

05.3;11

©1993

## ИОННЫЙ АНАЛОГ ЭФФЕКТА ДЕМБЕРА В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

*В.Г.Кригер, А.В.Ханефт, А.Л.Картужанский*

Равновесный поверхностный потенциал в ионных кристаллах  $\varphi_{s0}$  обусловлен разной энергией образования компонент пары собственных дефектов на поверхности. Создание неравновесных условий (например, скачка температуры) на поверхности кристалла приводит к возникновению дополнительного потенциала, возникающего за счет разной подвижности дефектов. По мере приближения к равновесию этот потенциал стремиться к нулю. Данный эффект является ионным аналогом эффекта Дембера в полупроводниках, хотя отличается от него механизмом генерации носителей заряда. Ниже приводятся результаты расчета динамики ионного эффекта Дембера в галогенидах серебра и обсуждается возможность использования эффекта для определения параметров ионного переноса, а также для исследования фотоиндуцированных процессов в галогенидосеребряных фотографических системах.

Кинетическая самосогласованная модель образования дефектов Френкеля на поверхности и в объеме ионного кристалла при скачкообразном изменении температуры образца сформулирована в [1]. Оценка характерных времен релаксации собственных дефектов с параметрами разупорядочения и переноса дефектов в AgBr [2] показывает, что скорость генерации и рекомбинации дефектов на поверхности намного выше, чем в объеме, и что наиболее медленными являются процессы релаксации и диффузии междоузельных катионов серебра ( $Ag_i^+$ ) и катионных вакансий ( $V_k^-$ ) в объеме твердого тела. Это позволяет упростить граничные условия для уравнений непрерывности на поверхности: перейти от граничных условий в виде потоков к граничным условиям первого рода.

Одномерная система уравнений непрерывности и Пуассона, описывающая кинетику образования дефектов в кристалле, имеет вид

$$\partial n_i / \partial t = -\partial j_i / \partial x + G - k_r n_1 n_2, \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

$$dE/dx = e(n_1 - n_2)/\epsilon\epsilon_0, \quad (2)$$

$$j_{1,2} = -D_{1,2} \partial n_{1,2} / \partial x \pm \mu_{1,2} n_{1,2} E$$

с граничными условиями на поверхности при  $x = 0$

$$n_1(0) = n \cdot \exp(e\varphi_{s0}/kT), \quad n_2(0) = n \cdot \exp(-e\varphi_{s0}/kT)$$

и в объеме при  $x = L$

$$j_1(L) = j_2(L) = 0, \quad E(L) = 0.$$

Начальные условия для дефектов задавались равновесными при  $T_0 = 300$  К. Температура образца  $T$ , при которой численно изучались кинетика релаксации дефектов и поверхностного потенциала  $\varphi_s$ , задавалась равной 400 К. Здесь приняты следующие обозначения:  $n_1, n_2$  — концентрации точечных дефектов  $\text{Ag}_i^+$  и  $V_k^-$  соответственно;  $G, k_r$  — скорость генерации и константа рекомбинации дефектов разного знака ( $G = k_r N_1 N_2 \exp(-E_F/kT)$ , где  $N_1, N_2$  — концентрация свободных междоузлий и катионов в узлах решетки соответственно;  $E_F$  — энергия образования пары Френкеля);  $\mu_i, D_i$  — подвижности и коэффициенты диффузии дефектов ( $DC = \mu kT/e$ );  $E$  — напряженность электрического поля;  $n = (G/k_r)^{1/2}$  — равновесная концентрация дефектов в объеме кристалла при температуре  $T$  и  $L > L_D$ , где  $L_D$  — длина Дебая;  $e$  — элементарный заряд;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость  $\text{AgBr}$ ;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная;  $k$  — постоянная Больцмана.

Система уравнений (1) и (2) решалась численно с использованием алгоритма Шарфеттера–Гуммеля [3,4]. Кинетика изменения поверхностного потенциала  $\varphi_s(t)$  определялась путем численного интегрирования уравнения

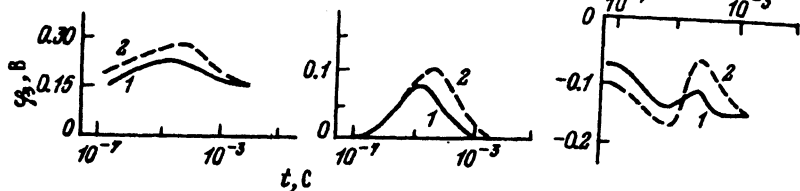
$$\varphi_s(t) = \varphi(L) - \int_L^0 E(t, x) dx$$

