

ИСПАРЕНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА ИЗ СУПЕРИОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

В.М. Березин

В рамках теории Вагнера, решена задача об испарении летучего компонента из суперионной фазы переменного состава в неизотермических условиях. Предложена схема экспериментальной ячейки для проверки полученной формулы на суперионных фазах типа халькогенидов серебра, для которых теория Вагнера хорошо выполняется.

Граница раздела: полупроводниковое соединение переменного состава – вакуум реализуется при синтезе соединений, выращивании кристаллов и пленок, в различных технологических процессах производства электронных приборов.

Процессы переноса и массообмена на этой границе, во многом определяют стабильность свойств и фазового состава полупроводника. Удобными модельными системами для исследования этих процессов представляются суперионные полупроводниковые фазы переменного состава. Наличие высокой ионной проводимости и широких областей гомогенности у таких фаз позволяет исследовать процесс испарения летучего компонента без изменения фазового состава источника. Причем экспериментальные исследования можно проводить на одном и том же образце с использованием электрохимических методов контроля соотношения компонентов, отличающихся высокой точностью и чувствительностью [1–4]. Примером таких фаз являются галогениды и халогениды меди, серебра: $A_{1+\delta}B^{VII}$, $A_{2+\delta}B^{VI}$.

В данной работе использована модель испарения предложенная в [5], но учтена неизотермичность объема и поверхности образца в процессе испарения.

Кроме того, предлагается методика экспериментальной проверки полученного уравнения для потока летучего компонента.

Рассмотрим, для определенности, соединение вида $A_{2+\delta}B^{VI}$, где B – халькоген, летучий компонент. Соединение такого вида являются полупроводниками n -типа, причем как показывают исследования на халькогенидах серебра, сверхстехиометричные атомы серебра образуют мелкую донорную примесь и уже при комнатной температуре полностью ионизованы [6].

Диссоциативное испарение в вакуум части неметалла с поверхности образца приводит к увеличению соотношения металл/неметалл на поверхности относительно объема. Возникает разность химических потенциалов атомов металла, которая определяет поток однозарядных ионов и электронов с поверхности в объем образца.

Стационарному состоянию соответствует равенство потоков летучего компонента J_{Bn} и ионов металла J_i :

$$2nJ_i = J_{Bn}, \quad (1)$$

где n – число атомов в молекуле испаряющегося неметалла.

В силу условия локальной электронейтральности образца, наряду с потоками ионов возникнет поток электронов J_e , равный потоку ионов J_i .

Электронно-ионные потоки в супериониках хорошо описываются (это подтверждают данные экспериментов) в рамках теории Вагнера [7, 8]. Для потока частиц k -го сорта в направлении Oz в неизотермических условиях эта теория дает [8]:

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{q^2} \left[\frac{d}{dz} (\mu_k + q\varphi) + \left(S_k + \frac{Q_k}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right], \quad (2)$$

где q – заряд частицы, которой мы положим равным заряду электрона, σ_k – парциальная проводимость ($k = i, e$); μ, φ – химический и электрический потенциалы; S, Q – энтропия и теплота переноса.

Из условия электронейтральности и равенства электронного и ионного потоков находим:

$$-\frac{d\varphi}{dz} = \sum_{k=i,e} \frac{t_k}{e} \frac{d\mu_k}{dz} - \sum_{k=i,e} \frac{t_k}{e} \left(S_k + \frac{Q_k}{T} \right) \frac{dT}{dz}, \quad (3)$$

где $t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma_i + \sigma_e}$ – числа переноса.

Подставляя (3) в (2) для потока ионов получим:

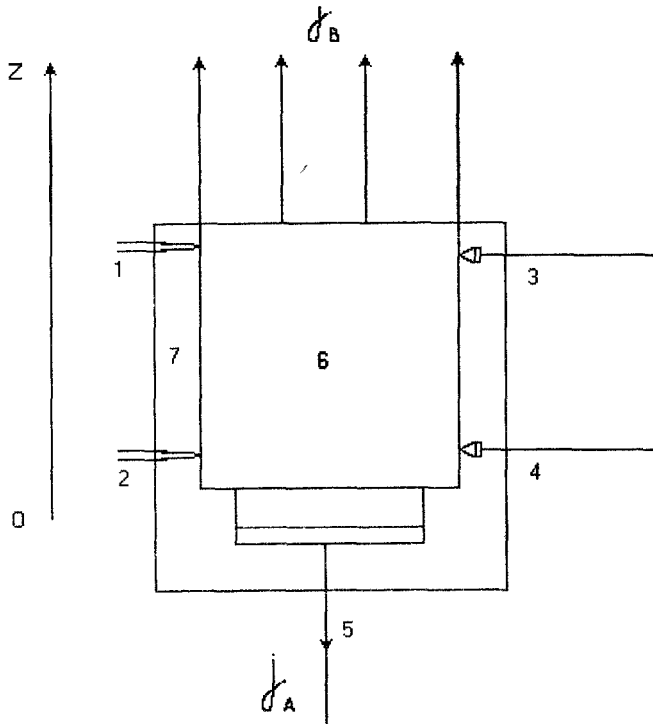
$$J_i = \frac{\sigma_i}{e^2} \left[-\frac{d\mu_i}{dz} + \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \frac{d\mu_i}{dz} + \frac{d\mu_e}{\sigma_i + \sigma_e} \frac{d\mu_e}{dz} - \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \left(S_i + \frac{Q_i}{T} \right) \frac{dT}{dz} - \frac{\sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right) \frac{dT}{dz} - \left(S_i + \frac{Q_i}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right], \quad (4)$$

