

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

Ханефт А.В.

Кемеровский государственный университет
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, E-mail: khaneft@kemsu.ru

Ионная проводимость γ_i микрокристаллов (МК) галогенидов серебра изучается методом диэлектрических потерь [1, 2]. Проводимость МК AgBr с уменьшением характерного размера L МК увеличивается. Причем $\gamma_i \sim 1/L = S/V$, где V – объем кристалла, S – площадь поверхности. Это обусловлено тем, что отрицательный поверхностный заряд в AgBr скомпенсирован объемным зарядом наиболее подвижных дефектов – межузельных катионов серебра. Поэтому для МК, размеры которых соизмеримы с длиной Дебая L_D , уменьшение L приводит к увеличению средней концентрации межузельных катионов серебра, так как кристалл в целом должен быть электронейтрален.

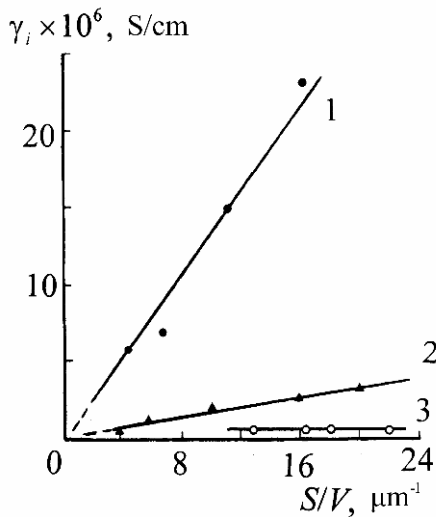


Рис. 1.

Рис.1. Зависимость ионной проводимости от размеров микрокристаллов AgBr. Эксперимент [1]: 1 – октаэдр, 2 – куб, 3 – плоский микрокристаллы. Линии: расчет при $n_s = 1,92 \cdot 10^{12}$ (1), $2,3 \cdot 10^{11}$ (2), $0,94 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (3) [3].

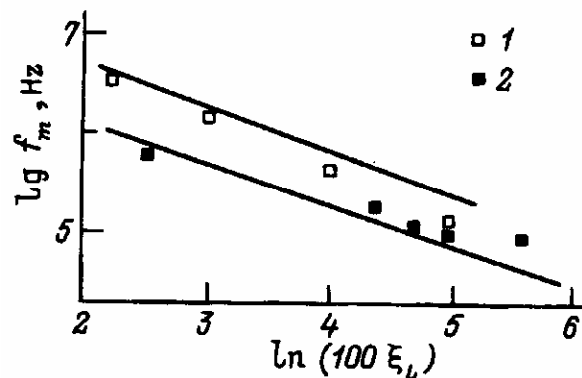


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость максимума частоты диэлектрических потерь от размеров МК AgBr. Линии – расчет [4], точки – эксперимент [2]: 1 – куб, $T = 288 \text{ К}$, 2 – октаэдр, $T = 298 \text{ К}$.

В работе решено уравнение Пуассона в линейном приближении для МК в форме куба и октаэдра для дефектов Френкеля

$$d^2\psi/dx^2 + d^2\psi/dy^2 + d^2\psi/dz^2 = L_D^{-2}\psi \quad (1)$$

с граничными условиями в центре МК:

$$\partial\psi/\partial x = \partial\psi/\partial y = \partial\psi/\partial z = 0, \quad \psi(0,0,0) = \psi_L.$$

Характерный размер куба положили равным $2a \times 2a \times 2a$, а характерные размеры октаэдра $2a \times 2a \times 2h$, где $2a$ – размер стороны основания пирамидки, h – высота пирамидки октаэдра. Здесь ψ – потенциал, q – элементарный заряд, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\psi = q\phi/k_B T$ – безразмерный потенциал, ψ_L – безразмерный потенциал в центре МК.