при  $\varphi(L) = 0$ . Для выяснения влияния “самоинжекции” дефектов с поверхности в объеме твердого тела уравнения непрерывности решались как при  $G = 0$  и  $k_r = 0$ , т.е. с образованием дефектов только на поверхности кристалла, так и с учетом генерации и рекомбинации дефектов в объеме кристалла. Результаты расчета кинетики  $\varphi_s$  при  $G = 0$  и  $k_r = 0$  приведены на рисунке, а-в. Экстремальный характер зависимости поверхностного потенциала от времени связан с тем, что  $\varphi_s$  является суперпозицией потенциала, обусловленного разной энергией образования собственных дефектов на поверхности ( $\varphi_{s0}$ ), и потенциала, возникающего из-за разной подвижности дефектов  $\text{Ag}_i^+$  и  $V_k^-$ , который при

а

б

в



Зависимость поверхностного потенциала  $\varphi_s$  от времени  $t$  в AgBr при  $e\varphi_{s0} = 0.15$  (а),  $e\varphi_{s0} = 0$  (б),  $e\varphi_{s0} = -0.15$  эВ (в).

Кривые 1 — расчет при  $L = 5 \cdot 10^{-5}$  см, кривые 2 — расчет при  $L = 10^{-4}$  см.

установлении равновесия между дефектами исчезает (рисунки, б). Таким образом, данный эффект является ионным аналогом эффекта Дембера в полупроводниках. Существенным отличием рассматриваемого эффекта от классического эффекта Дембера является то, что при скачкообразном уменьшении температуры ионная эдс Дембера меняет знак.

Выражение для  $\varphi_s$  в точке максимума ( $t = t_m$ ) имеет вид

$$e\varphi_{sm} \simeq e\varphi_{s0} + kT \cdot \ln(L/L_D).$$

Малый параметр  $L_D/L$  определяется отношением двух конкурирующих времен

$$L_D/L = (\tau_{M_1}/2\tau_{D_1})^{1/2},$$

где  $\tau_{M_1}$ ,  $\tau_{D_1}$  — времена релаксации Максвелла и диффузии  $Ag_i^+$ . Время  $t_m \simeq t_{D_1}$ , а время для релаксации  $\varphi_s$  к своему равновесному значению  $\varphi_{s0}$  равно характерному времени амбиполярной диффузии дефектов  $\tau_{D_a}$ , которое определяется коэффициентом диффузии наименее подвижных дефектов, т.е. в данном случае катионных вакансий. Следует отметить, что при образовании дефектов Френкеля только на поверхности кристалла для  $\varphi_{sm}$  будет наблюдаться размерный эффект. Таким образом, по характерным временам  $t_m$  и  $\tau_{D_a}$  релаксации  $\varphi_s$  при наличии размерного эффекта можно оценить подвижности дефектов разного знака. При практическом измерении кинетики  $\varphi_s$  необходимо, чтобы время прогрева образца было меньше времен релаксации и переноса дефектов. Это легко сделать выбором необходимого температурного интервала, так как подвижности дефектов экспоненциально зависят от температуры, а коэффициент теплопроводности имеет слабую температурную зависимость.

При образовании дефектов Френкеля на поверхности и в объеме ионного кристалла размерный эффект для  $\varphi_s$  отсутствует. Зависимость поверхностного потенциала от времени в этом случае имеет максимум при  $t_m = \tau_{M_1}/2$

$$e\varphi_{sm} \simeq e\varphi_{s0} + 2kT \cdot \ln 2.$$

В этом случае по кинетике поверхностного потенциала можно оценить ионную проводимость кристалла.

Существование ионного эффекта Дембера в AgHal дает повод сразу вспомнить о широко известных опытах Хэмилтона и Бреди [5] на плоских фотоэмульсионных микрокристаллах: наложением импульсного или медленно изменяющегося внешнего электрического поля в кристаллах создавали внутреннее поле, которое визуализировали распределением фотолитического серебра, формируемого дополнительным световым импульсом. Очевидно, рассматриваемый нами эффект может служить основой аналогичных экспериментов с варьируемой температурой и дать информацию о температурно-зависимых ионных параметрах реальных микрокристаллов (энергия активации, подвижность и концентрация дефектов).

Из развиваемой здесь картины ионного эффекта Дембера следует, что более ярко выраженным он должен быть в кристаллах с дефектностью по Шоттке например, ШТК. Опыты такого рода никогда не ставились, но на наш взгляд, заслуживают серьезного внимания

#### Список литературы

- [1] Ханефт А.В., Жогин И.Л., Кригер В.Г. // Поверхность. 1990. В. 6. С. 65.
- [2] Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
- [3] Scharfetter D.L., Gummel H.K // IEEE Trans. Electron Devices. 1968. V. ED-16. N 1. P. 64.
- [4] Черняев А.В. Деп. ВИНТИ. № 1748-В87. 27 с.
- [5] Hamilton J.F., Brady L.E. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 12. P. 1893.

Кемеровский государственный университет

Поступило в Редакцию  
8 июля 1993 г.