Суперионные фазы характеризуются структурной разупорядоченностью в подрешетки подвижного иона: число кристаллографических позиций в элементарной ячейке, в которых могут размещаться ионы N' много больше числа ионов $N \pm \delta$ [9]. При этом химический потенциал ионов: $\mu = \mu_0 + RT \ln(N + \delta)/N'$ практически не зависит от δ , а значит и от z . Таким образом, можно положить $d\mu, dz = 0$, тогда уравнение (4) с учетом (1) дает для потока испаряющегося компонента:

$$J_{Bn} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{2n(\sigma_i + \sigma_e) e^2} \left[\frac{d\mu_e}{dz} + \left(S_i - S_e + \frac{Q_i}{T} - \frac{Q_e}{T} \right) \frac{dT}{dz} \right], \quad (5)$$

Следует заметить, что σ_e вообще говоря зависит от координаты z ($\sigma_e \sim \delta$). Однако, как показывают измерения [2], относительное изменение состава в результате испарения невелики, поэтому изменением σ_e с z можно либо пренебречь, либо брать усредненные значения по образцу. Что касается ионной проводимости σ_i , то она в пределах погрешности измерений не зависит от δ для халькогенидов серебра и очень слабо изменяется с δ в халькогенидах меди [6, 10].

Таким образом, обеспечивая постоянство градиентов химического потенциала электронов и температуры вдоль направления испарения, можно обеспечить постоянство потока испаряющегося компонента.



Контроль величины потока имеет важное значение в технологиях вакуумного напыления, молекулярно-лучевой эпитаксии и т.п.

Следует заметить, что формула (5) допускает экспериментальную проверку феноменологических расчетов. На рисунке изображена схема измерительной ячейки, с помощью которой можно это сделать. Для этого надо измерить разность ЭДС гальванических ячеек между зондами 1, 3 и 2, 4 расположенными на расстоянии Δz и оценить градиент μ_e :

$$\frac{d\mu_e}{dz} \cong \frac{e\Delta E}{\Delta z}. \quad (6)$$

Градиент температуры оценивается по показаниям термопар 1 и 2 в бессточном режиме.

Величины теплот переноса и энтропий рассчитываются по данным измерений коэффициентов электронной и ионной термоЭДС [11]:

Схема измерительной ячейки для проверки формулы (5): 1, 2 – термопары; 3, 4 – ионные зонды с проводимостью по ионам металла, например Ag/AgI, Cu/Bg и т.д.; 5 – ионный электрод для отвода ионов металла; 6 – образец; 7 – герметичная ячейка

$$\alpha_i = \frac{1}{e} \left(S_i + S^0 + \frac{Q_i}{T} \right), \quad (7)$$

$$\alpha_e = \frac{1}{e} \left(S_e + \frac{Q_e}{T} \right), \quad (8)$$

где S^0 – величина стандартной удельной энтропии подвижного элемента.

ТермоЭДС измеряется соответственно зондами 1, 2 и 3, 4, α_i и α_e вычисляются по закону Зеебека.

Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал / Проект Г 2001 179.

Литература

1. Wagner C. Investigation of Silver Sulfide // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – № 10. – P. 1819–1827.
2. Rickert H. Electrochemistry of Solids. An Introduction. – Berlin: Springer, 1982. – 240 p.
3. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^I B^{VI}$. – М.: Металлургия, 1980. – 132 с.
4. Березин В.М., Карих П.И. Испарение селена с поверхности стимулированное полиморфным превращением // *Неорганические материалы.* – 1993. – Т. 29. – № 5. – С. 715–716.
5. Березин В.М. Испарение халькогена из суперионных фаз типа $\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1991. – Т. 27, № 2. – С. 231–233.
6. Miyatani S. Electronic and Ionic Conduction in $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{Se}$ // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1973. – V. 34, № 2. – P. 423–432.
7. Jokota J. On the Theory of Mixed Conduction with special Reference to the Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1961. – V.16, № 11. – P. 2213–2224.
8. Wagner C. The thermoelectric Power with Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // *Prog. Solid State Chem.* – 1972. – V. 7. – P. 1–37.
9. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
10. Чеботин В.Н., Конев В.Н., Березин В.М. Химическая диффузия в нестехиометрических твердых растворах $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_{x+\delta})_2\text{X}$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // *Изв. АН. СССР. Неорганические материалы.* – 1984. – Т. 20, № 9. – С. 1462–1466.
11. Shahi K. Transport studies on Superionic Conductors // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1977. – V.41, № 1. – P. 11–41.