

УДК 541.123+541.127.4

©1995

## НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТОКОВ ОБМЕНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ГАЗ

*В.Н.Конев*

Уральский государственный университет, Екатеринбург  
Поступило в Редакцию 12 ноября 1993 г.

Предложен новый метод расчета величин тока обмена при термодинамическом равновесии на межфазной границе в системах типа МХ-Х для соединений с преимущественно ионным характером сил связи. Полученные закономерности позволили дать физическую интерпретацию параметров, входящих в феноменологические формулы для скоростей испарения (сублимации) при диссоциации полупроводниковых соединений, исходя из энергетического спектра носителей тока. Приведенные экспериментальные данные иллюстрируют правомерность использования предложенной новой модели для расчета составляющих потоков обмена частицами на межфазной границе твердое тело-газ.

Рассматривая равновесную реакцию образования или разложения химических соединений стехиометрического состава по квазихимическому уравнению



мы полагаем, что в этой реакции участвуют реагенты в соотношениях, определяемых законом действия масс. При условии, что соединение МХ находится в конденсированном состоянии при постоянном составе (его активность равна единице), количественное соотношение равновесных парциальных давлений компонентов реакции определяется из константы равновесия и изменения свободной энергии  $\Delta G^0$  реакции

$$K_e^{-1} = P_M P_X, \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_e. \quad (2)$$

Из (2) следует

$$P_i = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{2RT}\right), \quad (3)$$

где  $P_i = P_M = P_X$ , так как количества атомов металла и неметалла в газовой атмосфере над твердым МХ при диссоциации последнего по уравнению (1) одинаковы. В случаях, когда выделяющийся при реакции диссоциации металл конденсируется (кристаллизуется) в местах его выделения, активность металла становится равной единице и уравнение (2) принимает вид

$$K_e = P_X^{-1}, \quad \Delta G^0 = -RT \ln P_X. \quad (4)$$

При относительно низких значениях  $P_X$  можно использовать приведенные выше соотношения для количественного определения концентрации частиц газовой атмосферы над твердым химическим соединением в равновесных условиях.

Если в вакуумированное замкнутое пространство поместить соединение  $MX$  при фиксированной температуре, то пространство над твердым телом должно заполняться газовым компонентом  $X$  ( $M$  и  $MX$  находятся в рассматриваемом случае в конденсированном состоянии) при разложении (диссоциации) соединения, т. е. реакция (1) идет влево до тех пор, пока давление компонента  $X$  не станет равным равновесному его значению по уравнению (4). С другой стороны, этот процесс должен прекратиться в тот момент, когда на поверхность твердого тела будет попадать столько же частиц, сколько покидать поверхность. В этом случае наступает динамическое равновесие в системе твердое тело–газ. Число частиц, приходящих из газовой фазы на единицу поверхности твердого тела, можно определить по известным соотношениям молекулярно-кинетической теории идеальных газов как число ударов о стенку сосуда

$$J_X^- = \frac{1}{4} n_X v_T, \quad (5)$$

где  $n_X$  — концентрация частиц компонента  $X$  в газе,  $v_T$  — их тепловая скорость. После подстановки в (5) выражений для  $v_T = (8RT/\pi M_X)^{1/2}$  и  $n = P_X/kT$  получим

$$J_X^- = \frac{P_X}{(2\pi m_X kT)^{1/2}}, \quad (6)$$

где  $m_X$  — масса атома компонента  $X$ . Уравнение (6) представляет собой известную формулу Гертца, полученную им в 1882 г. для скорости испарения металлов.

С другой стороны, число частиц, покидающих поверхность твердого тела в единицу времени на единицу площади  $J_X^+$  при испарении, сублимации, диссоциации, десорбции и т. п., описывается известным феноменологическим уравнением [1]

$$J_X^+ = \nu n_s e^{-Q/kT}, \quad (7)$$

где  $\nu$  — частота колебаний частицы  $X$  на поверхности твердого тела,  $n_s$  — поверхностная плотность частиц, способных покинуть твердое тело,  $Q$  — энергия разрыва связей частицы с поверхностью твердого тела.

Поскольку при установившемся динамическом равновесии между твердым телом и газовым компонентом, входящем в состав химического соединения  $MX$ , потоки частиц (6) и (7) должны быть равны, то при расчетах скоростей ухода частиц с поверхности в различных процессах используют соотношение (6), так как параметры, входящие в формулу (7), как правило, не определяются с достаточной достоверностью.

