

Sähkönkuljetusmekanismit materiaaleissa

LuK-tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2024
Fil. yo. Maija Nostolahti
Tarkastaja:
Prof. P. Paturi

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Nostolahti, Maija Sähkönkuljetusmekanismit materiaaleissa

LuK-tutkielma, 17 s.
Fysiikka
Maaliskuu 2024

Erilaisten materiaalien soveltuvuus käytettäväksi tulevaisuuden elektroniikassa riippuu paljon materiaalin sähkönjohtavuusominaisuuksista. Sähkönjohtavuusominaisuudet puolestaan riippuvat siitä, millä mekanismeilla sähkö kulkee materiaalissa. Tässä tutkielmassa tarkastellaan kiinteissä materiaaleissa esiintyviä sähkönkuljetusmekanismeja, millaisissa olosuhteissa ne hallitsevat materiaalin sähkönkuljetusta ja mihin ne perustuvat.

Ensin tutkielmassa esitellään Druden malli ja tarkastellaan, mitkä sähkönjohtavuuteen liittyvät ilmiöt sen avulla voidaan selittää, ja mitä heikkouksia sillä on. Tämän jälkeen käydään läpi vyömallin perusteet ja tarkastellaan, miten se korjaa Druden mallin puutteet.

Lopuksi Druden mallin ja vyömallin teorian avulla esitellään muutaman sähkönkuljetusmekanismin toimintaperiaatteet. Tässä tutkielmassa esitellään Poole-Frenkel-johtuminen, vaihtelevan kantaman hyppely, tilavarauksen rajoittama virta ja kaksoisvaihtovurovaikutus.

Asiasanat: sähkönkuljetusmekanismit, Druden malli, vyömalli

Sisällys

Johdanto	1
1 Druden malli	2
1.1 Druden mallin perusoletukset	2
1.2 Resistiivisyys ja johtavuus	3
1.3 Hallin ilmiö	4
1.4 Druden mallin heikkoudet	5
2 Vyömalli	6
2.1 Vyömallin perusteet	6
2.2 Materiaalien luokittelu metalleihin, eristeisiin ja puolijohteisiin	7
2.2.1 Metallit	7
2.2.2 Eristeet	8
2.2.3 Puolijohteet	8
2.3 Resistanssin lämpötilariippuvuus	10
3 Sähkökuljetusmekanismeja	11
3.1 Ohminen johtuminen	11
3.2 Poole-Frenkel-johtuminen	11
3.3 Vaihtelevan kantaman hyppely	12
3.4 Tilavarauksen rajoittama virta	13
3.5 Kaksoisvaihtovuorovaikutus	15
4 Yhteenveto	16

Johdanto

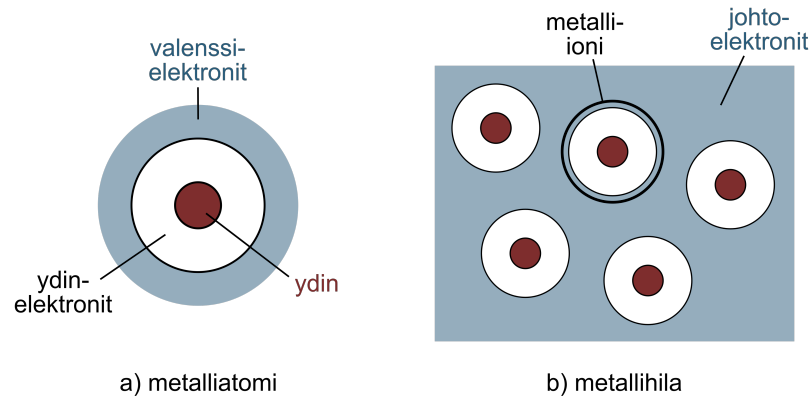
Sähkö havaittiin ensimmäisen kerran jo tuhansia vuosia ennen ajan laskun alkua, kun muinaiset egyptiläiset havaitsivat joidenkin kalojen aiheuttavan sähköiskuja [1]. Tällöin sähköstä ei tiedetty vielä mitään, mutta vuosituhansien aikana ymmärrys sähkön luonteesta on kasvanut valtavasti. Ymmärryksen kasvaessa on havaittu myös se, että sähkönkuljetukselle materiaaleissa on olemassa lukuisia erilaisia mekanismeja.

Se, millä mekanismeilla sähkö kulkeutuu materiaalissa, riippuu tietenkin materiaalista itsestään, mutta myös olosuhteista ja siitä, missä muodossa materiaali on [2]. Esimerkiksi hyvin matala lämpötila tai suuri sähkökenttä voivat vaikuttaa materiaalissa hallitsevaan sähkönkuljetusmekanismiin [3].

