

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

кафедра физики колебаний

Шумы проводимости ионных кристаллов

Дипломная работа

студента 6 курса
Пыркина Сергея Викторовича

Допущен к защите «26» декабря 2008 г
Зав. кафедрой физики колебаний
профессор Логгинов А.С.

Научный руководитель
кандидат физ. -мат. наук
доцент Степанов А.В.

2008

Содержание

Введение.....	3
Шум 1/f в проводниках	
1) Флуктуации сопротивления. Формула Хоухе	5
2) Основные модели, связывающие 1/f шум с дефектами кристаллической решетки	7
3) Экспериментальные результаты, температурная зависимость шума.....	13
Проводимость ионных кристаллов	
1) Ионные кристаллы, основные свойства. Дефекты по Френкелю и Шоттки.....	15
2) Ионный кристалл во внешнем электрическом поле. Температурная и частотная зависимость проводимости	17
3) Низкочастотный шум ионных кристаллов	21
Экспериментальная установка.....	23
Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	28
Выводы.....	36
Литература.....	37

Введение

Дипломная работа посвящается изучению низкочастотных шумов ионных кристаллов.

На сегодняшний день природа широкого класса флуктуаций еще не совсем ясна. Речь идет о так называемом фликкер шуме или $1/f$. Его уникальность заключается в том, что шумы такого типа присутствуют в широчайшем классе физических, биологических, социальных и других систем, начиная от флуктуаций потока автомашин на автостраде и заканчивая неравномерностью частоты вращения Земли. Также очень интересным свойством этого шума можно назвать отсутствие насыщения спектральной плотности на низких частотах. В ряде систем шум $1/f$ прослежен вплоть до частот порядка 10^{-6} Гц.

Наиболее удобным объектом для исследования шума $1/f$ являются электрические системы, и в них он хорошо изучен. В частности, шум проводимости в металлических пленках, проводниках обычно связывают с флуктуациями дефектов кристаллической решетки, которые вызывают флуктуацию исследуемого образца. Однако флуктуационные явления, связанных с дефектами (например, рождение и уничтожение дефектов, их диффузия) проявляются в обычных проводниках лишь косвенным образом. Изучение флуктуаций электрической проводимости ионных кристаллов может дать возможность прямого наблюдения флуктуационного движения дефектов. До настоящего времени таких экспериментов не проводилось.

Само по себе явление электрической проводимости в ионных кристаллах уже имеет нетривиальный характер. Так, например, еще из школьного курса известны хорошие диэлектрические свойства данного материала. Но ситуация меняется при нагревании такого образца – он начинает проводить электрический ток, причем ток образца имеет ионный характер (осуществляется перенос заряда катионами и анионами соответственно по направлению действия приложенному к проводнику электрического поля и против него). Представить себе подобное явление в идеальной кристаллической

решетке очень трудно – в этом случае перенос ионов может осуществляться лишь путем обмена местами соседних анионов и катионов, но вероятность возникновения такого события ничтожно мала (порядка одного “перескока” за 10^{30} лет). Поэтому, уже из логических соображений следует, что ток может существовать только в неидеальном ионном кристалле за счет возникновения и дрейфа дефектов кристаллической решетки.

Следует подчеркнуть, что в отличие от многих проводников (металлы, полупроводники), в которых дефекты являются лишь фактором модулирующим электронную (дырочную) проводимость, в ионных кристаллах дефекты сами являются носителями тока. Это позволяет, измеряя электрическую проводимость исследуемого образца, непосредственно следить о состоянии его кристаллической решетки. В частности флуктуации проводимости образца должны быть напрямую связаны с подвижностью и концентрацией дефектов. Этим и обусловлен выбор данной темы.

Основной целью работы является создание установки для измерения шума проводимости ионных кристаллов и проведение экспериментальных исследований.

Шум 1/f в проводниках.

Флуктуации сопротивления. Формула Хоухе

Флуктуационные явления сопутствуют любым процессам, происходящим в физических системах. Наше внимание будет сконцентрировано на шумах в электропроводящих системах.

Рассмотрим проводник, подключенный к идеальному нешумящему источнику питания с постоянным напряжением u_0 . Ток, протекающий в цепи, содержит постоянную и флуктуационную составляющие:

$$I(t) = \bar{i} + i(t) + i_{изб}(t) \quad (1)$$

Флуктуации тока обусловлены равновесным тепловым шумом $i(t)$ и избыточным шумом $I_{изб}(t)$, величина которого пропорциональна среднему току \bar{i} , проходящему через образец.

Спектральная плотность теплового шума описывается формулой Найквиста:

$$S_i(f) = \frac{4kT}{R} \quad (2)$$

Спектральная плотность флуктуаций тока, обусловленных избыточным шумом, может иметь различный характер, но в подавляющем большинстве случаев в области низких частот экспериментальная зависимость имеет вид:

$$S(f) \propto \frac{1}{f^\gamma}, \gamma \approx 1 \quad (3)$$

Это явление носит название шума 1/f или фликкер-шума. Такая зависимость спектральной плотности шума от частоты характерна для широкого класса электрических и неэлектрических систем.

Для описания 1/f флуктуаций в проводниках Хоухе была предложена эмпирическая формула [5], которая теперь носит его имя:

$$\frac{S_i(f)}{i^2} = \frac{\alpha}{Nf} \quad (4)$$

где N – число носителей тока в образце, α – параметр Хоухе

Входящий в это соотношение безразмерный параметр Хоухе имеет типичное значение параметра 10^{-3} , характерное для многих материалов, но существуют проводники, параметр Хоухе которых отличается от этой величины более чем на 6 порядков. Для образцов из одного и того же материала параметр Хоухе зависит от технологии изготовления, механических напряжений и от других факторов, определяющих микроструктуру образца [13].

Иногда формулой Хоухе называют более общее выражение:

$$\frac{S_i(f)}{i^{-2+\varepsilon}} = \frac{\alpha}{Nf^\gamma} \quad (5)$$

Здесь параметр α отвечает за уровень шума, показатель ε характеризует отклонение токовой зависимости от фликкерного шума образца от квадратичной зависимости, а показатель формы спектра γ обычно близок к 1. Например для металлов γ лежит в промежутке: $0.8 \leq \gamma \leq 1.2$

Зависимость спектральной плотности флуктуации от величины проходящего тока обычно квадратична ($\varepsilon \approx 0$). Это позволяет интерпретировать шум $1/f$ как флуктуации сопротивления образца. Принято говорить о равновесной природе флуктуации сопротивления. Здесь равновесность означает, что протекающий ток лишь выявляет флуктуации сопротивления, которые имеют место и в отсутствие внешнего электрического воздействия. Экспериментально это было установлено Воссом и Кларком [7].

В неравновесном случае спектральная плотность флуктуации сопротивления должна зависеть от величины протекающего тока и приводить к иным значениям параметра ε . В ряде экспериментов такие неравновесные флуктуации наблюдаются [8].

Выполнение условия $S_i \propto \overline{I^2}$, означает, что относительный спектр флуктуации тока $\frac{S_i}{i^2}$ не зависит от тока, протекающего через образец, и определяется флуктуациями сопротивления:

$$\frac{S_i}{i^2} = \frac{S_R(f)}{R^2} \quad (6)$$

Отсутствие электрического тока в образце еще не означает, что система находится в полном термодинамическом равновесии. Может существовать как равновесный, так и неравновесный фликкер-шум, связанный с термодинамически неравновесными процессами. При этом, равновесный $1/f$ шум должен быть стационарным, а неравновесный - нестационарным [4]. Последний может быть обусловлен как собственной внутренней неравновесностью системы, так и внешними возмущающими воздействиями.

Основные модели, связывающие $1/f$ шум с дефектами кристаллической решетки

Существуют различные математические модели шума $1/f$. Наиболее распространенная из них [6] основана на суперпозиции независимых Лоренцевских

случайных процессов с различными временами релаксации τ , для которых спектральная плотность имеет вид:

$$S_l(\omega) \propto \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Для спектральной плотности флуктуации случайной величины $z(t)$, образованной суперпозицией независимых релаксационных процессов, имеющих непрерывное распределение времен релаксации, имеем:

$$S_z(f) = \int_0^{\infty} g(\tau) S_l(f) d\tau \quad (7)$$

где $g(\tau)$ – статистический вес данного релаксационного процесса (функция распределения времен релаксации). В частности, если в некотором широком интервале времен релаксации $\tau_e \leq \tau \leq \tau_n$

функция распределения имеет вид $g(\tau) \propto \frac{1}{\tau}$, то следует, что в интервале частот

$f_n \leq f \leq f_d$, где $f_{n,e} = \frac{1}{2\pi\tau_{n,e}}$ спектральная плотность $S_z(f)$ имеет вид $1/f$.

