

УДК 546.571.241

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ В  $Ag_2Te$  ПРИ  
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ф.Ф. АЛИЕВ

*Институт Физики АН Азербайджана  
370143 г.Баку, пр.Г.Джавида 33*

Данная работа посвящена определению коэффициента диффузии, ионной проводимости, числа дефектов и энергии активации при фазовых переходах в  $Ag_2Te$ . Показано, что фактор корреляции отклоняется от соотношения Эйнштейна, т.е. процесс диффузии осуществляется между последовательными скачками диффундирующего межузельного иона  $Ag^+$ . Установлено, что температурная зависимость ионной проводимости до фазового перехода получается в виде  $\sigma_i = 0.51 \exp(-0.13/KT)$ . Показано, что за счет большого энергетического барьера  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  переходы существенно не влияют на изменение химической связи.

Изучение механизма диффузионных процессов представляет огромный интерес для различных отраслей техники. Среди них полупроводниковая электроника занимает одно из самых первых мест. С этой целью изучение механизма диффузионных процессов фазовых переходов (ФП) в полупроводниковых материалах представляет особый интерес. Одним из таких материалов, претерпевающих ФП, является теллурид серебра. Он имеет собственные дефекты-атомы серебра в междоузлиях и вакансии в узлах кристаллической решетки. ФП в  $Ag_2Te$  сопровождается разупорядочением катионной подрешетки с одновременной перестройкой жесткой подрешетки теллура, которая может привести к скачкообразному изменению коэффициента диффузии, числа дефектов и ионной проводимости.

В работах [1-2] показано, что в  $Ag_2Te$  ФП из моноклинной  $\alpha$ -фазы в ГЦК  $\beta$ -фазу сопровождается дополнительными переходами  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  примерно по схеме  $\alpha_{385} \rightarrow \alpha_{405} \rightarrow \beta'_{420} \rightarrow \beta_{440}$  [1]. В литературе отсутствуют данные о процессе диффузии в  $Ag_2Te$  при ФП. Изучение вышеперечисленных вопросов в этих переходах весьма важно.

МЕТОД РАСЧЕТА

1. Температурная зависимость коэффициента диффузии ( $D$ ) определяется с помощью длины скачка  $\delta$  и средней частоты прыжка  $\nu$  атомов следующим образом [3]:

$$D = \alpha_0 \delta^2 \nu, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ -геометрический фактор. Частота прыжка атомов определяется выражением

$$\nu = \nu_0 \exp(\Delta S/K) \exp(-\Delta H/K_0 T), \quad (2)$$

где  $\nu_0$ -частота собственных колебаний атомов,  $\Delta S$  и  $\Delta H$ -изменение энтропии активации и энтальпия (энергия активации) соответственно, связанные со свободной энергией Гиббса соотношением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Подставляя (2) в (1), получим

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/K_0 T), \quad (3)$$

где  $D_0 = \alpha_0 \delta^2 \nu_0 \exp(\Delta S/K)$ .

В (3)  $\nu_0 = 2\pi V/\lambda = \pi V/\alpha$ , где  $V$ -скорость звука ( $V \approx 5 \cdot 10^3$  м/с) и  $\alpha$ -постоянная решетки в  $Ag_2Te$ . Для  $\nu_0$  получено  $\sim 3.14 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>.

Подвижности ионов найдены по формуле [3]:

$$U = \frac{\delta^2 \nu_0}{2} \cdot \frac{e}{K_0 T} \exp(-\Delta H/K_0 T) \quad (4)$$

Температурная зависимость ионной проводимости определяется

$$\sigma_i = \frac{\delta^2 v_0}{2} \cdot \frac{e^2}{K_0 T} N \exp(-\Delta H / K_0 T), \quad (5)$$

где  $N$ - концентрация дефектов [4]. Температурная связь между зависимостями  $U(T)$  и  $\sigma_i(T)$  определяется в следующем виде [3],

$$\frac{U}{D} = \frac{fe}{K_0 T} \text{ и } \frac{D}{\sigma_i} = \frac{RT}{NF^2}, \quad (6)$$

где  $f$ -фактор корреляции, определяющий механизм диффузии,  $R$ -электрическое сопротивление образца и  $F$ -константа Фарадея.

