

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АЗИДЕ СЕРЕБРА  
 В. Г. Кригер, П. Г. Журавлев, Д. В. Балыков, О. Н. Колмогорова, А. П. Боровикова

ELECTRON-HOLE PROCESSES IN SILVER AZIDE  
 V. G. Kriger, P. G. Zhuravlev, D. V. Balykov, O. N. Kolmogorova, A. P. Borovikova

В работе проведен анализ электронно-дырочных процессов в азиде серебра с учетом поляризации кристаллической решетки носителями заряда. Определены энергетические и динамические параметры поляронов, оценены эффективные массы электронов и дырок, определены их подвижности при учете рассеяния на продольных оптических фононах. Оценено энергетическое положение уровней дефектов в запрещенной зоне азиде серебра. Определены константы скоростей и сечения захвата электронов и дырок на заряженных и нейтральных дефектах кристаллической решетки в азиде серебра.

The paper analyzes the electron-hole processes in silver azide with the crystal lattice polarization by the charge carriers. Energy and dynamics parameters of polarons are defined. Effective masses of electrons and holes are estimated and their mobility is defined taking into account their scattering by longitudinal optical phonons. The energy position of the defect levels in the band gap of silver azide is estimated. Rate constants and capture cross sections of electrons and holes in the charged and neutral defects of the silver azide crystal lattice are defined.

**Ключевые слова:** энергетические материалы, азид серебра, параметры поляронов, константы скоростей стадий, подвижности носителей заряда.

**Keywords:** energetic materials, silver azide, polarons parameters, phase rate constants, charge carriers mobility.

Азиды тяжелых металлов (АТМ) относятся к соединениям со значительной долей ионной связи, поэтому при исследовании в них явлений электронно-дырочного переноса (ЭДП) необходимо учитывать поляронные эффекты. Анализ данных электронно-дырочного переноса и внешней фотоэмиссии электронов [6] показал, что носителями заряда в азиде тяжелых металлов являются поляроны большого радиуса.

**Определение параметров поляронов в азиде серебра**

Энергетические и динамические характеристики полярона определяются четырьмя параметрами:  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $w_0$ ,  $m_p$ , где  $w_0$  – предельная частота поляризационных фононов,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$  – статическая и динамическая диэлектрические проницаемости,  $m_p$  – эффективная масса зонной дырки. В работах [2; 3] экспериментально определены величины  $\epsilon_0=9,4$ ,  $\epsilon_\infty=4,1$ ,  $w_0=4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  для азиде серебра. В работе [6] получены выражения для константы электрон-фононного взаимодействия  $a$ , собственной энергии  $H_0$ , радиуса  $R_p$  и эффективной массы полярона  $M$  как функции эффективной массы зонной дырки  $m_p$ :

$$\alpha = 3,164 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^{1/2}; \quad M/m_0 = 2,18 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^3. \quad (1a, б)$$

$$H_0 = 0,0278 \left( \frac{m_p}{m_0} \right); \quad R_p = 42,45 \left( \frac{m_p}{m_0} \right)^{-1}. \quad (2a, б)$$

$$-e \quad W_p = 0,287 \frac{m_p}{m_0} (\text{эВ});$$

$$0 \quad W < 0;$$

$$e \quad W_n = 0,287 \frac{m_n}{m_0} (\text{эВ});$$

Единственным неизвестным параметром теории является эффективная масса зонной дырки  $m_p$ . Для ее определения рассмотрим, следуя [4], вопрос о локализации полярона в анионной подрешетке на дефекте с эффективным зарядом  $Z$  ( $Z>0$  для притягивающего центра). Энергия тепловой диссоциации такого центра равна разности энергий свободного и локализованного поляронов:

$$W = \frac{A}{\epsilon_0^2} \left( Z^2 + \frac{2Z\epsilon_0 c}{3} \right) \cdot \frac{m_p}{m_0} - \frac{3}{2} \hbar w_0, \quad (3)$$

где  $A = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = 13,62 \text{ эВ}$ ,  $c = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}$ .