Во многих физических моделях шума $1/f$ постоянные времена соответствуют определенным термоактивационным процессам. Для термически активируемых процессов постоянная времени экспоненциально зависит от энергии активации E :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (8)$$

Гиперболическое распределение времен релаксации τ , требуемое для получения фликкерного шума, получается при равномерном распределении энергии активации E :

$$g(E) = \text{const}$$

для энергий активации, лежащих в интервале:

$$kT \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_0}\right) \leq E \leq kT \ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_0}\right) \quad (9)$$

Непрерывный характер $g(E)$ не является необходимым условием для получения шума $1/f$. С достаточно большой точностью спектр такого вида моделируется и дискретным набором процессов [9]. Например, если на декаду частот приходится всего лишь один релаксационный процесс, то отклонение от точного закона $1/f$ составляет не более 5%.

В работе [10], было установлено, что для получения шумового процесса со спектром $\frac{1}{f^\gamma}$ где $\gamma \approx 1$, условие равномерного распределения энергии активации может быть заменено более слабым — требуется только медленное изменение функции $g(E)$ на интервале энергии порядка kT . Действительно, лоренцевский спектр, рассматриваемый как функция энергии E :

$$\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp\left(\frac{2E}{kT}\right)} \quad (10)$$

представляет собой пик шириной порядка kT . После разложения $g(E)$ в ряд Тейлора в окрестности максимума и в результате интегрирования получаем:

$$S(\omega, T) \propto \frac{kT}{\omega} \left(g(\bar{E}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_n}{(2n)} \left(\frac{nkT}{2}\right)^{2n} \left(\frac{d^{2n}}{dE^{2n}} g(E) \right)_{E=\bar{E}} \right), \quad (11)$$

где: ε_n - n -е число Эйлера, $\bar{E} = -kT \ln(\omega \tau_0)$ - значение энергии активации при

котором значение лоренциана максимально. В случае медленно меняющегося $g(E)$ можно ограничиться первым членом разложения и получить:

$$S(\omega, T) \propto \frac{kT}{\omega} g(\bar{E}) \quad (12)$$

то есть спектр вида $1/f$.

Одной из наиболее хорошо экспериментально обоснованных физических причин возникновения шума $1/f$ в проводниках, в частности в металлах, является модуляция подвижности носителей заряда из-за хаотического движения, аннигиляции и рождения дефектов кристаллической решетки [11]. Часть удельного сопротивления образца, связанная с рассеянием носителей на дефектах, может быть условно представлена в виде двух слагаемых:

$$\rho_{\text{деф}} = \rho_1 + \rho_2(T, t) \quad (13)$$

где ρ_1 - вклад в удельное сопротивление, обусловленный рассеянием носителей на устойчивых дефектах (в основном межузельные и примесные атомы); ρ_2 - вклад в сопротивление, обусловленный рассеянием на неустойчивых или подвижных дефектах (точечные дефекты с низкой энергией активации: вакансии, бивакансии, дислокации, микронапряжения). Устойчивые дефекты не дают вклад в флуктуации сопротивления - они лишь вносят постоянную составляющую в общее сопротивление образца. Неустойчивые же дефекты рождаются, диффундируют и аннигилируют уже при достаточно низких температурах (энергия активации этих процессов обычно имеет порядок 0.1-1.0 эВ). Следует отметить, что при повышении температуры многие неподвижные дефекты становятся подвижными. Фликкер шум возникает за счет флуктуации концентрации подвижных дефектов, поскольку при движении дефектов в кристалле происходят акты их рождения и исчезновения в стоках.

Среди различных типов дефектов кристаллической решетки наиболее важными для генерации шума являются вакансии [11], поскольку

для их возникновения и миграции требуется относительно небольшая энергия.

Часть удельного сопротивления, обусловленная вакансиями, определяется выражением:

$$\rho_v(t) = An_v(t) = A \frac{N_v(t)}{N_a} \quad (14)$$

где n_v — атомная концентрация вакансий; N_v, N_a — число вакансий и атомов в образце; A — коэффициент пропорциональности. Атомная концентрация равновесных вакансий в кристалле равна:

$$n_v = \frac{N_v}{N_a} = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (15)$$

где E_v — энергия активации процесса образования вакансии

В работе [12] предполагается, что $1/f$ шум возникает за счет флуктуации сопротивления, обусловленных флуктуациями числа вакансии в образце N_v . Время жизни вакансий τ_v , является случайной величиной и определяется средним расстоянием между источниками (стоками) вакансий, коэффициентом диффузии вакансий, вероятностью рождения и уничтожения вакансий. Суммарное изменение сопротивления образца из-за флуктуации числа вакансий может быть описано как суперпозиция прямоугольных импульсов с амплитудой ΔR и длительностью τ_v . При этом спектр флуктуации напряжения на образце определяется через спектр флуктуации числа вакансий S_{N_v} .

$$\frac{S_u(f)}{U^2} = \frac{S_\rho(f)}{\rho^2} = \left(\frac{A}{\rho N_a}\right)^2 S_{N_v}(f) \quad (16)$$

где $S_\rho(f)$ — спектральная плотность флуктуаций удельного сопротивления образца, $S_{N_v}(f)$ — спектральная плотность флуктуация числа вакансий

Флуктуации числа вакансий существенно зависят от микроструктуры образца. Для однородного образца с совершенной кристаллической структурой стоки вакансий равномерно распределены по его объему. При этом вероятность уничтожения каждой вакансии в любой интервал времени в течение ее жизни постоянна. События рождения и уничтожения статистически независимы и, следовательно, время жизни каждой вакансии является случайной величиной переменной, распределенной по экспоненциальному закону [13]:

$$p(\tau_v) = \frac{1}{\tau_{v_0}} \exp\left(-\frac{\tau_v}{\tau_{v_0}}\right) \quad (17)$$

где $\tau_{v_0} = \tau_0 \exp\left(-\frac{\tau_v}{\tau_{v_0}}\right)$ среднее время жизни оседлой вакансии, τ_0 средний период тепловых колебаний атома. В этом случае спектр мощности шума, возникающий при протекании тока I_0 через образец со средним числом вакансий \overline{N}_v будет спектром Лоренца-Дебая [20,21]:

$$S_u(f) = 4\Delta R^2 I_0^2 \overline{N}_v \frac{\tau_{v_0}}{1 + \omega^2 \tau_{v_0}^2} \quad (18)$$

В образцах малых размеров, тонких пленках с далеко не идеальной структурой различные типы стоков расположены неравномерно по объему, кроме того энергия образования вакансий различна для каждого из них. В состоянии термодинамического равновесия скорости возникновения и исчезновения вакансий равны между собой, так что средняя концентрация вакансий остается постоянной во времени. Время жизни вакансий зависит от расстояния между стоками и от средней скорости диффузии вакансий, и определяется выражением:

$$\tau_v = \frac{L_v^2}{\pi D_v} \quad (19)$$

где L_v расстояние между стоками а $D_v = D_0 \exp\left(-\frac{E_v^m}{kT}\right)$ коэффициент диффузии

вакансий, E_v^m - энергия активации диффузии вакансий. Набор характерных постоянных времени τ_v , может быть связан со случайным распределением высот активационных барьеров E_v^m и расстояний L_v , между стоками вакансий [12]. Путем подбора соответствующих распределений и в предположении, что дисперсия количества вакансий близка к их среднему числу N_v , можно получить фликкерный спектр флуктуации числа вакансий в некоторой ограниченной области частот

$$S_{N_v}(f) = \frac{\overline{N_v}}{f \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)} \quad (20)$$

где f_1, f_2 и верхняя граничные частоты $1/f$ спектра.