Как видно из вышеизложенного, потоки частиц, покидающих поверхность и приходящих на нее, равны по величине и противоположны по направлению, т. е. исходят из разных источников. Последнее

как раз и определяет их различную физическую природу. Число ударов частиц о поверхность твердого тела определяется исключительно свойствами газа частиц компонента X над твердым телом: его температурой и массой частицы, т. е. энергией поступательного движения. Величина потока частиц, покидающих поверхность твердого тела, определяется, как видно из выражения (7), исключительно параметрами состояния твердого тела. В дальнейшем изложении мы дадим более детальную физическую интерпретацию смысла параметров, характеризующих кинетику процессов, происходящих на поверхности твердого тела при испарении, сублимации, диссоциации, адсорбции и десорбции, исходя из энергетического спектра частиц, образующих твердое тело.

## 1. Вычисление электронного тока обмена на фазовой границе твердое тело—газ

1) *Физическая модель (идеальный кристалл)*. Существование свободного электрона в кристалле  $M^+X^-$  стехиометрического состава, состоящего из одновалентных катионов  $M^+$  и анионов  $X^-$ , можно рассматривать как наличие нейтрального состояния  $M^0$  в объеме кристалла, а присутствие свободной дырки означает существование нейтрального состояния  $X^0$  в кристалле. В собственном полупроводнике эти два состояния образуются одновременно. Такие состояния  $M^0$  и  $X^0$  не закреплены в каких-либо узлах решетки, а являются блуждающими по кристаллу, находясь в равновесии с ионами кристалла



Такую символическую запись процессов образования состояний  $M^0$  и  $X^0$  нельзя понимать буквально как электронные переходы в прямом и обратном направлениях к катиону или от аниона и обратно. Если мы рассматриваем переход электрона из валентной зоны в зону проводимости и считаем этот процесс эквивалентным процессу образования состояния  $M^0$  по реакции (8), то это, строго говоря, должно означать следующее. В этом случае волновая функция электрона имеет максимум в состоянии  $M^0$  и спадает при удалении от него. При обратном переходе, т. е. при образовании  $M^+$  из  $M^0$ , по реакции (1), волновая функция электрона становится отличной от нуля внутри решетки и практически равна нулю вне ее. Следовательно, здесь под термином «переход электрона» надо понимать процесс перехода электрона не с одного геометрического места в решетке на другое, а переход электрона из одного энергетического состояния в другое.

Очевидно, что в рамках данной зонной теории нельзя описывать нормальное состояние системы, когда в зоне проводимости нет ни одного электрона и нет ни одной дырки в валентной зоне. Но если электроны и дырки возникают, например при термическом возбуждении кристалла, то их можно рассматривать как элементарные возбуждения (состояния) или как газ квазичастиц. Так надо понимать процессы, описываемые квазихимическими уравнениями (8) и (9). Состояния  $M^0$  и  $X^0$  необходимо также рассматривать как элементарные возбуждения в кристалле.

Как видно из уравнений (8) и (9), концентрация нейтральных состояний  $M^0$  и  $X^0$  равна концентрациям свободных электронов и дырок соответственно, которые вычисляются стандартными приемами. Для невырожденных полупроводников концентрация электронно-дырочных пар определяется следующим соотношением:

$$n_i = (np)^{1/2} = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (10)$$

в котором  $m = m_n = m_p$  — масса электронов и дырок (для простоты выражений принимается одинаковой),  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $h$  — постоянная Планка.

Нейтральные состояния  $M^0$  и  $X^0$ , находящиеся в равновесии с решеткой кристалла, образуют систему, которую можно представить как газ невзаимодействующих друг с другом частиц с парциальными давлениями  $P_{M^0}$  и  $P_{X^0}$  в термодинамическом равновесии с объемом кристалла. Поскольку давление идеального газа  $P = nkT$ , где  $n$  — концентрация газа в объеме, то давление нашего гипотетического идеального газа, например компонента  $X^0$  в объеме кристалла, будет равно

$$P_{X^0} = n_{X^0} kT. \quad (11)$$

Если бесконечный кристалл разделить на две части, то образуется свободная поверхность с концентрацией  $X^0$  на ней (идеальный случай!)  $n_s$ , равной

$$n_s = (n_i)^{2/3}. \quad (12)$$

Будем считать поверхность идеальной, если она имеет такое же расположение и концентрации всех компонентов системы, какое имеется в любом сечении в объеме кристалла, конечно, при тождественных кристаллографических ориентациях.