Erilaisia elektronisia sovelluksia kehitetään jatkuvasti tehokkuuden parantamiseksi ja energian säästämiseksi. Kehitys vaatii sen, että elektroniikassa käytettävien materiaalien ominaisuudet tiedetään ja näiden ominaisuuksien tieteellinen perusta ymmärretään, sillä materiaalin ominaisuudet määrittävät sen, millaisissa sovelluksissa materiaalia voidaan käyttää. Materiaalin sähköjohtavuusominaisuudet riippuvat vahvasti siitä, mikä sähkönkuljetusmekanismi hallitsee sähkönkuljetusta materiaalissa. Siten materiaalien onnistunut käyttö elektroniikassa vaatii sen, että niiden sähkönkuljetusmekanismit tunnetaan. [2, 4]

Osa sähkönkuljetusmekanismeista rajoittuu kahden materiaalin väliseen rajapintaan, jolloin sähkönkuljetusmekanismi riippuu materiaalien välisen rajapinnan ominaisuuksista. Tässä tutkielmassa keskitytään materiaaliin itseensä rajoittuneisiin sähkönkuljetusmekanismeihin, jotka riippuvat luonnollisesti ainoastaan kyseisen materiaalin ominaisuuksista. [2]

Ennen sähkönkuljetusmekanismien esittelyä käydään läpi Druden mallin ja vyömallin perusteet, jotka ovat olennaisia erilaisten materiaalien sähköjohtavuusominaisuuksien ymmärtämisessä.



Kuva 1. Kaaviokuva a) metalliatomista ja b) metallihilasta.

1 Druden malli

Metalliatomin mallinnetaan usein koostuvan kolmesta osasta: ytimestä, valenssielektroneista ja näiden välissä olevista ydinelektroneista, jotka eivät osallistu kemiallisiin sidoksiin, kuten on esitetty kuvassa 1a. Metallihila, jonka rakenne on esitetty kuvassa 1b, koostuu positiivisesti varautuneista ioneista ja näiden väliseen tilaan levittäytyneistä, vapaasti liikkuvista johtoelektroneista, jotka toimivat metallissa sähkökuljettajina. [5]

Elektronit löydettiin vuonna 1897 [6], mikä johti Druden mallin kehittämiseen vain muutamaa vuotta myöhemmin. Druden mallin avulla pyrittiin selittämään metallien ominaisuuksia mallintamalla johtoelektroneja kaasuna. [4]

1.1 Druden mallin perusoletukset

Druden mallissa oletetaan, että kaikista atomin valenssielektroneista tulee johtoelektroneja, ja että nämä elektronit eivät törmää toisiinsa. Elektronit voivat törmätä ainoastaan positiivisesti varautuneisiin ioneihin, ja näissä törmäyksissä elektronin nopeus muuttuu välittömästi. Törmäysten kautta elektronit, joiden massa on m_e , saavuttavat termisen tasapainon hilan kanssa, jolloin ne liikkuvat nopeudella v_t .

Elektronin törmäyksessä saama liike-energia

$$\frac{1}{2}m_e v_t^2 = \frac{3}{2}k_B T, \quad (1)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, riippuu törmäyskohdan lämpötilasta T . Elektronin ja ionin törmäys tapahtuu todennäköisyydellä τ^{-1} . Parametri τ on tärkeä parametri Druden mallissa, ja sitä sanotaan relaksaatioajaksi. [5, 7]

Törmäykset ovat ainoa tapa, jolla elektronit ovat vuorovaikutuksessa metallihilan kanssa, mitä kutsutaan vapaiden elektronien approksimaatioksi (engl. free electron approximation). Vapaiden elektronien approksimaation on todettu pitävän huonosti paikkansa, sillä vain alkalimetallit noudattavat sitä. Parempi oletus Druden mallissa on sen sijaan se, että elektronit eivät milloinkaan vuorovaikuta toistensa kanssa, mitä kutsutaan itsenäisten elektronien approksimaatioksi (engl. independent electron approximation). [5, 7]

1.2 Resistiivisyys ja johtavuus

Druden malli antaa mikroskooppisen selityksen Ohmin laille, jonka mukaan sähkövirran tiheys on suoraan verrannollinen sähkökenttään. [4]

Elektroniin, jonka varaus on $-e$, kohdistuu sähkökentässä \mathbf{E} voima $-e\mathbf{E}$. Elektronin liikeyhtälö on siis

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt}m_e = -e\mathbf{E}, \quad (2)$$

missä \mathbf{v} on elektronin nopeus, t aika ja m_e elektronin massa. Kun differentiaaliyhtälö ratkaistaan, elektronin keskimääräiseksi nopeudeksi saadaan

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m_e}. \quad (3)$$

Niiden elektronien, jotka kulkevat sähkökenttää vastaan kohtisuorassa olevan pinta-alan A läpi, määrä on $n|\bar{\mathbf{v}}|A$, joten alan A läpi kulkeva sähkövaraus on $-en|\bar{\mathbf{v}}|A$. Tästä saadaan sähkövirran tiheydeksi

$$\mathbf{j} = n\bar{\mathbf{v}}(-e), \quad (4)$$

johon sijoittamalla keskinopeuden lauseke yhtälöstä (3) saadaan

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m_e}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}}{\rho}, \quad (5)$$

missä ρ on resistiivisyys ja σ johtavuus. Nähdään, että Ohmin lain mukaisesti sähkövirran tiheys on suoraan verrannollinen sähkökenttään. [7]

1.3 Hallin ilmiö

Kun johteeseen, jossa kulkee sähkövirta, kohdistetaan virran suuntaan nähden kohtisuora magneettikenttä, johteen toiselle puolelle kerääntyy positiivista varausta ja toiselle puolelle negatiivista varausta. Näin tapahtuu, koska nopeudella \mathbf{v} liikkuviin elektroneihin kohdistuu magneettikentässä \mathbf{B} Lorentzin voima