Экспериментальные результаты , температурная зависимость шума

Вакансионный механизм возникновения фликкер-шума в металлических пленках подтверждается многими экспериментальными исследованиями. Так в работе [14] , наблюдалось снижение избыточного шума при отжиге тонких алюминиевых пленок. Установлено, что отжиг упорядочивает кристаллическую решетку, уменьшая, при этом число вакансий в объеме металла.

В некоторых экспериментах [14,15] регистрировалась термо-активационная зависимость ($S(f) \propto \exp(-\frac{E_a}{kT})$, где E_a — энергия активации процесса) спектральной плотности шума от температуры образца. Такую же зависимость от температуры имеет концентрация и подвижность вакансий. В работе [20] Проведено совместное исследование электрофизических и шумовых ($1/f$) характеристик в двух разных классах приборов на основе *GaAs*.

Выявлены заниженные значения полной подвижности электронов по сравнению с величиной, определяемой при учете трех основных механизмов рассеяния: на решетке, на нейтральных и ионизированных донорах/акцепторах. Обнаруженное различие объяснено наличием дополнительных диполей, образованных донорно-акцепторными парами. Обработка шумовых данных показала, что выявленные диполи могут являться причиной наблюдаемого $1/f$ шума в обоих типах приборов. В работе [16] проведено исследование влияния упругих деформаций на спектральную плотность мощности шума $1/f$ в тонких пленках хрома, показавшее сильную зависимость мощности фликкер-шума от величины механических напряжений образца. Увеличение мощности шума в этом случае связывают с уменьшением энергии активации образования вакансии и энергии самодиффузии при деформации. Это приводит к увеличению концентрации и подвижности вакансий. При пластических деформациях уровень шума металлических пленок снижается. Это связано с образованием дополнительных стоков вакансий в частности при относительной деформации порядка 0.5-1.0% вакансии захватываются движущимися дислокациями, что уменьшает их концентрацию.

В ряде работ исследовалось влияние структурных факторов на величину шума $1/f$. Так в [6] установлено увеличение шума пленок алюминия при уменьшении дисперсности их структуры. В работе [18] установлено уменьшение шума $1/f$ при коррозии меди в морской воде

Все это экспериментально подтверждает вакансионный механизм возникновения фликкер-шума. К сожалению в металлических пленках и других проводящих материалах невозможно прямо измерить концентрацию и подвижность точечных дефектов. Но существуют материалы, для которых концентрацию дефектов и их подвижность можно достаточно легко определить экспериментально: в ионных кристаллах проводимость является следствием движения дефектов образца. Поэтому исследование шумов проводимости ионных кристаллов актуально для прояснения механизма возникновения фликкер-шума в электропроводящих системах.

Проводимость ионных кристаллов

Ионные кристаллы, основные свойства. Дефекты по Френкелю и Шоттки

Соединения ионного типа имеют различную кристаллическую структуру, наиболее простую из них имеют галогениды щелочных металлов. В силу простоты молекулярного строения и общедоступностью, наиболее удобным объектом исследования является NaCl. Кристаллическая решетка NaCl является совокупностью двух гранцентрированных кубических подрешеток, образованных соответственно катионами Na и анионами Cl с характерным межатомным расстоянием 2.815 Å. При комнатной и более низкой температуре хлорид натрия является диэлектриком и не обладает электронной проводимостью, но при достаточно высокой температуре, порядка 400 °C, он начинает проводить электрический ток. Протекание тока происходит за счет переноса катионов натрия и анионов хлора и сопровождается образованием хлора и металлического натрия соответственно на аноде и катоде. Этот перенос атомов по существу является процессом образования и дрейфа под действием внешнего электрического поля дефектов кристаллической структуры.

При комнатной температуре узловые атомы кристаллической решетки NaCl совершают колебания в потенциальном поле остальных атомов кристалла со средней амплитудой порядка 10% от величины межатомного расстояния. При увеличении температуры амплитуда этих колебаний возрастает настолько, что приводит к образованию дефектов кристаллической решетки. Образование дефектов имеет термоактивационный характер и для их равновесной концентрации можно записать:

$$n = Ne^{-\frac{E_v}{kT}} \quad (21)$$

где E_v – энергия образования дефекта, N – общее число нормальных катионных мест (так как в NaCl, как будет показано далее, в основном присутствуют катионные дефекты) в кристалле, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Основными точечными дефектами являются дефекты по Шоттки и по Френкелю.

Согласно представлениям Френкеля, ионы под влиянием тепловых флуктуаций получают иногда энергию, достаточную для того, чтобы покинуть свое нормальное положение в решетке и попасть в, так называемое, междоузлие. При дальнейшем тепловом движении эти междоузльные ионы перескакивают из одного междоузльного положения в другое. При этом может случиться, что ион встретит вакантное место и снова закрепится в узле решетки.

Также возможен процесс миграции междоузлей (межузельный механизм): в этом случае межузельный атом или ион не перескакивает непосредственно из одного межузельного положения в другое, а вытесняет один из окружающих его нормальных атомов в межузельное положение, а сам занимает его место, ставшее вакантным. Такого рода эффект приведет очевидно к обмену атомов местами, т.е. к диффузионным эффектам.

Определенную часть времени каждый атом кристалла будет находиться в межузельном состоянии. Для образования анионного междоузлия требуется значительно большая энергия, так как анион Cl значительно больше катиона Na, и он сильнее деформирует кристаллическую решетку. Поэтому в основном в реальной решетке имеет место катионные дефекты Френкеля.

Шоттки предложил модель согласно которой в ионных кристаллах имеются химически эквивалентные концентрации анионных и катионных вакансий, а межузельные ионы отсутствуют. Эти дефекты образуются в основном в местах с пониженной энергией образования дефекта, это поверхности образца и области крупных дефектов таких как границы зерен, дислокации, поры и др. Дефекты по Шоттки также бывают двух видов: анионные и катионные вакансии. В силу уже обозначенных причин энергия образования анионной вакансии больше соответствующей энергии для катионной вакансии.

Следствием чего является образование дипольных слоев у поверхности крупных дефектов

[2]. Эти слои состоят из нескомпенсированных положительных зарядов катионов на поверхности и нескомпенсированных отрицательных зарядов катионных вакансий у границы поверхности. Ширина каждого такого дипольного слоя порядка сотен межатомных расстояний.

Вопрос о том, имеются ли в данном веществе дефекты по Френкелю или по Шоттки, решается сравнением значений свободной энергии, необходимой для образованию дефектов по Френкелю или по Шоттки. Практически во всех случаях, энергия образования дефектов по Шоттки меньше, чем по Френкелю это связано с тем, что дефекты по Шоттки, как было уже сказано раньше, образуются в местах с пониженной энергией образования дефекта (поверхность и области крупных дефектов). В частности, NaCl не является исключением, энергия образования дефектов по Шоттки равна 1.86эВ, а по Френкелю 2.9 эВ. Отсюда следует, что концентрацией межузельных ионов Na можно пренебречь даже при температурах плавления кристалла. Таким образом проводимость кристалла NaCl обусловлена дефектами по Шоттки. Поэтому далее будем обсуждать вакансионный механизм проводимости.

Ионный кристалл во внешнем электрическом поле. Температурная и частотная зависимость проводимости

При воздействии внешнего электрического поля вакансии начинают направленное движение. Это связано с тем, что вероятность перескока определенного типа вакансии между соседними узлами решетки по полю и против него становятся разными. Вероятность перескока одной вакансии за единицу времени для движения по направления внешнего электрического поля и против него можно соответственно записать как [1]

$$f_{no} = ve^{-\frac{(E_m - qEa)}{2kT}} \text{ и } f_{против} = ve^{-\frac{(E_m + qEa)}{2kT}} \quad (22)$$

где E_m – энергия перескока вакансии, v – частота колебания ионов возмущения решетки, a – межатомное расстояние, q – заряд катиона или аниона (в зависимости от

типа вакансии). Суммарная вероятность перехода вакансии в направлении градиента внешнего поля равна :

$$f_n = 2ve^{-\frac{E_m}{kT}} \operatorname{sh}\left(\frac{qEa}{2kT}\right) \quad (23)$$