2) *Расчет токов обмена на границе твердое тело–газ на основании энергетического спектра носителей тока в полупроводниковых кристаллах.* Динамический характер равновесия в системах типа твердое тело–газ подразумевает наличие электронного равновесия между объемом твердого тела и поверхностью наравне с динамическим равновесием между частицами компонентов твердого тела и газовой фазы. В идеальном случае реализуются максимальные значения потоков обмена частицами на поверхности при отсутствии хемосорбции частиц.

Токи обмена при динамическом равновесии поверхность–твердое тело в идеальном случае принимаются точно такими же, как протекающие через выбранную в любом месте объема кристалла единичную площадку. При этом состояние динамического равновесия требует, чтобы составляющие тока обмена через выбранную площадку были равны по величине и противоположны по направлению, так что суммарный ток будет равен нулю. На поверхности обмен электронами происходит между ионами кристалла и атомами на поверхности, находящимися непосредственно в контакте с твердым телом. Эти атомы относятся к газовой фазе и одновременно как бы продолжают кристалл для нейтральных состояний  $X^0$  и  $M^0$  в кристалле и в газе, т. е. их состояния в кристалле и в газе идентичны. Если на поверхности раздела

твёрдое тело-газ отсутствуют какие-либо препятствия на пути электронов и дырок от ионов кристалла к состояниям  $X^0$  и  $M^0$ , то скорости обмена между различными состояниями в объёме и на поверхности одинаковы (случай плоских зон для идеального кристалла). Такой случай соответствует нулевому изгибу зон на поверхности кристалла (отсутствие избыточного заряда). Плотность электронного тока (электронов и дырок) в стационарном состоянии из объёма кристалла к его поверхности равна плотности тока электронов и дырок от поверхности в объём. Величину плотности тока обмена  $J$  можно рассчитать, пользуясь стандартными приемами с использованием соотношений между концентрациями электронов и дырок  $n_i$  и их вероятными скоростями поступательного движения в объёме полупроводника  $v_T$ .

Для потока электронно-дырочных пар  $J$  через единичную площадку в объёме полупроводника в направлении к поверхности имеем

$$J_i = \frac{1}{4} n_i v_T$$

или

$$J_i = \frac{1}{2} \frac{(2\pi m k T)_x^{1/2}}{h} \frac{(2\pi m k T)_{y,z}}{h^2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) / \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}, \quad (13)$$

где  $v_T = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$  — средняя вероятная скорости движения комплекса электрон-дырка соответственно, скорость — перемещение состояний  $M^0 + X^0$ ;  $m = m_n = m_p$  — масса электронов и дырок (для простоты вывода берётся одинаковой),  $\frac{(2\pi m k T)_x^{1/2}}{h}$  и  $\frac{(2\pi m k T)_{y,z}}{h^2}$  — эффективные плотности состояний для электронов и дырок на дне зоны проводимости и потолке валентной зоны соответственно на единице длины в направлении движения (координата  $x$ ) и в единичной площадке ( $yz$ ), параллельной поверхности. После упрощения (13) получим

$$J = \frac{1}{2} \frac{kT}{h} \frac{(2\pi m k T)}{h^2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (14)$$

Величина  $kT/h$  в уравнении (14) есть результат произведения двух множителей: эффективной плотности состояний в направлении  $x$  поступательного движения электронов и дырок как частиц идеального газа перпендикулярно поверхности кристалла и скорости их движения в полупроводнике. Особо следует отметить, что величина  $kT/h$  в уравнении (14) является одинаковой для всех типов исходных веществ, имеет размерность частоты и для каждой температуры процесса является универсальной постоянной. Физический смысл этого параметра следует интерпретировать как теоретически максимально возможную частоту свершения элементарного акта реакции. Такое значение частоты  $\nu = kT/h$  может реализоваться только в том случае, когда все разрешенные электронно-дырочные состояния (квантовые ячейки) будут полностью заполнены электронами и дырками, а следовательно, все состояния, разрешенные для частиц идеального газа  $M^0$  и  $X^0$ . Иными словами, это возможно тогда, когда кристалл  $MX$  превратится в систему идеального газа, состоящего из частиц  $M^0$  и  $X^0$ .

В невырожденных полупроводниках степень заполнения разрешенных состояний определяется членом  $\exp(-E_g/2kT)$  в уравнении (14), которое можно представить в виде

$$J = \nu n_s \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (15)$$

в котором  $\nu = kT/h$  — максимально возможная частота свершения элементарного акта перехода частицы через поверхность при ее отрыве или пристройке,  $n_s = \frac{(2\pi mkT)}{h^2}$  — число разрешенных состояний для частиц идеальных газов с массой  $m$  на единицу площади в объеме (равно как и на поверхности идеального кристалла).

