

# Исследование электрических свойств кристаллических материалов

Электрический ток в кристалле обусловлен движением всех видов заряженных частиц:

$$j = -\sigma \frac{d\varphi}{dx} \quad \text{где } \sigma - \text{общая электропроводность,}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} \quad \text{градиент электрического потенциала.}$$

Плотность электрического тока, обусловленного движением частиц с зарядом  $Z_i e$ , можно выразить через абсолютную подвижность частицы  $B_i$

т.е. скорость дрейфа на единицу действующей силы. Тогда можно записать выражение для связи удельной проводимости и подвижности:

$$\sigma_i = B_i C_i (Z_i e)^2$$

где  $C_i$  – долевая концентрация подвижных частиц,  $\sigma_i$  имеет размерность  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  ( $\text{См}/\text{см}$ ).

Общая электропроводность твердого соединения равна сумме электронной и ионной проводимостей:  $\sigma = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = t_{\text{ион}} \sigma + t_{\text{эл}} \sigma$  где  $t_i$  – число переноса  $i$ -того носителя

Электронная проводимость равна сумме вкладов электронной и дырочной составляющих:

$$\sigma_{\text{эл}} = neU_e + peU_h$$

где  $n(p)$  и  $U_e(U_p)$  – концентрации и дрейфовые (электрохимические) подвижности электронов и дырок, соответственно. Дрейфовая подвижность – это скорость движения заряженной частицы при градиенте электрического потенциала, равном единице.

Электропроводность при постоянном токе, теплопроводность, эффекты Зеебека и Холла являются некоторыми общими электротранспортными свойствами твердых тел, которые характеризуют природу носителей заряда. По электрическим свойствам твердые материалы подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики, в которых носители заряда движутся в зонных состояниях; имеются другие полупроводники и диэлектрики, где носители заряда локализованы и их движение включает диффузионный процесс

Зависимость электропроводности от температуры определяется температурной зависимостью подвижности и концентрации дефектов. В большинстве случаев зависимость удовлетворительно описывается *уравнением Аррениуса*:

$$\sigma_i = \sigma^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

где  $\sigma^0$  - некоторая постоянная величина, а  $E_a$  - эффективная (кажущаяся, экспериментальная) энергия активации. Предэкспоненциальный множитель  $\sigma^0$  также зависит от температуры, но эта зависимость степенная:

$$\sigma^0 \sim T^{-1} \quad (\text{ионная проводимость и поляронная электронная}),$$

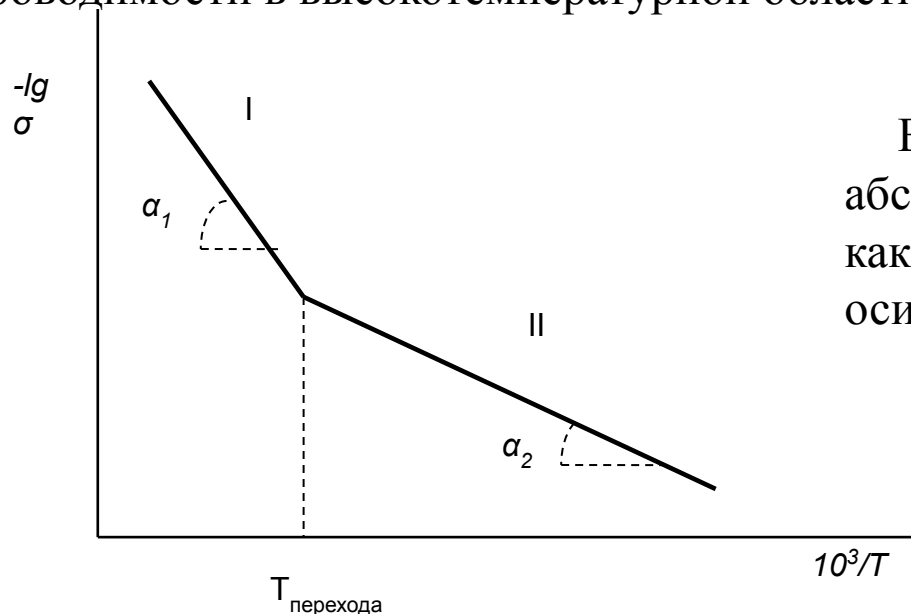
$$\sigma^0 \sim T^{\pm 3/2} \quad (\text{электронная проводимость по зонному механизму}).$$

Так как в общем случае степенная зависимость гораздо более слабая, чем экспоненциальная, то величину  $\sigma^0$  можно считать постоянной.