Решение уравнения (1) имеет вид

$$\psi(x, y, z) = \psi_L \operatorname{ch}(\alpha x/L_D) \operatorname{ch}(\beta y/L_D) \operatorname{ch}(\gamma z/L_D).$$

Параметры α , β и γ определяются из условия, что тангенциальная составляющая электрического поля в точках пересечения нормали с поверхностью грани равна нулю. Для кубического МК $\alpha^2 = \beta^2 = \gamma^2 = 1/3$. Для октаэдра $\alpha = \beta$, $2\alpha^2 + \gamma^2 = 1$, а взаимосвязь между параметрами α и γ определяется из решения трансцендентного уравнения

$$\alpha \operatorname{tg} \eta \operatorname{th}(\alpha a \cos^2 \eta/L_D) = \gamma \operatorname{th}(\gamma h \sin^2 \eta/L_D),$$

где $\operatorname{tg} \eta = a/h$. Потенциал ψ_L определяется из условия электронейтральности кристалла. Для куба и октаэдра потенциалы ψ_L соответственно равны

$$\psi_L = \frac{\sigma_S a^2}{2\sqrt{3}qnL_D^3 \operatorname{sh}^3(a/\sqrt{3}L_D)}, \quad \psi_L = \frac{2\alpha^2 \gamma a h \sigma_S}{qn \cos \eta L_D^3 I_V},$$

$$I_V = \frac{A_1}{1 - 2\alpha a/\gamma h} + \frac{A_2}{1 + 2\alpha a/\gamma h} - \frac{2}{\gamma} \operatorname{sh}\left(\frac{\gamma h}{L_D}\right),$$

$$A_1 = \operatorname{sh}(\gamma h/L_D) - \operatorname{sh}(2\alpha a/L_D), \quad A_2 = \operatorname{sh}(\gamma h/L_D) + \operatorname{sh}(2\alpha a/L_D),$$

где σ_S – модуль плотности поверхностного заряда, n – концентрация дефектов в бесконечном кристалле. Показано, что потенциал и соответственно концентрация межузельных катионов серебра максимальны в углах куба и октаэдра.

Получено приближенное решение одномерного уравнения Пуассона для поверхностного потенциала $|\psi_S| \gg k_B T$ и $L \leq L_D$. Распределение потенциала в плоском МК определяется выражением

$$\psi = \psi_L + 2 \ln \left\{ \sec \left[(\xi_L - \xi) y_L^{1/2} / 2 \right] \right\}$$

Потенциалы ψ_L и ψ_S определяются из решения уравнений

$$\operatorname{arctg}(y_S/y_L - 1)^{1/2} = \xi_L y_L^{1/2} / 2, \quad (2)$$

$$\psi_S = \ln[y_L + (\sigma_S/\sigma_D)^2], \quad (3)$$

где $y_S = \exp \psi_S$, $y_L = \exp \psi_L$, $\psi_{S,L} = q \phi_{S,L}/k_B T$, $\xi_L = L/L_D$, $\sigma_D = 2qnL_D$.

Получено выражение для проводимости микрокристаллов AgBr

$$\gamma_i = \mu_1 \sigma_S (S/V), \quad (4)$$

где μ_1 – подвижность межузельных катионов серебра. Выражение (2) позволяет оценить по тангенсу угла наклона проводимости плотность поверхностного заряда.

Проведен анализ экспериментальных данных изображенных на рис. 1. Оценены концентрации заряженных частиц, поверхностный потенциал для куба, октаэдра и плоского МК. Предположено, что независимость проводимости плоских МК от отношения S/V обусловлено блочной структурой плоских МК.

Получено выражение для эффективной энергии активации проводимости МК, соизмеримых с длиной Дебая. Энергия активация зависит от размера МК и определяется выражением

$$E = E_0 - q \phi_S / 2 + k_B T \ln(\xi_L / 2) \quad (5)$$

где E_0 – энергия активации проводимости ионного кристалла при $\phi_S = 0$.

