

Рис. 8.9. Зависимость подвижности носителей заряда от температуры в примесном полупроводнике

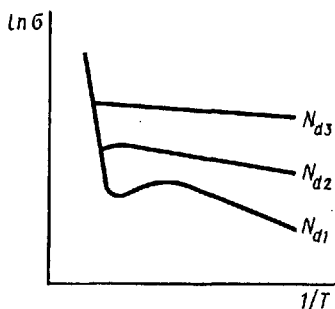


Рис. 8.10. Зависимость удельной электропроводности невырожденного примесного полупроводника от температуры ($N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$)

Наблюдаемые явления связаны с образованием при больших концентрациях примеси *примесных зон*. Когда N_d велика, волновые функции электронов, связанных с примесными атомами, перекрываются. Это приводит к расщеплению примесных уровней в зону. С увеличением концентрации примеси эта зона все более расширяется и в конце концов сливается с зоной проводимости. Таким образом, исчезает энергия ионизации примеси.

В полупроводниках с высоким содержанием примеси в области низких температур проявляется специфический механизм проводимости, получивший название *проводимости по примесной зоне*. Предположим, что мы имеем донорный полупроводник с такой концентрацией доноров, при которой образовалась примесная зона. В любом реальном полупроводнике всегда имеется и некоторая концентрация акцепторов. Поэтому часть электронов с донорных уровней перейдет на акцепторные. Электроны, локализованные на донорных уровнях, получают, таким образом, возможность «перескочить» на свободные донорные уровни. Приложение внешнего электрического поля приводит к тому, что прыжки приобретают направленный характер. Если температуру полупроводника повышать, то постепенно будет доминировать обычная проводимость в зоне проводимости.

8.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В предыдущей главе было отмечено, что к диэлектрикам относятся твердые тела, у которых ширина запрещенной зоны превышает 2—3 эВ. Ясно, что при комнатной и более низкой температуре заброс электронов из валентной зоны в зону проводимости практически отсутствует, т. е. концентрация свобод-

ных носителей в диэлектрике исключительно мала. Поэтому при указанных условиях, в отличие от узкозонных полупроводников, собственная проводимость здесь ничтожна.

В то же время при наличии в диэлектрике примесных атомов свободные носители заряда могут появиться за счет термической активации примесных уровней. Вследствие этого при нормальных и низких температурах проводимость в диэлектриках имеет примесный характер. Так же как и в полупроводниках, носителями заряда здесь могут быть электроны и дырки. Если примесь имеет донорный характер, то основными носителями заряда являются электроны, а неосновными — дырки. Такой диэлектрик (по аналогии с полупроводником) называют *электронным*, или *диэлектриком n-типа*. Если же примесь акцепторная, то основными носителями будут дырки. В этом случае диэлектрик называют *дырочным*, или *p-типа*.

При приложении к диэлектрику электрического поля свободные носители начинают ускоряться и, таким образом, возникает электропроводность. В соответствии с природой носителей заряда (электроны или дырки) рассмотренный механизм электропроводности называют в общем случае *электронным*. Очевидно, что вследствие низкой концентрации электронов (дырок) электропроводность диэлектриков незначительна. Для различных веществ она колеблется от 10^{-10} до 10^{-22} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Необходимо отметить, что механизм генерации может быть не только тепловым. Электроны проводимости в диэлектрике могут появиться за счет облучения светом соответствующей длины волны, быстрыми частицами, вследствие приложения сильных полей.

Если электронная проводимость диэлектрика имеет собственный характер, что возможно при повышенных температурах, то, так же как и в случае полупроводников,

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p. \quad (8.65)$$

Здесь, как и ранее, n и p — концентрации электронов и дырок, а μ_n и μ_p — подвижность этих носителей. В случае примесной проводимости вклад в проводимость дает только один сорт носителей.

Температурная зависимость электронной проводимости диэлектриков достаточно хорошо описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (8.66)$$

Экспоненциальная зависимость $\sigma(T)$ является следствием того, что концентрация носителей изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$n = 2 (2 \pi m^* h^{-2} k_B T)^{3/2} \exp \left(- \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (8.67)$$

(здесь ΔE — ширина запрещенной зоны), а подвижность ме-

няется более медленно. Если доминирует рассеяние носителей на акустических колебаниях решетки, то, так же как и в полупроводниках,

$$\mu = a T^{-3/2}. \quad (8.68)$$

Однако в отличие от полупроводников во многих диэлектриках подвижность электронов и дырок чрезвычайно мала: в сотни и даже в тысячи раз ниже, чем в полупроводниках. Столь низкие значения подвижности связаны с тем, что электроны находятся в этих веществах в связанном состоянии, образуя квазичастицы — *поляроны*.

Таким образом, кроме электронного механизма проводимости в диэлектриках может существовать также и другой механизм переноса заряда, получивший название *поляронного*.

Поляронная проводимость возникает в том случае, когда электроны или дырки сильно связаны с кристаллической решеткой. При низкой концентрации свободных носителей заряда в диэлектрике может существовать электрическое поле, приводящее к смещению связанных зарядов (поляризации). В ряде случаев электроны проводимости поляризуют своим полем окружающую их область диэлектрика и локализуются в ней. Эта область искаженной решетки вместе с находящимся в ней электроном (или дыркой), вызвавшим искажение, и получила название *полярона*. Под действием электрического поля электрон перемещается вместе с поляризованной областью, т. е. имеет место движение *полярона*. Поляронная проводимость характерна для ионных кристаллов, где кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, образующими кристаллическую структуру, особенно велико. Поскольку в этом случае электроны проводимости оказываются в связанном состоянии, их эффективная масса в тысячи раз превышает значения m^* , характерные для металлов и полупроводников. Соответственно подвижность носителей в диэлектриках в тысячи раз меньше подвижности в металлах и полупроводниках.

