

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА РОСТ НОВООБРАЗОВАНИЙ В СМЕШАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

М.А.Коржув¹⁾

Институт металлургии им. А.А.Байкова РАН

117911 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 1996 г.

Обсуждаются причины аномально быстрого для твердых тел роста новообразований (нитевидных кристаллов, бугорков, пор и других) на поверхности образцов суперионных проводников (СИП) со смешанной электронно-ионной проводимостью (типа Cu_{2-x}Se , Ag_2Te). Эффекты связываются в работе с ускорением подвижных ионов и активированных ионов "остова" СИП свободными электронами при их совместной "химической" диффузии в образцах.

PACS: 66.30.Ny, 66.90.+r

Процессы зарождения и роста новообразований на поверхности или в объеме образцов, происходящие в градиентах температуры, давления, электрических и других полей, характерны для "рыхлых" и лабильных структур, отличающихся высокой скоростью массопереноса (органические материалы, биологические объекты) [1,2]. Для обычных твердых тел, где скорость массопереноса ограничивается низкой диффузионной подвижностью атомов и ионов, указанная проблема может быть актуальной лишь в экстремальных условиях, например, в зоне фрикционного контакта (заусенцы, каверны) [3], в состоянии предплавления ($T < T_m$) (поры, наросты) [4], в потоках ионизирующих излучений (эрозия поверхности, "блистеры") [5], в больших градиентах температуры и электрических полей (нитевидные кристаллы) [6]. Указанные эффекты обычно наблюдаются при температуре $T > T_t$ (здесь $T_t = 0.5...0.8 \cdot T_m$ – температура Таммана, характеризующая начало эффективного проявления в образцах объемной диффузии, T_m – температура плавления образцов) [7].

В то же время, в суперионных проводниках (СИП) (твердых электролитах), состоящих из "расплавленной" подрешетки подвижных ионов (Cu^{1+} , Ag^{1+} , Li^{1+} и других) и жесткого "остова", сохраняющего свойства твердого тела, зарождение и рост новообразований – обычное явление, происходящее уже в процессе хранения и отжига образцов [1,2]. Так, например, для селенида меди Cu_{2-x}Se , обладающего смешанной электронной (p -типа) и ионной (по меди) проводимостью, наблюдали: 1) рост с высокой скоростью (до 0.4 мм/ч) нитевидных кристаллов и лент меди на образцах Cu_{2-x}Se , пересыщенных медью, в процессе их отжига или пластической деформации при температуре $T > 800$ К [8,9]; выход меди из твердого раствора и ее выделение на поверхности либо во внутренних пустотах при сжатии образцов ($T > 300$ К) (рис.1а) [10]; 2) рост бугорков, ямок и пор (диаметром до 0.1–1 мм) ($T = 900 - 1000$ К) (рис.1б) [11,12].

Первый тип из указанных новообразований связан с переносом в образцах Cu_{2-x}Se подвижной меди Cu_{1-x} (коэффициент диффузии $D \sim 10^{-2}$ см²/с

¹⁾e-mail: Korzhuev@lesr.imet.ac.ru

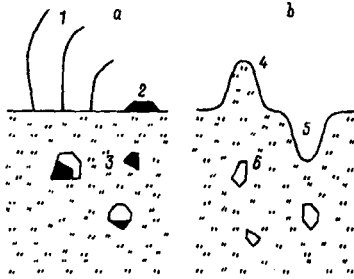


Рис.1. Различные новообразования, наблюдавшиеся на образцах супер-ионного проводника Cu_{2-x}Se : 1 - медные "усы" [8,9]; 2, 3 - выделения меди (2 - на поверхности, 3 - в объеме) [10]; 4 - бугорки; 5 - ямки [11]; 6 - поры [12]