Величина энергии активации проводимости  $E_a$  является комбинацией энергий активации процессов образования носителей, и их движения. Для случая *собственной проводимости* она равна сумме энергий активации процессов образования и переноса (миграции) дефектов  $E_a = E_f + E_m$ . Для контролируемой наличием примеси (*примесной*) электропроводности энергия активации определяется, главным образом, энергией процесса миграции  $E_a = E_m$ . Так как энергетические затраты на движение дефектов всегда меньше, чем на их образование, то  $E_a^{cob} > E_a^{прим}$ . Если механизм процесса активации неясен, экспериментально измеренную величину  $E_a$  называют температурным коэффициентом проводимости.

$$\lg \sigma_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

В общем случае зависимость представляет собой ломаную линию с перегибом при температуре перехода от одного типа проводимости к другому. Например, на рис. 1 приведен общий вид температурной зависимости электропроводности ионного кристалла, имеющий переход от собственной проводимости в высокотемпературной области к примесной.



Если по оси ординат отложить  $\lg \sigma$ , а по оси абсцисс —  $10^3/T$ , то  $E$  (эВ) можно рассчитать как  $E_a = 0.2 \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона прямой к оси абсцисс.

Измерение проводимости можно проводить на *постоянном* и *переменном токе*. **Трудности** осуществления измерений на *постоянном токе* связаны с проблемой нахождения электродного материала, совместимого с твердым электролитом и не приводящего к поляризации на границе электрод-электролит.

В идеале проводимость следует измерять именно на постоянном токе, чтобы иметь уверенность в том, что полученная величина характеризует именно миграцию ионов на большие расстояния, а не диэлектрические потери, возникающие при колебаниях ионов внутри координационных полиэдров.

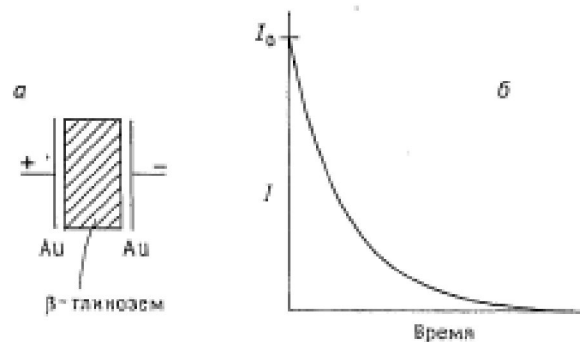


Рис. 13.20. Поляризация блокирующих электродов при измерениях на постоянном токе. а — схема ячейки; б — изменение тока по времени.

Проблема поляризации границ может быть решена путем использования обратимых электродов, т.е. электродов, которые одновременно обладают как электронной проводимостью, так и проводимостью по тем ионам, которые подвижны в твердом электролите. Жидкий натрий – обратимый электрод для β-глинозема

Если, например, к кристаллу β-глинозема прижать два золотых электрода и приложить к ним небольшое напряжение, то ионы натрия будут мигрировать преимущественно к катоду и, не разряжаясь, скапливаться у границы электрод – электролит. При этом, у анодной границы β-глинозем/золото образуется слой, обедненный ионами натрия. Эта ячейка ведет себя как конденсатор: при коротком замыкании в первое мгновение наблюдается импульс тока, а затем экспоненциальное уменьшение тока во времени.

Тем не менее, электропроводность измеряют на постоянном или переменном токе. Способ измерения выбирают, основываясь на данных предварительного исследования чисел переноса. Если проводимость преимущественно *электронная* ( $\Sigma t_{\text{ион}} \leq 0.05$ ), то поляризационные эффекты незначительны и проводимость, измеренная на постоянном и переменном токе имеет одно значение.

