен на йони – приелектроден слой от обменни заряди. Потенциалът на тези слоеве може да се измери с електрометър или електростатичен волтметър. При наличие на обменен заряд, изменението на потенциала не е линейно.



Фигура 8. Изменение на потенциала при миграционно- йонната поляризация.

На фигура 8 са показани няколко случая на изменение на потенциала при миграционно-йонната поляризация:

а) Показано е изменението на потенциала при наличие на положителен обемен заряд при катода (-), където потенциалът се изменя рязко, докато при анода (+) кривата е почти хоризонтална, т.е. потенциалът много слабо се променя. Следователно почти цялото напрежение в този случай пада на прикатодния обеднен слой.

б) Показано е изменението на потенциала при наличие на отрицателен обемен заряд при анода (+), където потенциалът се изменя рязко, докато при катода (-) кривата е почти хоризонтална, т.е. потенциалът много слабо се променя. Следователно почти цялото напрежение в този случай пада на прианодния обеднен слой.

в) Показано е изменението на потенциала при наличие на обеднени обемни заряди и при двата електрода, което силно се отличава от линейното.

Следователно еднородният образец вследствие на миграционната поляризация става слоисто-нееднороден, т.к. се образуват слоеве от различен обемен заряд.

При миграционната поляризация големината на тока намалява както за сметка на възникналото ЕДН на поляризация V_p , така и вследствие на образуването на обеднени слоеве, в които е намалена концентрацията на свободните носители на заряд.

Кривата на спадане на тока в началото на процеса на поляризация при включване на външното напрежение, обикновено е сума от няколко експоненти с различно време на релаксация, а в края на процеса може да се опише с една експонента от вида:

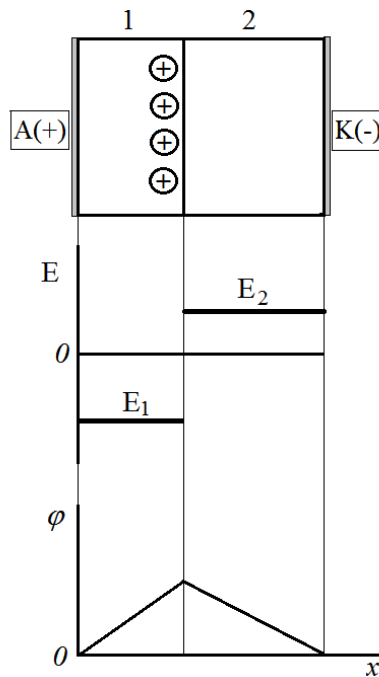
$$I = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

В началото на процеса на поляризация има набор от релаксатори – йони, диполи, микронеоднородности. В края на процеса обедненият слой става главен дефект – макрорелаксатор, който подтиска влиянието на всички микрорелаксатори и определя най-бавната релаксация. Времето на релаксация на бариерния слой-релаксатор може да се определи от ур. 10, като се предполага, че процесът се определя от термоактивацията на носителите на заряд на границата на обеднения слой и тяхната миграция през този слой. Този процес ще се характеризира с най-голямо време на релаксация.

7. Междуслойна поляризация

Междуслойната поляризация на Максвел и Вагнер се състои в натрупване на заряд на границата между два диелектрични слоя с различна електропроводимост при протичане на ток в посока, перпендикулярна на границата. Такава поляризация води до изменение на интензитета на електричното поле в слоевете. Междуслойната поляризация е релаксационна и времето на релаксация се определя от параметрите на слоевете – електропроводимост, диелектрична проникваемост, дебелина. Пълният ток в процеса на междуслойната поляризация се състои от тока на проводимост и тока на отместване.

Разпределението на интензитета на електричното поле E и на потенциала φ в образеца, който е свързан с източник на външно напрежение, след достигане на установените стойности и изключване на напрежението, изглеждат така, както е показано на фиг. 9.



Фигура 9. Изменение на потенциала при йонно-релаксационна поляризация.

Образецът се състои от два диелектрика – 1 и 2, с различни електропроводимост, диелектрична проникваемост и дебелина съответно:

$$\sigma_1 > \sigma_2, \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2, \quad d_1 < d_2.$$

Положителният потенциал се подава към диелектрика 1, а отрицателният – на 2, при което на границата на раздела на двата диелектрика се натрупва положителен заряд. След изключване на напрежението действат противоположно насочени електрично поле E_1 в диелектрик 1 и електрично поле E_2 във диелектрик 2. Изменението на потенциала φ в слоевете е показано на фигура 9. След време $t \gg \tau$, като времето се отчита от момента на изключване на източника на напрежение, полето изчезва и потенциалът става нула.

Така, Максвел – Вагнеровата поляризация води до натрупване на заряди на границата на раздела на двата слоя, вследствие на протичане на токове на проводимост в двуслойния образец, водещи до преразпределение на електричните полета и потенциала в слоевете. Процесът завършва при $t \gg \tau$, когато остава само остатъчният ток. Кривата на спадане на тока може да се апроксимира с няколко експоненти, което говори за наличие на набор от релаксатори.

В неоднородните диелектрици и полупроводници, имащи включвания с различна проводимост е възможно натрупване на заряди на границата на включванията. В частност това се получава при вкарване на високопроводящи включвания, вкарани в слабо проводящи материали. Това води до възникване на насрещно поле, създадено от натрупаните заряди. Този процес се осъществява много бавно и затова тази поляризация е с голямо време на релаксация. Съответно и деполяризацията протича много бавно.