

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОТ РАЗМЕРОВ МИКРОКРИСТАЛЛОВ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

© А.В.Ханефт, В.Г.Крузер

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия
(Поступила в Редакцию 20 февраля 1995 г.)

Решено одномерное уравнение Пуассона для собственных дефектов в ионных кристаллах при $L \sim L_D$, где L — характерный размер кристалла, L_D — длина Дебая. Получены выражения для потенциала в центре кристалла, энергии активации проводимости в зависимости от размеров микрокристаллов. Оценены поверхностный потенциал и потенциал в центре микрокристаллов AgVg октаэдрической и кубической формы.

Поверхность галогенидов серебра имеет отрицательный электрический заряд, который обусловлен разной энергией образования междоузельных катионов серебра Ag_i^+ и катионных вакансий V_k^- на поверхности кристалла [1–3]. Отрицательный поверхностный заряд скомпенсирован объемным зарядом междоузельных катионов серебра, подвижность которых значительно превышает подвижность катионных вакансий. Для изучения ионной проводимости микрокристаллов галогенидов серебра, находящихся в непроводящей матрице (фотоэмульсионные пленки на основе желатины), используется метод диэлектрических потерь. Этот метод основан на том, что частота максимума диэлектрических потерь f_m связана с ионной проводимостью микрокристаллов характерным временем релаксации Максвелла–Вагнера [4]. Для кристаллов микронных размеров наблюдается размерный эффект с уменьшением их размеров частота f_m , а следовательно, и проводимость увеличивается, а энергия активации проводимости, наоборот, уменьшается [4–6]. Данный эффект обусловлен тем, что размеры L микрокристаллов становятся соизмеримыми с длиной Дебая L_D , вследствие чего средняя концентрация Ag_i^+ с уменьшением L увеличивается.

Определим взаимосвязь между наблюдаемой энергией активации проводимости и размерами микрокристалла. Рассмотрим одномерный случай, так как здесь можно получить аналитическое решение данной задачи. Равновесные распределения концентраций междоузельных катионов серебра n_1 и катионных вакансий n_2 определяются следующими выражениями:

$$n_1 = n \exp(q\varphi/k_B T), \quad n_2 = n \exp(-q\varphi/k_B T),$$

где n — равновесная концентрация дефектов Френкеля в бесконечном кристалле, q — элементарный заряд, φ — потенциал. Распределение потенциала в кристалле определяется уравнением Пуассона

$$d^2\varphi/dx^2 = (q/\varepsilon\varepsilon_0)(n_1 - n_2),$$

которое в безразмерных переменных выглядит следующим образом:

$$d^2\psi/d\xi^2 = \text{sh } \psi. \quad (1)$$

Здесь $\psi = q\varphi/k_B T$, $\xi = x/L_D$, где $L_D = (\varepsilon\varepsilon_0 k_B T/2q^2 n)^{1/2}$ — длина Дебая, ε — относительная диэлектрическая проницаемость твердого тела, ε_0 — электрическая постоянная. Уравнение (1) имеет следующие граничные условия. В центре кристалла при $\xi = \xi_L$ ($\xi_L = L/L_D$) в силу симметрии образца имеем $d\psi/d\xi = 0$, потенциал $\psi = \psi_L$, где ψ_L — потенциал в центре кристалла. На поверхности кристалла при $\xi = 0$ потенциал $\psi = \psi_s$, где ψ_s — поверхностный потенциал. Первый интеграл от уравнения (1) и условие электронейтральности кристалла соответственно равны [7]

$$d\psi/d\xi = -[2(\text{ch } \psi - \text{ch } \psi_L)]^{1/2}. \quad (2)$$

$$\pm[2(\text{ch } \psi_s - \text{ch } \psi_L)]^{1/2} = (\sigma_s/\sigma_D), \quad (3)$$