Из (3),(4), (5) и (6) получено, что

$$f=1/2\alpha_0 \exp(\Delta S/K_0), \quad \alpha_0=e^2 R/2K_0 F^2 \exp(\Delta S/K_0). \quad (7)$$

Можно предполагать, что скачок ионов происходит тогда, когда выполняется условие равенства максимальной кинетической энергии ( $W_k$ ) и изменения свободной энергии ( $\Delta G$ ) ионов, т.е.  $W_k=\Delta G$  или  $2\pi^2 v^2 m \delta^2 = \Delta H - T\Delta S$ . Отсюда

$$\delta = \frac{1}{\pi v} \sqrt{(\Delta H - T_0 \Delta S) / 2m}. \quad (8)$$

При ФП значение энтальпии равно  $N\pm\Delta H$ , где  $\Delta H$ -изменение энтальпии при ФП. Для дефектообразования вакансии серебра при  $T\sim 300$  К,  $H=0,70$ eV [4], а значение для  $R$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  взяты из работ [2].

2.  $D$  так же определяется по закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E_a/K_0 T_0), \quad (9)$$

где  $E_a$  и  $T_0$ -энергия активации и критическая температура, соответственно, при ФП. Значение  $E_a$  определяется двумя методами: а)  $E_a=R_0 T_H^2 / Vt$  [5], где  $R_0$ -газовая постоянная,  $T_H$ -температура начала перехода,  $t$ -время перехода и  $V$ -скорость нагрева,

б)  $\frac{dL}{dT} = \frac{E_a}{4,575} \left( \frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_K} \right)$ , где  $\frac{dL}{dT}$  скорость ФП [2] и  $T_K$ -температура конца перехода.

Полученные значения  $E_a$  для обоих случаях примерно равно.

Теперь вопрос сводится к определению концентрации дефектов  $N$  (или вакансии атомов  $Ag$ ), которая входит в формулы (5) и (6). До ФП  $N$  определяется с помощью моделей Рая [6] и Вейсса [7], в каждой из которых выделяется доминирующий тип дефектов, обуславливающий отклонения от стехиометрии. Тип проводимости в соединениях  $A_{2-x}B^{VI}$  определяется поведением избыточных атомов металла и халькогена. Из [6,7] получается, что образование вакансии  $Ag$  в  $Ag_2Te$  и последующая их ионизация всегда приводит к  $p$ -типу проводимости, т.е. концентрация вакансий  $Ag$  равна концентрации дырок ( $P$ ), где

$$P = \frac{(2m_p K_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} F_{r+1}(\mu_p^*), \quad (10)$$

Здесь  $m_p$ -эффективная масса дырок и  $\mu_p^* = \frac{\mu_p}{K_0 T}$ , где  $\mu_p$  -химический потенциал,  $\mu_p^*$  определяется следующим образом согласно [8]:

$$\alpha_p = -\frac{K_0}{e} \left[ \frac{F_{r+2}(\mu_p^*)}{F_{r+1}(\mu_p^*)} - \mu_p^* \right], \quad (11)$$

где  $\alpha_p$ -термомоздс,  $F_r(\mu_p^*)$  однопараметрический интеграл Ферми.

При ФП общая концентрация дефектов равна  $\left(N + N_i \frac{\Delta N}{N_0}\right)$ , где  $N_i$  концентрация

атомов серебра в междоузлия, которая определяется методом [4],  $\Delta N$ -изменение концентрации дефектов при ФП,  $N_0$ -общая концентрация атомов в  $Ag_2Te$ . Отношение  $\Delta N/N_0$  вычисляется следующим образом: Френкель [9] выдвинул идею о динамическом равновесии зародышей, сущность которой заключается в том, что при данной температуре зародыши, размеры которых меньше критических, флюктуационно возникают и исчезают, находясь в некотором статическом равновесии. Это эквивалентно существованию некоторой совокупности неизменных зародышей с размерами меньше критических.

В  $Ag_2Te$  фактором, способствующим стабилизации фазовых флюктуаций, является дефектность кристаллической решетки, которая вызвана искаженностью структуры. Из [9] можно заключить, что при критических температурах ( $T_0$ ) флюктуационные объемы ( $V_\phi$ ) больше, чем элементарные подсистемы ( $V_0$ ). Можно ожидать, что в этом случае справедливо следующее:

$$(V_\phi - V_0)/V_0 = \Delta N/N_0, \quad (12)$$

где  $V_\phi = aK_0 T_0^2 / Q_0$ ,  $V_0 = aK_0 T_0 T_0 / Q_0 d$  [10], здесь  $a$ -температурная константа перехода [2],  $Q_0$  и  $Q_0'$ -теплота ФП единицы объема и массы, соответственно, и  $d$  -плотность кристалла. По данным  $a$ ,  $T_0$  и  $Q_0$  [2] и  $d$  [11] можно рассчитать  $\Delta N/N_0$  (см. Таблицу).