Следует отметить, что в результате предложенного здесь метода определения потоков частиц дается принципиально новая физическая интерпретация параметров, входящих в формулу феноменологического подхода для определения скоростей испарения, сублимации, диссоциации и других подобных явления (см. (7)).

## 2. Эксперимент

Прямых измерений составляющих потоков обмена частицами при динамическом равновесии в системах типа твердое тело–газ осуществить, очевидно, невозможно. Но этот парадокс может быть разрешен экспериментами, в которых удается измерить одну составляющую тока (потока) обмена, при отсутствии другой, например в опытах по испарению компонента X в вакууме с поверхности твердого соединения MX (если удастся выводить из зоны реакции диссоциации другой компонент с той же скоростью, чтобы сохранить постоянство состава исследуемого кристалла во время опыта). Такие опыты были проведены с помощью твердофазных электрохимических ячеек по определению скоростей испарения халькогена из сульфидов и селенидов серебра [2–6], меди [6], иода из иодида меди [7].

Здесь мы рассмотрим данные работы [7] для CuI, поскольку это соединение может служить примером рассмотренного нами модельного кристалла  $M^+X^-$ . Чтобы рассчитать скорости испарения по формуле (6), используем термодинамические параметры равновесной реакции образования — диссоциации для стехиометрического CuI



в которой медь и CuI находятся в твердом состоянии ( $a = 1$ ) и иод в газообразном виде.

Рассчитанные и экспериментальные скорости испарения атомов I из стехиометрического CuI

T, °C	Расчетные данные J, А/м <sup>2</sup>			Экстраполяция к стехиометрическому составу из экспериментальных данных [7], А/м <sup>2</sup>
	для реакции (16) $\Delta G^0$ [8], kJ	по (6)	по (14) $m^* = m_e$ $E_g = 3.07$ eV	
250	-115.679	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$5.2 \cdot 10^{-13}$	$5.0 \cdot 10^{-14}$
300	-110.753	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
350	-105.962	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$

Для реакции (16) равновесное давление одноатомного иода можно определить исходя из закона действия масс

$$P_I = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right). \quad (17)$$

Рассчитанные данные о скоростях испарения иода с поверхности твердофазного иодида меди при различных температурах, полученные по формуле (6) с использованием термодинамических данных для термодинамически равновесной реакции (16), приведены в таблице. Там же приведены данные о скоростях выхода из твердого тела (испарение) нейтральных образований  $X^0$  в вакуум, рассчитанные по формуле (14) с использованием данных об энергетических характеристиках электронного спектра полупроводникового соединения  $CuI$ . Для сравнения приводятся экспериментальные данные о скоростях испарения иода из твердого иодида меди, полученные из графиков, приведенных в работе [7].

Из сравнения приведенных в таблице количественных данных можно сделать главный вывод о том, что предложенное здесь рассмотрение механизма установления динамического равновесия в системах типа  $M^+X^- - X^0$  может дать полезную информацию для установления физической связи между микромиром кристалла (преимущественно с ионным характером связей) и макроскопическими параметрами, описывающими динамическое равновесие в системах, содержащих твердое тело и газовую фазу, из компонентов, образующих кристалл.

Обсуждение экспериментальных данных для полупроводниковых соединений состоящих из многовалентных элементов, как-то:  $M_2^1+X^{2-}$ ,  $M^2+X^{2-}$  и других — будет рассмотрено в наших следующих публикациях с введением в рассмотрение поверхностных состояний, в связи с образованием реальной поверхности кристалла, и возможности образования двойных электрических слоев, включая хемосорбцию. Будет также рассмотрено отклонение состава полупроводниковых кристаллов от стехиометрии (легирование), т. е. реальное состояние кристалла.

#### Список литературы

- [1] Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ., 1962. 290 с.
- [2] Rickert H. // Zs. Elektrochem. 1961. Bd. 65. N 5. S. 463.
- [3] Ratchford R.J., Rickert H. // Zs. Elektrochem. 1962. Bd. 66. N 6. S. 497.
- [4] Birks N., Rickert H. // Zs. Elektrochem. 1963. Bd. 67. N 1. S. 97.
- [5] Rickert H., Tostmann K.H. // Werkstoffe und Korrosion. 1970. Bd. 21. N 11. S. 965.
- [6] Сычиков А.В. // Канд. дис. Екатеринбург: УрГУ, 1988. 142 с.
- [7] Mrovec S., Rickert H. // Zs. Elektrochem. 1962. Bd. 66. N 1. S. 14.
- [8] Bulletin 584. Bureau of Mines. Washington, 1960.