где σ_s — плотность поверхностного заряда, $\sigma_D = 2qnL_D$. В уравнении (3) знак перед корнем зависит от знака электрического заряда поверхности. В случае $\xi_L \gg 1$ ($\text{ch } \psi_L \approx 1$) решение уравнения (2) известно [6] и имеет вид

$$\psi = 2 \ln \left\{ [\exp \xi + \text{th}(\psi_s/4)] / [\exp \xi - \text{th}(\psi_s/4)] \right\}.$$

Проводимость кристалла в случае $\mu_1 n_1 \gg \mu_2 n_2$ и $L \gg L_D$ равна

$$\gamma = (q\mu_1/L) \int_0^L n_1 dx = (q\mu_1/\xi_L) \left[\int_0^\infty (n_1 - n) d\xi + n\xi_L \right]. \quad (4)$$

Здесь μ_1 и μ_2 — подвижности собственных дефектов Ag_i^+ и V_k^- соответственно. Интегрируя выражение (4), получим

$$\gamma/\gamma_0 = 1 + (2/\xi_L)[\exp(\psi_s/2) - 1], \quad (5)$$

где $\gamma_0 = q\mu_1 n$ — проводимость кристалла при $\psi_s = 0$. Из выражения (5) видно, что при выполнении условия $2[\exp(\psi_s/2) - 1] > \xi_L$ проводимость кристалла будет зависеть от его размеров. Данное условие реально выполнимо для галогенидов серебра. Так, например, для кубических кристаллов AgBr поверхностный потенциал $q\varphi_s \simeq 0.26$ eV [8], и размерный эффект будет наблюдаться для комнатной температуры при $\xi_L < 5 \cdot 10^2$. Условие $\xi_L \gg 1$, при котором получена формула (5), также выполняется.

Рассмотрим теперь решение уравнения Пуассона для микрокристаллов галогенида серебра, размеры которых соизмеримы с длиной Дебая. Согласно (2), интеграл

$$\int_{\psi_L}^{\psi} \left[2(\operatorname{ch} \psi - \operatorname{ch} \psi_L) \right]^{-1/2} d\psi \equiv 2(1 + \operatorname{ch} \psi_L)^{-1/2} F(\alpha, k) = \xi_L - \xi, \quad (6)$$

где $F(\alpha, k)$ — эллиптический интеграл первого рода, $\alpha = \operatorname{arcsin}[(\operatorname{ch} \psi - \operatorname{ch} \psi_L)/(\operatorname{ch} \psi - 1)]^{1/2}$, $k = [2/(1 + \operatorname{ch} \psi_L)]^{1/2}$. Уравнение (6) можно решить аналитически при выполнении неравенств $\exp(-|\psi|)$ и $\exp|\psi_L| \gg \exp(-|\psi_L|)$. Эти неравенства выполняются уже удовлетворительно при $|\psi|, |\psi_L| \sim 1$. Заменяя в (6) под интегралом гиперболические косинусы на соответствующие экспоненты, получим после интегрирования следующее уравнение для определения потенциала:

$$\operatorname{arctg}[(y - y_L)/y_L] = (\xi_L - \xi)y_L^{1/2}/2, \quad (7)$$

где $y = \exp \psi$, $y_L = \exp \psi_L$. Уравнение (7) после преобразования принимает вид

$$y = y_L \sec^2 \left[(\xi_L - \xi)y_L^{1/2}/2 \right], \quad (8)$$

а распределение потенциала в микрокристалле будет определяться выражением

$$\psi = \psi_L + 2 \ln \left\{ \sec \left[(\xi_L - \xi)y_L^{1/2}/2 \right] \right\}. \quad (9)$$

При $\xi = 0$ из формулы (7) следует трансцендентное уравнение для определения потенциала в центре кристалла $y_L(\psi_L)$

$$\operatorname{arctg}(y_s/y_L - 1)^{1/2} = \xi_L y_L^{1/2}/2. \quad (10)$$

Здесь $y_s = \exp \psi_s$. При выполнении условия $(y_s/y_L - 1)^{1/2} \gg 1$ функция $\operatorname{arctg}(y_s/y_L - 1)^{1/2} \approx \pi/2$. Следовательно, при большом поверхностном потенциале ψ_s потенциал в центре кристалла стремится к асимптотическому значению