В работе [4] сообщалось, что  $Ag_2Te$  характеризуется дефектами Френкеля, появляющимися за счет статистически расположенных атомов  $Ag$  в подрешетке. Тогда, по распределению Френкеля:

$$\Delta N/N_0 = A \exp(-\epsilon_\phi / K_0 T_0), \quad (13)$$

где  $A$ -целое число (обычно близкое 1), характеризующее количество одинаковых междоузлий в расчете на один атом решетки и  $\epsilon_\phi$  -энергия дефектообразования, измеряемая в электрон-вольтах. Используя значения  $\Delta N/N_0$  можно найти  $\epsilon_\phi$  (см.Таблицу).

Расчетные данные для трех образцов приведены в таблице.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из Таблицы, при переходе  $\alpha' \rightarrow \beta'$  коэффициент диффузии больше, чем при  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta \rightarrow \beta'$  переходах. Это может быть связано с наличием многочисленных вакантных положений для атомов  $Ag$ , т.е. атомы  $Ag$  в подрешетке расположены в своих нормальных положениях равновесия и для их миграции требуется большая  $E_2$  (см. табл.), акт элементарного скачка из междоузлий в узлы [12], приводящего к возникновению дефекта по Френкелю.

Как известно, кристалл  $Ag_2Te$  является ионным полупроводником. В этом кристалле дырочная и ионная проводимости имеют аналогичный характер, т.е. имеется корреляция - слабое увеличение ионного и небольшое уменьшение дырочного токов. Это свидетельствует о полной ионизации вакансий  $Ag$  в  $Ag_2Te$ , что приводит к ионной проводимости. Поэтому, используя (5) и (10), можно получить температурную зависимость  $\sigma_i(T)$  до ФП в следующем виде:

$$\sigma_i = 0,51 \exp(-0,13/K_0 T), \quad (14)$$

которая хорошо согласуется с экспериментальными данными [13-16]. Благодаря большой энергии активации (0,13 eV) обуславливается высокая степень совершенства катионной подрешетки, что по-видимому, определяет только энергию активации миграции ионов в кристалле. Это качественно хорошо согласуется с значением  $D$ . При отклонении от стехиометрии миграция серебра может косвенно свидетельствовать о вакансионном механизме диффузии в кристалле  $Ag_2Te$ . Если ионный ток обусловлен вакансиями и подвижность вакансий серебра больше, чем подвижность межузельных ионов  $Ag^+$ , то такой механизм не подтверждает экспериментальные данные  $\sigma_i$  при отклонении от стехиометрии [14]. Рост  $\sigma_i(T)$  свидетельствует об увеличении числа концентрации дефектов по Френкеля с ростом  $T$ , который происходит за счет вакансий межузельных

атомов Ag. Авторы [14,15] указывают на возможность диссоциативного или межузельного механизма диффузии при исследовании  $\sigma_i(T)$  в  $\text{Ag}_{2-x}\text{V}^{\text{VI}}$ . С ростом температуры увеличение  $D$  и  $\sigma_i$  обуславливаются движением  $\text{Ag}^+$ . Идентичные зависимости  $D$  и  $\sigma_i$  от  $T$  в  $\text{Ag}_{2-x}\text{V}^{\text{IV}}$  автору [16] позволили сделать вывод, что фактор корреляции ( $f > 1$ ) соответствует межузельному перемещению ионов серебра т.е. фактор корреляции отклоняется от соотношения Эйнштейна.

Небольшие изменения  $D$  и  $\sigma_i$  при  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  переходах указывают на сохранение характера химической связи в этих переходах. Это связано, по-видимому, со следующими фактами: температурная скорость перехода  $dL/dT$  по данным [2] при равновесии фаз выглядит следующим образом:  $(dL/dT)_{\alpha \rightarrow \alpha'} < (dL/dT)_{\alpha' \rightarrow \beta'} > (dL/dT)_{\beta' \rightarrow \beta}$ , в то же время  $dL/dT$  зависит от  $E_a$  при разрешенных переходах. С возрастанием  $T$  внутренняя энергия кристалла изменяется за счет ФП. Если при этом кристалл должен проходить через промежуточное состояние с энергией, превышающей энергию конечного состояния, то это промежуточное состояние создает энергетический барьер высотой  $B$ , и скорость перехода пропорциональна числу атомов, имеющих энергию, достаточную для преодоления этого барьера, а именно  $\sim \exp(-B/K_0T)$ . Если доля таких атомов меньше единицы, то  $dL/dT$  мало, в обратном случае переход происходит быстро. "B" может быть определена, как энергия активации одного дефекта, т.е.  $B = E_a/N$ .