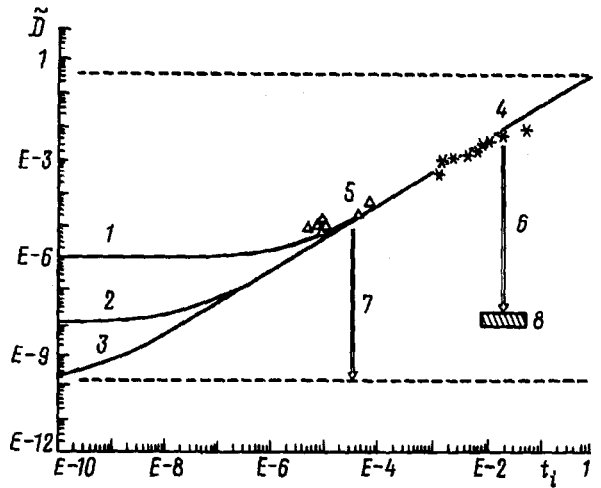


Рис.2. Коэффициент "химической" диффузии \tilde{D} (кривые 1-5) и макроскопический коэффициент диффузии ионов остова $\tilde{D}_{\text{макро}}$ (8) Cu_{2-x}Se в зависимости от числа переноса ионов t_i : кривые 1-3 - расчет \tilde{D} по формуле (6) при $D_e = 0.4 \text{ см}^2/\text{с}$ и D_i , $\text{см}^2/\text{с}$: 1 - 10^{-6} ; 2 - 10^{-8} ; 3 - 10^{-10} ; точки 4-5, 8 - эксперимент [11,13,14]. Стрелками 6, 7 на рисунке показано уменьшение $\tilde{D} \rightarrow \tilde{D}_{\text{макро}}$ при усреднении по всем ионам "остова". T , К: 4 - 673; 5, 7 - 300; 6 - 900

при $T = 600 - 1000 \text{ К}$, $T'_i \sim T_c \sim 300 \text{ К}$, здесь T_c - температура супер-ионного фазового перехода), второй - с дополнительным диффузионным перемещением ионов остова CuSe ($D \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 900 - 1000 \text{ К}$) [11,12]. Указанные высокие значения D для подвижных ионов меди в Cu_{2-x}Se ранее объясняли эффектом ускорения ионов более подвижными электронами (дырками) при их совместной (сопряженной) "химической" диффузии в образцах [7,13,14], относительно высокие значения D ионов остова Cu_{2-x}Se до настоящего времени не имели четкого и убедительного толкования.

В настоящей работе показано, что эффект ускорения может действовать и на активированные ионы остова СИП, что увеличивает эффективные макроскопические коэффициенты диффузии D в системе "неподвижных" ионов и приводит к заметной диффузионной неустойчивости "остова" образцов.

В приближении независимого движения частиц потоки подвижных ионов j_{i_1} , активированных ионов остова $j_{i_2 \dots k}$ ($k = 2, 3 \dots$) и электронов (дырок) j_e при их совместной диффузии в образцах описываются уравнениями Вагнера:

$$j_{i_k} = -D_{i_k} \nabla N_{i_k} - \frac{\sigma_{i_k}}{Z_{k e}} \nabla \varphi, \quad (1)$$

$$j_e = -D_e \nabla N_e + \frac{\sigma_e}{e} \nabla \varphi, \quad (2)$$

$$j_i - j_e = 0, \quad (3)$$

где соотношение (3) отражает условие отсутствия электрического тока в образцах, $j_i = \sum_k j_{i_k}$ - суммарный ионный ток, D_{i_k} и N_e - индивидуальные коэффици-

коэффициенты диффузии ионов и электронов, N_{i_k} и N_e – концентрации различных ионов и электронов (дырок), φ – электростатический потенциал, $\nabla = d/dl$ – пространственные градиенты величин, $Z_k|e|$ – заряды ионов, e – элементарный заряд [7, 15]. Решая систему уравнений (2)–(4) при условии сохранения общей электронейтральности материала ($\nabla N_i = \nabla N_e$), получаем уравнения Фика

$$j_i = j_e = -\bar{D}\nabla N_e = -\bar{D}\nabla N_i, \quad (4)$$

где

$$\bar{D} = t_e D_i^* + t_i D_e \quad (5)$$

– коэффициент сопряженной "химической" диффузии электронных носителей тока и ионов, а