Поскольку при перескоке изменение потенциальной энергии вакансии во внешнем поле $\frac{qEa}{2}$ мало по сравнению с kT , можно допустить что $2\operatorname{sh}\left(\frac{qEa}{kT}\right) \approx \frac{qEa}{kT}$ и тогда выражение примет вид:

$$f = \frac{vqEa}{kT} e^{-\frac{E_m}{kT}}. \quad (24)$$

Полный поток вакансий зависит от их концентрации n_v в плоском межатомном слое. Для величины полного потока вакансий через это слой толщиной a можно получить выражение:

$$n_v a f = \frac{nqEa^2 v}{kT} e^{-\frac{E_v + E_m}{kT}} = \frac{nqEa^2 v}{kT} D \quad (25)$$

где $n_v a$ - число вакансий в межатомном слое толщиной a , E_v - энергия образования дефектов, n - концентрация ионов данного знака в кристалле. $D = a^2 v e^{-\frac{E_v + E_m}{kT}}$ - коэффициент самодиффузии ионов в кристалле. Подвижность вакансии определяется средней скоростью дрейфа и описывается выражением:

$$\mu = \frac{v_{\text{дрейфа}}}{E} = \left| \frac{fa}{E} \right| = va^2 e^{-\frac{E_m}{kT}} \frac{|q|}{kT} = \frac{D_v |q|}{kT} \quad (26)$$

где D_v - коэффициент диффузии вакансии. В результате для плотности тока и проводимости получим :

$$j = nqaf = \sigma E \quad (27)$$

$$\sigma = \frac{nq^2 a^2 v}{kT} e^{-\frac{E_v + E_m}{kT}}, \quad (28)$$

Выражение (28) показывает, что ионная проводимость описывается простым экспоненциальным законом, содержащим в показателе экспоненты как энергию образования вакансий, так и энергию движения ионов.

Ионная проводимость реальных кристаллов является, однако, является более сложной функцией температуры. На рис 1 изображена зависимость логарифма ионной проводимости кристалла NaCl от обратной температуры. [2]

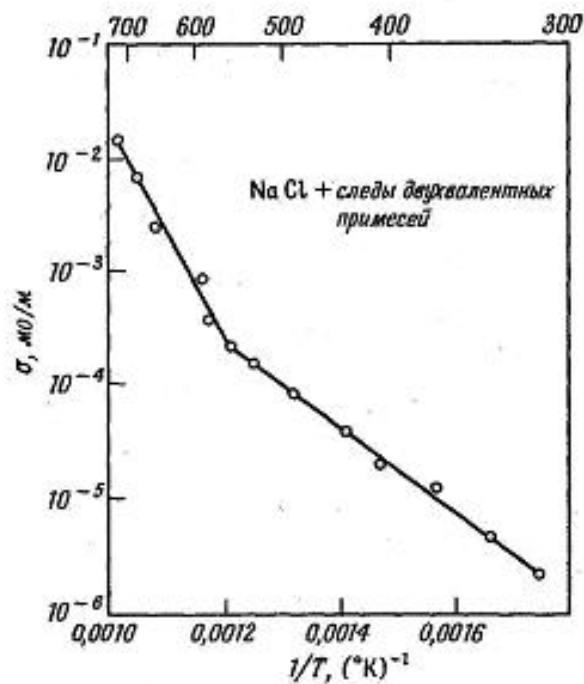


Рис 1

Наклон прямой является мерой активации процесса. Энергия активации процесса при высоких температурах равна энергии активации диффузии и удовлетворяет соотношению (26). Однако при низких температурах энергия активации скачком приобретает меньшее значение. Температура, при которой происходит изменение энергии активации, зависит от содержания двухвалентных примесей в кристалле.

Чтобы объяснить влияние примесей на проводимость, предположим, что идеально чистый кристалл хлористого натрия содержит некоторое количество ионов магния, замещающих ионы натрия. Так как ион магния дважды ионизирован, а ион натрия имеет лишь единичный заряд, процесс замещения иона Na ионом Mg изменяет состояние кристалла. Однако, если при этом из кристалла удаляется еще один ион натрия, то электронейтральность кристалла сохраняется. Следовательно, если в кристалл соли одновалентного металла добавляются примеси двухвалентного ионов, то при этом для сохранения электронейтральности кристалла туда добавляются также в равной концентрации катионные вакансии. При низких температурах, при которых равновесная плотность вакансий в кристалле очень мала, существует таким образом, постоянная, не зависящая от температуры плотность вакансий, равная плотности двухвалентных примесных ионов. Эти вакансии вносят свой вклад в ионную проводимость кристалла. Роль тепловых флуктуаций теперь сводится лишь к перемещению существующих вакансий, так как нет необходимости в их создании. Поэтому энергия активации в области низкотемпературной “примесной” проводимости представляет собой лишь энергию движения вакансий. Излом кривой наблюдается в точке, в которой плотность собственных возбужденных тепловыми колебаниями вакансий приблизительно равна плотности вакансий, вносимых примесью, и местоположение излома может использоваться для определения чистоты кристалла.

Высокотемпературная проводимость, соответствующая участку, лежащего выше излома кривой, характеризует свойства, присущее самому кристаллу, и не зависят от примесей, при этих температурах результаты хорошо воспроизводимы а зависимость проводимости от температуры можно аппроксимировать экспонентой, как это было сделано например в [3]

$$\sigma(T) = 980 * \exp\left(-\frac{21300}{T}\right), \text{ ом}^{-1}\text{ м}^{-1} \quad (29)$$

$$E_m + E_v \approx 2.5 \text{ эВ}$$

Аналогично аппроксимирую низкотемпературную проводимость
получить $E_m = 0.6\text{эВ}$, тогда энергия образования дефектов будет $E_v = 1.9\text{эВ}$

Стоит также сказать, что частота перескока вакансий кристаллической решетки
 $w = \nu e^{-\frac{E_m}{kT}}$, где E_v – энергия перескока вакансии, ν – частота колебания ионов возмущения
решетки при комнатной температуре имеет порядок 10^{13} Гц. Так при комнатной
температуре частота перескока вакансий будет порядка 1000 Гц. При наложении на
кристалл поля с частотой превышающей эту проводимость будет иметь величину меньше,
описываемой формулой (30) так как не все ионы будут успевать перескакивать.

Низкочастотный шум ионных кристаллов.

Для оценки шумовых параметров ионных кристаллов наиболее универсальный
характер имеет формула Хоухе. Относительный уровень шума, описываемый этой
формулой, зависит от параметра Хоухе, являющегося характеристикой образца. В
большинстве случаев параметр Хоухе имеет характерное значение 10^{-3} , который и будет
использоваться в дальнейших оценках. Для оценки уровня шума по формуле Хоухе
необходимо знать число носителей тока.

Численные оценки будут приводиться для исследуемого кристалла NaCl. Как уже
отмечалось раньше основными носителями тока в NaCl являются вакансии. При
нагревании такого образца в нем появляются вакансии, концентрацию которых можно
определить на основе диффузионной формулы Эйнштейна-Нернста [2]:

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{nq^2}{kT} \quad (31)$$

где D – коэффициент диффузии носителей тока, σ удельная проводимость образца,
 q - электрический заряд носителя.

Значения D приведены в [17] и по ним построена сделана аппроксимация:

$$D(T) = 1.1 * 10^{-10} \exp\left(-\frac{7600}{T}\right), \quad \text{м}^2 / \text{сек} \quad (32)$$

Тогда количество носителей тока будет

$$N = hS \frac{\sigma kT}{De^2} \quad (33)$$

где h, S – соответственно высота и площадь образца;

Из соотношения $\frac{S_R}{R^2} = \frac{\alpha}{Nf}$ видно что для лучшего наблюдения шума $1/f$ толщина

образца h , должна быть сделана как можно меньше. Но также надо учесть, что сопротивление образца должно лежать в пределе от 100 Ом до 10 МОм, при этом условии можно сделать такой усилитель шум которого будет меньше чем шум образца. Для

образца 3мм*3мм*1мм количество носителей тока, определяемой формулой (33) при

температуре 600 С будет $\approx 10^{12}$, а величина $\frac{\alpha}{Nf}$ при этой температуре и частоте 100 Гц,

соответственно будет $\approx 10^{-17} \frac{1}{Гц}$. Таким образом флуктуация напряжения, обусловленная

$1/f$ шумом $\frac{\partial U}{U} \approx 10^{-8}$ в полосе частот 1 Гц. Современные устройства позволяют измерить

столь малые флуктуации (минимум обнаружения $\frac{\partial U}{U} \approx 10^{-12}$ в полосе частот 1 Гц),

поэтому на образце 3мм*3мм*1мм возможно провести эксперимент по измерению

низкочастотного шума.