В зависимости от силы электрон-фононного взаимодействия могут образоваться *поляроны большого радиуса* (ПБР) или *поляроны малого радиуса* (ПМР). Если область искажения вокруг электрона значительно больше параметра элементарной ячейки a , то говорят о *поляроне большого радиуса*. ПБР образуется в том случае, когда электрон-фононное взаимодействие слабое. Искажения решетки при этом невелики, и условия перемещения электронов (дырок) не очень сильно отличаются от условий движения свободных носителей. Однако при движении электрона вместе с ним движется и вся искаженная область. Это приводит к значительному — в десятки раз — уменьшению подвижности. Подвижность ПБР определяется выражением

$$\mu_{\text{ПБР}} = \frac{e\gamma}{2m^*\omega_0} \left(\exp \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} - 1 \right), \quad (8.69)$$

где γ — некоторая постоянная, называемая константой связи; m^* — эффективная масса полярона; ω_0 — частота оптических фононов. Видно, что подвижность с ростом температуры уменьшается по экспоненциальному закону, а не степенному, как в случае электронов проводимости.

При сильном электрон-фононном взаимодействии область искажений может быть соизмерима с параметром a . Этот случай соответствует образованию *полярона малого радиуса*. Из-за сильного взаимодействия электрона с решеткой ПМР оказывается очень стабильным. За счет тепловых флуктуаций ПМР перемещается в кристалле «прыжками», из одного положения в другое. Если к диэлектрику приложено электрическое поле, то прыжки ПМР становятся направленными, т. е. возникает *прыжковая проводимость*. Подвижность ПМР чрезвычайно мала. Ее зависимость от температуры описывается выражением

$$\mu_{\text{ПМР}} = \frac{e a^2 \omega_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (8.70)$$

где e — заряд электрона; a — постоянная решетки; ω_0 — частота оптических фононов; ΔE — энергия активации «прыжка».

Если к диэлектрику приложены слабые электрические поля (в области выполнения закона Ома), то они не могут изменить ни концентрации, ни подвижности носителей заряда. Значения величин n и μ , таким образом, остаются весьма низкими, и вклад электронной проводимости незначителен. В сильных электрических полях ситуация резко меняется. Энергии электрического поля может быть достаточно для освобождения полем электронов (или дырок) из связанного состояния. Вследствие этого возрастает подвижность носителей заряда. Кроме того, из-за ударной ионизации резко увеличивается и концентрация освобожденных электронов в зоне проводимости (или дырок в валентной зоне). Все это приводит к росту электронной проводимости.

В некоторых диэлектриках доминирующей является *ионная проводимость*, при которой ток переносится положительными (катионы) или отрицательными (анионы) ионами. При этом в постоянном электрическом поле осуществляется не только перенос заряда, но и перенос вещества. Анионы движутся к аноду, катионы — к катоду. Поскольку концентрация носителей заряда в объеме диэлектрика в этом случае постепенно уменьшается, значение ионного тока зависит от времени.

В твердых диэлектриках ионный ток переносится слабосвязанными ионами. Предположим, что концентрация таких ионов равна n_0 . Перемещение иона из одного положения равновесия в другое может произойти только тогда, когда будут преодолены силы, связывающие его с соседними частицами. Другими словами, ион должен преодолеть энергетический барьер E_0 . Ве-

роятность такого перехода при тепловом хаотическом движении

пропорциональна фактору Больцмана: $\exp\left(-\frac{E_0}{\kappa_B T}\right)$.

Если к диэлектрику приложить электрическое поле, то появится некоторое количество ионов, преодолевающих барьеры преимущественно в направлении поля. Они и обуславливают ионную проводимость. Расчеты показывают, что в этом случае

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \delta^2 \nu}{6 \kappa_B T} \exp\left(-\frac{E_0}{\kappa_B T}\right), \quad (8.71)$$

где δ — расстояние, на которое перескакивает ион.

Часто при низких температурах ионная проводимость диэлектрика обусловлена примесями, а при высоких связана с перемещением основных ионов вещества. Зависимость $\sigma(T)$ в этом случае описывается выражением вида

$$\sigma = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{\kappa_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{\kappa_B T}\right). \quad (8.72)$$

В последние годы пристальное внимание исследователей привлечено к особому классу твердых тел, обладающих высокой ионной проводимостью (до $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Такие вещества получили название *суперионных проводников*. Их проводимость по порядку величины близка к проводимости расплавов и концентрированных растворов электролитов. Поэтому суперионные проводники называют также *твердыми электролитами*. Одним из наиболее изученных твердых электролитов является Ag_4RbI_5 .

Аномально высокая ионная проводимость появляется при некоторой температуре $T_{\text{кр}}$, характерной для каждого вещества. Такое увеличение проводимости обусловлено, в конечном счете, скачкообразным разупорядочением («плавлением») подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Другая подрешетка, т. е. объемная структура, образованная другим сортом (или сортами) ионов, сохраняет при этом «жесткость» и обеспечивает тем самым механическую прочность кристалла как целого.

Таким образом, суперионные кристаллы могут находиться в двух качественно различных фазах. При $T < T_{\text{кр}}$ они ведут себя аналогично обычным ионным кристаллам (*диэлектрическая фаза*), а при $T > T_{\text{кр}}$ переходят в особое состояние — суперионное (*электролитическая фаза*).

Одной из областей применения твердых электролитов является использование их в батареях, предназначенных для работы в космических условиях.