

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, σ_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:

$$\sigma_{\text{эл}} = n e U_e + p e U_h$$

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

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

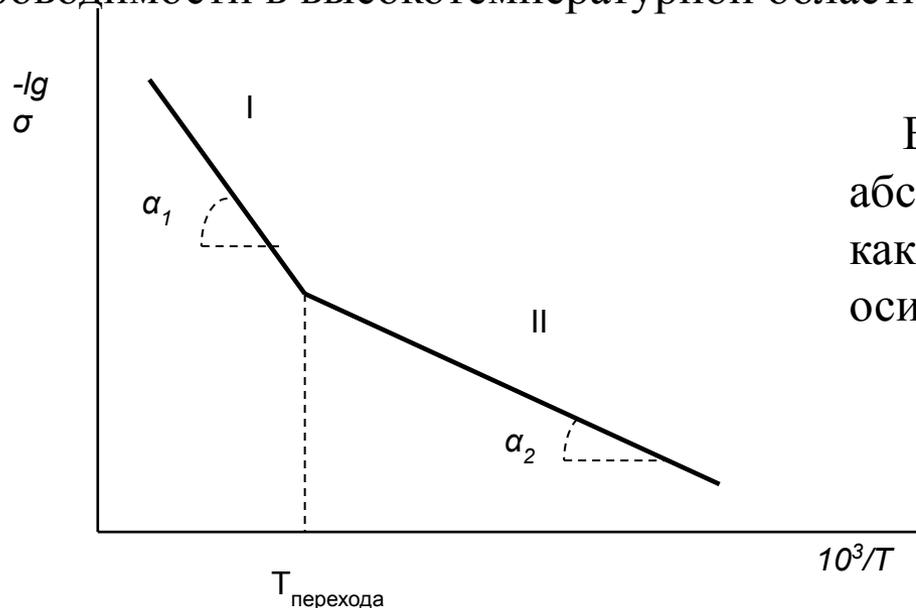
$$\sigma^0 \sim T^{\pm 3/2} \quad (\text{электронная проводимость по зонному механизму}).$$

Так как в общем случае степенная зависимость гораздо более слабая, чем экспоненциальная, то величину σ^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 α — 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.

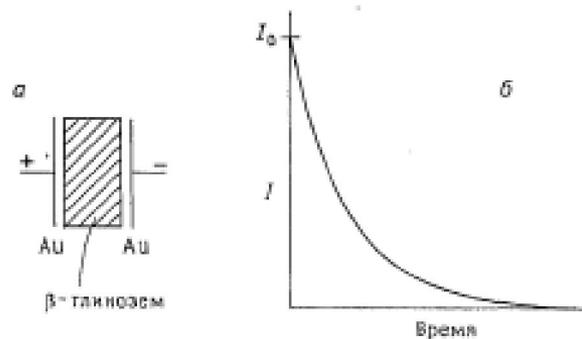


Рис. 13.20. Поляризация блокирующих электродов при измерениях на постоянном токе. а — схема ячейки; б — изменение тока во времени.

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 несущественны и проводимость, измеренная на постоянном и переменном токе имеет одно значение.

Однако и в этом случае, при измерение проводимости в широком интервале P_{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^х, 3^х, 4- электродные методы измерения проводимости.

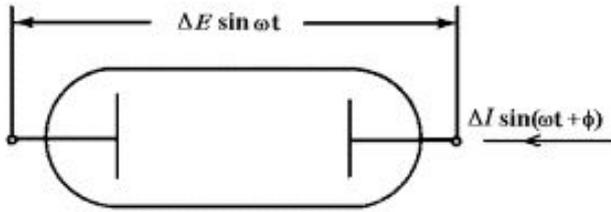


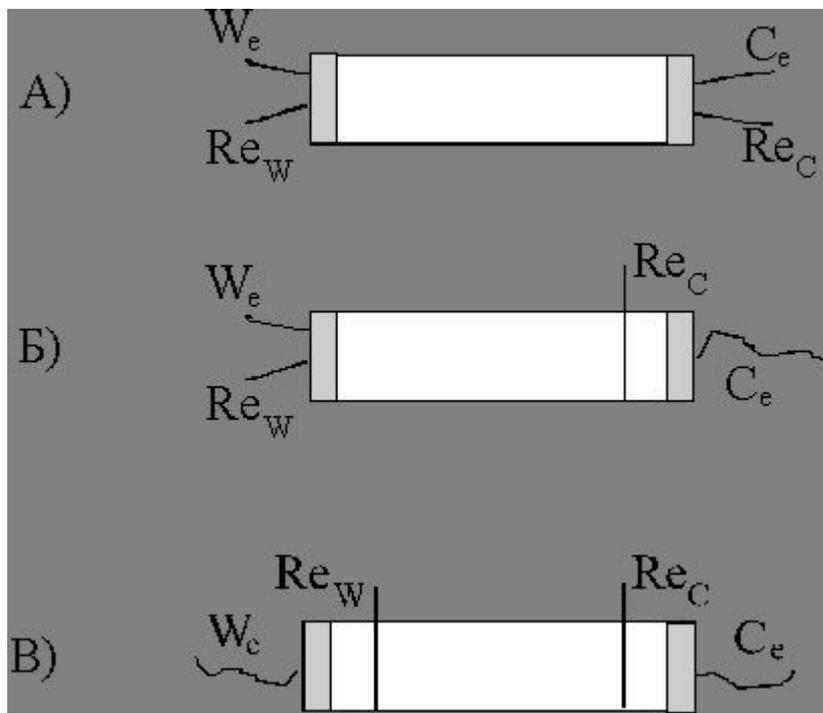
Схема двухконтактной электрохимической ячейки.

Здесь ΔE – напряжение (разность потенциалов), приложенное к электрохимической ячейке, ΔI – 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 ρ .

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



Варианты использования четырехзондовой измерительной ячейки.

В) четырехзондовой 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.

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.

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

При измерениях 2^x 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:

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

σ_v – объемная составляющая проводимости

σ_b – проводимость границ зерен

Различие величин σ_v и σ_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).