Экспериментальная установка

Для измерения шумовых характеристик ионного кристалла была разработана высокочувствительная экспериментальная установка, позволяющая изменять температуру образца в диапазоне от 20 С – 690 С. Установка состояла из следующих частей: печь, система контроля температуры, система задания тока и система для измерения шума.

1. Печь и система контроля температуры.

Печь представляла собой обмотанный никромовым проводом (диаметр провода 0.3мм) керамический цилиндр, внутрь которого помещался исследуемый образец и термодатчик. Сопротивление печи равнялось 17 Ом, рабочая температура изменялась в диапазоне 20С – 690С. Для термоизоляции образца печь была обмотана асбестовым шнуром

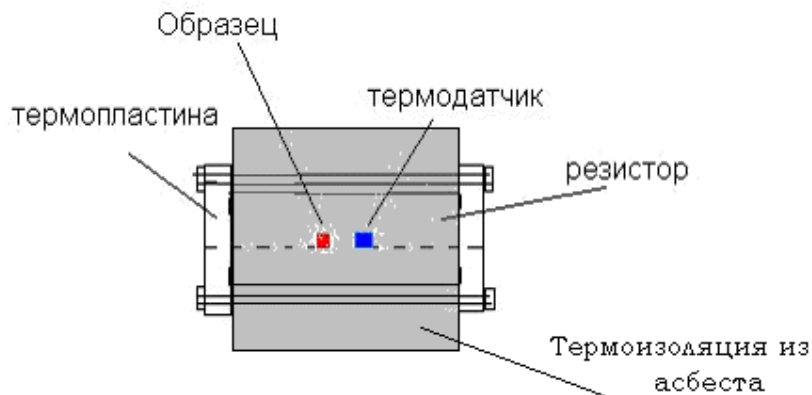


Рис 2

Термодатчик представлял собой резистор из платины, имеющий линейную зависимость сопротивления от температуры. При комнатной температуре его сопротивление равнялось 1.1 кОм. Термодатчик (модель 700-102ВАА-В00) включался в мостовую схему, показанной на Рис 3 . Напряжение питания моста составляло 10 В. Измерялось напряжение в диагонали моста.

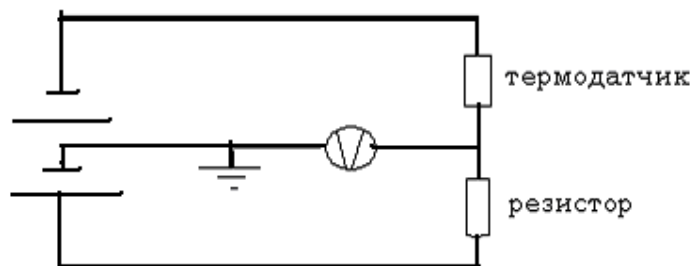


Рис 3

2. Схема крепления образца

Образец зажимался между зубчиками крокодильчика. Между зубчиками и образцом с обеих сторон была положена пластина из слюды. Нихромовые провода помещались между пластинками из слюды и образцом. Выбор проводов обусловлен тем что они меньше окислялись по сравнению с медными, что значительно уменьшало шум контактов.

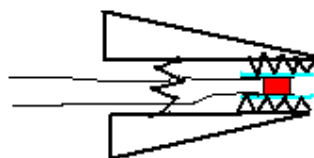


Рис 4

3. Схема измерения шума

Измерение флуктуаций сопротивления образцов проводилось путем их преобразования во флуктуации напряжения и дальнейшей обработкой в измерительной части установки. Для этого через образец пропускался заданный высокостабильный ток I . Требование к стабильности источника тока определяются следующим соотношением.

$$\frac{(\Delta I)^2}{I^2} \text{ pp } \frac{(\Delta R^2)}{R^2}$$

Здесь I – ток через образец, R – сопротивление образца,. Теоретическая оценка уровня избыточного шума для образца 3мм*3мм* 0.5мм при частоте $f = 10\text{Гц}$ и постоянной Хоухе равной 10^{-3} показала, что нестабильность тока не должна превышать 10^{-16} .

Для достижения вышеуказанных параметров, источник тока был выполнен в виде последовательно включенных с образцом пассивной RC цепочки (см рис 4) и токозадающего резистора сопротивлением 10кОм. Величина тока образца определялось путем измерения напряжения, на сопротивлении 1кОм, последовательно включенного с образцом. Изменяя напряжение на генераторе, получали различный ток образца.

Измерение шума проводилось при следующих значениях сопротивления образца: 10кОм ,1000 Ом, 500 Ом, 100 Ом. При этом максимальный ток при сопротивлении 10кОм был равен 1.5 мА. Измерения шума проводилось при значениях тока на образце 0мА, 0.5мА, 1мА, 1.5мА.

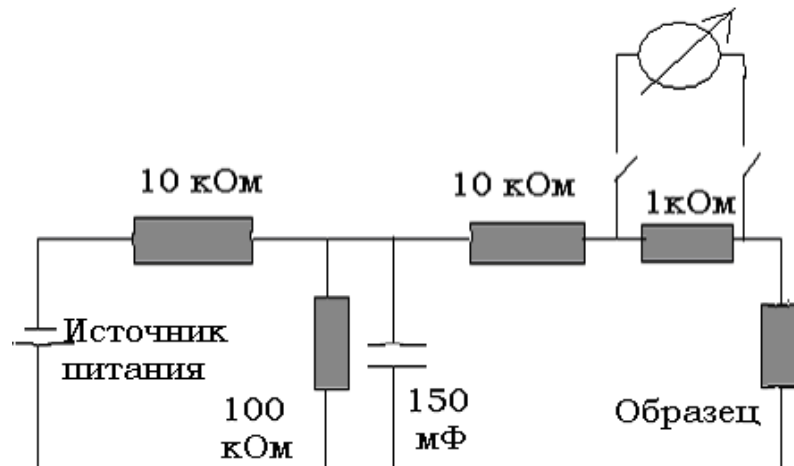


Рис 5. Схема задания тока

Схема экспериментальной установки показана на рисунке 6

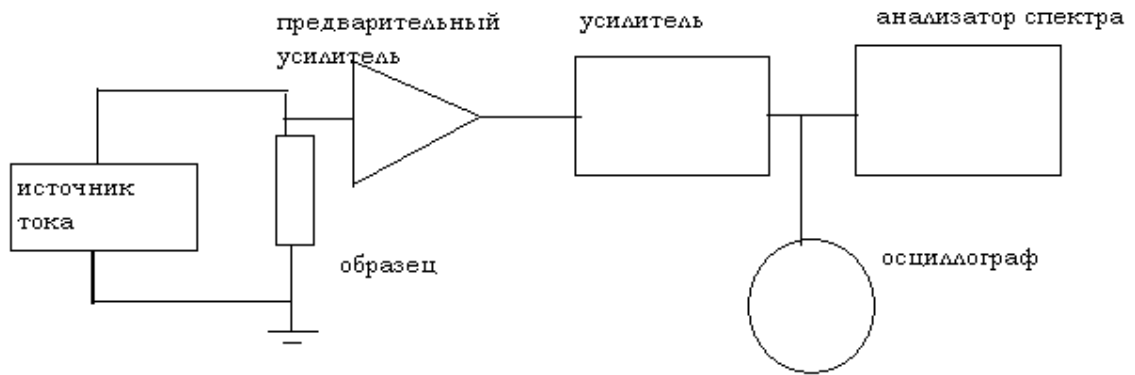


Рис 6 Схема экспериментальной установки

Исследуемое шумовое напряжение образца подавалось на вход малошумящего предварительного усилителя Unipan 233-5. Коэффициент усиления предварительного усилителя был равен 20 dB, входное сопротивление 200 кОм.

С выхода предварительного усилителя сигнал поступал на основной усилитель с регулярным коэффициентом усиления. Использовался усилитель Unipan 232-B, имеющий регулируемый с шагом 10 dB коэффициент усиления с полосой пропускания 1.5 Гц – 50 кГц.

Зависимости шума усилителя от сопротивления образца показано на Рис 7.