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (6)$$

Voima on sekä elektronien nopeuteen että magneettikenttään nähden kohtisuora, joten johteeseen syntyy varausten välille sekä sähkövirtaan että magneettikenttään nähden kohtisuora jännite V_H . Ilmiötä kutsutaan Hallin ilmiöksi ja johteeseen syntyvää jännitettä Hallin jännitteeksi. [5, 7]

Vakaassa tilassa $\mathbf{F} = \mathbf{0}$. Lisäksi, koska nopeus- ja magneettikenttävektorit ovat toisiinsa nähden kohtisuorassa, niiden välisen ristitulovektorin pituus voidaan kirjoittaa niiden pituuksien tulona. Olkoon elektronien nopeus x -akselin suuntainen, sähkökenttä y -akselin suuntainen ja magneettikenttä z -akselin suuntainen. Jakamalla vielä elektronin varauksella yhtälö (6) saadaan muotoon

$$0 = E_y + v_x B_z. \quad (7)$$

Sähkökenttä voidaan kirjoittaa johteen leveyden w avulla muodossa $E_y = -\frac{V_H}{w}$. Myös virta voidaan kirjoittaa johteen leveyden ja paksuuden d avulla muodossa $I_x = ndwv_x e$, missä n on varauksenkuljettajien tiheys. Ratkaisemalla tästä w ja

sijoittamalla se sähkökentän lausekkeen kanssa yhtälöön (7) saadaan jännitteeksi

$$V_H = \frac{I_x B_z}{nde}. \quad (8)$$

Sähkökenttä on suoraan verrannollinen virrantiheyteen j_x ja magneettivuon tiheyteen B_z , eli

$$E_y = R_H j_x B_z. \quad (9)$$

Verrannollisuuskerrointa $R_H = \frac{E_y}{j_x B_z}$ kutsutaan Hall-kertoimeksi. Se voidaan kirjoittaa myös varauksenkuljettajien tiheyden avulla muodossa

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (10)$$

Hall-kerroin on siis kääntäen verrannollinen varauksenkuljettajien tiheyteen, joten Hallin ilmiön avulla voidaan tutkia materiaalin sähkönkuljetusominaisuuksia. [7]

1.4 Druden mallin heikkoudet

Druden malli on edelleen oleellinen monissa sähköjohtavuuteen liittyvissä asioissa, mutta sillä on monia heikkouksia.

Vaikka Druden malli onnistuu selittämään Hallin ilmiön, sen antama Hall-kerroin ei riipu lämpötilasta, magneettikentästä eikä relaksaatioajasta. Kokeellisesti on usein havaittu Hall-kertoimen riippuvan näistä kaikista. Lisäksi, koska Druden mallissa varauksenkuljettajina toimivat elektronit, Hall-kerroin on aina negatiivinen. Kuitenkin joidenkin, erityisesti korkeissa magneettikentissä tehtyjen, Hall-mittausten tuloksena on saatu positiivinen Hall-kerroin. Positiivinen Hall-kerroin viittaa positiiviseen varauksenkuljettajaan, mutta Druden mallissa ainoastaan elektronit kuljettavat sähköä. [5, 7]

Druden malli ei myöskään selitä sitä, miksi jotkin materiaalit ovat metalleja mutta toiset eivät, vaikka kaikissa materiaaleissa on elektroneja. Myös selitys joh-toelektronien määrälle puuttuu Druden mallista, sillä oletukselle siitä, että kaikista valenssielektroneista tulee johtoelektroneja, ei ole mitään perusteltua syytä. [7]

2 Vyömalli

Kvanttimekaanisen teorian rakentuminen johti vyömallin kehittämiseen 1920-luvulla. Vyömalli kuvaa elektronien käyttäytymistä kiinteissä materiaaleissa kvanttimekaniikan pohjalta, ja se pystyy laajalti selittämään muun muassa aineiden sähkönjohtavuusominaisuudet. [5]

2.1 Vyömallin perusteet

Elektronit ovat fermioneja. Fermionit ovat hiukkasia, jotka eivät voi jakaa energiatilaa toisen samanlaisen hiukkasen kanssa. Kussakin energiatilassa voi siis olla korkeintaan yksi elektroni. Kuvitellaan, että materiaalissa ei ole yhtään elektronia. Kun elektroneja aletaan lisäämään materiaaliin, ensimmäinen elektroni menee alimmalle energiatasolle, toinen toiseksi alimmalle energiatasolle ja niin edelleen, kunnes kaikki elektronit on lisätty. Korkeaenergisin energiataso, jolla on elektroneja, muodostaa Fermi-pinnan. Fermi-pinnan yläpuolisia tiloja kutsutaan johtovyöksi ja sen alapuolisia tiloja valenssivyöksi. [7]

Vapaiden elektronien mallissa (engl. free electron model) elektroneihin ei vaikuta mikään potentiaali. Tällöin niiden energia on kvantittunut ja kasvaa paraboloidisesti nolasta äärettömyyteen, eli kaikki energiatilat ovat sallittuja. Todellisessa materiaalissa ionit aiheuttavat elektroneille potentiaalın, joka on jaksollinen. Jaksollinen potentiaali aiheuttaa sen, että johtovyön ja valenssivyön väliin muodostuu joukko kiellettyjä tiloja, joita kutsutaan energia-aukoksi. [7, 8]