$$D_i^* = \sum_k D_{i_k} (dN_{i_k}/dN_i) \quad (6)$$

– эффективный коэффициент диффузии подвижных ионов и ионов остова, $t_i = \sigma_i/\sigma$ – общее число переноса ионов (здесь $\sigma = \sigma_i + \sigma_e$, $\sigma_i = \sum_k \sigma_{i_k}$ и σ_e – полная суммарная ионная и электронная проводимости, соответственно), $t_e = \sigma_e/\sigma$ – число переноса электронов ($t_e + t_i = 1$), $N_i = \sum_k N_{i_k}$ – общая концентрация ионов.

Из выражения (4) следует, что в процессе химической диффузии вследствие условия электронейтральности среды (3) электроны замедляются, а ионы ускоряются внутренним электрическим полем $E = -\nabla\varphi$ [7], в результате подвижные ионы, активированные ионы остова и электроны (дырки) движутся совместно, с общим коэффициентом диффузии \bar{D} (5), причем весовые множители, с которыми складываются индивидуальные коэффициенты химической диффузии ионных носителей тока, в D_i^* определяют доли подвижных и "малоподвижных" ионов в общем градиенте концентрации ионов ∇N_i .

На рис.2 приведены экспериментальные и расчетные значения коэффициентов химической диффузии \bar{D} в зависимости от числа переноса ионов t_i в Cu_{2-x}Se [13, 14]. Расчеты \bar{D} производили по формуле (5) при $D_e = 0.4 \text{ см}^2/\text{с}$ и D_i ($\text{см}^2/\text{с}$): кривая 1 – 10^{-6} ; 2 – 10^{-8} ; 3 – 10^{-10} . Кривая 1, рис.2, соответствует действию эффекта ускорения в системе дырок и подвижных ионов меди ($D_i = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$), кривая 3 – дырок и "малоподвижных" ионов остова (для простоты полагалось $D_i(\text{Cu}^{2+}) = D_i(\text{Se}^{2-}) = D_c = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$), кривая 2 – дырок, подвижных ионов меди (Cu^{1+}) и ионов остова при условии $dN_{i_1}/dN_i = 1/2$ (в Cu_{2-x}Se $0.5 < (dN_{i_1}/dN_i) < 1$ [7]). Из рис.2 видно, что при $t_i > 10^{-4}$ эффект ускорения для любого сорта ионов, участвующих в "химической" диффузии, определяется величиной D_e и практически не зависит от соотношения D_e/D_i и dN_{i_1}/dN_i (кривые 1–3). Таким образом, при любых значениях t_i активированные ионы остова СИП ускоряются более существенно, чем подвижные ионы ($\bar{D}/D_c > 10^8$ при $t_i > 0.01$, рис.2).

В то же время, активированные ионы составляют лишь незначительную долю от общего количества ионов остова $N = N_0 \exp(-E_a/k_0T)$ (здесь N_0 – общая концентрация ионов остова, E_a – энергия активации образования дефекта Френкеля в системе "остова", k_0 – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). "Покоящиеся" ионы электрическое поле не ускоряет [1, 7], поэтому средний макроскопический коэффициент диффузии ионов остова будет меньше – $\bar{D}_{\text{macro}} = (N\bar{D} + (N_0 - N)D_c/N_0)$ (здесь D_c – коэффициент диффузии

неактивированных ионов остова в отсутствие эффекта ускорения), равно как и соответствующий коэффициент ускорения $\tilde{D}_c^{macro}/D_c \sim (N/N_0)(\tilde{D}/D_c)$.