$$y_L = (\pi/\xi_L)^2, \quad \psi_L = 2 \ln(\pi/\xi_L). \quad (11)$$

При $\xi_L = 0$ из уравнения (10) следует равенство $y_L = y_s$. На рис. 1 представлены результаты численного решения методом итерации трансцендентного уравнения (10). Получены кривые для потенциала ψ_L в зависимости от толщины кристалла при различных значениях поверхностного потенциала. Из рис. 1 видно, что при $y_s \geq 10^5$ и $\xi_L > 0.05$ потенциал ξ_L стремится к своему асимптотическому значению. Распределение потенциала в объеме кристалла при $y_L = (\pi/\xi_L)^2$, согласно (8), будет иметь вид

$$\psi = 2 \ln [(\pi/\xi_L) \operatorname{csc}(\pi\xi/2\xi_L)].$$

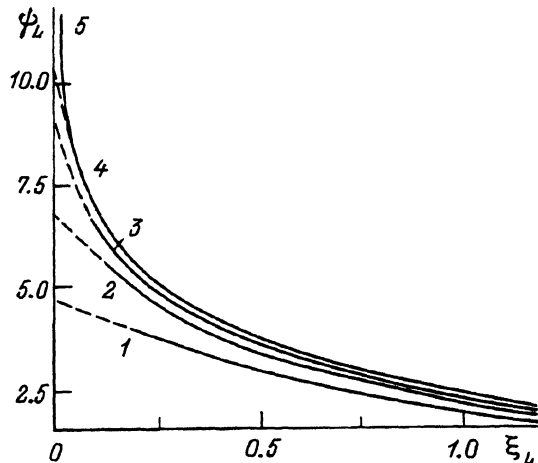


Рис. 1. Зависимость потенциала в центре кристалла ψ_L от размера кристалла ξ_L при $y_s = 10^2$ (1), 10^3 (2), 10^4 (3), 10^5 (4) и $(\pi/\xi_L)^2$ (5).

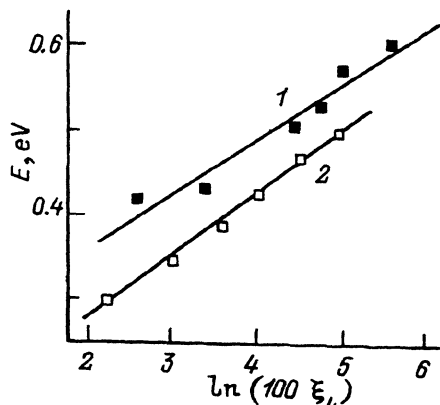


Рис. 2. Зависимость энергии активации ионной проводимости микрокристаллов AgBr от размеров микрокристаллов.

1 — AgBr(100), $T = 298$ K, 2 — AgBr(111), $T = 288$ K.

Уравнение (8) для y с учетом выражения (10) можно записать также в виде

$$y = y_s \left[1 + \operatorname{tg}^2 \left(\xi y_L^{1/2} / 2 \right) \right] / \left[1 + (y_s / y_L - 1)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\xi y_L^{1/2} \right) \right]^2.$$

Отсюда следует, что при малых ξ распределение потенциала в приповерхностной области кристалла будет линейным

$$\psi = \psi_s - \xi(y_s - y_L),$$

а электрическое поле однородным.

Определим зависимость относительной проводимости микрокристалла галогенида серебра от объема V . В случае одномерного приближения относительная проводимость междоузельных катионов серебра равна

$$\gamma / \gamma_0 = \xi_L^{-1} \int_0^{\xi_L} y d\xi = (y_L / \xi_L) \int_0^{\xi_L} \sec^2 \left[(\xi_L - \xi) y_L^{1/2} \right] d\xi.$$