Jos jostain energiavyön tilasta puuttuu elektroni, sähkökentässä jokin toinen elektroni siirtyy sähkökentän suuntaa vastaan tyhjän tilaan. Tällöin siirtynyt elektroni jättää jälkeensä tyhjän tilan, johon kolmas elektroni voi siirtyä. Sähkökentässä elektronit siis siirtyvät tilasta toiseen jättäen jälkeensä tyhjän tilan. [7]

Jos energiavyö on lähes täysi, elektronien liikkeen tarkastelun sijasta on helpompi tarkastella tyhjien tilojen liikettä [4]. Tyhjät tilat, joita kutsutaan aukoksi, liikkuvat

positiivisten varausten tapaisesti sähkökentän suuntaisesti [7]. Vyömalli siis selittää positiiviset varauksenkuljettajat.

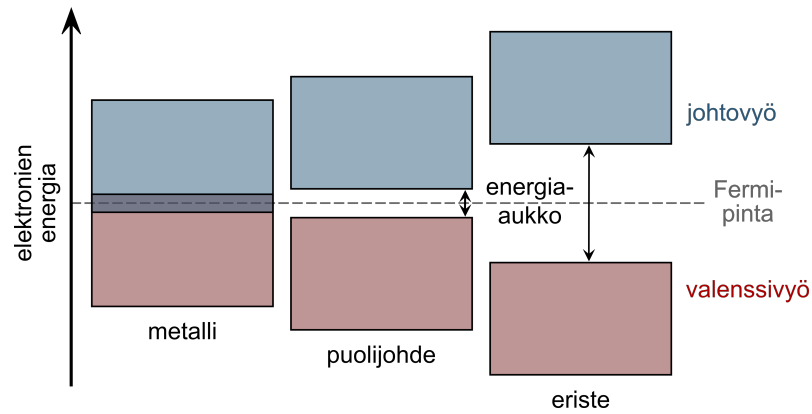
Absoluuttisessa nollassiivissä valenssiivö on täynnä ja johtoviö on tyhjä. Kun lämpötila kasvaa, osa valenssiivön elektroneista virittyy johtoviölle jättäen jälkeensä aukon. Sähkönkuljetus on mahdollista materiaalissa ainoastaan siinä tapauksessa, että samassa viössä on sekä elektroneja että aukkoja. [4]

2.2 Materiaalien luokittelu metalleihin, eristeisiin ja puolijohteisiin

Kokonaan täysi valenssiivö ja täysin tyhjä johtoviö eivät siis voi osallistua sähkönkuljetukseen, vaan jotta materiaalissa voi kulkea sähköä, joidenkin elektronien on virittäidyttävä valenssiivöltä johtoviölle. Jotta valenssiivön elektroni voi virittyä johtoviölle, sen on saatava niin paljon energiaa, että se pääsee kerralla energia-aukon yli, sillä energia-aukon tilat ovat kiellettyjä. Energia-aukon suuruuden perusteella voidaan siis selittää, miksi jotkin materiaalit ovat johteita ja jotkin materiaalit eristeitä. Kuva 2 havainnollistaa, miten metallien, eristeiden ja puolijohteiden energiaviödiagrammit eroavat toisistaan. [7]

2.2.1 Metallit

Metalleilla ei ole ollenkaan energia-aukkoa, vaan valenssiivö ja johtoviö ovat osittain toistensa päällä. Näin ollen pienikin määrä energiaa riittää virittämään valenssiivön elektroneja johtoviölle, minkä seurauksena valenssiivössä on runsaasti aukkoja ja johtoviössä runsaasti elektroneja sähkön kuljetusta varten. Metallit siis johtavat sähköä hyvin. [7, 8]



Kuva 2. Kaaviokuva metallien, puolijohdeiden ja eristeiden energiavyödiagrammeista.

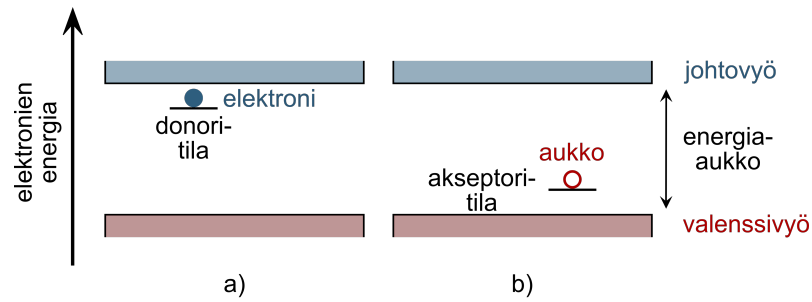
2.2.2 Eristeet

Eristeillä energia-aukko on niin suuri, että huoneenlämpötilassa elektronien saama lämpöenergia ei riitä virittämään merkittävää määrää elektroneja valenssivyöltä johtovyölle. Siten valenssivyössä ei ole juurikaan aukkoja eikä johtovyössä elektroneja, joten eristeet eivät pysty johtamaan sähköä. [7, 8]