Большое значение "B" и малое значение  $dL/dT$  для  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  переходов свидетельствуют о том, что эти переходы ограничиваются скоростью диффузии или переноса Ag из  $\alpha$ -фазы в  $\alpha'$ -фазу и из  $\beta'$  фазы в  $\beta$  фазу. Это означает, что атомы Ag с трудом смещаются с первоначальных позиций, что не вызывает изменения симметрии структуры  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , поэтому переходы  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  относятся к типу смещения [2].

Высокие значения  $dL/dT$  и малые значения "B" при  $\alpha' \rightarrow \beta$  переходе свидетельствуют о том, что атомы Ag и Te легко преодолевают возможные энергетические барьеры и переход происходит быстро.

Как видно, скорость диффузионного процесса зависит от значения "B", т.е. "B" косвенно зависит от значения координационного числа  $Z$ . Было указано, что рост  $Z$  приводит к росту  $f$ . В [3] было показано, что при  $f > 1$  – механизм диффузии для халькогенида серебра осуществляется между последовательными скачками диффундирующего межузельного иона  $\text{Ag}^+$ . Этот факт подтверждает в то же время то, что в широком интервале  $T$ , включая область ФП,  $D \neq D_i$  ( $D_i$  – коэффициент диффузии ионов по межузельям) [17]. Эти два коэффициента связаны между собой:

$$D = \frac{1}{2}(1 + \cos\theta) \frac{N_i}{N_0} D_i \quad (15)$$

Поскольку в переносе электричества принимают участие только межузельные ионы, то

$$\frac{\sigma_i}{D} = \frac{\sigma_i}{D_i} 2(1 + \cos\theta)^{-1} \frac{N_0}{N_i}, \quad (16)$$

используя  $\frac{\sigma_i}{D_i} = \frac{N_i e^2}{K_0 T}$ , получаем

$$\frac{\sigma_i}{D} = 2 \frac{N_0 e^2}{K_0 T} (1 + \cos\theta)^{-1}, \quad (17)$$

здесь  $\theta$ -угол между направлениями двух последовательных скачков ионов, когда один из них переходит из межузелья в узел, выталкивая имеющийся там ион в соседнее межузелье. Из (6) и (17) для  $\theta$  получено  $-(30+35)$ . Автор [19] предположил, что эти значения  $\theta$  характерны для полярных кристаллов, т.е. в этих кристаллах

Таблица. Физические параметры, вычисленные для  $Ag_2Te$ .

Образцы	температура		$\Delta S$ Cal/mol·K	$\Delta H$ Cal/mol	$f$	$\delta, \text{Å}$	$E_a$ Ccal/mol	$\varepsilon_{ph}, eV$	$B, eV$	$D_0$ $\text{cm}^2/s$	$D_1 \cdot 10^8$ $\text{cm}^2/s$	$D_2 \cdot 10^8$ $\text{cm}^2/s$	$\sigma_1$ $\text{OM}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	переход												
$Ag_2Te$	300K				2,8	4,1		0,13		0,21			0,03
	$\alpha \rightarrow \alpha'$		0,77	309	3,1	3,0	24,02	0,10	1,00	0,34	0,34	0,17	0,011
	$\alpha' \rightarrow \beta'$		3,13	1304	3,0	7,3	20,01	0,07	0,08	0,60	3,60	2,82	0,051
	$\beta' \rightarrow \beta$		0,69	285	2,2	6,8	23,51	0,12	1,30	0,53	0,60	1,31	0,015
$Ag_2Te+$ 0,75 ат.%Te	300K				2,6	3,9		0,13		0,20	0,51		0,004
	$\alpha \rightarrow \alpha'$		0,52	412	3,2	3,2	23,80	0,12	0,90	0,30	0,51	0,22	0,007
	$\alpha' \rightarrow \beta'$		3,32	1340	3,3	7,8	19,61	0,08	0,06	0,63	3,8	3,41	0,029
	$\beta' \rightarrow \beta$		0,80	343	2,3	7,0	23,10	0,11	1,04	0,34	0,89	1,21	0,016
$Ag_2Te+$ 0,25 ат.%Ag	300K				2,4	4,2		0,13		0,21	0,43		0,003
	$\alpha \rightarrow \alpha'$		1,40	549	3,0	2,9	25,10	0,10	0,97	0,26	0,28	0,52	0,006
	$\alpha' \rightarrow \beta'$		3,41	1407	2,8	7,8	21,00	0,06	0,09	0,51	2,40	3,02	0,021
	$\beta' \rightarrow \beta$		0,88	378	2,1	6,9	24,80	0,13	1,06	0,36	0,22	0,26	0,012

$D_1, D_2$  – вычислены по формуле (3) и (9), соответственно.