В кристаллах, для которых, как для азиде серебра:  $\epsilon_0/\epsilon_\infty \geq 3/2$ , выгодна локализация двух поляронов в поле одного дефекта. Энергия тепловой диссоциации таких центров:

$$W = \frac{A}{\epsilon_0} \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} \left( \frac{2Z}{3} - \frac{4}{9} \right) + \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{2}{3} + Z^2 - 2Z \right) \right]. \quad (4)$$

$$\cdot \frac{m_p}{m_0} - \frac{3}{2} \hbar w_0.$$

Подставив в (3, 4) экспериментальные значения  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $w_0$  для  $AgN_3$ , получим энергии локализации одного и двух поляронов на дефектах с различным зарядом в зависимости от эффективной массы носителя заряда.

$$W_p' = 0,027 \frac{m_p}{m_0} (\text{эВ});$$

$$W' \leq 0;$$

$$W_n' \leq 0;$$

(5)

Таким образом, в азиде серебра энергетически выгодной является локализация как одного, так и двух дырочных поляронов на дефектах с отрицательным зарядом ( $V_k^0, V_k^+$  - центры). Также возможна локализация электронных поляронов на дефектах с положительным зарядом (серебряные центры  $Ag^0$ ).

В то же время образование биполярона, т. е. локализация двух  $N_3^0$  в собственной потенциальной яме энергетически невыгодна, поэтому бимолекулярная реакция не локализованных на дефекте поляронов с образованием молекулярного азота менее вероятна.

Используя полученные выше выражения для энергии локализации, можно оценить эффективную массу зонной дырки.

Из результатов анализа ЭДП следует, что донорами и акцепторами электронов в  $AgN_3$  являются собственные дефекты решетки. Преобладающим типом собственных дефектов в азиде серебра должны быть катионные вакансии, что следует из разупорядоченности  $AgN_3$  по Френкелю,  $p$ -типа проводимости и образования анионных вакансий в процессе разложения. Известно [11], что в скомпенсированном полупроводнике уровень Ферми стабилизируется вблизи энергетического уровня дефектов с наибольшей концентрацией, поэтому эффективную массу дырки можно определить, приравняв энергию локализации дырок на  $V_k^0$  центрах положению уровня Ферми относительно потолка ВЗ ( $F = 0,9 \pm 0,05$  эВ [4]):

$$W = F - H_0; m_p / m_0 = 2,8 \div 3. \quad (6)$$

Рассчитанные с  $m_p = 3m_0$  положения энергетических уровней дефектов составили:  $W_p \approx 0,8-0,9$  эВ,  $W_p' \approx 0,1$  эВ.

Рассчитанные с  $m_p = 3m_0$  параметры дырочных поляронов:  $\alpha, R_p, H_0, M$  и эффективная плотность состояний в поляронной зоне  $Q_p$  приведены в таблице 1.

$$Q_p = 2 \left( \frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left( 1 - \exp \left( \frac{\hbar w_0}{k T} \right) \right)^3. \quad (7)$$

#### Расчет подвижности поляронов в электрическом поле

При низких температурах подвижность поляронов определяется рассеянием на акустических фононах и на примесях. Примесное рассеяние упругое и соответствующее время релаксации может быть вычислено, если задан потенциал взаимодействия между поляроном и примесью.

При температурах  $kT \geq \hbar w_0$  обычно доминирует рассеяние на оптических фононах. Основное предположение, сделанное при выводе уравнения Больцмана – гипотеза "молекулярного хаоса", оправдано случайностью потенциала возмущения, создаваемого тепловыми колебаниями решетки. Второе предположение, наиболее существенное для вычисления подвижности, состоит в том, что время между последовательными соударениями должно быть больше времени столкновения:  $t \geq \hbar/kT \approx 2 \cdot 10^{14}$  с или

$$\mu \geq \frac{e}{M} \cdot \frac{\hbar}{kT} = 0,76 \text{ см}^2/\text{Вс}. \quad (8)$$

Необходимое условие существования времени релаксации состоит в том, что энергия, испускаемая или поглощаемая поляроном, должна быть мала по сравнению с его начальной энергией, которая порядка  $kT$ . При температурах ( $T \geq \hbar \omega_0/k = 304$  К) это условие выполняется. Теория подвижности поляронов, в случае сильной связи, была впервые сформулирована Пекаром [9]. При учете только однофононного рассеяния на продольных оптических фононах результат имеет вид [9; 6]:

$$\mu_p = \frac{1,744 \cdot 10^4}{(M/m_0)^{1/2}} \cdot \left( \frac{T}{304} \right)^{1/2} (CGSE). \quad (9)$$

Рассчитанная при  $m_p = 3m_0$  и  $T = 300$  К величина дрейфовой подвижности дырочных поляронов приведена в таблице 1.