Интегрируя последнее выражение и учитывая, что из равенства (10) следует $\operatorname{tg}(\xi_L y_L^{1/2} / 2) = (y_s / y_L - 1)^{1/2}$, получим

$$\gamma / \gamma_0 = (2 / \xi_L)(y_s - y_L)^{1/2}. \quad (12)$$

Интересно отметить, что выражения для проводимостей (5) и (12) при выполнении условий $y_s \gg y_L \gg 1$ и $y_s^{1/2} / \xi_L \gg 1$ совпадают. Эффективная энергия активации проводимости в зависимости от размера кристалла при $y_s \gg y_L \gg 1$ определяется выражением

$$E = E_0 - q\varphi_s / 2 + k_B T \ln(\xi_L / 2), \quad (13)$$

Поверхностный потенциал $q\varphi_s$, поверхностный заряд σ_s и концентрация нескомпенсированных отрицательно заряженных частиц n_s для микрокристаллов AgBr

AgBr	T, K	$L_D, \mu m$	$q\varphi_s, eV$	$\sigma_s, Cal/cm^2$	n_s, cm^{-2}
(100)	298	0.2	0.206	$-8.34 \cdot 10^{-8}$	$5.2 \cdot 10^{11}$
			0.26 [8]		
(111)	288	0.28	0.312	$-5.55 \cdot 10^{-7}$	$3.47 \cdot 10^{12}$
			0.35 [9]		

где E_0 — энергия активации проводимости ионного кристалла при $\psi_s = 0$. Таким образом, согласно (13), наблюдаемая энергия активации ионной проводимости зависит логарифмически от размера образца.

Обработка экспериментальных данных [5,6] по зависимости энергии активации проводимости кубических микрокристаллов AgBr (AgBr(100)) (прямая 1) и октаэдрических (AgBr(111)) (прямая 2) от размеров микрокристаллов показывает, что E линейно зависит от $\ln \xi_L$ (рис. 2). По выражениям (13) и (3) для микрокристаллов AgBr(100) и AgBr(111) определены поверхностный потенциал $q\varphi_s$, поверхностный заряд σ_s и концентрация нескомпенсированных отрицательно заряженных частиц на поверхности $n_s = \sigma_s/q$. Результаты расчета приведены в таблице. Вычисление значений $q\varphi_s$, σ_s и n_s проводили при следующих значениях параметров образования и переноса междоузельных катионов серебра в бромиде серебра (в $cm^2/V \cdot s$):

$$n = 2^{1/2} a^{-3} \exp(-E_{FR}/2k_B T), \quad \mu_1 = (48.4/T) \exp(-E_\mu/k_B T),$$

где $a = 5.7748 \text{ \AA}$ — постоянная решетки AgBr [10], $E_{FR} = 1.06 + 6.8k_B T \text{ eV}$ — энергия образования пары дефектов Френкеля в AgBr, $E_\mu = 0.15 \text{ eV}$ — энергия активации подвижности Ag_i^+ [11], $E_0 = 0.68 \text{ eV}$. Как видно из таблицы, полученные значения поверхностных потенциалов для микрокристаллов AgBr близки к литературным данным. Анализ экспериментальных данных на рис. 2 показал также, что последнее слагаемое в уравнении (13) имеет несколько иной множитель, а именно $\beta k_B T$. Множитель $\beta = 2.57$ и 2.9 для микрокристаллов AgBr(100)

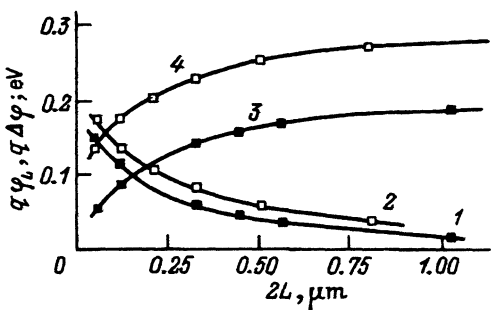


Рис. 3. Зависимость потенциала $q\varphi_L$ (1, 2) и разности потенциалов $q\Delta\varphi$ (3, 4) от размеров микрокристаллов AgBr. 1, 3 — AgBr(100), 2, 4 — AgBr(111).