2.2.3 Puolijohdeet

Puolijohdeet ovat eristeitä, joiden energia-aukko on kuitenkin tarpeeksi pieni, jotta huoneenlämpötilassa joitain elektroneja pääsee virittymään valenssivyöltä johtovyölle. Näin ollen puolijohdeet johtavat sähköä, mutta eivät läheskään yhtä hyvin kuin metallit. Erityisesti intrinsisten eli täysin puhtaiden puolijohdeiden johtavuus on huoneenlämpötilassa huono. [7]

Erilaiset epäpuhtaudet vaikuttavat kuitenkin merkittävästi puolijohdeiden sähkönjohtavuusominaisuuksiin. Esimerkiksi puhtaan piin johtavuus huoneenlämpötilassa voidaan tuhatkertaistaa lisäämällä 10^5 piiatomiä kohden vain yksi booriatomi. Epäpuhtausatomien tarkoituksellista lisäämistä puolijohdeisiin kutsutaan douppaamiseksi (engl. doping). Tarkoituksella lisättyjä epäpuhtauksia kutsutaan dopanteiksi, ja ne voidaan jakaa donoreihin ja akseptoreihin. [7, 8]



Kuva 3. Kaaviokuva a) donori- ja b) akseptoriatomien muodostamista energiatasoista.

Ryhmän IV puolijohteissa jokainen atomi muodostaa neljä kovalenttista sidosta viereisten atomien kanssa. Tällöin donoreina käytetään yleensä atomeja, joilla on viisi valenssielektronia. Neljä donoriatomien valenssielektroneista osallistuu sidokseen piiatomien kanssa. Viidennen, ylimääräisen elektronin sidosenergia on pieni, joten pienikin määrä lämpöenergiaa riittää virittämään elektronin johtovyölle. Donoriatomit siis luovuttavat ylimääräisiä elektroneja johtovyöhön. [7, 8]

Akseptoreina ryhmän IV puolijohteille käytetään puolestaan sellaisia atomeja, joilla on kolme valenssielektronia. Voidakseen muodostaa neljä kovalenttista sidosta piiatomien kanssa, ne vastaanottavat valenssivyöltä yhden elektronin. Akseptorit siis vastaanottavat elektroneja valenssivyöltä aiheuttaen valenssivyöhön aukkoja. [7, 8]

Kuvassa 3 on esitetty, millaiset energiatasot donori- ja akseptoriatomit muodostavat energia-aukkoon. Donorit muodostavat energia-aukkoon energiataseton, jolla on elektroni, hyvin lähelle johtovyötä. Koska energiataseto on lähellä johtovyötä, energiatasetolla oleva elektroni virittyy helposti johtovyölle. Akseptorit puolestaan muodostavat energia-aukkoon tyhjän energiataseton hyvin lähelle valenssivyötä, ja koska energiataseto on lähellä valenssivyötä, valenssivyössä oleva elektroni virittyy helposti energiatasetolle. [7, 8]

Douppaamalla voidaan siis parantaa puolijohteen kykyä johtaa sähköä joko lisäämällä johtovyön elektronien määrää tai valenssivyön aukkojen määrää. Jos suurin osa puolijohteen sisältämistä epäpuhtausatomeista on donoreja, sähköä kuljettavat

pääasiassa elektronit. Tällöin puhutaan n-tyypin puolijohteista, ja Hall-kerroin on negatiivinen. Jos taas suurin osa puolijohteen sisältämistä epäpuhtausatomeista on akseptoreja, sähköä kuljettavat pääasiassa aukot, jolloin puhutaan p-tyypin puolijohteista, ja Hall-kerroin on positiivinen. [7, 8]

2.3 Resistanssin lämpötilariippuvuus

Metallien resistanssi kasvaa lämpötilan kasvaessa [4]. Koska metalleissa valenssivyö ja johtovyö ovat osittain päällekkäin eli energia-aukkoa ei ole, lämpötilan energiavyödiagrammiin aiheuttamat muutokset eivät vaikuta metallin johtavuuteen. Lämpötilan kasvattaminen kuitenkin lisää hilan ionien lämpöliikettä, mikä häiritsee elektronien kulkua ja siten sähkönkuljetusta. [9]

Eristeiden ja puolijohdeiden resistanssi sen sijaan pienenee lämpötilan kasvaessa, sillä lämpötilan kasvaessa elektronien lämpöenergia kasvaa ja yhä useamman elektronin energia riittää energia-aukon ylittämiseen. [4, 9]

3 Sähkökuljetusmekanismeja

3.1 Ohminen johtuminen

Kun materiaalin lämpötila on tarpeeksi korkea, valenssivyöltä virittyy elektroneja lämpöenergian avulla johtovyölle. Tällöin sähkökuljetuksesta vastaavat valenssivyön aukot ja johtovyön elektronit, ja johtuminen on ohmista. Ohminen johtuminen noudattaa Ohmin lakia, eli sähkövirran tiheys on suoraan verrannollinen sähkökenttään. [2]