Характеристики электронных поляронов можно определить, зная величину эффективной массы зонной дырки и приведенную массу экситона, которая для азиде серебра была оценена [3] и составляет  $m^* = 0,4m_0$ . Поскольку:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_n}. \quad (10)$$

Для эффективной массы электрона получаем значение  $m_n = 0,48m_0$ , которое слабо зависит от  $m_p$  и близко к значению эффективной массы электрона в галогенидах серебра [8]. Оценив эффективную массу электрона, рассчитаем характеристики электронных поляронов в  $AgN_3$ .

Константа электрон-фононного взаимодействия по-прежнему будет определяться выражением (1а) [10] и равна:  $a = 2,26 < 5$ , т. е. сила связи промежуточная, между большой и малой. Радиус полярона в этом случае более точно определяется выражением [10; 12]:

$$R_n = \left( \frac{\hbar}{2w_0 m_n} \right)^{1/2} \approx 17 \text{ \AA}. \quad (11)$$

Теория поляронов большого радиуса при промежуточной силе связи была первоначально развита Ли, Лоу и Пайнсом и впоследствии усовершенствовалась в целом ряде работ (см. [10; 12]).

Для промежуточной силы связи собственная энергия полярона и его эффективная масса даются выражениями:

$$H_n = a \hbar w_0 \approx 0,059 (m_n / m_0), \\ M_n = \left( 1 + \frac{a}{6} \right) m_n \approx 0,686 m_0. \quad (12a, б)$$

Эти значения параметров полярона близки к соответствующим значениям в галогенидах серебра [8]. Таким образом, как величина поляронной поправки к зонному состоянию, так и изменение эффективной массы электрона за счет учёта поляризации, невелики.

Рассматривая  $Ag^0$  в азиде серебра как полярон, локализованный на дефекте с  $q=+e$  (например, междоузельный катион серебра  $Ag_i^+$ ), определим энергии локализации одного и двух электронов.

Энергия локализации электронов на междоузельных катионах серебра в  $AgN_3$  при  $m_n = 0,5m_0$  составила:  $W_n \approx 0,14$  эВ,  $W_n' < 0$ .

Таким образом, уровень  $Ag^0$  расположен на 0,14 эВ ниже дна зоны проводимости, а образование  $Ag_i^-$  центров в азиде серебра энергетически невыгодно. Этот

результат полностью соответствует известным данным по устойчивости серебряных кластеров в галогенидах серебра [8].

Дрейфовая подвижность поляронов большого радиуса при промежуточной силе связи рассматривалась в большом числе работ. При учете рассеяния на поляризационных фононах при ( $hw_0 < kT$ ) подвижность  $\mu_n$ , рассчитанная для азид серебра равна:

$$\mu_n = \frac{9,885 \cdot 10^3}{a \left( \frac{M_n}{m_0} \right)} \left( \frac{304}{T} \right)^{1/2} (CGSE), \quad (13)$$

где  $a = 3,164 \cdot \left( \frac{m_n}{m_0} \right)^{1/2}$ ;  $M_n$  определяется соотношением (12б).

Рассчитанные при  $T = 300$  К параметры электронных поляронов в  $AgN_3$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры поляронов в азиде серебра

Поляроны	$m_{p,n}/m_0$	$Q_{p,n} \cdot 10^{-19}, \text{ см}^{-3}$	$H_0, \text{ эВ}$	$\alpha$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$R_{p,n} \cdot 10^{-8}, \text{ см}$	$M_{p,n}/m_0$
Дырочные	3	$2,86 \cdot 10^2$	0,08	5,48	7-8	14	59
Электронные	0,48	0,36	0,01	2,24	10-12	17	0,69

**Расчет констант скоростей ЭДП**

Для расчета кинетики разложения АТМ при внешних воздействиях необходимо знать величины констант скоростей стадий электронно-дырочных переходов.