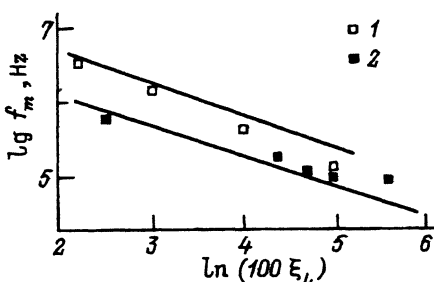


Рис. 4. Зависимость максимума частоты диэлектрических потерь от размеров микрокристаллов AgBr. Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент [6]. 1 — AgBr(111), $T = 288 \text{ K}$, 2 — AgBr(100), $T = 298 \text{ K}$.

и AgBr (111) соответственно. Появление множителя $\beta \sim 3$ связано с тем, что для микрокристаллов объем $V \sim \xi_L^3$, и, строго говоря, результаты решения одномерного уравнения Пуассона для микрокристаллов являются приближенными.

На рис. 3 представлены результаты численного решения трансцендентного уравнения (10) с оцененными выше значениями $q\varphi_s$ для микрокристаллов AgBr (100) и AgBr (111). Как видно из рис. 3 (кривые 1, 2), потенциал $q\varphi_L$ в центре микрокристаллов AgBr уменьшается от десятых до сотых долей электронвольта с увеличением размеров микрокристаллов. Разность потенциалов (которую только и можно измерить экспериментально) между поверхностью и объемом микрокристаллов $q\Delta\varphi = q(\varphi_s - \varphi_L)$ с увеличением размеров микрокристаллов увеличивается и стремится к $q\varphi_s$ (кривые 3, 4).

Согласно теории Максвелла-Вагнера, ионная проводимость микрокристаллов бромида серебра, находящихся в непроводящей матрице, и частота максимума диэлектрических потерь связаны выражением [4]

$$\gamma = 2\pi f_m \varepsilon_0 [2\varepsilon_M + \varepsilon + \Phi(\varepsilon_M - \varepsilon)] / (1 - \Phi). \quad (14)$$

Здесь ε_M — относительная диэлектрическая проницаемость матрицы, Φ — объемная доля матрицы. На рис. 4 представлены результаты расчета частоты f_m фотоэмпульсий на основе желатины в зависимости от размеров монокристаллов AgBr в матрице. Расчеты проводились при $\varepsilon = 13.2$ и $\varepsilon_M = 2.7$ [4], $\Phi = 0.7$ [6], а проводимость микрокристаллов AgBr определялась по формуле (12) с оцененными выше значениями $q\varphi_s$ для AgBr (100) и AgBr (111). Как видно из рис. 4, даже одномерное приближение удовлетворительно описывает экспериментальные данные по зависимости частоты максимума диэлектрических потерь от размеров микрокристаллов AgBr [6]. Для более точного описания экспериментальных данных по размерному эффекту необходимо решение трехмерного уравнения Пуассона, что возможно в случае $|\psi_s| \gg 1$ только численно.

Таким образом, проведенное рассмотрение позволяет с единых позиций интерпретировать и сопоставлять результаты по исследованию поверхностного потенциала, эффекта Максвелла-Вагнера и эффективных характеристик ионной проводимости микрокристаллов AgBr в зависимости от размеров кристаллов.

Список литературы

- [1] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л. (1975). 592 с.
- [2] Poppel R.B., Blakely J.M. Surf. Sci. **15**, 3, 507 (1969).
- [3] Ханефт А.В. ЖФХ **66**, 11, 3037 (1992).
- [4] Ohzekl K., Urabe S., Tanl T. J. Imaging Sci. **34**, 4, 136 (1990).
- [5] Колесников Л.В., Сергеева И.А., Караченцев В.Г. ЖФХ **67**, 5, 1079 (1993).
- [6] Сергеева И.А. Автореф. канд. дис. Кемерово (1993). 24 с.
- [7] Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М. (1987). 432 с.
- [8] Takada S. Phot. Sci. and Eng. **18**, 5, 501 (1974).
- [9] Van Hulle M.E., Maenhout van der Vorst W. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 253 (1977).
- [10] Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М. (1972). 400 с.
- [11] Starbov N., Buroff A., Malinowski J. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, 161 (1976).