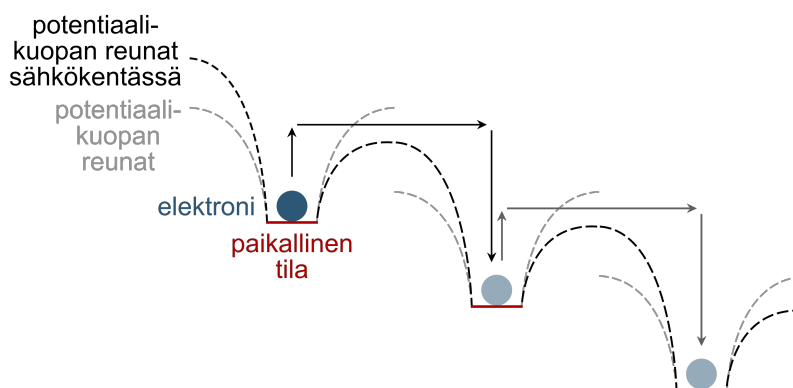
Metallien energiavyödiagrammin takia metallien pääasiallinen sähkökuljetusmekanismi on lähes aina ohminen johtuminen. Korkeissa lämpötiloissa jopa eristeissä valenssivyöltä voi virittyä niin paljon elektroneja, että johtuminen on ohmista. Lämpöenergian avulla virittyneiden elektronien määrä puolijohteissa ja etenkin eristeissä on kuitenkin usein niin pieni, että jokin muu sähkökuljetusmekanismi on ohmista johtumista merkittävämpi. [2]

Seuraavissa luvuissa tarkastellaan joitakin sähkökuljetusmekanismeja, joita havaitaan puolijohteissa ja eristeissä.

3.2 Poole-Frenkel-johtuminen

Materiaalissa voi olla epäpuhtauksien tai kidevirheiden aiheuttamia ansoja, jotka heikentävät materiaalin sähkönjohtavuutta merkittävästi. Ansat ovat paikallisia tiloja joko valenssi- tai johtovyössä, joihin elektronit voivat jäädä jumiin. Ansassa oleva elektroni ei voi osallistua sähkökuljetukseen. [10]

On kuitenkin olemassa erilaisia tapoja, joilla elektronit voivat liikkua paikallisten tilojen välillä. Korkeissa lämpötiloissa elektroneja virittyy johtovyöhön niin paljon, että elektronien liike paikallisissa tiloissa ei ole merkittävää materiaalin sähkönjohtavuuden kannalta. Sen sijaan matalissa lämpötiloissa, kun johtovyöhön on virittynyt vähemmän elektroneja, elektronien liike paikallisissa tiloissa voi olla pääasiallinen



Kuva 4. Kaaviokuva Poole-Frenkel-johtumisesta.

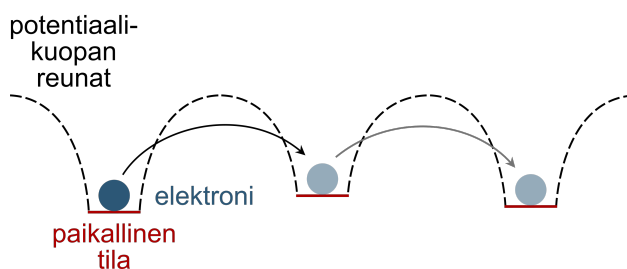
sähkökuljetusmekanismi. [4]

Elektronit voivat liikkua paikallisesta tilasta toiseen lämpöenergian virittäminä [4]. Paikallisia tiloja voidaan mallintaa potentiaaliukuoppina [11]. Elektronin on saatava potentiaaliukuopan korkeuden verran lämpöenergiaa, jotta se pääsee pois paikallisesta tilasta. Poole-Frenkel-ilmiö kuvaa sitä, miten korkeassa sähkökentässä potentiaaliukuopan toinen reuna madaltuu, jolloin todennäköisyys sille, että elektroni saa tarpeeksi lämpöenergiaa virittyäkseen pois paikallisesta tilasta kasvaa [12].

Kuvassa 4 on esitetty Poole-Frenkel-johtumisen toimintaperiaate. Suurimman osan ajasta elektronit ovat jumissa paikallisissa tiloissa, mutta virittäytyttyään johtovyölle, ne voivat hetkellisesti osallistua sähkökuljetukseen [10]. Poole-Frenkel-johtumista esiintyy eristeissä, ja se on usein pääasiallinen sähkökuljetusmekanismi korkeissa sähkökentissä silloin, kun lämpötila ei ole tarpeeksi korkea virittämään merkittävää määrää elektroneja johtovyölle, mutta tarpeeksi korkea virittämään elektroneja pois paikallisista tiloista [2].

3.3 Vaihtelevan kantaman hyppely

Pelkkä lämpöenergia ei riitä virittämään elektronia pois paikallisesta tilasta, jos lämpötila on hyvin alhainen ja paikallisen tilan potentiaaliukuoppa on syvä [11]. Toinen tapa, jolla elektronit voivat siirtyä paikallisesta tilasta toiseen, on tunneloituminen.



Kuva 5. Kaaviokuva vaihtelevan kantaman hyppelystä.