Проведём расчёт констант скоростей стадий электронно-дырочных переходов между локальными уровнями и соответствующими зонами. Из принципа детального равновесия следует, что:

$$k_i = \gamma_i N_{c,v} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (14)$$

где  $k_i, \gamma_i$  – константы скоростей термического возбуждения и локализации носителя на локальном центре,  $E_i$  – положение уровня в запрещенной зоне, отсчитанные от потолка валентной зоны для дырки и от дна зоны проводимости для электронов,  $N_{c,v}$  – эффективные плотности состояний вблизи краёв соответствующих зон.

Энергетическое положение уровней дефектов в запрещенной зоне и плотности состояний в поляронных зонах были оценены выше, поэтому для расчета констант электронно-дырочных переходов необходимо вычислить константы (сечения) захвата электронов и дырок для каждого типа центров.

Расчет существенно упрощается, если лимитирующей стадией захвата является миграция электронов и дырок к дефектам, а не их переход в связанное состояние. Для АТМ это приближение оправдано ввиду малой подвижности электронов и дырок. В этом случае выражение для константы захвата имеет вид [9]:

$$\gamma_{i,n,p} = \frac{4\pi D_{n,p}}{\int_0^{r_0} \exp\left(-\frac{eV(r)}{kT}\right) dr}, \quad (15)$$

где  $V(r)$  потенциал взаимодействия электрона (дырки) с дефектом,  $r_0$  – радиус сферы захвата.

В азиде серебра носители взаимодействуют с заряженными ( $Ag^+, V_k^-$ ) и нейтральными ( $Ag^0, V_k^0$ ) центрами.

В случае захвата на заряженных центрах потенциал имеет обычную, кулоновскую форму  $V(r) = -\frac{e}{\epsilon r}$  и из

(24) при условии:  $\exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon_0 kT}\right) \ll 1$  получим:

$$\gamma_{зц} = \frac{4\pi D_{n,p} \cdot e^2}{\epsilon kT} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \mu_{n,p}, \quad (16)$$

где  $\mu_{n,p}$  подвижность электрона или дырки.

В случае захвата электрона (дырки) нейтральным центром, приближающийся носитель заряда своим полем поляризует локальный центр, у которого при этом возникает индуцированный дипольный момент, и проблема, таким образом, сводится к расчету поляризуемости центров захвата.

Поляризуемость центров типа  $Ag^0, V_k^0$  (полярон, локализованный на дефекте) была рассчитана Перлиным на основе теории F-центров Пекара [9]. Поляризуемость этих центров в азиде серебра была рассчитана в работе [5]

Константа скорости локализации электронов и дырок на нейтральных центрах в азиде серебра имеет вид:

$$\gamma_{нц} = 6,64 \cdot 10^{-11} \mu_{n,p} \left( \frac{m_{n,p}}{m_0} \right)^{-3/4} \left( \frac{T}{400} \right)^{3/4}, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}. \quad (17)$$

Из (16) и (17) видно, что константы захвата на заряженных и нейтральных центрах зависят от подвижностей поляронов и эффективных масс электронов и дырок, а, следовательно, определяются одним параметром: эффективной массой зонной дырки  $m_p$ .

Таким образом, все константы ЭДП в азиде серебра могут быть рассчитаны при заданной эффективной массе зонной дырки.

Константы захвата  $\gamma_{i,n,p}$  электронов и дырок зависят от сечения захвата  $S_i$  на данном типе ловушек и средней тепловой скорости носителей  $V_{n,p}$ :

$$\gamma_{i,n,p} = V_{n,p} \cdot S_i, \quad (18)$$

где  $V_{n,p} = \sqrt{8kT/\pi M_{n,p}}$ ;  $M_{n,p}$  – эффективная масса полярона.