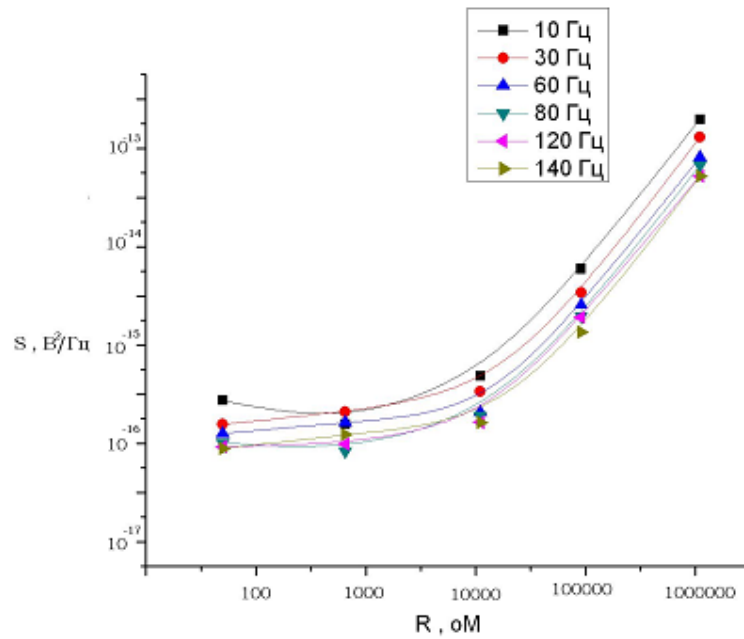


Рис 7. Шумы усилителя

Максимальная чувствительности установки составляла $10^{-16} \frac{B^2}{Гц}$

Спектральная плотность шума измерялась с помощью анализатора спектра СК4-72.

Диапазоне частот измерения спектра составлял 5 Гц – 200 Гц, а точность измерения сигнала по 128 выборкам сигнала составляла около 9%

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Параметры образца.

Ионный кристалл был выращен из насыщенного раствора соли. Насыщенный раствор приготавливался при температуре 80 С, далее в него опускалась на ниточке затравке. Кристалл рос 2 дня, после чего вынимался. Конечные размеры образца NaCl были 3мм*3мм*0.5мм.

Образец помещался в печь и постепенно нагревался до температур 700С

Зависимость сопротивления от температур показана на Рис 8

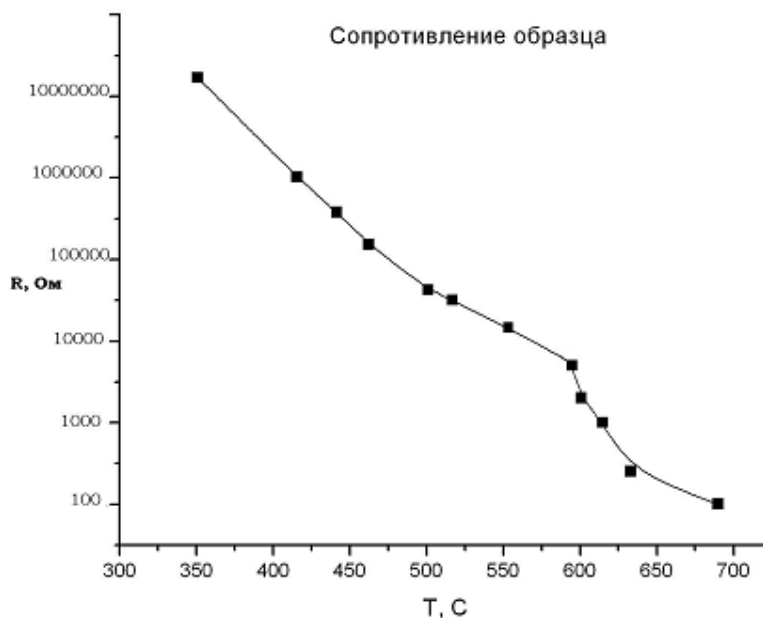


рис 8

В диапазоне температур 350С – 690С сопротивление образца падало от 10Мом до 100Ом.

Температурная зависимость проводимости от обратной температуры показано на Рис9. Отчетливо выделяются два участка с различными энергиями активации.

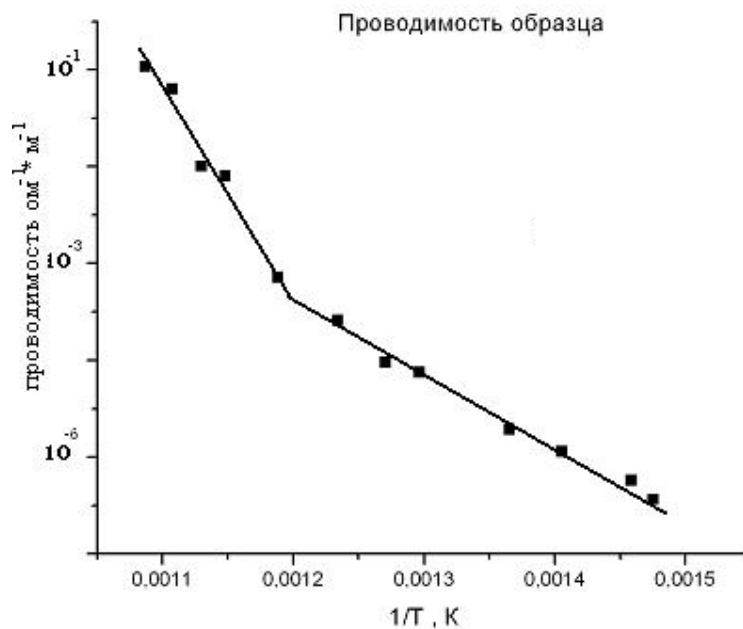


рис 9

Излом кривой, соответствует температуре примерно 570 С. Энергия активации при температуре выше 570 С равна примерно 2.4 ± 0.2 эВ, ниже этой температуры энергия активации 0.71 ± 0.03 эВ. Из этих данных следует что при температуре 570 С плотность собственных возбужденных тепловыми колебаниями вакансий приблизительно равна плотности вакансий, вносимых примесью. Ниже этой температуры энергия активации данного процесса равна энергии движения вакансии $E_m = 1.7 \pm 0.2$ эВ, а выше этой температуры энергия активации равна сумме энергии образования вакансии и энергии

движения вакансии, отсюда следует что энергия образования вакансии равна $E_v = 1.9эВ$.

Зная энергии активации на различных участках кривой была найдена концентрация примесей, она составила примерно 0.01%

2 Шумовые характеристики установки.

Избыточный шум наблюдался на фоне теплового шума образца, цепи задания тока а также шума усилителя. Шум усилителя приведен на рис 7. Тепловой шум образца и цепи задания тока можно оценить зная температурную зависимость сопротивления образца (см рис 8) а также сопротивления цепи задания тока.

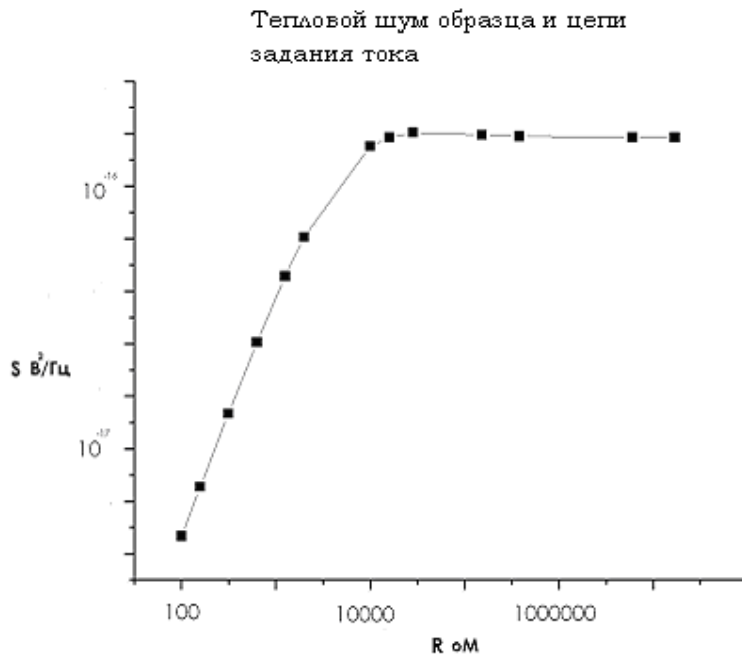


рис 10

3. Шумовые характеристики образца

Измерения шума проводилось при температурах 570 С, 610 С, 640 С, 690 С. При этом сопротивления образца составляли: 10кОм, 1кОм, 500 Ом, 100 Ом, при токах через образец: 0 мА, 0.5мА, 1мА, 1.5мА.