диффундирующий ион, перемещаясь по междоузлиям, выталкивает соседний ион из узла и занимает его место. В случае  $Ag_2Te$   $Ag^+$ , находящийся в междоузлии, при ФП перемещается из междоузлия в узел и, в этом случае, возникают дефекты [12].

При сопоставлении экспериментальных данных [13-16] с вычисленными (см. Таблицу) получается, что в  $Ag_2Te$  при ФП отношение  $\sigma_i/D$  примерно в три раза больше, чем это следует из соотношения Эйнштейна. Это свидетельствует о том, что процесс диффузии при этом осуществляется по механизму двух последовательных скачков междоузельного иона  $Ag^+$ .

1. С.А. Алиев, Ф.Ф.Алиев, Г.П. Пашаев, *Неорг. Материалы*, **29** (1993) 1073.
2. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, З.С. Гасанов, *ФТТ*, **40** (1998) 1693.
3. Г.Б.Абдуллаев, Т.Д.Джафаров, *Атомная диффузия в полупроводниковых структурах*, Атомиздат, (1990) 280.
4. A. Andre, C. Simon, *J. Phys. Chem. Sol.* **42** (1983) 95.
5. Г.О. Пилоян, *Введение в теорию термического анализа*, Наука, (1962) 264.
6. K. Weiss, *Phys. Chem.* **75** (1969) 338.
7. H. J. Rau, *Phys. Chem. Sol.*, **35** (1974) 1553; *Sol. Stat. Comm.* **16** (1975) 1041.
8. Б.М. Аскеров, *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Л.: Наука, (1970) 303.
9. Я.И. Френкель, *Статистическая физика*, М.: Изд-во АН СССР, (1958) 264.
10. Б.Н. Ролов, *Размытые фазовые переходы*. Рига, (1972) 311.
11. В.М.Глазов, Н.М. Махмудова, *Неорган. Материалы*, **1** (1970) 1409.
12. С.А.Алиев, Ф.Ф. Алиев, *Неорг. Материалы*, **25** (1989) 241.
13. Е.С.Крупников, Ф.Ю.Алиев, Г.Б. Абдуллаев, *ФТТ*, **22** (1980) 2468.
14. J.Yokota, *J.Phys. Soc. Japan*, **21** (1966) 420.
15. J.Bartkowicz, S.Mrowec, *Phys. Stat. Sol.*, **49** (1972) 101.
16. N Valverde, *Z. Phys. Chem.*, **Bd.70** (1970) 128.
17. C. Mc.Combic, A.Lidiard, *Phys. Rev.*, **101** (1955) 1210.
18. Б.И.Болтакс, *Диффузия в полупроводниках*, Москва, (1961) 462.
19. M. Chemla, *Ann. Phys.*, №11-12 (1956) 959.

## $Ag_2Te$ KRİSTALININ FAZA KEÇİDLƏRİNDƏ DİFFUZİYA PROSESİ MEXANİZMİ HAQQINDA

F.F. ƏLİYEV

Bu iş  $Ag_2Te$  kristalının faza keçidlərində diffuziya əmsalının, ion keçiriciliyinin, defektlərin sayının və aktivləşmə enerjisinin təyininə həsr olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, korrelyasiya faktoru Eynşteyn münasibətindən kənara çıxır, yeni diffuziya prosesi küncələr arasındakı  $Ag^+$  ionun ardıcıl sıçrayışları ilə həyata keçirilir. İon keçiriciliyinin faza keçidlərinə qədər temperatur asılılığı  $\sigma_i = 0,51 \exp(-0,13/KT)$  şəklində müəyənləşmişdir. Böyük energetik çəpər hesabına  $\alpha \rightarrow \alpha'$  və  $\beta \rightarrow \beta'$  keçidləri kimyəvi əlaqənin dəyişməsinə təsir göstərə bilmir.

## ABOUT MECHANISM OF PROCESS DIFFUSION IN $Ag_2Te$ AT PHASE TRANSITIONS

ALIYEV F.F.

This paper deals with the determination of diffusion coefficient (D), ionic conduction ( $\sigma_i$ ), number of defects and activation energy in  $Ag_2Te$ . It was shown that the correlation factor shifts from Einstein relation, i.e. diffusion process is carried out between consecutive jumps of diffusible interstitial  $Ag^+$  ion. It was established that the temperature dependence of ionic conduction below phase transition was as  $\sigma_i = 0,51 \exp(-0,13/KT)$ . It was shown that  $\alpha \rightarrow \alpha'$  and  $\beta \rightarrow \beta'$  transitions do not influence significantly on the change of chemical bond on account of high-energy barrier.

Редактор: М.Алиев