Tunneloitumisessa elektroni ei ylitä potentiaali-kuopan reunaa, vaan menee suoraan potentiaali-kuopan seinämän läpi. Tämä on mahdollista elektronin aaltoluonteen ansiosta. Elektronin aaltofunktio ei ole rajoittunut potentiaali-kuoppaan, vaan läpäisee sen seinämät. Näin ollen elektroni löydetään jollain rajallisella todennäköisyydellä potentiaali-kuopan ulkopuolelta. [4]

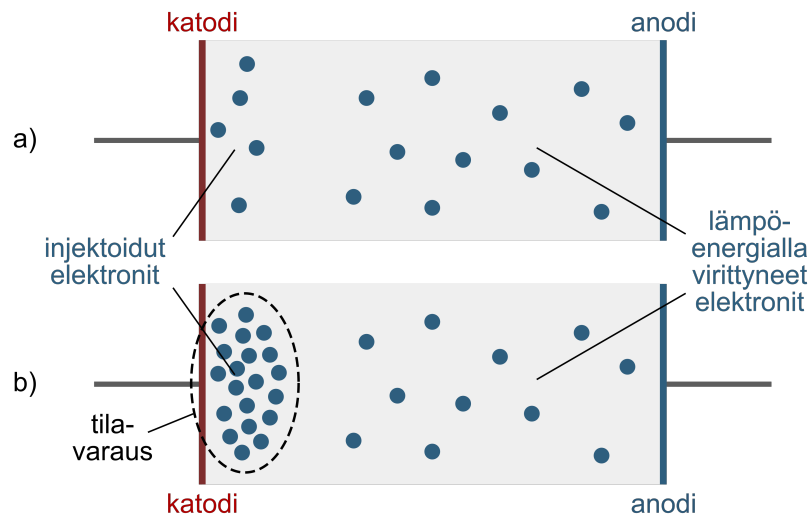
Vaihtelevan kantaman hyppy (engl. variable range hopping) on elektronien liikettä paikallisesta tilasta toiseen, jossa yhdistyvät lämpöavustettu virittyminen ja tunneloituminen [4]. Mekanismin nimi tulee siitä, että elektronien keskimääräinen hyppelyetäisyys riippuu lämpötilasta [4]. Elektroni ei myöskään välttämättä hyppää aina lähimpään paikalliseen tilaan, vaan siihen tilaan, jonka energia on lähimpänä alkuperäisen tilan energiaa [13]. Kuvassa 5 on esitetty, miten elektronit liikkuvat vaihtelevan kantaman hyppelyssä.

Vaihtelevan kantaman hyppelyn aikaansaama sähkövirta on Ohmin lain kaltaisesti suoraan verrannollinen sähkökentän suuruuteen, mutta vaihtelevan kantaman hyppelyn tapauksessa johtavuus riippuu lämpötilasta [14].

3.4 Tilavarauksen rajoittama virta

Kun varauksenkuljettajien tiheys on suuri, niitä voidaan pistemäisten varausten sijaan tarkastella jatkuvana varausjakaumana, jota kutsutaan tilavaraukseksi (engl. space charge) [10].

Puolijohteeseen voidaan injektoida vapaata varausta elektrodien avulla [10]. Kun

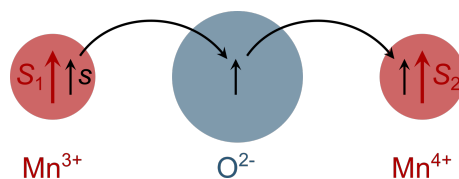


Kuva 6. Kaaviokuva puolijohteesta, a) kun elektrodien välinen jännite on pieni ja b) kun elektrodien välinen jännite on suuri. [2]

elektrodien välinen jännite on pieni, injektoitujen varausten konsentraatio on pienempi kuin johtovyölle lämpöenergian avulla virittyneiden elektronien konsentraatio. Tällainen tilanne on esitetty kuvassa 6a. Tällöin puolijohteessa kulkevan sähkövirran tiheys on Ohmin lain mukaisesti suoraan verrannollinen jännitteeseen. [13]

Kun jännite on suuri, puolijohteeseen voi syntyä epätasapaino varaustenkuljettajien välille, etenkin jos puolijohteen douppaustaso on suhteellisen pieni. Tällöin injektoitujen varausten konsentraatio on suurempi kuin lämpöenergian avulla virittyneiden elektronien konsentraatio, ja elektrodien lähelle kerääntyy tilavarausta. Tällainen tilanne on esitetty kuvassa 6b. [13]

Tilavaraus aiheuttaa oman sähkökenttensä, joka muuttaa puolijohteen energiavyödiagrammia, eikä puolijohteen energiavyödiagrammia enää voida tarkastella itsenäisenä [10]. Sähkökenttä ei myöskään ole enää yhtenäinen puolijohteessa, eikä virrantiheys noudata Ohmin lakia. Tällaisessa tapauksessa puolijohteessa kulkevaa virtaa kutsutaan tilavarauksen rajoittamaksi virraksi (engl. space-charge-limited current). [13]



Kuva 7. Kaaviokuva kaksoisvaihtovuorovaikutuksesta Mn^{3+} - ja Mn^{4+} -ionien välillä. Mn-ionien ydinten spinit S_1 ja S_2 ovat samansuuntaiset, joten Mn^{3+} -ionin d -orbitaalin elektroni s pääsee siirtymään O^{2-} -ionin kautta Mn^{4+} -ionille.

