

УДК 541.135:621.315.592

© 1992

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ КОЭФФИЦИЕНТА БИПОЛЯРНОЙ ДИФФУЗИИ В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ СО СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

М. А. Коржув

Показано, что коэффициент биполярной химической диффузии электронов (дырок) и подвижных ионов в суперионных проводниках со смешанной электронной и ионной проводимостью может сохранять высокие значения при низких температурах.

Известно, что коэффициенты диффузии атомов в твердых телах обычно описываются зависимостью

$$D = D_0 \exp(-E/k_0T), \quad (1)$$

где E — энергия активации диффузии, k_0 — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура [1].

Предэкспоненциальный множитель в (1) имеет величину порядка $D_0 \sim wd^2 \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ (здесь $w \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — характеристическая частота тепловых колебаний, $d \sim 10^{-8} \text{ см}$ — межатомное расстояние), в обычных материалах $E \sim 0.5 \div 1 \text{ эВ}$, что дает величину $D^{300\text{К}} \sim 10^{-12} - 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$ [1, 2].

В суперионных проводниках (СИП) энергия активации диффузии существенно уменьшается $E \sim 0.1 \div 0.2 \text{ эВ}$, а величина коэффициента диффузии ионов соответственно увеличивается $D^{300\text{К}} \sim 10^{-5} \div 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [2].

В СИП со смешанной электронной и ионной проводимостью абсолютная величина и температурная зависимость D могут дополнительно измениться за счет действия биполярного эффекта (БЭ) — ускорения менее подвижных ионов более подвижными дырками при их совместной диффузии в материале [2].

Потоки подвижных ионов и электронов (дырок) при их совместной диффузии описываются выражениями

$$j_i = -D_i \frac{dN_i}{dl} - \frac{\sigma_i}{e} \frac{d\varphi}{dl}, \quad (2)$$

$$j_e = -D_e \frac{dN_e}{dl} - \frac{\sigma_e}{e} \frac{d\varphi}{dl}, \quad (3)$$

$$j_i - j_e = 0, \quad (4)$$

где соотношение (4) отражает условие отсутствия электрического тока в образце; N_i и N_e , D_i и D_e — концентрации и коэффициенты диффузии ионов и электронов;

σ_i и σ_e — ионный и электронный проводимости; φ — электростатический потенциал; e — элементарный заряд [2].

Решая систему уравнений (2)—(4) при условии сохранения общей электро-нейтральности материала ($\Delta N_i = \Delta N_e$), получаем

$$j_i = j_e = D \frac{dN_e}{dl} = \tilde{D} \frac{dN_i}{dl}, \quad (5)$$

где

$$\tilde{D} = t_e D_i + t_i D_e = \frac{D_i D_e}{N_i D_i + N_e D_e k} (N_i + N_e k) \quad (6)$$

— коэффициент биполярной («химической») диффузии электронов и ионов, $t_e = \sigma_e / \sigma$, $t_i = \sigma_i / \sigma$ — числа переноса электронов и ионов, $\sigma = \sigma_e + \sigma_i$ — общая проводимость, $\sigma_e = e N_e \mu_e$ и $\sigma_i = e N_i \mu_i$ — парциальные проводимости, $\mu_e = D_e (e / k_0 T f) k$ (с учетом фермиевского вырождения) и $\mu_i = D_i (e / k_0 T f)$ (классическая статистика) — подвижности электронов и ионов, $k = d \ln N_e / d \eta$, $\eta = E_F / k_0 T$, E_F — энергия Ферми электронов, k_0 — постоянная Больцмана, f — фактор корреляции диффузии [2-4].

Из соотношения (6) следует, что при $\sigma_e \gg \sigma_i$ (случай сверхпроводника) $\tilde{D} \cong D_i$, при $\sigma_e \ll \sigma_i$ $\tilde{D} \cong D_e$; и в том, и в другом случае коэффициент биполярной диффузии \tilde{D} определяется коэффициентом диффузии неосновных носителей тока [2]. Поскольку для достаточно широких электронных зон обычно $D_e \gg D_i$ [2], в проводниках со смешанной электронной и ионной проводимостью может наблюдаться значительное (на несколько порядков) увеличение коэффициента диффузии ионов.