Однако и в этом случае, при измерение проводимости в широком интервале  $P_{\text{O}_2}$ , следует учитывать возможную зависимость числа переноса ионов от давления кислорода:

$$\Sigma t_{\text{ион}} \sim P_{\text{O}_2} \text{ (смешанная проводимость n- типа)}$$

$$\Sigma t_{\text{ион}} \sim 1/P_{\text{O}_2} \text{ (смешанная проводимость p- типа)}$$

Альтернативой метода измерения проводимости на постоянном токе являются измерения на переменном токе, выполненные в широком диапазоне частот. На основании этих измерений в удачном случае получают, кроме проводимости на постоянном токе, информацию об электродной емкости, емкостях и сопротивлениях межкристаллических границ, а также о вкладе электронной проводимости.

По оформлению измерительной ячейки различают 2<sup>х</sup>, 3<sup>х</sup>, 4- электродные методы измерения проводимости.

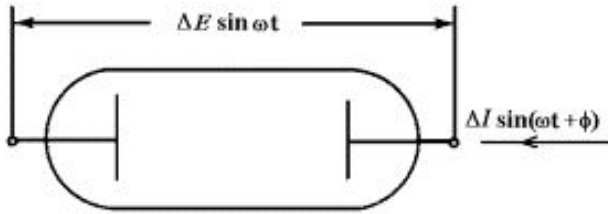


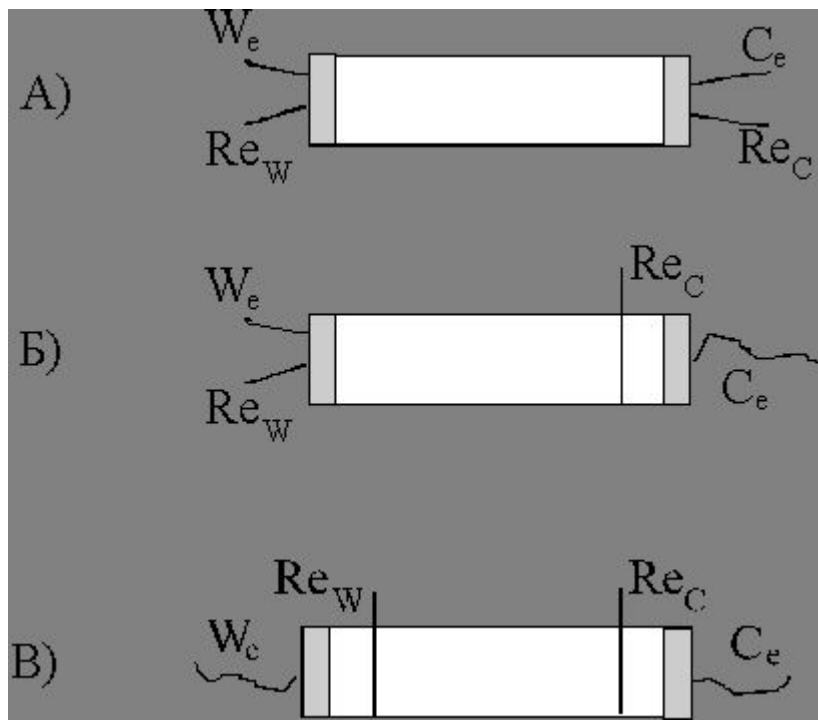
Схема двухконтактной электрохимической ячейки.

Здесь  $\Delta E$  – напряжение (разность потенциалов), приложенное к электрохимической ячейке,  $\Delta I$  – ток, протекающий через ячейку.

Двухконтактный метод применяют при измерениях на высокоомных образцах  $R \geq 10^2$  Ом. Измеряемое сопротивление включает  $R = R_{\text{обр}} + R_{\text{пр}} + R_{\text{к}}$  сопротивление образца, токоподводов и контактов. Если  $R_{\text{обр}} \gg R_{\text{пр}} + R_{\text{к}}$ , то измеряемое сопротивление соответствует сопротивлению образца. Часто  $R_{\text{пр}}$  можно пренебречь (не превышает нескольких Ом), то  $R = R_{\text{обр}} + R_{\text{к}}$ .

Величина  $R_{\text{обр}}$  зависит от геометрии образца (удельное сопротивление, длина и площадь поперечного сечения проводника), поэтому  $R = \rho * l/s + R_{\text{к}}$ . Если теперь измерить сопротивление образцов различной длины, то на графике  $R-l$  контактное сопротивление равно отрезку, отсекаемому на оси  $R$  при  $l=0$ , а из наклона зависимости можно найти  $\rho$ .