3.5 Kaksoisvaihtovuorovaikutus

Kaksoisvaihtovuorovaikutus (engl. double exchange) on sähkökuljetusmekanismi, jossa kaksi ionia vaihtavat elektronia epäsuorasti jonkin kolmannen ionin kautta. Kaksoisvaihtovuorovaikutusta esiintyy jaksollisen järjestelmän ryhmän $3d$ ioneilla, joilla on sekä ioniin sidottuja että vapaita d -orbitaalien elektroneja. Kaksoisvaihtovuorovaikutus voi tapahtua ainoastaan kahden erilaisen ionin välillä. Erityisesti kaksoisvaihtovuorovaikutusta tapahtuu sellaisten ionien välillä, jotka ovat samaa alkuainetta, mutta joilla on erilaiset valenssielektronien konfiguraatiot eli eri varaukset. [15, 16]

Elektroni pääsee siirtymään ionilta toiselle helposti, jos ionien ydinten spinit ovat samansuuntaiset. Jos spinit eivät ole samansuuntaiset, kaksoisvaihtovuorovaikutukseen tarvitaan paljon energiaa. [15]

Kaksoisvaihtovuorovaikutus saa yleensä aikaan suuren johtavuuden, ja se on tärkeä mekanismi sellaisissa metallioksidoissa, joissa esiintyy pääasiassa ionisia sidoksia [16]. Kuvassa 7 on esitetty esimerkki kaksoisvaihtovuorovaikutuksesta mangaaniitissa $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{MnO}_3$, jossa kaksoisvuorovaikutus tapahtuu mangaani-ionien Mn^{4+} ja Mn^{3+} välillä. Mn-ionien d -orbitaalit ovat osittain hybridisoituneet happi-ionin O^{2-} kanssa. Tämän takia yksi Mn^{3+} -ionin d -orbitaalien elektroneista pääsee O^{2-} -ionin kautta siirtymään Mn-ionilta toiselle. [15]

4 Yhteenveto

Tässä tutkielmassa esiteltiin lyhyesti viisi materiaaliin itseensä rajoittunutta sähkönkuljetusmekanismia ja näiden toimintaperiaatteet. Eriteltyt mekanismit muodostavat kuitenkin vain pienen osan kaikista nykyään tunnetuista sähkönkuljetusmekanismeista. Muita materiaaliin rajoittuneita sähkönkuljetusmekanismeja ovat esimerkiksi ioninen johtuminen ja raerajan rajoittama johtuminen (engl. grain-boundary-limited conduction) [2]. Esimerkkejä kahden materiaalin väliseen rajapintaan rajoittuneista sähkönkuljetusmekanismeista ovat Schottky-johtuminen, Fowler-Nordheim-tunnelehtuminen ja suora tunnelehtuminen (engl. direct tunneling) [2].

Esimerkiksi lämpötila, sähkökenttä, näytteen koko ja rakenne sekä näytteen valmistusmenetelmä voivat vaikuttaa siihen, millä mekanismilla sähkö kulkee näytteessä [2]. Koska erilaisia tekijöitä on niin monta, yhdessä näytteessä vaikuttaa yleensä usea eri sähkönkuljetusmekanismi, joista yksi hallitsee sähkönkuljetusta tietyissä olosuhteissa, ja toinen toisissa olosuhteissa [3].

Eniten sähkönkuljetusmekanismi riippuu luonnollisesti näytteen materiaalista. Esimerkiksi materiaalin energiavyödiagrammi ja materiaalissa olevien ansojen energia ovat oleellisia tekijöitä [2]. Pienikin muutos materiaalin kemiallisessa koostumuksessa voi vaikuttaa sen sähkönjohtavuusominaisuuksiin. Esimerkiksi yhdisteestä $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ valmistetussa ohutkalvossa hallitseva sähkönkuljetusmekanismi vaihtelee paljon eri x -arvojen välillä [17]. Eri materiaalien kesken on siis vaikea tehdä yleistyksiä, joten jos tietyn materiaalin sähkönjohtavuusominaisuudet halutaan tietää tarkasti, kyseiselle materiaalille on tehtävä omat tutkimuksensa.

Viitteet

- [1] P. Moller, *BioScience* **41**, 794 (1991).
- [2] F.-C. Chiu, *Advances in Materials Science and Engineering* **2014**, (2014).
- [3] D. Etor, L. E. Dodd, C. Balocco ja D. Wood, *Micro & Nano Letters* **14**, 808 (2019).
- [4] M. C. Petty, *Molecular Electronics From Principles to Practice* (John Wiley & Sons, Inc, 2007).
- [5] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).
- [6] A. Chodos, *October 1897: The Discovery of the Electron*, viitattu 29.1.2024, <https://www.aps.org/publications/apsnews/200010/history.cfm>.
- [7] P. Paturi, *Kiinteän olomuodon fysiikka I*, 2012.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc, 2005).
- [9] R. A. Butera ja D. H. Waldeck, *Journal of Chemical Education* **74**, 1090 (1997).
- [10] P. Stallinga, *Electrical characterization of organic electronic materials and devices* (John Wiley & Sons, Inc, 2009).
- [11] J. Brunson, väitöskirja, Utah State University, 2010.
- [12] W. Harrell ja J. Frey, *Thin Solid Films* **352**, 195 (1999).
- [13] T.-P. Nguyen, *Organic Electronics 1 - Materials and Physical Processes* (John Wiley & Sons, Inc, 2021).
- [14] E. W. Lim ja R. Ismail, *Electronics* **4**, 586 (2015).
- [15] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2010).
- [16] J. B. Goodenough ja A. L. Loeb, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [17] *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **498**, 166149 (2020).