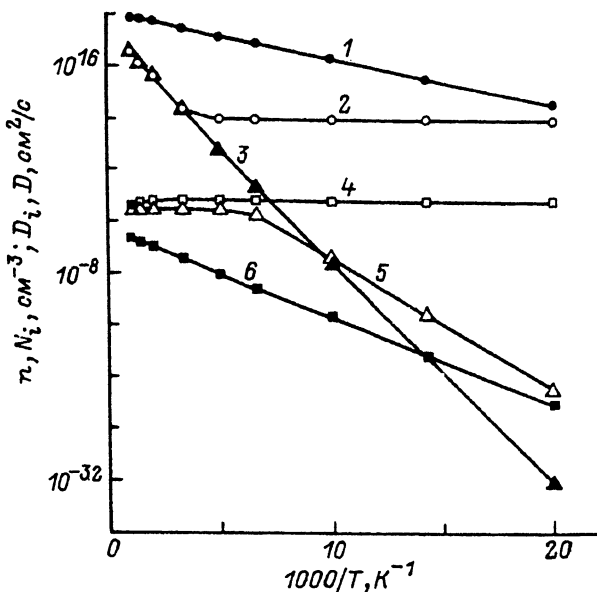
Биполярный эффект подробно изучен экспериментально и теоретически для СИП группы $A_2 B^I V^I$ ($A = \text{Cu, Ag}$; $B = \text{S, Se, Te}$) в области температур выше комнатной, увеличение коэффициента диффузии катионов в материалах состав-ляло $\sim 3 \div 4$ порядка [2, 4-7].

В настоящей работе теоретически изучено поведение коэффициента биполяр-ной диффузии в области температур ниже комнатной. Обнаружено, что БЭ может приводить к существенному увеличению коэффициента диффузии подвижных ионов и в области низких температур.

Расчеты величины \tilde{D} проводили по формуле (5) методом электронных таблиц [8]. Величину D_i рассчитывали по формуле (1) (см. рисунок, кривая б), кон-центрацию ионов — по формуле $N_i = N_{i0} \exp(-E_1 / k_0 T)$ (кривая 1), концент-рацию электронов — по формуле $N_e = 4.86 \cdot 10^{15} T^{3/2} \exp(-E_g / 2k_0 T)$ (область соб-ственной проводимости, эффективную массу носителей тока полагали равной массе свободного электрона; кривая 3). Кривые на рисунке соответствуют пара-метрам $E = 0.2$ эВ, $E_1 = 0.1$ эВ, $E_g = 1$ эВ, $N_{i0} = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\mu_e = 10 \text{ см}^2 \text{ В/с}$, $f = 1$, характерным для СИП группы $A_2 B^I V^I$; при расчетах полагали $D_0 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и $k = 1$, что соответствует невырожденному случаю ($E_F \ll 0$) [2-4].

В процессе расчетов найдено, что для СИП с малыми энергиями активации образования и диффузии ионов (~ 0.1 эВ) и широкой запрещенной зоной ($E_g \sim 1$ эВ) величина \tilde{D} может сохранять высокие значения $\tilde{D} \sim D_e \sim 1 \text{ см}^2/\text{с}$ и в области низких температур, при этом увеличение коэффициента диффузии ионов может достигать более 20 порядков (кривая 4). Указанный вывод относится к области собственной проводимости материалов, реализующейся при низких температурах только для идеально чистых веществ.

Обычно минимально достижимая концентрация электронных носителей тока в наиболее чистых материалах составляет $N_e^{\text{min}} \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2) [2, 3], при



Температурные зависимости концентрации ионов N_i (1), электронов N_e (2, 3), коэффициенты биполярной химической диффузии ионов и электронов \bar{D} (4, 5) и коэффициент диффузии ионов D_i (6).

этом величина \bar{D} при понижении температуры в области примесной проводимости будет уменьшаться (кривая 5, $\bar{D} \rightarrow 0$, при $T \rightarrow 0$). Однако и в этом случае БЭ приводит к существенному увеличению коэффициента диффузии ионов в области не слишком низких температур (кривые 5, 6).

Для сильнодефектных СИП группы $A_2^I B^{VI}$, где $N_e^{\min} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [2], увеличение коэффициента диффузии ионов за счет БЭ, согласно оценке, может составлять ~ 30 при 200 К ($\bar{D} \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) и только ~ 1.1 при 100 К ($\bar{D} \sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$).

Результаты проведенных расчетов показывают, что в ряде СИП, обладающих смешанной электронной и ионной проводимостью, малой энергией активации диффузии (~ 0.1 эВ), широкой запрещенной зоной ($E_g \sim 1$ эВ) и высокой чистотой, коэффициенты биполярной химической диффузии в области низких температур могут быть достаточно велики.

Список литературы

- [1] Манинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.
- [2] Чеботин В. Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.
- [3] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [4] Коржуев М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 25—32.
- [5] Lorenz G., Wagner C. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. N 6. P. 1607—1608.
- [6] Якшибаев Р. А., Конев В. Н., Балапанов М. X. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3641—3643.
- [7] Коржуев М. А. // ФХОМ. 1990. № 6. С. 138—143.
- [8] Учи Г. Персональные компьютеры для научных работников. М.: Мир, 1990. 270 с.