Спектральная плотность шума образца при температуре 570С для различных значениях тока показана на Рис 9

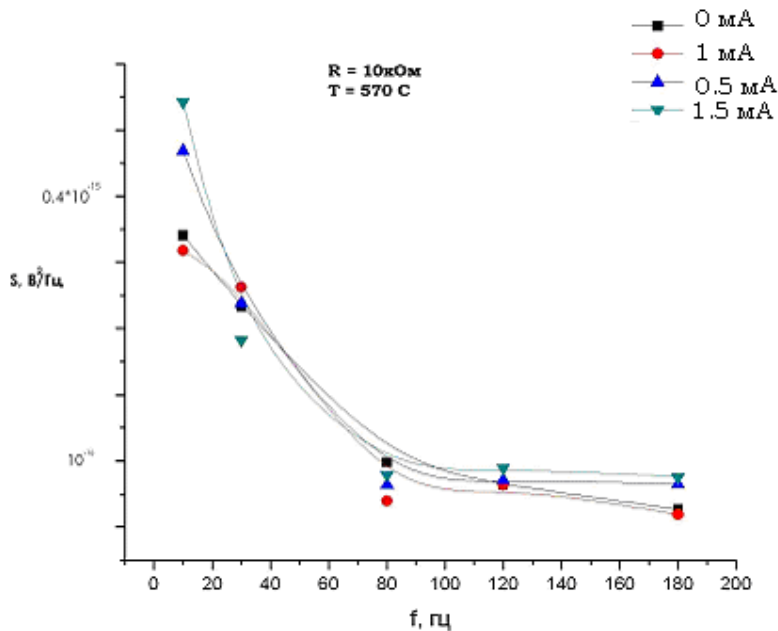


Рис 9

На этого графика видно, что при высоких частотах шум падает до уровня белого шума, при низких частотах токовая зависимость не наблюдалась и шум соответствовал шуму усилителя. При данных токах избыточный шум мал по сравнению с шумом усилителя.

Подать же больший ток при данной конфигурации цепи задания тока (см рис 5) не было возможно.

Зависимость уровня шума от тока наблюдалась при более высоких температурах. Это показывает график, представленный на Рис 10, соответствующий температуре 690С

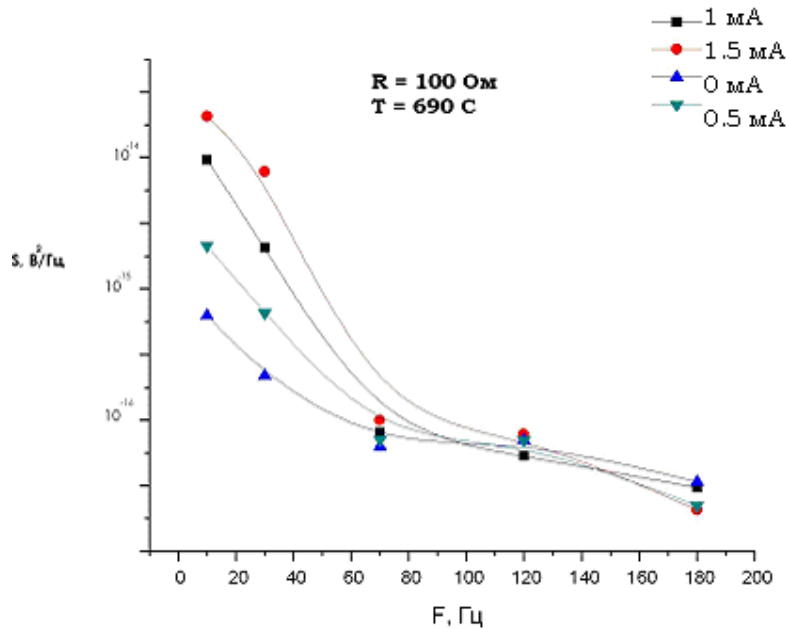


рис 10

Из графика видно, что на низких частотах наблюдается увеличения спектральной плотности шума при увеличении тока, на высоких частотах шум падает до уровня шума усилителя. Избыточный низкочастотный шум имеет вид $\frac{1}{f^\gamma}$, показатель спектра избыточного шума имеет значение $\gamma \approx 1$

Зависимости спектральной плотности шума от тока при различных температурах иллюстрирует график на Рис 11, соответствующий частоте 10 Гц

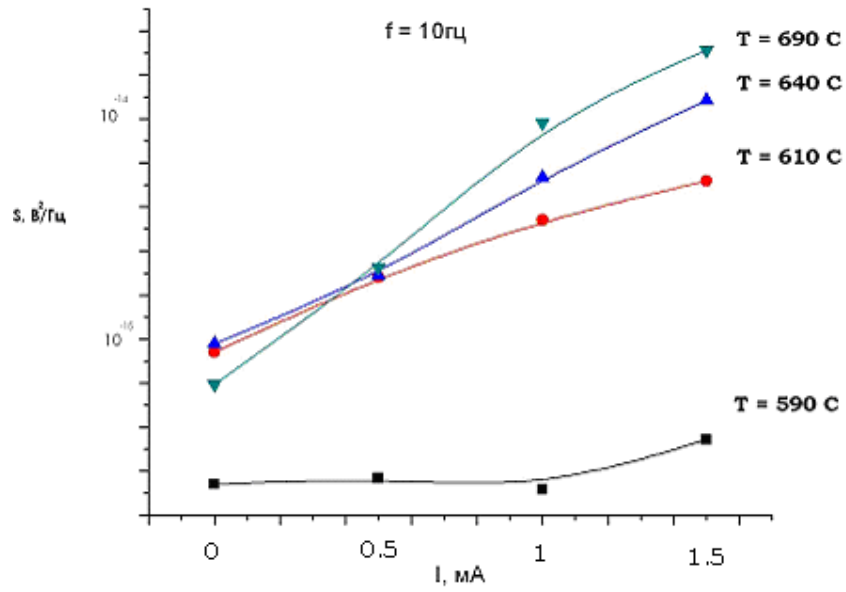


рис 11

После вычитания шума усилителя были получены токовые зависимости избыточного шума на частоте 10 Гц. График зависимости избыточного шума от тока для температуры 690 С показан на Рис 12

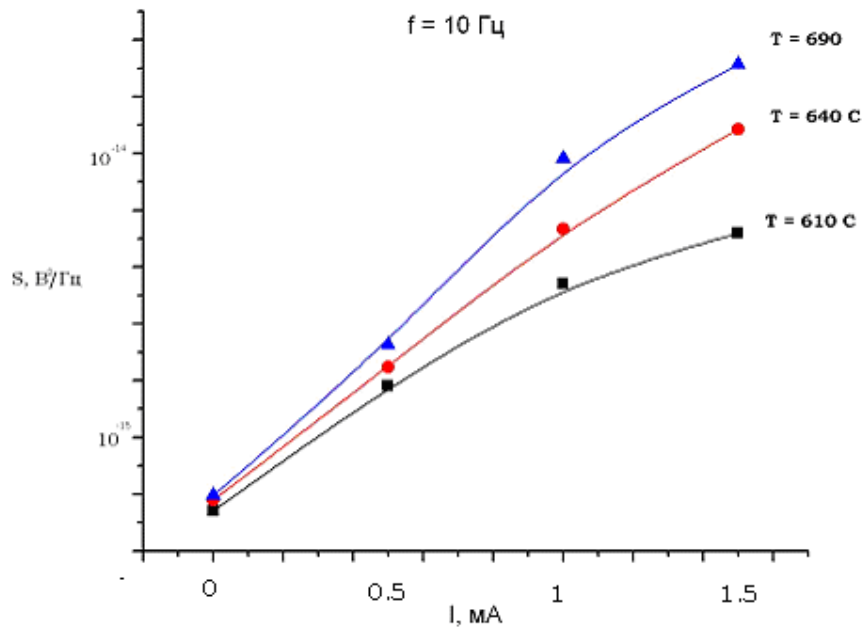


Рис 12

Из графика видно, что зависимость от тока близка к квадратичной. Это соответствует модели равновесной флуктуации сопротивления. Для определения температурной зависимости шума была построена зависимость мощности шума от обратной температуры