Основные неудобства удастся избежать при использовании различных вариантов четырехконтактного метода. Этот метод является единственным для высокопроводящих материалов.



А) два электрода, четыре зонда. Рабочий электрод ( $W_e$ ), противоэлектрод ( $C_e$ ) и оба электрода сравнения ( $Re_w$  и  $Re_c$ ) расположены на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами. Это позволяет с высокой точностью определить удельную электропроводность исследуемого вещества. При такой схеме в общий импеданс ячейки вносят вклад процессы на двух границах раздела электрод/электролит.

Б) трехзондовый метод. Рабочий электрод ( $W_e$ ) и рабочий электрод сравнения ( $Re_w$ ) расположены на одной из торцевых поверхностей образца, противоэлектрод ( $C_e$ ) – на другой торцевой поверхности, а противоэлектрод сравнения ( $Re_c$ ) помещен на некотором расстоянии от нее (достаточном большом, чтобы в этой геометрической области не сказывались процессы, происходящие на соответствующей границе электрод/электролит. В этом случае общий импеданс ячейки включает импеданс электролита и импеданс только одной границы раздела электрод/электролит.

Варианты использования четырехзондовой измерительной ячейки.

В) четырехзондовый метод. Такая схема расположения электродов позволяет выделить только частотную зависимость процессов, происходящих в электролите, и исключить процессы на границах электрод/электролит. Однако точность определения удельной электропроводности электролита при этом уменьшается.

Во всех вариантах использования четырехзондовой ячейки из общего импеданса ячейки исключается импеданс токоподводов, что повышает точность полученных данных.

При измерениях 2<sup>x</sup> и 4- электродными методами предполагается, что проводимость осуществляется только через *объем образца*, на самом деле это не так. Часть тока течет *по поверхности образца*, а часть через *окружающую образец газовую фазу*. Оба эффекта значимы для материалов с низкой проводимостью. *Поверхностная проводимость* может доминировать при относительно низких температурах, поскольку частота колебаний атомов на поверхности выше, а потенциальные барьеры для миграции ниже, чем в объеме кристалла, а также из-за того, что примеси, содержащиеся в образце или в газовой фазе, концентрируются на поверхности.

Причиной появления *проводимости через газовую фазу* является термоионная или термоэлектронная эмиссия. Этот вид проводимости возникает при высоких температурах (выше 1100С). Для уменьшения влияния поверхностной проводимости измерения следует проводить на монокристаллических образцах или спеченных поликристаллических с плотностью близкой к теоретической. Кроме того, влияние обоих эффектов можно уменьшить, варьируя геометрию образцов.

Упрощенно, можно представить, что проводимость поликристалла:

$$\sigma_0 = \sigma_v + \sigma_b$$

$\sigma_v$  – объемная составляющая проводимости

$\sigma_b$  – проводимость границ зерен

Различие величин  $\sigma_v$  и  $\sigma_b$  связано с повышенной концентрацией дефектов и примесей в приповерхностных слоях кристалла. Для плохопроводящих образцов  $\sigma_b \gg \sigma_v$ , поэтому проводимость в значительной степени определяется границами зерен. При этом керамические образцы проводят лучше, чем монокристаллы.



Для дифференциации общей электропроводности используют понятие числа переноса

$t_i$ , которое определяется как доля общего количества электричества, переносимого определенным сортом частиц:

$$t_i = \frac{Q}{Q_i}$$

где  $Q$  – общее количество электричества,  $Q_i$  – количество электричества, переносимое носителями сорта  $i$ . Сумма чисел переноса всех частиц равна единице  $\sum_i t_i = 1$

В зависимости от величины  $t_i$

кристаллы можно разделить на: ионные проводники  $\sum t_{\text{ион}} \approx 1$

электронные проводники  $\sum t_{\text{эл}} \approx 1$

смешанные проводники  $0 < \sum t_{\text{ион}} (\sum t_{\text{эл}}) < 1$

Определение чисел переноса проводят как методами, позволяющими определить суммарные числа переноса ионных и электронных дефектов (метод ЭДС, поляризационный метод), так и измеряя парциальные числа переноса (метод Тубандта, определение  $t_i$ , из данных самодиффузии, частично поляризационный метод).