Используя полученные величины параметров поляронов при известной эффективной массе легко опреде-

лить сечения захвата электронов и дырок на заряженных и нейтральных центрах в азиде серебра. Рассчитанные при  $m_p/m_0=3$ ,  $m_n/m_0=0,5$ ,  $T=300\text{K}$  константы скоростей и сечения захвата приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Константы скоростей и сечения захвата электронов и дырок заряженными и нейтральными центрами в азиде серебра**

Центр	$\gamma_m \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$S_m \text{ см}^2$	$\gamma_n \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	$S_n \text{ см}^2$
$V_k^-$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	—	—
$V_k^0$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-14}$
$Ag_i^+$	—	—	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-13}$

Полученные величины сечений захвата хорошо коррелируют с известными сечениями нейтральных и заряженных центров в щелочно-галогенидных кристаллах [1].

### Заключение

Проведенный в работе учет поляризации носителями заряда кристаллической решетки азиды серебра позволяет сделать следующие выводы:

Носителями заряда в  $AgN_3$  являются поляроны большого радиуса. При  $T = 300 \text{ K}$  оценены параметры поляронов: константы поляронной связи ( $\alpha_n$ ,  $\alpha_p$ ), их радиусы, собственные энергии, эффективные массы носителей в валентной зоне и зоне проводимости  $AgN_3$ , а также эффективные плотности состояний вблизи краев зон с учетом поляризации. Рассчитаны подвижности электронов и дырок в азиде серебра при

учете их рассеяния на продольных оптических фонах для  $T = 300 \text{ K}$ .

Оценено энергетическое положение уровней дефектов в запрещенной зоне, определены константы скоростей электронно-дырочных переходов и сечения захвата носителей заряженными и нейтральными центрами в  $AgN_3$ . Показано, что на катионных вакансиях энергетически выгодна локализация одного и двух дырочных поляронов, с образованием  $V_F$  и  $V_{F'}$  центров. Локализация электрона на междоузельном катионе серебра приводит к образованию мелких серебряных центров  $Ag^0$ .

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимся в азиде серебра экспериментом [7] и согласуются с соответствующими величинами в ионных кристаллах и галогенидах серебра [1].

### Литература

1. Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогенидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
2. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИЛ, 1962. 243 с.
3. Захаров Ю. А., Гасьямаев В. К., Колесников Л. В. О механизме ядрообразования при термическом разложении азиды серебра // Физ. химия. 1976. Т. 50. № 7. 1669. 1673 с.
4. Захаров Ю. А., Колесников Л. В., Черкашин А. Е. Энергетика и природа электронных зон азиды серебра // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1979. Т. 14. № 7. С. 1283 – 1288.
5. Кригер В. Г. Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Кемерово, 2002. 369 с.
6. Кригер В. Г. Поляронный характер носителей заряда в азиде серебра // Изв. АН СССР. (Серия: Неорганические материалы). 1982. № 6. 960 с.
7. Кригер В. Г., Каленский А. В., Захаров Ю. А. Кинетические особенности реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов // Актуальные проблемы фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических неорганических веществ: (научные обзоры). Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. С. 263 – 324.
8. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 399 с.
9. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951. 256 с.
10. Поляроны / под ред. Ю. А. Фирсова. М.: Наука, 1975. 422 с.
11. Шалимова К. В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 415 с.
12. Devreese J. T. Electron-phonon interaction: Polaron – transport. Lect. Notes. Phys., 1980. V. 122. P. 155 – 175.

### Информация об авторах:

**Кригер Вадим Германович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru)

**Vadim G. Kriger** – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

**Журавлев Павел Григорьевич** – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).  
**Pavel G. Zhuravlev** – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.  
(Научный руководитель – **В. Г. Кригер**).

**Балыков Данил Вениаминович** – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, [dani42rus@gmail.com](mailto:dani42rus@gmail.com)  
**Danil V. Balykov** – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.  
(Научный руководитель – **В. Г. Кригер**).

**Колмогорова Ольга Николаевна** – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).  
**Olga N. Kolmogorova** – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry Kemerovo State University.  
(Научный руководитель – **В. Г. Кригер**).

**Боровикова Анастасия Павловна** – кандидат физико-математических наук, главный специалист НИУ КемГУ, +7(3842)582839, [kriger@kemsu.ru](mailto:kriger@kemsu.ru).

**Anastasia P. Borovikova** – Candidate of Physics and Mathematics, Chief Specialist at Research and Innovation Division, Kemerovo State University.

*Статья поступила в редколлегию 21.01.2015 г.*