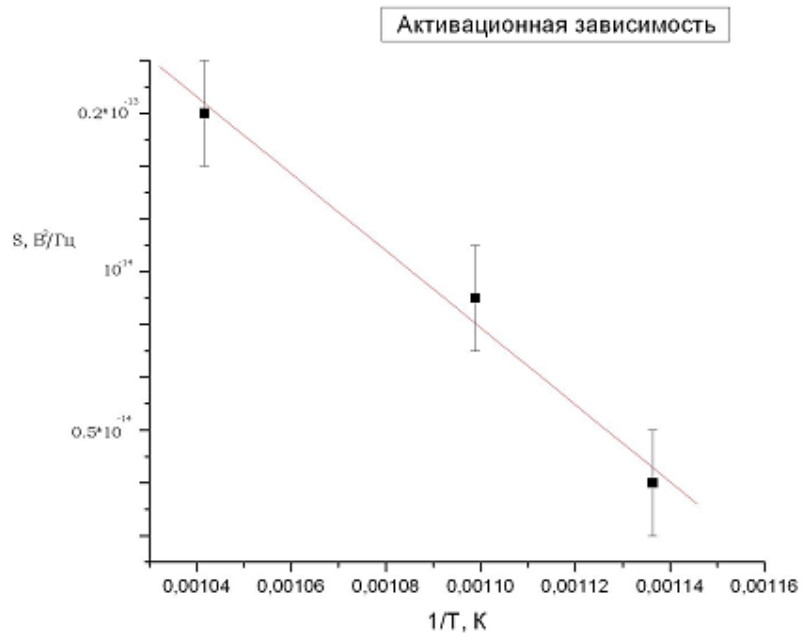


Рис 13

Из рисунка видно что зависимость имеет термоактивационный характер, энергия активации составляет порядка $0.6 \pm 0.1 \text{ эВ}$. Также были сделаны оценки параметра Хоухе при различных температурах. Данные показаны на Рис 14

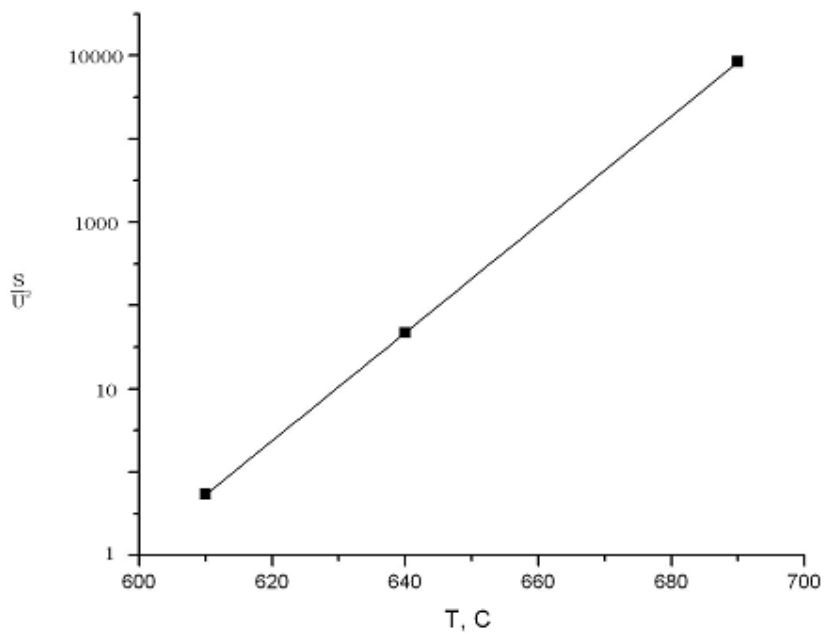


рис 14

Из графика следует, что значения постоянной Хоухе для ионных кристаллов NaCl существенно превышают стандартные значения (0.002) и экспоненциально возрастают при увеличении температуры. Большие значения обусловлены тем что в ионных кристаллах флуктуации кристаллической решетки проявляются непосредственно во флуктуации сопротивления.

Выводы

- 1) Создана экспериментальная установка для измерения избыточного шума, кристаллов NaCl в диапазоне температур от 570С – 690С, чувствительность установки не хуже $10^{-16} \frac{B^2}{Гц}$ в диапазоне частот 5 Гц – 200 Гц
- 2) Измерена температурная зависимость сопротивления образца NaCl, на основе которой были определены энергии активации вакансии и примесных атомов, сделана оценка концентрации примесных атомов. Результаты согласуются с известными экспериментальными данными.
- 3) Установлено что в области температур 610 С – 690 С наблюдается избыточный низкочастотный шум вида $\frac{1}{f^\gamma}$, с показателем спектра $\gamma \approx 1$.
Токовая зависимость шума согласуется с моделью флуктуации сопротивления. Температурная зависимость шума носит термоактивационный характер, с энергией активации 0.6эВ.

Литература

1. Лидьярд Л. Ионная проводимость кристаллов. –М:изд. Иностранной литературы. 1962
2. Уэрт Ч.,Томсон Р. Физика твердого телаю. – М. Мир 1969
3. Lehfeltd W.Phys.,126,697. 1949
4. Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е. Новое в исследование 1/f шума УФН т. 141 N1. сент. 1986
5. Hooge F.N. 1/f Noise no surface effect Phys. Lett. 1969 V.29A.N3.p.139 -140
6. Андриюшко А. Ф., Бакши И. С., Жигальский Г. П. Влияние структурных факторов на 1/f шум тонких металлических пленок Изв. Вузов. Радиофизика. -1981-т. 24 –с. 198-502
7. Voss R.R., Clarke J. Flicker (1/f) noise: equilibrium temperature and resistance fluctuations Phys.Rev. 1976 V.B13.N2p.556 -573
8. Врачев А. С. Электромиграция, как причина низкочастотного шума в тонких пленках Труды МЭИ. 1981. В.522. –с. 19-23
9. Орлов В. Б., Якимов А. В. Спектр вида 1/f как суперпозиция конечного числа релаксационных процессов Изв. Вузов Радиофизика. Т. 33 N2. 1990
10. Dutta P., Horn P. M. Low-frequency fluctuation in solids: 1/f noise Rewiews of Modern Physics, vol 53. No. 3. july 1981
11. Жигальский Г. П. Фликкерный шум в тонких металлических пленках. Низкочастотные шумы в полупроводниковых приборах Горький: ГГУ им. Лобачевского. 1985
12. Жигальский Г. П. Фликкерный шум и нелинейные эффекты в тонких пленках и пленочных структурах.- Диссертация-М: МГИЭТ. 1993
13. Андриюшко А. Ф., Бакши И. С., Жигальский Г. П. Влияние структурных факторов на 1/f шум тонких алюминиевых пленках Изв. Вузов. Радиофизика. – 1981.- т. 24.- с. 498-502
14. Жигальский Г. П., Бакши И. С. Избыточный шум в тонких алюминиевых пленках Радиотехника и электроника.- 1980.- т. 25 N4
15. A.Ibrahim and Z.Chobola. Temperature dependence of 1/F noise and transport characteristics as a non-destructive testing of monocrystalline silicon solar. 2006
16. Жигальский Г. П., Куров Г. А., Сиранашвили И. Ш. Избыточный шуми механические напряжения в тонких пленках хрома Изв. Вузов. Радиофизика. 1983 т. 26. N2. с. 207-213
17. Aschner J.F.,Thesis, University of Illinois, 1954

18. K. Hradky, J. L. Dawson. The Measurement of corrosion using electromechanical 1/f noise , fed 2002
19. J R Clay and M F Shlesinger. Theoretical model of the ionic mechanism of 1/f noise in nerve membran .May 2007
20. А.В. Моряшин, Е.И. Шмелев, А.В. Якимов. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПАРЫ КАК ПРИЧИНА 1/f ШУМА В ПРИБОРАХ НА ОСНОВЕ GaAs. 2007