Обработка экспериментальных данных [2] по зависимости энергии активации проводимости кубических (прямая 1) и октаэдрических (прямая 2) МК AgBr от размеров МК показывает, что E линейно зависит от $\ln \xi_L$ (рис. 3). По выражению (5) проведена оценка

поверхностного потенциала для куба и октаэдра, а по выражениям (3) и (4) плотности поверхностных зарядов и их проводимости.

На рис. 4 представлены результаты решения трансцендентного уравнения (2) с оцененными выше значениями $q\varphi_S$ для МК AgBr (куб) и AgBr (октаэдр) соответственно. Потенциал $q\varphi_L$ (кривые 1,2) в центре МК AgBr уменьшается от десятых до сотых долей eV с увеличением размеров МК. Разность потенциалов между поверхностью и объемом МК с увеличением размеров МК увеличивается и стремится к $q\varphi_S$ (кривые 3, 4).

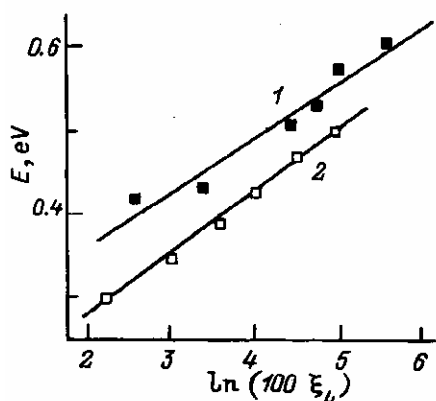


Рис. 3.

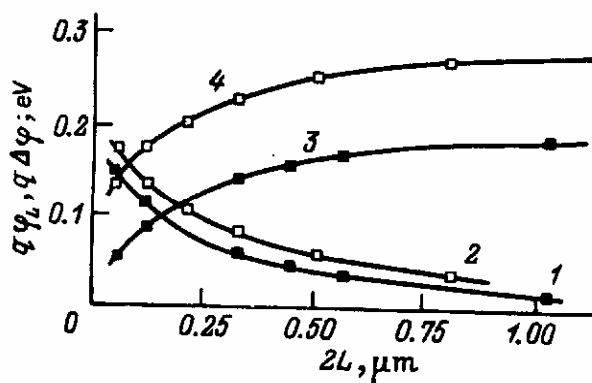


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость энергии активации ионной проводимости микрокристаллов AgBr от размеров микрокристаллов: 1 – AgBr (куб), $T = 298$ К, 2 – AgBr (октаэдр), $T = 288$ К.

Рис. 4. Зависимость потенциала $q\varphi_L$ (1, 2) и разности потенциалов $q\Delta\varphi$ (3, 4) от размеров микрокристаллов AgBr. 1, 3 – AgBr (куб), 2, 4 – AgBr (октаэдр).

Ионная проводимость МК AgBr, находящихся в непроводящей матрице и частота максимума диэлектрических потерь связаны соотношением Максвелла-Вагнера

$$\gamma_i = 2\pi f_m \varepsilon_0 [2\varepsilon_M + \varepsilon + \Phi(\varepsilon_M - \varepsilon)] / (1 - \Phi),$$

где ε_M – относительная диэлектрическая проницаемость матрицы, Φ – объемная доля матрицы. На рис. 2 представлены результаты расчета частоты f_m для фотоэмulsion в зависимости от размеров МК AgBr в матрице.

Конечно, данный подход является приближенным. Однако он позволяет оценивать параметры поверхности ионного кристалла: поверхностный потенциал и поверхностную плотность заряда.

Список литературы

- [1] Ohzeki K., Urabe S., Tani T. J. Imaging Sci. **34**, 4, 136 (1990).
- [2] Колесников Л.В., Сергеева И.А. Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе. М., 181 (1994).
- [3] Ханефт А.В. Неорганические материалы. **39**, 3, 368 (2003).
- [4] Ханефт А.В., Кригер В.Г. ФТТ. **38**, 4. 977.(1996).