Для оценки величины \tilde{D}_c^{macro} использовали значения $E_a = 1 \text{ эВ}$, $N/N_0 \sim 10^{-18}$ ($T = 300 \text{ К}$) и $N/N_0 \sim 10^{-6}$ ($T = 900 \text{ К}$), соответствующее уменьшение $\tilde{D} \rightarrow \tilde{D}_c^{macro}$ при усреднении по всем ионам остова показано на рис.2 стрелками для двух характерных значений t_i . Из рис.2 следует, что в согласии с экспериментом $D_c^{macro}/D_c \sim 1$ при комнатной температуре ($t_i = 3 \cdot 10^{-5}$), стрелка 7, и $\tilde{D}_c^{macro}/D_c \sim 10^2$ при $T = 900 \text{ К}$ ($t_i = 2 \cdot 10^{-2}$), стрелка 6. Последняя оценка позволяет объяснить наблюдавшуюся ранее диффузионную неустойчивость остова образцов Cu_{2-x}Se при высокой температуре (рис.1б) [11, 12].

Таким образом, в настоящей работе показано, что эффект ускорения может определять диффузионную неустойчивость не только подсистемы подвижных ионов ($T > T_c = 291 - 430 \text{ К}$) [7], но также и подсистемы ионов остова суперионных проводников (СИП) ($T > T_i$). При этом ускорению (до $D = \tilde{D}$) подвергаются только активированные ионы остова СИП, что при достаточно большой их концентрации N/N_0 соответственно увеличивает макроскопический коэффициент диффузии всей подсистемы ионов остова \tilde{D}_c^{macro} .

Наблюдавшаяся относительно большая величина коэффициента ускорения ионов остова $\tilde{D}_c^{macro}/D_c \sim 10^2$ (рис.2) определяется большой величиной $t_i \sim 0.1$ и $D_c \sim 1 \text{ см}^2/\text{с}$ в полупроводниковых соединениях $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ [16]. Решающим фактором роста \tilde{D}_c^{macro}/D_c при этом является наличие в СИП подвижных ионов, ускоренных электронами, что обеспечивает большие значения t_i в образцах (рис.2). Соответственно, "выключение" вклада подсистем электронов (дырок) и/или подвижных ионов существенно уменьшает эффект ускорения ионов остова ($\tilde{D}_c^{macro}/D_c \rightarrow 1$), что можно использовать для уменьшения скорости роста новообразований на СИП путем снижения D_c и t_i в образцах.

1. Я.Е.Гегузин, *Диффузионная зона*, М.: Наука, 1979.
2. В.Н.Бондарев, А.Б.Куклов, В.М.Белоус, *ФТТ* **31**, 42 (1989).
3. Д.Н.Гаркунов, *Триботехника*, М.: Машиностроение, 1989.
4. М.К.Смит, *Основы физики металлов*, М.: ГНТИЦМЕТ, 1962.
5. А.А.Предводителев, В.Н.Опекунов, *ФХОМ* **N.3**, 44 (1977).
6. Г.В.Бережкова, *Нитевидные кристаллы*, М.: Наука, 1969.
7. В.Н.Чеботин, *Химическая диффузия в твердых телах*, М.: Наука, 1989.
8. М.А.Коржуев, В.Ф.Банкина, Н.Х.Абрикосов и др., *ЖТФ* **56**, 797 (1986).
9. М.А.Коржуев, *ФХОМ* **N.5**, 153 (1993).
10. М.А.Коржуев, Н.Х.Абрикосов, И.В.Кузнецова, *Письма в ЖТФ* **13**, 9 (1987).
11. М.А.Коржуев, Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, *ЖТФ* **10**, 1486 (1984).
12. М.А.Korzhuev, В.А.Efimova, Е.А.Obraztsova, and О.Р.Fedorova, *Phys. Status Solidi (a)* **124**, 115 (1991).
13. Р.А.Якшибаев, В.Н.Конев, М.Х.Балапанов, *ФТТ* **26**, 3641 (1984).
14. М.А.Коржуев, *ФТТ* **31**, 25 (1989).
15. G.Lorenz and С.Ј.Wagner, *J. Chem. Phys.* **26**, 1607 (1957).
16. В.В.Горбачев, *Полупроводниковые соединения $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$* , М.: Металлургия, 1984.